

Novos Materiais com Propriedades Ópticas



Sérgio Miguel Rosa Domingos

Departamento de Física

Universidade de Coimbra

Tese submetida para obtenção do grau de

Mestre em Engenharia Física (MSc)

2008

1. Júri: Dr^a. Manuela Ramos Silva

2. Júri: Dr. Francisco Gil

3. Júri: Dr. Francisco Fraga

Dia da defesa:

Assinatura do coordenador do curso:

Esta tese é dedicada à Família e Amigos, que lá estiveram nas melhores e nas piores alturas para ajudar a levantar a cabeça..

Agradecimentos

Um infinito obrigado à minha supervisora Dr^a Manuela Ramos Silva, pelo apoio e orientação prestados durante a realização deste projecto.

O meu mais sincero obrigado a todas as pessoas que me ajudaram nas mais diversas tarefas, tanto de carácter científico como pessoal, no decorrer de todo o período de investigação.

Gostava de agradecer em especial ao Nuno Martins, colega de laboratório e grande amigo, à Dr^a Ana Maria Matos Beja, pelos ensinamentos na arte dos cristais e ao Mestre Pedro Silva, pelas preciosas lições de Óptica não-linear.

Para acabar, um muito obrigado à Dr^a Rosário Soares, que me acompanhou nas experiências de difracção a altas temperaturas.

Conteúdo

Lista de Figuras	vii
Lista de Tabelas	ix
1 Introdução	1
1.1 Novos materiais com aplicações tecnológicas na ciência e na indústria . .	1
1.2 Plano da tese	3
2 Teoria Elementar de Difracção de Raios-X	5
2.1 Introdução	5
2.2 Geometria de Difracção	5
2.2.1 Lei de Bragg	5
2.3 Intensidade de difracção	6
2.3.1 Dispersão por um electrão	6
2.3.2 Dispersão por um átomo	7
2.3.3 Dispersão por uma célula unitária	7
2.4 Correção da intensidade dos feixes difractados	9
3 Propriedades Ópticas Não-Lineares	11
3.1 Introdução	11
3.2 Geração de Segundo Harmónico (SHG)	12
3.3 Simetria Cristalina	14
3.3.1 Simetria de Inversão: Influência na resposta não-linear de 2 ^a ordem	15
3.4 Phase Matching	16

CONTEÚDO

4	Síntese e Crescimento de Cristais	19
4.1	Síntese	19
4.2	Técnicas utilizadas no crescimento de cristais	22
5	Equipamento e Método Experimental	23
5.1	Difratómetro de cristal simples	23
5.1.1	Geometria Kappa	24
5.1.2	Detector Apex II CCD	25
5.1.3	Software	26
5.2	Preparação de amostras em cristal simples	27
5.3	Difratómetro de pó	28
5.3.1	Detector: Componentes	29
5.3.2	Detector: Princípio de funcionamento	29
5.3.3	Outros Módulos	30
5.3.4	Calibração e linearização do detector	30
5.3.4.1	Calibração	30
5.3.4.2	Linearização	31
5.4	Preparação de amostras em pó	31
5.5	Sistema de baixas temperaturas - Oxford Cryosystems	32
5.5.1	Sistema Cryostream Plus	32
5.5.2	Modo de Operação	32
5.5.3	Especificações Técnicas	33
5.5.4	Calibração em temperatura	33
5.6	Método de Kurtz-Perry	35
5.6.1	Introdução	35
5.6.2	Método experimental	36
5.6.3	Preparação das amostras	37
6	Solução e refinamento de estruturas cristalinas	39
6.1	Métodos Directos	40
6.1.1	Introdução	40
6.1.2	Relações matemáticas utilizadas	42
6.1.3	Invariantes e semi-invariantes estruturais	43
6.1.4	Determinação de estruturas pelos Métodos Directos	45

6.2	Método de Rietveld	45
6.2.1	Introdução	45
6.2.2	Modelo Matemático de Refinamento	46
6.2.3	Estratégia de Refinamento	53
6.2.4	Critérios de avaliação do refinamento	53
6.2.5	Problemas inerentes ao método de Rietveld	55
7	Colaboração com a Indústria	57
7.1	Introdução	57
7.2	Descrição do Projecto e Objectivos	57
7.3	Resultados e Conclusões	58
7.3.1	Luminova vs Concorrência	58
7.3.2	RAS: $CaS : Eu^{2+} \cdot Tm^{3+}$	62
7.3.2.1	Amostras do Grupo 1 - RAS	64
7.3.2.2	Amostras do Grupo 2 - RAS	65
7.3.2.3	Amostras do Grupo 3 - RAS	65
7.3.2.4	Amostras do Grupo 4 - RAS	65
8	Resultados Experimentais	69
8.1	Difenilacetato/Hidróxido de Potássio $C_{28}H_{23}K_2O_{4.5}$ K DFA	70
8.1.1	Metodologia Experimental	70
8.1.2	Análise Estrutural	70
8.1.3	Estudos a altas temperaturas K DFA	73
8.1.4	Conclusões	76
8.2	Ácido Difenilacético DFA	76
8.2.1	Metodologia Experimental	76
8.2.2	Análise Estrutural	77
8.2.3	Conclusões	79
8.3	N,N',N''-Triphenylguanidinium 5-nitro-2,4-dioxo-1,2,3,4-tetrahydropyrimidin- 1-ide	80
8.3.1	Metodologia Experimental	80
8.3.2	Análise Estrutural	81
8.3.3	Conclusões	83
8.4	5-Nitrouracil monohidratado	84

CONTEÚDO

8.4.1	Metodologia Experimental	84
8.4.2	Análise Estrutural	84
8.4.3	Conclusões	85
8.5	L-Histidinium 5-Nitrouracilate	87
8.5.1	Metodologia Experimental	87
8.5.2	Análise Estrutural	88
8.5.3	Teste de Kurtz-Perry	94
8.5.4	Conclusões	94
9	Conclusões e Trabalho Futuro	97
	Referências	99
10	Anexos	103

Lista de Figuras

2.1	Lei de Bragg	6
3.1	(a) Geometria da geração de 2º harmónico. (b) Diagrama dos níveis de energia descrevendo a geração de 2º harmónico	13
4.1	Aparato experimental para crescimento de cristais em ambiente controlado	22
5.1	Difractómetro Bruker-Nonius Kappa Apex II CCD Mo Radiation	24
5.2	Goniómetro com geometria Kappa	25
5.3	Detector Apex II CCD (www.bruker.com)	26
5.4	Frame de um padrão de difracção por raios-X	27
5.5	Montagem de um monocristal	28
5.6	Difractómetro de Pó - INEL 120	29
5.7	Montagem de amostras de pó em capilares de vidro	32
5.8	Esquematização do sistema Cryostream. www.oxfordcryosystems.co.uk .	33
5.9	Difractogramas de pó de Hexametilbenzeno a 80K e a 100K	34
5.10	Difractogramas de pó de Hexametilbenzeno a 105K e a 108K	34
5.11	Difractogramas de pó de Hexametilbenzeno a 111K e a 114K	35
5.12	Difractogramas de pó de Hexametilbenzeno a 117K e a 120K	35
5.13	Configuração do aparato utilizado no estudo de geração de segundo harmónico	36
7.1	Difractograma do composto Luminova após 20 horas de recolha	59
7.2	Difractograma do composto da concorrência após 20 horas de recolha . .	60
7.3	Arranjo estrutural do $SrAl_2O_4$ na classe monoclínica	61
7.4	Arranjo estrutural do $SrAl_2O_4$ na classe hexagonal	62

LISTA DE FIGURAS

7.5	Diffractograma de pó simulado do $SrAl_2O_4$ na classe monoclinica	63
7.6	Diffractograma de pó simulado do $SrAl_2O_4$ na classe hexagonal	63
7.7	RAS - Grupo 1	64
7.8	RAS A0707-5	65
7.9	RAS - Grupo 3	66
7.10	RAS - Grupo 4	67
8.1	KDFA	72
8.2	Fragmento desordenado de DFA	73
8.3	KDFA a 30° C e a 50° C. Recolhas efectuadas num difractómetro de pó com geometria de transmissão. Duração das recolhas 20 minutos.	74
8.4	KDFA a 100°C e 150°C. Recolhas efectuadas num difractómetro de pó com geometria de transmissão. Duração das recolhas 20 minutos.	74
8.5	(a) Simulação do KDFA a partir do modelo estrutural. (b) Recolha de 20 minutos a 200° C	75
8.6	Representações gráficas do DFA	77
8.7	Empacotamento e ligações de hidrogénio e interações $C - H \cdots \pi$ do DFA	79
8.8	Representações gráficas do TPG + 5NU	83
8.9	Representações gráficas do polimorfo 5NU monohidratado	85
8.10	Diagrama ORTEP do L-histidinium 5-nitrouacilate. Os elipsóides representam 50% de probabilidade.	88
8.11	Empacotamento da célula unitária do L-histidinium 5-nitrouacilate	89
8.12	Estrutura Herringbone dos cromóforos aniónicos de 5NU ao longo do eixo c	89
8.13	Diffractograma de pó do composto L-histidinium 5-nitrouacilate após 10 horas de recolha.	91
8.14	Resultado final do refinamento de Rietveld para o L-Histidinium 5-Nitrouacilate	92

Lista de Tabelas

4.1	Sínteses realizadas com 5-Nitrouracil e vários aminoácidos fundamentais	20
4.2	Sínteses realizadas com Ácido Difenilacético	20
4.3	Sínteses realizadas com Ácido Benzenotetracarboxílico (1)	21
4.4	Outras sínteses realizadas	21
4.5	Sínteses realizadas com Ácido Iódico	21
5.1	Especificações técnicas do detector Apex II	26
5.2	Alguns parâmetros a definir numa estratégia de recolha	27
5.3	Especificações técnicas do modelo Cryostream Plus	33
6.1	Funções perfil dos máximos de difracção	51
7.1	Grupos de amostras da série RAS	64
8.1	Dados cristalográficos e do refinamento estrutural do KDFA	71
8.2	Dados cristalográficos e do refinamento estrutural do DFA	78
8.3	Dados cristalográficos e do refinamento estrutural do TPG^+5NU^-	82
8.4	Dados cristalográficos e do refinamento estrutural do polimorfo de 5NU monohidratado	86
8.5	Dados cristalográficos e do refinamento estrutural do L-Histidinium 5- Nitrouracilate	90
8.6	Parâmetros do refinamento de Rietveld para o L-histidinium 5-nitrouracilate	96

GLOSSARY

1

Introdução

1.1 Novos materiais com aplicações tecnológicas na ciência e na indústria

Os materiais tornaram-se essenciais na presente sociedade tecnológica em que vivemos. Semicondutores na indústria electrónica, zeolites que funcionam como catalisadores na indústria petroquímica, magnetes moleculares que estão na vanguarda no que toca ao armazenamento de informação em agregados metálicos, materiais ópticos que possuem enorme potencial na área das telecomunicações, computação óptica e armazenamento e processamento de informação, até à possibilidade futura de termos supercondutores de elevada temperatura crítica, que podem revolucionar toda a engenharia eléctrica que conhecemos nos dias de hoje.

Para compreender as propriedades destes materiais e para melhorar o seu desempenho, é necessário conhecer a sua estrutura atómica/molecular. Este processo é governado pelas técnicas de difracção que tanto utilizam neutrões provenientes de reactores nucleares e aceleradores de partículas, como raios-x gerados em sincrotrões e tubos de raios-x.

Com uma perspectiva futura aliciante no mundo das novas tecnologias, um engenheiro físico pode encontrar nesta área um caminho a seguir na investigação de novos materiais moleculares e estudar as suas propriedades físicas, contribuindo para a ciência que nos permite todos os dias chegar mais longe na compreensão do mundo em que vivemos, contribuindo para o desenvolvimento e futuro da tecnologia.

1. INTRODUÇÃO

Materiais orgânicos com propriedades ópticas não-lineares revelaram-se de enorme interesse para cientistas na área da física, química e ciência dos materiais. A performance destes materiais orgânicos no que diz respeito à resposta óptica não-linear mostrou ser superior aos respectivos inorgânicos. Estes materiais oferecem várias vantagens quando comparadas com os inorgânicos convencionais. Entre elas temos:

- Não-linearidades ópticas elevadas;
- Melhores tempos de resposta;
- Fácil modificação das propriedades moléculares através de métodos de síntese precisos;
- Elevados limiares de dano óptico.

Embora reconhecida a sua superioridade, a transferência destes materiais cristalinos para dispositivos tecnológicos, e por consequência, produtos de mercado, não é trivial. Condições fundamentais como a não-centrossimetria dos cristais, o empacotamento dos cromóforos que constituem o arranjo estrutural no sólido cristalino, perdas ópticas, tanto por absorção como por dispersão, têm que ser consideradas. Não esquecendo também a estabilidade ambiental e fotoquímica, imprescindível para cumprir normas de segurança e funcionalidade prática.

É por estas e muitas outras razões, que os materiais moleculares com propriedades ópticas, são hoje objecto de estudo da comunidade científica. O objectivo de obter armas tecnológicas multifuncionais com aplicações industriais possui grande impacto na economia mundial, com grandes orçamentos dedicados a esta área da investigação. A procura de novos materiais no domínio da óptica não linear, que podem gerar elevadas respostas ópticas de geração de segundo harmónico proveniente de luz azul/violeta de lasers, é incessante. Luz coerente azul e verde é importante para aplicações em displays, impressão em alta resolução e processamento de sinais.

Ainda no campo da óptica encontram-se os materiais denominados "Glow in the dark", que são materiais fosforescentes que brilham no escuro e que são utilizados em indicações luminosas e sinais de trânsito que todos os dias nos facilitam a vida. A produção industrial deste tipo de materiais é uma realidade e a optimização dos seus atributos torna-se importantíssima na conquista do mercado.

1.2 Plano da tese

De seguida, irei esboçar o alinhamento desta dissertação e resumidamente ilustrar o conteúdo de cada capítulo que a constitui.

No segundo capítulo podemos encontrar uma descrição sucinta sobre a teoria elementar de Difracção de Raios-X, que foi a técnica mãe utilizada durante todo o projecto.

Posteriormente encontram-se alguns conceitos fundamentais sobre propriedades ópticas dos sólidos, que são o objectivo primordial desta tese. Toda a descrição está focalizada nas não linearidades ópticas de segunda ordem, associadas ao efeito de geração de segundo harmónico.

No quarto capítulo está descrito todo o processo de síntese e crescimento de cristais realizado durante o trabalho. Encontram-se listadas todas as sínteses realizadas. No entanto, os casos de sucesso serão mais á frente descritos detalhadamente.

De seguida temos um capítulo em que se procede a uma descrição de todo o equipamento experimental utilizado para as diferentes experiências realizadas, tal como o método de operação e obtenção de resultados.

No capítulo seis será dissecada toda a base matemática de resolução de estruturas cristalinas com dados de difracção de raios-X, recorrendo a softwares de refinamento estrutural.

Como algo a realçar, está o capítulo sete, em que são apresentados alguns resultados que derivaram de um trabalho de colaboração com uma empresa que desenvolve materiais com propriedades de fluorescência/fosforescência. Serão frisados os objectivos da colaboração e apresentados alguns resultados obtidos.

No capítulo oito, serão apresentados todos os resultados obtidos no âmbito do estudo de materiais com propriedades ópticas não-lineares e respectiva análise estrutural e de actividade óptica.

Para finalizar, serão feitas algumas considerações finais e propostas de trabalho futuro.

Este trabalho de Mestrado originou algumas publicações em revistas internacionais da especialidade e comunicações em congressos nacionais e internacionais, sob a forma de *posters* e *talks*.

1. INTRODUÇÃO

Artigos publicados em revistas da especialidade

1. A ladder type structure: Rubidium Diphenylacetate Diphenylacetic Acid (Journal of Chemical Crystallography) (1)
2. Propeller-like Conformation of Diphenylacetic Acid (Journal of Chemical Crystallography) (2)
3. N,N',N''-Triphenylguanidinium 5-nitro-2,4-dioxo-1,2,3,4-tetrahydropyrimidin-1-ide (Acta Crystallographica E) (3)
4. A New Polymorph of 5-Nitrouracil monohydrate (Acta Crystallographica E) (4)

Artigos para serem submetidos em revistas da especialidade

1. Crystal structure and nonlinear optical properties of an efficient SHG material: L- histidinium 5-nitrouracilate (Journal of Solid State Chemistry)

Artigos publicados em revistas da especialidade fora do objecto de estudo da tese

1. Pyromellitic acid-sarcosine (1/2) (Acta Crystallographica E) (5)

Posters apresentados em conferências

1. An Helical Conformation in a Diphenylacetic Salt (Aveiro, Portugal)
2. Triphenylguanidinium benzoate: Crystal Structure and DFT calculations (ECMM, Marrakech, Marrocos)
3. Nonlinear Optical Materials: Crystal Engineering (ENEF, Lisboa, Portugal)
4. A New Nonlinear Optical Material: L-Histidinium 5-Nitrouracilate (MOLMAT, Toulouse, França)

Comunicações orais em conferências

1. Rietveld Refinement of Powder Diffraction Data: New Optical Materials with Technological Applications (ICPS07, Londres, Reino Unido)

2

Teoria Elementar de Difracção de Raios-X

2.1 Introdução

Raios-X são ondas electromagnéticas cujos comprimentos de onda estão na ordem dos angstroms ($\sim 1 \text{ \AA}$). Mesmo com esta gama de comprimentos de onda, possuem as mesmas propriedades físicas de outras ondas EM tais como as ópticas. Este comprimento de onda confere-lhes grande poder no estudo de estruturas cristalinas pelo facto deste ser comparável às distâncias interatómicas em sólidos cristalinos. Assim, é possível determinar o arranjo estrutural das moléculas numa enorme variedade de materiais.

2.2 Geometria de Difracção

2.2.1 Lei de Bragg

Uma onda Raio-X reflectida da superfície de uma substância, efectuou um percurso mais curto do que uma onda que é reflectida por um plano de átomos dentro do cristal. O Raio-X penetra até ao plano interno, e ao ser reflectido percorre a mesma distância antes de atingir novamente a superfície. A distância percorrida depende da separação entre os planos e do ângulo de entrada da onda no material. Para esta onda estar em fase com a onda reflectida na superfície, precisa de ter percorrido um número inteiro n de comprimentos de onda enquanto dentro do cristal.

2. TEORIA ELEMENTAR DE DIFRACÇÃO DE RAIOS-X

Bragg expressou esta necessidade numa equação conhecida como Lei de Bragg:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (2.1)$$

Quando n é um número inteiro, as ondas reflectidas de diferentes planos estão em fase umas com as outras e produzem interferência construtiva, contribuindo para o padrão de difracção. As ondas que não estão em fase interferem destrutivamente, não contribuindo para o padrão de difracção.

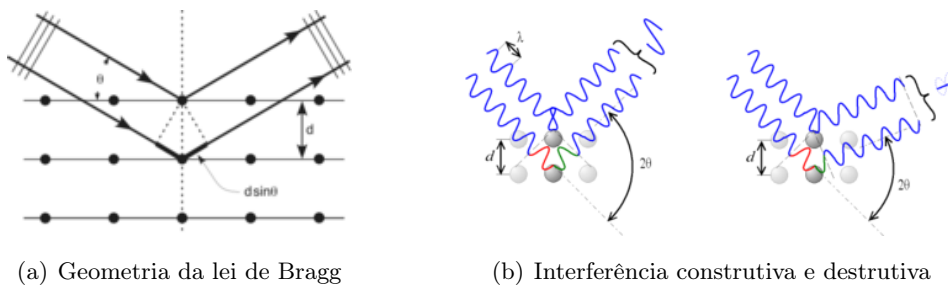


Figura 2.1: Lei de Bragg

2.3 Intensidade de difracção

2.3.1 Dispersão por um electrão

O processo de dispersão do feixe de Raios-X ao interferir com os electrões confere ao feixe um certo grau de polarização. Assim, num dado ponto, a intensidade da onda dispersa por um electrão varia com o ângulo 2θ entre o feixe incidente e o feixe disperso. A equação de Thomson descreve este efeito:

$$I_e = I_0 \left(\frac{e^4}{m^2 c^4 r^2} \right) \left(\frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \right) \quad (2.2)$$

onde:

- I_0 - Intensidade do feixe incidente
- e - Carga do electrão
- m - Massa do electrão
- c - Velocidade da luz no vácuo

- r - Distância entre o electrão e o ponto considerado

A quantidade expressa por $\frac{(1+\cos^2 2\theta)}{2}$ denomina-se factor de polarização.

2.3.2 Dispersão por um átomo

Um átomo rodeado por electrões adquire aceleração quando sujeito á acção do campo eléctrico associado ao feixe incidente. Tal como uma carga com aceleração emite radiação, os electrões atómicos assim o fazem quando na presença de um feixe. Os electrões absorvem energia do feixe e dispersam essa energia em todas as direcções. O facto dos electrões não estarem isolados mas sim pertencerem a uma nuvem electrónica, implica considerarmos a dispersão do átomo como um todo, bem como as diferenças de fase entre os raios dispersos em diferentes regiões da nuvem electrónica.

Introduz-se o factor atómico de difracção, f_a , que traduz o poder dispersivo de um átomo e se define como a razão entre a amplitude dispersa por um átomo e a dispersa por um electrão situado no centro do átomo. Seja:

$$f_a = \int_V \rho(\vec{r}) e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} dV \quad (2.3)$$

onde $\rho(\vec{r})$ é a densidade electrónica do átomo. Assim, $\rho(\vec{r})dV$ dá-nos a probabilidade de encontrar um electrão no elemento de volume dV , cujo vector posicional em relação á origem do átomo é \vec{r} ; \vec{k} é o vector difracção e define-se por:

$$\vec{k} = \vec{k}_f - \vec{k}_i \Leftrightarrow \vec{k} = \frac{2\pi}{\lambda} (\hat{s}_f - \hat{s}_i) \quad (2.4)$$

onde λ é o comprimento de onda da radiação utilizada; \vec{k}_f e \vec{k}_i são, respectivamente, os vectores de onda da radiação dispersa e incidente; \hat{s}_f e \hat{s}_i são vectores unitários e definem as direcções e sentidos dos feixes disperso e incidente.

2.3.3 Dispersão por uma célula unitária

A dispersão por um átomo depende da distribuição dos electrões, ao invés que a dispersão por uma célula unitária, depende da maneira como estão distribuídos os átomos no seu interior.

Todos os átomos numa célula unitária vão dispersar a radiação incidente com diferenças de fase que dependem das posições na célula unitária, sendo que o poder de dispersão de cada átomo é dado pelo seu factor atómico de difracção.

2. TEORIA ELEMENTAR DE DIFRACÇÃO DE RAIOS-X

O poder dispersivo da célula unitária é expresso pelo factor de estrutura. O factor de estrutura, $F(\vec{k})$, é por sua vez, a razão entre o poder de dispersão da célula unitária e o poder de dispersão de um electrão colocado na origem da célula unitária, segundo a orientação \vec{k} :

$$F(\vec{k}) = \sum_j f_j(\vec{k}) \exp i\vec{k} \cdot \vec{r}_j \quad (2.5)$$

Onde o somatório é feito para todos os átomos da célula unitária, f_j é o factor atómico de difracção do átomo j e \vec{k} é o vector difracção definido anteriormente.

Podemos agora escrever o factor de estrutura de outra forma:

$$F(hkl) = A(hkl) + iB(hkl) \quad (2.6)$$

onde:

$$A(hkl) = \sum_j f_j(hkl) \cos 2\pi(hx_j + ky_j + zl_j) \quad (2.7)$$

$$B(hkl) = \sum_j f_j(hkl) \sin 2\pi(hx_j + ky_j + zl_j) \quad (2.8)$$

Define-se uma fase $tg\Phi_{hkl}$ associada a cada factor de estrutura:

$$tg\Phi_{hkl} = \frac{B(hkl)}{A(hkl)} \quad (2.9)$$

E reescreve-se o factor de estrutura da seguinte forma:

$$F(hkl) = |F(hkl)| \exp i\Phi_{hkl} \quad (2.10)$$

Vejamos agora a função da densidade electrónica de um cristal, que pode ser desenvolvida em série de Fourier da seguinte forma:

$$\rho(hkl) = \frac{1}{V} \sum_{h=-\infty}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{l=-\infty}^{\infty} F(hkl) \exp -2\pi(hx + ky + lz) \quad (2.11)$$

onde x, y e z são coordenadas fraccionárias de um ponto da célula unitária com volume V .

A partir dos máximos de densidade electrónica, localizam-se as posições atómicas. Assim, ao conhecermos os factores de estrutura, conseguimos determinar a estrutura dos cristais.

2.4 Correção da intensidade dos feixes difractados

Todas as noções introduzidas anteriormente, só serão uma representação fidedigna da realidade, se os valores de intensidade forem corrigidos de acordo com as condições experimentais, de modo a serem obtidos os factores de estrutura correctos. As principais correcções às intensidades integradas encontram-se listadas de seguida. Todas estas correcções são válidas para experiências de difracção por monocristal e, em certos casos, para difracção de pó.

