



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS E NATURAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**Belém-Pará
2012**



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS E NATURAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA**

**DIFRAÇÃO DE POLICRISTAIS E DIFRAÇÃO MÚLTIPLA DE RAIOS X PARA
O ESTUDO DA INFLUÊNCIA DOS ÍONS Mn^{+2} , Mg^{+2} E Cu^{+2} NAS
ESTRUTURAS CRISTALINAS DA L ASPARAGINA MONOHIDRATADA E
DO SULFATO DE NÍQUEL HEXAHIDRATADO**

Geraldo Souza de Melo

Orientador: Prof. Dr. Cláudio Márcio Rocha Remédios

Belém-Pará

2012

**DIFRAÇÃO DE POLICRISTAIS E DIFRAÇÃO MÚLTIPLA DE RAIOS X PARA
O ESTUDO DA INFLUÊNCIA DOS ÍONS Mn^{+2} , Mg^{+2} E Cu^{+2} NAS
ESTRUTURAS CRISTALINAS DA L ASPARAGINA MONOHIDRATADA E
DO SULFATO DE NÍQUEL HEXAHIDRATADO**

Geraldo Souza de Melo

Dissertação de Mestrado apresentada
ao Programa de Pós-Graduação em
Física da Universidade Federal do Pará
(PPGF-UFGPA) como parte dos requisitos
necessários para a obtenção do título de
Mestre em Física.

Orientador: Prof. Dr. Cláudio Márcio Rocha Remédios

Banca Examinadora

Prof. Dr. Cláudio Márcio Rocha Remédios (Orientador)

Prof. Dr. Sérgio Luiz Morelhão (Membro Externo)

Prof. Dra. Ângela Burlamaki Klautau (Membro Interno)

Belém-Pará

2012

Resumo

Neste trabalho realizamos um estudo sobre a influência dos dopantes Mn^{+2} , Mg^{+2} e Cu^{+2} nas estruturas cristalinas de cristais de Sulfato de Níquel hexahidratado (NSH) e L Asparagina Monohidratada (LAM). A introdução de dopantes em uma rede cristalina pode alterar suas propriedades físicas ou seu hábito de crescimento. Estas alterações podem favorecer as aplicações tecnológicas destes cristais em diversas áreas como medicina, agricultura, óptica e eletrônica. Os cristais de NSH foram crescidos pelo método da evaporação lenta do solvente e dopados com íons de Mn^{+2} e Mg^{+2} , resultando em cristais de boa qualidade. Realizamos medidas de Difração de raios X de policristais nos cristais puros e dopados e a partir dos resultados obtidos fizemos refinamentos, usando o método de Rietveld, onde foi observado que os cristais dopados apresentavam a mesma estrutura tetragonal e grupo espacial que o cristal puro, havendo uma pequena mudança em seus parâmetros de rede e volume de suas células unitárias. Observamos que a introdução de dopantes causou alterações nos comprimentos das ligações e nos ângulos entre os átomos de níquel e oxigênio, isso pode explicar porque as temperaturas de desidratação dos cristais de NSH:Mg e NSH:Mn são maiores que a do NSH puro. Usamos a técnica de Difração Múltipla de raios X com radiação síncroton em diferentes energias na estação de trabalho XRD1, do Laboratório Nacional de Luz Síncroton (LNLS) a fim de identificarmos possíveis mudanças nas estruturas dos cristais dopados de Sulfato de Níquel e de L Asparagina. Os diagramas Renninger mostram mudanças na intensidade, perfil e posições dos picos secundários dos cristais dopados causadas pela introdução dos dopantes. Os cristais de L Asparagina Monohidratada foram crescidos pelo método da evaporação lenta do solvente, sendo dopados com íons de Cu^{+2} . As medidas de difração múltipla mostram que o cristal dopado possui a mesma estrutura ortorrômbica que o cristal puro. Foram detectadas mudanças nas intensidades, assim como, nas posições e perfil de picos secundários no diagramas Renninger para o cristal dopado. Nossos resultados indicam que o mecanismo de incorporação dos íons de Cu^{+2} na rede cristalina da L Asparagina Monohidratada ocorre de forma intersticial.

Palavra Chave: Estruturas Cristalinas, Difração Múltipla, Diagramas Renninger

ABSTRACT

In this work we accomplished a study about the influence of doping Mn^{+2} , Mg^{+2} and Cu^{+2} in the crystal structures of crystals of nickel sulfate hexahydrate (NSH) and L Asparagine Monohydrate (LAM). The introduction of dopants in a crystal lattice must change its physical properties or growth habit. These changes must promote the technological applications of these crystals in many areas like medicine, agriculture, optics and electronics. The NSH crystals were grown by the slow evaporation method of the solvent and doped with ions of Mn^{+2} and Mg^{+2} , resulting in crystals of good quality. We measure the method of X-ray diffraction of the pure crystals and polycrystalline doped and from the results obtained we refine them, using the method of Rietveld where was observed that the same crystal structure doped showed the same tetragonal and space group that the pure crystal, having a little change in their lattice parameters and volume of its unit cells. We observed that the introduction of dopants caused changes in the lengths of the links and the angles between the nickel and oxygen atoms, this may explain why the temperature of dehydration crystals NSH:Mn and NSH:Mg is bigger than that of pure NSH. We use the X-ray Diffraction Multiple technique with synchrotron radiation in different energies on the workstation XRD1, of the National Synchrotron Light Laboratory (LNLS) in order to identify possible changes in the structures of doped crystals of nickel sulphate and L Asparagine. The Renninger diagrams show changes in the intensity, profile and position of the secondary peaks of doped crystals caused by the introduction of dopants. The crystals were grown L Asparagine monohydrate by the method of slow solvent evaporation, and doped with ions of Cu^{+2} . The diffraction measurements showed that the doped crystal has the same orthorhombic structure that the pure crystal. Our results indicate that the incorporation mechanisms of the Cu^{+2} ions in the crystal lattice of Asparagine Monohydrate L occur in interstitial form. Changes were detected in intensity as well as in the positions and profile diagrams Renninger secondary peaks in the crystal doped.

Key words: Crystal Structures, Multiple Diffraction, Renninger Diagrams

A Deus, à minha família, aos meus amigos e ao meu grande amor LiLi, por vocês existirem em minha vida.

*“O insucesso é apenas uma oportunidade para recomeçar de
novo com mais inteligência”*

Henry Ford

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por ter me concedido o dom da vida e por ter me dado força para chegar até o final dessa jornada, cheia de obstáculos, os quais, em determinados momentos, quase não suportei e fizeram-me pensar em desistir, mas **Sua** presença e benção me erguiam quando estava desabando.

Aos meus pais, Mário e Socorro, pela educação, formação, dedicação e esforço que fizeram para me oferecer a melhor criação que podiam. À minha mãe em especial, pelo exemplo de força e vontade, e por estar comigo em todos os momentos difíceis ou alegres.

Aos meus avós, Alcides (*in memoriam*) e Maria, por terem contribuído na minha criação e formação, ao longo de meu desenvolvimento.

Aos meus irmãos, Giselle, Girlanne e Hugo, pela torcida e pelas vezes que me ajudaram quando precisei.

A minha grande esposa Liliane Melo que me acompanha desde o início de minha jornada acadêmica me dando força e ajudando nas horas nos momentos difíceis, compartilhando vitórias e derrotas, tristezas e alegrias, mas acima de tudo sempre com pensamento positivo não me deixando desistir, te amo muito.

Aos meus colegas de turma, pela convivência e pela troca de informações durante o curso que, de certa forma, contribuíram para complementar meus conhecimentos. Aos grandes amigos que adquiri ao longo desses dois anos, em especial: Carlos Rafael, Clerisson, e Tanísia, pelos momentos inesquecíveis que compartilharam comigo e por estarem sempre dispostos a me ajudar.

Ao Eduardo (Jack), pela amizade, por me ajudar tirando dúvidas importantes, pelos ensinamentos sobre vários tópicos que seriam importante para o desenvolvimento deste trabalho

Ao professor Cláudio Marcio Rocha Remédios pela oportunidade de aprender muito com suas orientações metodológicas e grandes contribuições para o meu trabalho.

A todos os professores, pelos conhecimentos proporcionados, os quais contribuíram para minha formação, crescimento pessoal e profissional.

Ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), pela utilização de suas instalações e equipamentos para realização de nossas medidas experimentais.

A FAPESPA, pelo apoio financeiro, através da bolsa de estudos no período de 2 anos, para o desenvolvimento de nosso projeto de pesquisa.

Finalmente, a todos que aqui não foram citados, mas que de alguma forma participaram dessa jornada, apoiando-me e torcendo pelo meu sucesso.

Lista de Figuras

| | |
|--|----|
| Figura 1: Representação da Difração de Raios X em um Cristal | 26 |
| Figura 2: Representação da Esfera de Ewald | 28 |
| Figura 3: Representação dos Vetores Secundário e Acoplamento | 29 |
| Figura 4: (4a) Difração Múltipla para um Caso de três feixes; (4b) Projeções Perpendiculares dos Vetores \vec{K}_0 e \vec{H} em relação ao Vetor \vec{H}_0 | 30 |
| Figura 5: Gráfico do Fator de Espalhamento Verus ($\text{sen}\theta/\lambda$) | 40 |
| Figura 6: Diagrama de Cristalização Concentração versus Temperatura | 51 |
| Figura 7: Formação da Ligação Peptídica..... | 52 |
| Figura 8: Estrutura dos Aminoácidos | 53 |
| Figura 9: Forma do Íon Dipolar Zwitterion | 55 |
| Figura 10: Estrutura da Célula Unitária da LAM | 56 |
| Figura 11: Estrutura da Célula Unitária da NSH..... | 57 |
| Figura 12: (12a) Aparelho Destilador; (12b) Balança Analítica..... | 60 |
| Figura 13: (13a) Agitador Magnético; (13b) Funil e filtros de papel..... | 61 |
| Figura 14: Soluções em Repouso na Estufa | 61 |
| Figura 15: Cristal de Sulfato de Níquel Hexahidratado ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)..... | 63 |

| | |
|---|----|
| Figura 16: Cristal de Sulfato de Níquel dopado com $(\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O})$ | 63 |
| Figura 17: Cristal de Sulfato de Níquel dopado com $(\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O})$ | 63 |
| Figura 18: Goniômetro Huber 3 eixos com a Indicação dos Graus de Liberdade | 65 |
| Figura 19: Difratorômetro Huber de 3 eixos..... | 65 |
| Figura 20: Equipamentos de Controle da Estação de Trabalho XRD1 | 66 |
| Figura 21: 21(a) e 21(b) Padrões de Difração de Raios X de Policristais para os cristais de NSH, NSH:Mn e NSH:Mg | 68 |
| Figura 22: Espectro de Difração de Raios X do Cristal de NSH onde os Fatores R obtidos foram $R_{\text{exp}} = 5,8 \%$, $R_{\text{wp}} = 11,0 \%$ e $G_{\text{of}} = 1,9$ | 69 |
| Figura 23: Espectro de Difração de Raios X do Cristal de NSHMn onde os Fatores R obtidos foram $R_{\text{exp}} = 5,5 \%$, $R_{\text{wp}} = 13,3 \%$ e $G_{\text{of}} = 2,4$ | 70 |
| Figura 24: Espectro de Difração de Raios X do Cristal de NSH:Mg onde os Fatores R obtidos foram $R_{\text{exp}} = 9,7 \%$, $R_{\text{wp}} = 14,2 \%$ e $G_{\text{of}} = 1,5$ | 70 |
| Figura 25: Estruturas dos Cristais de NSH e NSH:Mn | 73 |
| Figura 26: Estruturas dos Cristais de NSH e NSH:Mg | 74 |
| Figura 27: Diagrama Renninger em torno do Ângulo $\phi = 45^\circ$ para NSH e NSH:Mn com $E = 7.6 \text{ keV}$ e Primária (008)..... | 77 |

| | |
|---|----|
| Figura 28: Diagrama Renninger em torno do Ângulo $\phi = 90^\circ$ para NSH e NSH:Mn com $E = 7.6$ keV e Primária (008)..... | 77 |
| Figura 29: Diagrama Renninger em torno do Ângulo $\phi = 45^\circ$ para NSH e NSH:Mn com $E = 8.374$ keV | 78 |
| Figura 30: Diagrama Renninger em torno do Ângulo $\phi = 90^\circ$ para NSH e NSH:Mn com $E = 8.374$ keV | 79 |
| Figura 31: Trecho do Diagrama Renninger em torno do ângulo $\phi = 90^\circ$ para os cristais NSH e NSH:Mn com $E = 8.374$ keV..... | 80 |
| Figura 32: Diagrama Renninger em torno do Ângulo $\phi = 0^\circ$ para NSH e NSH:Mg com $E = 8.374$ keV | 81 |
| Figura 33: Diagrama Renninger em torno do Ângulo $\phi = 45^\circ$ para NSH e NSH:Mg com $E = 8.374$ keV | 81 |
| Figura 34: Padrão de Difração para os Cristais de NSH e NSH:Mn, Mostrando Mudanças nas Posições e Intensidades dos Picos Secundários no Cristal de NSH:Mn em torno de $\phi = 52,4^\circ$ | 82 |
| Figura 35: Reflexão (0-24) dos Cristais NSH e NSH:Mn para $E = 8.374$ keV Mostrando Alteração no Perfil do Pico Secundário no Cristal Dopado..... | 83 |
| Figura 36: Reflexão (0-24) dos Cristais NSH e NSH:Mg para $E = 8.374$ keV Mostrando Alteração no Perfil do Pico Secundário no Cristal Dopado..... | 83 |
| Figura 37: Padrão de Difração para os Cristais de NSH e NSH:Mg Mostrando Mudanças nas Posições e Intensidades dos Picos Secundários no Cristal de NSH:Mg em torno de $\phi = 52,5^\circ$ | 84 |

| | |
|---|----|
| Figura 38: Padrão de Difração para os Cristais de NSH e NSH:Mg Mostrando Mudanças nas Posições e Intensidades dos Picos Secundários no Cristal de NSH:Mg em torno de $\phi = 37,5^\circ$ | 84 |
| Figura 39: Varreduras Reninger para os Cristais de NSH e NSH:Mg para $E = 8.374$ keV, Mostrando inversões nos Perfis dos Picos Secundários nos Cristais em $\phi = -0,8^\circ$ e $-0,6^\circ$ | 85 |
| Figura 40: Varreduras Reninger para os Cristais de NSH e NSH:Mg para $E = 8.374$ keV, Mostrando inversões nos Perfis dos Picos Secundários nos Cristais em $\phi = 0,7^\circ$ e $0,8^\circ$ | 85 |
| Figura 41: Ângulo de Entrada para Reflexão (2-2-4)/(2-212) | 88 |
| Figura 42: Ângulo de Saída para Reflexão (2-2-4)/(2-212) | 89 |
| Figura 43: Ângulo de Entrada para Reflexão (1-1-5)/(1-113) | 90 |
| Figura 44: Ângulo de Saída para Reflexão (1-1-5)/(1-113) | 90 |
| Figura 45: Diagrama Renninger mostrando o Ajuste de Curva para um dos Picos Secundários usados no Cálculo dos Parâmetros de Rede dos Cristais de NSH, NSH:Mn e NSH:Mg..... | 91 |
| Figura 46: Diagrama Renninger em torno do Ângulo $\phi = 0^\circ$ para L Asp. Pura e Dopada com $E = 8.7$ keV | 93 |
| Figura 47: Diagrama Renninger em torno do Ângulo $\phi = -90^\circ$ para L Asp. Pura e Dopada com $E = 8.7$ keV | 94 |
| Figura 48: Diagrama Renninger em torno das Regiões $-32^\circ/32^\circ$ para L Asp. Pura e Dopada com $E = 8.7$ keV | 95 |

| | |
|---|-----|
| Figura 49: Diagrama Renninger em torno das Regiões $29,5^{\circ}/31^{\circ}$ para L Asp. Pura e Dopada com $E = 8.7$ keV Mostrando uma Forte redução no Pico do Cristal Dopado..... | 95 |
| Figura 50: Diagrama Renninger em torno do Ângulo $\phi = 0^{\circ}$ para L Asp. Pura e Dopada com $E = 9.2$ keV | 96 |
| Figura 51: Diagrama Renninger em torno do Ângulo $\phi = -90^{\circ}$ para L Asp. Pura e Dopada com $E = 9.2$ keV | 97 |
| Figura 52: Diagrama Renninger em torno das Regiões $-27^{\circ}/27^{\circ}$ para L Asp. Pura e Dopada com $E = 9.2$ keV..... | 98 |
| Figura 53: Diagrama Renninger em torno das Regiões $24,7^{\circ}/25,3^{\circ}$ para L Asp. Pura e Dopada com $E = 9.2$ keV | 98 |
| Figura 54: Ângulo de Entrada para Reflexão (23-4)..... | 100 |
| Figura 55: Ângulo de Saída para Reflexão (23-4)..... | 100 |
| Figura 56: Ângulo de Saída para Reflexão (1-1-1)..... | 101 |
| Figura 57: Ângulo de Entrada para Reflexão (1-1-1)..... | 101 |
| Figura 58: Ângulo de Entrada para Reflexão (24-5)..... | 102 |
| Figura 59: Ângulo de Saída para Reflexão (24-5)..... | 102 |
| Figura 60: Diagrama Renninger mostrando o Ajuste de Curva para um dos Picos Secundários usados no Cálculo dos Parâmetros de Rede dos Cristais de L Asparagina Pura e Dopada | 103 |

Lista de Tabelas

| | |
|--|-----|
| Tabela 1: Fatores de Espalhamento Atômicos para os Átomos de Níquel, Enxofre e Oxigênio obtidos para diferentes reflexões com $E = 8.374$ keV..... | 36 |
| Tabela 2: Posições Atômicas do Cristal NSH..... | 71 |
| Tabela 3: Posições Atômicas do Cristal NSH:Mn..... | 71 |
| Tabela 4: Posições Atômicas do Cristal NSH:Mg..... | 72 |
| Tabela 5: Parâmetros Estruturais dos Tetraedros Presentes na Estrutura dos Cristais de NSH, NSH:Mn e NSH:Mg..... | 74 |
| Tabela 6: Parâmetros Estruturais de Cristais de NSH, NSH:Mn e NSH:Mg | 75 |
| Tabela 7: Valores das Fases dos Fatores de Estrutura Medidos com $E = 8.374$ keV | 87 |
| Tabela 8: Valores Obtidos para os Parâmetros de Rede dos Cristais Puros e Dopados de Sulfato de Níquel com $E = 8.374$ keV | 92 |
| Tabela 9: Valores Obtidos para os Parâmetros de Rede dos Cristais de L Asparagina Pura e Dopada com Cu^{+2} para $E = 9.2$ keV | 104 |

SUMÁRIO

RESUMO

AGRADECIMENTOS

| | |
|--|----|
| 1 INTRODUÇÃO | 20 |
| 2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS | 23 |
| 2.1 RAIOS X..... | 23 |
| 2.1.1 Descoberta dos Raios X | 23 |
| 2.1.2 Produção de Raios X..... | 24 |
| 2.1.3 Difração de Raios X..... | 25 |
| 2.1.4 Difração Múltipla de Raios X..... | 27 |
| 2.1.4.1 Indexação dos Picos de Difração Múltipla em um Diagrama Renninger | 30 |
| 2.1.4.2 Cálculo da Fase em Cristalografia | 34 |
| 2.1.4.3 Método para Obtenção das Fases | 36 |
| 2.2 Fator de Espalhamento Atômico | 38 |
| 2.3 Fator de Estrutura | 45 |
| 2.4 Intensidade dos Picos de Difração | 46 |
| 2.5 Laboratório Nacional de Luz Síncrotron | 47 |

| | |
|---|-----------|
| 2.5.1 Produção de Radiação Síncrotron | 47 |
| 2.6 Crescimento de Cristais | 49 |
| 2.6.1 Evaporação Lenta do Solvente | 52 |
| 2.7 Aminoácidos | 52 |
| 2.7.1 Classificação dos Aminoácidos..... | 54 |
| 2.8 Características dos Cristais | 56 |
| 2.8.1 Cristais de L Asparagina Monohidratada (LAM)..... | 56 |
| 2.8.2 Cristais de Sulfato de Níquel Hexahidratado (NSH) | 56 |
| 2.9 Método Rietveld..... | 57 |
| 3 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS | 60 |
| 3.1 Materiais Utilizados | 60 |
| 3.2 Preparação das Amostras..... | 62 |
| 3.2.1 Crescimento de Cristais de NSH, NSHMn e NSHMg..... | 62 |
| 3.2.2 Crescimento do Cristal de LAM | 64 |
| 3.3 Medidas de Difração de Raios X de Policristais..... | 64 |
| 3.4 Medidas de Difração Múltipla de Raios X | 64 |

| | |
|---|-----------|
| 3.4.1 Estação de Trabalho XRD1 | 64 |
| 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES | 66 |
| 4.1 Medidas de Difração de Raios X de Policristais..... | 67 |
| 4.2 Medidas de Difração Múltipla em Cristais de NSH Puros e Dopados com íons de Mn^{+2} e Mg^{+2} | 76 |
| 4.2.1 Varreduras Renninger para os Cristais de NSH e NSHMn em torno dos Ângulos $\phi = 45^\circ$ e $\phi = 90^\circ$ com Energia $E = 7.6$ keV | 76 |
| 4.2.2 Varreduras Renninger para os Cristais de NSH e NSHMn em torno dos Ângulos $\phi = 45^\circ$ e $\phi = 90^\circ$ com Energia $E = 8.374$ keV | 78 |
| 4.2.3 Varreduras Renninger para os Cristais de NSH e NSHMg em torno dos Ângulos $\phi = 90^\circ$ e $\phi = 45^\circ$ com Energia $E = 8.374$ keV | 80 |
| 4.2.3.1 Comparações entre Regiões de Varreduras Renninger entorno de Picos de Difração Múltipla para os Cristais de NSH, NSHM:n e NSH:Mg .. | 82 |
| 4.2.4 Cálculo de Parâmetro de Rede e das Fases do Tripleto para os Cristais de NSH Puro e Dopados | 88 |
| 4.3 Medidas de Difração Múltipla em Cristais de L Asparagina Pura e Dopada com íons de Cobre | 93 |
| 4.3.1 Varreduras Renninger para os Cristais de L Asparagina Pura e Dopada em torno dos Ângulos $\phi = 0^\circ$ e $\phi = -90^\circ$ com Energia $E = 8.7$ keV | 93 |
| 4.3.2 Varreduras Renninger para os Cristais de L Asparagina Pura e Dopada em torno dos Ângulos $\phi = 0^\circ$ e $\phi = -90^\circ$ com Energia $E = 9.2$ keV | 96 |

| | |
|--|-----|
| 4.3.3 Cálculo de Parâmetro de Rede para os Cristais de L Asparagina Pura e Dopada, com $E = 9.2 \text{ keV}$ | 99 |
| 5 CONCLUSÕES | 105 |
| REFERÊNCIAS | 108 |

1 INTRODUÇÃO

Resultados de pesquisas científicas na área de novos materiais vêm contribuindo significativamente para o desenvolvimento tecnológico e causando transformações importantes em nossa sociedade. Esta área de pesquisa é fundamental para o desenvolvimento tecnológico. Podemos classificar os materiais em diversas classes, dentre elas temos os materiais monocristalinos que estão presentes em muitos equipamentos e dispositivos modernos.

Monocristais de aminoácidos e de sulfato de níquel hexahidratado possuem diversas aplicações tecnológicas. Os aminoácidos são ácidos orgânicos que possuem em suas moléculas um ou mais grupamentos amina. Em forma de cristais os aminoácidos são estudados a décadas, sendo possível encontrarmos muitos artigos científicos reportando pesquisas com esses materiais.

Alguns cristais de aminoácidos podem ser empregados em dispositivos ópticos não-lineares, que são utilizados em telecomunicação óptica e processamentos de imagem. Esses cristais apresentam também propriedades piezoelétricas, que é o fenômeno onde a aplicação de uma compressão mecânica no material produz uma tensão elétrica, sendo a tensão diretamente proporcional à compressão. Essa propriedade possibilita que os cristais piezoelétricos possam ser utilizados como controladores de frequência em telefonia, comunicação de rádio, microfones e até mesmo em sonares, entre outras aplicações.

Cristais de Sulfato de Níquel possuem um espectro de transmissão óptica bem conhecido com eficiência de transmissão em torno de 80% nos intervalos entre 200 e 350 nm e entre 400 e 600 nm, e uma alta eficiência de absorção em outras regiões do espectro UV-VIS. Isto permite que esses cristais sejam utilizados na fabricação de filtros ópticos de banda passante, transmitindo comprimentos de onda específicos e de sensores de radiação na região ultravioleta (UV) [1].

Uma desvantagem apresentada pelo cristal de sulfato de níquel é a sua baixa temperatura de desidratação o que dificulta seu uso para a construção de filtros de radiação que trabalham a altas temperaturas. Por isso, vários estudos sobre a introdução de dopantes como Rubídio, Cobalto, Potássio, Ferro, podem ser encontrados em [2], [3], [4] e [5]. Todos com o intuito de obter monocristais com melhor estabilidade térmica, favorecendo sua utilização como filtros ópticos.

Neste trabalho, realizamos o estudo sobre a influência de íons de Mn^{+2} e Mg^{+2} na estrutura cristalina do Sulfato de Níquel Hexahidratado (NSH), a fim de entendermos a variação na temperatura de desidratação nos cristais de NSH dopados com estes íons. Estudamos também cristais de L Asparagina Monohidratada (LAM) dopados com íons de Cu^{+2} , a fim de analisarmos possíveis mudanças nas propriedades do cristal, devido a introdução de metais de transição, como já foi verificado nos cristais de L-Histidina dopados com íons de Níquel. Os cristais foram crescidos pelo método da evaporação lenta do solvente. Investigamos esses materiais, usando as técnicas de difração de raios X de policristais e difração múltipla de raios X com radiação síncrotron no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron em Campinas.

A difração múltipla é uma técnica muito importante para a análise de estruturas cristalinas, pois com ela podemos observar pequenas deformações na rede cristalina dos cristais que podem modificar suas propriedades físicas. Um dos primeiros pesquisadores a observar o fenômeno da difração múltipla foi Wagner em 1923, percebendo um decréscimo da intensidade da radiação refletida que ele chamou de *Aufhellung* ou picos negativos [6]. Um estudo mais aprofundado sobre o fenômeno foi realizado por Renninger em 1937, observando um acréscimo na intensidade da reflexão (222) do diamante sendo chamada por ele de *Umwegaregung* ou picos positivos [6].

O método Rietveld possui grande importância para análises estruturais usando de difração de raios X em amostras de diversas classes de materiais na forma de pó. O objetivo principal desse método é realizar o refinamento dos

diversos parâmetros de uma estrutura cristalina, a partir de dados obtidos dos padrões de difração dos materiais na forma policristalina.

Com os resultados da difração de raios X de policristais foi feito um refinamento usando o método de Rietveld através do qual obtivemos os volumes das células unitárias, parâmetros de rede, grupos espaciais e coordenadas fracionárias dos átomos para os cristais de sulfato de níquel hexahidratado puro e dopado. Com essas informações obtivemos os valores dos ângulos e dos comprimentos das ligações entre os átomos de níquel e oxigênio para os cristais puros e dopados.