- Factor de Lorentz
- Correção de polarização
- Factor de multiplicidade
- Factor de absorção
- Extinção
- Factores de temperatura
- Dispersão anómala

2. TEORIA ELEMENTAR DE DIFRACÇÃO DE RAIOS-X

3

Propriedades Ópticas Não-Lineares

3.1 Introdução

Dá-se o nome de óptica não-linear ao estudo dos fenómenos que ocorrem devido a modificações nas propriedades ópticas de um material na presença de luz. Tipicamente, apenas a luz laser é suficientemente intensa para modificar as propriedades ópticas do sistema de um material. O início da óptica não-linear como um domínio de pesquisa, teve origem aquando da descoberta do efeito de geração de segundo harmónico por Franken *et al.* (1961) pouco tempo após a demonstração do primeiro laser por Maiman em 1960. Os fenómenos de óptica não-linear, são assim denominados, porque ocorrem quando a resposta de um material na presença de um campo eléctrico aplicado, se dá de uma forma não-linear em relação á magnitude do campo. Fazendo referência ao efeito de geração de segundo harmónico (SHG), fenómeno óptico sobre o qual se debruçou este projecto, este ocorre como consequência da contribuição da resposta atómica que faz escala quadraticamente com o campo electro-óptico aplicado. Consequentemente, a intensidade da luz gerada na frequência de segundo harmónico tende a aumentar com o quadrado da intensidade da luz laser aplicada. (6)

Para descrever mais precisamente o que significa uma não-linearidade óptica, consideremos a dependência do momento dipolar por unidade de volume, ou seja, a Polarização $\tilde{P}(t)$ de um material, com a magnitude de um campo electro-óptico aplicado, $\tilde{E}(t)$. No campo da óptica linear, a polarização induzida depende linearmente do campo aplicado e pode ser descrita pela seguinte relação:

$$\tilde{P}(t) = \epsilon_0 \chi^{(1)} \tilde{E}(t) \quad (3.1)$$

3. PROPRIEDADES ÓPTICAS NÃO-LINEARES

onde a constante de proporcionalidade $\chi^{(1)}$ é a susceptibilidade linear, e ϵ_0 é a permissividade no vácuo. Em óptica não-linear, a resposta óptica pode ser descrita generalizando a equação (2.1) exprimindo a polarização $\tilde{P}(t)$ como uma série de potências do campo aplicado $\tilde{E}(t)$ da seguinte forma:

$$\tilde{P}(t) = \epsilon_0[\chi^{(1)}\tilde{E}(t) + \chi^{(2)}\tilde{E}^2(t) + \chi^{(3)}\tilde{E}^3(t) + \dots] \quad (3.2)$$

$$\equiv \tilde{P}^{(1)}(t) + \tilde{P}^{(2)}(t) + \tilde{P}^{(3)}(t) + \dots \quad (3.3)$$

As quantidades $\chi^{(2)}$ e $\chi^{(3)}$ são conhecidas como susceptibilidades ópticas não-lineares de segunda e terceira ordem respectivamente. Por razões de clareza, as quantidades $\tilde{P}(t)$ e $\tilde{E}(t)$ estão apresentados como campos escalares. Na realidade, estes têm que ser tratados tendo em conta a sua natureza vectorial. Numa definição mais formal, em que estão presentes os efeitos de perda e dispersão, teremos o caso mais geral, em que a susceptibilidade é uma quantidade complexa, relacionando as amplitudes complexas do campo electro-óptico com a polarização. Assim, as susceptibilidades não-lineares dependem das frequências dos campos aplicados. A polarização não-linear é expressa então da seguinte forma:

$$\tilde{\vec{P}}(\vec{r}, t) = \sum_n \vec{P}(\omega_n) e^{-i\omega_n t} \quad (3.4)$$

e as susceptibilidades $\chi^{(1)}, \chi^{(2)}, \dots, \chi^{(n)}$ tornam-se tensores de duas, três, $n + 1$ dimensões respectivamente. A partir deste ponto, os campos serão sempre expressos sob a forma de escalares para facilitar a compreensão.

É de notar que $\tilde{P}^{(2)}(t) = \epsilon_0 \chi^{(2)} \tilde{E}^{(2)}(t)$ toma a designação de polarização não-linear de segunda ordem e $\tilde{P}^{(3)}(t) = \epsilon_0 \chi^{(3)} \tilde{E}^{(3)}(t)$ de polarização não-linear de terceira ordem.

Como objectivo de interesse para esta tese, apenas a polarização não-linear de segunda ordem será tratada em mais detalhe, por estar directamente envolvida no fenómeno de geração de segundo harmónico, como será descrito em secções seguintes.

3.2 Geração de Segundo Harmónico (SHG)

Consideremos um feixe laser cujo campo eléctrico pode ser representado por:

$$\tilde{E}(t) = E e^{-i\omega t} + c \quad (3.5)$$

3.2 Geração de Segundo Harmónico (SHG)

que se faz incidir num cristal cuja susceptibilidade de segunda ordem, $\chi^{(2)}$ é diferente de zero. A polarização não-linear criada no cristal vem dada de acordo com a expressão:

$$\tilde{P}^{(2)}(t) = \epsilon_0 \chi^{(2)} \tilde{E}^{(2)}(t) \quad (3.6)$$

ou mais explicitamente, para o campo gerado pelo laser:

$$\tilde{P}^{(2)}(t) = 2\epsilon_0 \chi^{(2)} EE^* + (\epsilon_0 \chi^{(2)} E^2 e^{-i2\omega t} + c) \quad (3.7)$$

Analisando a equação (3.7) podemos ver que a polarização de segunda ordem é constituída por dois termos, o primeiro independente da frequência, e o segundo, que tem uma contribuição com uma frequência 2ω .

Na figura (3.1) encontra-se esquematizado o processo de geração de segundo harmónico.

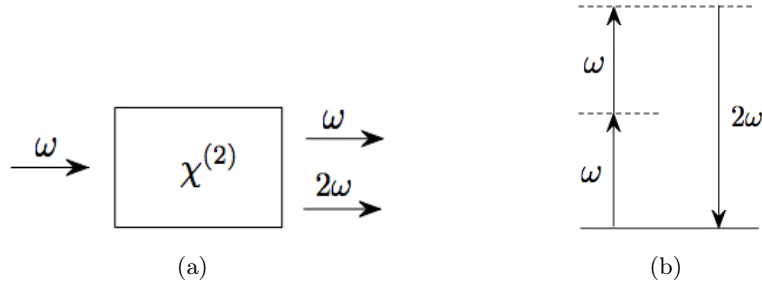


Figura 3.1: (a) Geometria da geração de 2º harmónico. (b) Diagrama dos níveis de energia descrevendo a geração de 2º harmónico

A polarização possui um papel tão importante na descrição de fenómenos ópticos não-lineares devido ao facto de, por esta variar no tempo, poder actuar como fonte de novas componentes do campo electromagnético. Vejamos a equação de onda num meio óptico não-linear:

$$\Delta^2 \tilde{E} - \frac{n^2}{c^2} \frac{\partial^2 \tilde{E}}{\partial t^2} = \frac{1}{\epsilon_0 c^2} \frac{\partial^2 \tilde{P}^{NL}}{\partial t^2} \quad (3.8)$$

Aqui, n representa o índice de refração e c a velocidade da luz no vazio. Podemos interpretar esta expressão como uma equação de onda não-homogénea, em que a polarização \tilde{P}^{NL} , associada com a resposta não-linear, conduz o campo eléctrico \tilde{E} . Como $\frac{\partial^2 \tilde{P}^{NL}}{\partial t^2}$ é uma medida da aceleração das cargas que constituem o meio, esta equação é consistente com o teorema de Larmor do electromagnetismo, que nos diz que cargas aceleradas geram radiação electromagnética.

3. PROPRIEDADES ÓPTICAS NÃO-LINEARES

Assim sendo, de acordo com a equação (3.8), a contribuição do segundo termo da equação (3.7) pode levar à geração de radiação com a frequência do segundo harmónico. É de notar que, o primeiro termo na equação (3.7) não contribui para a geração de radiação electromagnética, dado que a sua segunda derivada desaparece, mas contribui para um processo conhecido por rectificação óptica, no qual é criado um campo estático ao longo do cristal não-linear.

Em condições experimentais apropriadas, o processo de SHG pode ser tão eficiente, que grande parte da potência do feixe incidente com a frequência ω é convertido em radiação na frequência de segundo harmónico 2ω .

Uma utilização comum de SHG é a de converter a luz de um laser com frequência definida para uma região espectral diferente. Por exemplo, o laser de Nd:YAG opera na região do quase infravermelho com um comprimento de onda de $1.06\mu m$. A geração de segundo harmónico é rotineiramente usada na conversão do comprimento de onda da radiação para os $0.53\mu m$, correspondente á zona central do espectro do visível.

Foi com um laser deste tipo que foram realizadas as medições experimentais de geração de segundo harmónico para um dos cristais apresentados nesta tese. Na secção (8.5.3) serão apresentados e discutidos os resultados obtidos.

3.3 Simetria Cristalina

A susceptibilidade não-linear de segunda ordem, apresentada anteriormente, toma a forma de um tensor com 27 componentes. É de notar no entanto, que não é necessário medir todas as componentes para determinar a resposta não-linear do meio. Torna-se claro que algumas das 27 componentes são iguais, visto que a resposta do meio não pode depender do ordenamento matemático dos campos aplicados. A título de exemplo temos:

$$\chi_{xyz}^{(2)} E_y E_z = \chi_{xzy}^{(2)} E_z E_y \quad (3.9)$$

Assim, teremos na realidade 18 componentes, todas fisicamente distintas, para a susceptibilidade não-linear. Desta forma, pode-se descrever a resposta não-linear de uma forma mais simples, recorrendo a um tensor reduzido (contracted tensor) denominado por *tensor dos coeficientes ópticos não-lineares* d_{ij} . As componentes das polarizações não-lineares surgem sob a forma tensorial da seguinte forma:

$$\begin{pmatrix} P_x^{(2)} \\ P_y^{(2)} \\ P_z^{(2)} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} d_{11} & d_{12} & d_{13} & d_{14} & d_{15} \\ d_{21} & d_{22} & d_{23} & d_{24} & d_{25} \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} & d_{34} & d_{35} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x E_x \\ E_y E_y \\ E_z E_z \\ 2E_y E_z \\ 2E_z E_x \\ 2E_x E_y \end{pmatrix} \quad (3.10)$$

Fazendo uma análise comparativa com a equação (2.6) podemos ver que:

$$d_{11} = \epsilon_0 \chi_{xxx}^{(2)}, d_{22} = \epsilon_0 \chi_{yyy}^{(2)}, d_{14} = \epsilon_0 \chi_{xyz}^{(2)} \quad (3.11)$$

Para grande parte dos materiais cristalinos, o tensor de coeficientes ópticos não-lineares pode ser simplificado devido à simetria do cristal. Esta obriga a que muitos dos termos do tensor sejam zero, e que outros sejam iguais entre si. Esta é uma consequência do princípio de *Neumann* que diz que as propriedades físicas macroscópicas de um cristal têm que ser invariantes perante operações de simetria do mesmo. (7)

3.3.1 Simetria de Inversão: Influência na resposta não-linear de 2ª ordem

Uma das propriedades de simetria que alguns cristais possuem é a denominada centrossimetria, também conhecida como simetria de inversão. Para um cristal pertencente a um sistema cristalino que possua um centro de inversão, a susceptibilidade não-linear $\chi^{(2)}$ desaparece. 11 das 32 classes cristalinas são centrossimétricas, de forma que esta é uma regra muito útil, pois permite excluir a hipótese de haver interações ópticas não-lineares de segunda ordem em cristais com este tipo de simetria.

Gerando uma polarização não-linear num cristal a partir de um campo eléctrico aplicado, \vec{E} , as componentes de $\vec{P}^{(2)}$ estarão de acordo com a equação (3.10). Ao inverter a direcção do campo, nada acontece visto que:

$$P_i^{(2)}(-\vec{E}) = \epsilon_0 \sum_{j,k} \chi_{ijk}^{(2)}(-E_j)(-E_k) \quad (3.12)$$

$$= \epsilon_0 \sum_{j,k} \chi_{ijk}^{(2)} E_j E_k \quad (3.13)$$

$$= P_i^{(2)}(+\vec{E}) \quad (3.14)$$

Recorrendo ao princípio de *Neumann*, deve surgir o mesmo resultado físico invertendo o cristal e mantendo o campo na direcção original. Olhando para as coordenadas

3. PROPRIEDADES ÓPTICAS NÃO-LINEARES

dos eixos do cristal invertido, temos que todas as componentes de \vec{E} e $\vec{P}^{(2)}$ mudam de sinal, de tal forma que:

$$-P_i^{(2)} = \epsilon_0 \sum_{j,k} \chi_{ijk}^{(2)}(-E_j)(-E_k) \quad (3.15)$$

A única maneira deste resultado ser válido comparando com a equação (3.12) é se $\chi_{ijk}^{(2)} = 0$ para todas as permutações de i,j,k. Tal constatação leva à conclusão que a susceptibilidade não-linear de segunda ordem é nula para cristais centrossimétricos, ou seja, $d_{ij} = 0$ para todos os i's e j's. Em resumo temos:

- Cristais com simetria de inversão (centrossimétricos): $\chi^{(2)} = 0$
- Cristais sem simetria de inversão (não-centrossimétricos): $\chi^{(2)} \neq 0$

3.4 Phase Matching

Para obter uma conversão não-linear eficiente, ou seja, com uma ordem de grandeza útil para aplicações práticas, torna-se necessário que as fases das ondas não-lineares geradas em todo o cristal sejam as mesmas, para que os campos criados se somem coerentemente. Quando este objectivo é alcançado, encontramos-nos no regime de *phase matching*. Este regime não ocorre normalmente, sendo apenas atingido quando o cristal estiver orientado numa direcção muito precisa.

Vejamos o caso exposto na secção (3.2), em que é usado um cristal para duplicar a frequência de um laser de Nd:YAG de 1064 nm para 532 nm, como se encontra esquematizado na figura (3.1). Todos os materiais são dispersivos de algum modo, ou seja, podemos dizer que o índice de refração nos 532 nm será diferente daquele nos 1064 nm. Assim, as ondas de segundo harmónico com 532 nm propagar-se-ão com uma velocidade de fase diferente das ondas na frequência fundamental de 1064 nm. As ondas na frequência de segundo harmónico, geradas na parte posterior do cristal, chegam à parte anterior num intervalo de tempo diferente das do fundamental, de forma que as ondas de 532 nm geradas na parte anterior do cristal não estarão em fase com as da parte posterior.

Este atraso de fase introduzido pelo processo de duplicação da frequência, pode ser calculado a partir dos vectores de onda das duas ondas. Se os feixes se propagarem numa direcção z, as ondas não-lineares propagar-se-ão com uma fase $exp(ik^{(2\omega)}z)$, onde

$k^{(2\omega)}$ é o vector de onda na frequência 2ω . Por outro lado, as ondas fundamentais irão propagar-se com fase $\exp(ik^{(\omega)}z)$, onde $k^{(\omega)}$ é o vector de onda na frequência ω .

Ao olharmos agora para o que acontece à polarização não-linear, vemos que, como $P^{(2)} \propto E^2$, num dado ponto no cristal, esta será criada com uma fase $(\exp ik^{(\omega)}z)^2 = \exp(2ik^{(\omega)}z)$. Desta forma, a diferença de fase $\Delta\Phi$ entre as ondas criadas à distância z no interior do cristal e as criadas na parte posterior vem dada por:

$$\Delta\Phi = (k^{(2\omega)} - 2k^{(\omega)})z \quad (3.16)$$

Á distância na qual a diferença de fase é igual a 2π num processo não-linear dá-se o nome de comprimento de coerência, l_c . Assim:

$$(k^{(2\omega)} - 2k^{(\omega)}) \times l_c = 2\pi \quad (3.17)$$

Reescrevendo a equação em termos dos índices de refração $n^{2\omega}$ e n^ω obtemos:

$$\frac{2\omega}{c}[n^{2\omega} - n^\omega]l_c = 2\pi \quad (3.18)$$

Assim:

$$l_c = \frac{\pi c}{\omega[n^{2\omega} - n^\omega]} = \frac{\lambda}{2[n^{2\omega} - n^\omega]} \quad (3.19)$$

onde λ é comprimento de onda do feixe fundamental.

3. PROPRIEDADES ÓPTICAS NÃO-LINEARES

4

Síntese e Crescimento de Cristais

4.1 Síntese

Nas tabelas que se seguem encontram-se listadas algumas das sínteses efectuadas durante este projecto. Todas as sínteses efectuadas foram reacções químicas de neutralização, em que se juntaram igual número de moles dos dois reagentes num copo com o respectivo solvente seleccionado.

Antes da realização do processo de síntese foi realizado um estudo dos solventes a utilizar com os diversos reagentes. A solubilidade e o ponto de ebulição são factores determinantes que são consultados na literatura. O acesso a bibliografia permitiu fazer um estudo prévio da compatibilidade dos reagentes no que toca a reacções do tipo ácido-base e cristalizações em que não há transferência de protões. O suporte cedido pelas bases de dados de publicações permitiu ter uma noção a nível global das sínteses bem sucedidas. Os solventes mais utilizados são a água destilada, o etanol e a acetona, porque solubilizam um grande número de reagentes e também por serem os menos perigosos de manusear.

Numa fase mais avançada deste trabalho, foram testadas sínteses com outros solventes mais perigosos tais como a piridina, tendo sido verificado um caso de sucesso, em que foram obtidos cristais de qualidade.

É de notar que, todo o trabalho de síntese foi realizado cumprindo todas as normas de segurança necessárias no manuseamento de alguns compostos potencialmente perigosos.

4. SÍNTESE E CRESCIMENTO DE CRISTAIS

Reagentes	Quantidade	Solvente	Cristais
5-Nitrouracil (98%) L-histidina (98%)	0.82 mmol 0.82 mmol	Água destilada 40 ml	Cristais de qualidade Amarelos
5-Nitrouracil (98%) L-serina (99%)	0.73 mmol 0.73 mmol	Piridina Água destilada 30 ml 10 ml	Cristais de qualidade Transparentes
5-Nitrouracil (98%) L-valina (99%)	0.68 mmol 0.68 mmol	Água destilada 40 ml	Cristais de fraca qualidade Transparentes
5-Nitrouracil (98%) L-alanina (99%)	0.36 mmol 0.36 mmol	Água destilada 40 ml	Cristais de fraca qualidade Transparentes
5-Nitrouracil (98%) L-arginina (98%)	0.38 mmol 0.38 mmol	Água destilada 40 ml	Cristais de fraca qualidade Transparentes
5-Nitrouracil (98%) L-triptofano (99%)	0.58 mmol 0.58 mmol	Água destilada 40 ml	Não deu cristais
5-Nitrouracil (98%) L-leucina (99%)	0.78 mmol 0.78 mmol	Água destilada 40 ml	Cristais de fraca qualidade Transparentes
5-Nitrouracil (98%) L-lisina (98%)	0.5 mmol 0.5 mmol	Água destilada 40 ml	Não deu cristais

Tabela 4.1: Sínteses realizadas com 5-Nitrouracil e vários aminoácidos fundamentais

Reagentes	Quantidade	Solvente	Cristais
Ácido Difenilacético (99%) Hidróxido de Potássio (98%)	1 mmol 1 mmol	Água destilada 50 ml	Cristais de qualidade Branco
Ácido Difenilacético (99%) Hidróxido de Cálcio (98%)	0.5 mmol 0.5 mmol	Água destilada 40 ml	Não deu cristais
Ácido Difenilacético (99%) Hidróxido de Estrôncio (98%)	1.2 mmol 1.2 mmol	Água destilada 40 ml	Não dissolveu
Ácido Difenilacético (99%) Hidróxido de Magnésio (98%)	0.5 mmol 0.5 mmol	Água destilada 40 ml	Não deu cristais

Tabela 4.2: Sínteses realizadas com Ácido Difenilacético

Reagentes	Quantidade	Solvente	Cristais
Ácido Btec(1) (98%)	0.5 mmol	Água destilada	
L-histidina (99%)	0.5 mmol	Água destilada	Cristais de fraca qualidade
L-valina (99%)	0.5 mmol	Água destilada	Cristais de fraca qualidade
L-triptofano (99%)	0.5 mmol	Água destilada	Cristais de fraca qualidade
L-alanina (99%)	0.5 mmol	Água destilada	Cristais de fraca qualidade

Tabela 4.3: Sínteses realizadas com Ácido Benzenotetracarboxílico (1)

Reagentes	Quantidade	Solvente	Cristais
Ácido Benílico (98%)	0.5 mmol	Água destilada	Cristais de fraca qualidade
L-histidina (99%)	0.5 mmol	20 ml	Transparentes
5-Nitrouracil (98%)	0.5 mmol	Etanol 96%	Cristais de qualidade
Trifenilguanidina (98%)	0.5 mmol	40 ml	Transparentes

Tabela 4.4: Outras sínteses realizadas

Reagentes	Quantidade	Solvente	Cristais
Ácido Iódico (97%)	0.5 mmol	Água destilada	Não deu cristais
L-histidina (99%)	0.5 mmol	20 ml	
Ácido Iódico (97%)	0.5 mmol	Água destilada	Não deu cristais
L-valina (99%)	0.5 mmol	20 ml	
Ácido Iódico (97%)	0.5 mmol	Água destilada	Não deu cristais
L-triptofano (99%)	0.5 mmol	20 ml	

Tabela 4.5: Sínteses realizadas com Ácido Iódico

4. SÍNTESE E CRESCIMENTO DE CRISTAIS

4.2 Técnicas utilizadas no crescimento de cristais

Durante todo o projecto foram utilizadas apenas duas técnicas de crescimento de cristais:

- Evaporação do solvente á temperatura ambiente;
- Banhos térmicos a temperatura constante.

A primeira é a técnica mais comum, por ser a mais simples e a que menos trabalho exige ao cientista. Esta consiste em deixar o copo com o solvente contendo os reagentes numa localização estável e resguardada, e deixar o solvente evaporar por si próprio durante alguns dias, ou semanas.

A técnica de banhos térmicos a temperatura constante consiste em colocar os copos num suporte submerso num banho térmico, sendo que a temperatura é controlada por um termostato. O topo dos copos encontra-se á temperatura ambiente, enquanto que a restante superfície está á temperatura desejada (30°C), criando-se desta forma um ambiente controlado. Na figura 3.1 encontra-se uma fotografia tirada ao aparato experimental construído para este fim.



Figura 4.1: Aparato experimental para crescimento de cristais em ambiente controlado

Banhos térmicos a temperatura constante criam gradientes de temperatura entre os extremos superior e inferior do copo de vidro onde se encontra a solução, permitindo correntes de convecção que optimizam a cristalização.

Os resultados obtidos recorrendo a esta última técnica foram bastante bons em alguns casos, tendo-se verificado porém, casos em que o processo de cristalização se dava de tal forma rápido resultando em cristais de fraca qualidade.

5

Equipamento e Método Experimental

5.1 Difractómetro de cristal simples

Todas as experiências de difracção de Raios-X por cristal simples realizadas durante este projecto, foram efectuadas recorrendo a um difractómetro de última geração Bruker-Nonius Apex II CCD com radiação de Molibdénio (fig 5.1).

O aparato experimental é constituído pelas seguintes componentes:

- Goniómetro com geometria Kappa;
- Detector APEX II CCD;
- Fonte de raios-X, incluindo tubo de raios-x, porta de segurança (safety shutter) e um cristal monocromador de grafite;
- Gerador de raios-X K780
- Porta de saída de feixe temporizada, colimador e *beamstop*.
- Câmara de video

A **fonte de raios-X** é constituída por 3 componentes: um tubo de raios-X, uma porta de segurança e um cristal monocromador de grafite.

A fonte encontra-se selada e contém um alvo de Molibdénio (Mo), a partir do qual é produzido um feixe de raios-X. O cristal monocromador selecciona apenas a linha K_α com comprimento de onda de 0.71073 \AA , que passa pelo colimador.

5. EQUIPAMENTO E MÉTODO EXPERIMENTAL

O **gerador K780** é um gerador de raios-X de estado sólido de alta frequência, que fornece uma fonte estável em potência para experiências até aos 60 kV e 50 mA. A potência é tipicamente programada com 50 kV e 40 mA.

No sistema Kappa Apex II, o feixe de raios-X monocromático passa por um pequeno labirinto, pela janela de temporização, por um segundo labirinto, e pelo colimador do feixe incidente, tudo antes de atingir a amostra. O labirinto é um dispositivo que garante que o colimador e a janela estejam fortemente conectados, de forma a não haver fugas de radiação X.

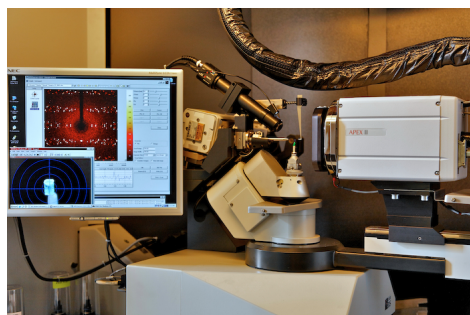


Figura 5.1: Difractómetro Bruker-Nonius Kappa Apex II CCD Mo Radiation

A **janela temporizada** controla o tempo de exposição para cada frame durante a recolha de dados. O **colimador de feixe incidente** está equipado com *pinholes*, tanto à frente junto do cristal, como atrás junto da fonte. Estes *pinholes* ajudam a definir o tamanho e a forma do feixe de raios-X que atinge a amostra.

O **beamstop** recolhe o feixe directo restante após este ter passado pela amostra. Este está alinhado de forma a minimizar os raios-X dispersos e impedir que o feixe directo atinja o detector. O colimador encontra-se suportado por um sistema que tem como função, garantir que o feixe passa pelo centro do goniómetro.

5.1.1 Geometria Kappa

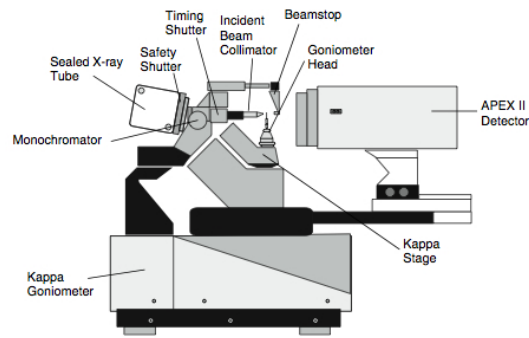
Kappa é a designação do goniómetro da Bruker, que contém 4 círculos de acção, conferindo-lhe uma enorme precisão e maior versatilidade. O goniómetro Kappa utiliza um design horizontal com 2 theta, omega, kappa e phi, incluindo também um sistema de monitorização DX track para controlar a distância do detector. Com o ângulo kappa, o cristal pode ser orientado em chi de -92° até 92° , deixando o topo do instrumento

5.1 Difractómetro de cristal simples

livre para a montagem das amostras. O kappa pode ser posicionado de forma que ϕ , que possui rotação ilimitada, se coloque sobre o colimador, permitindo rotação livre em ω . Esta geometria confere máxima flexibilidade para orientar a amostra no espaço recíproco, permitindo ao mesmo tempo total acesso para a montagem das amostras.