Usamos a técnica de difração múltipla de raios X com radiação síncrotron nas energias 7.6 e 8.374 keV para os cristais de sulfato de níquel e 8.7 e 9.2 keV para os cristais de L asparagina, a fim de identificarmos possíveis mudanças nas estruturas desses cristais. Analisando os diagramas Renninger para os cristais de sulfato de níquel dopados com íons Mn^{+2} e Mg^{+2} podemos ver alterações nas posições, perfis e intensidade dos picos secundários causadas pela introdução dos dopantes. Também calculamos as fases do tripleto de algumas reflexões importantes dos cristais de sulfato de níquel hexahidratado puros e dopados, a fim de entendermos as alterações sofridas nos perfis dos picos secundários nos diagramas Renninger dos cristais dopados.

Os picos nos diagramas Renninger dos cristais de L asparagina dopados, apresentam alterações nas posições, aumento na intensidade e mudanças em seus perfis. Também verificamos com esta técnica que houve um pequeno aumento nos volumes das células unitárias dos cristais dopados em relação ao cristal puro.

2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

Neste capítulo, discutiremos a respeito da descoberta e produção da radiação conhecida como raios X, sobre as técnicas experimentais da Física do estado Sólido conhecidas como difração de raios X e difração múltipla de raios X e ainda sobre o método de refinamento Rietveld. Apresentaremos sucintamente teorias de crescimento de cristais, detalhes do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), e as principais características estruturais dos cristais de aminoácidos e de sulfato de níquel.

2.1 Raios X

2.1.1 Descoberta dos Raios X

Ao realizar estudos com raios catódicos em 1895, o físico alemão Wilhelm Konrad Von Röntgen descobriu uma radiação que posteriormente foi denominada de raios X. Röntgen investigava a produção de radiação ultravioleta em tubos de crookes, usando como anteparo um material fluorescente chamado de platinocianeto de bário, quando percebeu que a tela que cobria o tubo brilhava ao ser atingida pela radiação ultravioleta.

Porém, para sua surpresa não eram apenas as telas que cobriam os tubos de crookes que brilhavam, mas também outras telas próximas ao experimento emitiam luz. Isso era uma evidência clara de que algo era emitido através das paredes do tubo, provocando luminosidade em objetos distantes. Tentando entender esse fenômeno Röntgen realizou diversos testes com vários materiais, colocando-os próximos ao tubo, percebendo que os raios emitidos atravessavam todos os materiais, inclusive sua própria mão, podendo ver com nitidez seus ossos.

Sem saber que tipo de radiação era aquela e quais eram suas características Röntgen resolveu nomeá-los, usando a expressão raios X. Röntgen submeteu os raios X a campos elétricos e magnéticos verificando que essa nova radiação era indiferente a aplicação desses campos.

Como se tratava de uma radiação nova Röntgen passou a estudá-la, descobrindo todas suas principais propriedades, entre elas a propagação em linha reta, alta capacidade de penetração, além da capacidade de impressionar filmes fotográficos. As primeiras experiências de reflexão, refração, interferência e difração foram tentadas, sem resultados satisfatórios [7].

2.1.2 Produção de Raios X

Os raios X podem ser gerados por uma partícula altamente energética, quando a mesma é rapidamente desacelerada ou choca-se com um obstáculo. De acordo com a teoria do eletromagnetismo toda carga que é acelerada emite radiação eletromagnética. O comprimento de onda da radiação emitida depende da quantidade de energia perdida pela partícula. Quanto maior a energia perdida pela partícula maior a frequência da radiação emitida e menor seu comprimento de onda. A equação que representa o comprimento de onda mínimo que pode ser emitido é dada por:

$$\lambda_{\min} = \frac{1,24 \cdot 10^3}{V} \quad (2.1)$$

Onde V é o valor da diferença de potencial dada em volts, aplicado ao tubo de raios X e λ_{\min} é dado em nanômetros.

Outra maneira de produzir os raios X é através da interação entre elétrons com alta energia cinética emitidos pelo cátodo com elétrons atômicos do ânodo. Os elétrons mais internos do átomo, ou seja, da camada K são emitidos em forma de fotoelétrons, deixando uma lacuna nesta camada que será preenchida por um elétron mais externo. Durante esse processo, os raios X serão emitidos com frequência dada pela diferença de energia entre as camadas.

Nos aceleradores síncrotron os elétrons são acelerados por campos elétricos a velocidades da ordem à da luz, e ao serem desviados por campos magnéticos ocorre a produção de raios X.

2.1.3 Difração de Raios X

O espalhamento de radiação por um material é um processo que pode acontecer de duas formas, o espalhamento pode ser elástico ou inelástico, devido ao tipo de interação que ocorre entre as partículas e a radiação. No espalhamento elástico a energia da radiação espalhada é igual a da radiação incidente. No espalhamento inelástico a energia da radiação espalhada é diferente da radiação incidente. Esse fenômeno foi verificado pelo físico americano Arthur Holly Compton, que realizava experiências na tentativa de comprovar as características corpusculares da radiação, recebendo o nome de efeito Compton [8]. Para que ocorra a difração de raios X é preciso que o espalhamento seja elástico.

A técnica de difração de raios X começou ser estudada em 1912 por Max Von Laue que realizava estudos a respeito da propagação da luz em cristais. O experimento consistia em fazer um feixe de raios X incidirem em um cristal e a radiação espalhada ser captada em uma chapa fotográfica. Laue observou que havia a formação de um padrão de difração obedecendo às propriedades ondulatórias dos raios X.

Neste período Ewald havia proposto um modelo tridimensional para a estrutura dos cristais, onde os átomos do material eram considerados como pequenos osciladores espaçados por distâncias da ordem 10^{-8} cm. Este fato atraiu a atenção de Von Laue, pois um cristal poderia ser usado como uma grade ideal para os experimentos de difração de raios X já que suas distâncias interatômicas são dessa ordem (10^{-8} cm). Atualmente a difração de raios X é uma técnica muito importante que pode ser usada para investigação de estruturas de materiais cristalinos ou materiais amorfos. Ela possibilita a obtenção de informações importantes como grupos espaciais, parâmetros de rede, posição dos átomos na célula unitária, microdeformações, quantidade relativa de fases e distância entre os primeiros vizinhos [9].

Baseando-se nas observações feitas por Laue os físicos William Henry Bragg e Lawrence Bragg construíram a teoria da difração de raios X em cristais em 1913. Com esta teoria foi possível demonstrar que uma família de planos de átomos em um cristal reflete a radiação incidente da mesma forma como a luz é refletida em um espelho plano, ou seja, o ângulo de incidência é igual ao ângulo de reflexão como mostra a figura abaixo.

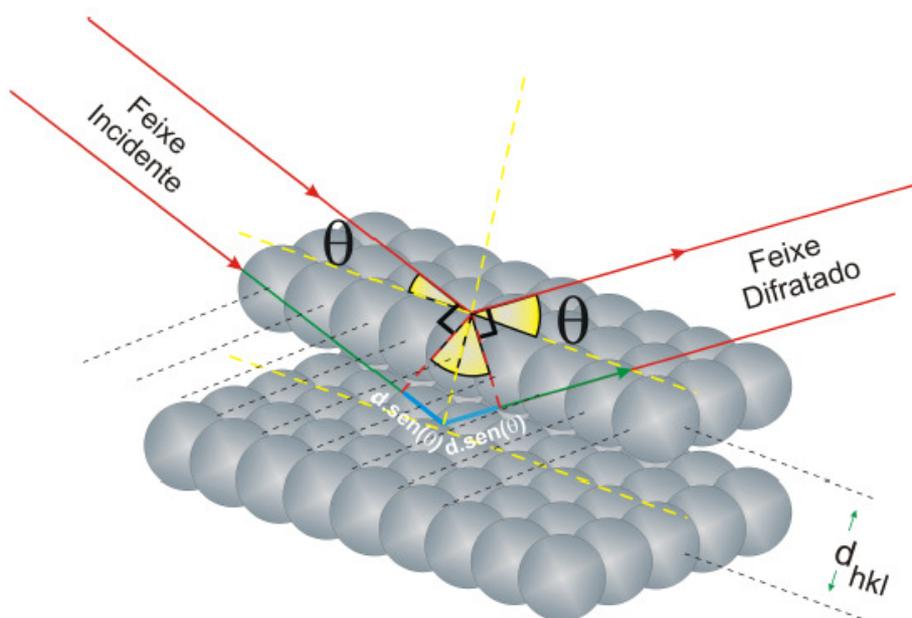


Figura 1: Representação da Difração de Raios X em um Cristal [10].

Na figura é possível ver que os planos atômicos são representados por três índices (hkl), denominados índices de Miller e estão separados por uma distância d_{hkl} . Se os feixes refletidos por esses planos paralelos sofrerem interferência construtiva entre si produzirão um feixe com maior intensidade. Para ocorrer interferência construtiva é preciso que a diferença de caminho percorrido entre os feixes seja igual a um número inteiro de comprimentos de onda, essa relação pode ser expressa pela seguinte equação.

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (2.2)$$

Essa equação expressa a Lei de Bragg, onde n representa um número inteiro, λ o comprimento de onda da radiação e o ângulo θ é o chamado ângulo de incidência, medido entre o feixe incidente e os planos cristalinos. Sempre que esta equação for satisfeita teremos como resultado a formação de picos com o máximo de intensidade, nos dando informações a respeito das posições dos átomos no cristal [11].

2.1.4 Difração Múltipla de Raios X

A difração múltipla de raios X é uma técnica utilizada pela comunidade científica e possui um grande potencial para a física do estado sólido no estudo de estruturas de amostras monocristalinas [6]. Devido a sua alta sensibilidade essa técnica possui inúmeras aplicações na análise de materiais cristalinos, entre elas podemos citar: detecção de pequenas distorções na rede cristalina, caracterização de estruturas epitaxiais semicondutoras, obtenção de informações tridimensionais sobre as redes, cálculos de parâmetros de rede com boa precisão, cálculo das fases das reflexões, estudo de transição de fase, assim como, a determinação de coeficientes piezelétricos, sendo que esses dois últimos resultados são obtidos quando o material está submetido a estímulos externos, por exemplo, um campo elétrico.

Para o entendimento do fenômeno da difração múltipla de raios X podemos analisar a interação da radiação com a amostra usando o formalismo proposto por Ewald, analisando a esfera de Ewald. A esfera de Ewald é uma esfera construída no espaço recíproco cujo raio é igual ao inverso do comprimento de onda da radiação utilizada no experimento. Usando o formalismo de Ewald podemos ver que quando um feixe de raios X incide sobre uma amostra o mesmo é difratado sempre que dois nós da rede recíproca estiverem tocando a superfície da esfera ao mesmo tempo, como podemos ver na figura abaixo.

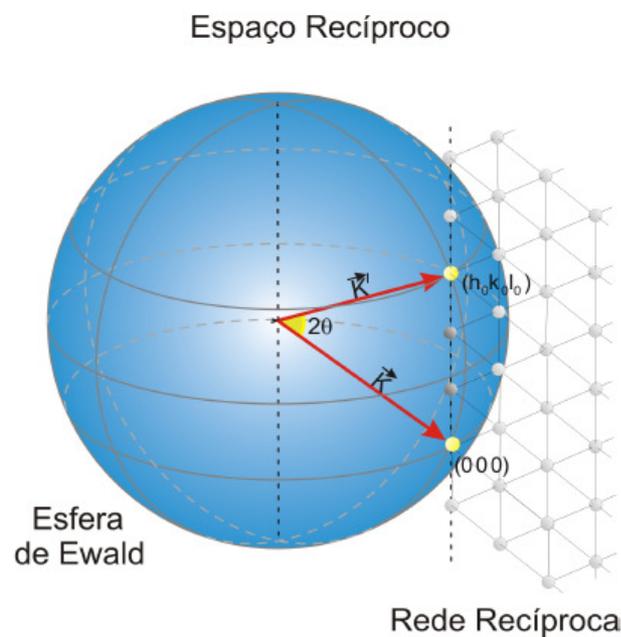


Figura 2: Representação da Esfera de Ewald [10].

Na figura 2 temos a origem da rede recíproca (000), e nó primário ($h_0k_0l_0$), ambos simultaneamente sobre a superfície da esfera de Ewald, definindo um vetor chamado de vetor primário \vec{H}_0 , que é normal ao plano difratante.

Para ocorrer a difração múltipla é preciso que um feixe incidente sobre a amostra satisfaça simultaneamente à lei de Bragg para mais de uma família de planos cristalográficos dentro do cristal. Desta forma, o cristal precisa ser

alinhado para que os planos primários entrem em condição de difração, para em seguida girarmos a amostra em seu eixo azimutal (em torno da normal a esses planos). Ao ser feita essa rotação estamos girando toda a rede recíproca do cristal em torno do vetor primário \vec{H}_0 , mantendo o ângulo de incidência fixo. Como resultado dessa rotação outros nós que representam planos secundários (hkl) tocarão a esfera de Ewald, entrando em condição de difração simultaneamente com os planos primários, como pode ser visto na figura 3.

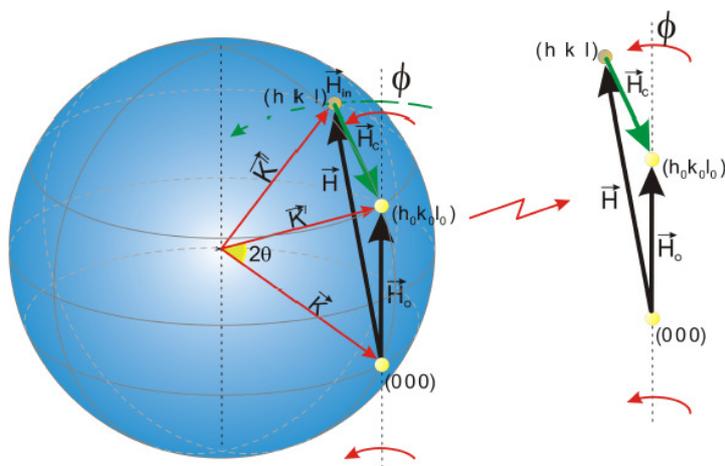


Figura 3: Representação dos Vetores Secundário e Acoplamento [10].

É possível vermos na figura 3 a presença de um novo vetor da rede recíproca chamado de vetor de acoplamento, podendo ser obtido a partir dos nós primários e secundários pela relação $\vec{H}_0 = \vec{H} + \vec{H}_c$. Associado a esse vetor temos os planos de acoplamento (h_0-h, k_0-k, l_0-l) , que podem ser obtidos pela interação do feixe secundário com o feixe primário.

A partir do monitoramento da intensidade do feixe primário com rotação em torno do ângulo azimutal da amostra é possível fazermos uma varredura chamada de varredura Renninger. Com ela, podemos analisar a interação entres os feixes primários e secundários que ocorrem através de uma troca de energia entre os planos de acoplamento que redirecionam a energia do feixe secundário para o primário, gerando os picos positivos, ou então do feixe primário para o secundário dando origem os picos negativos. Como

característica das varreduras Renninger temos a presença de espelhos de simetria, que aparecem nos difratogramas (varreduras Renninger) devido à simetria do eixo primário.

2.1.4.1 Indexação dos Picos de Difração Múltipla em um Diagrama Renninger

O estudo da indexação dos picos de difração múltipla começou ser realizado em 1962, por Cole que criou um método para realizar a indexação dos picos de difração utilizando programas computacionais [6]. Para fazermos a indexação dos picos de difração múltipla, ou seja, determinar as posições angulares onde as possíveis reflexões secundárias ocorrem devemos considerar como referência um vetor perpendicular à superfície do cristal na mesma direção do feixe incidente. Da análise da esfera de Ewald é possível calcularmos a equação que indexa os picos de difração para um determinado comprimento de onda λ , usando as projeções perpendiculares dos vetores \vec{K} e \vec{H} em relação ao vetor \vec{H}_0 mostrado abaixo.

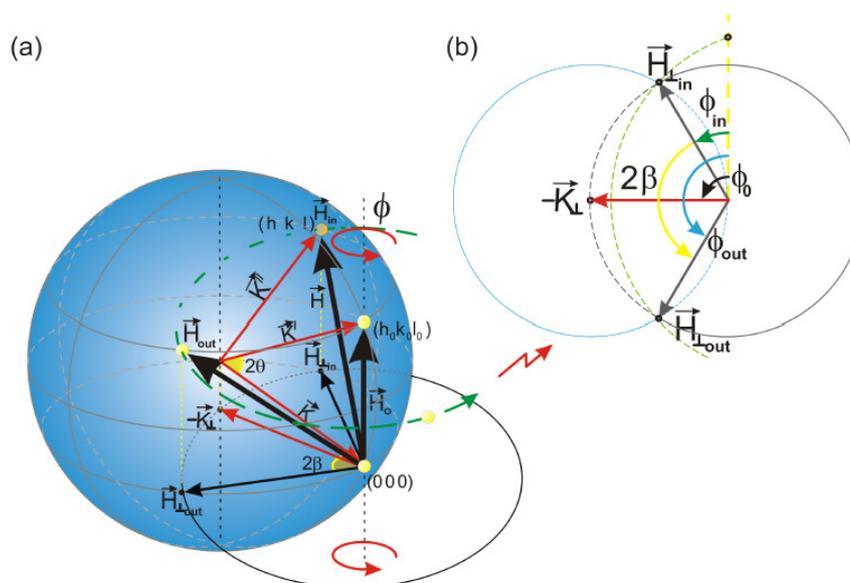


Figura 4: (4a) Difração Múltipla para um caso de três feixes; (4b) Projeções perpendiculares dos vetores \vec{K} e \vec{H} em relação ao vetor \vec{H}_0 [10].

Fazendo o produto escalar entre os vetores \vec{K}_\perp e \vec{H}_\perp obtemos:

$$\vec{H}_\perp \cdot \vec{K}_\perp = -|\vec{H}_\perp| |\vec{K}_\perp| \cos \beta, \quad (2.3)$$

Isolando o $\cos \beta$ temos

$$\cos \beta = -\frac{\vec{H}_\perp \cdot \vec{K}_\perp}{|\vec{H}_\perp| |\vec{K}_\perp|}. \quad (2.4)$$

Utilizando a equação (2.4) é possível indexarmos os picos de difração múltipla secundários e de acoplamento. A partir da figura 4 os vetores \vec{K}_\perp e \vec{H}_\perp podem ser escritos da seguinte forma:

$$\vec{H}_\perp = \vec{H} - \vec{H}_\parallel, \quad (2.5)$$

$$\vec{K}_\perp = \vec{K} - \vec{K}_\parallel, \quad (2.6)$$

Onde \vec{K}_\parallel e \vec{H}_\parallel são dados por:

$$\vec{K}_\parallel = -\frac{\vec{H}_0}{2}, \quad (2.7)$$

$$\vec{H}_\parallel = \left(\frac{\vec{H} \cdot \vec{H}_0}{H_0^2} \right) \vec{H}_0, \quad (2.8)$$

Substituindo esses vetores em (2.5) e (2.6) ficamos com:

$$\vec{H}_\perp = \vec{H} - \left(\frac{\vec{H} \cdot \vec{H}_0}{H_0^2} \right) \vec{H}_0, \quad (2.9)$$

$$\vec{K}_\perp = \vec{K} + \frac{\vec{H}_0}{2}, \quad (2.10)$$

O módulo desses vetores será dado por:

$$|\vec{H}_\perp| = \left[\vec{H}^2 - \left(\frac{\vec{H} \cdot \vec{H}_0}{H_0^2} \right)^2 \vec{H}_0^2 \right]^{\frac{1}{2}}, \quad (2.11)$$

$$|\vec{K}_\perp| = \left[\vec{K}^2 - \left(-\frac{\vec{H}_0}{2} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}}, \quad (2.12)$$

Com isso podemos substituir esses valores na equação (2.4), obtendo a seguinte relação:

$$\cos \beta = - \frac{\left[\vec{H} - \left(\frac{\vec{H} \cdot \vec{H}_0}{H_0^2} \right) \vec{H}_0 \right] \cdot \left[\vec{K} + \frac{\vec{H}_0}{2} \right]}{\left[\vec{H}^2 - \left(\frac{\vec{H} \cdot \vec{H}_0}{H_0^2} \right)^2 \vec{H}_0^2 \right]^{\frac{1}{2}} \left[\vec{K}^2 - \frac{\vec{H}_0^2}{4} \right]^{\frac{1}{2}}}. \quad (2.13)$$

Fazendo algumas manipulações e eliminando os termos simétricos do numerador reduzimos a equação (2.13) para:

$$\cos \beta = - \frac{\left[\vec{H} \cdot \vec{K} - \left(\frac{\vec{H} \cdot \vec{H}_0}{H_0^2} \right) \vec{H}_0 \cdot \vec{K} \right]}{\left[\vec{H}^2 - \left(\frac{\vec{H} \cdot \vec{H}_0}{H_0^2} \right)^2 \vec{H}_0^2 \right]^{\frac{1}{2}} \left[\vec{K}^2 - \frac{H_0^2}{4} \right]^{\frac{1}{2}}}, \quad (2.14)$$

Os produtos escalares restantes no numerador são dados por:

$$\vec{H} \cdot \vec{K} = -\frac{H^2}{2}, \quad (2.15)$$

$$\vec{H}_0 \cdot \vec{K} = -\frac{H_0^2}{2}, \quad (2.16)$$

Substituindo-os em (2.14) ficamos com:

$$\cos \beta = -\frac{\left[-\frac{H^2}{2} + \left(\frac{\vec{H} \cdot \vec{H}_0}{H_0^2} \right) \frac{\vec{H}_0}{2} \right]}{\left[\vec{H}^2 - \left(\frac{\vec{H} \cdot \vec{H}_0}{H_0^2} \right)^2 \vec{H}_0^2 \right]^{\frac{1}{2}} \left[\vec{K}^2 - \frac{H_0^2}{4} \right]^{\frac{1}{2}}}, \quad (2.17)$$

A equação (2.17) pode ser reescrita da seguinte forma, com $\vec{K} = \frac{1}{\lambda}$

$$\cos \beta = \frac{1}{2} \frac{\left[H^2 - \vec{H} \cdot \vec{H}_0 \right]}{\left[\vec{H}^2 - \vec{H}_{\parallel}^2 \right]^{\frac{1}{2}} \left[\frac{1}{\lambda^2} - \frac{H_0^2}{4} \right]^{\frac{1}{2}}}, \quad (2.18)$$

Portanto, a equação (2.18) representa a posição dos picos de difração múltipla em um diagrama Renninger com β sendo definido por:

$$\beta = \frac{\phi_{saída} - \phi_{entrada}}{2}. \quad (2.19)$$

Onde $\phi_{saída}$ e $\phi_{entrada}$ são os ângulos correspondentes à saída e a entrada dos nós secundários na esfera de Ewald, definindo a posição de cada pico. Podemos escrever a equação (2.18), de uma forma geral para estruturas

crystalinas do tipo cúbica, ortorrômbica ou tetragonal com $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, usando os vetores da rede recíproca mostrados a seguir:

$$\vec{H} = \frac{h}{a}\hat{a} + \frac{k}{b}\hat{b} + \frac{l}{c}\hat{c}, \quad (2.20)$$

$$\vec{H}_0 = \frac{h_0}{a}\hat{a} + \frac{k_0}{b}\hat{b} + \frac{l_0}{c}\hat{c}, \quad (2.21)$$

onde \hat{a}, \hat{b} e \hat{c} são os vetores unitários na direção de \vec{a}, \vec{b} e \vec{c} respectivamente. Resolvendo algumas operações com os vetores de rede recíproca presentes na equação (2.18), poderemos reescrevê-la da seguinte forma:

$$\cos \beta = \frac{1}{2} \frac{\frac{h}{a^2}(h-h_0) + \frac{k}{b^2}(k-k_0) + \frac{l}{c^2}(l-l_0)}{\left[\left[\left(\frac{h}{a} \right)^2 + \left(\frac{k}{b} \right)^2 + \left(\frac{l}{c} \right)^2 \right] - \frac{\left[\frac{hh_0}{a^2} + \frac{kk_0}{b^2} + \frac{ll_0}{c^2} \right]^2}{\left[\left(\frac{h_0}{a} \right)^2 + \left(\frac{k_0}{b} \right)^2 + \left(\frac{l_0}{c} \right)^2 \right]} \right]^{\frac{1}{2}} \left[\frac{1}{\lambda^2} - \frac{1}{4} \left(\frac{h_0^2}{a^2} + \frac{k_0^2}{b^2} + \frac{l_0^2}{c^2} \right) \right]^{\frac{1}{2}}}. \quad (2.22)$$

A equação (2.22) será utilizada para calcularmos os valores dos parâmetros de rede para os cristais de sulfato de níquel puros e dopados e L asparagina pura e dopada, a partir das medidas de difração múltipla.

2.1.4.2 Cálculo da Fase em Cristalografia

O estudo das estruturas atômicas dos materiais é muito importante na cristalografia, principalmente porque a partir do conhecimento da estrutura podemos entender várias propriedades físicas dos materiais. As alterações sofridas na estrutura dos materiais estão intimamente ligadas a mudanças que

influenciam diretamente as propriedades físicas fazendo com que estas sejam modificadas e até mesmo melhoradas aumentando a possibilidade desses materiais serem usados em diversas aplicações tecnológicas.

Uma forma bem sucedida de analisar a estrutura de cristais é o uso de experimentos com difração múltipla de raios X, que podem nos fornecer informações tridimensionais sobre a rede cristalina. Além disso, podemos identificar pequenas mudanças estruturais nos cristais, devido à alta resolução desta técnica. Muita atenção tem sido dada nas últimas décadas ao uso da difração múltipla para acessar experimentalmente a fase do tripleto de um pico de difração múltipla formada por três reflexões. Muitos trabalhos têm sido desenvolvidos com intuito de se estabelecer uma solução física para o conhecido problema da fase na cristalografia. Em um experimento de difração convencional as fases dos fatores de estrutura de cada reflexão não são acessadas. Isso caracteriza o chamado problema da fase em cristalografia [12].

A medida das fases de reflexão em cristalografia é um problema que há muito tempo vem sendo estudado por diversos pesquisadores, trabalhos estão sendo desenvolvidos para o cálculo das fases do tripleto de cristais de proteínas, como o de [13] e [14], onde o cristal além de ser rotacionado é posto para a oscilar, permitindo a coleta de muitas reflexões do tipo três feixes, mais indicadas para o cálculo das fases por conterem informações estruturais [15]. A determinação das fases é de fundamental importância para a resolução das estruturas cristalinas e também para determinar posições atômicas em um cristal.

Os picos de difração múltipla algumas vezes apresentam perfis assimétricos. Mudanças nas posições atômicas significam mudanças nas fases dos fatores de estrutura que podem causar mudanças nos perfis dos picos de difração múltipla [16].

2.1.4.3 Método para Obtenção das Fases

Para calcularmos as fases devemos primeiramente calcular os fatores de espalhamento atômico para cada átomo da célula unitária para em seguida calcular o fator de estrutura. Na tabela 1 a seguir temos a soma dos valores de f_0 , f' e f'' , que formam os fatores de espalhamento atômico, onde o fator f_0 foi obtido de [17] para cada reflexão e os fatores f' e f'' foram obtidos do programa Fprime, dependendo da energia usada no experimento. Em virtude das inversões e assimetrias observadas em alguns picos usaremos os fatores de espalhamento do oxigênio ionizado e fator Debye-Waller igual a 0.8 para os cristais dopados e igual 1 para o cristal puro. Serão usadas algumas reflexões para obtenção das fases do tripleto dos fatores de estrutura dos cristais puros e dopados, onde representaremos os conjuntos de reflexões da seguinte forma (008)/(132)/(-1-36) com cada termo representando respectivamente as reflexões primárias/secundárias/acoplamento (P/S/C).

Tabela 1: Fatores de Espalhamento Atômicos para os Átomos de Níquel, Enxofre e Oxigênio obtidos para diferentes reflexões com $E = 8.374$ keV.

| Átomo | Fator de Espalhamento | (hkl) |
|-------|-----------------------|----------------|
| Ni | $16.556 + 3.877i$ | (008) |
| S | $10.92 + 0.517i$ | (008) |
| O | $6.475 + 0.03i$ | (008) |
| Ni | $15.855 + 3.877i$ | (132) = (1-32) |
| S | $10.46 + 0.517i$ | (132) = (1-32) |
| O | $6.151 + 0.03i$ | (132) = (1-32) |
| Ni | $11.891 + 3.877i$ | (136) = (1-36) |
| S | $8.584 + 0.517i$ | (136) = (1-36) |
| O | $4.569 + 0.03i$ | (136) = (1-36) |
| Ni | $15.855 + 3.877i$ | (131) = (1-31) |
| S | $10.46 + 0.517i$ | (131) = (1-31) |
| O | $6.151 + 0.03i$ | (131) = (1-31) |
| Ni | $13.814 + 3.877i$ | (137) = (1-37) |
| S | $9.361 + 0.517i$ | (137) = (1-37) |
| O | $5.275 + 0.03i$ | (137) = (1-37) |

O cálculo do fator de estrutura de uma célula unitária é formado pela soma dos fatores de estrutura de cada átomo presente na célula. Substituímos os fatores de espalhamento atômico na equação (2.46) e calculamos os fatores de estrutura para cada reflexão. Os fatores de estrutura são números complexos. Usando a equação (2.50) podemos calcular as fases para todas as reflexões escolhidas fazendo a razão entre a parte imaginária e a parte real do fator de estrutura. A fase total ou fase do tripleto será dada por $\Phi = \Phi_S + \Phi_A -$

Φ_P , onde Φ_S é a fase da reflexão secundária, Φ_A é a fase da reflexão de acoplamento e Φ_P é a fase da reflexão primária [18].

2.2 Fator de Espalhamento Atômico

Os raios X ao incidirem em um cristal são espalhados pelos elétrons. Em cada átomo, quanto maior for o número de elétrons, maior será o espalhamento do feixe de raios X. O fator de espalhamento atômico é uma grandeza que indica quanto um átomo pode espalhar uma radiação que incide sobre ele em uma determinada direção. A expressão geral que representa o fator de espalhamento atômico é composta pela soma de três parcelas, duas reais e uma complexa como pode ser visto abaixo [19]:

$$f_j = f_{0j} + f_j' + if_j'' \quad (2.23)$$

A primeira parcela é o fator f_0 que é um valor tabelado para cada átomo, obtido inicialmente através de medidas experimentais. Entretanto, com a mecânica quântica seus valores puderam ser calculados a partir da resolução da integral.

$$f_0 = \frac{4\pi}{k} \int_0^\infty \rho(\vec{r}) r \sin(kr) dr \quad (2.24)$$

onde $\rho(\vec{r})$ é a densidade de elétrons em um átomo, k é o módulo do vetor recíproco, r é o módulo da posição do elétron em relação ao núcleo. Para fazermos os cálculos para o átomo de hidrogênio precisaremos de sua função de onda que é dada por:

$$\psi_H = \frac{1}{\sqrt{\pi a_B^3}} e^{-\frac{r}{a_B}}, \quad (2.25)$$

onde a_B é o raio de Bohr para o hidrogênio. Então a densidade de elétrons para o átomo de hidrogênio será:

$$\rho_H(\vec{r}) = |\psi_H|^2,$$

$$\rho_H(\vec{r}) = \frac{e^{-\frac{2r}{a_B}}}{\pi a_B^3} . \quad (2.26)$$

Substituindo (2.26) na integral (2.24) teremos

$$f_{0H} = \frac{4}{ka_B^3} \int_0^\infty e^{-\frac{2r}{a_B}} r \sin(kr) dr, \quad (2.27)$$

Realizando algumas integrações por parte é possível encontramos o seguinte valor para f_{0H} .

$$f_{0H} = \frac{1}{\left[1 + \left(\frac{ka_B}{2}\right)^2\right]^2}, \quad (2.28)$$

Substituindo em (2.28) $k = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda}$, obtemos

$$f_{0H} = \frac{1}{\left[1 + \left(\frac{2\pi a_B \sin \theta}{\lambda}\right)^2\right]^2}, \quad (2.29)$$

Podemos observar em (2.29) que f_0 é uma função dependente da relação entre o seno do ângulo de incidência e o comprimento de onda da radiação ($\sin\theta/\lambda$). Pela lei de Bragg podemos substituir ($\sin\theta/\lambda$) por ($1/2d_{hkl}$) com d_{hkl} sendo a distância entre os planos o cristal. Assim (2.28) poderá ser escrita como [19]:

$$f_{0H} = \frac{1}{\left[1 + \left(\frac{\pi a_B}{d_{hkl}}\right)^2\right]^2}. \quad (2.30)$$

Ou seja, o fator de espalhamento atômico também pode ser escrito em termos da distância interatômica possuindo um valor constante para cada plano (hkl) de espalhamento [11]. Para um feixe de raios X com ângulo de incidência igual a zero, temos que os valores dos índices (hkl) são iguais a (000), logo o fator de espalhamento atômico será igual ao próprio número atômico do átomo, como pode ser visto no gráfico abaixo.

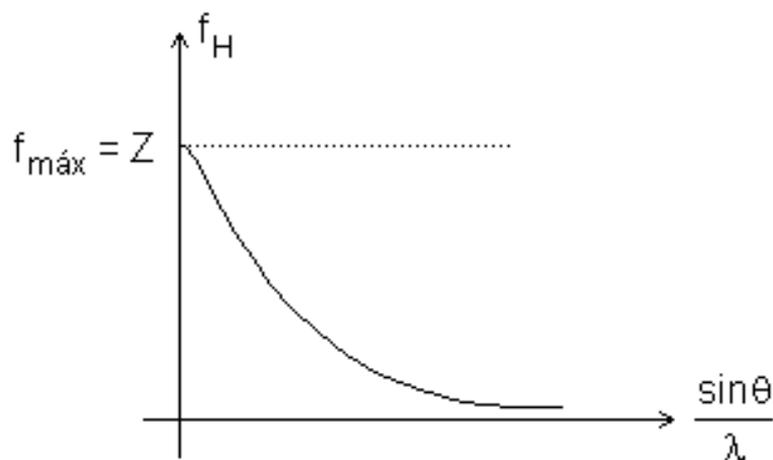


Figura 5: Gráfico do Fator de Espalhamento versus $\left(\frac{\sin\theta}{\lambda}\right)$ [20].

As outras duas parcelas $f'(\lambda)$ e $f''(\lambda)$ são os valores que levam em conta o efeito de dispersão anômala, ou seja, quando o comprimento de onda usado nos experimentos está na região de absorção dos átomos da rede cristalina, cujos valores podem ser obtidos através da razão entre a amplitude da onda espalhada por um átomo e a amplitude da onda espalhada por um elétron livre

$E(t)/E'(t)$. Para encontrarmos as amplitudes desejadas precisamos resolver à seguinte equação diferencial.

$$m \frac{d^2 x_j}{dt^2} + m k_j \frac{dx_j}{dt} + m \omega_j^2 x_j = -e E_0 e^{-i(\omega t + 2\pi \vec{S}_0 \cdot r_j)}. \quad (2.31)$$

m representa a massa do elétron, e sua carga, $m \omega_j^2 x_j$ uma força de ligação, $m k_j \frac{dx_j}{dt}$ um termo de amortecimento, ω_j é a freqüência natural de vibração do j -ésimo elétron, \vec{S}_0 é o vetor de onda da onda incidente e $\mathbf{E}_0 e^{i\omega t}$ um campo elétrico alternado. A solução de (2.30) é dada por:

$$x_j(t) = x_{0j} e^{-i(\omega t + 2\pi \vec{S}_0 \cdot r_j)}, \quad (2.32)$$

Precisamos calcular x_{0j} , para isso devemos realizar as seguintes derivadas $\dot{x}_j(t)$ e $\ddot{x}_j(t)$, logo encontramos os seguintes resultados:

$$\dot{x}_j(t) = x_{0j} (-i\omega) e^{-i(\omega t + 2\pi \vec{S}_0 \cdot r_j)}, \quad (2.33)$$

$$\ddot{x}_j(t) = -x_{0j} \omega^2 e^{-i(\omega t + 2\pi \vec{S}_0 \cdot r_j)}, \quad (2.34)$$

Substituindo as derivadas em (2.31), chegamos ao seguinte resultado para x_{0j}

$$x_{0j} = -\frac{e}{m} \frac{E_0}{(\omega_j^2 - k_j i \omega - \omega^2)}, \quad (2.35)$$

Portanto, substituindo (2.35) em (2.32) ficamos com:

$$x_j(t) = -\frac{e}{m} \frac{E_0 e^{-i(\omega t + 2\pi \vec{s}_0 \cdot \vec{r}_j)}}{(\omega_j^2 - \omega^2 - k_j i \omega)}. \quad (2.36)$$

Com isso o campo elétrico produzido a uma distância \mathbf{R} será dado por:

$$E(t) = \frac{\omega^2}{4\pi\epsilon_0 c^2 R} ex(t), \quad (2.37)$$

Onde \mathbf{c} é a velocidade da luz, e é a carga do elétron, ϵ_0 é a permissividade elétrica e $\alpha(\mathbf{t}) = \mathbf{ex}(\mathbf{t})$ é a polarização elétrica, podendo ser reescrita da seguinte forma:

$$\alpha_j(t) = -\frac{e^2}{m} \frac{E_0 e^{-i(\omega t + 2\pi \vec{s}_0 \cdot \vec{r}_j)}}{(\omega_j^2 - \omega^2 - i k_j \omega)}, \quad (2.38)$$

Então o campo elétrico será dado por:

$$E(t) = -\frac{\omega^2}{4\pi\epsilon_0 c^2 R} \frac{e^2}{m} \frac{E_0 e^{-i(\omega t + 2\pi \vec{s}_0 \cdot \vec{r}_j)}}{(\omega_j^2 - \omega^2 - i k_j \omega)}. \quad (2.39)$$

Onde o tempo \mathbf{t} é o tempo retardado ($\mathbf{t}' + \mathbf{R}/\mathbf{c}$). Para um elétron livre devemos ter $\mathbf{k}_j = \mathbf{0}$ e $\omega_j = \mathbf{0}$, reduzindo à equação (2.38) a seguinte forma:

$$E'(t) = \frac{e^2 E_0 e^{-i(\omega t + 2\pi \vec{s}_0 \cdot \vec{r}_j)}}{4\pi\epsilon_0 m c^2 R}, \quad (2.40)$$

Logo, fazendo a razão entre (2.39) e (2.40) obtemos o fator de espalhamento atômico para o j -ésimo elétron:

$$f_{ej}(\omega) = -\frac{\omega^2}{(\omega_j^2 - \omega^2 - ik_j\omega)}, \quad (2.41)$$

A equação (2.41) pode ser reescrita, fazendo a seguinte manipulação:

$$f_{ej}(\omega) = \left[\frac{\omega^2 + (-\omega_j^2 + ik_j\omega) - (-\omega_j^2 + ik_j\omega)}{(\omega^2 - \omega_j^2 + ik_j\omega)} \right],$$

$$f_{ej}(\omega) = \frac{\omega^2 - \omega_j^2 + ik_j\omega}{(\omega^2 - \omega_j^2 + ik_j\omega)} + \frac{\omega_j^2 - ik_j\omega}{(\omega^2 - \omega_j^2 + ik_j\omega)},$$

$$f_{ej}(\omega) = 1 + \frac{\omega_j^2 - ik_j\omega}{(\omega^2 - \omega_j^2 + ik_j\omega)}.$$

Como o termo de amortecimento k_j é muito menor que a frequência natural ω_j , ele pode ser desprezado, logo a equação acima será:

$$f_{ej}(\omega) = 1 + \frac{\omega_j^2}{(\omega^2 - \omega_j^2 + ik_j\omega)}. \quad (2.42)$$

Portanto, a equação (2.42) possui a seguinte forma:

$$f_{ej}(\omega) = 1 + f'(\omega) + if''(\omega).$$

Para encontrarmos $f'(\omega)$ e $f''(\omega)$ devemos realizar a seguinte operação com a equação (2.42):

$$f_{ej} = 1 + \frac{\omega_j^2}{(\omega^2 - \omega_j^2 + ik_j\omega)} \frac{(\omega^2 - \omega_j^2 - ik_j\omega)}{(\omega^2 - \omega_j^2 - ik_j\omega)},$$

Efetuando as multiplicações e usando a seguinte propriedade dos números complexos $(a+ib)(a-ib) = (a^2+b^2)$, obtemos os equação para o fator de espalhamento atômico mostrada a seguir:

$$f_{ej} = 1 + \frac{\omega_j^2(\omega^2 - \omega_j^2)}{(\omega^2 - \omega_j^2)^2 + k_j^2\omega^2} - i \frac{k_j\omega^2\omega_j}{(\omega^2 - \omega_j^2)^2 + k_j^2\omega^2}, \quad (2.43)$$

Ou então

$$f_{ej} = 1 + f'_{ej} + i f''_{ej}.$$

O fator de espalhamento atômico também pode sofrer modificações em virtude da temperatura, ou seja, da vibração atômica que afeta diretamente as intensidades das reflexões nos experimentos de difração de raios X, causando perdas no poder de espalhamento de cada átomo. Neste caso a expressão que reduz o fator de espalhamento atômico para cada sítio atômico será representada por [21]:

$$e^{-\frac{B(\sin^2 \theta)}{\lambda^2}},$$

Conhecida como fator de Debye-Waller, sendo θ o ângulo de espalhamento, λ o comprimento de onda da radiação e B o fator de vibração

térmica que está relacionado com a amplitude quadrática média $\langle u^2 \rangle$ da vibração atômica, dado por:

$$B = 8\pi^2 \langle u^2 \rangle.$$

2.3 Fator de Estrutura

O fator de estrutura $F_{(hkl)}$ carrega informações importantes sobre as posições dos átomos na rede cristalina. A equação que representa o fator de estrutura é dada por:

$$F_{(hkl)} = \sum_{j=1}^N f_j e^{-B_j \left(\frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2} \right)} e^{2\pi i (hx_j + ky_j + lz_j)}. \quad (2.44)$$

Onde f_j é o fator de espalhamento atômico ($f_0 + f' + if''$) do j -ésimo átomo da célula unitária e x_j , y_j e z_j representam as coordenadas fracionárias do j -ésimo átomo da célula. Normalmente o fator de estrutura é representado como um número complexo, contendo uma amplitude e uma fase, sendo escrito da seguinte forma:

$$F_{(hkl)} = |F_{(hkl)}| e^{i\varphi_{hkl}}, \quad (2.45)$$

Ou então

$$F_{(hkl)} = A + Bi. \quad (2.46)$$

Onde, usando a fórmula de Euler **A** e **B** são dados por:

$$A_{(hkl)} = \sum_{j=1}^N e^{-B_j \left(\frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2} \right)} \left[(f_{0j} + f_j') \cos \varphi - f_j'' \sin \varphi \right], \quad (2.47)$$

$$B_{(hkl)} = \sum_{j=1}^N e^{-B_j \left(\frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2} \right)} \left[f_j'' \cos \varphi + (f_{0j} + f_j') \sin \varphi \right], \quad (2.48)$$

Com isso podemos calcular a amplitude da onda difratada na direção do vetor de espalhamento e a fase em relação à origem associada ao fator de estrutura, usando as seguintes relações respectivamente:

$$F_{(hkl)} = \sqrt{A^2 + B^2}, \quad (2.49)$$

$$\varphi_{(hkl)} = \operatorname{tg}^{-1} \frac{B}{A}. \quad (2.50)$$

2.4 Intensidade dos Picos de Difração

Para calcularmos a intensidade dos picos de difração precisamos levar em consideração alguns fatores importantes, dentre eles temos a composição química do material, sua estrutura cristalina, características geométricas do equipamento, comprimento de onda da radiação e também os efeitos térmicos. Portanto, a equação que reúne todos esses fatores e representa a intensidade do pico de difração será dada por:

$$I_{(hkl)} = \frac{I_0 e^4 \lambda^3}{32 \pi r m_e^2 c^4} \frac{m_{(hkl)}}{2V^2} \left| F_{(hkl)} \right|^2 m_{(hkl)} LP_{(hkl)}, \quad (2.51)$$

Substituindo cada termo temos:

$$I_{(hkl)} = \frac{I_0 e^4 \lambda^3}{32\pi r m_e^2 c^4} \frac{m_{(hkl)}}{2V^2} |F_{(hkl)}|^2 m_{(hkl)} \left(\frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} \right). \quad (2.52)$$

Onde I_0 representa a intensidade do feixe incidente, e e m_e são a carga e massa do elétron, r é o raio do difratômetro, λ é o comprimento de onda da radiação utilizada, c é a velocidade da luz, V o volume da cela unitária, $F_{(hkl)}$ é o fator de estrutura do cristal, $m_{(hkl)}$ indica o fator de multiplicidade que nos da o número de planos (hkl) equivalentes que possuem seus picos em um mesmo valor de 2θ , $LP_{(hkl)}$ é o fator de Lorentz e de fator de polarização para cada plano, que nos indica as características geométricas da medida, onde $\theta = 2\theta/2$ com 2θ sendo a posição dos picos no difratograma [22].

A partir da equação da intensidade do pico de difração (2.51) é possível determinarmos experimentalmente o quadrado do módulo do fator de estrutura $|F_{(hkl)}|^2$. Porém, ao fazermos isso perdemos todas as informações relacionadas com a fase do fator de estrutura onde estão as coordenadas fracionais dos átomos na célula unitária.

2.5 Laboratório Nacional de Luz Síncrotron

2.5.1 Produção de Radiação Síncrotron

A radiação eletromagnética de grande intensidade produzida por elétrons em um acelerador de partículas é chamada de radiação síncrotron. A luz síncrotron possui uma grande faixa do espectro eletromagnético que vai desde os raios X, ultravioleta e visível, chegando até ao infravermelho. É com esta radiação que cientistas de vários centros de pesquisa estão descobrindo novas propriedades físicas e químicas de vários materiais, além da investigação de moléculas orgânicas.

O Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) fica localizado em Campinas, SP, tendo suas obras sido iniciadas em 1997. Ele é formado por um acelerador linear subterrâneo chamado Linac, possuindo 18 metros de comprimento, onde os elétrons são arrancados de uma superfície metálica devido à ação de radiofrequência. Depois eles são impulsionados em linha reta, através de um tubo de alto vácuo para atingirem uma energia de 120 MeV.

O feixe de elétrons é impulsionado novamente em direção a um acelerador intermediário chamado Síncrotron ou Booster, que possui 33 metros de circunferência, onde a energia do feixe é ampliada para 500 MeV. Após esse ganho de energia o feixe de elétrons é direcionado para o acelerador principal, com 93 metros de circunferência e com um dipolo magnético de 1,67 T, onde o feixe de elétrons alcançará a energia de 1,37 GeV [23].

Ao sair do acelerador principal o feixe de elétrons passa por eletroímãs, também chamados de dipolos, sofrendo a ação de um campo magnético, que desviará a trajetória dos elétrons, produzindo os raios X, que serão captados pelas linhas de luz. Essas linhas são um conjunto de componentes que são acoplados ao acelerador circular de elétrons com o intuito de levar a luz síncrotron até as estações de trabalho, onde os pesquisadores poderão realizar suas experiências.

As pesquisas que vem sendo realizadas com uso da radiação síncrotron mostram que essa fonte apresenta grande vantagem em relação as fontes convencionais, pois a radiação produzida apresenta características especiais como, por exemplo, alto brilho e alta intensidade (fator essencial para o estudo de fracas reflexões que não são detectadas por fontes de raios X convencionais), feixe paralelo com baixa divergência angular (permitindo a determinação da largura intrínseca de cristais), espectro com grande energia (que pode ser selecionado por monocromadores) grande comprimento de coerência do feixe paralelo (que permite o uso da difração múltipla com alta

resolução) e alto nível de polarização. Todas estas características são requisitos essenciais para o estudo, desenvolvimento e aprimoramento tecnológico de vários materiais dos mais diversos setores como o de telecomunicação, aeronáutica, eletrônica e farmacêutica. Todos estes setores podem ser beneficiados por aplicações futuras devido ao conhecimento científico adquirido a partir das pesquisas com a luz síncrotron [24].

2.6 Crescimento de Cristais

O crescimento de cristais acontece na natureza sob condições geológicas e climáticas específicas. Porém cristais com boa qualidade para aplicações tecnológicas precisam ser crescidos em laboratório sob condições bem controladas. O ambiente, a temperatura e outros importantes parâmetros do processo de crescimento precisam ser controlados. A falta de perfeição em cristais e a presença de impurezas ou dopantes nas estruturas cristalinas podem influenciar fortemente suas propriedades físicas [25].

Dessa forma, o rápido desenvolvimento tecnológico e a busca de novos materiais fazem da cristalografia um ramo de grande importância científica e tecnológica. O conhecimento a respeito dos principais parâmetros envolvidos no processo de crescimento dos cristais nos permite a preparação em laboratório de monocristais de boa qualidade, sejam eles puros ou dopados. Isto nos permite controlar algumas de suas propriedades físicas, como por exemplo, a absorção ótica [26].

O fenômeno da cristalização pode ser obtido utilizando-se vários métodos de crescimento presentes na literatura. Dentre estes métodos podemos destacar: crescimento por método de fusão, crescimento por método da fase de vapor e crescimento por solução aquosa. Durante a escolha do método que será utilizado para o crescimento de um monocristal é preciso

levar em conta alguns fatores importantes como: as propriedades físicas e químicas que fazem parte da composição da solução do composto, assim como, a necessidade de preservar ou até mesmo melhorar algumas das propriedades já existentes no monocristal. Se o cristal que precisa ser crescido necessita de perfeição na sua estrutura, então o método mais indicado será o método de solução aquosa, pois com ele os monocristais desenvolvem faces naturais, possuindo menor quantidade de defeitos estruturais, devido principalmente ao seu crescimento lento e a ausência de grandes variações de temperatura. No entanto, se o interesse for obter cristais com a maior pureza o método da fusão é mais indicado [27].

Para o desenvolvimento de nosso trabalho o método de crescimento utilizado foi o de crescimento de cristais em solução. Uma condição importante para que aconteça a cristalização por esse método é o conhecimento da variação da solubilidade do soluto com a temperatura, pois, é necessário que a solução esteja supersaturada [28].

O crescimento cristalino em solução acontece devido à existência de regiões metaestáveis que se encontram supersaturadas. A formação de núcleos cristalinos espontâneos nessas regiões da solução não é impossível, no entanto, a introdução de um cristal semente pode estimular a cristalização.

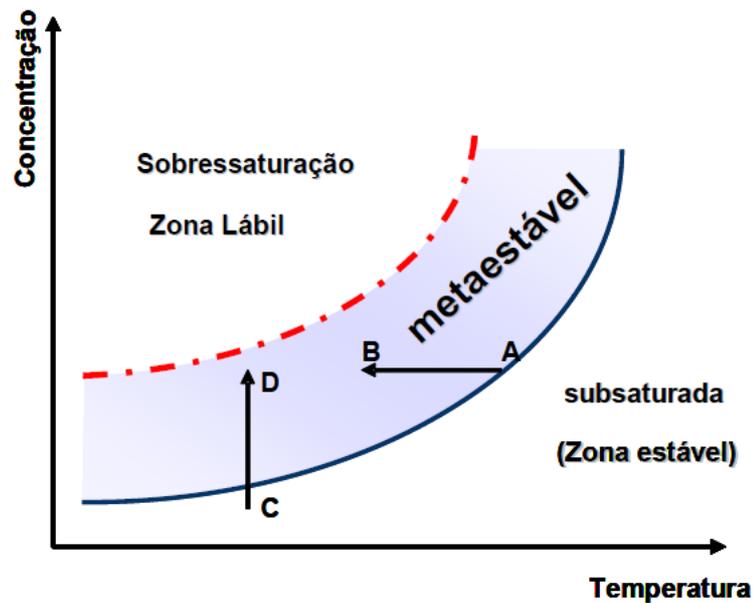


Figura 6: Diagrama de Cristalização Concentração versus Temperatura [28].

Na figura 6 estão representadas as curvas que dividem as zonas distintas da solução, cada uma com suas características. A curva cheia representa a curva de solubilidade para um determinado soluto em função da temperatura. A curva tracejada representa a relação entre as temperaturas e as concentrações às quais ocorre a nucleação espontânea da solução. Na zona estável a solução se apresenta subsaturada, portanto, o crescimento cristalino é impossível; já zona metaestável a solução apresenta-se sobressaturada, podendo não gerar cristais por um longo período de tempo, a menos que a solução seja mecanicamente perturbada com uma semente; por fim temos a zona lábil ou instável, onde a nucleação ocorre espontaneamente, favorecendo o rápido crescimento cristalino [28].

2.6.1 Evaporação Lenta do Solvente

A Evaporação Lenta do Solvente é uma das técnicas de crescimento de cristais mais antigas e de fácil operação. Diversos materiais como açúcar e sal de cozinha além de outros compostos orgânicos e inorgânicos podem ser cristalizados através dessa técnica. Uma desvantagem apresentada por ela é que a formação do cristal algumas vezes pode ser um pouco demorada, haja vista, que a água usada como solvente é uma substância pouco volátil. Uma forma de tentar acelerar o crescimento é induzir a nucleação através da introdução na solução de um pequeno cristal semente [28].

Nesta técnica é preparada uma solução saturada em um local com a temperatura controlada e mantida de forma constante. Em seguida a solução é deixada em repouso em um ambiente com a temperatura controlada [29].

2.7 Aminoácidos

O organismo humano é formado por várias moléculas com funções importantíssimas, entre elas temos os aminoácidos que têm como uma de suas características serem as unidades básicas que ao se combinarem originam as proteínas e enzimas. A ligação feita entre os aminoácidos se dá através de ligações denominadas peptídicas, que se formam entre o grupo carboxila de um aminoácido e o grupo amina de outro com a perda de uma molécula de água, como pode ser visto a seguir.

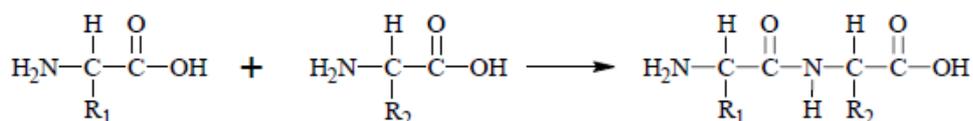


Figura 7: Formação da Ligação Peptídica [30].

Os aminoácidos desempenham várias funções, dentre elas podemos destacar: síntese de proteínas, formação das vitaminas e do colágeno, coagulação, composição do tecido animal e dos sistemas enzimáticos, fornecimento de energia e armazenamento de nutrientes, regulação da pressão osmótica, reprodução, imunidade e transporte de oxigênio [31].

Em todos os seres vivos existem 20 aminoácidos, cada aminoácido é diferente um do outro, podendo ser divididos em não-essenciais e essenciais. O termo não-essencial está ligado ao fato desses aminoácidos serem sintetizados pelo organismo, já os aminoácidos que não podem ser sintetizados pelo organismo, são chamados de essenciais e devem ser adquiridos através da ingestão de alimentos de origem vegetal e animal [32].