(a) Goniómetro com Geometria Kappa (www.bruker.com)



(b) Componentes do Goniómetro Kappa 4 círculos (www.bruker.com)

Figura 5.2: Goniómetro com geometria Kappa

O design sofisticado assegura que, à medida que roda, até os mais pequenos microcristais se mantêm na posição centrada e a apanhar completamente os feixes de raios-X.

A geometria Kappa permite efectuar recolhas de alta resolução, tais como estudos de densidades de carga electrónica.

5.1.2 Detector Apex II CCD

O Apex II é um CCD (Charge-Coupled Device), ou seja um sensor/detector de área, constituído por um circuito integrado contendo uma matriz de células fotoeléctricas, conferindo uma enorme resolução e detalhe de imagem (Fig 5.3).

Comparando com o design convencional dos CCD's, em que mais de 90% dos fotões provenientes do cintilador se perdiam na fibra óptica, o Apex II aumenta a transmissão óptica em uma ordem de grandeza, permitindo obter dados mesmo em pequeníssimos microcristais.

Algumas especificações técnicas do detector encontram-se na tabela (5.1).

5. EQUIPAMENTO E MÉTODO EXPERIMENTAL

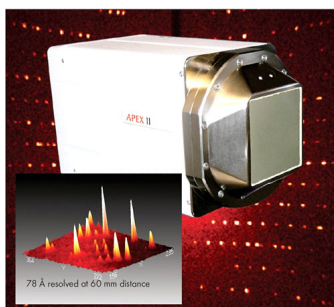


Figura 5.3: Detector Apex II CCD (www.bruker.com)

Número de pixels	4096 × 4096
Área activa	62 mm × 62 mm
Dimensão dos pixels	15 μ m × 15 μ m
Ganho quântico	170 electrões/fotão de RX (Mo)
Relação sinal-ruído : 1 fotão RX (Mo)	>10:1

Tabela 5.1: Especificações técnicas do detector Apex II

5.1.3 Software

O software de utilizador que gere as experiências do APEX II permite efectuar uma diversidade de tarefas de controle e monitorização dos componentes pertencentes ao aparato do difractómetro. Desde o primeiro passo, em que se coloca o cristal no goniómetro e se centra o mesmo, até à obtenção dos dados da recolha após indexação e integração, todo o processo é gerido por um software user-friendly, APEX 2 GUI.

O software permite efectuar as seguintes tarefas, entre outras: determinação da célula unitária, programar estratégias de recolha, indexação dos picos de difracção e integração dos mesmos, e controle do factor de escala global. É possível programar estratégias de recolha de forma a medir todas as reflexões que o utilizador pede até determinado valor de 2θ . Após recolha dos frames, feita a indexação e integração dos picos, são gerados vários ficheiros. Entre os ficheiros encontra-se uma lista com os planos cristalográficos associados a cada reflexão e respectivas intensidades. A partir desse ficheiro, juntamente com um outro contendo a informação sobre a célula unitária, é possível partir para a tentativa de determinar a estrutura.

5.2 Preparação de amostras em cristal simples

Temperatura da amostra durante a recolha
Distância da amostra ao detector CCD, tipicamente 55 mm
Resolução da recolha, tipicamente 0.75 Å
Tempo de exposição ao feixe de raios-X em cada frame
Duração da recolha (entre 8 e 16 horas)

Tabela 5.2: Alguns parâmetros a definir numa estratégia de recolha

5.2 Preparação de amostras em cristal simples

A selecção dos cristais é efectuada recorrendo a microscopia óptica. São retirados pequenos aglomerados cristalinos do copo de vidro onde se processou o crescimento dos mesmos, e estes são cuidadosamente separados em cima de uma lâmina de vidro. O objectivo será conseguir isolar apenas cristais cuja rede cristalina seja contínua e inquebrável de um extremo ao outro do cristal, ou seja, que não sejam agregados de dois ou mais monocristais com as faces coladas - cristais múltiplos. Caso aconteça, facilmente se descobre após visualização dos primeiros frames obtidos no difractómetro, abortando-se a recolha.

Numa primeira fase, após escolher vários cristais candidatos a bons cristais para uma recolha, estes são testados, fazendo uma recolha de curta duração em que são obtidos alguns frames, normalmente suficientes para analisar a qualidade do cristal. Na figura seguinte encontram-se dois exemplos de frames de cristais com boa qualidade, em que os picos de difracção estão bem definidos.

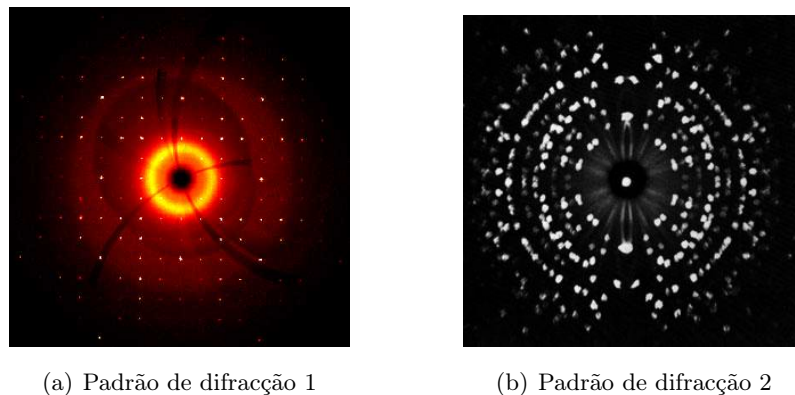


Figura 5.4: Frame de um padrão de difracção por raios-X

5. EQUIPAMENTO E MÉTODO EXPERIMENTAL

A montagem dos cristais é feita usando uma base de plasticina e uma agulha de vidro. O cristal é colado numa das pontas da agulha, sendo a outra ponta fixada no suporte de plasticina. A plasticina é rígida o suficiente para manter a amostra fixa, dando ao mesmo tempo flexibilidade de manuseamento quando colocada no goniómetro.

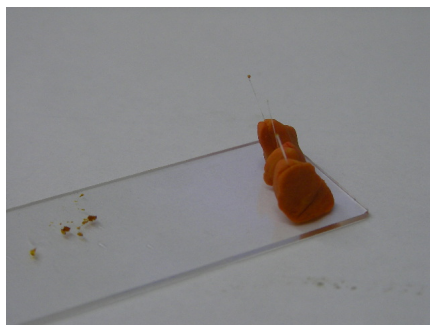
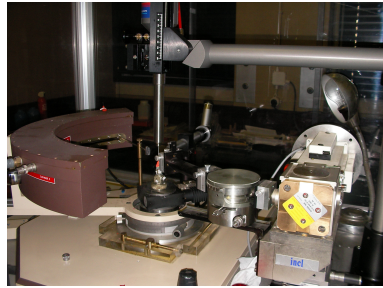


Figura 5.5: Montagem de um monocristal

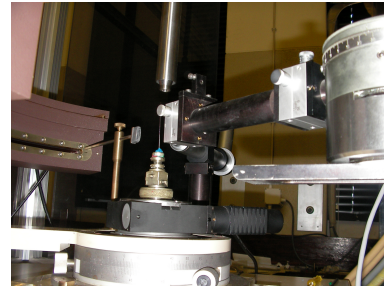
5.3 Difractómetro de pó

Neste trabalho foi utilizado, como fonte de todos os dados obtidos a partir de amostras policristalinas, um difractómetro de pó com geometria de difracção de Debye-Sherrer: INEL 120. De seguida são listados os componentes pertencentes ao aparato:

- Ampola de Raios-X : Radiação de Cobre K_{α_1} $\lambda = 1.4505981 \text{ \AA}$;
- Monocromador : Cristal curvo de Quartzo ($2\theta_M=26.64^\circ$);
- Fendas colocadas na imediação traseira e dianteira do cristal monocromador de forma a definir altura e largura do feixe que irá incidir na amostra;
- Goniómetro: é usado para colocar a amostra policristalina e fazê-la rodar em torno de si mesma;
- Detector: INEL CPS 120 (Curved Position Sensitive detector) - detector curvo sensível à posição que abrange uma região angular de 120° ;
- Gerador ENRAF NONIUS FR 590.



(a) Difractómetro de Pó INEL120(1)



(b) Difractómetro de Pó INEL120(2)

Figura 5.6: Difractómetro de Pó - INEL 120

5.3.1 Detector: Componentes

Lista de componentes que constituem o detector INEL CPS 120:

- Janela de entrada de berílio com 10 mm de altura e $25\mu\text{m}$ de espessura;
- O interior é composto por uma mistura gasosa de 15% de etano e 85% de argón, a uma pressão de $6.2 \times 10^5 \text{Pa}$. Um ânodo, que é em aço e possui uma grande estabilidade mecânica devido á conformação bastante fina da folha curva. Dois cátodos, ambos de cobre, mas o primeiro sob a forma de uma única folha de largura 2 mm. O segundo cátodo é formado por várias tiras com 2 mm de largura separadas entre si por 2.54 mm, em que todas estas estão ligadas a uma linha de atraso.

5.3.2 Detector: Princípio de funcionamento

Entre os dois cátodos e o ânodo que constituem o interior do detector são aplicadas diferenças de potencial. O ânodo, por ter uma aresta superior bastante aguçada permite estabelecer campos eléctricos bastante intensos nessa zona. Os fotões de radiação X penetram pela janela do detector e ionizam o gás de mistura. Os electrões que se libertam no processo de ionização são rapidamente acelerados em direcção ao ânodo, onde adquirem energia suficiente para ionizarem outros átomos do gás. Gera-se então um fenómeno de avalanche nessa zona de elevado campo eléctrico, devido ao número de electrões libertados aumentar muito rapidamente.

5. EQUIPAMENTO E MÉTODO EXPERIMENTAL

Consecutivamente, no segundo cátodo, que possui as tiras de cobre, são induzidas cargas perpendicularmente ao ponto de impacto da avalanche, sendo a posição dessas cargas determinada por uma linha de atraso.

A diferença nos tempos de chegada às extremidades da linha de atraso está relacionada com a posição da avalanche no ânodo. Gera-se o movimento de cargas para ambas as extremidades da linha de atraso, recolhidas por dois pré-amplificadores, que as transformam em impulsos de corrente. Um módulo conversor tempo/amplitude recebe o primeiro sinal que activa o relógio. A chegada do segundo sinal faz parar o relógio. Ai é gerado um sinal com amplitude proporcional á diferença dos tempos de chegada. Os sinal são registados num contador anexado a este aparato.

5.3.3 Outros Módulos

- Módulo de alta tensão (9.7 kV);
- Módulo PC, controlador de pressão e fluxo de gás no detector;
- Analisador multicanal (SILENA 'VARRO' MCA), responsável pela aquisição do difractograma e transferência para o computador.

5.3.4 Calibração e linearização do detector

Possíveis alterações na posição do detector e outras componentes do difractómetro devido a choques fortuitos ou ocasionais, ou mesmo vibrações fazem com que com alguma regularidade se tenha que proceder à calibração e estudo da linearidade do detector.

5.3.4.1 Calibração

Atendendo á importância de obter resultados fidedignos nas recolhas dos difractogramas, é realizada periodicamente uma recolha com Aluminato de Potássio, cujos ângulos 2θ dos máximos de difracção são conhecidos com rigor. Os ângulos 2θ relacionam-se com os canais onde são detectados os máximos de difracção, permitindo corrigir possíveis desvios ao previsto. O Aluminato de Potássio é muito cristalino, tem uma célula unitária cúbica simples com $a=12.157 \text{ \AA}$, e o seu elevado volume confere bastantes picos de difracção distintos (cerca de 90) na região angular abrangida pelo detector.

O tempo de aquisição deverá ser o suficiente para obter uma boa definição dos picos, tipicamente entre as 24-48 horas. Após a recolha torna-se necessário retirar o beam-stop para registar no difractograma o feixe directo, que será o $2\theta_0$. Há que proceder com cautela para não danificar o detector com tempo de exposição excessivo.

O tratamento dos dados é realizado com o software DIFFRACTINEL. É feita uma busca automática dos picos de difracção e posteriormente é estabelecida a correspondência entre posições, em canal, dos máximos de difracção encontrados e os previstos que são fornecidos pelo utilizador por intermédio de um ficheiro default.

5.3.4.2 Linearização

Limitações de fabrico do detector não nos permite considerar a curva de calibração absolutamente linear. Desta forma, cada vez que se obtiver um difractograma, há que corrigir os dados, utilizando o programa SPLINE, que caracteriza a variação da largura angular dos canais do detector.

5.4 Preparação de amostras em pó

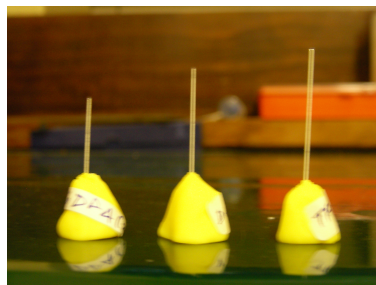
Em difractometria de amostras policristalinas vamos ter não monocristais, mas sim uma grande quantidade de pequenas cristalites, que resultam de um processo de moagem. A moagem é feita utilizando um almofariz, onde obtemos uma substância em pó. Quando a experiência assim o exige, torna-se necessário proceder a outra técnica, em que o pó passa por uma peneira. Com uma rede com vários tamanhos, é possível uniformizar o tamanho dos grãos.

A montagem da amostra em pó torna-se, tal como a montagem de um monocristal, num processo minucioso, no qual é necessário encher um capilar de vidro, que podem ter diâmetros de 0.1, 0.3 ou 0.5 milímetros. O capilar depois de cheio é colocado num suporte de plasticina para permitir o fácil manuseamento e, tal como para os monocristais, manter a amostra fixa para a recolha (Fig. 5.7).

5. EQUIPAMENTO E MÉTODO EXPERIMENTAL



(a) Capilares de Pó (0.5 mm)



(b) Capilares de pó (0.5 mm)

Figura 5.7: Montagem de amostras de pó em capilares de vidro

5.5 Sistema de baixas temperaturas - Oxford Cryosystems

5.5.1 Sistema Cryostream Plus

Em todas as experiências de baixas temperaturas realizadas durante este projecto, foi utilizado o sistema de aquecimento/arrefecimento da Oxford Cryosystems, modelo Cryostream Plus.

Esta versão da Cryostream foi construída com especificações bem definidas, de modo que pode operar numa gama de temperaturas dos 80 aos 500 graus Kelvin, podendo ser usado no estudo de cristais inorgânicos, amostras de pó em capilares de vidro e transições de fase.

5.5.2 Modo de Operação

O azoto líquido encontra-se armazenado num Dewar (recipiente de armazenamento não pressurizado). Este é puxado por intermédio de uma bomba de diafragma, através de uma linha de transferência isoladora que se encontra em vácuo, até á cabeça do cryostream.

O azoto líquido uma vez dentro da cabeça do cryostream, passa por um sistema de transferência de calor, sistema este que é constituído por duas linhas. Na primeira ocorre o aquecimento do azoto líquido, que provoca a evaporação da maior parte do líquido à temperatura do azoto líquido. De seguida, o vapor flui passando por um controlador de temperatura. O gás de azoto é de seguida seco por uma unidade de secagem para garantir que apenas vapor passa no fluxo.

5.5 Sistema de baixas temperaturas - Oxford Cryosystems

A taxa de fluxo que passa na bomba é então regulada por uma unidade que controla o fluxo. Esse gás volta de novo á cabeça do cryostream pela segunda linha e é novamente arrefecido. A temperatura é controlada por um sensor antes de entrar no nariz do cryostream e sair de encontro á amostra. Na figura seguinte encontra-se esquematizado o aparato do sistema de refrigeração Cryostream.

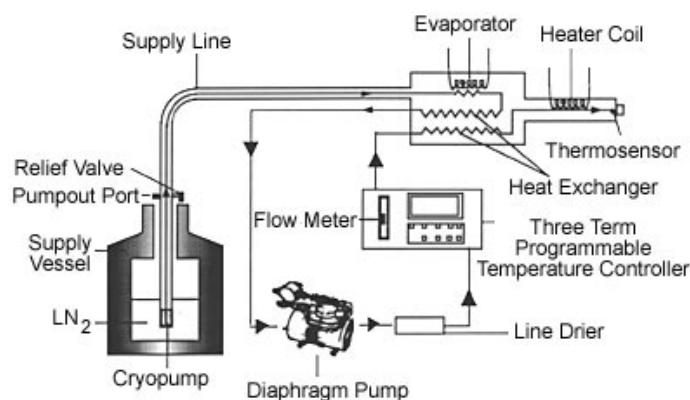


Figura 5.8: Esquemática do sistema Cryostream. www.oxfordcryosystems.co.uk

5.5.3 Especificações Técnicas

Gama de temperaturas	80-500 K
Consumo de azoto líquido	0.6 litros/hora com fluxo 5 litros/min 1.2 litros/hora com fluxo 10 litros/min
Estabilidade da temperatura	0.1 K
Alcance efectivo do fluxo	> 15 mm (+/- 1K)

Tabela 5.3: Especificações técnicas do modelo Cryostream Plus

5.5.4 Calibração em temperatura

Antes das experiências efectuadas neste trabalho, foi realizada uma calibração em temperatura para confirmar os valores reais a que as amostras estavam sujeitas durante

5. EQUIPAMENTO E MÉTODO EXPERIMENTAL

as medições. Para isso realizou-se um estudo a várias temperaturas com uma amostra de Hexametilbenzeno, que possui uma transição de fase bem conhecida na literatura aos 116 graus Kelvin.

Na figuras (5.9, 5.10, 5.11 e 5.12) estão ilustrados os diversos difractogramas obtidos. Como podemos observar, entre as temperaturas 114 K e 117 K dois picos colapsam e surgem quatro novos picos entre estes, o que é indicativo de uma mudança de fase a nível estrutural. A transição é completa entre os difractogramas de pó correspondentes aos 114 K e os 117 K, o que sugere que a temperatura da transição se situe algures entre esses valores. É deste modo bastante aceitável considerar os 116 K como um valor real.

Confirmamos assim a estabilidade dos valores indicados da temperatura a que se encontram as amostras em estudo.

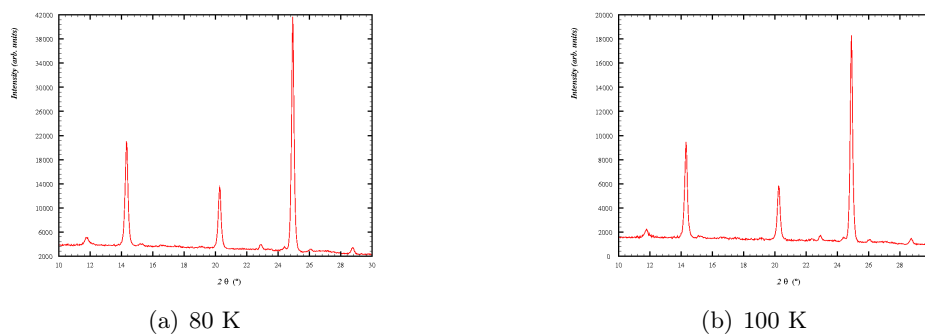


Figura 5.9: Difractogramas de pó de Hexametilbenzeno a 80K e a 100K

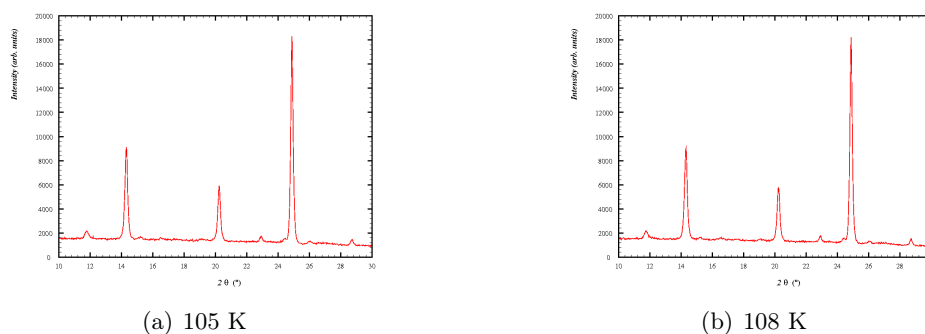


Figura 5.10: Difractogramas de pó de Hexametilbenzeno a 105K e a 108K

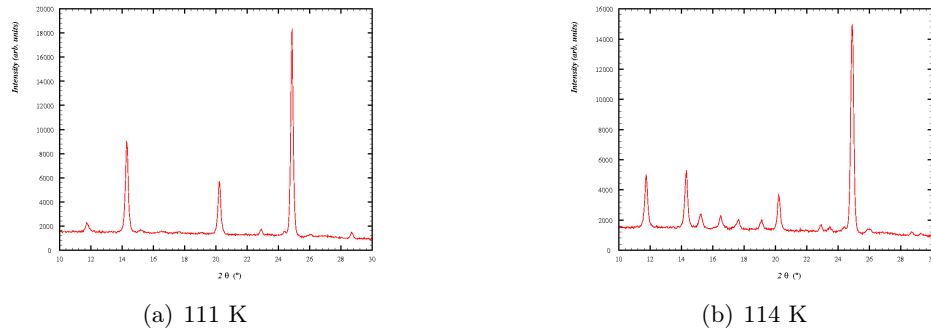


Figura 5.11: Difractogramas de pó de Hexametilbenzeno a 111K e a 114K

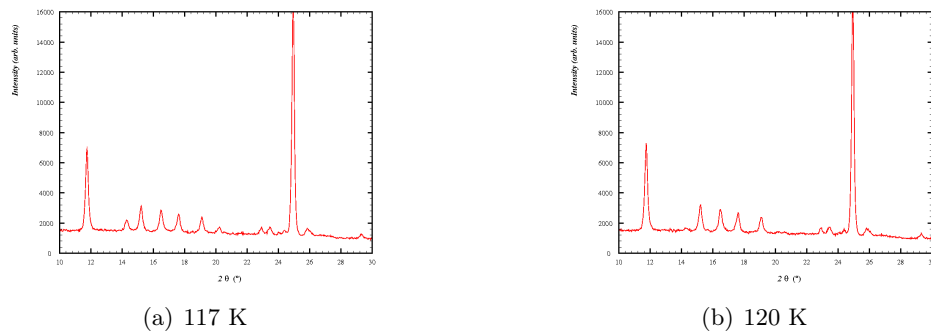


Figura 5.12: Difractogramas de pó de Hexametilbenzeno a 117K e a 120K

5.6 Método de Kurtz-Perry

5.6.1 Introdução

Em Março de 1968, nos *Bell Telephone Laboratories* em New Jersey, S. K. Kurtz e T. T. Perry (8) mostraram ao mundo, uma nova técnica experimental que, a partir de amostras em pó, permitia uma classificação rápida dos materiais de acordo com:

- Magnitude dos coeficientes ópticos não-lineares, relativamente a um cristal de quartzo;
- Existência ou ausência de direcções de 'phase matching' para efeitos de geração de segundo harmónico.

5. EQUIPAMENTO E MÉTODO EXPERIMENTAL

Com os métodos experimentais disponíveis até à data para medir geradores de segundo harmónico, eram necessários monocristais com uma qualidade óptica e dieléctrica bastante razoável. Obter monocristais nestas condições é bastante difícil. Por isso, esta técnica permite obter resultados a partir de uma amostra em pó, de uma forma simples e rápida.

5.6.2 Método experimental

A configuração básica usada para o estudo de geração de segundo harmónico em amostras policristalinas encontra-se esquematizada na figura (5.13).

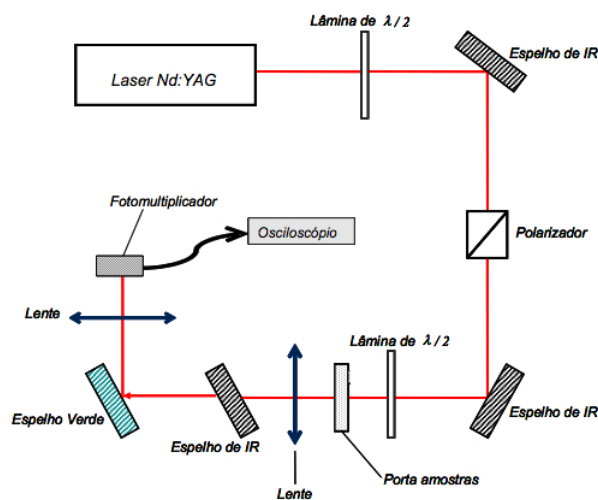


Figura 5.13: Configuração do aparato utilizado no estudo de geração de segundo harmónico

As medições da eficiência de geração de segundo harmónico foram efectuadas com um laser de Nd:YAG com comprimento de onda fundamental de 1064 nm, a uma potência de 50 mJ por pulso, produzindo pulsos de 40 ns a uma taxa de repetição de 10 Hz. A voltagem do fotomultiplicador foi medida a partir de um osciloscópio.

O osciloscópio mede a integral de tempo da voltagem no fotomultiplicador automaticamente, que é por sua vez proporcional à eficiência de SHG. É realizada também automaticamente pelo osciloscópio, uma média após diversos disparos do laser. As medições efectuadas foram comparadas com uma amostra de referência de ureia, que foi sujeita às mesmas condições experimentais que a amostra em estudo.

5.6.3 Preparação das amostras

Os cristais foram moídos em pó fino e seguidamente compactados e colocados num porta amostras. O tamanho dos grãos não se encontrava estandardizado, e por essa razão, os sinais entre medições individuais variam em alguns casos num intervalo de +/- 20%. Para uma comparação conveniente com a amostra de referência de ureia, foi feita uma média das medições efectuadas em diversos ciclos térmicos.

5. EQUIPAMENTO E MÉTODO EXPERIMENTAL

6

Solução e refinamento de estruturas cristalinas

O objectivo final de uma análise estrutural a partir dos dados de difracção, será obter a distribuição de densidades dos electrões atómicos na célula unitária, que na prática, serão as posições atómicas, como posições dos máximos no mapa de densidade electrónica.

Não é possível concretizar tal objectivo de forma única e automática, dado que, a partir dos dados experimentais apenas se consegue retirar os módulos dos factores de estrutura, mantendo-se as fases uma incógnita. Assim, para computar a densidade electrónica através da equação:

$$\rho(hkl) = \frac{1}{V} \sum_{h=-\infty}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{l=-\infty}^{\infty} F(hkl) \exp -2\pi i(hx + ky + lz) \quad (6.1)$$

onde os factores de estrutura complexos aparecem como coeficientes de uma série de Fourier, terá que se obter a informação em falta de algum modo.

Existem vários métodos que são usados no mundo da cristalografia para ultrapassar este problema, normalmente designado por problema das fases.

Neste trabalho foram utilizados os designados por Métodos Directos para resolver o problema das fases.

6. SOLUÇÃO E REFINAMENTO DE ESTRUTURAS CRISTALINAS

6.1 Métodos Directos

O grande poder dos métodos directos na resolução de estruturas cristalinas complexas teve o seu mais alto reconhecimento com o Prémio Nobel da Química atribuído em 1985 ao matemático H. Hauptman e ao físico J. Karle.

6.1.1 Introdução

Tomam a designação de "Métodos Directos" o método utilizado para determinar as fases dos factores de estrutura directamente das amplitudes observadas, a partir de relações matemáticas.

Para este método é conveniente considerar factores de estrutura que correspondam a átomos pontuais e sem movimentos térmicos. O factor atómico de difracção para um átomo pontual é igual para qualquer reflexão, e os factores de estrutura correspondentes não diminuem sistematicamente com o ângulo de difracção. Desta forma, são utilizados nos métodos directos os factores de estrutura unitários e os factores de estrutura normalizados, que são definidos da seguinte forma:

Factor de estrutura unitário:

$$U(hkl) = \frac{F(hkl)}{\sum_{j=1}^N f_j} \quad (6.2)$$

onde:

- N : nº de átomos da célula unitária
- f_j : factor atómico de difracção do átomo j

Este satisfaz a seguinte relação:

$$\langle |U(hkl)|^2 \rangle = \sum_{j=1}^N n_j^2 \quad (6.3)$$

onde: $n_j = \frac{f_j}{\sum_{j=1}^N f_j}$ é o factor atómico de difracção unitário. O valor absoluto de $|U(hkl)|$ está compreendido entre 0 e 1.

O factor de estrutura normalizado $E(hkl)$ pode ser definido da seguinte forma:

$$|E(hkl)|^2 = \frac{|U(hkl)|^2}{\langle |U(hkl)|^2 \rangle} = \frac{|F(hkl)|^2}{\langle |F(hkl)|^2 \rangle} \quad (6.4)$$

e denomina-se normalizado porque $\langle |E|^2 \rangle = 1$.

Como $\langle |U|^2 \rangle = \sum_{j=1}^N n_j^2$ e $\langle |F|^2 \rangle = \sum_{j=1}^N f_j^2$, podemos reescrever a expressão (3.4) na forma:

$$|E(hkl)|^2 = \frac{|U(hkl)|^2}{\sum_{j=1}^N n_j^2} = \frac{|F(hkl)|^2}{\sum_{j=1}^N f_j^2} \quad (6.5)$$

A existência de elementos de simetria dá lugar a valores anormais das médias $\langle |U(hkl)|^2 \rangle$ e $\langle |F(hkl)|^2 \rangle$ em regiões particulares do espaço recíproco. Deste modo, introduz-se um factor de correcção ϵ para ter em conta este efeito. Assim:

$$|E(hkl)|^2 = \frac{|F(hkl)|^2}{\epsilon \sum_{j=1}^N n_j^2} \quad (6.6)$$

Este factor de correcção, ϵ , relaciona-se com a fracção β das reflexões equivalentes por simetria de translação através da equação $\frac{1}{\epsilon} = 1 - \beta$. O valor de ϵ é um número inteiro que vale 1 para as reflexões gerais e é mais que 1 para algumas classes de reflexões influenciadas pela presença de elementos de simetria. Os valores correctos de ϵ e as respectivas reflexões que este afecta podem ser obtidas para qualquer grupo espacial através das *International Tables of Crystallography*.

Os programas de métodos directos (9) determinam inicialmente os valores dos módulos dos factores de estrutura normalizados, sendo que a maior parte dos programas fornece uma lista das reflexões ordenadas por ordem decrescente de $|E|$ e fazem uma análise estatística destes módulos. Essa análise fornece indicações muito úteis da presença ou ausência de elementos de simetria que dão origem a ausências sistemáticas.

A estatística probabilística dos valores de $|E|$ são independentes do número de átomos da célula unitária e diferem consoante a estrutura é ou não centrossimétrica. São obtidos os valores teóricos de várias funções de $|E|$ a partir destas distribuições de probabilidade, nomeadamente $\langle |E| \rangle$ e $\langle |E|^2 - 1 \rangle$.

A comparação dos valores observados com os valores teóricos constitui um óptimo teste para a detecção de um centro de simetria numa estrutura cristalina.

6. SOLUÇÃO E REFINAMENTO DE ESTRUTURAS CRISTALINAS

6.1.2 Relações matemáticas utilizadas

Geralmente a amplitude e a fase de uma onda são quantidades independentes. No domínio da difracção de raios-X podemos relacionar estas duas quantidades através de duas propriedades da função densidade de probabilidade:

- Positividade da função densidade de probabilidade em toda a malha cristalina, ou seja, $\rho(\vec{r}) \geq 0$;
- Atomicidade, ou seja, a função densidade de probabilidade é composta por átomos discretos.

A relação entre a positividade e as fases pode ser interpretada ao computar $\rho(\vec{r})$ de uma estrutura centrossimétrica como uma série de Fourier da seguinte forma: Primeiro com todos os sinais das fases correctos e depois com todos invertidos. O primeiro mapa será sempre positivo ou zero, enquanto que o segundo será sempre negativo ou zero e consequentemente fisicamente inaceitável. Consequentemente, algumas combinações de fase são excluídas *a priori*, o que conduz ao estabelecimento de relações necessárias ou simplesmente prováveis entre as fases dos factores de estrutura. (10)

As primeiras relações matemáticas capazes de fornecer informações sobre a fase foram obtidas sob a forma de inequações (inequalidades), por Harker e Kasper em 1948, e mais tarde desenvolvidas por Karle, Hauptman e outros autores. Em 1953 Hauptman e Karle estabeleceram os conceitos básicos e as fundações probabilísticas dos métodos directos.

Em 1953, Sayre, fazendo uso da condição de atomicidade, derivou uma importante relação.

Para uma estrutura constituída por átomos bem definidos e quase iguais, a função $\rho(\vec{r})$ e o seu quadrado, $\rho^2(\vec{r})$, são bastante similares e apresentam máximos nas mesmas posições.

Fazendo uso de um teorema conhecido, segundo o qual a transformada de Fourier do produto de duas funções é a convolução das transformadas de Fourier das funções individuais, Sayre chegou à expressão: (a partir deste ponto $\vec{h} = hkl$)

$$F(\vec{h}) \simeq \frac{\theta(\vec{h})}{V} \sum_{\vec{h}'} F(\vec{h}') F(\vec{h} - \vec{h}') \quad (6.7)$$

onde $\theta(\vec{h})$ é a razão entre a transformada de Fourier de $\rho(\vec{r})$ e $\rho^2(\vec{r})$. Esta equação, designada por equação de Sayre, é válida tanto para estruturas centrossimétricas, como para não-centrossimétricas.

Descrevendo de forma simplificada como retirar informação da equação de Sayre, vamos multiplicar ambos os lados da equação (3.7) por $F_{-\vec{h}}$:

$$|F(\vec{h})|^2 = \frac{\theta(\vec{h})}{V} \sum_{\vec{h}'} |F(\vec{h})F(\vec{h}')F(\vec{h} - \vec{h}')| \exp[i(\varphi_{-\vec{h}} + \varphi_{\vec{h}'} + \varphi_{\vec{h}-\vec{h}'})] \quad (6.8)$$

Verificamos que, para valores elevados de $|F_{\vec{h}}|$, o lado esquerdo da equação toma valores elevados, reais e positivos. Será conseqüentemente provável que os termos com mais peso na soma do lado direito da equação também sejam reais e positivos. Assim sendo, se $|F_{\vec{h}}|$ e $|F_{\vec{h}-\vec{h}'}|$ tiverem módulos elevados teremos:

$$\Phi_{\vec{h}\vec{h}'} = \varphi_{-\vec{h}} + \varphi_{\vec{h}'} + \varphi_{\vec{h}-\vec{h}'} \simeq 0 \quad (6.9)$$

resultado que, para uma estrutura centrossimétrica se revela probabilisticamente da seguinte forma:

$$S(-\vec{h})S(\vec{h}')S(\vec{h} - \vec{h}') \simeq + \quad (6.10)$$

onde $S(\vec{h})$ representa o sinal da reflexão \vec{h} e o símbolo \simeq indica igualdade probabilística.

De um modo geral, o uso de técnicas probabilísticas como caminho para obter relações entre os módulos e as fases dos factores de estrutura, provou ser a melhor aproximação para a utilização prática dos métodos directos. (10)

6.1.3 Invariantes e semi-invariantes estruturais

Como já foi referido anteriormente, o objectivo dos métodos directos é obter as fases directamente das amplitudes observadas. Os módulos são quantidades independentes do referencial escolhido. Ao invés que as fases, em geral, dependem do sistema de referência escolhido.

Das amplitudes observadas apenas se consegue extrair informação sobre fases únicas, ou combinações lineares de fases que sejam independentes da escolha da origem.

6. SOLUÇÃO E REFINAMENTO DE ESTRUTURAS CRISTALINAS

Consideremos que outros atributos do sistema de referência já estejam definidos a partir do grupo espacial. Este tipo de informação sobre as fases toma a denominação de **invariantes estruturais**, dado que o seu valor depende apenas da estrutura.

A invariante estrutural mais generalista pode ser representada pelo produto:

$$F_{\vec{h}_1} F_{\vec{h}_2} \cdots F_{\vec{h}_m} = |F_{\vec{h}_1} F_{\vec{h}_2} \cdots F_{\vec{h}_m}| \exp[i(\varphi_{\vec{h}_1} + \varphi_{\vec{h}_2} + \cdots + \varphi_{\vec{h}_m})] \quad (6.11)$$

satisfazendo a condição:

$$\vec{h}_1 + \vec{h}_2 + \cdots + \vec{h}_m = 0 \quad (6.12)$$

Para provar que o seu valor não se altera numa mudança de referencial, vamos mover a origem usando um vector geral \vec{r}_0 .

Seja o factor de estrutura de índice \vec{h} , referente à nova origem, temos:

$$F'_{\vec{h}} = \sum_{j=1}^N f_j \exp\{2\pi i \vec{h} \cdot (\vec{r}_j - \vec{r}_0)\} = F_{\vec{h}} \exp\{-2\pi i \vec{h} \cdot \vec{r}_0\} \quad (6.13)$$

$$|F_{\vec{h}}| \exp\{i(\varphi_{\vec{h}} - 2\pi \vec{h} \cdot \vec{r}_0)\} \quad (6.14)$$

onde o módulo se mantém constante e a fase se altera de $2\pi \vec{h} \cdot \vec{r}_0$.

Assim, para a mesma mudança de origem, a variação na fase do produto da equação (6.11) será:

$$\Delta\varphi = 2\pi \vec{r}_0 \cdot \sum_{i=1}^m \vec{h}_i = 0 \quad (6.15)$$

que toma o valor zero devido à condição (6.12).

De seguida são apresentados alguns dos invariantes estruturais mais simples:

- $F_{000} = \sum_{j=1}^N Z_j$ que dá o número de electrões na célula unitária; a sua fase é sempre zero.
- $F_{\vec{h}} F_{-\vec{h}} = |F_{\vec{h}}|^2$ que não contém nenhuma informação sobre a fase.
- $F_{-\vec{h}} F_{\vec{k}} F_{\vec{h}-\vec{k}}$ com a fase $\varphi_{-\vec{h}} + \varphi_{\vec{k}} + \varphi_{\vec{h}-\vec{k}}$ ao qual chamamos invariante **tripleto**.

- $F_{-\vec{h}}F_{\vec{k}}F_{\vec{l}}F_{\vec{h}-\vec{k}-\vec{l}}$ com a fase $\varphi_{-\vec{h}} + \varphi_{\vec{k}} + \varphi_{\vec{l}} + \varphi_{\vec{h}-\vec{k}-\vec{l}}$ com a designação de invariante **quarteto**.

Os **semi-invariantes estruturais** são fases ou combinações lineares de fases invariantes em relação a uma mudança de origem, desde que a posição desta seja limitada aos pontos da célula com a mesma simetria pontual.

6.1.4 Determinação de estruturas pelos Métodos Directos

Na metodologia experimental de resolução e refinamento de estruturas cristalinas, os métodos directos permitem como foi referido anteriormente, gerar um modelo de posicionamento inicial para os átomos que constituem o arranjo cristalino.

Ao aplicar os métodos directos aos dados de difracção obtidos experimentalmente, procede-se à localização de todos os átomos, excepto os de hidrogénio. Este método é utilizado fazendo uso do software SHELXS97 (9). A descrição detalhada do funcionamento deste software encontra-se fora do âmbito deste projecto.

Após aplicação dos métodos directos, procede-se ao refinamento do modelo estrutural. Para isso é utilizado o software SHELXL97 (9), que permite refinar as posições atómicas x,y,z e os factores de temperatura isotrópicos U_{ij} para todos os átomos, excepto os de hidrogénio, recorrendo ao método dos mínimos quadrados.

Os átomos de hidrogénio são localizados fazendo uma síntese de Fourier das diferenças, colocados em posições calculadas e refinados com parâmetros pré-definidos pelo SHELXL97. (9)

6.2 Método de Rietveld

6.2.1 Introdução

A indexação de um difractograma de pó e o refinamento de Rietveld (11) são técnicas complementares e usualmente utilizadas para descrever completamente a estrutura cristalina de um material. O método de Rietveld é usado para refinar estruturas cristalinas e será provavelmente o melhor refinamento estrutural em que se faz um ajuste completo do difractograma, tomando em conta não só os parâmetros da estrutura cristalina, como também a resolução dos instrumentos e efeitos físicos de difracção. Ao indexar uma difractograma com sucesso tem-se uma forte evidência da pureza da fase

6. SOLUÇÃO E REFINAMENTO DE ESTRUTURAS CRISTALINAS

do material. O objectivo será proceder a uma análise e identificação quantitativa da fase.

Foi Hugo Rietveld (11) , na década de 60, que desenvolveu os primeiros procedimentos analíticos computacionais que utilizavam toda a informação contida nos difractogramas. Este propôs a utilização das intensidades individuais, y_i , em cada ponto do difractograma. Neste método, o refinamento dos mínimos quadrados é efectuado até se obter o melhor ajuste entre o difractograma observado e o calculado a partir de um modelo estrutural, tendo em conta diversos factores instrumentais que afectam a forma dos picos.

Uma das características chave do método de Rietveld é o feedback durante o processo de refinamento da estrutura, ao permitir acompanhar a evolução da alocação das intensidades observadas em reflexões individuais de Bragg parcialmente sobrepostas. Isto é, o processo sistemático da decomposição do difractograma de pó nas reflexões de Bragg que o compõem. Este procedimento iterativo não é partilhado por outros métodos de refinamento.

6.2.2 Modelo Matemático de Refinamento

Os dados de 'pó' são recolhidos experimentalmente e encontram-se sob a forma de um padrão de difracção, padrão este que é gravado digitalmente, fazendo corresponder a cada passo (incremento i) no difractograma, uma intensidade correspondente y_i - valor numérico. Dependendo do método utilizado, os incrementos i podem estar em 'ângulo de difracção 2θ ', ou num parâmetro de energia tal como a velocidade ou comprimento de onda (com um detector que dispersa energia e um feixe incidente de radiação X branca) que não será este caso. Para dados obtidos com radiação monocromática, os incrementos i são usualmente passos em ângulo de difracção 2θ e a intensidade y_i em cada passo i no padrão, é medida directamente pelo detector quântico em cada canal.

Em todo o caso, o 'melhor ajuste' é o melhor ajuste dos mínimos-quadrados para todos os y_i 's simultaneamente.

A quantidade minimizada no refinamento dos mínimos quadrados é o resíduo S_y :

$$S_y = \sum_i w_i (y_i - y_{ci})^2 \quad (6.16)$$

onde $w_i = 1/y_i$, y_i é a intensidade observada no passo i , y_{ci} a intensidade calculada no passo i , e a soma cobre todos os pontos do padrão de difracção.

Um padrão de difracção de pó de um material cristalino pode ser visto como uma série de perfis de reflexão individuais, cada um destes caracterizado por:

1. posição do pico
2. altura do pico
3. largura do pico
4. caudas que decaem exponencialmente com a distância á posição do pico
5. área integrada que é proporcional á intensidade de Bragg I_K , onde K representa os índices de Miller h,k,l.

A intensidade I_K é proporcional ao quadrado do valor absoluto do factor de estrutura $|F_K|^2$.

É de notar que, exceptuando os difractogramas mais simples, estes perfis sobrepõem-se uns aos outros parcialmente. Uma característica crucial do método de Rietveld é o facto de não ser feito à priori um esforço para alocar as intensidades observadas às reflexões de Bragg, nem de resolver reflexões sobrepostas. Consequentemente, é necessário um modelo estrutural de partida, que tem que ser razoavelmente bom. Assim, este método não tenciona resolver estruturas, mas sim refiná-las a partir de um modelo inicial.

Normalmente, várias reflexões de Bragg dão a sua contribuição para a intensidade y_i em qualquer ponto i arbitrário no difractograma. As intensidades calculadas, y_{ci} , são determinadas a partir dos valores do factor de estrutura $|F_K|^2$ do modelo estrutural, fazendo a soma das contribuições (calculadas) das reflexões vizinhas (dentro de um determinado intervalo 2θ) mais o background. Assim temos:

$$y_{ci} = s \sum_k L_K |F_K|^2 \phi(2\theta_i - 2\theta_k) P_K A + y_{bi} \quad (6.17)$$

Onde:

- s - factor de escala

6. SOLUÇÃO E REFINAMENTO DE ESTRUTURAS CRISTALINAS

- K - representa os índices de Miller h,k,l para uma reflexão de Bragg
- L_K - contêm os factores de Lorentz, Polarização e Multiplicidade
- ϕ - função do perfil dos máximos de difracção
- P_K - função de orientação preferencial
- A - factor de absorção
- F_K - factor de estrutura para as k reflexões de Bragg
- y_{bi} - intensidade de background no passo i

Para a geometria de Debye-Scherrer o factor de absorção A depende do ângulo 2θ .

O processo de minimização pelos mínimos-quadrados leva-nos a um conjunto de 'equações normais' envolvendo as derivadas de todas as intensidades calculadas, y_{ci} , em ordem a cada parâmetro ajustável, que se resolvem pela inversão da 'Matriz Normal', com elementos M_{jk} , formalmente dados por:

$$M_{jk} = - \sum_i 2w_i \left[(y_i - y_{ci}) \frac{\partial^2 y_{ci}}{\partial x_j \partial x_k} - \left(\frac{\partial y_{ci}}{\partial x_j} \right) \left(\frac{\partial y_{ci}}{\partial x_k} \right) \right] \quad (6.18)$$

Onde os parâmetros ajustáveis são x_j e x_k .

Fazendo uso deste algoritmo, é prática comum aproximar os elementos da matriz eliminando o primeiro termo em $(y_i - y_{ci})$, simplificando razoavelmente a matriz.

É necessário então criar uma matriz m por m , onde m é o número de parâmetros a refinar. Devido ao facto da função residual não ser linear, a solução pretendida tem que ser encontrada recorrendo a um processo iterativo para o qual os desvios, Δx_k , vêm dados por:

$$\Delta x_k = \sum M_{jk}^{-1} \frac{\partial S_y}{\partial x_k} \quad (6.19)$$

Os desvios calculados são aplicados aos parâmetros iniciais para supostamente produzir um modelo melhorado, repetindo-se este procedimento iterativamente. As relações entre os parâmetros ajustáveis e as intensidades não são lineares, pelo que convém que o modelo estrutural inicial esteja perto do modelo correcto, ou então, o procedimento dos mínimos quadrados não-linear não conduzirá a um mínimo global. Em vez disso,

ou diverge, ou conduzi a um falso mínimo.

Neste método, nos parâmetros ajustáveis do modelo que podem ser refinados estão incluídos não só as posições atômicas, parâmetros térmicos e de ocupação, como também os parâmetros do background, da rede e das características geométricas/ópticas, entre outros.

Devido á capacidade do método de poder refinar múltiplas fases simultaneamente, e de fazer uma análise e comparação dos factores de escala para as diferentes fases, podemos dizer que este será dos métodos mais fiáveis para proceder a análise quantitativa de fases.

Na tabela 1 estão representados os parâmetros refinados em simultâneo:

Para cada fase:

x_j y_j z_j B_j N_j

(x_j, y_j e z_j são as coordenadas de posição, B_j é o parâmetro de temperatura isotrópico, e N_j é o factor de ocupação, todos para o átomo j na célula unitária)

Factor de escala

Parâmetros do perfil dos máximos de difracção

Parâmetros da célula unitária

Factor de temperatura global

Parâmetros de temperatura anisotrópicos

Orientação preferencial

Dimensão das cristalites e microtensões

Extinção

Global:

$2\theta_0$

Perfil instrumental

Assimetria do perfil do máximos de difracção

Parâmetros do background

Deslocamento da amostra

Transparência da amostra

Absorção

Comprimento de onda da radiação incidente

Voltando à equação (6.17):

6. SOLUÇÃO E REFINAMENTO DE ESTRUTURAS CRISTALINAS

A **intensidade do background** no passo i , y_i , pode ser obtida de:

1. tabela de intensidades do background fornecida pelo utilizador
2. interpolação linear entre pontos seleccionados no difractograma pelo utilizador
3. função de background especificada

Se for pretendido refinar o background, deve-se fazer a partir de uma função de background refinável, que por sua vez tem que ser fenomenológica, ou melhor, baseada numa realidade física e incluir modelos refináveis, componente amorfa.

Na ausência de uma função melhor para descrever o background, é usada uma função fenomenológica, ou seja, um polinómio de ordem 5 em que a origem é especificada pelo utilizador.

Seja:

$$y_{bi} = \sum_{m=0}^5 B_m [(2\theta_i / BKPOS) - 1]^m \quad (6.20)$$

onde BKPOS é a posição de origem especificada no ficheiro de entrada de controlo.

A **função perfil dos máximos de difracção**, ϕ , aproxima os efeitos de tanto características instrumentais como características da amostra, tais como aberrações devido á absorção (transparência), deslocamento da amostra e alargamento dos máximos de difracção.

Algumas funções analíticas utilizadas na descrição dos máximos de difracção:

onde H_K é a largura-a-meia-altura da reflexão K de Bragg, $C_0 = 4\ln(2)$ e $C_1 = 4$.

Para dados dispersivos em quantidades angulares, a dependência da largura H dos máximos de difracção com a componente angular pode ser modelada da seguinte forma (Caglioti et al):

$$H^2 = U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W \quad (6.21)$$

onde U, V e W são os parâmetros refináveis.

Função	Descrição
$\frac{C_0^{1/2}}{H_K \pi^{1/2}} \exp(-C_0(2\theta_i - 2\theta_k)^2/H_K^2)$	Gaussiana ("G")
$\frac{C_1^{1/2}}{H_K \pi} \frac{1}{1+C_1(2\theta_i-2\theta_k)^2/H_K^2}$	Lorentziana ("L")
$\eta L + (1 - \eta)G$ o parâmetro de mistura, η , pode ser refinado como uma função linear de 2θ , onde as variáveis refináveis são η_0 e x , tal que: $\eta = \eta_0 + 2\theta x$	Pseudo-Voigt ("pV")

Tabela 6.1: Funções perfil dos máximos de difracção

O modelo desenvolvido e proposto por Caglioti et al. destinava-se a difractómetros de neutrões de média resolução, mas foi sempre usado para Raios-X, mesmo sabendo que os perfis dos máximos de difracção não são nem simétricos nem Gaussianos, já que não existia nenhum modelo melhor e igualmente simples.

O caso complica-se quando se verificam melhorias na resolução dos difractómetros, de tal forma que as contribuições intrínsecas ás amostras tornaram-se importantes quando comparadas com as instrumentais. Assim, á medida que as larguras-a-meia-altura se foram reduzindo, os efeitos intrínsecos foram-se tornando relevantes. Desta forma, o modelo proposto por Caglioti et al. deixa de ser uma boa aproximação para descrever a variação da largura-a-meia-altura com o ângulo de difracção, e ambas as contribuições, instrumentais e intrínsecas, têm que ser tomadas em conta.