Todos os aminoácidos apresentam em sua molécula características estruturais em comum. Na parte central de sua molécula temos a presença de um carbono denominado carbono alfa, que na maioria das vezes pode ser assimétrico ou quiral, ou seja, possui os seus quatro ligantes diferentes entre si. Essas ligações são feitas com um grupamento carboxila (**COOH**), um grupamento amina (**NH₂**) e um átomo de hidrogênio (**H**); a quarta ligação é feita com um radical diferencial R chamado de cadeia lateral, como pode ser visto na figura abaixo.

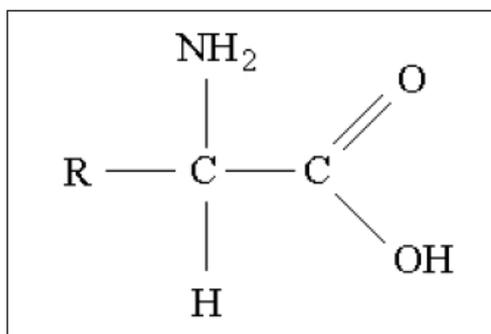


Figura 8: Estrutura dos Aminoácidos [33].

Esse radical R é responsável pela distinção das diferentes espécies de aminoácidos, permitindo-nos definir algumas características importantes como polaridade e grau de ionização em solução aquosa. Apenas o aminoácido Glicina não possui um carbono assimétrico, pois o seu grupo R é um hidrogênio [34].

2.7.1 Classificação dos Aminoácidos

Os aminoácidos podem ser classificados a partir da análise da polaridade do radical R presente em sua estrutura das seguintes formas: aminoácidos com radical R aromáticos que apresentam cadeias laterais aromáticas (sendo relativamente apolares, podendo realizar interações hidrofóbicas: Fenilalanina, Triptofano e Tirosina), aminoácidos com radical R apolar e alifáticos apresentam a característica de serem hidrofóbicos, (Alanina, Leucina, Isoleucina, Prolina). As cadeias laterais de grande volume como as dos aminoácidos Alanina, Valina, Leucina, Glicina e Isoleucina são importantes para a estrutura das proteínas devido às interações hidrofóbicas em seu interior.

Aminoácidos com radical R polar não-carregado apresentam radicais R contendo hidroxilas, sulfidrilas e o grupo amida. São hidrofílicos, ou seja, são solúveis em água. São eles: Serina (R com função alcoólica), Treonina (R com função alcoólica), Cisteína (possui um radical sulfidrila), Metionina, Asparagina (R com agrupamento amida), Glutamina (R com agrupamento amida). Por fim, temos os aminoácidos diamino e monocarboxílicos com radical R polar carregado positivamente, entre eles temos: Lisina, Arginina e Histidina. Os aminoácidos monoamino e dicarboxílicos possuem seu radical R carregado negativamente, entre eles temos: Ácido Aspártico e Ácido Glutâmico.

A maioria dos aminoácidos são moléculas quirais, onde os átomos de carbono são responsáveis pela assimetria, sendo denominados centros de quiralidade. Dependendo da posição dos grupamentos funcionais, que podem

estar voltados ou para a direita ou para a esquerda, os aminoácidos podem ser do tipo D ou L. Os aminoácidos que formam as proteínas possuem a configuração estereoquímica L, já os aminoácidos encontrados nos antibióticos são da forma D. Essa atividade óptica dos aminoácidos se deve ao fato do carbono α está ligado a quatro substituintes diferentes em uma configuração tetraédrica e assimétrica, uma exceção a essa característica é a glicina [32].

Os aminoácidos possuem como característica importante, o seu caráter anfótero, ou seja, quando estão em solução aquosa podem assumir tanto a forma de um ácido como a de uma base, dependendo do pH da solução em que o mesmo se encontrar. Isso acontece porque o grupo carboxílico e o grupo amino se ionizam, quando estão em meio ácido, tendem a receber prótons, comportando-se como base, adquirindo carga positiva, já em meio básico, tendem a perder prótons, comportando-se como ácidos, adquirindo carga negativa [30]. Entretanto, a molécula pode apresentar-se neutra, neste caso o grupo amino estará protonado, enquanto o grupo carboxílico não. Quando isto acontece, temos o surgimento de um íon dipolar chamado de zwitterion, neste íon o grupo carboxílico perde um próton para se ligar ao grupo amino, formando a amônia, como pode ser visto na figura abaixo. O valor do pH, onde a somatória das cargas dos aminoácidos é nula, chama-se ponto isoelétrico ou pH isoelétrico [32].

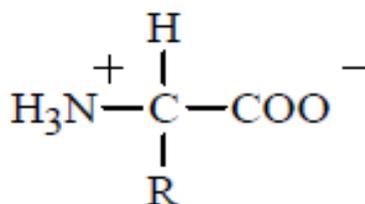


Figura 9: Forma do Íon Dipolar Zwitterion [30].

2.8 Características dos Cristais

2.8.1 Cristais de L Asparagina Monohidratada (LAM)

Os cristais de L Asparagina Monohidratada ($C_4N_2O_3H_8 \cdot H_2O$) (LAM) puros e dopados apresentam em temperatura ambiente estrutura ortorrômbica com $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, pertencendo ao grupo espacial $P2_12_12_1$, com 4 moléculas por célula unitária, possuindo volume $V = 636.4 \text{ \AA}^3$ e parâmetros de rede $a \neq b \neq c$, onde $a = 5.580(3) \text{ \AA}$, $b = 9.743(2) \text{ \AA}$ e $c = 11.706(2) \text{ \AA}$. A seguir temos uma figura, mostrando a estrutura da célula unitária da LAM.

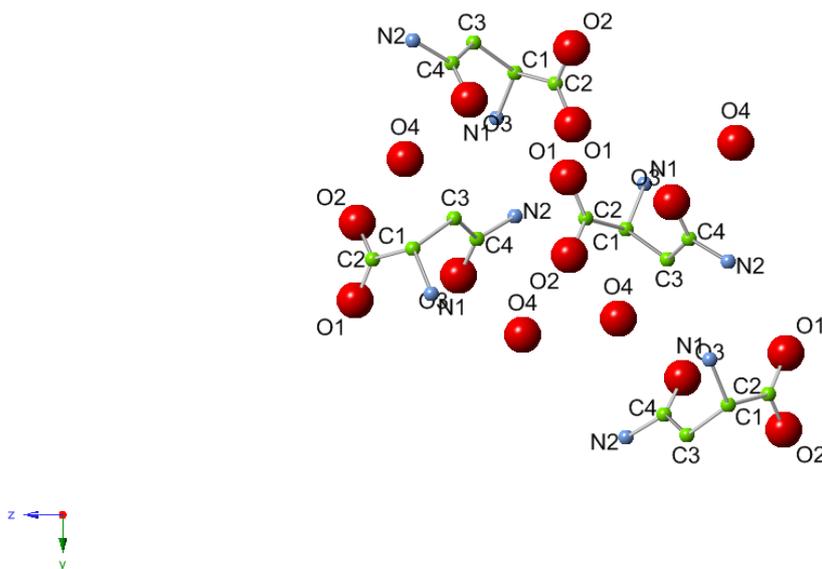


Figura 10: Estrutura da Célula Unitária da LAM

2.8.2 Cristais de Sulfato de Níquel Hexahidratado (NSH)

Os cristais de Sulfato Níquel Hexahidratado ($NiSO_4 \cdot 6H_2O$) (NSH) puros e dopados possuem em temperatura ambiente estrutura tetragonal com $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, pertencendo ao grupo espacial $P4_12_12$ com 4 moléculas por célula

unitária, possuindo volume de $V = 841.41 \text{ \AA}^3$ e parâmetros de rede $a = b \neq c$, onde $a = b = 6.783(1) \text{ \AA}$, $c = 18.2880(20) \text{ \AA}$. A seguir temos uma figura, mostrando a estrutura da célula unitária do NSH.

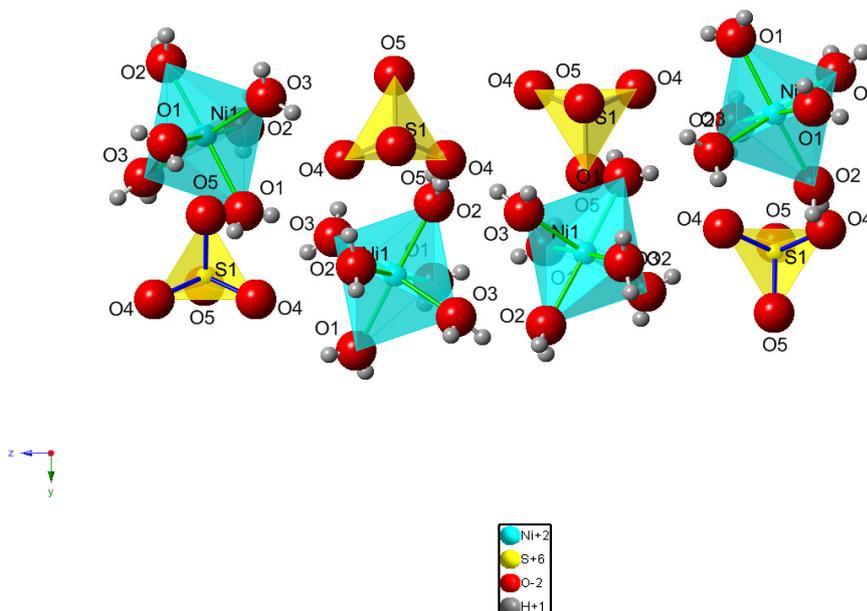


Figura 11: Estrutura da Célula Unitária da NSH.

2.9 Método Rietveld

No estudo das propriedades de materiais é de extrema importância o conhecimento preciso da estrutura das amostras analisadas. Durante a década de 60, o físico holandês Hugo M. Rietveld desenvolveu um método computacional, chamado método de refinamento Rietveld, para analisar os dados coletados sobre a estrutura de materiais cristalinos e policristalinos em forma de pó, através dos padrões de difração de raios X convencional, difração de raios X com luz Síncrotron ou da difração de nêutrons [35].

O método consiste em fazer uma comparação entre o padrão de difração calculado e o padrão de difração observado experimentalmente,

obtendo assim informações de boa qualidade e com grande precisão sobre a estrutura do material [36].

Para a realização desses refinamentos, utilizam-se atualmente vários programas que foram sendo atualizados desde a primeira versão proposta por Rietveld, dentre eles podemos citar três programas bastante usados que são DBWS, GSAS e o Fullprof [36, 37]. Todos esses programas estão baseados na minimização por mínimos quadrados. Neste processo ocorrerá uma variação nos parâmetros estruturais da amostra para que a soma do quadrado da diferença entre a intensidade observada e a calculada possa atingir um valor mínimo, fazendo com que a função S_y , correspondente à soma de todos os pontos do padrão, seja minimizada. A equação S_y é dada por:

$$S_y = \sum_j w_j (y_{0j} - y_{ci})^2 \quad (2.53)$$

Sendo y_j a intensidade observada para o j-ésimo ponto, y_{ci} a intensidade calculada no j-ésimo ponto e $w_j = 1/y_{0j}$. Em nosso trabalho usamos o programa Fullprof através da interface desenvolvida no Instituto de Geociências da UFFA. Para analisarmos se os resultados de nossos refinamentos estão de boa qualidade, devemos acompanhar os indicadores estatísticos de convergência que nos dão informação sobre a confiabilidade do refinamento, sendo chamados de fatores R de confiança. Esses indicadores têm a função de determinar se os parâmetros refinados estão convergindo para valores mínimos. Dentre esses indicadores, temos o fator R_{Bragg} , que avalia a qualidade da estrutura cristalina do modelo refinado, sendo sua equação dada por:

$$R_{Bragg} = 100 \frac{\sum_i |I_{0i} - I_{ci}|}{\sum_i I_{0i}} \quad (2.54)$$

Onde I_{0i} e I_{ci} são as intensidades observadas e calculadas respectivamente para os picos de uma determinada fase da amostra. Outro fator importante é o R_{wp} que mostra a convergência do refinamento para valores pequenos, refletindo o sucesso do refinamento [38]. Sua equação é dada por:

$$R_{wp} = 100 \left(\frac{\sum_j w_j (y_{0j} - y_j)^2}{\sum_j y_{0j}} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.55)$$

O fator R_{exp} fornece o valor mínimo que podemos alcançar em um refinamento, ou seja, nos indica o limite que R_{wp} pode atingir através do perfil do padrão de difração e também através das condições das medidas. Com ele podemos obter o *GOF* (goodness of fit), que é a razão entre R_{wp} e R_{exp} , devendo apresentar valores próximos a 1 para um bom refinamento. Porém, os refinamentos que estejam com valores abaixo de 5 já podem ser considerados como resultados satisfatórios. A equação que fornece o R_{exp} será:

$$R_{exp} = 100 \left(\frac{n - p}{\sum_i w_i y_i^2} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.56)$$

Onde n indica o número de observações e p o número de parâmetros refinados.

3 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

Neste capítulo, apresentaremos os materiais e reagentes utilizados em nosso laboratório para a obtenção de nossas amostras. Também apresentaremos o processo de crescimento dos cristais, as medidas de difração de raios X de policristais e difração múltipla de raios X. Apresentaremos brevemente a Estação de Trabalho XRD1 do LNLS.

3.1 Materiais Utilizados

Para a obtenção dos cristais estudados em nosso laboratório usamos: destilador, pinça metálica, balança analítica, Becker, agitador magnético, funil, filtros e estufa. Realizamos o processo de destilação da água, usando o aparelho destilador da marca Quimis figura (12a). Para a pesagem dos reagentes usamos a balança analítica figura (12b) da marca Shimadzu AUW220D, que possui precisão da ordem de 0,000001.



Figura 12: (12a) Aparelho Destilador; (12b) Balança Analítica.

Para o processo de mistura da solução foram usados os agitadores magnéticos Hotlab II figura (13a). Para a retirada de qualquer impureza fizemos a filtragem das soluções, como pode ser visto na figura (13b).



Figura 13: (13a) Agitador Magnético; (13b) Funil e Filtros de Papel.

Após preparada, a solução foi colocada na estufa figura (14). Através do método da evaporação lenta do solvente ocorreu o crescimento dos cristais.



Figura 14: Soluções em Repouso na Estufa.

Para a preparação das soluções puras usamos o seguinte reagente, sulfato de níquel hexahidratado da marca Synth com teor de pureza de 98% e

coloração verde, com fórmula e peso molecular dados respectivamente por $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e 262,85 g/mol, sua densidade é dada por 2,07 g/cm³. Como dopantes usamos os seguintes reagentes, sulfato de magnésio heptahidratado da marca Vetec com teor de pureza de 98% e coloração branca, com fórmula e peso molecular dados respectivamente por $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e 246,48 g/mol, sua densidade é dada por 1,68 g/cm³, tendo solubilidade em água igual a 71 g/100 mL a temperatura de 20 °C. Também usamos o cloreto de manganês tetra hidratado da marca Vetec com teor de pureza de 99% e coloração rosa, com fórmula e peso molecular dados respectivamente por $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ e 197,90 g/mol, sua densidade é dada por 2,01 g/cm³, tendo solubilidade em água igual a 19,8 g/100 ml.

3.2 Preparação das Amostras

3.2.1 Crescimento de Cristais de NSH, NSH:Mn e NSH:Mg

Os cristais puros e dopados de Sulfato de Níquel Hexahidratado (NSH), foram crescidos no laboratório de amostras do Programa de Pós-Graduação da UFPA. Para o processo de crescimento do cristal puro (NSH), usamos 51,96315 g de soluto dissolvidos em 52 ml de água destilada, para o cristal dopado com manganês (NSH:Mn), usamos 20 g de (NSH) e 3,76738 g de ($\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), dissolvidos em 25 ml de água destilada, para o cristal dopado com magnésio (NSH:Mg), usamos 36,00275 g de (NSH) e 3,7489 g de ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), dissolvidos em 40 ml de água destilada, obtendo soluções nas seguintes proporções de 80% de NSH e 20% de NSH:Mn e NSH:Mg. Fizemos a verificação do pH, obtendo valor igual a 3 para o cristal de NSH, 3 para o NSH:Mn e 4 para o NSH:Mg. Em seguida levamos as soluções para uma estufa, onde a partir da evaporação lenta do solvente ocorreu o crescimento dos cristais. Após alguns dias as soluções foram retiradas da estufa e como resultado tivemos o crescimento de cristais com boa qualidade como pode ser visto nas figuras abaixo:

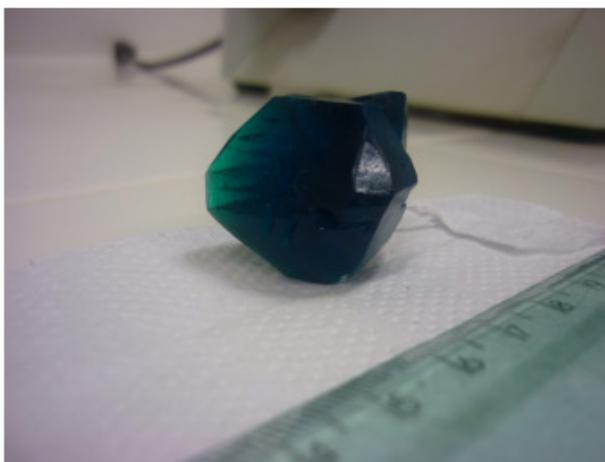


Figura 15: Cristal de Sulfato de Níquel Hexahidratado (NiSO₄·6H₂O).



Figura 16: Cristal de Sulfato de Níquel dopado com íons Mn⁺².



Figura 17: Cristal de Sulfato de Níquel dopado com íons Mg⁺².

3.2.2 Crescimento do Cristal de LAM

Os cristais de L Asparagina monohidratada puros e dopados foram crescidos pelo método de evaporação lenta do solvente a temperatura constante. Para isso colocou-se uma quantidade de soluto (L Asparagina pura) para ser dissolvido em água destilada. Em seguida a solução foi colocada em repouso.

3.3 Medidas de Difração de Raios X de Policristais

Para caracterizarmos as amostras crescidas em nosso laboratório, realizamos medidas de difração de raios X de policristais. Para a coleta dos dados usamos um difratômetro da marca PHILIPS modelo X'Pert MRD, operando a 40kV/40mA, usando radiação de $\text{CuK}\alpha$ cujo o comprimento de onda utilizado foi de $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$. Para obtermos os padrões de difração usamos o modo de varredura por passos com um intervalo de $2\theta = 10^\circ - 80^\circ$, com passos de $0,002^\circ$ para um tempo de contagem de 12s/passos.

3.4 Medidas de Difração Múltipla de Raios X

3.4.1 Estação de Trabalho XRD1

As medidas de difração múltipla realizadas na estação XRD1 foram feitas usando o goniômetro da marca Huber 3 eixos que possui alta resolução. O goniômetro está montado em uma mesa giratória, facilitando a rotação em torno de 0° a 90° na direção χ , o que nos dá 4 graus de liberdade ($\omega, \theta, 2\theta, \chi$), que estão indicados abaixo na figura 18. Nele está fixado um porta amostra

que pode se movimentar e realizar rotações, com auxílio de motores, nas direções x e y.

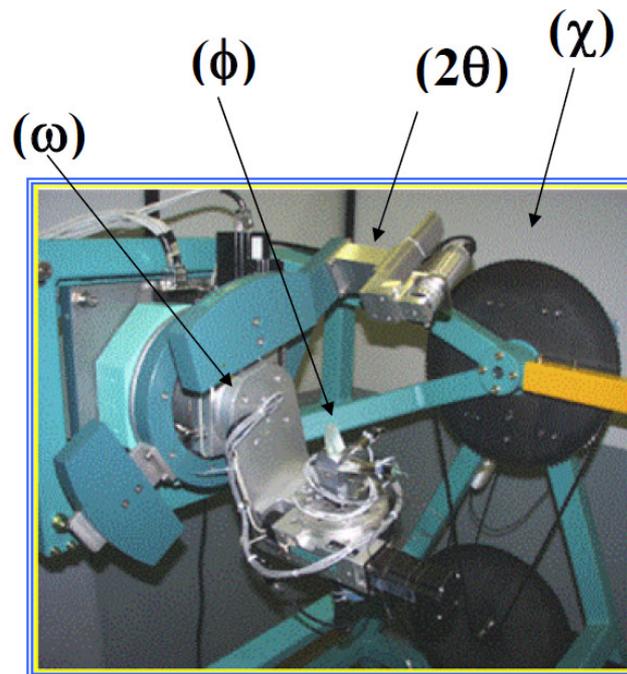


Figura 18: Goniômetro Huber 3 eixos com a indicação dos graus de liberdade [39].

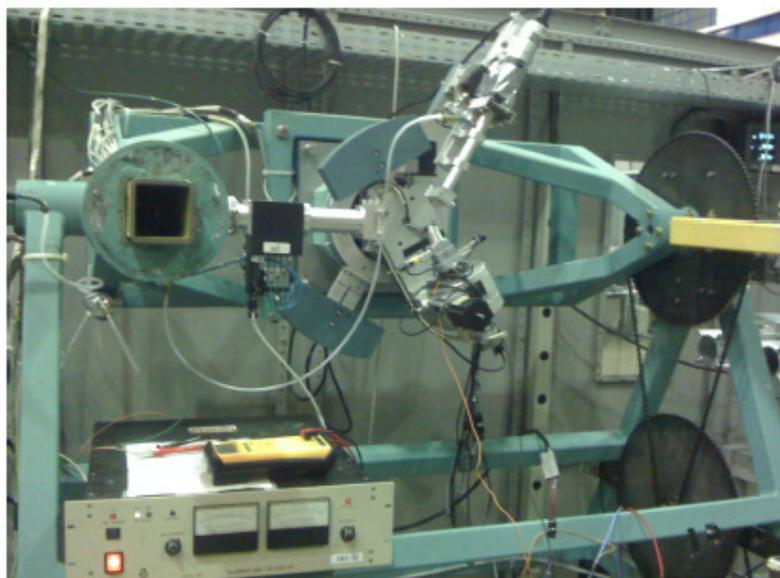


Figura 19: Difratorômetro Huber de 3 Eixos.

Nessa mesa existe um detector que capta a radiação espalhada pela amostra e um monocromador duplo de cristal de Si 111 que tem a função de selecionar uma faixa estreita do espectro de emissão da luz. A figura 20 a seguir mostra alguns equipamentos usados na estação de trabalho XRD1.



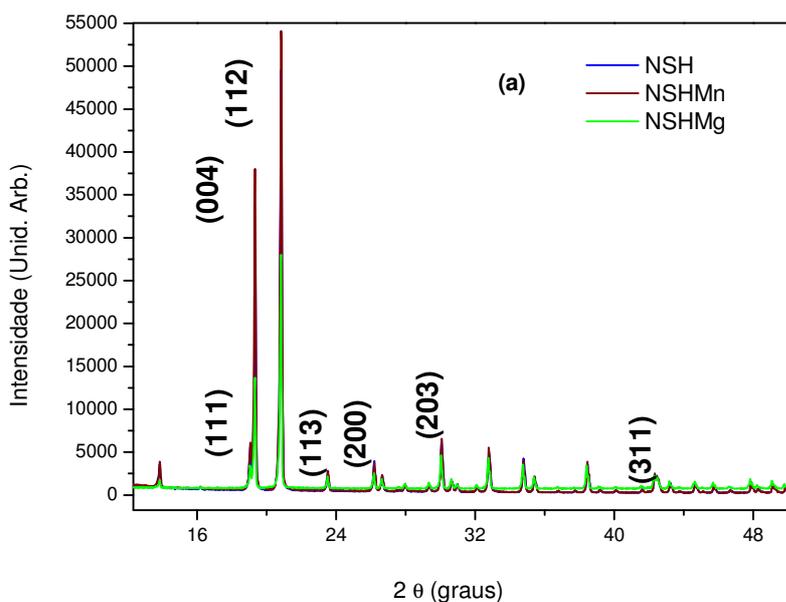
Figura 20: Equipamentos de Controle da Estação de Trabalho XRD1.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo, apresentaremos os nossos resultados. Caracterizamos os cristais de $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ puros e dopados com íons de Mn^{+2} e Mg^{+2} por meio da difração de raios X de policristais e difração múltipla de raios X. Usamos o refinamento pelo método de Rietveld nos difratogramas de policristais. Fizemos também medidas de difração múltipla de raios X em cristais de L Asparagina pura e dopada com íons de Cu^{+2} .

4.1 Medidas de Difração de Raios X de Policristais

As figuras 21(a) e 21(b) apresentam os padrões de difração de raios X de pó dos três cristais, o puro NSH e os dois dopados NSH:Mn e NSH:Mg. Os gráficos estão superpostos, e a primeira vista parecem muito semelhantes. Porém, analisando com atenção podemos ver que houve alterações nas intensidades e posições dos picos. Podemos ver claramente os pequenos deslocamentos angulares sofridos pelos difratogramas dos cristais dopados. Estes deslocamentos são mais acentuados no cristal de NSH:Mg. Os picos sofrem deslocamentos para ângulos maiores, indicando que os cristais dopados possuem parâmetros de rede maiores.



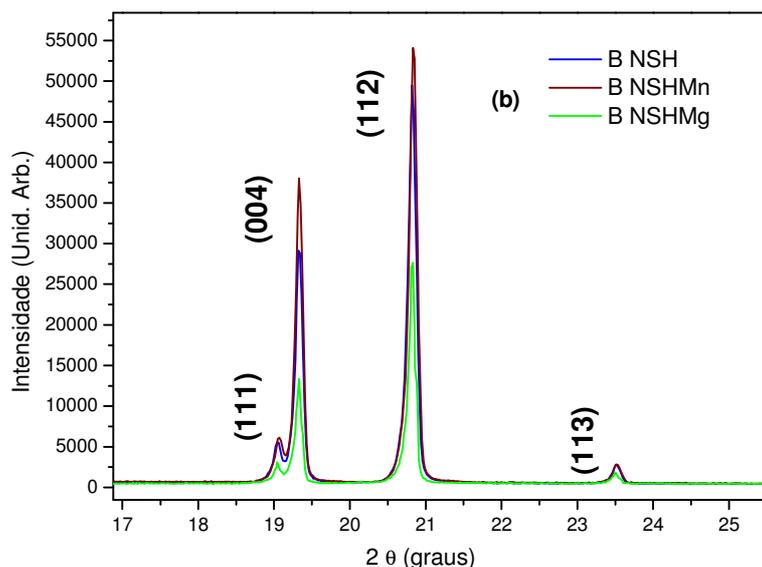


Figura 21: 21(a) e 21(b) Padrões de Difração de Raios X de Policristais para os cristais de NSH, NSH:Mn e NSH:Mg.

Com os padrões de difração dos cristais fizemos a caracterização de suas estruturas, realizando o refinamento usando o método de Rietveld. O resultado do refinamento mostrou que os cristais dopados com íons de Mn^{+2} e Mg^{+2} apresentam estrutura tetragonal e grupo espacial $P4_12_12$. Os resultados obtidos para os parâmetros de rede do cristal de NSH foram $a = b = 6.779(2) \text{ \AA}$ e $c = 18.272(1) \text{ \AA}$. Para os cristais de NSH:Mn e NSH:Mg os resultados mostram que em ambos não houve variação significativa nos parâmetros a e b , ocorrendo um aumento no parâmetro c . Os valores dos parâmetros de rede encontrados para o cristal de NSH:Mn foram $a = b = 6.7836(1) \text{ \AA}$ e $c = 18.2965(6) \text{ \AA}$ enquanto que para o cristal de NSH:Mg $a = b = 6.789(5) \text{ \AA}$ e $c = 18.307(2) \text{ \AA}$. Os fatores R , que indicam a qualidade do refinamento, para o cristal de NSH foram $R_{exp} = 5,8 \%$, $R_{wp} = 11,0 \%$ e $Gof = 1,9$, para o cristal de NSH:Mn foram $R_{exp} = 5,5 \%$, $R_{wp} = 13,3 \%$ e $Gof = 2,4$ e para o cristal de NSH:Mg foram $R_{exp} = 9,7 \%$, $R_{wp} = 14,2 \%$ e $Gof = 1,5$.