As duas contribuições para o alargamento dos perfis dos máximos de difracção não se podem simplesmente somar, mas combinam-se segundo um processo matemático conhecido como convolução. Sejam duas funções f e g , o resultado da convolução de f com g é descrito da seguinte forma:

$$h(x) = \int g(x')f(x - x')dx' \quad (6.22)$$

onde $f(x)$ é a função que descreve a contribuição intrínseca da amostra, sendo

6. SOLUÇÃO E REFINAMENTO DE ESTRUTURAS CRISTALINAS

$x = (2\theta_i - 2\theta_k)$ e x' a variável de integração no mesmo domínio de x , $g(x)$ é a função que descreve a contribuição instrumental para o perfil dos máximos de difracção.

Como resultado da convolução, $h(x)$ é a função observada dos perfis dos máximos de difracção.

Claramente se pode verificar, que enquanto $g(x)$ for muito mais larga que $f(x)$, a função de perfil observada $h(x)$ reflectirá pouco das características de $f(x)$. Agora, se $f(x)$ não for estreita quando comparada com $g(x)$, esta tem que ser modelada aproximadamente, de forma a que o perfil dos máximos seja suficientemente bom para termos boas estimativas para as intensidades de Bragg.

Orientação Preferencial

A orientação preferencial surge quando existe uma forte tendência nas cristalites de uma amostra em se orientarem mais de uma determinada forma do que outra qualquer. Um caso de orientação preferencial que se visualiza facilmente, acontece quando um material com grande clivagem é empacotado num capilar de vidro. Assim, alguns planos cristalográficos ficam em condições de satisfazer a lei de Bragg mais que outros, pelo que irá haver uma desproporcionalidade nas intensidades difractadas. Devido a isto, são produzidas distorções sistemáticas nas intensidades de reflexão.

É possível corrigir estas distorções sistemáticas, modelando-as matematicamente com funções de orientação preferencial, P_K , na equação (6.17). Rietveld implantou uma função nos primeiros programas, que ainda hoje é utilizada:

$$P_K = G_2 + (1 - G_1)\exp(-G_1\alpha_K^2) \quad (6.23)$$

onde G_1 e G_2 são parâmetros refináveis e α_K será o ângulo entre o vector dispersão e a direcção do eixo do capilar. A simetria axial em torno do vector de difracção consegue-se fazendo rodar a amostra, se esta não existir á priori. Ora, esta função é útil se o grau de orientação preferencial não for muito grande.

Existe porém, uma função que provou ser superior á anterior, a função de March-Dollase, que se encontra incorporada no programa de refinamento FULLPROF (12), que foi utilizado neste trabalho.

$$P_K = \left(G_1^2 \cos^2 \alpha + \frac{1}{G_1} \sin^2 \alpha \right)^{-3/2} \quad (6.24)$$

Para o caso da geometria de Debye-Scherrer, $G > 1$ para amostras planas, $G = 1$ quando não existe há orientação preferencial e $G < 1$ para amostras cilíndricas.

6.2.3 Estratégia de Refinamento

Tal como indicado na Tabela 1, para os diversos parâmetros refináveis, podemos definir uma estratégia de refinamento, de modo a otimizar o tempo de cálculo e muito importante, evitar problemas de divergência.

Torna-se importante a sequência dos parâmetros a refinar. Assim, refinar parâmetros que não têm comportamento linear não será uma boa opção para o primeiro refinamento, já que pode levar à divergência do modelo.

Num primeiro patamar, e conhecido o grupo espacial, os parâmetros da célula unitária, as coordenadas atômicas, os factores de multiplicidade N_j e os factores de temperatura isotrópicos B_j , todos baseados num modelo estrutural inicial, podemos obter uma primeira simulação. Terá também que se estimar um valor inicial para a largura-meia-altura através de um compromisso entre os parâmetros U, V, W da função de Caglioti.

Várias sequências de refinamento podem ser testadas, tendo sempre em conta critérios como linearidade e estabilidade do parâmetro a refinar.

6.2.4 Critérios de avaliação do refinamento

Em qualquer refinamento serão necessários indicadores que permitam acompanhar a evolução do mesmo e avaliar se há progressão ou não na minimização do resíduo S_y , na equação (6.16).

O melhor ajuste entre o difractograma calculado e o observado, que minimiza S_y depende da adequação do modelo estrutural e do facto de se ter ou não alcançado o mínimo global em vez de um falso mínimo.

Assim, na utilização do método de Rietveld, estão implícitos vários indicadores, designados por Factores R em que a sua análise permite ajuizar sobre a evolução do refinamento.

$$R_F = \frac{\sum |(I_K('obs'))^{1/2} - (I_K(calc))^{1/2}|}{\sum (I_K('obs'))^{1/2}} \quad \text{Factor } R - \text{Estrutural}$$

6. SOLUÇÃO E REFINAMENTO DE ESTRUTURAS CRISTALINAS

$$R_B = \frac{\sum |I_K('obs') - I_K(calc)|}{\sum I_K('obs')} \quad \text{Factor R - Bragg}$$

$$R_p = \frac{\sum |y_i(obs) - y_i(calc)|}{\sum y_i(obs)} \quad \text{Factor R - Pattern}$$

$$R_{wp} = \left(\frac{\sum w_i (y_i(obs) - y_i(calc))^2}{\sum w_i (y_i(obs))^2} \right)^{1/2} \quad \text{Factor R - Weighted Pattern}$$

onde I_K é a intensidade correspondente á reflexão K de Bragg no fim dos n ciclos de refinamento, a sigla (obs) significa 'observada', $I_K('obs')$ é a intensidade observada mas no sentido em que os valores são obtidos atribuindo às reflexões individuais a intensidade total observada na mistura de reflexões sobrepostas, de acordo com as proporções dessas intensidades individuais no difractograma calculado.

Os factores R_F e R_B , por serem baseados nas intensidades I_K são insensíveis a desajustes no difractograma que não envolvem as intensidades da fase que está a ser modelada. O factor R_{wp} pode ser visto como o indicador mais significativo do ponto de vista matemático, dado que o numerador é o resíduo S_y , dando assim uma boa perspectiva da evolução do refinamento.

Para além dos indicadores numéricos, a visualização gráfica do difractograma observado, calculado e da diferença entre eles, permite observar certos detalhes imperceptíveis com os indicadores numéricos, fornecendo pistas para possíveis erros e má evolução do refinamento.

É também apenas graficamente, que se podem detectar picos de fases diferentes das que estão a ser refinadas.

Em seguida são apontados alguns erros graves facilmente detectáveis ao fazer uma análise gráfica:

- Factor de escala
- Parâmetros da célula unitária
- $2\theta_0$
- Estrutura errada
- Grupo espacial incorrecto

De um modo geral, os indicadores numéricos são úteis para uma avaliação quantitativa do ajuste. Os critérios gráficos são necessários para detectar erros graves e omissões.

6.2.5 Problemas inerentes ao método de Rietveld

Como já foi referido anteriormente, o refinamento de Rietveld está sujeito a encontrar falsos mínimos durante a busca pelo mínimo global da quantidade residual S_y . Ao fazermos variar as condições iniciais do refinamento, ou seja, alterar o modelo estrutural de partida de diferentes formas, podemos testar a convergência do modelo, abordando o problema de diferentes pontos de partida, podendo assim obter o mínimo global em vez de um falso mínimo.

Outro problema inerente ao método é o facto de não existir um critério para parar com o refinamento. Ao haver uma tendência dos parâmetros refináveis para pouco ou nada variarem, ou mesmo oscilarem em torno de um dado valor, deve-se parar o refinamento.

O facto do modelo reproduzir, ou se encaixar perfeitamente no difractograma observado, traduz uma boa aproximação á realidade. É nessa altura que devemos passar a uma análise que valida o modelo do ponto de vista físico e químico. Assim, há que ter em conta, entre outros, os limites para os factores de temperatura isotrópicos, que podem disparar para valores muito elevados ou mesmo negativos.

Um bom método para contornar esse problema será impor limites ou restrições nos valores que as grandezas refináveis podem tomar.

6. SOLUÇÃO E REFINAMENTO DE ESTRUTURAS CRISTALINAS

7

Colaboração com a Indústria

7.1 Introdução

A NEMOTO Portugal Química Fina é uma subsidiária da empresa japonesa NEMOTO que fabrica pigmentos fosforescentes com diversas aplicações no mercado. A empresa está localizada no Parque Industrial Manuel da Mota - Pombal, e possui duas fábricas de produção.

7.2 Descrição do Projecto e Objectivos

A colaboração existe através de um projecto de incentivo I&DT e deste fazem parte a NEMOTO Portugal, o Departamento de Química da FCTUC e o CEMDRX (Centro de Estudo de Materiais por Difracção de Raios-X) do Departamento de Física da FCTUC.

A prioridade desde projecto de colaboração consiste em melhorar a qualidade do pigmento **Luminova**, em actual produção.

Pretende-se estudar a possibilidade de melhorar a qualidade do produto, nomeadamente a fosforescência inicial e o tempo de duração do brilho com uma cor mais definida que a actual. Baixar o preço aumentando a competitividade é um dos objectivos primordiais. Pretende-se também tornar o produto mais atractivo ao cliente final, garantindo menos toxicidade e um cheiro mais agradável..

A estratégia de produção divide-se em dois processos:

- Processo de combustão;

7. COLABORAÇÃO COM A INDÚSTRIA

- Processo a seco (actualmente utilizado).

Não serão descritos nesta tese os detalhes de produção devido à existência de um termo de confidencialidade entre as partes envolvidas na colaboração. Apenas será apresentada na secção de resultados uma análise de alguns compostos.

Como projecto de incentivo, esta colaboração tem também como objectivo o desenvolvimento e/ou aperfeiçoamento de 4 pigmentos com propriedades de fluorescência/fosforescência produzidos pela empresa.

- RAS : $CaS : Eu^{2+} \cdot Tm^{3+}$ (Cor Vermelha)
- BAS : $CaS : Bi^{3+}$ (Cor Azul)
- Luminova Red
- Azul Fluorescente : $(SrCaBaMg)_5(PO_4)_3Cl : Eu^{2+}$

Em seguida serão enumerados alguns dos aspectos da metodologia do trabalho que foi realizado.

- Identificar as fases cristalinas das amostras;
- Caracterizar a coordenação dos iões de Lantanídeos (Terras Raras) se incorporados na rede cristalina dos compostos;
- Comparar os difractogramas dos produtos obtidos nas diferentes fases de produção;
- Extrair conclusões para melhorar o processo de produção;
- Comparar difractogramas dos produtos sintetizados pela NEMOTO e pelas empresas da concorrência.

7.3 Resultados e Conclusões

7.3.1 Luminova vs Concorrência

Foi recolhida uma pequena quantidade do composto Luminova e procedeu-se à montagem de uma amostra num capilar de vidro de 0.5 mm de diâmetro interno. Foi feita

uma recolha durante 20 horas, em que a amostra esteve sujeita a um feixe de raios-X monocromático de radiação de Cobre com comprimento de onda de 1.54 \AA . O difractograma obtido encontra-se ilustrado na figura (7.1).

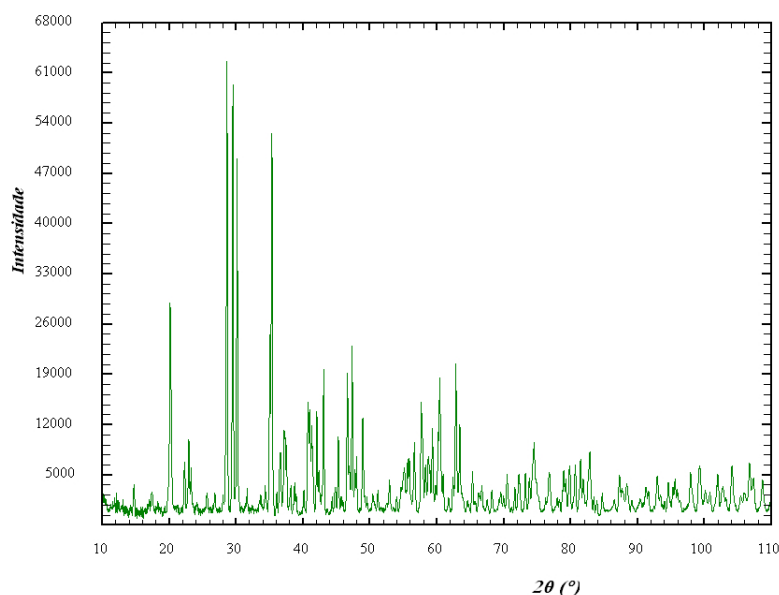


Figura 7.1: Difractograma do composto Luminova após 20 horas de recolha

Foi também recolhida uma pequena quantidade do composto da concorrência (Birchoff) e sujeito às mesmas condições experimentais. O difractograma encontra-se na figura (7.2).

Ao analisarmos com algum detalhe, podemos ver que os dois pigmentos são essencialmente o mesmo composto.

Foi realizada uma pesquisa em bases de dados com o intuito de procurar identificar as fases cristalinas presentes no composto Luminova. A partir de uma lista dos picos do difractograma da figura (5.1) foi possível identificar um composto com uma célula unitária idêntica à do Luminova, $SrAl_2O_4$ (Aluminato de Estrôncio). O composto organiza-se estruturalmente numa classe monoclinica, com grupo espacial $P2_1$ e célula unitária $a = 8.45$, $b = 8.82$, $c = 5.16$ e $\beta = 93.42^\circ$. Recorrendo ao software PLA-

7. COLABORAÇÃO COM A INDÚSTRIA

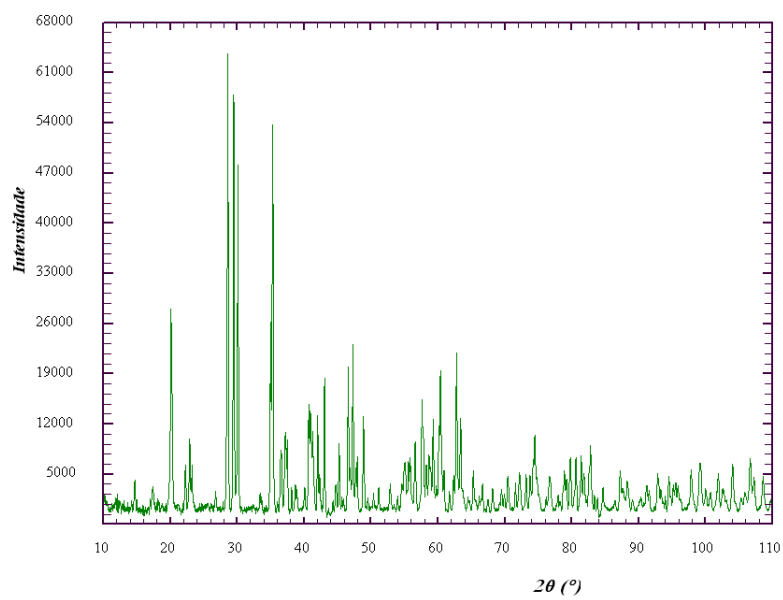


Figura 7.2: Difratograma do composto da concorrência após 20 horas de recolha

TON (27) para visualização das estruturas, pode-se analisar a organização espacial do composto. Vejamos a figura (7.3).

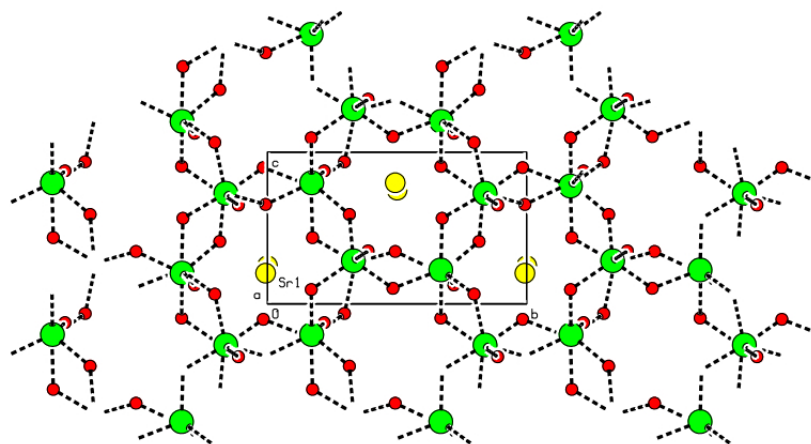


Figura 7.3: Arranjo estrutural do $SrAl_2O_4$ na classe monoclinica

Na realidade, segundo publicações recentes, compostos desta família contendo propriedades fosforescentes apresentam íons lantanídeos ocupando as posições dos átomos de Estrôncio (a amarelo na figura 7.3). O objectivo deste trabalho reside na substituição dos átomos de Estrôncio por íons de Têrbio. Pensa-se que as Terras Raras, tais como o Európio, Têrbio ou Bismútio, estejam em fases cristalinas ou amorfas (não detectáveis por difracção de raios-X), contribuindo assim de forma vital para a fosforescência dos pigmentos, modificando os níveis de energia em que ocorrem as transições tripelo-singuleto, otimizando este efeito.

Segundo dados publicados, aos $600^{\circ}C$ ocorre uma transição de fase deste composto e a fase monoclinica transforma-se numa fase hexagonal através de um maior ordenamento dos átomos no sólido. Vejamos a figura (7.4).

O ordenamento aparente em forma de estrela que se observa na fase monoclinica, adquire uma simetria perfeita na fase hexagonal. Quando na fase monoclinica, o sólido possui duas posições independentes para o Estrôncio. Na fase hexagonal existem três posições independentes para ocupação.

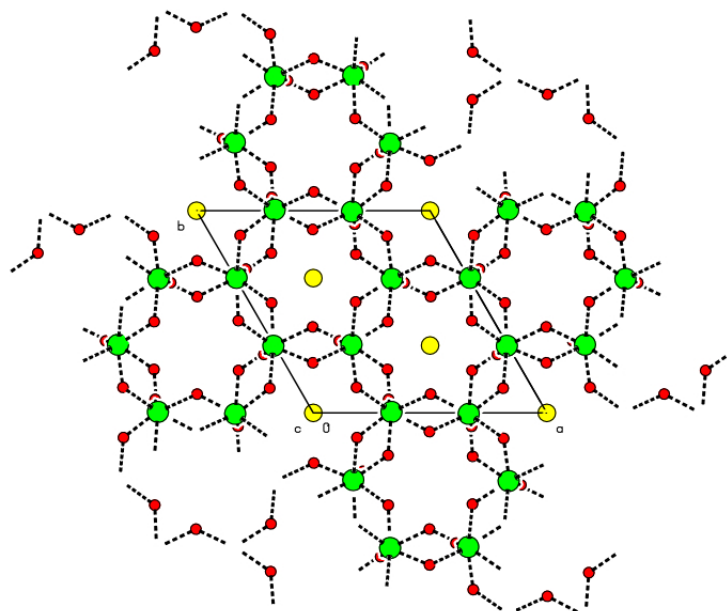


Figura 7.4: Arranjo estrutural do $SrAl_2O_4$ na classe hexagonal

Numa análise bidimensional do que ocorre após a transição de fase, observemos os difractogramas de pó simulados a partir das estruturas retiradas da base de dados (Fig. 7.5 e 7.6).

Como se pode observar, a transição para a fase hexagonal ocorre havendo um colapso de vários picos num só, nomeadamente no grupo de 3 picos característicos na região angular dos $2\theta = 30^\circ$, havendo a redução num só pico. Este factor encontra-se de acordo com o facto de haver um maior ordenamento e simetria na fase hexagonal. Curiosamente, apenas a fase monoclinica apresenta propriedades de fosforescência. Está assim à partida definido um limite físico em temperatura para a produção do composto Luminova, obrigando a que este se mantenha na fase monoclinica de forma a apresentar as propriedades desejadas para o produto.

7.3.2 RAS: $CaS : Eu^{2+} \cdot Tm^{3+}$

Na série de pigmentos com a designação RAS, foram realizados na empresa diversas amostras do produto, calcinadas em dois tipos de fornos e a diferentes temperaturas. Vejamos a tabela (7.1):

7.3 Resultados e Conclusões

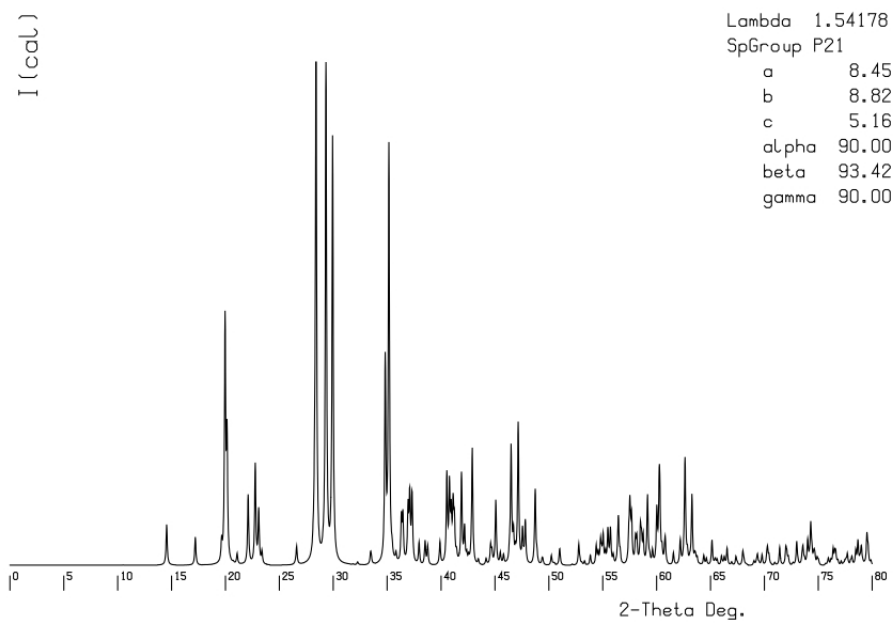


Figura 7.5: Difractograma de pó simulado do $SrAl_2O_4$ na classe monoclinica

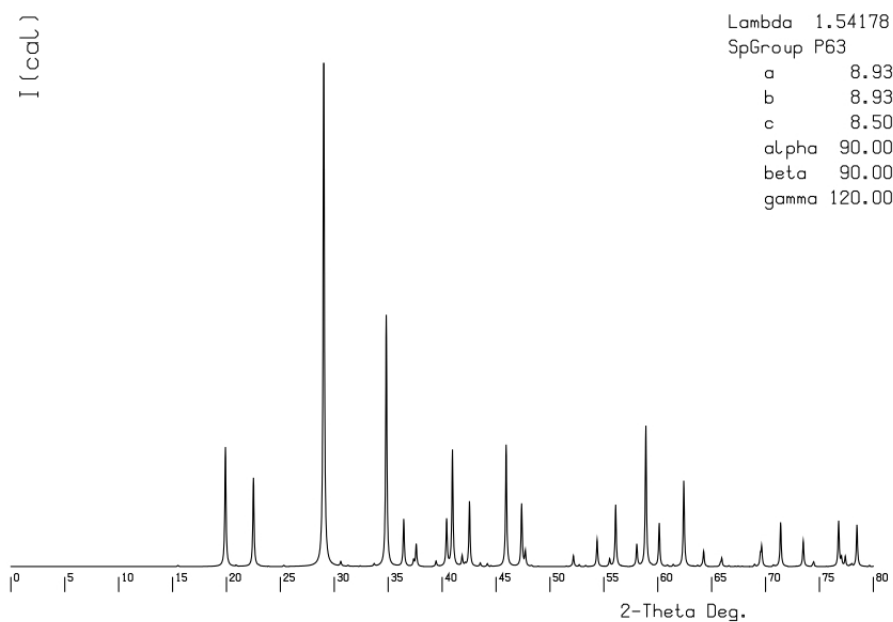


Figura 7.6: Difractograma de pó simulado do $SrAl_2O_4$ na classe hexagonal

7. COLABORAÇÃO COM A INDÚSTRIA

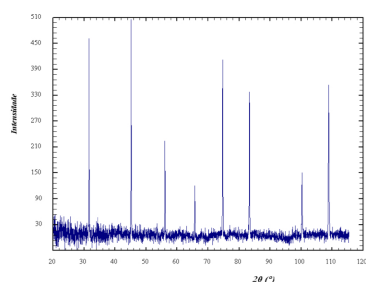
Grupo	Forno	Temperatura
1	A	1200°C
2	A	1100°C
3	A	1200°C *
4	B	1240°C

* No grupo 3 foi utilizado Enxofre na mistura.

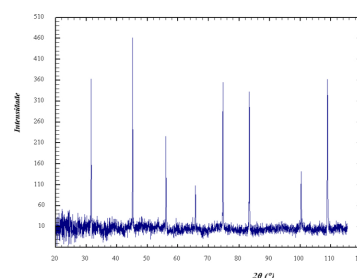
Tabela 7.1: Grupos de amostras da série RAS

As amostras dos quatro grupos foram analisadas por difracção de raios-X, usando capilares de vidro de 0.5 mm durante tempos de aquisição de 30 minutos.

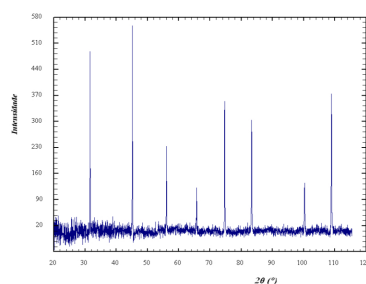
7.3.2.1 Amostras do Grupo 1 - RAS



(a) RAS A0707-10



(b) RAS A0708-2



(c) RAS A0710-4B

Figura 7.7: RAS - Grupo 1

Foi gerada uma lista dos picos presentes nos três difractogramas obtivos e realizada uma pesquisa na base de dados. Todos os picos e respectivas posições angulares foram identificados como pertencendo ao composto Sulfato de Cálcio (CaS), numa única fase

cristalina.

7.3.2.2 Amostras do Grupo 2 - RAS

A única amostra existente, pertencente ao segundo grupo, foi sujeita às mesmas condições experimentais das amostras anteriores. Após uma análise, esta foi identificada como sendo CaS, na mesma fase cristalina que as amostras do grupo 1.

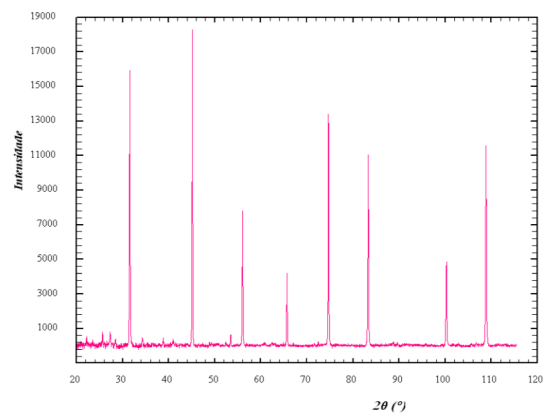


Figura 7.8: RAS A0707-5

7.3.2.3 Amostras do Grupo 3 - RAS

As quatro amostras submetidas durante 30 minutos às mesmas condições experimentais que as anteriores, vieram a ser identificadas novamente como sendo CaS, na mesma fase cristalina.

Das amostras até agora analisadas, todas foram calcinadas no forno A a temperaturas compreendidas entre os 1100°C e os 1200°C. A inserção do Enxofre na mistura das amostras do Grupo 3 não apresenta diferenças a nível da fase cristalina presente no composto final.

7.3.2.4 Amostras do Grupo 4 - RAS

Do quarto grupo de amostras constam quatro amostras de RAS que, ao contrário das amostras dos grupos anteriores, foram calcinadas num forno do tipo B. Os difratogramas obtidos após 30 minutos de recolha estão apresentados no gráfico (7.10).

7. COLABORAÇÃO COM A INDÚSTRIA

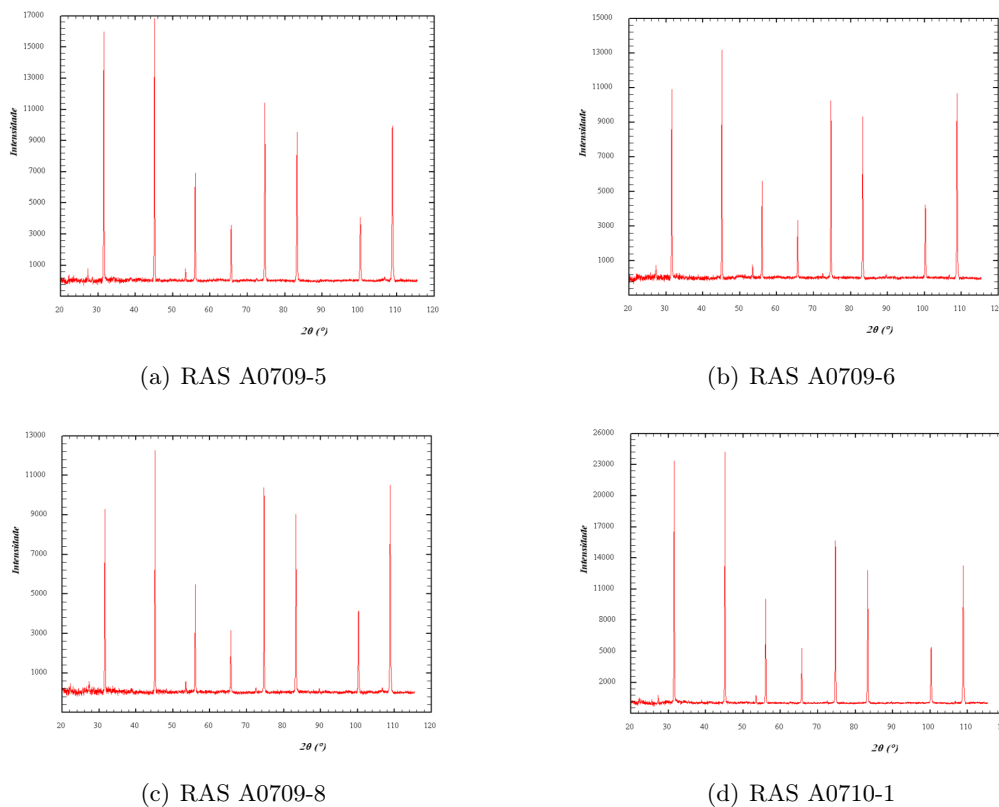


Figura 7.9: RAS - Grupo 3

Foi realizado o mesmo procedimento que nos grupos anteriores no que toca a análise dos picos presentes nos difractogramas obtidos. Como se pode observar gráficamente, em todas as amostras deste grupo, surgem picos não existentes anteriormente, mantendo-se todos os picos correspondentes à fase já identificada como sendo CaS.

Foi novamente gerada uma lista de todos os picos, as intensidades relativas e respectivas posições angulares e foi feita uma pesquisa na base de dados. Foram identificadas duas fases presentes em todas as amostras. Analisando os espectros, podemos ver que é mais realçada a presença de uma segunda fase cristalina na amostra (a) e na amostra (d). Esta segunda fase cristalina foi identificada como sendo Sulfureto de Cálcio ($CaSO_4$).

Os resultados obtidos nas medições de fosforescência puderam comprovar que estas amostras, contendo as duas fases, apresentam piores valores que as com uma única fase.

7.3 Resultados e Conclusões

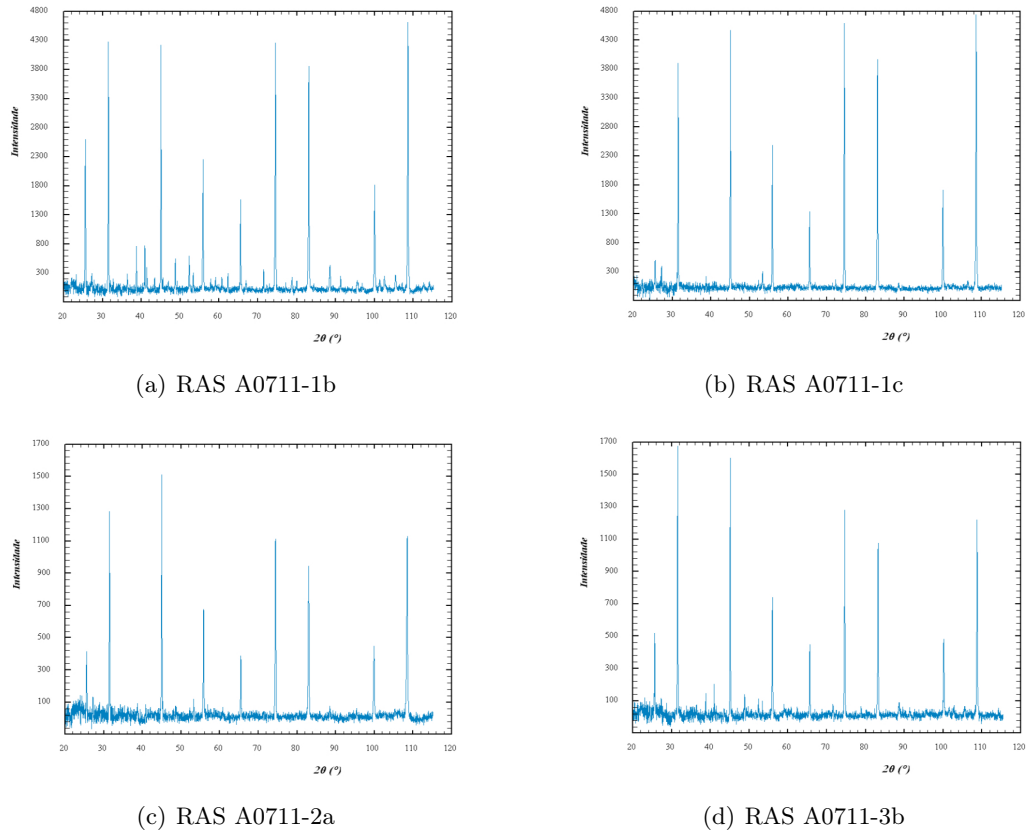


Figura 7.10: RAS - Grupo 4

O facto destas amostras terem sido obtidas com calcinação num forno do tipo B, sugere que seja utilizado para calcinação o forno do tipo A.

7. COLABORAÇÃO COM A INDÚSTRIA

8

Resultados Experimentais

Antes de apresentar os resultados obtidos durante este projecto, torna-se necessário mostrar o intuíto e motivação que acompanhou todo o processo de pesquisa, desde a escolha das sínteses que foram realizadas, de forma a demonstrar a aplicabilidade e finalidade de toda a actividade experimental.

Toda a pesquisa efectuada na tentativa de obter novos materiais moleculares com propriedades ópticas pode dividir-se em duas áreas distintas de aplicabilidade:

- Cristais com ausência de simetria de inversão, que desta forma possibilitam a existência de não linearidades de segunda ordem, mais precisamente a geração de segundo harmónico;
- Cristais com arranjos estruturais em colunas infinitas, constituídos por metais alcalinos, juntamente com partes orgânicas, que proporcionam a blindagem das colunas, de forma a estudar a possibilidade da existência de uma fase de cristal líquido.

Estes dois assuntos serão discutidos com todo o detalhe nas secções seguintes. Foram realizados estudos estruturais por difracção de raios-X em monocristais e em amostras policristalinas à temperatura ambiente. Foram efectuadas experiências a baixas e a altas temperaturas em algumas das amostras por difractometria de pó. As medições da eficiência da geração de segundo harmónico foram efectuadas recorrendo à técnica de Kurtz-Perry. (8)

8. RESULTADOS EXPERIMENTAIS

8.1 Difenilacetato/Hidróxido de Potássio $C_{28}H_{23}K_2O_{4.5}$ KDFA

Foram neutralizadas 1.85 mmol de Hidróxido de Potássio (Aldrich 85% de pureza mínima) com Ácido Difenilacético (Aldrich 99% de pureza mínima) numa solução aquosa de 40 ml de água destilada. A solução originou cristais de cor branca após várias semanas de evaporação lenta do solvente.

8.1.1 Metodologia Experimental

Um cristal de KDFA, de dimensões aproximadas $0.4mm \times 0.2mm \times 0.24mm$ foi montado numa agulha de vidro, colocado e centrado no goniómetro do difractómetro Bruker Apex II. Foi realizada uma recolha de dados de difracção à temperatura ambiente 293(2) K usando radiação de Molibdénio monocromática K_{α} ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). A célula unitária foi determinada com uma recolha de 10 minutos. Todos os dados com que foi resolvida a estrutura foram obtidos com um programa em que se utilizou uma estratégia de recolha de 8 horas.

Após integração e aplicação de um factor de escala global às intensidades recolhidas, a estrutura foi resolvida por Métodos Directos com o programa SHELXS-97 (9) utilizando as intensidades recolhidas na experiência de difracção. A estrutura obtida foi completada e refinada com o programa SHELXL-97 (9). Toda a análise gráfica molecular foi realizada com o software PLATON (27).

8.1.2 Análise Estrutural

Todos os refinamentos foram efectuados pelo método dos mínimos quadrados com matriz completa nos F's (Factores de Estrutura), com parâmetros de deslocamento anisotrópicos para todos os átomos excepto os hidrogénios. Os átomos de hidrogénio foram incluídos no refinamento em posições calculadas, com excepção dos hidrogénios pertencentes e um fragmento estrutural desordenado, que será descrito mais à frente. Os dados cristalográficos obtidos para a estrutura cristalina do composto, encontram-se na tabela (8.1), tal como os dados do refinamento, após finalização do mesmo.

O composto cristalizou com um arranjo estrutural sob a forma de colunas infinitas, sustentadas pela coordenação dos átomos de Potássio com os grupos carboxílicos do Ácido Difenilacético (DFA), que confere uma geometria em forma de hélice em torno da coluna.

8.1 Difenilacetato/Hidróxido de Potássio $C_{28}H_{23}K_2O_{4.5}$ KDFA

Fórmula empírica	$C_{28}H_{23}K_2O_{4.5}$
Peso molecular	509.66
Temperatura (K)	293(2)
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	C2/c
a (Å)	29.0438(10)
b (Å)	5.959(3)
c (Å)	29.9002(19)
$\alpha(^{\circ})$	90.00
$\beta(^{\circ})$	106.902(2)
$\gamma(^{\circ})$	90.00
Volume (\AA^3)	4951(3)
Z	8
Intervalo de recolha em θ ($^{\circ}$)	1.42 - 28.42
Intervalo dos índices de Miller	-38 < h < 38 -7 < k < 7 -39 < l < 39
Reflexões recolhidas	6182
<i>Goodness-of-fit</i> em F^2	1.003
Indicadores da qualidade do refinamento	
R [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0611$ $wR_2 = 0.1396$
R (todos os dados)	$R_1 = 0.1663$ $wR_2 = 0.1804$

Tabela 8.1: Dados cristalográficos e do refinamento estrutural do KDFA

8. RESULTADOS EXPERIMENTAIS

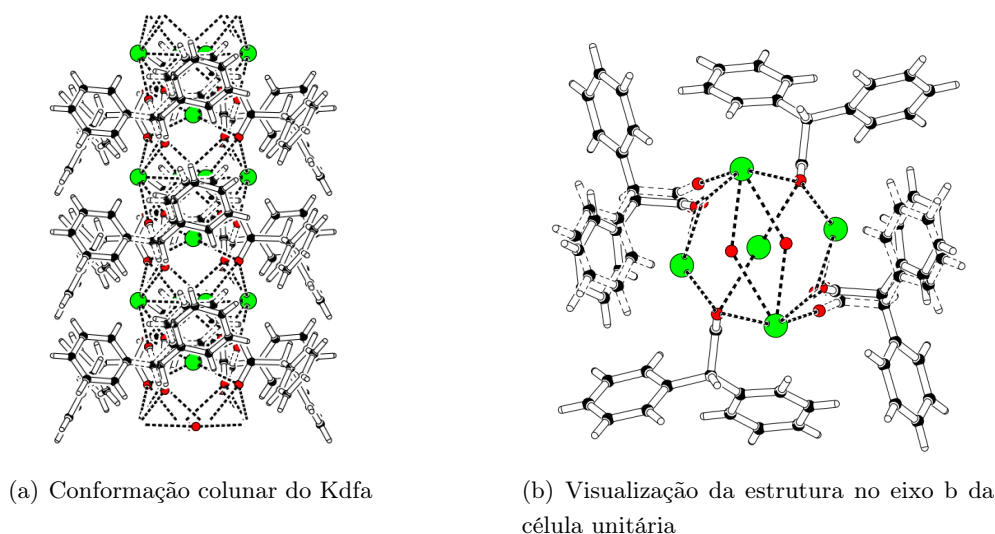


Figura 8.1: K DFA

Ocorre também a coordenação entre grupos OH^- situado no centro das colunas, que se distribuem periodicamente ao longo das mesmas.

Existem duas moléculas independentes de DFA para dois átomos de Potássio, podendo-se representar a estrutura integral por operações de simetria.

Foram identificadas anomalias nas posições atômicas de alguns átomos de carbono e oxigênio numa das moléculas independentes de DFA. Os elipsóides vibracionais tomavam dimensões superiores às aceitáveis, tendo em consideração a comparação com os restantes.

Este acontecimento foi contornado ao descrever um modelo estrutural desordenado. Analisando o ordenamento cristalográfico, um dos fragmentos de DFA pode tomar diferentes orientações em posições alternadas na cadeia colunar. Assim, ao ter sido realizada uma recolha de intensidades por difração de raios-X, em todas regiões onde se encontram os átomos pertencentes ao fragmento desordenado, os elipsóides tomam dimensões maiores, representando a dupla posição possível para cada átomo.

Na figura (8.2) encontra-se representado o fragmento desordenado.

Esta estrutura colunar está como que protegida com diversas ligações com os grupos ácidos do Ácido Difenilacético que formam uma blindagem em torno da coluna central numa conformação em forma de hélice. As colunas são rígidas e induzirão o ordenamento estrutural das moléculas quando na fase de cristal líquido, tomando por isso o nome de

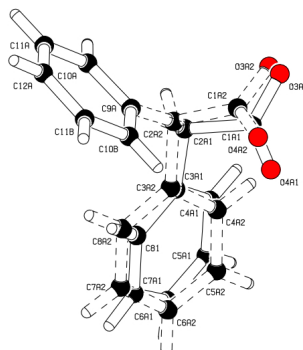


Figura 8.2: Fragmento desordenado de DFA

unidade mesogénica.

Tipicamente, uma molécula líquida/cristalina é constituída por uma parte rígida e por uma ou mais partes flexíveis. A metade rígida promove o alinhamento das moléculas numa direcção, enquanto que as partes flexíveis induzem a fluidez do cristal líquido. Os diversos tipos de cristais líquidos diferenciam-se pela forma como se estruturam as unidades mesogénicas.

8.1.3 Estudos a altas temperaturas K DFA

O estudo do composto a altas temperaturas, teve como objectivo obter mais informação sobre a possibilidade destes cristais possuírem uma fase de cristal líquido. Assim, foram realizadas diversas experiências em regimes de temperatura superiores à temperatura ambiente.

Todas as experiências de difracção realizadas a altas temperaturas foram efectuadas sob a supervisão da Dr^a Rosário Soares no Laboratório Central de Análise da Universidade de Aveiro. Foi utilizado um difractómetro de raios-X de amostras policristalinas com geometria de transmissão.

A análise debruçar-se-à primeiramente na identificação de uma possível transição de fase, admitindo que, no caso de uma fase líquida/cristalina, toda a parte orgânica correspondente aos DFAs irá transitar para uma fase líquida. Numa segunda etapa, tentar-se-à identificar a nova fase a partir do novo difractograma obtido, podendo ser reconhecido nos cristais, uma possível fase associada à manutenção da coluna de Potássios

8. RESULTADOS EXPERIMENTAIS

num arranjo/conformação estável.

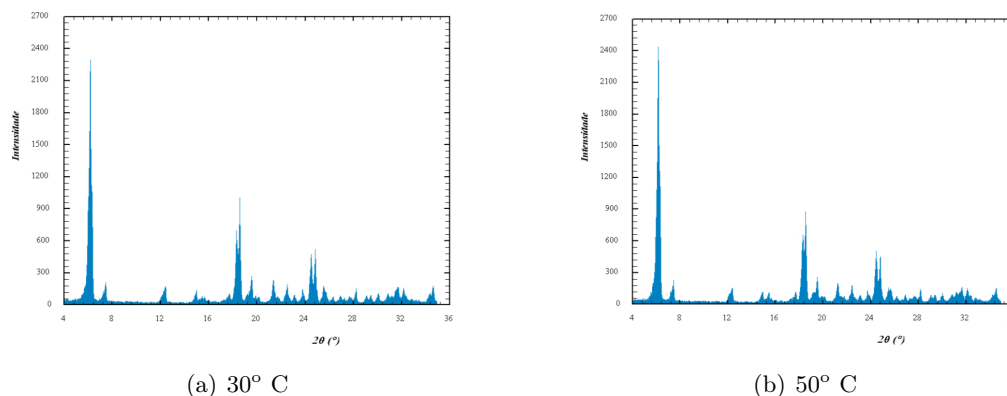


Figura 8.3: K DFA a 30° C e a 50° C. Recolhas efectuadas num difractómetro de pó com geometria de transmissão. Duração das recolhas 20 minutos.

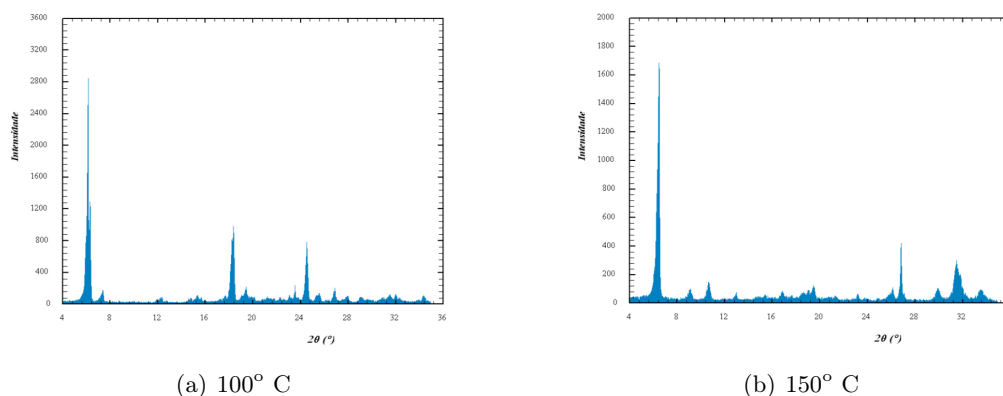


Figura 8.4: K DFA a 100°C e 150°C. Recolhas efectuadas num difractómetro de pó com geometria de transmissão. Duração das recolhas 20 minutos.

Foi efectuada uma simulação do espectro de pó com o modelo estrutural obtido, de forma a verificar de alguma forma, a veracidade da informação dos difractogramas. De facto, ao analisarmos o difractograma de K DFA a 30° C e compararmos com o simulado (Fig.8.5a), vemos que a amostra de pó corresponde à fase do composto em estudo.

Foi também realizada uma recolha a 200° C (Fig. 8.5b), mas constatou-se uma destruição parcial da amostra, ou seja, o composto deixou de ser cristalino, tendo havido um colapso quase completo de todos os picos do difractograma. Os poucos picos presentes apresentam uma intensidade vestigial comparado com os recolhidos à temperatura

ambiente.

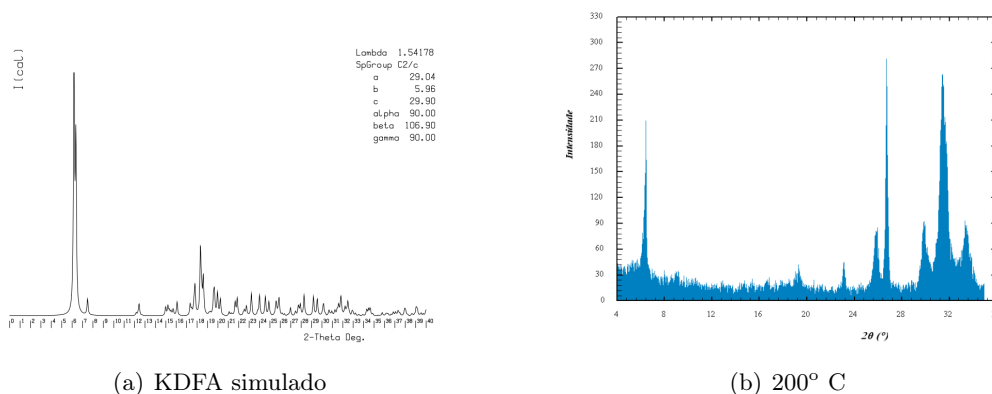


Figura 8.5: (a) Simulação do K DFA a partir do modelo estrutural. (b) Recolha de 20 minutos a 200° C

Como podemos observar na figura (8.4), entre os 100° C e os 150° C ocorre uma transição de fase, havendo colapso de um pico característico na região angular dos $2\theta = 18^\circ$. Com o objectivo de acompanhar mais a pormenor o que acontece nesse intervalo de temperaturas, foi realizado um estudo mais detalhado, em intervalos de 10°C. Novamente, todas as recolhas foram de duração 20 minutos (os difractogramas encontram-se em anexo).

Entre os 130° C e os 140° C observamos o colapso do pico grande na região angular dos $2\theta = 18^\circ$. Da mesma forma que ocorre um aumento em intensidade do pico na região dos $2\theta = 32^\circ$, começando-se a formar a fase que está na recolha a 200° C.

Foi feita uma pesquisa na base de dados, tendo sido identificadas algumas possibilidades para descrever a nova fase após os 150°C do K DFA. Desta constam alguns óxidos de potássio, que podem de algum modo indicar a existência de uma nova fase cristalina. O estudo da estabilidade e possível conformação colunar, fica em aberto.

De um modo geral, seria necessário proceder a um estudo exaustivo sobre a estabilidade de uma nova fase correspondendo à de cristal líquido, não se enquadrando esse estudo no âmbito deste trabalho.

8. RESULTADOS EXPERIMENTAIS

8.1.4 Conclusões

Não sendo possível continuar o estudo, procedendo a uma análise exaustiva na tentativa de identificar a nova fase cristalina e verificar a existência de uma fase de cristal líquido, fica concluída a análise estrutural no novo composto. O modelo de desordem estrutural apresentado confere bastante credibilidade à estrutura. Os estudos realizados a altas temperaturas fornecem uma base forte para tentar determinar possíveis transições de fase associadas a esta conformação cristalina.

8.2 Ácido Difenilacético DFA

A molécula de DFA possui a habilidade de promover sínteses absolutamente assimétricas, ou seja, de proporcionar a formação de produtos enantiómeros a partir de precursores que não sejam quirais, sem a intervenção de reagentes químicos quirais ou catálise.

O Ácido Difenilacético já foi utilizado para co-cristalizar com acridinos, originando cristais quirais. Em que se toma a designação de co-cristal, devido a haver cristalização dos reagentes na sua forma neutra, ou seja, que não há transferência de carga ou formação um sal, em que dois iões de ligam neutralizado a carga total no cristal.

É o arranjo em forma de pás de uma hélice dos anéis fenis na molécula, que promove a conformação quiral numa molécula que não o era inicialmente. (2)

Desta forma, existe todo o interesse em estudar a molécula que promove a blindagem das estruturas colunares, necessárias á existência de cristais líquidos.

8.2.1 Metodologia Experimental

Um cristal de DFA, de dimensões aproximadas $0.49mm \times 0.24mm \times 0.22mm$ foi escolhido directamente do frasco da Aldrich e montado numa agulha de vidro, colocado e centrado no goniómetro do difractómetro Bruker Apex II. Foi realizada uma recolha de dados de difracção à temperatura ambiente 293(2) K usando radiação de Molibdénio monocromática K_α ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). A célula unitária foi determinada com uma recolha de 10 minutos. Todos os dados com que foi resolvida a estrutura foram obtidos com um programa em que se utilizou uma estratégia de recolha de 10 horas.