Nas figuras 22, 23 e 24 podemos ver o resultado dos refinamentos e os padrões de difração de raios X para os cristais de NSH, NSH:Mn e NSH:Mg, onde o ponto vermelho representa o padrão experimental, a linha preta representa o padrão de difração calculado e a linha vermelha a diferença entre os padrões calculado e experimental.

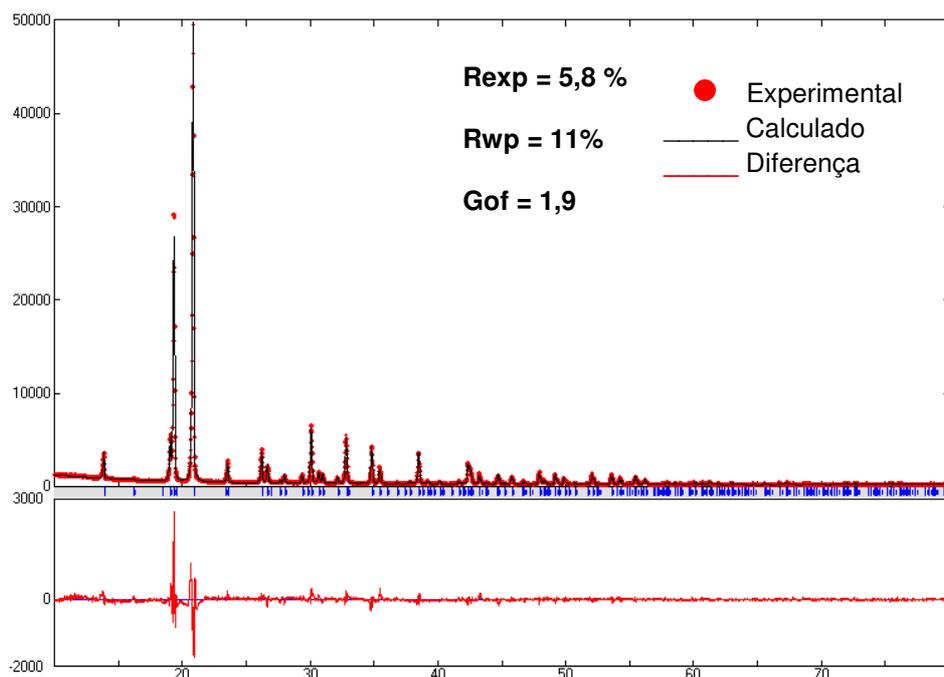


Figura 22: Espectro de Difração de Raios X do Cristal de NSH onde os Fatores R obtidos foram $R_{exp} = 5,8 \%$, $R_{wp} = 11,0 \%$ e $Gof = 1,9$.

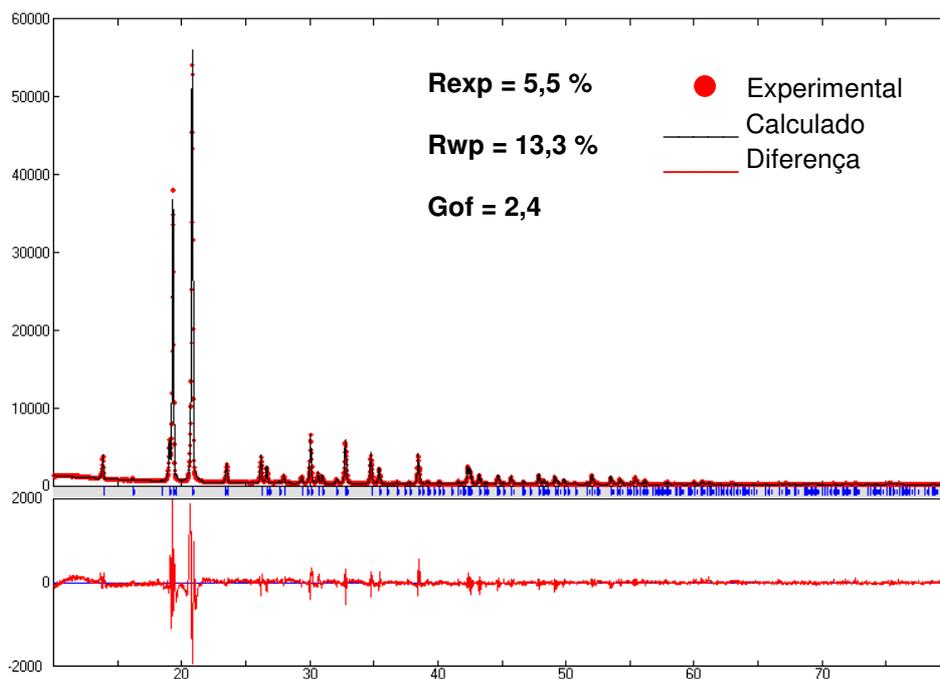


Figura 23: Espectro de Difração de Raios X do Cristal de NSH:Mn onde os Fatores R obtidos foram Rexp = 5,5 %, Rwp = 13,3 % e Gof = 2,4.

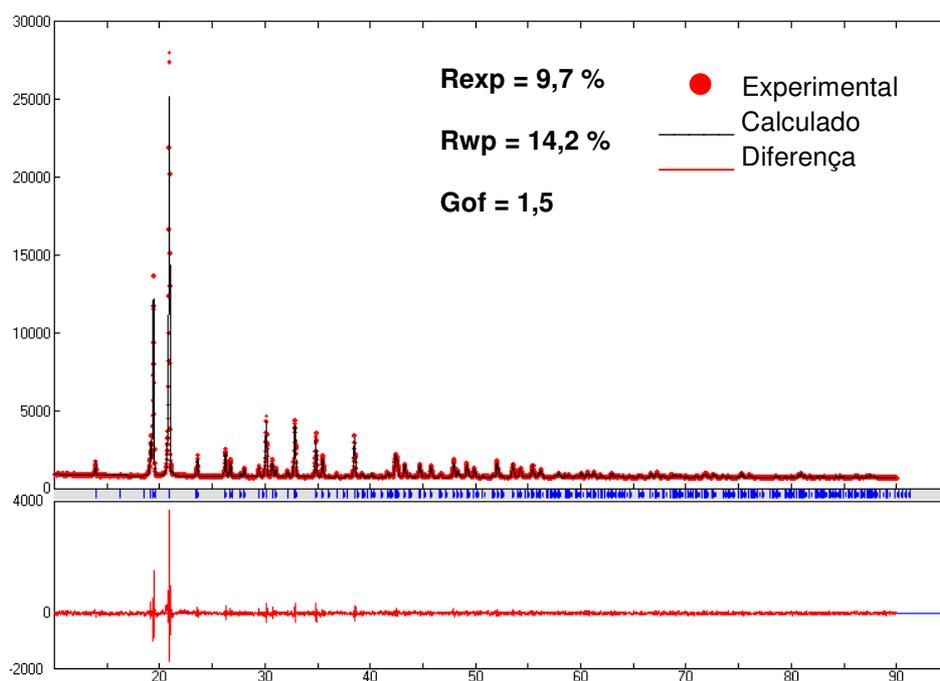


Figura 24: Espectro de Difração de Raios X do Cristal de NSH:Mg onde os Fatores R obtidos foram Rexp = 9,7 %, Rwp = 14,2 % e Gof = 1,5.

As posições atômicas para os cristais de NSH, NSH:Mn e NSH:Mg obtidas a partir do refinamento Rietveld são mostradas nas tabelas 2, 3 e 4 abaixo:

Tabela 2: Posições Atômicas do Cristal NSH.

| ÁTOMOS | POSIÇÕES | | |
|--------|----------|----------|----------|
| | X | Y | Z |
| Ni 1 | 0.21002 | 0.21002 | 0 |
| S 2 | 0.70757 | 0.70757 | 0 |
| O1 | 0.18480 | -0.05943 | 0.05065 |
| O2 | 0.46974 | 0.24202 | 0.05139 |
| O3 | 0.06220 | 0.34796 | 0.08053 |
| O4 | 0.62531 | 0.62277 | 0.06728 |
| O5 | 0.92521 | 0.67344 | -0.00130 |

Tabela 3: Posições Atômicas do Cristal NSH:Mn.

| ÁTOMOS | POSIÇÕES | | |
|--------|----------|----------|---------|
| | X | Y | Z |
| Ni 1 | 0.20976 | 0.20976 | 0 |
| S 2 | 0.70778 | 0.70778 | 0 |
| O1 | 0.17087 | -0.05032 | 0.05716 |
| O2 | 0.46957 | 0.23451 | 0.05445 |
| O3 | 0.05766 | 0.34714 | 0.08289 |
| O4 | 0.61539 | 0.62525 | 0.06754 |
| O5 | 0.92840 | 0.67195 | 0.00235 |

Tabela 4: Posições Atômicas do Cristal NSH:Mg.

| ÁTOMOS | POSIÇÕES | | |
|--------|----------|----------|---------|
| | x | y | z |
| Ni1 | 0.21202 | 0.21202 | 0 |
| S1 | 0.70841 | 0.70841 | 0 |
| O1 | 0.17759 | -0.04960 | 0.05502 |
| O2 | 0.46824 | 0.24451 | 0.05673 |
| O3 | 0.06440 | 0.35962 | 0.08668 |
| O4 | 0.62524 | 0.61654 | 0.06413 |
| O5 | 0.92400 | 0.67434 | 0.00066 |

As demais posições atômicas são obtidas a partir das regras de simetria para cada átomo. Os átomos possuem coordenadas fracionais ligeiramente diferentes nos cristais dopados. A partir das posições atômicas das três amostras calculamos as distâncias e os ângulos entre as ligações atômicas para os átomos de níquel e oxigênio nas três amostras, como pode ser visto na tabela 6. As figuras 25 e 26 exibem representações das células unitárias dos cristais dopados (com os oxigênios representados pelas esferas verdes) superpostas as dos cristais puros (com os oxigênios representados pelas esferas vermelhas), onde é possível notar algumas mudanças nas posições atômicas.

As distâncias entre os oxigênios dos octaedros e os átomos de níquel aumentam. Os octaedros aumentam de tamanho, assim como os tetraedros, resultando na expansão da célula unitária. Os octaedros $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+2}$ no cristal de NSH puro são levemente distorcidos. Podemos ver na tabela 5 que os octaedros tem forma mais regular na estrutura dos cristais de NSH:Mn que na estrutura do cristal puro. Isso pode contribuir para o aumento na estabilidade térmica do cristal. Um resultado semelhante a este foi divulgado em um trabalho anterior, por outros autores, onde foi reportado que os cristais de

sulfato de níquel e rubídio hexahidratado (RNSH) são mais estáveis que o NSH [2]. Essa maior estabilidade foi atribuída pela maior regularidade dos octaedros $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+2}$ na rede destes cristais com relação aos octaedros presentes na rede do NSH puro [2]. Já sabemos também de trabalhos anteriores que os valores das temperaturas de decomposição para os cristais de NSH:Mn e NSH:Mg são respectivamente de 82°C e 86°C [40], maiores que o valor conhecido de 73 °C para o cristal puro de NSH.

Na estrutura do cristal de NSH:Mg também podemos perceber expansões tanto nas dimensões do octaedro como no tetraedro principalmente na distância das ligações do tipo Ni-O3 causando uma maior expansão na dimensão do parâmetro **c** que na dimensão dos outros dois parâmetros de rede **a = b**. Estas mudanças no tamanho das ligações podem ser vistas na figura 26. Os comprimentos das ligações Ni-O1 e Ni-O2 ficam mais próximos, mas o comprimento das ligações Ni-O3 fica bem maior.

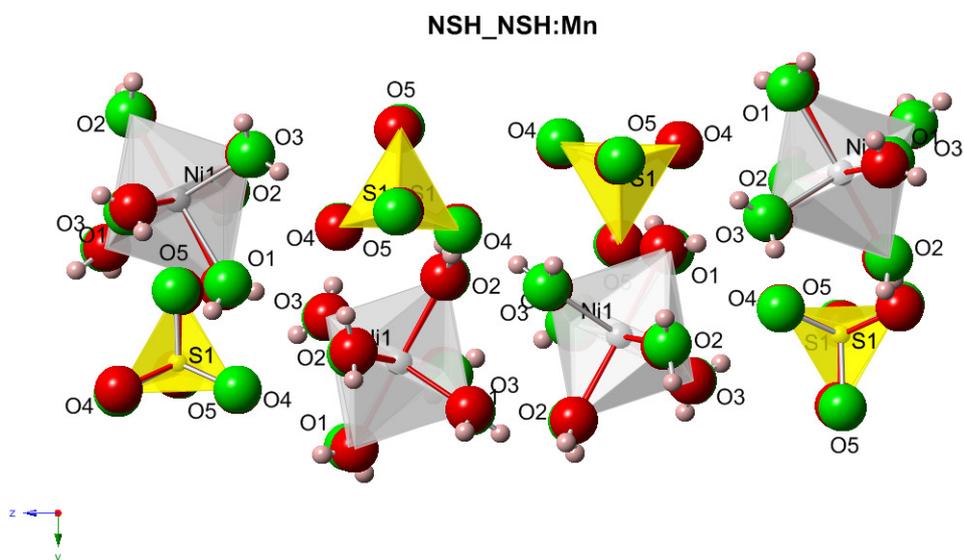


Figura 25: Estruturas dos Cristais de NSH e NSH:Mn.

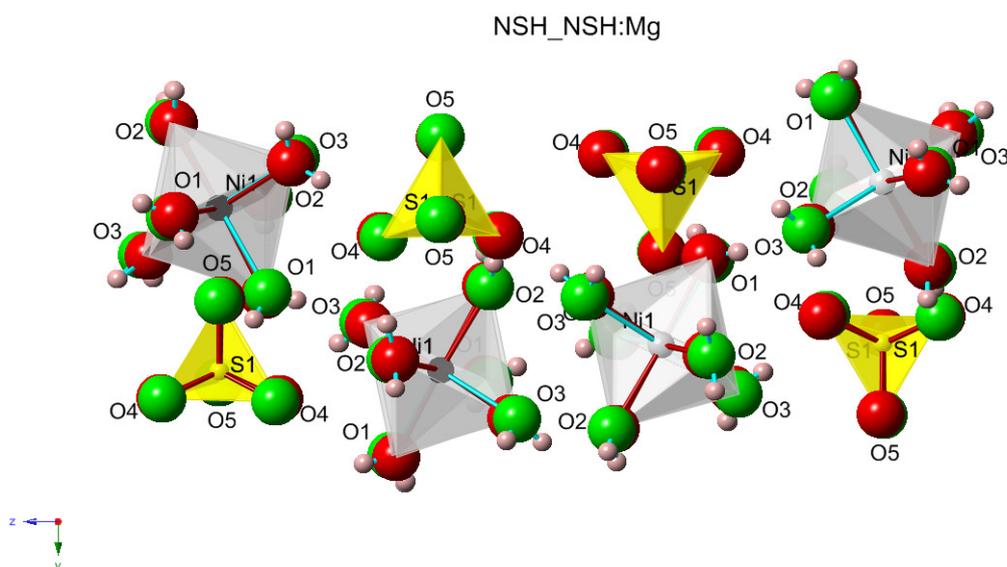


Figura 26: Estruturas dos Cristais de NSH e NSH:Mg.

Tabela 5: Parâmetros Estruturais dos Tetraedros Presentes na Estrutura dos Cristais de NSH, NSH:Mn e NSH:Mg.

| Comprimento das Ligações entre Átomos de Oxigênio no Tetraedro [Å] | | | |
|--|------------|-----------|-----------|
| LIGAÇÕES | NSH | NSH:Mn | NSH:Mg |
| O5-O4 | 2.343(1) | 2.4540(3) | 2.4201(3) |
| O5-O5 | 2.3827(3) | 2.4623(3) | 2.4032(3) |
| O4-O4 | 2.4030(26) | 2.4734(4) | 2.4140(4) |
| ÂNGULOS | NSH | NSH:Mn | NSH:Mg |
| Ângulo entre Átomos de Oxigênio no Tetraedro [°] | | | |
| O5-O4-O4 | 61.581(7) | 60.584(7) | 59.864(7) |
| O5-O4-O5 | 59.669(7) | 59.949(6) | 60.261(7) |
| O4-O5-O5 | 61.004(7) | 60.284(7) | 59.569(7) |
| O4-O5-O4 | 59.379(9) | 59.799(7) | 60.113(7) |

Tabela 6: Parâmetros Estruturais de Cristais de NSH, NSH:Mn e NSH:Mg.

| LIGAÇÕES | ÁTOMOS | | |
|---|-------------|---------------|---------------|
| Comprimento das Ligações dos Átomos de Níquel e Oxigênio no Octaedro [Å] | | | |
| | NSH | NSH:Mn | NSH:Mg |
| Ni1-O1 | 2.0533(6) | 2.0711(7) | 2.0624(6) |
| Ni1-O2 | 2.0057(6) | 2.0347(6) | 2.0449(7) |
| Ni1-O3 | 2.0100(12) | 2.0594(12) | 2.1325(13) |
| Comprimento das Ligações dos Oxigênios nas Pontes de Hidrogênio [Å] | | | |
| O5-O1 | 2.6990 | 2.7041 | 2.7450 |
| O4-O2 | 2.8202 | 2.8633 | 2.7747 |
| O5-O2 | 2.8315 | 2.8233 | 2.9000 |
| O3-O5 | 2.9361 | 2.8846 | 2.9060 |
| O3-O4 | 2.7443 | 2.6601 | 2.7937 |
| ÂNGULOS | NSH | NSH:Mn | NSH:Mg |
| Ângulo entre as Ligações dos Átomos de Níquel e Oxigênio no Octaedro [°] | | | |
| O1-Ni1-O1 | 93.167(11) | 92.121(11) | 92.401(11) |
| O2-Ni1-O2 | 91.697(11) | 95.517(11) | 94.194(11) |
| O3-Ni1-O3 | 177.302(14) | 176.062(14) | 179.995(13) |
| O1-Ni1-O2 | 87.594(11) | 86.227(11) | 86.710(11) |
| O1-Ni1-O2 | 178.134(14) | 177.156(14) | 178.690(14) |
| O1-Ni1-O3 | 85.749(10) | 87.204(11) | 90.534(11) |
| O3-Ni1-O2 | 92.518(11) | 92.167(7) | 91.507(11) |

Se os octaedros fossem completamente regulares os ângulos entre as ligações dos átomos de oxigênio e níquel teriam valores de 90 ou 180 graus. Os ângulos entre as ligações O1-Ni1-O1, O1-Ni1-O3 e O3-Ni1-O2 tornam-se

mais próximos de 90° nos cristais dopados. O ângulo entre as ligações O3-Ni1-O3 tornam-se mais próximos de 180° . O ângulo entre as ligações O2-Ni1-O2 tornam-se mais longes de 90° .

De acordo com os dados da tabela 6 a presença de cátions Mn^{+2} e Mg^{+2} na estrutura do cristal de NSH causam mudanças no tamanho e no ângulo entre as ligações dos átomos de níquel e oxigênio. Estas pequenas mudanças nas posições atômicas podem explicar a maior estabilidade térmica dos cristais de NSH:Mn e NSH:Mg com relação ao cristal de NSH. Cálculos numéricos de dinâmica de rede poderiam confirmar isso. Estes cálculos podem ser desenvolvidos em trabalhos futuros.

4.2 Medidas de Difração Múltipla em Cristais de NSH Puros e Dopados com íons de Mn^{+2} e Mg^{+2}

4.2.1 Varreduras Renninger para os Cristais de NSH e NSH:Mn em torno dos Ângulos $\phi = 45^\circ$ e $\phi = 90^\circ$ com Energia $E = 7.6$ keV.

As figuras 27 e 28 mostram varreduras Renninger em torno dos ângulos $\phi = 45^\circ$ e $\phi = 90^\circ$ para os cristais de sulfato de níquel puro (NSH) e sulfato de níquel dopado com manganês (NSH:Mn). A reflexão primária foi a (008) e a radiação usada tinha energia de $E = 7.6$ keV e comprimento de onda $\lambda = 1.6315$ Å.

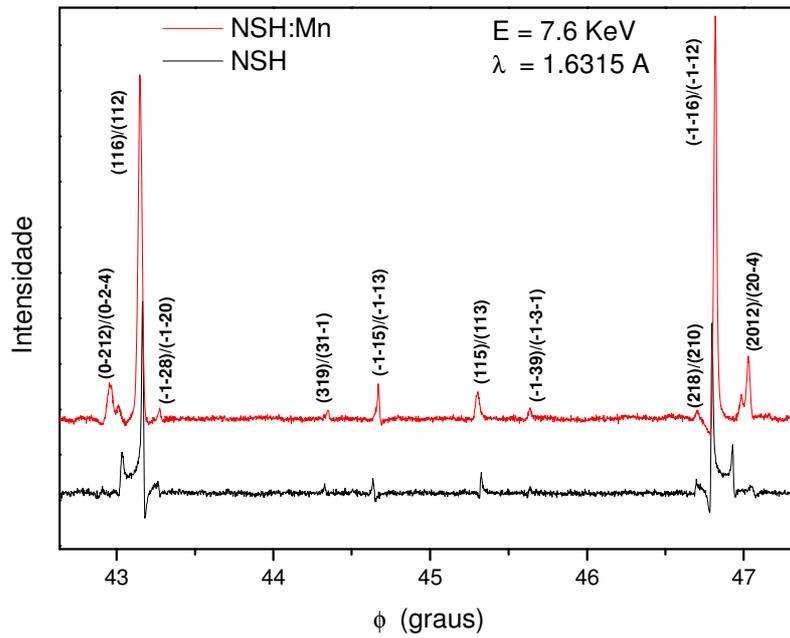


Figura 27: Diagrama Renninger em torno do Ângulo $\phi = 45^\circ$ para NSH e NSH:Mn com $E = 7.6 \text{ keV}$ e Primária (008).

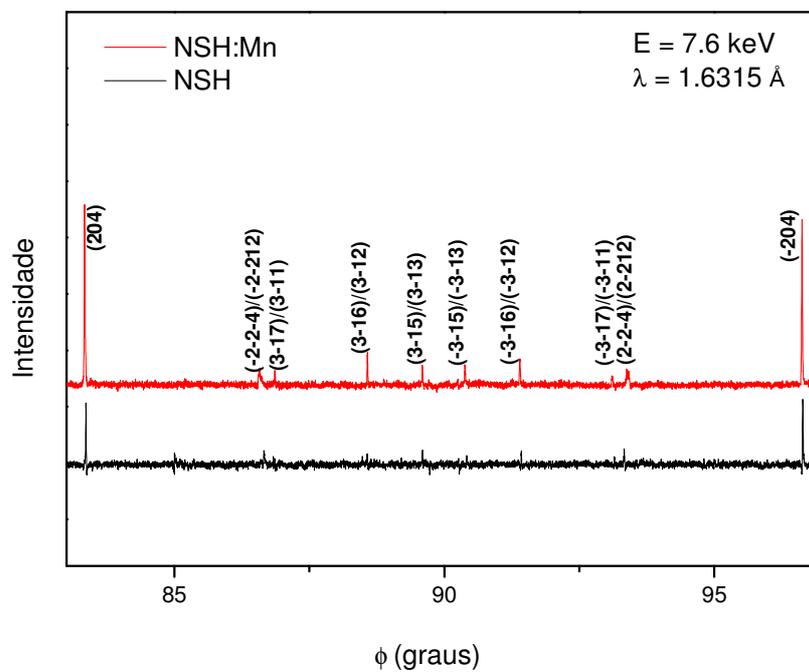


Figura 28: Diagrama Renninger em torno do Ângulo $\phi = 90^\circ$ para NSH e NSH:Mn com $E = 7.6 \text{ keV}$ e Primária (008).

Em uma análise geral o diagrama Renninger do cristal de NSH:Mn obtido com radiação de energia 7.6 keV apresentou picos mais intensos, com maior largura meia-altura e mais simétricos quando comparados com os picos do diagrama Renninger do cristal puro de NSH, mostrando a influência do dopante na estrutura do cristal dopado.

4.2.2 Varreduras Renninger para os Cristais de NSH e NSH:Mn em torno dos Ângulos $\phi = 45^\circ$ e $\phi = 90^\circ$ com Energia $E = 8.374$ keV

As figuras 29 e 30 mostram varreduras Renninger feitas em torno dos ângulos $\phi = 45^\circ$ e $\phi = 90^\circ$ para os cristais de sulfato de níquel puro (NSH) e sulfato de níquel dopado com manganês (NSH:Mn). Nestas figuras foi usada a reflexão (008) como primária e radiação com energia $E = 8.374$ keV e comprimento de onda $\lambda = 1.4805$ Å.

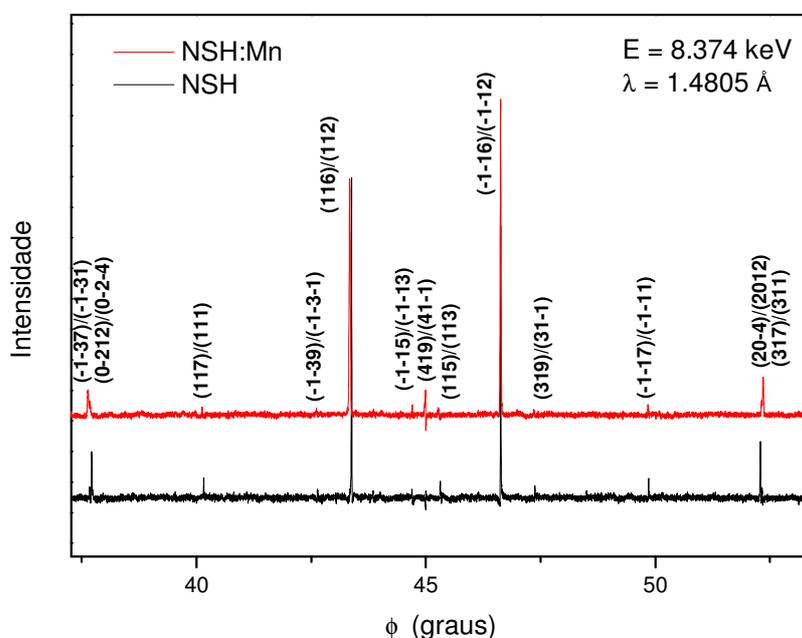


Figura 29: Diagrama Renninger em torno do Ângulo $\phi = 45^\circ$ para NSH e NSH:Mn com $E = 8.374$ keV.

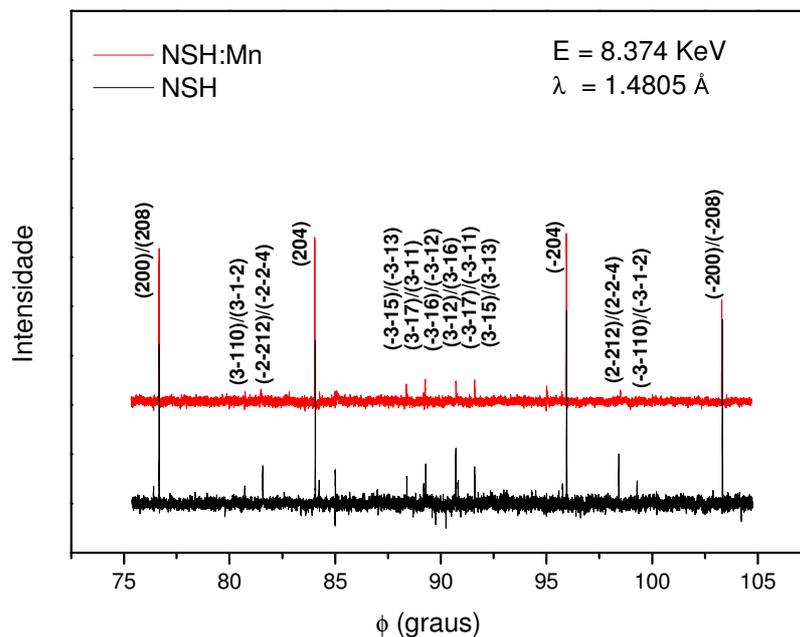


Figura 30: Diagrama Renninger em torno do Ângulo $\phi = 90^\circ$ para NSH e NSH:Mn com $E = 8.374 \text{ keV}$.

Nas medidas de difração múltipla com energia 8.374 keV (figuras 29 e 30) observamos que o diagrama Renninger do cristal de NSH:Mn apresentou picos com maior largura meia-altura e mais simétricos quando comparados com os picos do diagrama Renninger do cristal puro de NSH. A diferença de intensidade entre os picos secundários não é tão forte como observamos nas medidas com energia $E = 7.6 \text{ keV}$ (figuras 27 e 28).

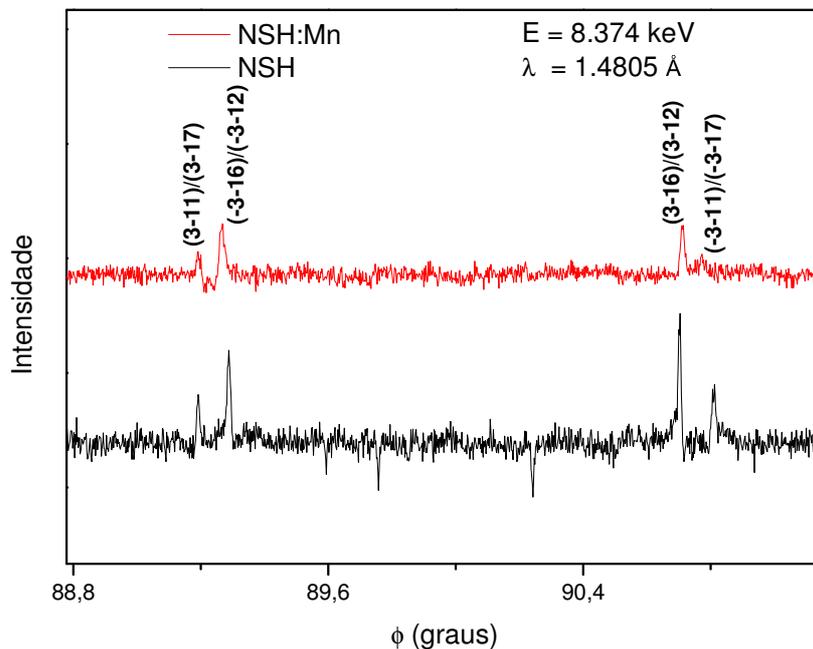


Figura 31: Trecho do Diagrama Renninger em torno do ângulo $\phi = 90^\circ$ para os cristais NSH e NSH:Mn com $E = 8.374 \text{ keV}$.

4.2.3 Varreduras Renninger para os Cristais de NSH e NSH:Mg em torno dos Ângulos $\phi = 0^\circ$ e $\phi = 45^\circ$ com Energia $E = 8.374 \text{ keV}$.

As figuras 32 e 33 mostram varreduras Renninger para os cristais de NSH e NSH:Mg, realizadas em torno dos seguintes ângulos $\phi = 0^\circ$ e $\phi = 45^\circ$. Nas medidas mostradas utilizamos como primária a reflexão (008) e usamos a radiação com energia $E = 8.374 \text{ keV}$ e comprimento de onda $\lambda = 1.4805 \text{ \AA}$.

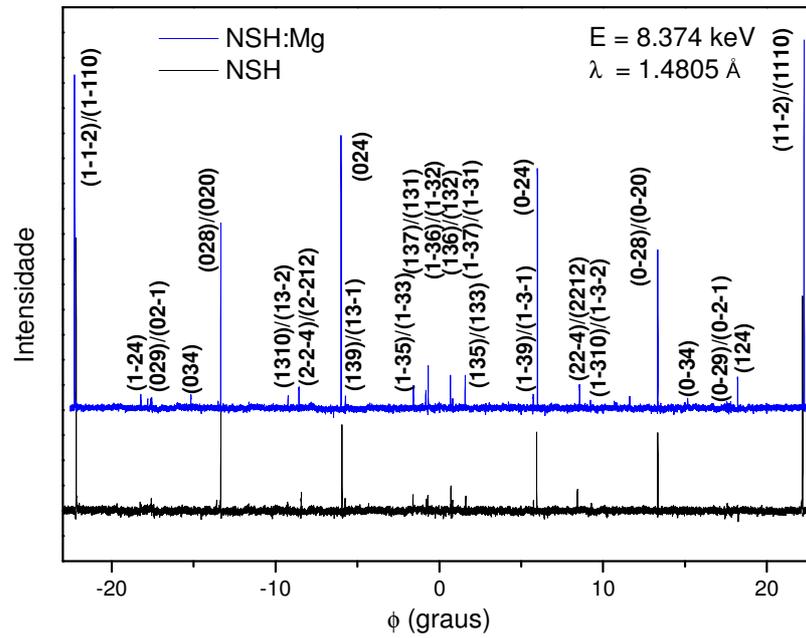


Figura 32: Diagrama Renninger em torno do Ângulo $\phi = 0^\circ$ para NSH e NSH:Mg com $E = 8.374 \text{ keV}$.

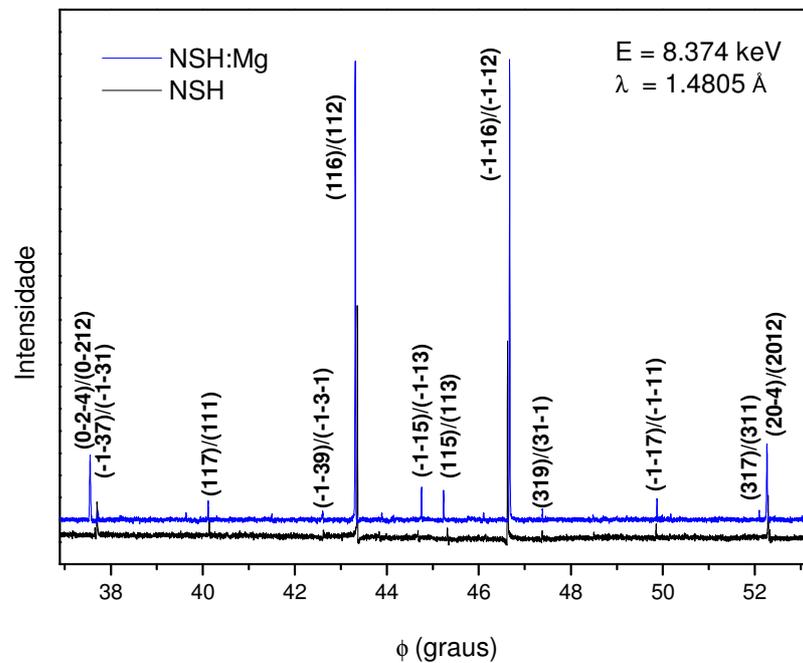


Figura 33: Diagrama Renninger em torno do Ângulo $\phi = 45^\circ$ para NSH e NSH:Mg com $E = 8.374 \text{ keV}$.

Analisando o diagrama Renninger do cristal de NSH:Mg com energia 8.374 keV temos a presença de picos mais intensos, com maior largura meia-altura quando comparados com os picos do diagrama Renninger do cristal puro de NSH, o que é semelhante ao que vimos no diagrama Renninger do cristal de NSH:Mn obtidos com radiação de 7.6 keV.

4.2.3.1 Comparações entre Regiões de Varreduras Renninger entorno de Picos de Difração Múltipla para os Cristais de NSH, NSH:Mn e NSH:Mg.

A seguir temos outros diagramas Renninger mostrando alterações na estrutura dos cristais de NSH dopados causados pela introdução dos íons dopantes Mn^{+2} e Mg^{+2} . Temos a presença das reflexões (317)/(311), (2012)/(20-4), (-1-37)/(-1-31) e (0-212)/(0-2-4) que representam casos de quatro feixes. Podemos notar nas figuras 34, 35, 36, 37, 38, 39 e 40 que houve mudanças significativas nas posições, intensidades e perfil dos picos nos cristais dopados.

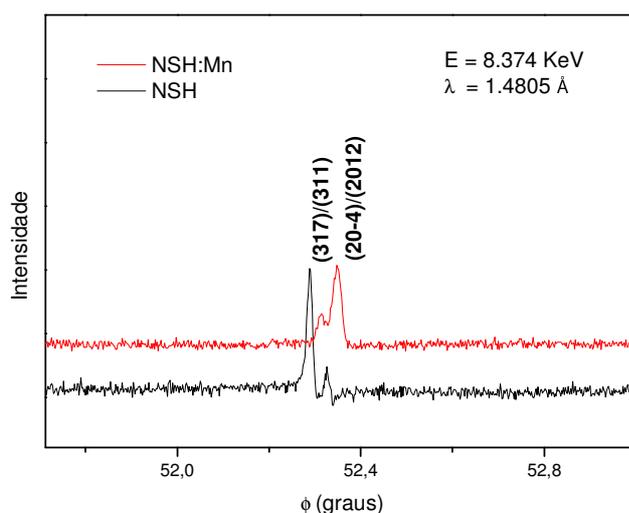


Figura 34: Padrão de Difração para os Cristais de NSH e NSH:Mn Mostrando Mudanças nas Posições e Intensidades dos Picos Secundários no Cristal de NSH:Mn em torno de $\phi = 52,4^\circ$.

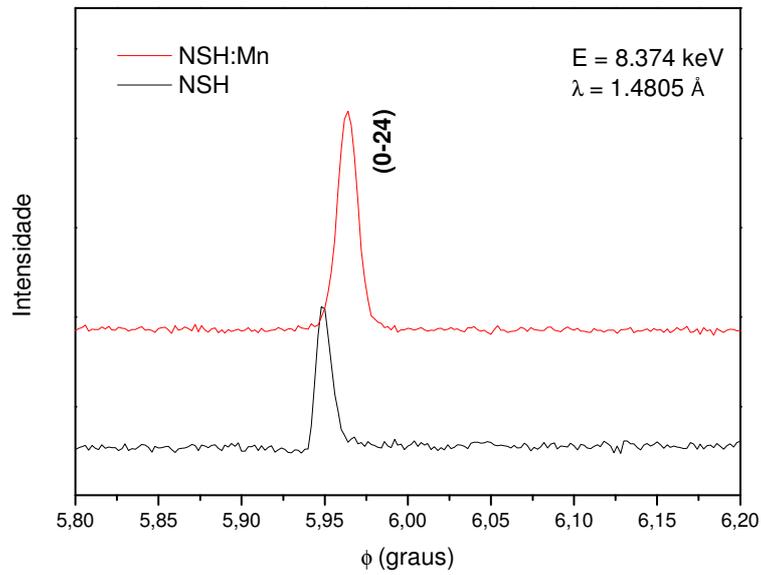


Figura 35: Reflexão (0-24) dos Cristais NSH e NSH:Mn para $E = 8.374 \text{ keV}$ Mostrando Alteração no Perfil do Pico Secundário no Cristal Dopado.

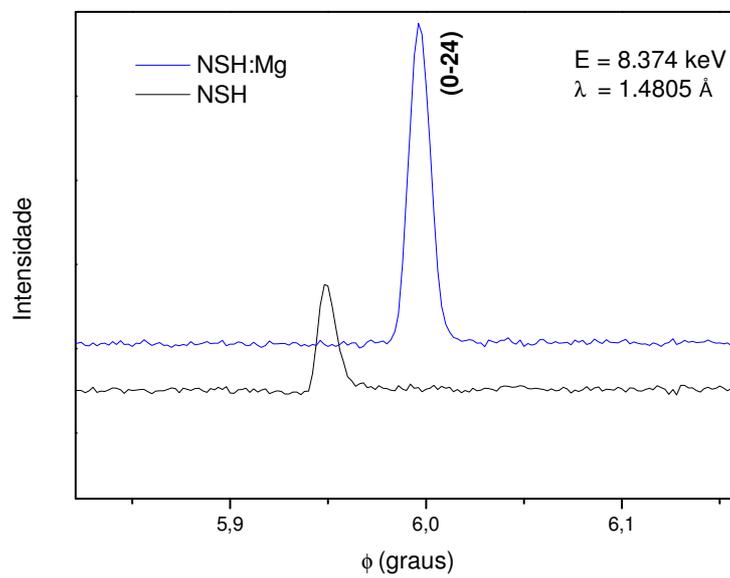


Figura 36: Reflexão (0-24) dos Cristais NSH e NSH:Mg para $E = 8.374 \text{ keV}$ Mostrando Alteração no Perfil do Pico Secundário no Cristal Dopado.

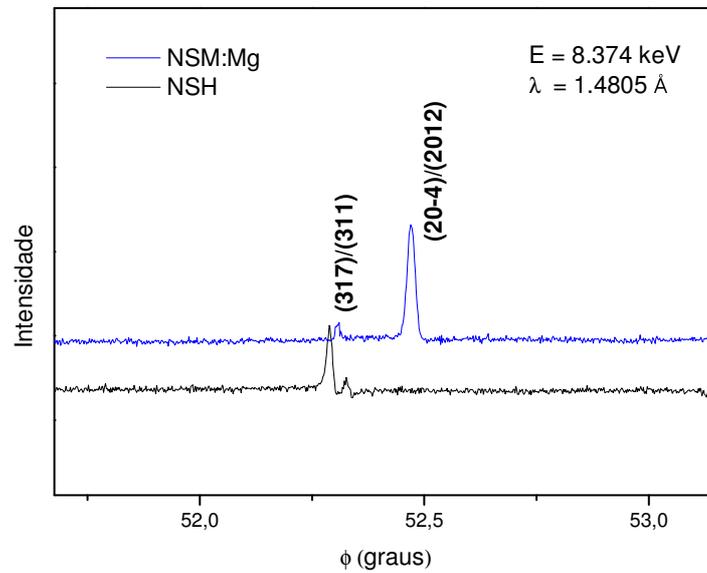


Figura 37: Padrão de Difração para os Cristais de NSH e NSH:Mg Mostrando Mudanças nas Posições e Intensidades dos Picos Secundários no Cristal de NSH:Mg em torno de $\phi = 52,5^\circ$.

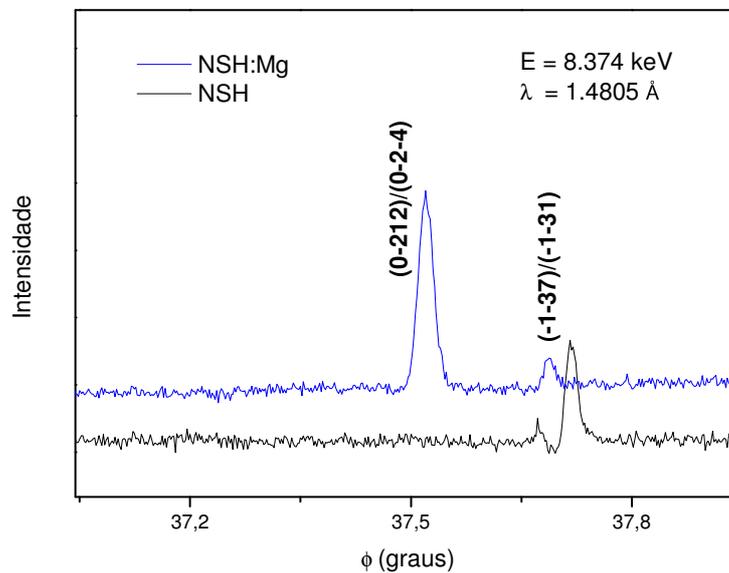


Figura 38: Padrão de Difração para os Cristais de NSH e NSH:Mg Mostrando Mudanças nas Posições e Intensidades dos Picos Secundários no Cristal de NSH:Mg em torno de $\phi = 37,5^\circ$.

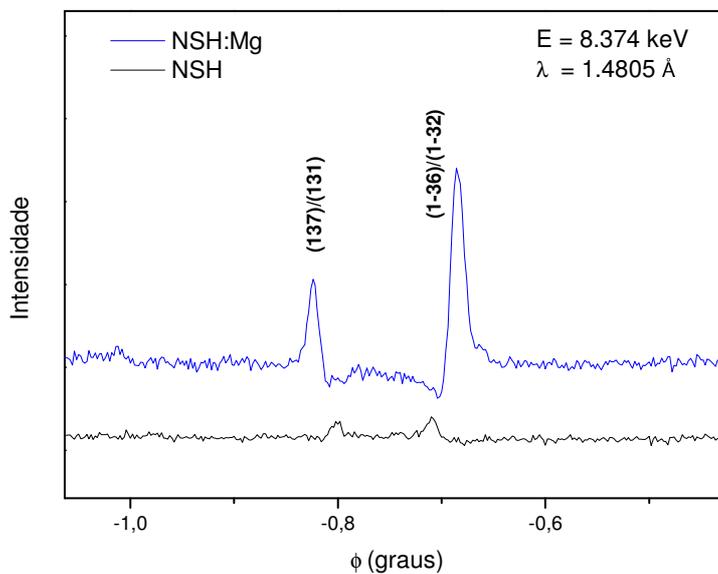


Figura 39: Varreduras Reninger para os Cristais de NSH e NSH:Mg para $E = 8.374 \text{ keV}$, Mostrando inversões nos Perfis dos Picos Secundários nos Cristais em $\phi = -0,8^\circ$ e $-0,6^\circ$.

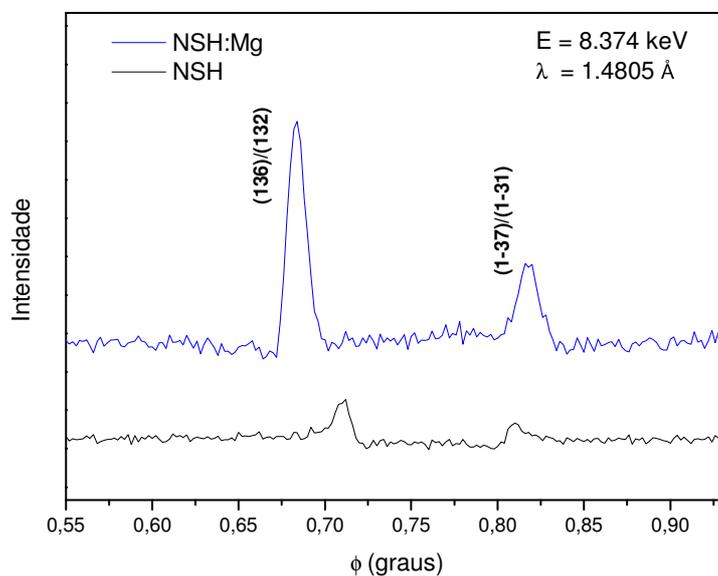


Figura 40: Varreduras Reninger para os Cristais de NSH e NSH:Mg para $E = 8.374 \text{ keV}$, Mostrando inversões nos Perfis dos Picos Secundários nos Cristais em $\phi = 0,7^\circ$ e $0,8^\circ$.

Nas figuras 39 e 40 os picos de difração múltipla dos cristais dopados continuam assimétricos e possuem uma inversão nos seus perfis com relação

aos picos do cristal puro. Essa inversão nos perfis de picos de difração múltipla definitivamente é um efeito da presença do dopante no cristal. Elas não podem ser atribuídas simplesmente a defeitos na estrutura cristalina, mas sim a mudanças nas posições atômicas no interior da célula unitária, mudanças na simetria pontual de grupos de átomos como o SO_4 ou $[\text{Ni}(\text{6H}_2\text{O})]^{+2}$. Inversões em picos de difração múltipla induzidas pela presença de dopantes em estruturas cristalinas foram vistas e discutidas pela primeira vez em um trabalho com o cristal de ADP dopado com íons de níquel [16]. Mudanças observadas nos perfis dos picos implicam em mudanças significativas nas fases invariantes dos trigêmeos [41], que estão muito bem explicadas pelo aumento da desordem atômica dos sítios O^{+2} . Este resultado confirma a sensibilidade da difração múltipla para sondar mudanças sutis na rede cristalina do NSH, devido à presença de íons dopantes, como observado em outros cristais dopados [16].

Desordens atômicas no método de Rietveld são introduzidas pelo fator de temperatura de Debye-Waller, e só pode causar alterações nas intensidades relativas dos picos de difração de amostras de pó, conseqüentemente, o método de pó tem baixa resolução para discriminar distúrbios nas posições de cada átomo. Por outro lado, fases do tripleto se deslocando através do valor de $\pm 90^\circ$, por exemplo, de 80° a 110° , são facilmente identificados por uma inversão característica na assimetria do pico de difração múltipla, que vai de um padrão de interferência construtiva/destrutiva para um padrão destrutivo/construtivo, ou vice-versa. Fases do tripleto são afetadas por tensões internas (mudanças nas coordenadas fracionárias atômicas) e alterações nas cargas efetivas dos íons. No nosso caso, os deslocamentos observados indicaram que os íons Mg^{+2} perturbam os oxigênios vizinhos nas moléculas de água.

A tabela 7 mostra o resultado das fases do tripleto para algumas reflexões que calculamos, mostrando que houve uma mudança de quadrante no valor das fases do tripleto. Esses valores estão de acordo com as inversões vistas nos perfis dos picos secundários nos diagramas Renninger das figuras 39 e 40, para os cristais de NSH e NSH:Mg.

Tabela 7: Valores das Fases dos Fatores de Estrutura Medidos com E = 8.374 keV.

| Amostra | Fase Φ | Reflexão |
|----------------|-------------------------------|----------------------------|
| NSH | 124,56° | (008)/(1-37)/(-131) |
| NSH:Mg | 17° | (008)/(1-37)/(-131) |
| NSH | 141,68° | (008)/(136)/(-1-32) |
| NSH:Mg | 28,40° | (008)/(136)/(-1-32) |
| NSH | 157,45° | (008)/(132)/(-1-36) |
| NSH:Mg | 28,40° | (008)/(132)/(-1-36) |
| NSH | 132,06° | (008)/(1-31)/(-137) |
| NSH:Mg | 18,8° | (008)/(1-31)/(-137) |

4.2.4 Cálculo de Parâmetro de Rede para os Cristais de NSH Puro e Dopados

Para calcularmos os parâmetros de rede dos cristais de NSH, NSH:Mn e NSH:Mg fizemos medidas de difração múltipla (DM), com o comprimento de onda da radiação igual a $\lambda = 1.4805 \text{ \AA}$. Escolhemos dois picos nas varreduras Renninger para cada cristal estudado. As reflexões usadas para os cálculos dos parâmetros de rede dos cristais de NSH:Mn e NSH:Mg foram **(2-2-4)/(2-212)**, **(1-113)/(1-1-5)**, usando ângulos de entrada e saída na esfera de Ewald. A seguir temos os gráficos, figuras 41 e 42, que mostram as duas regiões do diagrama Renninger, contendo os picos de entrada e saída para o caso de quatro feixes **(2-2-4)/(2-212)**.

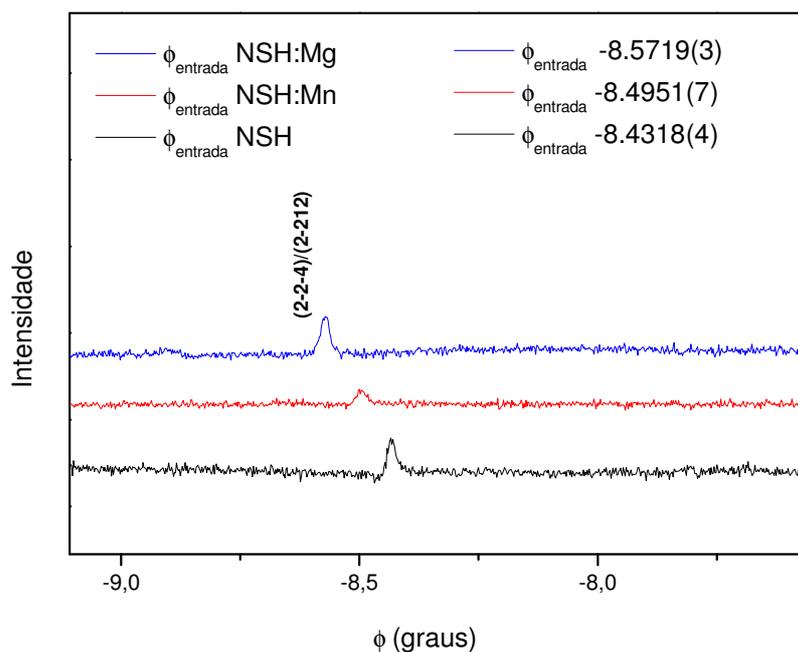


Figura 41: Ângulo de Entrada para Reflexão (2-2-4)/(2-212).

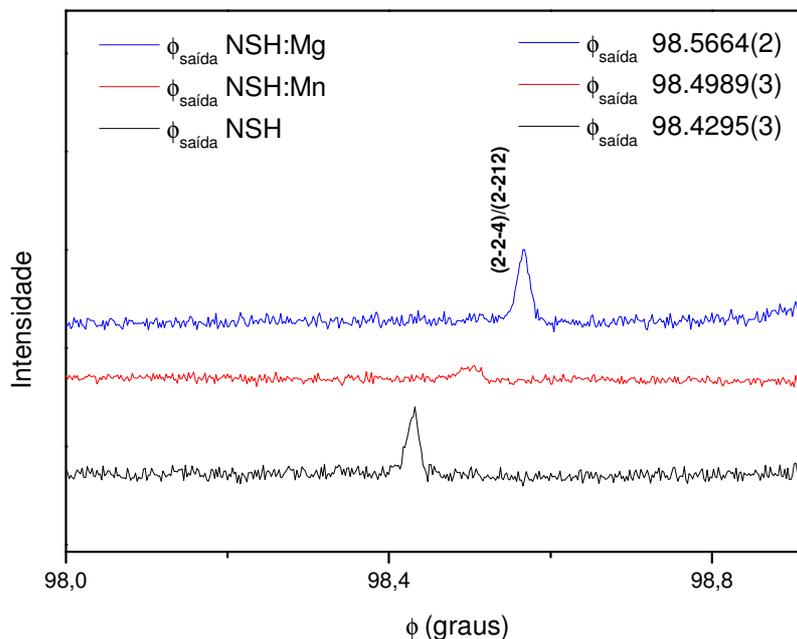


Figura 42: Ângulo de Saída para Reflexão (2-2-4)/(2-212).

As varreduras Renninger exibidas nas figuras 41 e 42 mostram os ângulos de entrada e saída para as reflexões (2-2-4)/(2-212) das três amostras. Podemos notar que os íons de Mn^{+2} e Mg^{+2} causam um deslocamento nos picos dos cristais dopados, sendo maior no cristal de NSH:Mg.

O pico no cristal de NSH:Mn é menos intenso e mais largo. Não houve uma mudança significativa na intensidade dos picos do cristal de NSH:Mg. Verifica-se, porém que este pico é mais simétrico, quando comparado ao do cristal puro. A seguir temos os gráficos que mostram as duas regiões do diagrama Renninger, contendo os ângulos de entrada e saída para as reflexões (1-113)/(1-1-5).

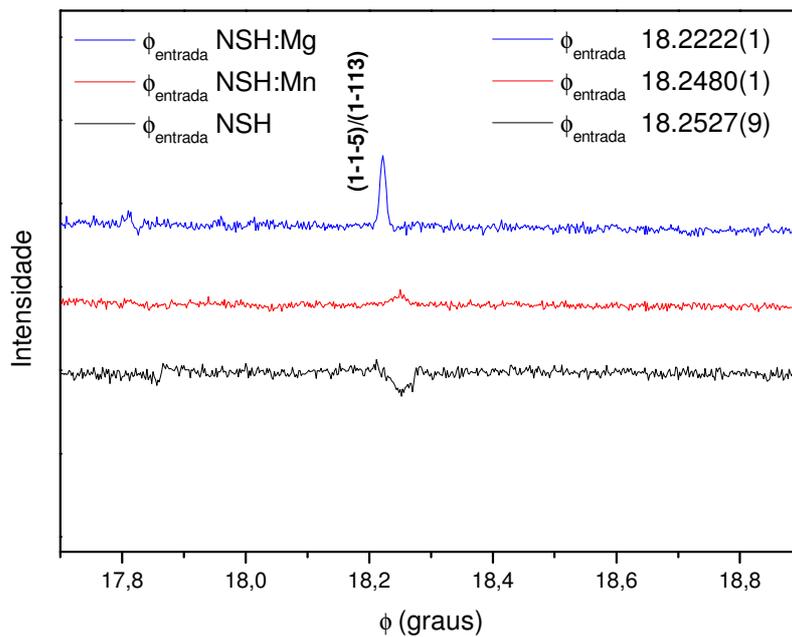


Figura 43: Ângulo de Entrada para Reflexão (1-1-5)/(1-113).

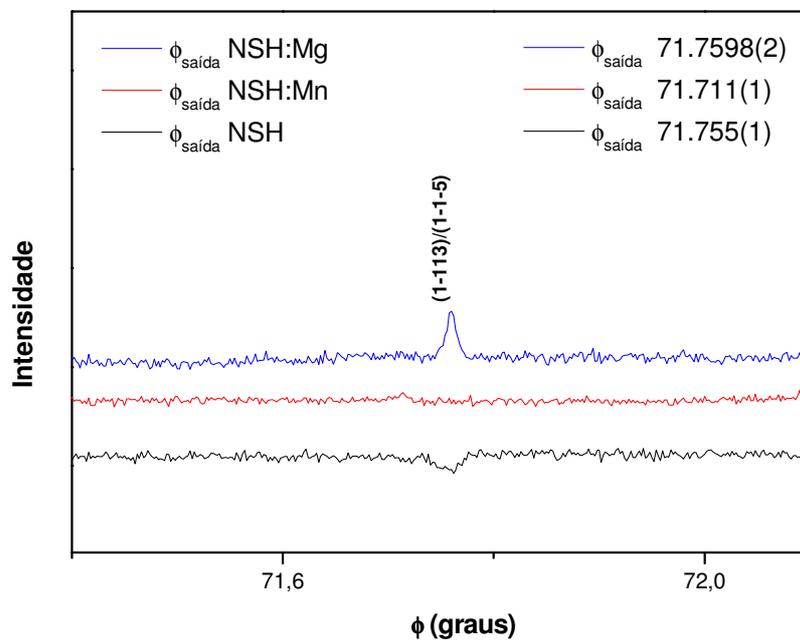


Figura 44: Ângulo de Saída para Reflexão (1-1-5)/(1-113).

A partir da análise das varreduras Renninger acima, que mostram a comparação dos ângulos de entrada e saída para as reflexões (1-113)/(1-1-5)

das três amostras, é possível notar que os íons de Mn^{+2} e Mg^{+2} causam uma inversão nos picos dos cristais dopados, um pico negativo no cristal puro passa a ser um pico positivo nos cristais dopados. As posições angulares de entrada e saída das reflexões na esfera de Ewald foram obtidas através de um ajuste de curva nos picos, como o ajuste que podemos ver na figura 45.

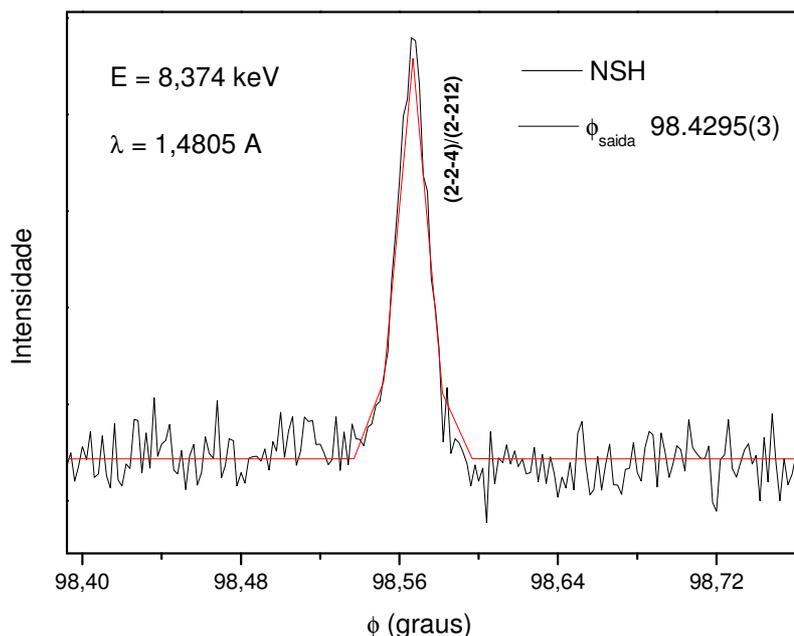


Figura 45: Diagrama Renninger mostrando o Ajuste de Curva para um dos Picos Secundários usados no Cálculo dos Parâmetros de Rede dos Cristais de NSH, NSH:Mn e NSH:Mg.

Com os índices (hkl) que representam as reflexões secundárias e a reflexão primária (008), usamos a equação (4.1) e obtivemos os parâmetros de rede dos cristais dopados.

$$\cos \beta = \lambda \frac{\frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l}{c^2}(l - l_0)}{\left[\frac{h^2 + k^2}{a^2} \right]^{\frac{1}{2}} \left[4 - \frac{\lambda^2 l_0^2}{c^2} \right]^{\frac{1}{2}}} \quad (4.1)$$

A equação (4.1) é derivada da equação (2.21) abaixo, fazendo os parâmetros de rede $\mathbf{a} = \mathbf{b} \neq \mathbf{c}$ e a primária ($\mathbf{h}_0 = \mathbf{0}$, $\mathbf{k}_0 = \mathbf{0}$, $\mathbf{l}_0 = \mathbf{8}$).

$$\cos \beta = \frac{1}{2} \frac{\frac{h}{a^2}(h-h_0) + \frac{k}{b^2}(k-k_0) + \frac{l}{c^2}(l-l_0)}{\left[\left[\left(\frac{h}{a} \right)^2 + \left(\frac{k}{b} \right)^2 + \left(\frac{l}{c} \right)^2 \right] - \frac{\left[\frac{hh_0}{a^2} + \frac{kk_0}{b^2} + \frac{ll_0}{c^2} \right]^2}{\left[\left(\frac{h_0}{a} \right)^2 + \left(\frac{k_0}{b} \right)^2 + \left(\frac{l_0}{c} \right)^2 \right]} \right]^{\frac{1}{2}} \left[\frac{1}{\lambda^2} - \frac{1}{4} \left(\frac{h_0^2}{a^2} + \frac{k_0^2}{b^2} + \frac{l_0^2}{c^2} \right) \right]^{\frac{1}{2}}, \quad (2.21)$$

Na tabela 8 temos os valores dos parâmetros de rede obtidos a partir dos refinamentos Rietveld feitos com as medidas de difração de raios X de policristais e os valores obtidos com as medidas de difração múltipla para os cristais de NSH, NSH:Mn e NSH:Mg para a energia $E = 8.374$ keV.

Tabela 8: Valores Obtidos para os Parâmetros de Rede dos Cristais Puros e Dopados de Sulfato de Níquel com $E = 8.374$ keV.

| | LITERATURA [42] | $a = b = 6.783(1)$ $c = 18.288(20)$ |
|--------|-----------------|--------------------------------------|
| NSH | RIETVELD | $a = b = 6.779(2)$ $c = 18.272(1)$ |
| | DM | $a = b = 6.773(2)$ $c = 18.271(2)$ |
| | RIETVELD | $a = b = 6.7836(1)$ $c = 18.2965(6)$ |
| NSH:Mn | DM | $a = b = 6.7855(1)$ $c = 18.2819(6)$ |
| | RIETVELD | $a = b = 6.789(5)$ $c = 18.307(2)$ |
| NSH:Mg | DM | $a = b = 6.820(4)$ $c = 18.319(2)$ |

A partir da tabela 8 podemos ver que as maiores variações nos parâmetros de rede foram vistas com as medidas de difração múltipla, mostrando que essa técnica é mais eficiente do que a difração de raios X para o cálculo dos parâmetros de rede de um cristal.

4.3 Medidas de Difração Múltipla em Cristais de L Asparagina Pura e Dopada com íons de Cobre.

4.3.1 Varreduras Renninger para os Cristais de L Asparagina Pura e Dopada em torno dos Ângulos $\phi = 0^\circ$ e $\phi = -90^\circ$ com Energia $E = 8.7$ keV.

Foram realizadas varreduras Renninger para os cristais de L Asp. pura e dopada com íons de Cu^{+2} em torno dos seguintes ângulos $\phi = 0^\circ$ e $\phi = -90^\circ$, usando a reflexão primária (080) e energia $E = 8.7$ keV com comprimento de onda $\lambda = 1.4253 \text{ \AA}$. Os gráficos abaixo mostram as reflexões secundárias indexadas. Analisamos as possíveis alterações causadas na estrutura do cristal puro pela presença dos íons dopantes de Cu^{+2} .

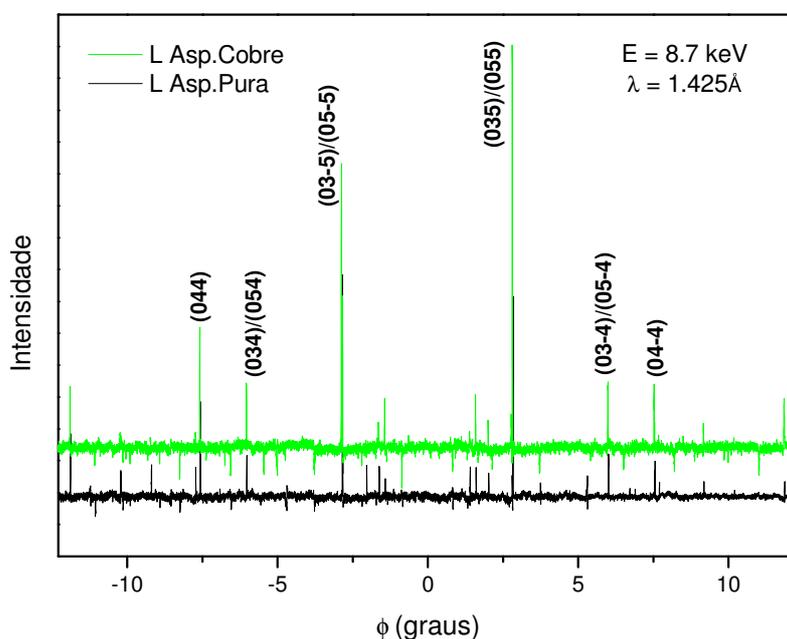


Figura 46: Diagrama Renninger em torno do Ângulo $\phi = 0^\circ$ para L Asp. Pura e Dopada com $E = 8.7$ keV.

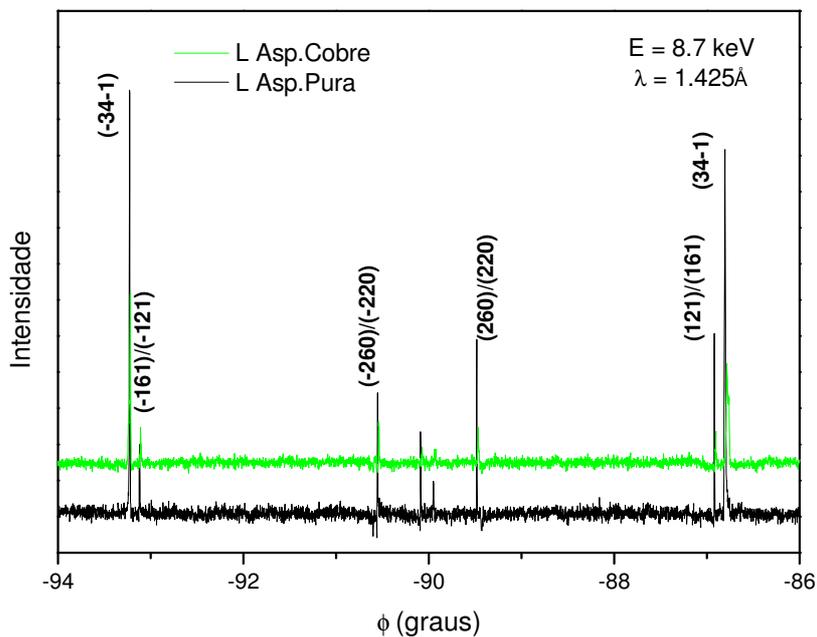


Figura 47: Diagrama Renninger em torno do Ângulo $\phi = -90^\circ$ para L Asp. Pura e Dopada com $E = 8.7 \text{ keV}$.

As medidas de difração múltipla indicam que o cristal de L Asparagina dopado possui estrutura ortorrômbica da mesma forma que o cristal puro. A partir da análise dos trechos das varreduras Renninger nas figuras 48 e 49 vemos o aparecimento de alterações sofridas na intensidade, posição e perfil dos picos nas seguintes reflexões secundárias (113)/(173), (-14-6), (-12-4)/(-16-4) e (-16-3)/(-12-3) e também uma forte redução na intensidade da reflexão (-141) chegando a quase extinção do pico.

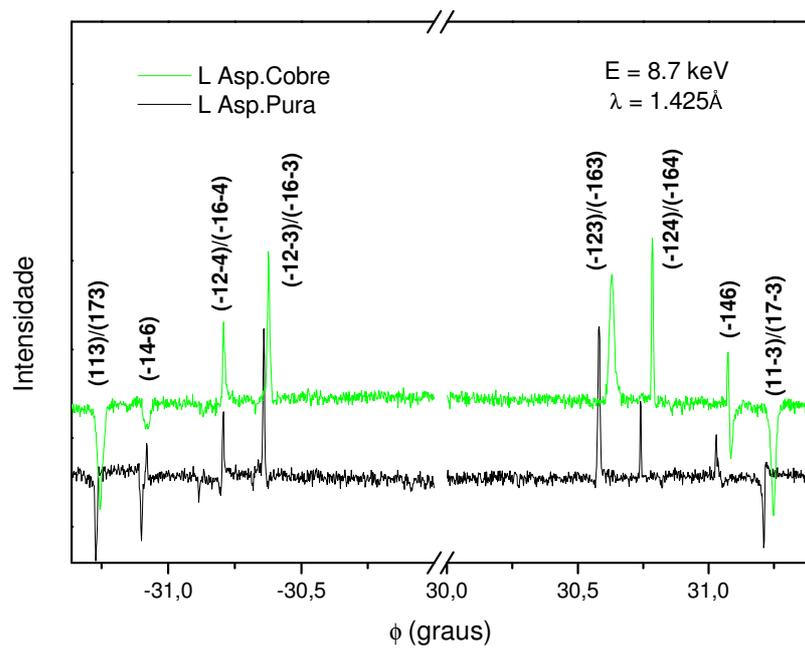


Figura 48: Diagrama Renninger em torno das Regiões $-32^\circ/32^\circ$ para L Asp. Pura e Dopada com $E = 8.7 \text{ keV}$.

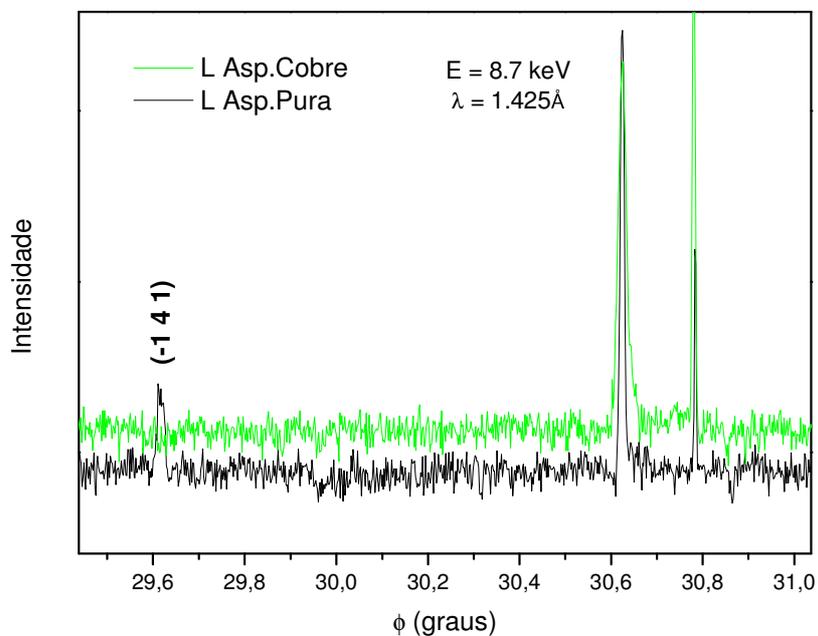


Figura 49: Diagrama Renninger em torno das Regiões $29,5^\circ/31^\circ$ para L Asp. Pura e Dopada com $E = 8.7 \text{ keV}$ Mostrando uma Forte redução no Pico do Cristal Dopado.

4.3.2 Varreduras Renninger para os Cristais de L Asparagina Pura e Dopada em torno dos Ângulos $\phi = 0^\circ$ e $\phi = -90^\circ$ com Energia $E = 9.2$ keV.

A partir das varreduras Renninger realizadas nos cristais de L Asp. pura e dopada com íons de Cu^{+2} em torno dos ângulos $\phi = 0^\circ$ e $\phi = -90^\circ$, usando a seguinte reflexão primária (080) e a radiação com comprimento de onda $\lambda = 1.3478 \text{ \AA}$, foram obtidos os seguintes diagramas abaixo, contendo a indexação das reflexões secundárias.

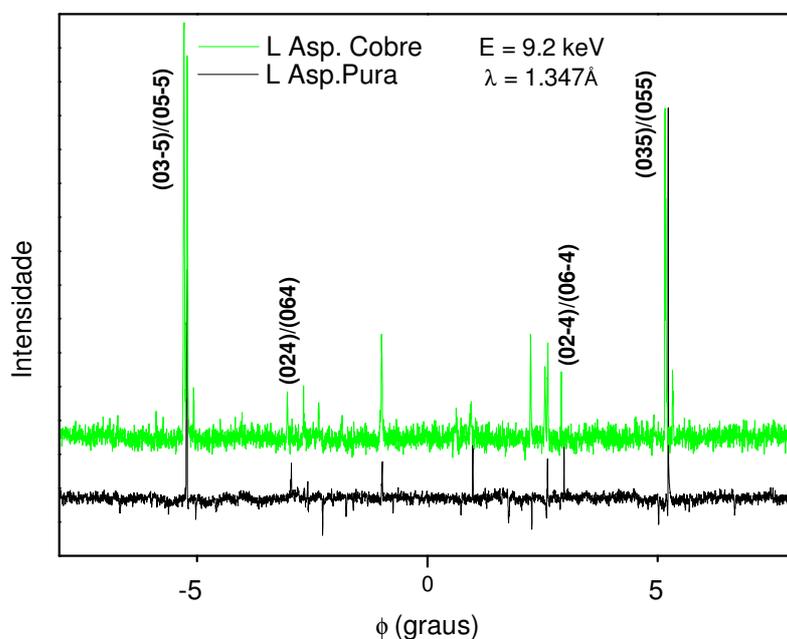


Figura 50: Diagrama Renninger em torno do Ângulo $\phi = 0^\circ$ para L Asp. Pura e Dopada com $E = 9.2 \text{ keV}$.

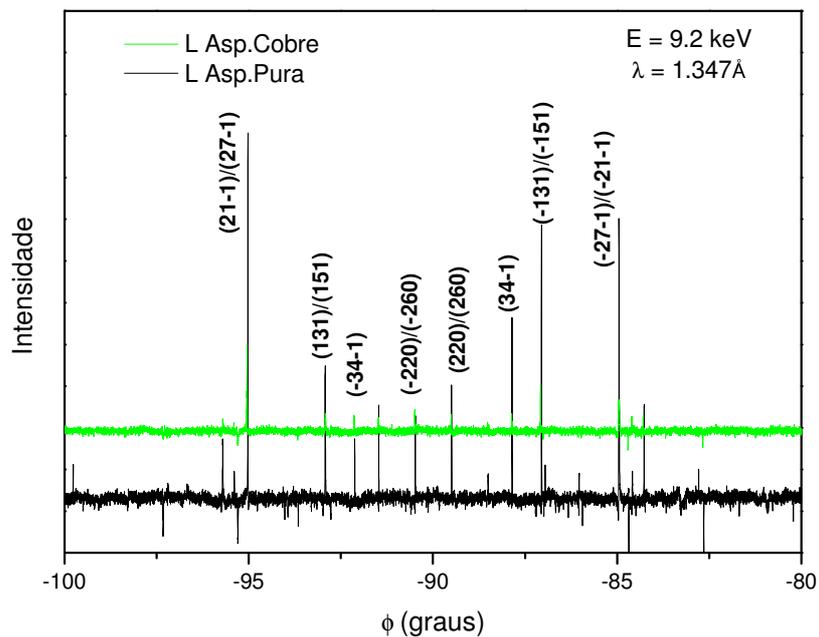


Figura 51: Diagrama Renninger em torno do Ângulo $\phi = -90^\circ$ para L Asp. Pura e Dopada com $E = 9.2$ keV.

No diagrama Renninger da figura 52 podemos ver as seguintes reflexões $(-14-2)$, $(-13-3)/(-15-3)$, $(-133)/(-153)$, $(-14-4)$, (-144) e (-142) . Podemos observar uma forte redução no pico associado a reflexão (-144) do cristal dopado, chegando a quase extinção como pode ser visto na figura 53, que apresenta um recorte da região próxima ao pico da reflexão (-144) .

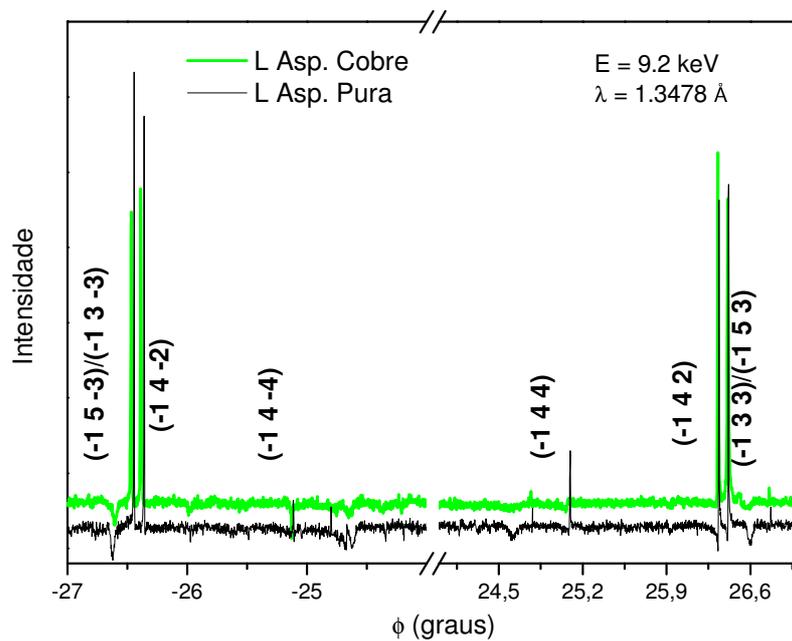


Figura 52: Diagrama Renninger em torno das Regiões $-27^\circ/27^\circ$ para L Asp. Pura e Dopada com $E = 9.2 \text{ keV}$.

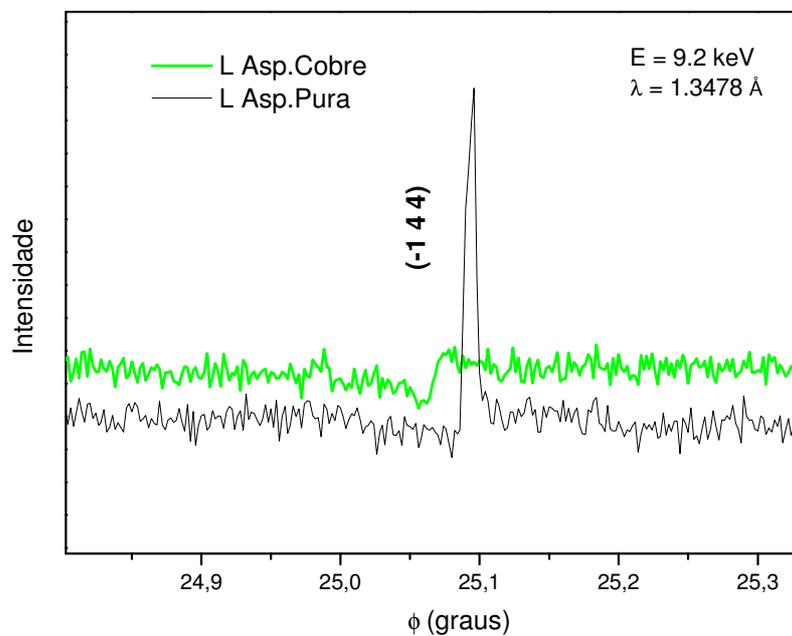


Figura 53: Diagrama Renninger em torno das Regiões $24,7^\circ/25,3^\circ$ para L Asp. Pura e Dopada com $E = 9.2 \text{ keV}$.

Em estudos anteriores [43] e [44] foi proposto a incorporação de forma intersticial dos íons dopantes de Ni^{+2} e Cu^{+2} na matriz cristalográfica do cristal de L Histidina Monohidratada. As alterações nas posições, perfil e intensidade dos picos secundários do cristal dopado com íons de Cu^{+2} , reportadas aqui em nosso trabalho podem ser explicadas pela incorporação dos íons de Cu^{+2} de forma intersticial na matriz cristalográficas dos cristais de L Asparagina.

4.3.3 Cálculo de Parâmetro de Rede para os Cristais de L Asparagina Pura e Dopada.

Os parâmetros de rede dos cristais de L Asparagina pura e dopada foram calculados a partir das medidas de difração múltipla, com o comprimento de onda da radiação igual a $\lambda = 1.3478 \text{ \AA}$ e energia $E = 9.2 \text{ keV}$. Fizemos as indexações dos picos de DM, de onde escolhemos três picos nas varreduras Renninger para cada cristal estudado. As reflexões usadas para os cálculos dos parâmetros de rede do cristal de L Asparagina pura e dopada foram **(1-1-1)**, **(23-4)** e **(24-5)**, usando os ângulos de entrada e saída a partir das medidas obtidas com o cristal de L Asparagina pura. A seguir temos os gráficos que mostram as duas regiões do diagrama Renninger, contendo os ângulos de entrada e saída para as reflexões secundárias **(1-1-1)**, **(23-4)** e **(24-5)**.

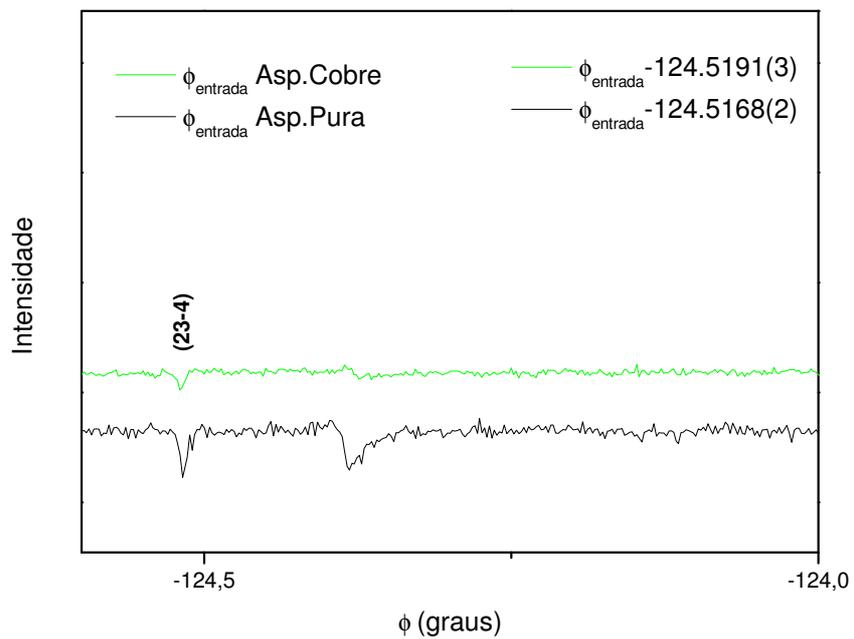


Figura 54: Ângulo de Entrada para Reflexão (23-4).

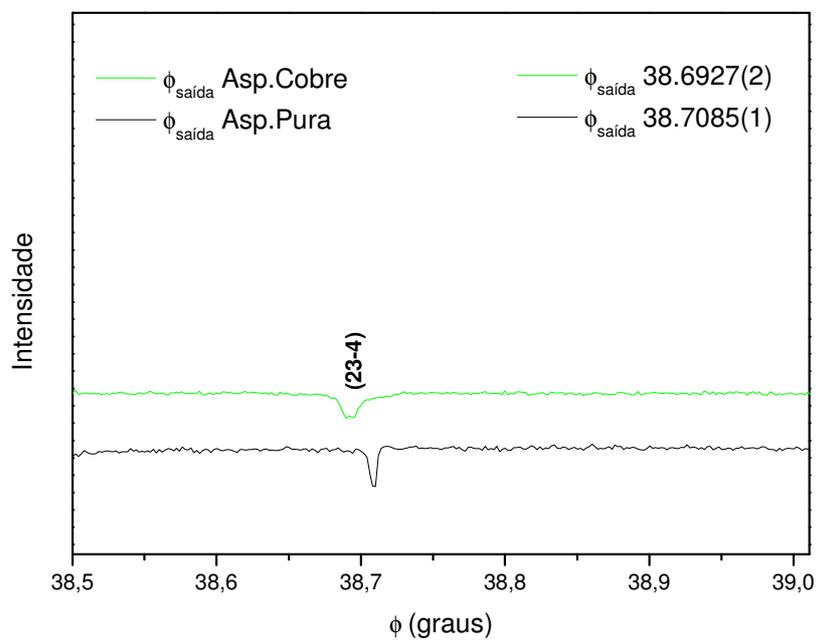


Figura 55: Ângulo de Saída para Reflexão (23-4).

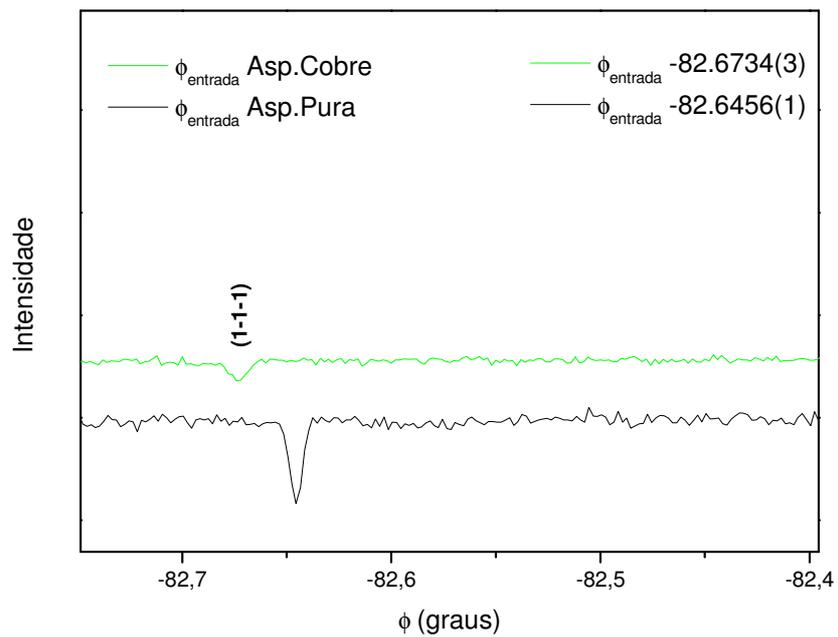


Figura 56: Ângulo de Entrada para Reflexão (1-1-1).

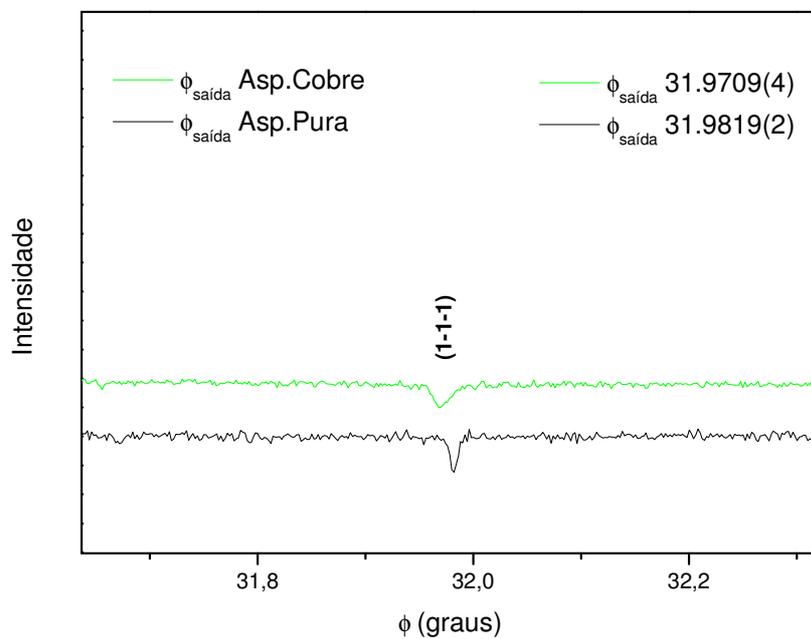


Figura 57: Ângulo de Saída para Reflexão (1-1-1).

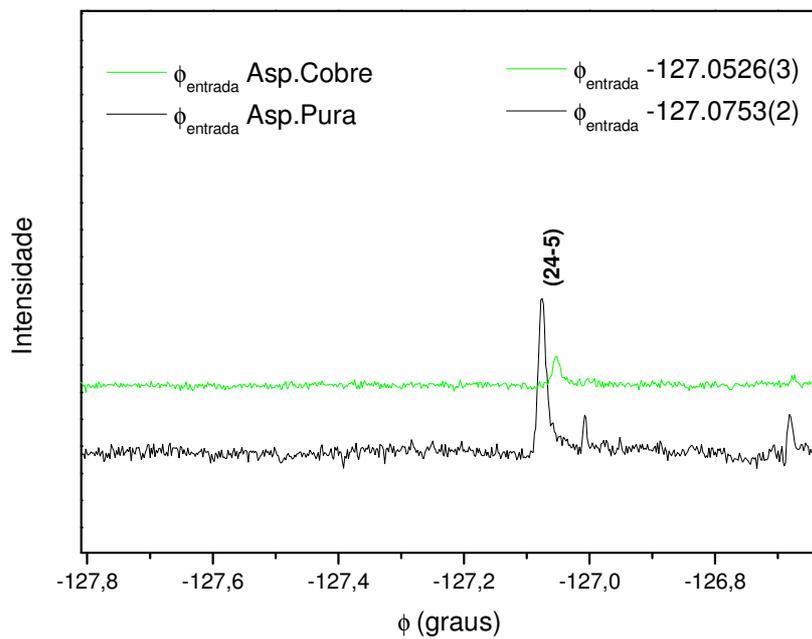


Figura 58: Ângulo de Entrada para Reflexão (24-5).

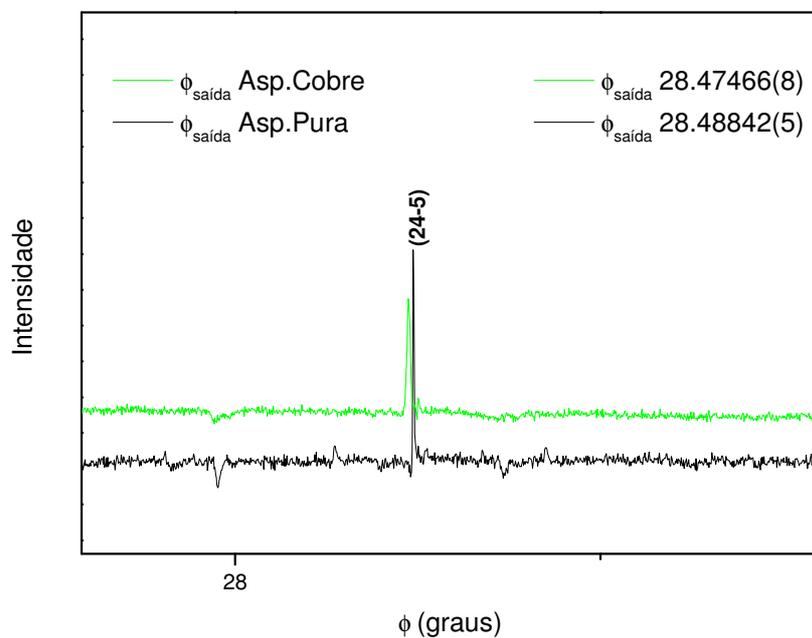


Figura 59: Ângulo de Saída para Reflexão (24-5).

Podemos notar que os íons de Cu^{+2} causam mudanças nos picos dos cristais dopados. Em alguns diagramas os picos no cristal de L Asparagina dopada tornam-se menos intensos e mais simétricos, sofrendo um leve deslocamento, quando comparados ao cristal de L Asparagina pura. Obtivemos os ângulos de entrada e saída através de um ajuste de curva nos picos secundários da L asparagina pura e dopada, como podemos ver abaixo na figura 60.

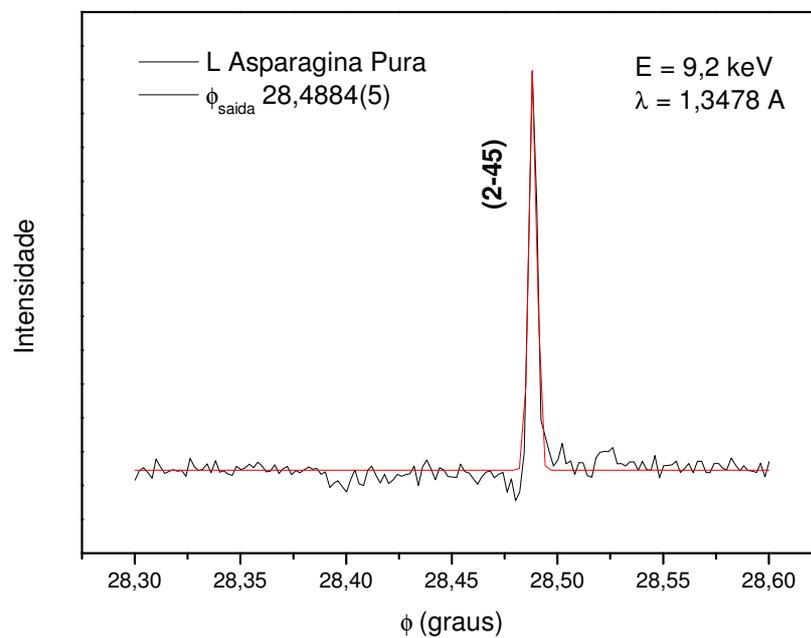


Figura 60: Diagrama Renninger mostrando o Ajuste de Curva para um dos Picos Secundários usados no Cálculo dos Parâmetros de Rede dos Cristais de L Asparagina Pura e Dopada.

Com os índices (hkl) que representam as reflexões secundárias e a reflexão primária (080), usamos a equação abaixo para calcular os parâmetros de rede:

$$\cos \beta = \lambda \frac{\frac{h^2}{a^2} + \frac{k}{b^2}(k - k_0) + \frac{l^2}{c^2}}{\left[\left(\frac{h}{a} \right)^2 + \left(\frac{l}{c} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \left[4 - \frac{\lambda^2 k^2}{b^2} \right]^{\frac{1}{2}}}. \quad (4.2)$$

A equação (4.2) é derivada da equação (2.22), substituindo os parâmetros de rede $\mathbf{a} \neq \mathbf{b} \neq \mathbf{c}$ e a primária ($\mathbf{h}_0 = \mathbf{0}$, $\mathbf{k}_0 = \mathbf{8}$, $\mathbf{l}_0 = \mathbf{0}$).

$$\cos \beta = \frac{1}{2} \frac{\frac{h}{a^2}(h-h_0) + \frac{k}{b^2}(k-k_0) + \frac{l}{c^2}(l-l_0)}{\left[\left[\left(\frac{h}{a} \right)^2 + \left(\frac{k}{b} \right)^2 + \left(\frac{l}{c} \right)^2 \right] - \frac{\left[\frac{hh_0}{a^2} + \frac{kk_0}{b^2} + \frac{ll_0}{c^2} \right]^2}{\left[\left(\frac{h_0}{a} \right)^2 + \left(\frac{k_0}{b} \right)^2 + \left(\frac{l_0}{c} \right)^2 \right]} \right]^{\frac{1}{2}} \left[\frac{1}{\lambda^2} - \frac{1}{4} \left(\frac{h_0^2}{a^2} + \frac{k_0^2}{b^2} + \frac{l_0^2}{c^2} \right) \right]^{\frac{1}{2}} \quad (2.22)$$

Resolvemos a equação (4.2), encontrando os valores dos parâmetros de rede dos cristais de L Asparagina pura e dopada para as medidas de difração múltipla com energia 9.2 keV. Verificamos um aumento no volume da célula unitária do cristal dopado de 0,012%. Na tabela 9 temos os valores dos parâmetros de rede obtidos para os cristais de LAM Pura e Dopada com Cu^{+2} .

Tabela 9: Valores Obtidos para os Parâmetros de Rede ($a \neq b \neq c$) dos Cristais de L Asparagina Pura e Dopada com Cu^{+2} para $E = 9.2$ keV.

| LAM | a (Å) | b (Å) | c (Å) |
|--------------------------------|----------|----------|-----------|
| LITERATURA[45] | 5.580(3) | 9.743(2) | 11.706(2) |
| PURA | 5.64(1) | 9.821(2) | 11.53(1) |
| DOPADA COM Cu^{+2} | 5.65(1) | 9.824(3) | 11.519(2) |

5 CONCLUSÕES

Realizamos um estudo sobre a influência da dopagem com íons de Mn^{+2} , Mg^{+2} na estrutura do cristal de sulfato de níquel hexahidratado e íons Cu^{+2} na estrutura do cristal de L asparagina monohidratada. Para a caracterização e análise das amostras puras e dopadas usamos as técnicas de difração de raios X de policristais e a difração múltipla de raios X, usando radiação síncrotron.

As medidas de difração de raios X de policristais mostraram que os cristais de sulfato de níquel dopados apresentam a mesma estrutura tetragonal e mesmo grupo espacial que o cristal puro.

Fizemos um refinamento usando o método de Rietveld de onde podemos obter os valores dos parâmetros de rede dos cristais puros e dopados com boa precisão. Foi observada uma pequena expansão no parâmetro c para os cristais dopados, aumentando o volume da célula unitária dos cristais de NSH:Mn e NSH:Mg.

As variações sofridas no tamanho e nos ângulos entre as ligações dos átomos dos cristais de NSH:Mn e NSH:Mg tornam os octaedros $[Ni(H_2O)_6]^{+2}$ presentes em suas estruturas menos distorcidos, ou seja, mais regulares. Portanto, podemos atribuir a maior estabilidade térmica dos cristais NSH:Mn e NSH:Mg a essa mudança sofrida em seus octaedros $[Ni(H_2O)_6]^{+2}$ aumentando a temperatura de desidratação destes cristais em relação ao cristal puro NSH.

Fizemos a indexação dos picos nos diagramas Renninger dos cristais dopados com alta precisão, usando o software Umweg. Para essa indexação usamos as posições atômicas obtidas no refinamento pelo método de Rietveld

das medidas de policristais. Essa indexação com precisão chama bastante atenção, uma vez que ocorreram fortes mudanças nas posições angulares de vários picos nos diagramas Renningers para os cristais dopados (NSH:Mn e NSH:Mg). Assim os resultados de difração múltipla confirmam e dão muito mais confiabilidade aos resultados de policristais apresentados nas tabelas 2, 3 e 4.

Nos diagramas Renninger para o cristal dopado com íons de Mn^{+2} com energia $E = 7.6$ keV observamos que os picos secundários apresentam maior intensidade e maior simetria com relação ao diagrama Renninger do cristal puro na mesma energia.

O diagrama Renninger com energia $E = 8.374$ keV para o cristal de NSH:Mn apresenta intensidades muito diferentes com relação ao diagrama Renninger do cristal puro, porém os picos apresentam maior simetria e deslocamento nas posições angulares.

A expansão da célula unitária, o aumento na largura e maior simetria dos picos secundários nos cristais de NSH:Mn indicam uma forte influência dos íons de Mn^{+2} na estrutura do NSH. Para o cristal de NSH:Mg não ocorreu grande aumento na largura dos picos secundários, vários picos continuaram assimétricos apresentando inversões nos seus perfis em algumas reflexões.

Com as medidas de difração múltipla também calculamos os valores dos parâmetros de rede para os cristais de sulfato de níquel hexahidratado puro e dopados e para os cristais de L asparagina monohidratada pura e dopada com boa precisão. Nos cristais de sulfato de níquel dopados com íons de Mg^{+2} e Mn^{+2} ocorreram aumentos nos parâmetros **a** = **b** e **c**, provocando expansões nos volumes das células unitárias desses cristais.

Calculamos as fases do tripleto de algumas reflexões e os valores encontrados estão de acordo com as inversões das assimetrias nos picos

secundários, observadas nos cristais puros e dopados. Assim, as mudanças nas fases dos fatores de estrutura são causadas pelas variações sofridas nas posições atômicas, devido à introdução dos íons dopantes nas estruturas dos cristais dopados.

Para o cristal de L Asparagina Monohidratada observamos nas medidas de difração múltipla, com energia $E = 8.7 \text{ keV}$ e $E = 9.2 \text{ keV}$, que o cristal dopado possui estrutura ortorrômbica e grupo espacial igual a do cristal puro. Nossas medidas são compatíveis com a presença de íons dopantes de Cu^{+2} na estrutura do cristal de L Asparagina de forma intersticial. Analisando as varreduras Renninger para energia 8.7 e 9.2 keV vemos algumas alterações sofridas nas intensidades, posições e perfil dos picos secundários nas seguintes reflexões (144), (-14-6), (-16-3)/(-12-3), (-13-5)/(-15-5), (-14-2), (-13-3)/(-15-3), (-133)/(-153), (-14-4),(-144)(-142) para o cristal dopado.

Calculamos os parâmetros de rede para os cristais de L Asparagina monohidratada. Os valores obtidos mostram uma pequena expansão nos parâmetro **a** e uma pequena redução nos parâmetros **c**, permanecendo o parâmetro **b** sem alteração. Essas alterações promoveram expansão no volume das células unitárias dos cristais dopados.

Neste trabalho, mais uma vez, a difração múltipla se confirmou como uma técnica versátil e precisa no estudo de monocristais contendo íons dopantes em suas estruturas. Ela se confirmou como uma técnica boa para o estudo de cristais de aminoácidos e também cristais de sulfatos. As técnicas de difração múltipla e difração de policristais de raios X podem ser aplicadas juntas (de forma a se complementarem), nos estudos das estruturas de cristais dopados.

REFERÊNCIAS

- [1] Y. He et al., *Journal of Crystal Growth* 233, 809 (2001).
- [2] V. L. Manomenova et al., *Crystallography Reports* 50, 944 (2005).
- [3] X. Zhuang et al., *Cryst. Res. Technol.* 41, 10 (2006).
- [4] Y. He et al., *Journal of Crystal Growth* 233, 809 (2001).
- [5] G. Su et al., *Journal of Crystal Growth* 243, 238 (2002).
- [6] S. L. Chang, *Multiple Diffraction of X-Rays in Crystals*, Springer-Verlag, (1984).
- [7] C. Chesman, *Física Moderna: Experimental e Aplicada*, Livraria da Física, São Paulo (2004).
- [8] B. D. Cullity, *Elements of X-Ray Diffraction*, Prentice Hall, Brasil (2001).
- [9] G. G. Gomes Junior, *Refinamento de Rietveld Aplicado a Cerâmicas Supercondutoras de Alta Temperatura Crítica do Sistema bi-ca-sr-cu-pb-o*. COPPE/UFRJ (2009).
- [10] E. J. L. Gomes, *Estudo de Propriedades Estruturais e de Piezeletricidade nos cristais de ADP e KDP puros e dopados com íons Ni^{+2} e Mn^{+3} com DMRX utilizando Radiação Síncrotron*. UFPA/Programa de Pós-Graduação em Física (2010).
- [11] R. J. R. Tilley, *Crystals and Crystal Structures*, John Wiley & Sons Ltda (2006).
- [12] J. de Souza Junior, *Determinação da Estrutura Cristalina e Molecular de uma Flavona*. Universidade de São Paulo, Escola de Engenharia de São Carlos (1996).
- [13] Q. Shen, *Phys. Rev. B* 59, (1999).
- [14] Q. Shen, J. Wang, *Acta Cryst. D* 59, 809 (2003).
- [15] Q. Shen et al., *Rev. Sci. Instrum.* 73, 1646 (2002).
- [16] S. L. Morelhão et al., *J. Appl. Cryst.* 44, 93 (2011).
- [17] *International Tables for Crystallography C, Mathematical, Physical and Chemical Tables*, Disponível URL <http://www.iucr.org/>, acesso em Novembro de 2010.

- [18] S. L. Morelhão. *Acta Cryst. A* 59, 470 (2003).
- [19] L. V. Azároff, *Elements of X-Ray Crystallography*. McGraw-Hill Book Company, (1968).
- [20] A. de O. Girão Maia, *Sinterização de Nanopartículas de NiO por Gelatina Comestível*, Universidade Federal do Ceará, Pós-Graduação em Física (2005).
- [21] P. Delatorre e W. F. de Azevedo Junior, *Rev. Bras. Ensino Fís.* 23, (2001).
- [22] M. E. Alves et al., *Aspectos Teóricos e Perspectivas da Aplicação do Método de Rietveld à Quantificação Mineralógica de Solos*. São Carlos: Embrapa Instrumentação Agropecuária (2005).
- [23] Associação Brasileira de Tecnologia de Luz Síncrotron, Plano Diretor da ABTLuS (2010).
- [24] Laboratório Nacional Luz Síncrotron, Disponível URL: www.lnls.br, acesso em Julho de 2011.
- [25] C. I. de Souza, *Estudo de Métodos de Crescimento e Desenvolvimento de Materiais*. Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Física “Gleb Wataghin” (2003).
- [26] L. Misoguti, *Estudos das Propriedades Óticas Lineares e Não-lineares de Cristais de L Alanina, Lreonina e L Lisina*. Universidade de São Paulo. Escola de Engenharia de São Carlos (1999).
- [27] I. C. V. B. Bastos, *Crescimento de Cristais de L-Asparagina Monohidratada Dopada com Metais de Transição e Propriedades Vibracionais a Altas Temperaturas*. Universidade Federal do Ceará, Departamento de Física (2006).
- [28] C. F. Gonçalves, *Novos Materiais: Síntese, Crescimento e Propriedades Físicas*. Universidade do Minho Escola de Ciências, Departamento de Física (2005).
- [29] S. Cunha, *Quím. Nova* 31, 906 (2008).
- [30] V. T. Motta, *Bioquímica*, Medbook, Rio de Janeiro (2011).
- [31] L. C. Nunes, *Métodos Quimiométricos Aplicados na Determinação Espectrofotométrica de Misturas de Aminácidos*, Universidade Federal de Viçosa, Programa de Pós-Graduação em Agroquímica (2007).
- [32] A. L. Lehninger, D.L. Nelson, M.M. Cox, *Princípios da Bioquímica*, Sarvier, São Paulo (2006).
- [33] J. M. A. de Almeida, *Determinação dos Coeficientes Piezelétricos do Cristal L Arginina Hidroclorídrica Monohidratada por Difração Múltipla de Raios*

X usando uma Fonte de Radiação Síncrotron, Universidade Federal do Ceará, Departamento de Física da (2003).

[34] D. F. Tsunoda, Abordagens Evolucionárias para a Descoberta de Padrões e Classificação de Proteínas, Centro Federal de Educação Tecnológica do Paraná, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica e Informática Industrial (2004).

[35] A. P. Kolaceke, Estudo por Difração de Raios X em Filmes Finos e Nanoobjetos Utilizando um Detector Bidimensional, Universidade do Estado de Santa Catarina (2010).

[36] L. B. Mccusker et al., J. Appl. Cryst. 32, 36 (1999).

[37] Laboratório de Difração de Raios X da Universidade Federal do Ceará Disponível URL <http://www.fisica.ufc.br/raiosx/download.html>, acesso em setembro de 2011.

[38] L. de A. Gobbo, Aplicação da Difração de Raios X e Método de Rietveld no Estudo do Cimento Portland, Universidade de São Paulo, Instituto de Geociências (2009).

[39] A. S. de Menezes, Difração Múltipla de Raios X no Estudo das Propriedades Estruturais da L Histidina Hidroclorídrica Monohidratada, Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Física “Gleb Wataghin” (2006).

[40] M. de N. G. Ferreira Júnior, Crescimento e Caracterização dos Cristais de Sulfato de Níquel Hexahidratado Dopados com íons $[\text{MnH}_2\text{O}]^{2+}$ e com Sulfato de Magnésio Heptahidratado, Universidade Federal do Pará, Programa de Pós-Graduação em Física (2011).

[41] S. L. Morelhão, S. Kycia, Phys. Rev. Lett. 89, (2002)

[42] Stadnicka K., Glazer A. M., Koralewski M., Acta Cryst. B 43, 319 (1987).

[43] C. M. R. Remédios et al., J. Phys: Cond. Matt. 20, 27 (2008).

[44] M. J. Colameri, J. Peisach, J. Am. Chem. Soc. 114, 5335 (1992).

[45] J. J. Verbist et al., Acta Cryst. B 28, 3006 (1972).