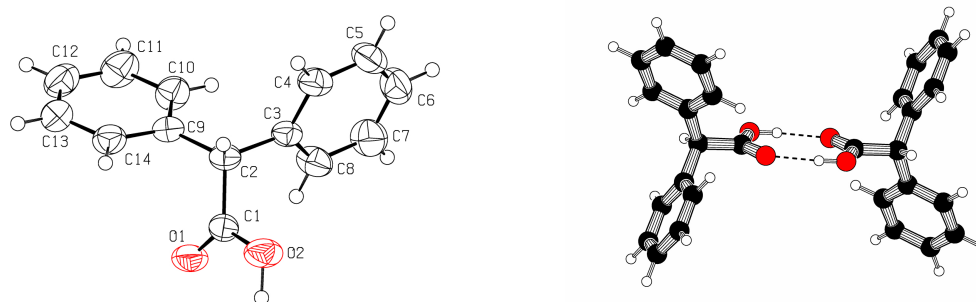
Após integração e aplicação de um factor de escala global às intensidades recolhidas, a estrutura foi resolvida por Métodos Directos com o programa SHELXS-97 (9)

utilizando as intensidades recolhidas na experiência de difracção. A estrutura obtida foi completada e refinada com o programa SHELXL-97 (9). Toda a análise gráfica molecular foi realizada com o software PLATON (27).

8.2.2 Análise Estrutural

Todos os refinamentos foram efectuados pelo método dos mínimos quadrados com matriz completa nos F^2 (Factores de Estrutura), com parâmetros de deslocamento anisotrópicos para todos os átomos excepto os hidrogénios, que foram incluídos no refinamento em posições calculadas. Os dados cristalográficos obtidos para a estrutura cristalina do composto, encontram-se na tabela (8.2), tal como os dados do refinamento, após finalização do mesmo.

A estrutura do DFA, juntamente com a numeração dos átomos encontra-se ilustrada na Fig.(8.6).



(a) Diagrama ORTEP do DFA. Os elipsóides representam 50% de probabilidade.

(b) Dímero de DFA

Figura 8.6: Representações gráficas do DFA

O composto cristaliza no grupo espacial centrossimétrico $P2_1/c$, com as moléculas ácidas associadas em dímeros, por meio de ligações de hidrogénio fortes entre os grupos carboxílicos. A distância entre dador e aceitador é de 2.660(2) Å, com um ângulo de ligação de 175(3)°. A conformação dos anéis fenis em forma de hélices faz do átomo C_2 um centro quiral. Os dois dímeros estão relacionados por um centro de inversão, tornando toda a estrutura não-quiral. Para além das fortes ligações de hidrogénio, o empacotamento do cristal ocorre com outras ligações intermoleculares importantes:

8. RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Fórmula empírica	$C_{14}H_{12}O_2$
Peso molecular	212.24
Temperatura (K)	293(2)
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	$P2_1/c$
a (Å)	12.254(4)
b (Å)	7.2260(8)
c (Å)	17.521(4)
$\alpha(^{\circ})$	90.00
$\beta(^{\circ})$	133.38(1)
$\gamma(^{\circ})$	90.00
Volume (\AA^3)	1127.6(5)
Z	4
Intervalo de recolha em θ ($^{\circ}$)	2.29 - 30.89
Intervalo dos índices de Miller	-16 < h < 17 -10 < k < 10 -25 < l < 25
Reflexões recolhidas	12407
<i>Goodness-of-fit</i> em F^2	1.071
Indicadores da qualidade do refinamento	
R [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0451$ $wR_2 = 0.1102$
R (todos os dados)	$R_1 = 0.0772$ $wR_2 = 0.1271$

Tabela 8.2: Dados cristalográficos e do refinamento estrutural do DFA

Interações $C-H \cdots \pi$ e $\pi \cdots \pi$. Na figura (8.7) encontra-se uma ilustração do empacotamento das moléculas na célula unitária, onde estão representadas as ligações de hidrogénio e as interações $C-H \cdots \pi$. Informação suplementar da estrutura do composto

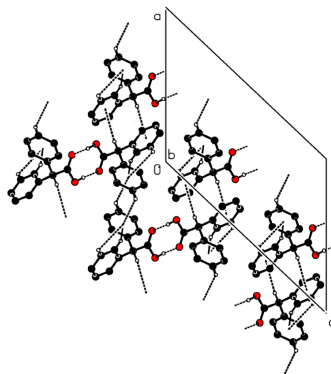


Figura 8.7: Empacotamento e ligações de hidrogénio e interações $C-H \cdots \pi$ do DFA

e cálculos teóricos efectuados, podem ser consultados no artigo "Propeller-like Conformation of Diphenylacetic Acid", Manuela Ramos Silva et al. , Journal of Chemical Crystallography (2007). (2)

8.2.3 Conclusões

O estudo detalhado da molécula do Ácido difenilacético permitiu ter boas perspectivas em relação à utilização deste ligando como elemento de coordenação em estruturas colunares. Como foi referido anteriormente nesta tese, a helicidade desta molécula promoveu uma blindagem em várias estruturas com arranjos em colunas (Sodium Diphenylacetate, J.A.Paixão et al., Acta Crystallographica C, 1998)(13) e conformações em escada (Rubidium Diphenylacetate Diphenylacetic Acid, Manuela Silva et al., Journal of Chemical Crystallography, 2007) (1), formando estruturas estáveis com possibilidade de existência de fases de cristal líquido.

8. RESULTADOS EXPERIMENTAIS

8.3 N,N',N''-Triphenylguanidinium 5-nitro-2,4-dioxo-1,2,3,4-tetrahydropyrimidin-1-ide

Compostos de Trifenilguanidina (TPG) têm interesse reconhecido no domínio da óptica não-linear. A sua geometria e a distribuição de carga octopolar pode contornar alguns dos problemas de simetria na formação de cristais não-centrossimétricos, condição necessária para exibirem não-linearidades de segunda ordem. A TPG possui três átomos doadores de electrões, tornando-se um ligando bastante versátil, podendo ligar-se a um centro metálico tanto na forma neutra ou na de anião. A habilidade dadora dos azotos do fragmento central de guanidina permite explorar efeitos induzidos pela variação de interações inter e intramoleculares. (14)

A molécula 5-Nitrouacilo (5NU) revelou-se interessante devido às suas propriedades ópticas não-lineares, quando em 1971, Bergman et al.(17) realizaram um estudo da susceptibilidade não-linear na sua forma neutra. A molécula revelou ser *phase matchable* com coeficiente aproximadamente igual ao do Iodeto de Lítio ($d_{36}(5NU) = (1.0 + / - 0.2)d_{33}(LiIO_3)$).

A elevada não-linearidade óptica é atribuída à grande distribuição molecular acêntrica dos electrões π em orbitais deslocalizadas. (28) Estudos posteriores revelaram que, quando na fase cristalina, o arranjo formado pelo 5NU exhibe uma resposta óptica de geração de segundo harmónico 160 vezes superior à do KDP (referência standart). (?)

O composto apresentado nesta secção foi preparado adicionando 1 mmol de 5-nitrouacil (Aldrich, 98% pureza mínima) a 1 mmol de Trifenilguanidina (TCI, 97% pureza mínima) numa solução de 80 ml de etanol. A solução foi lentamente aquecida e depois deixada a evaporar à temperatura ambiente. Após alguns dias, formaram-se pequenos cristais amarelos.

8.3.1 Metodologia Experimental

Um cristal do novo composto, de dimensões aproximadas $0.34mm \times 0.20mm \times 0.12mm$ foi recolhido do copo e montado numa agulha de vidro, colocado e centrado no goniómetro do difractorómetro Bruker Apex II. Foi realizada uma recolha de dados

8.3 N,N',N''-Triphenylguanidinium 5-nitro-2,4-dioxo-1,2,3,4-tetrahydropyrimidin-1-ide

de difracção à temperatura ambiente 293(2) K usando radiação de Molibdénio monocromática K_{α} ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). A célula unitária foi determinada com uma recolha de 10 minutos. Todos os dados com que foi resolvida a estrutura foram obtidos com um programa em que se utilizou uma estratégia de recolha de 8 horas.

Após integração e aplicação de um factor de escala global às intensidades recolhidas, a estrutura foi resolvida por Métodos Directos com o programa SHELXS-97 (9) utilizando as intensidades recolhidas na experiência de difracção. A estrutura obtida foi completada e refinada com o programa SHELXL-97 (9). Toda a análise gráfica molecular foi realizada com o software PLATON (27).

8.3.2 Análise Estrutural

Da síntese dos dois reagentes resultou a formação de um sal (fig 8.8a), constituído por catiões de TPG e aniões de 5NU. O anel pirimidina do 5NU é quase planar, com uma pequena distorção, que lhe confere uma conformação em forma de barco. O grupo nitro encontra-se rodado $11.4(2)^{\circ}$ em relação ao plano do fragmento do uracilo. O fragmento central de guanidina do catião é planar, com comprimentos e ângulos de ligação perto dos esperados para um átomo de Carbono com hibridização sp^2 , tendo em conta a deslocalização de carga entre as três ligações C-N. Os comprimentos de ligação C7-N6 [1.333(2) Å], C7-N7 [1.330(2) Å], C7-N8 [1.337(2) Å] são comparáveis com as médias que constam na literatura para catiões de guanidina substituídos e não-substituídos (1.321 e 1.328 Å, respectivamente; Allen et al., 1987).

Os dados cristalográficos da estrutura cristalina e os resultados do refinamento encontram-se na tabela (8.3).

Informação suplementar da estrutura do composto podem ser consultados no artigo "N,N',N''-Triphenylguanidinium 5-nitro-2,4-dioxo-1,2,3,4-tetrahydropyrimidin-1-ide", Pedro Silva, Sérgio Domingos et al. , Acta Crystallographica E (2008). (3)

Os ângulos diedros entre os planos do anel e o plano definido pelo fragmento central de guanidina são de $41.3(1)^{\circ}$ (C8-C13), $57.5(1)^{\circ}$ (C14-C19) e $66.6(1)^{\circ}$ (C20-C25). Os ângulos correspondentes para outros sais de trifetilguanidina publicados estão no intervalo de $32.6(3)$ - $70.2(3)^{\circ}$ (Kemme et al., 1988; Klement et al., 1995; Pereira Silva et al., 2006, 2007a, 2007b, Pereira Silva, Cardoso et al., 2007). (14)

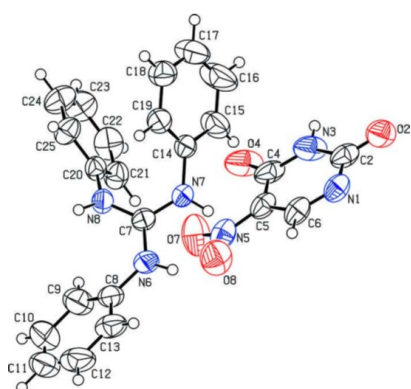
8. RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Fórmula empírica	$C_{19}H_{18}N_3^+.C_4H_2N_3O_4^-$
Peso molecular	444.45
Temperatura (K)	293(2)
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	$P2_1/c$
a (Å)	10.7495(4)
b (Å)	15.6892(7)
c (Å)	15.5624(7)
α (°)	90.00
β (°)	123.456(3)
γ (°)	90.00
Volume (Å) ³	2189.74(18)
Z	4
Intervalo de recolha em θ (°)	2.0 - 28.6
Intervalo dos índices de Miller	-14 < h < 14 -20 < k < 21 -20 < l < 20
Reflexões recolhidas	47807
<i>Goodness-of-fit</i> em F^2	0.99
Indicadores da qualidade do refinamento	
R [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.050$ $wR_2 = 0.154$
R (todos os dados)	$R_1 = 0.086$ $wR_2 = 0.1271$

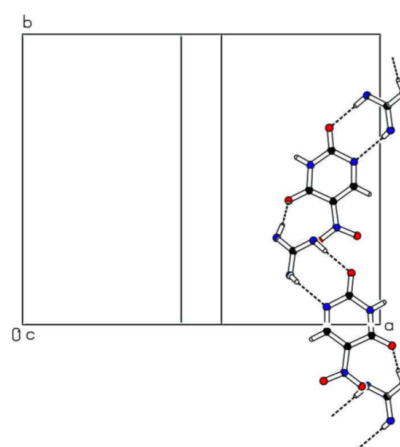
Tabela 8.3: Dados cristalográficos e do refinamento estrutural do $TPG^{+5}NU^{-}$

8.3 N,N',N''-Triphenylguanidinium 5-nitro-2,4-dioxo-1,2,3,4-tetrahydropyrimidin-1-ide

Os aniões e catiões estão ligados em cadeias infinitas na forma de hélice, paralelamente ao eixo b através de ligações de hidrogénio, envolvendo todos os grupos NH do fragmento de guanidina, os átomos O do grupo carbonyl e o átomo N desprotonado do anião (fig 8.8b). Os átomos O2 e N1 aceitam um átomo de hidrogénio cada, ao longo do centro de simetria cristalográfico, enquanto que o átomo O4 aceita um hidrogénio do átomo N8.



(a) Diagrama ORTEP do composto. Os elipsóides representam 50% de probabilidade.



(b) Cadeia em hélice no empacotamento da célula unitária

Figura 8.8: Representações gráficas do TPG + 5NU

8.3.3 Conclusões

Fica assim descrita, em algum detalhe, toda a estrutura cristalina do novo composto, tendo sido publicada informação detalhada, que pode ser consultada on-line. Embora se tenha conseguido uma nova estrutura, o grupo espacial em que ocorreu a cristalização possui um centro de inversão. Desta forma, impossibilitado está o estudo de quaisquer propriedades ópticas não-lineares que dependam da susceptibilidade não-linear de segunda ordem.

8.4 5-Nitrouracil monohidratado

Já foi revelada a razão de interesse do desenvolvimento de estudos e posteriores tentativas de obter arranjos cristalinos com a molécula 5-Nitrouracil. No âmbito desse estudo foi sintetizado um novo polimorfo de 5-Nitrouracil monohidratado. O arranjo cristalino surge com uma nova forma de empacotamento da célula unitária. Desta forma, foi realizado um estudo estrutural da forma alotrópica.

O composto foi preparado adicionando 1 mmol de 5-Nitrouracil (Aldrich, 98% pureza mínima) a 1 mmol do aminoácido fundamental L-Serina (Aldrich, 99% pureza mínima) numa solução de 10 ml de água destilada e 30 ml de piridina (Aldrich, 99% pureza mínima). A solução foi lentamente aquecida e deixada a evaporar à temperatura e pressão ambiente. Após alguns dias, ocorreu a formação de pequenos cristais transparentes.

8.4.1 Metodologia Experimental

Um cristal do novo composto, de dimensões aproximadas $0.44\text{mm} \times 0.22\text{mm} \times 0.20\text{mm}$ foi recolhido do copo e montado numa agulha de vidro, colocado e centrado no goniómetro do difractómetro Bruker Apex II. Foi realizada uma recolha de dados de difracção à temperatura ambiente 293(2) K usando radiação de Molibdénio monocromática K_{α} ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). A célula unitária foi determinada com uma recolha de 10 minutos. Todos os dados com que foi resolvida a estrutura foram obtidos com um programa em que se utilizou uma estratégia de recolha de 8 horas.

Após integração e aplicação de um factor de escala global às intensidades recolhidas, a estrutura foi resolvida por Métodos Directos com o programa SHELXS-97 (9) utilizando as intensidades recolhidas na experiência de difracção. A estrutura obtida foi completada e refinada com o programa SHELXL-97 (9). Toda a análise gráfica molecular foi realizada com o software PLATON (9).

8.4.2 Análise Estrutural

Como já foi referido, foram obtidos cristais com um novo tipo de empacotamento da célula unitária do composto 5-Nitrouracilo monohidratado, tomando assim a designação de polimorfo ou forma alotrópica (fig 8.9a). As moléculas de 5NU estão ligadas aos pares por pontes de hidrogénio, ao longo de centros de simetria cristalográficos. Por estarem ligados ao pares tomam a designação de dímeros, estando estes por sua vez também

ligados às moléculas de água por pontes de hidrogénio. Este arranjo proporciona a formação de uma rede tridimensional, como se pode observar na figura (8.9b).

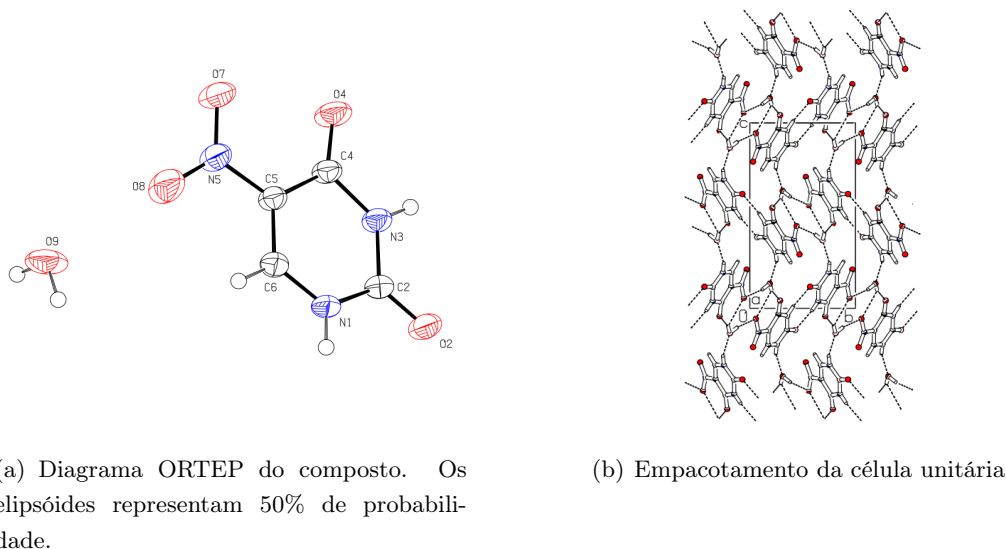


Figura 8.9: Representações gráficas do polimorfo 5NU monohidratado

A diferença revelada nas interações intermoleculares entre os dois polimorfos aparenta ter pouca influência na estrutura molecular da parte 5NU. Todos os comprimentos e ângulos de ligação estão de acordo com a estrutura previamente publicada (Craven, 1967). O anel pirimidina é quase planar, onde a maior diferença na conformação é a rotação do grupo nitro de cerca de $12.4(1)^\circ$ em relação ao plano do anel. No outro polimorfo, o 5NU atinge quase completamente a planaridade, sendo o ângulo de apenas 5.0° . (4)

Os dados cristalográficos do polimorfo encontram-se na tabela (8.4) , juntamente com os dados do refinamento.

8.4.3 Conclusões

Numa primeira análise ao sucesso obtido nesta síntese, pode-se dizer que não foi alcançado o objectivo de obter uma estrutura com um grupo espacial não-centrossimétrico, já que o aminoácido L-Serina não se incorporou no arranjo cristalino, forçando a quiralidade como desejado. De qualquer forma, a reacção química que ocorreu durante a evaporação do solvente água+piridina, proporcionou a formação de um novo tipo de

8. RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Fórmula empírica	$C_4H_3N_3O_4 \cdot H_2O$
Peso molecular	175.11
Temperatura (K)	293(2)
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	$P2_1/c$
a (Å)	6.2799(1)
b (Å)	7.8481(2)
c (Å)	13.8068(3)
α (°)	90.00
β (°)	93.842(1)
γ (°)	90.00
Volume (Å) ³	678.94(3)
Z	4
Intervalo de recolha em θ (°)	3.0 - 33.6
Intervalo dos índices de Miller	-9 < h < 9 -10 < k < 11 -20 < l < 20
Reflexões recolhidas	15135
<i>Goodness-of-fit</i> em F^2	1.00
Indicadores da qualidade do refinamento	
R [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.018$ $wR_2 = 0.154$
R (todos os dados)	$R_1 = 0.042$ $wR_2 = 0.131$

Tabela 8.4: Dados cristalográficos e do refinamento estrutural do polimorfo de 5NU monohidratado

empacotamento da molécula 5-Nitrouracil, permitindo a obtenção de um novo polimorfo na forma hidratada.

O polimorfismo é a designação atribuída à habilidade de um material existir em mais de uma forma, ou com diferentes estruturas cristalinas, sendo bastante interessante estudar as diversas possibilidades de empacotamento da mesma molécula num sólido cristalino.

8.5 L-Histidinium 5-Nitrouracilate

A tentativa de incorporar a molécula 5-Nitrouracil com diversos aminoácidos fundamentais foi incessante até à conclusão deste projecto. Como foi referido anteriormente, conseguir incorporar uma molécula quiral num arranjo cristalino irá forçar a cristalização num grupo espacial sem simetria de inversão, condição necessária à existência de não linearidades ópticas de segunda ordem. Este objectivo foi atingido ao sintetizar o 5NU com o aminoácido fundamental L-Histidina.

O composto foi preparado adicionando 1 mmol de 5-Nitrouracil (Aldrich, 98% pureza mínima) a 1 mmol do aminoácido fundamental L-Histidina (Aldrich, 99% pureza mínima) numa solução de 40 ml de água destilada. A solução foi lentamente aquecida e deixada a evaporar à temperatura ambiente. Após 2 meses, ocorreu a formação de pequenos aglomerados cristalinos de cor amarela.

É de notar que a síntese foi realizada num rácio de 1:1 com o objectivo de, no caso de ocorrer cristalização, apenas uma molécula de L-histidina fizesse parte da unidade assimétrica, ou seja, parte do conjunto de moléculas independentes com as quais se consegue representar a estrutura cristalina. Na possibilidade da conformação cristalina possuir duas moléculas do aminoácido, poderia haver um cancelamento da quiralidade se as duas moléculas se relacionassem por um centro de simetria. Este facto está longe de ser uma regra absoluta, visto que a maneira como se organizam as moléculas num sólido é impossível de prever, ficando tal feito a cargo da natureza.

8.5.1 Metodologia Experimental

Um cristal do novo composto, de dimensões aproximadas $0.40\text{mm} \times 0.32\text{mm} \times 0.24\text{mm}$ foi recolhido do copo e montado numa agulha de vidro, colocado e centrado no goniómetro do difractómetro Bruker Apex II. Foi realizada uma recolha de dados

8. RESULTADOS EXPERIMENTAIS

de difracção à temperatura ambiente 293(2) K usando radiação de Molibdénio monocromática K_{α} ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). A célula unitária foi determinada com uma recolha de 10 minutos. Todos os dados com que foi resolvida a estrutura foram obtidos com um programa em que se utilizou uma estratégia de recolha de 10 horas.

Após integração e aplicação de um factor de escala global às intensidades recolhidas, a estrutura foi resolvida por Métodos Directos com o programa SHELXS-97 (9) utilizando as intensidades recolhidas na experiência de difracção. A estrutura obtida foi completada e refinada com o programa SHELXL-97 (9). Toda a análise gráfica molecular foi realizada com o software PLATON (27).

8.5.2 Análise Estrutural

Da mesma forma que na TPG com 5NU, a síntese dos reagentes em questão resultou na formação de um sal (fig 8.10), constituído por catiões de L-Histidina e aniões de 5-Nitouracilo. A molécula 5NU, originalmente na forma neutra, sofreu a desprotonação de um dos azotos pertencentes ao anel pirimidina, perdendo assim um hidrogénio. Por sua vez, este hidrogénio possibilitou a protonação de um azoto pertencente ao anel azotado da L-Histidina.

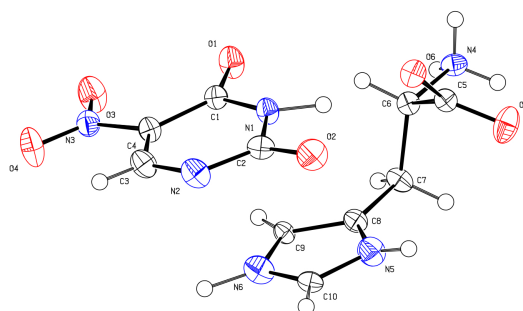


Figura 8.10: Diagrama ORTEP do L-histidinium 5-nitouracilate. Os elipsóides representam 50% de probabilidade.

O empacotamento da célula unitária ocorre numa quase perfeita rede tridimensional, onde por meio de pontes de hidrogénio, se constrói um arranjo complexo de dadores e

aceitadores (fig 8.11). Os cromóforos aniônicos de 5NU encontram-se ligados aos cátions de L-histidina, mas também se coordenam entre si, formando um motivo cristalográfico do tipo Herringbone (fig 8.12).

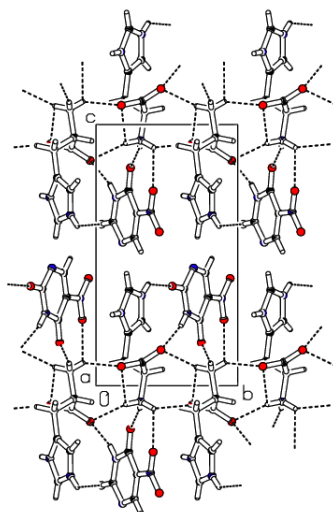


Figura 8.11: Empacotamento da célula unitária do L-histidinium 5-nitrouracilate

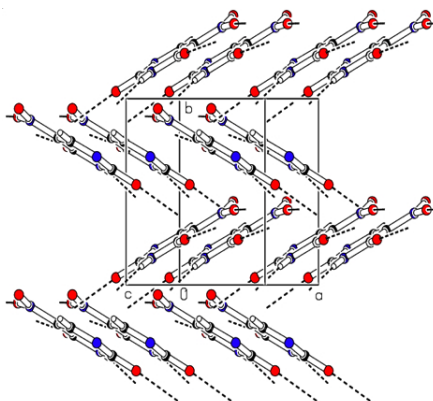


Figura 8.12: Estrutura Herringbone dos cromóforos aniônicos de 5NU ao longo do eixo c

O dois cromóforos, anião e cátion, cristalizaram num sistema Monoclínico, no grupo espacial $P2_1$ pertencente a um grupo pontual sem simetria de inversão. Os dados cristalográficos da estrutura e do refinamento efectuado encontram-se na tabela (8.5).

8. RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Fórmula empírica	$C_{10}H_{12}N_6O_6$
Peso molecular	312.26
Temperatura (K)	293(2)
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	$P2_1$
a (Å)	6.1911(16)
b (Å)	7.332(2)
c (Å)	13.729(4)
$\alpha(^{\circ})$	90.00
$\beta(^{\circ})$	99.990(13)
$\gamma(^{\circ})$	90.00
Volume (\AA^3)	613.8(3)
Z	4
Intervalo de recolha em θ ($^{\circ}$)	1.51 - 28.44
Intervalo dos índices de Miller	-8 < h < 8 -9 < k < 9 -18 < l < 17
Reflexões colectadas	14349
<i>Goodness-of-fit</i> em F^2	1.547
Indicadores da qualidade do refinamento	
R [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0464$ $wR_2 = 0.1605$
R (todos os dados)	$R_1 = 0.0470$ $wR_2 = 0.1615$

Tabela 8.5: Dados cristalográficos e do refinamento estrutural do L-Histidinium 5-Nitrouacilate

Tendo sido atingido o primeiro objectivo (de conseguir cristais pertencentes a um grupo espacial não-centrossimétrico), procedeu-se a um estudo por difractometria de pó para verificar a pureza dos cristais.

Para isso, foram recolhidos alguns aglomerados cristalinos e procedeu-se à moagem dos mesmos. Foi montado um capilar de vidro com 0.5 mm de diâmetro interno e realizou-se uma recolha de 10 horas, utilizando o aparato experimental descrito na secção 5.4. Na figura 8.13 encontra-se ilustrado o difractograma de pó obtido após completada a recolha.

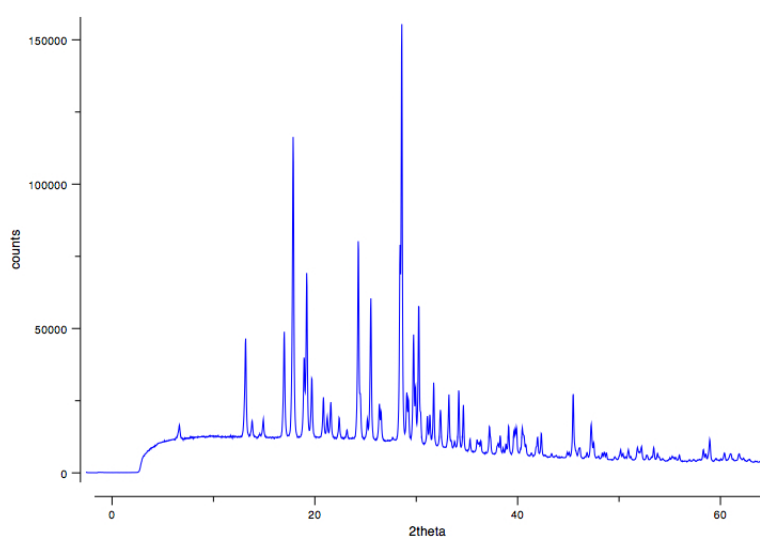


Figura 8.13: Difractograma de pó do composto L-histidinium 5-nitrouacilate após 10 horas de recolha.

De forma a verificar a pureza do material em questão, foi aplicado o método de Rietveld. Com este método, a partir do modelo estrutural obtido por difracção de raios-X em cristal simples, gera-se um modelo matemático simulado a partir desses dados estruturais. O objectivo foi o de criar um difractograma de pó e fazer um "pattern matching", ou seja, a sobreposição dos dois espectros, o experimental e o simulado a partir do modelo estrutural de cristal simples.

Posteriormente foi realizado um refinamento, denominado por Refinamento de Rietveld (11), onde foram refinados vários parâmetros, tanto estruturais, como também alguns relacionados com as próprias condições experimentais em que ocorreu a experi-

8. RESULTADOS EXPERIMENTAIS

ência.

Na figura 8.14 encontra-se representado o resultado final após concluído o refinamento. O difractograma experimental encontra-se a vermelho, o modelo simulado está a preto numa linha contínua. A azul estão representadas as diferenças entre ambos. Os resultados obtidos após conclusão do refinamento encontram-se na tabela 8.6.

Como se pode observar gráficamente, o modelo simulado valida o difractograma experimental. Os indicadores da qualidade do refinamento, factores R, listados na tabela 8.6 estão de acordo com os valores típicos aceitáveis. Assim sendo, podemos garantidamente afirmar que a amostra possui um nível de pureza muito bom.

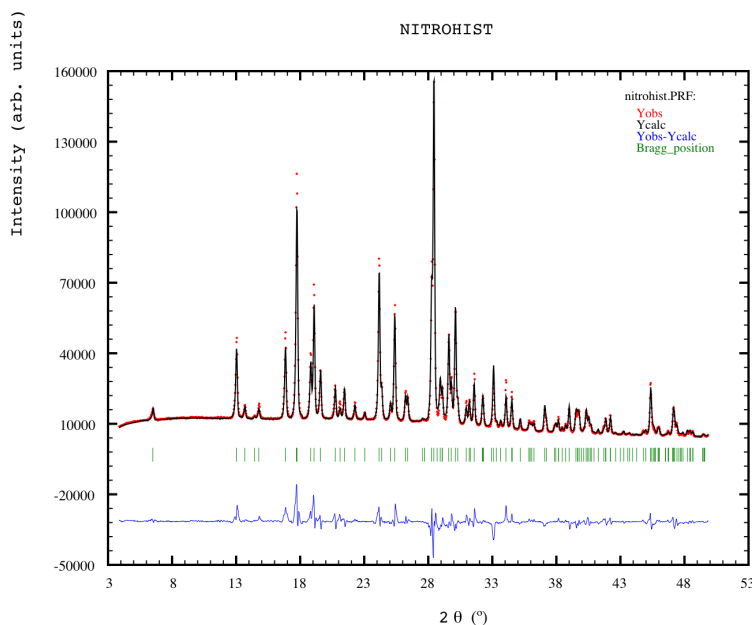


Figura 8.14: Resultado final do refinamento de Rietveld para o L-Histidinium 5-Nitrouacilate

Este resultado é um sucesso, pois podemos afirmar que quaisquer propriedades ópticas provenientes destes cristais, são devidas exclusivamente à estrutura obtida como um todo, rejeitando a hipótese de contribuições positivas ou negativas devido a impurezas.

É de notar ainda que, este refinamento permitiu reajustar os parâmetros da célula unitária com uma enorme precisão, podendo-se mesmo dizer que estes representam a melhor aproximação possível de obter a partir de uma experiência de difracção de raios-X.

8. RESULTADOS EXPERIMENTAIS

8.5.3 Teste de Kurtz-Perry

Confirmada a pureza da amostra policristalina do composto em estudo, recorreu-se ao método de Kurtz-Perry (8) para medição da eficiência de geração de segundo harmónico. As medições foram efectuadas conforme o processo descrito na secção 5.6.

A eficiência foi medida e comparada com a da ureia, utilizada como referência standard. Os resultados revelaram que o composto L-histidinium 5-nitrouracilate possui uma resposta óptica de SHG 3.5 vezes superior à da ureia. É de notar que, até bem recentemente, todas as medições de SHG eram comparadas com o composto KDP (Difosfato de Potássio). Importante será referir que a eficiência da ureia é entre 6 a 10 vezes superior à do KDP.

8.5.4 Conclusões

O objectivo de obter a não-centrossimetria foi atingido com sucesso. Como vimos, ocorreu a formação de um sal, em que aniões e catiões geram uma rede tridimensional esgotando quase completamente todas as possibilidades dador/aceitador.

É de notar que o papel dos catiões quirais L-histidinium, é de apenas assegurar a ausência de simetria de inversão. Não seria esperado que estes contribuíssem de forma significativa para a polarizabilidade do material. Isto porque, como já foi referido anteriormente, a resposta óptica de SHG do 5NU na sua forma neutra possui uma eficiência 160 vezes superior à do KDP, sendo assim, o cromoforo mais forte neste arranjo estrutural.

Fora do âmbito desta tese, e com a colaboração do aluno de Doutoramento Pedro Silva, foram realizados cálculos teóricos semi-empíricos de forma a determinar os coeficientes do tensor de hiperpolarizabilidade β , ou seja, as componentes da susceptibilidade não-linear de segunda ordem, $\chi^{(2)}$ dos cromoforos.

Os cálculos foram efectuados para os catiões e aniões como fragmentos independentes e, posteriormente para os pares iónicos, considerando as suas posições relativas no cristal.

Os resultados permitiram concluir que o cromoforo $5NU^-$ aumenta o valor de β em cerca de 34% quando desprotonado. Este é um resultado interessante, se considerarmos os diferentes efeitos e consequências da associação do aminoácido L-histidina.

- Obtenção da não-centrossimetria, necessária à existência de efeitos ópticos não-lineares de segunda ordem;
- Formação de um sal, ao ocorrer a desprotonação do 5NU e consequente protonação da L-histidina, fazendo assim aumentar o valor de β do cromoforo;
- Diminuição da eficiência de SHG em cerca de uma ordem de grandeza, se compararmos com o 5NU na sua forma cristalina neutra.

Como vemos, existe um compromisso de ganho e perda na associação do aminoácido fundamental.

Numa análise mais detalhada do cromoforo 5NU, conclui-se que este possui dois centros dadores de electrões: os átomos de oxigénio, nas posições *ortho* e *para*, relativamente ao grupo nitro aceitador. Isto indica-nos que estamos perante um cromoforo bi-dimensional, por isso bastante mais complexo estudar os mecanismos de transferência de carga.

Para cromoforos deste tipo, não é trivial calcular os β 's e relacioná-los com valores experimentais, já que tem de se efectuar diversos rácios entre as componentes do tensor de hiperpolarizabilidade.

Existem ainda algumas discrepâncias entre os valores experimentais e os calculados. Esta aparente discrepância pode ser explicada ao estudar em promenor o efeito dos pares iónicos. De qualquer forma, uma razão a explorar será o empacotamento inadequado, que pode levar ao cancelamento local de algumas hiperpolarizabilidades, ou seja, que nem todos os dipolos estão a contribuir de forma construtiva para a polarizabilidade.

Para finalizar, o novo composto encontra-se apto a duplicar frequências laser, exibindo o efeito óptico não-linear de geração de segundo harmónico, como era pretendido. A eficiência de 3.5 vezes a ureia é um resultado bastante bom se compararmos com alguns resultados recentemente publicados em revistas da especialidade.

8. RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Detalhes do refinamento	Parâmetros
Região angular incluída no refinamento (2θ)	4-50
Número de pontos de background	49
Pontos utilizados na interpolação	
Número de parâmetros refinados	11
Número de átomos	34
Factor de escala	4.2441×10^{-2}
$2\theta_0$	0.15037
Parâmetros de Caglioti	U = 0.176385 V = -0.095618 W = 0.032743
Função Pseudo-Voigt $\eta L + (1 - \eta)G \rightarrow \eta = \eta_0 + 2\theta x$	$\eta_0 = 0.52283$
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	$P2_1$
Célula unitária (Modelo Inicial)	a = 6.1911(16) Å b = 7.332(2) Å c = 13.729(4) Å $\beta = 99.990(13)^\circ$
Célula unitária (Refinada)	a = 6.227717 Å b = 7.360562 Å c = 13.794600 Å $\beta = 99.972855^\circ$
Factores R	$R_F = 7.99$ $R_B = 12.3$ $R_p = 17.5$ $R_{wp} = 18.3$

Tabela 8.6: Parâmetros do refinamento de Rietveld para o L-histidinium 5-nitrouracilate

9

Conclusões e Trabalho Futuro

Por forma a concluir esta dissertação, gostaria de fazer alguns comentários acerca do sucesso deste projecto, fazendo uma análise aos objectivos propostos alcançados.

Serão deixadas algumas sugestões de trabalho futuro, para posterior continuação, partindo do ponto em que aqui foi deixado.

Na tentativa incessante de obter cristais com possibilidades de exibirem não-linearidades ópticas de segunda ordem, foram publicadas algumas novas estruturas, que por um lado fracassaram, devido à simetria do grupo espacial (não cumprindo o objectivo primário), mas contribuíram para a base de dados científica internacional.

Houve no entanto, um caso de sucesso. O composto L-Histidininium 5-Nitrouracilate, foi alvo de um estudo detalhado, em que, para além de toda a análise estrutural realizada, foram efectuadas experiências que permitiram verificar a pureza dos cristais e posterior medição da resposta óptica de geração de segundo harmónico.

Este composto possui um enorme potencial, e sugere uma posterior tentativa de obter cristais de maiores dimensões, de forma a proporcionar a implementação dos mesmos em dispositivos ópticos de geração de segundo harmónico.

Fica como sugestão, que se deve prosseguir o trabalho de síntese com a molécula 5-Nitrouracil, tentando incorporá-lo, juntamente com outro tipo de moléculas quirais, uma vez que foram tentadas diversas sínteses usando todos os aminoácidos fundamentais, só tendo havido um caso de sucesso.

Em relação ao estudo das estruturas que exibem conformações colunas, com o intuito de obter cristais com uma mesofase de cristal líquido, posso dizer que foram cumpridos

9. CONCLUSÕES E TRABALHO FUTURO

os objectivos propostos a nível de análise estrutural, não sendo possível prosseguir o estudo e obter mais informação no domínio dos cristais líquidos.

Para finalizar, devo dizer que o trabalho de colaboração com a empresa NEMOTO permitiu estar em contacto constante com a necessidade de obter resultados práticos em tempo útil.

É sempre estimulante trabalhar em colaboração com pessoas de várias áreas, mas que partilham um objectivo comum no desenvolvimento de um produto no mercado empresarial.

Referências

- [1] Manuela Ramos Silva, Ana Matos Beja, J. A. Paixão, Sérgio R. Domingos, and Jesús Martín-Gil. A ladder type structure: Rubidium diphenylacetate diphenylacetic acid. *Journal of Chemical Crystallography*, 2006. 4, 79
- [2] Manuela Ramos Silva, Claudia Cardoso, Ana Matos Beja, J. A. Paixão, and Sérgio R. Domingos. Propeller-like conformation of diphenylacetic acid. *Journal of Chemical Crystallography*, 2007. 4, 76, 79
- [3] Pedro Silva, Sérgio R. Domingos, Manuela Ramos Silva, Ana Matos Beja, and J. A. Paixão. N,n',n''-triphenylguanidinium 5-nitro-2,4-dioxo-1,2,3,4-tetrahydropyrimidin-1-ide. *Acta Crystallographica Section E*, 2008. 4, 81
- [4] Pedro Silva, Sérgio R. Domingos, Manuela Ramos Silva, Ana Matos Beja, and J. A. Paixão. A new polymorph of 5-nitrouracilate monohydrate. *Acta Crystallographica Section E*, 2008. 4, 85
- [5] Sérgio R. Domingos, Manuela Ramos Silva, Nuno D. Martins, Ana Matos Beja, and J. A. Paixão. Pyromellitic acid-sarcosine (1/2). *Acta Crystallographica Section E*, 64(5):o826, May 2008. 4
- [6] George C. Baldwin. *An Introduction to Nonlinear Optics*. Plenum Press, 1969. 11
- [7] Mark Fox. *Optical Properties of Solids*. Oxford University Press, 2000. 15
- [8] S. K. Kurtz and T. T. Perry. A powder technique for the evaluation of nonlinear optical materials. *Journal of Applied Physics*, 1968. 35, 69, 94
- [9] George M. Sheldrick. *SHELXS97 and SHELXL97*. University of Gottingen, Germany, 1997. 41, 45, 70, 76, 77, 81, 84, 88

REFERÊNCIAS

- [10] Carmelo Giacovazzo. *Fundamentals of Crystallography*. Oxford Science Publications, 2002. 42, 43
- [11] Hugo M. Rietveld. Rietveld method. *Journal of Applied Crystallography*, 1969. 45, 46, 91
- [12] Juan Rodriguez-Carvajal. *FULLPROF user's guide*. IUCR, Laboratoire Leon Brillouin (CEA-CNRS). 52
- [13] J. A. Paixão, Manuela Ramos Silva, and Ana Matos Beja. Sodium diphenylacetate. *Acta Crystallographica Section C*, 1999. 79
- [14] Pedro Sidónio Pereira Silva, Claudia Cardoso, Manuela Ramos Silva, J. A. Paixão, Ana Matos Beja, and F. Nogueira. Density functional and x-ray diffraction studies of two polymorphs of n,n',n''-triphenylguanidine. *Journal of Molecular Structure*, 2007. 80, 81
- [15] Claudia Cardoso, Pedro Sidónio Pereira Silva, Manuela Ramos Silva, Ana Matos Beja, J. A. Paixão, F. Nogueira, and A. J. F. N. Sobral. Experimental and ab-initio studies of the spectroscopic properties of n,n',n''-triphenylguanidine and n,n',n''-triphenylguanidinium chloride. *Journal of Molecular Structure*, 2007.
- [16] Alan R. Kennedy, Maurice O. Okoth, David B. Sheen, John N. Sherwood, and Ranko M. Vrcelj. Two new structures of 5-nitrouracil. *Acta Crystallographica*, 1997.
- [17] J. G. Bergman and G. R. Crane. Nonlinear optical susceptibility of 5-nitrouracil. *Applied Physics Letters*, 1971. 80
- [18] B. M. Craven. The crystal structure of 5-nitrouracil monohydrate. *Acta Crystallographica*, 1967.
- [19] Reena Ittayachan and P. Sagayaraj. Growth and characterization of a new promising nlo l-histidine bromide crystal. *Journal of Crystal Growth*, 2002.
- [20] M. Giffard, N. Mercier, G. Mabon, X. Nguyen Phu, M. Sylla, P. Delhaès, H. Soscún, O. Castellano, J. Hernández, L. Rodríguez, A. Marcano, and V. Yartsev. Chiral salts for nonlinear optics: Prospects and achievements. *Microelectronics Journal*, 2005.

- [21] Seth R. Marder and Joseph W. Perry. Molecular materials for second-order nonlinear optical applications. *Advanced Materials*, 1993.
- [22] Kazuchika Ohta, Tomoyuki Shibuya, and Masahiro Ando. Flying-seed-like liquid crystals. *Journal of Materials Chemistry*, 2006.
- [23] Reji Thomas, Gopalan Srinivasa, GU Kulkarni, and CNR Rao. Hydrogen bonding patterns in the cocrystals of 5-nitouracil with several donor and acceptor molecules. *Beilstein Journal of Organic Chemistry*, 2005.
- [24] Ch Bosshard and Sutter K. *Organic Nonlinear Optical Materials*. Gordon and Breach Publishers, 1995.
- [25] Manuela Ramos Silva. Determinação de estruturas cristalinas. Master's thesis, Universidade de Coimbra, 1997.
- [26] Pedro Sidónio Pereira Silva. Atropisomerismo em compostos de difenilguanidina: estudo estrutural por difracção de raios-x. Master's thesis, Universidade de Coimbra, 1999.
- [27] A. L. Spek. *A multipurpose crystallographic tool - PLATON*. Utrecht University, Netherlands, 2007. 61, 70, 77, 81, 88
- [28] Kuon Inoue Jun Kawamata and Tamotsu Inabe. Salient nonlinear optical properties of novel organic crystals comprising pi-conjugated ketones. *Applied Physics Letters*, 1995. 80
- [29] Alan Holden and Phylis Morrison. *Crystal and Crystal Growing*. MIT press, 1982.
- [30] Neil W. Ashcroft and N. David Mermin. *Solid State Physics*. Brooks/Cole Thomson Learning, 1976.

REFERÊNCIAS

10

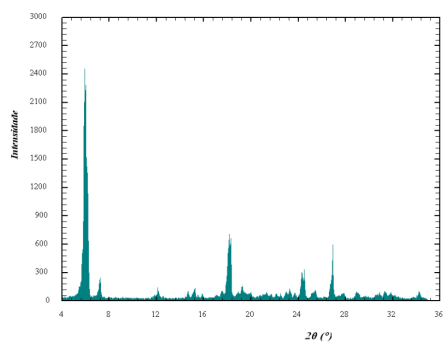
Anexos

Na figura 10.1 encontram-se os difractogramas do composto kdfa, no intervalo de temperaturas 100-150°C:

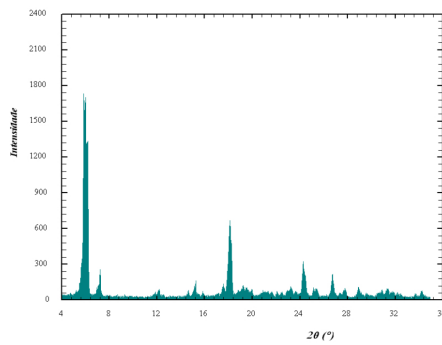
Na figura 10.2 e 10.3 estão alguns difractogramas de compostos que não estão no âmbito desta tese, mas que foram submetidos a experiências a baixas temperaturas. A discussão desses resultados foge do objectivo desta tese, mas serve para observar o comportamento dos picos de difracção nas várias temperaturas a que foram submetidas as amostras.

A partir destes resultados, é possível estudar possíveis transições de fase e mesmo relacioná-las com as ligações intermoleculares no arranjo estrutural dos cristais.

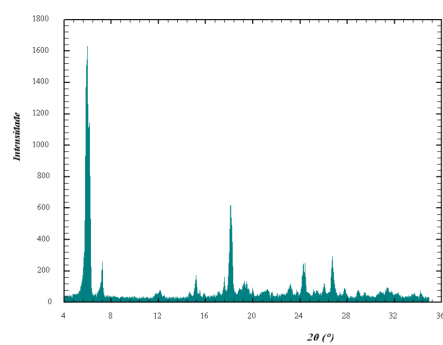
10. ANEXOS



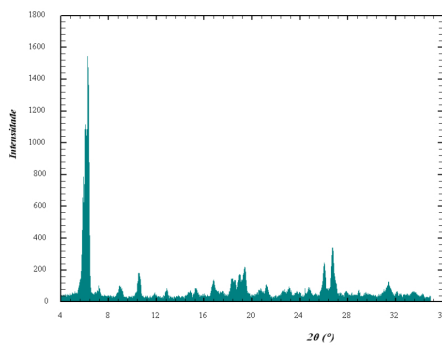
(a) 100° C



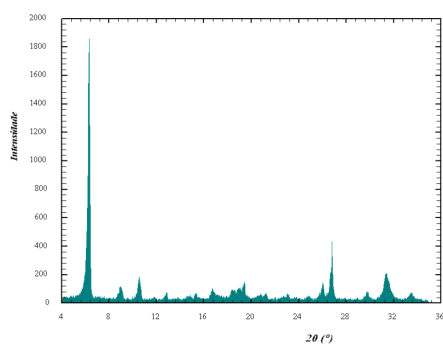
(b) 110° C



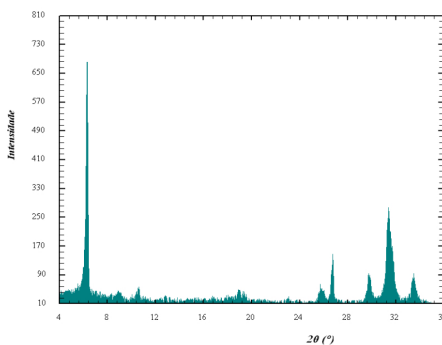
(c) 120° C



(d) 130° C

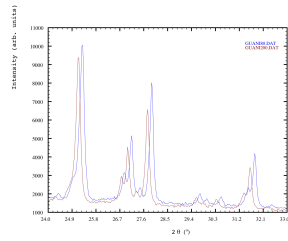


(e) 140° C

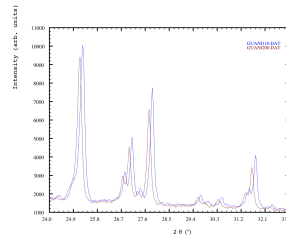


(f) 150° C

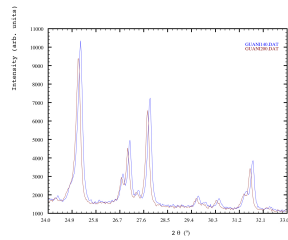
Figura 10.1:



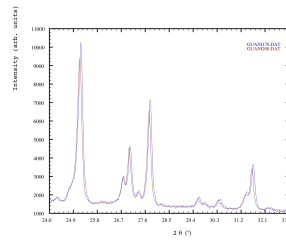
(a) 80 K



(b) 100 K

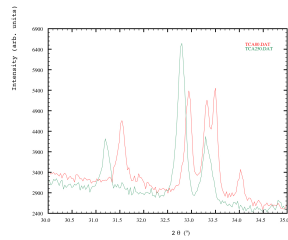


(c) 100 K

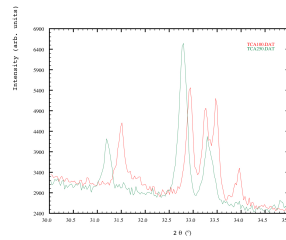


(d) 100 K

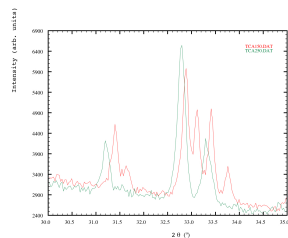
Figura 10.2:



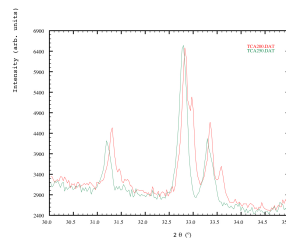
(a) 80 - 250 K



(b) 100 - 250 K



(c) 150 - 250 K



(d) 200 - 250 K

Figura 10.3: