Universidade de São Paulo
Escola de Engenharia de São Carlos
Instituto de Física de São Carlos
Instituto de Química de São Carlos

***CRESCIMENTO DE CRISTAIS ORGÂNICOS E A AVALIAÇÃO DE
SUAS QUALIDADES PARA APLICAÇÕES EM ÓPTICA NÃO LINEAR***

Liana Bueno Oliveira Amorim de Moraes

ok

USP/IFSC/SBI

8-2-001228

Dissertação apresentada ao Instituto de Física
de São Carlos, Universidade de São Paulo,
para obtenção do título de “Mestre em Ciência
e Engenharia de Materiais”

Orientador: Prof. Dr. Antonio Carlos Hernandez

São Carlos

1998

Moraes, Liana Bueno Oliveira Amorim de
Crescimento de cristais orgânicos e a avaliação de suas
qualidades para aplicações em óptica não linear/
Liana Bueno Oliveira Amorim de Moraes – São Carlos, 1998.
132 p.

Dissertação (Mestrado) – Instituto de Física de São
Carlos, 1998.

Orientador: Prof. Dr. Antonio Carlos Hernandez

1. Crescimento de cristais. 2. Cristais orgânicos. 3.
Geração de segundo harmônico
I. Título.

Ciência e Engenharia de Materiais

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

Escola de Engenharia de São Carlos

Instituto de Física de São Carlos

Instituto de Química de São Carlos

CAIXA POSTAL - 369

CEP 13560-970 - São Carlos/SP - Brasil

Tel/Fax: (016) 273-9777

E-mail: erica@if.sc.usp.br

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE LIANA BUENO DE OLIVEIRA AMORIM DE MORAES, APRESENTADA A ÁREA INTERUNIDADES EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS, DA EESC-IFSC-IQSC, UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 10/8/1998.

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. Antonio Carlos Hernandez (FCM/IFSC/USP)

Prof. Dr. Valmor Roberto Mastelaro (FCM/IFSC/USP)

Prof. Dr. Marcelo Martins Seckler (IPT)

*Dedico este trabalho ao meu
esposo César, meus filhos Leandro
e Camila, ao meu pai Antonio e
“minhas mães” Zeza e Didi.*

AGRADECIMENTOS

- Ao Prof. Dr. **Antonio Carlos Hernandez** pela orientação neste trabalho.
- Ao colega **Jesiel** pela colaboração inicial no laboratório e pelas valiosas discussões no decorrer do trabalho.
- Aos colegas do Grupo de Óptica **Lino** e **Joatan** pelas medidas de caracterização óptica.
- Ao Prof. Dr. **Walmir Guedes Machado** pela simulação de DRX.
- Aos técnicos **João Frigo** e **Cássio**, ao Engenheiro do grupo **Luis** e ao secretário **Carlos** pela cooperação durante todo o trabalho.
- Ao técnico da oficina de vidraria **Edvaldo** pelas peças feitas sempre com precisão e rapidez.
- Ao **Carlinhos** e sua equipe pelas peças da oficina mecânica.
- Aos colegas do grupo **Érika, Marcello, Cláudia, Arilson, Nara, Luciara e Diógenes** pelo companheirismo.
- Ao **César** pelos vários desenhos contidos neste trabalho.
- Ao **César, Leandro e Camila** pela felicidade e harmonia no lar, que sempre proporcionam um trabalho mais agradável.
- À **FAPESP** pelo apoio financeiro.

RESUMO

Apresentamos os resultados de preparação e caracterização de cristais orgânicos (L-arginina fosfatada monohidratada – LAP – e L-lisina monohidroclorada dihidratada – L-Lys.HCl) que possuem propriedades ópticas lineares e não lineares desejáveis para aplicações tecnológicas, incluindo telecomunicações, computação óptica, armazenamento óptico de dados, processamento óptico da imagem, conversão de frequência, entre outras. Desenvolvemos uma metodologia, simples e barata, para a eliminação de fungos e micróbios que surgem nas soluções destes compostos devido às características dos aminoácidos L-arginina e L-lisina. A adição do fungicida azida de sódio possibilitou-nos manter soluções destes compostos livres de quaisquer microorganismos na câmara de crescimento por um período de seis meses. Usando-se as técnicas de evaporação controlada do solvente a abaixamento da temperatura grandes cristais de LAP e L-Lys.HCl foram obtidos com qualidade óptica adequada para a confecção de dispositivos optoeletrônicos. Cristais de até 6 cm³ de L-Lys.HCl foram pela primeira vez preparados e caracterizados opticamente. A caracterização estrutural permitiu-nos solucionar a divergência existente na indexação do difratograma de pó dos cristais de LAP e indexar os picos de difração de raios-X da L-lisina monohidroclorada dihidratada.

ABSTRACT

Growth and characterization of organic crystal (L-arginine phosphate monohydrate – LAP – and L-lysine monohydrochloride dihydrate – L-Lys.HCl) with desirable linear and nonlinear optical properties for technological application including telecommunications, optical computing, optical data storage, optical image processing, harmonic frequency generation, and others are presented. We developed a simple and cheap method to eliminate fungi and microbes that arises in solution due to characteristics of L-arginine and L-lysine aminoacids. The addition of sodium azide fungicide maintained the solutions of these compounds free of microorganisms in the growth chamber for six months. Using an accurately controlled solvent evaporation technique and slow cooling technique large crystals of LAP and L-Lys.HCl were obtained with optical quality appropriate to the development of optoelectronic devices. L-Lys.HCl crystals up to 6 cm³ were growth and optically characterized for the first time. The divergence in the powder diffraction indexation of LAP crystals was eliminated by structural characterization and the X-ray diffraction peaks of the L-lysine monohydrochloride dihydrate crystals were indexed.

SUMÁRIO

DEDICATÓRIA.....	i
AGRADECIMENTOS.....	ii
RESUMO.....	iii
ABSTRACT.....	iv
SUMÁRIO.....	v
LISTA DE FIGURAS.....	vii
LISTA DE TABELAS.....	xi
1.INTRODUÇÃO.....	1
1.1. L-arginina fosfatada monohidratada (LAP): uma revisão.....	5
1.2. L-Lisina monohidroclorada dihidratada (L-Lys.HCl): uma revisão.....	21
2. CRESCIMENTO DE CRISTAIS POR SOLUÇÃO A BAIXAS TEMPERATURAS.....	24
2.1. Técnica de evaporação controlada do solvente (TECS).....	37
2.1.1. Perfil de temperatura da câmara de crescimento de cristais utilizada na TECS.....	38
2.2. Técnica de crescimento de cristais por abaixamento lento da temperatura.....	41
3. L-ARGININA FOSFATADA MONOHIDRATADA (LAP).....	44
3.1. Experimentos com diferentes compostos orgânicos.....	44
3.2. Preparação dos cristais.....	46
3.2.1. Cristais de LAP crescidos pela TECS: Uma análise da supersaturação nominal.....	48
3.2.2. Medida das velocidades de crescimento de diferentes faces cristalinas de LAP	59
3.2.3. Cristal de LAP crescido pela TALT.....	64
	v

3.2.4. Inibição de fungos.....	69
3.3. Caracterização morfológica.....	70
3.4. Análise térmica dos cristais de LAP.....	
3.5. Análise por difração de raios-X.....	
3.6. Caracterização óptica.....	87
3.6.1. Determinação dos eixos ópticos.....	87
3.6.2. Índices de refração.....	89
3.6.3. Absorção óptica.....	91
3.6.4. Eficiência de geração de segundo harmônico.....	92
3.7. Ataque químico seletivo em LAP.....	96
3.7.1. Teoria cinética-geométrica pa formação de “pits”.....	96
3.7.2. Ataque químico como revelação de deslocamentos.....	98
3.8. Dopagens	102
4. L-LISINA MONOHIDROCLORADA DIHIDRATADA	
(LYS.HCl).....	105
4.1. Preparação do cristal.....	105
4.2. Caracterização morfológica	107
4.3. Análise térmica.....	109
4.4. Análise por difração de raios-X.....	110
4.5. Caracterização óptica.....	115
4.5.1. Eixos ópticos.....	116
4.5.2. Índices de refração.....	116
4.5.3. Absorção óptica.....	117
4.5.4. Eficiência de geração de segundo harmônico.....	118
4.6. Dopagens	119
5. CONCLUSÕES.....	122
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	125
PUBLICAÇÕES E PARTICIPAÇÕES EM CONGRESSOS.....	132

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1- Ilustração em perspectiva de (a) molécula de arginina e (b) grupo fosfato, encontrados nos cristais de LAP.....	7
Figura 1.2- Projeção parcial da estrutura cristalina de LAP ao longo do eixo a mostrando a ligação dos grupos fosfato.....	8
Figura 1.3- Projeção parcial da estrutura cristalina de LAP ao longo do eixo b.....	9
Figura 1.4- Projeção parcial da estrutura do cristal de LAP ao longo do eixo c.....	10
Figura 1.5- Formas não-ionizada e de íon híbrido ou dipolar (zwitterion) dos aminoácidos.....	12
Figura 1.6- Projeção da expansão térmica (α) vista ao longo do eixo OX_1	13
Figura 1.7- Projeção da expansão térmica (α) vista ao longo do eixo OX_2	14
Figura 1.8- Curva de solubilidade do LAP em função do pH.....	17
Figura 1.9- Morfologia dos cristais de LAP crescidos sob diferentes condições.....	18
Figura 1.10- Estrutura da L-Lys.HCl vista ao longo de [001].....	22
Figura 1.11- Estrutura da L-Lys.HCl vista ao longo de [100].....	22
Figura 1.12- Cristais de L-lisina.HCl. crescidos na ausência e presença de impurezas.....	23
Figura 2.1- Variação da energia livre total (ΔG) de um núcleo cristalino em função de seu tamanho (r).....	26

Figura 2.2- Variação da energia livre associada à formação de núcleos cristalinos de tamanho crítico a diferentes supersaturações	
$\Delta\mu$	28
Figura 2.3- Nucleação heterogênea de um sólido a partir de um líquido..	29
Figura 2.4- Concentração da solução em função da distância da superfície do cristal.....	31
Figura 2.5- Curva de solubilidade de um material qualquer.....	34
Figura 2.5- Câmara de crescimento utilizada na TECS.....	38
Figura 2.6- Perfil de temperatura da câmara de crescimento de cristais utilizada na TECS.....	39
Figura 2.7- Pressão de vapor da água em função da temperatura.....	41
Figura 2.8- Sistema de crescimento de cristais por abaixamento lento da temperatura.....	42
Figura 2.9- Suportes para sementes utilizados na TALT.....	43
Figura 3.1- Cristais obtidos por nucleação espontânea e testados para SHG.....	45
Figura 3.2- Curva de solubilidade do LAP em água.....	47
Figura 3.3- Curva de evaporação do solvente durante o processo de crescimento de cristais de LAP.....	48
Figura 3.4- Supersaturação nominal da solução em função do tempo para o experimento LAP 05.....	50
Figura 3.5- Cristais de LAP obtidos pela TECS fotografados sobre papel milimetrado.....	50
Figura 3.6- Supersaturação nominal da solução em função do tempo para LAP 07.....	51
Figura 3.7- Cristais de LAP obtidos com o experimento LAP 07.....	52
Figura 3.8- Supersaturação nominal da solução para o experimento LAP 09.....	54
Figura 3.9- Cristais de LAP obtidos com o experimento LAP 09.....	54

Figura 3.10- Supersaturação nominal da solução em função do tempo para o experimento LAP 10.....	55
Figura 3.11- Cristais de LAP obtidos com o experimento LAP 10.....	56
Figura 3.12- Supersaturação nominal da solução em função do tempo para o experimento LAP 11.....	57
Figura 3.13- Cristais de LAP obtidos com o experimento LAP 11.....	58
Figura 3.14- Câmara de crescimento de cristais.....	60
Figura 3.15- Montagem óptica utilizada para estudo da cinética de crescimento dos cristais de LAP.....	60
Figura 3.16- Cristal de LAP utilizado para medida das velocidades de crescimento da face (-110) e da direção [010].....	62
Figura 3.17- Velocidade de crescimento em função da supersaturação para a direção [010] do cristal de LAP.....	62
Figura 3.18- Velocidade de crescimento em função da supersaturação para a face (-110) do cristal de LAP.....	63
Figura 3.19- Programa de abaixamento da temperatura utilizado no experimento de crescimento de LAP pela TALT.....	65
Figura 3.20- Cristal de LAP crescido pela TALT.....	67
Figura 3.21- Geração de segundo harmônico num cristal de LAP com seu hábito natural.....	68
Figura 3.22- Esquema de um goniômetro de reflexão.....	72
Figura 3.23- Goniômetro óptico de dois limbos.....	73
Figura 3.24- (a) Hábito típico de um monocristal de LAP crescido pela TECS na presença de azida de sódio.....	75
Figura 3.25- Esquema de um equipamento de DTA.....	76
Figura 3.21- Espectro de DTA do cristal de LAP.....	77
Figura 3.22- Esquema de um difratômetro de raios-X.....	79
Figura 3.23- Espectro de difração de raios-X do cristal de LAP.....	80
Figura 3.24- Difratogramas de pó experimental e simulado de LAP.....	86

Figura 3.25- Figuras de interferência produzidas por luz monocromática.....	88
Figura 3.26- Eixos ópticos do cristal de LAP.....	88
Figura 3.27- Representação esquemática da medida do índice de refração pela técnica do desvio mínimo.....	90
Figura 3.28- Espectro típico de absorção do LAP para luz polarizada paralela ao eixo γ , mostrando os picos característicos.....	92
Figura 3.29- a) Geometria do processo de geração de segundo harmônico; b) diagramas de níveis de energia que descreve o fenômeno de SHG.....	94
Figura 3.30- a) Representação esquemática de uma superfície com “steps” com velocidades V_F e V_h macroscópicas.....	97
Figura 3.36- Ataque químico em placas clivadas de LAP.....	100
Figura 3.37- “Pits revelados pela água em 2 segundos na face (101) de LAP.....	101
Figura 3.34- Cristais de LAP crescidos na presença de impurezas.....	103
Figura 4.1- Curva de solubilidade da L-Lys.HCl em água.....	106
Figura 4.2- Cristal de L-Lys.HCl.....	106
Figura 4.3- A) Morfologia do cristal de L-Lys.HCl crescido pela TECS mostrando os índices de Miller de cada face.....	108
Figura 4.4- Espectro de DTA do cristal de L-Lys.HCl.....	110
Figura 4.5- Espectro de difração de raios-X do cristal de L-Lys.HCl.....	110
Figura 4.6- Eixos ópticos do cristal de L-Lys.HCl.....	116
Figura 4.7- Espectro típico de absorção da L-Lys.HCl.....	117
Figura 4.8- SHG em cristal de L-Lys.HCl.....	118
Figura 4.9- Cristais de L-Lys.HCl crescidos na presença de impurezas...	121

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1- Temperaturas do cone de condensação.....	40
Tabela 3.1- Solubilidade em água dos aminoácidos estudados (g/1000ml H ₂ O).....	44
Tabela 3.2- SHG em cristais orgânicos.....	45
Tabela 3.3- Ângulos entre as faces do cristal de LAP.....	74
Tabela 3.4- Parâmetros fornecidos pelo programa TREOR a partir dos dados da figura 3.23.....	81
Tabela 3.5- Indexação dos planos de difração de LAP feita por outros pesquisadores.....	83
Tabela 3.6- Parâmetros de rede da cela unitária de LAP.	84
Tabela 3.7- Índices de refração dos cristais de LAP.....	90
Tabela 3.8- Tempo ótimos para revelar “pits” na face (100) do cristal de LAP utilizando diferentes solventes.....	100
Tabela 3.9- Dopagens em LAP.....	104
Tabela 4.1- Ângulos entre as faces do cristal de L-Lys.HCl.....	109
Tabela. 4.2- Parâmetros fornecidos pelo programa TREOR a partir dos dados da figura 4.6.....	112
Tabela 4.3- Parâmetros de rede da cela unitária de L-Lys.HCl.....	116
Tabela 4.4- Índices de refração da L-Lys.HCl.....	117
Tabela 4.5- Dopagens em L-Lys.HCl.....	121

Capítulo 1:

INTRODUÇÃO

Na história da óptica, até o surgimento dos lasers, os materiais transparentes eram considerados essencialmente passivos, pois na óptica linear é bem conhecido que as propriedades ópticas da matéria variam com a frequência (ou comprimento de onda) da luz, mas não com sua intensidade. Com o advento da luz laser observou-se, então, que sua interação com o meio poderia afetá-lo, uma vez que uma luz intensa pode, por exemplo, mudar o índice de refração ou a absorção óptica de um material. Quando isto acontece, a própria luz é afetada pela mudança, num caminho não linear. A resposta não linear do material pode converter a luz do laser em novas cores, dois harmônicos de uma frequência óptica, etc [1].

Existe um interesse considerável na síntese de materiais com altas não-linearidades ópticas devido aos seus potenciais para uso em aplicações tecnológicas, incluindo telecomunicações, computação óptica, armazenamento óptico de dados, processamento óptico da imagem, conversão de frequências

para experimentos de fusão a laser, entre outras. Muitas destas aplicações, entre elas geração de segundo harmônico, que é uma das potencialidades dos aminoácidos estudados neste trabalho, requerem materiais com grandes susceptibilidades de segunda ordem ($\chi^{(2)}$), que ocorrem apenas em compostos não centro-simétricos [2].

Desde a primeira demonstração de geração de segundo harmônico em quartzo (Franken et al, 1961), o progresso em óptica não linear tem sido ditado sempre pela disponibilidade de melhores materiais e mais novos. Para uma aplicação eficiente em dispositivos do estado sólido é imperativo a necessidade de grandes cristais. Além disso, outras propriedades físicas dos cristais precisam ser consideradas. Por exemplo, o material escolhido deve ter grande janela de transparência, alto ponto de fusão, estabilidade mecânica e química. Existem muito poucos materiais que satisfazem a maioria destes requisitos, e, então, a procura de novos materiais parece ser interminável.

Nos estágios iniciais, os materiais explorados para aplicação em óptica não linear foram inorgânicos. Muitos destes cristais foram bem estudados e suas propriedades físicas importantes para a optoeletrônica determinadas. A maioria dos dobradores de frequência utilizados atualmente são feitos com materiais inorgânicos (KDP, KTP, LiNbO₃ e seus análogos). Entretanto, como Bergman et al, em 1969, haviam prematuramente indicado, os materiais inorgânicos têm apenas 20% de probabilidade de acentricidade. Logo, na procura de novos materiais com altas não linearidades, cristais inorgânicos se

tornaram uma chance pobre e os avanços nas duas últimas décadas foram limitados [3].

Compostos orgânicos são normalmente formados por ligações fracas do tipo Van de Waals e pontes de hidrogênio e, portanto, possuem alto grau de delocalização. Assim, espera-se que eles sejam opticamente mais não lineares do que compostos inorgânicos. Algumas das vantagens dos materiais orgânicos incluem a síntese diversificada, possibilidade de alteração das propriedades pelas substituições funcionais, etc. Apesar das diversas estratégias utilizadas pela engenharia molecular na procura de novos materiais não lineares eficientes, o progresso nesta área foi limitado. Além disso, estes cristais possuem muitos parâmetros físicos desfavoráveis, como grandes momentos de dipolo, que apesar de levarem a grandes valores de $\chi^{(2)}$ são responsáveis pelo aumento da absorção a altas frequências. Portanto, a maioria destes materiais moleculares têm pouca transparência. Também, materiais orgânicos não lineares são inerentemente limitados quanto a sua dureza mecânica, têm baixo ponto de fusão e baixa estabilidade química. Devido à grande natureza polar das moléculas, elas muitas vezes cristalizam como longas agulhas ou em finas placas [3].

A inerente limitação em se atingir a máxima não linearidade em materiais inorgânicos e o moderado sucesso no crescimento de monocristais orgânicos de qualidade fez com que novas estratégias fossem adotadas. Uma delas foi desenvolver materiais híbridos orgânicos-inorgânicos. Esta nova

classe de materiais é chamada de semiorgânicos. Uma maneira para se conseguir grande não linearidade óptica é formar compostos onde uma molécula orgânica polarizada é estequiometricamente ligada a um hospedeiro inorgânico. Um caso típico é a formação de sais inorgânicos de moléculas orgânicas "chiral". L-arginina fosfatada monohidratada (LAP) é um exemplo desta classe. As escolhas das moléculas orgânicas para formar sais são abundantes. Por exemplo, sais de tartaratos, oxalatos e aminoácidos são predominantemente ativos e altamente não lineares.

Muitas atividades, como por exemplo telecomunicações, estão se orientando para a fotônica ou tecnologia da era da luz. Por esta razão, institutos de pesquisa e laboratórios especializados de grandes empresas estão concentrando suas atividades na busca de novos materiais que tenham as propriedades requeridas pela nova era. Entre muitos candidatos, os cristais semiorgânicos estão se tornando uma importante opção para aplicação prática na manufatura de guias de onda, filtros e outros, daí a motivação para este trabalho. O número desses cristais cresce dia-a-dia e LAP e L-lisina monohidroclorada dihidratada (L-Lys.HCl) são parte deles. A maioria dos cristais exibem promissoras propriedades ópticas lineares e não lineares como, por exemplo, baixo índice refrativo, alto coeficiente eletroóptico e alta eficiência de geração de segundo harmônico. No entanto, alguns problemas devem ainda ser solucionados, como o crescimento de grandes monocristais com boa qualidade óptica, livres de centros espalhadores de luz, de flutuações

estruturais e dotados de menor fragilidade mecânica. A solução destes problemas só poderão advir das pesquisas relacionadas com os processos de preparação destes compostos, tanto puros quanto convenientemente dopados, visando obter cristais com nível de qualidade mais elevado.

Os objetivos deste trabalho são a preparação de materiais orgânicos e a avaliação de suas qualidades para aplicação em óptica não linear. Dentre os materiais estudados decidimos intensificar as pesquisas nos cristais de LAP, por ser apontado como promissor para uso em aplicações, com potencial para substituir o KDP e L-Lys.HCl, por ser ainda pouco estudado. A seguir apresentamos as propriedades conhecidas dos dois materiais selecionados e no capítulo 2 uma abordagem sobre os mecanismos de crescimento de cristais por solução a baixas temperaturas, que será discutido para os casos específicos de LAP e L-Lys.HCl. No capítulo 3 detalhamos o método de crescimento utilizado bem como os resultados da preparação dos cristais de LAP. No capítulo 4 mostramos os resultados da pesquisa com L-Lys.HCl e, finalmente, no capítulo 5, concluimos este trabalho e apresentamos sugestões para trabalhos futuros.

1.1. L-arginina fosfatada monohidratada (LAP): uma revisão

L-arginina é um aminoácido presente em substâncias biológicas que ocorre sob forma livre em alguns materiais, como, por exemplo, sementes, e

com propriedades ópticas interessantes. As estruturas cristalinas de vários compostos contendo moléculas de L-arginina foram determinadas por diversos pesquisadores; entre estes compostos estão L-arginina dihidratada (Karle e Karle, 1964), hidrobromada monohidratada (Mazunder e Srinivasan, 1964), hidrociorada (Mazunder e Srinivasan, 1968), hidrociorada monohidratada (Vankatesan, Mazunder, Mez e Donohue, 1968) e, finalmente, fosfatada monohidratada (Aoki, Nagamo e Itaka, 1971 [4] e Saenger e Wagner, 1972 [5]).

Os cristais de L-arginina fosfatada monohidratada crescidos por Aoki et al. [4], com fórmula química $(\text{H}_2\text{N})_2^+ \text{CNH}(\text{CH}_2)_3 \text{CH}(\text{NH}_3^+) \text{COO}^- \text{H}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, chamados de LAP, foram obtidos pela técnica de abaixamento lento da temperatura a partir de uma solução aquosa saturada preparada pela adição de quantidades equimolares de L-arginina e ácido ortofosfórico, cujas moléculas estão mostradas em perspectiva na *figura 1.1*. Este composto possui um átomo de carbono opticamente ativo e, dessa forma, o cristal é não centro-simétrico. Eles verificaram, então, que LAP cristaliza numa estrutura monoclinica com grupo espacial P2_1 e as seguintes dimensões da cela unitária: $a=10.85\text{\AA}$, $b=7.91\text{\AA}$, $c=7.32\text{\AA}$, $b=98^\circ$; $Z=2$ (duas unidades de fórmula por cela unitária). Esses valores diferem um pouco dos encontrados por Saenger e Wagner [5], $a=10.898\text{\AA}$, $b=7.910\text{\AA}$, $c=7.339\text{\AA}$, $b=97.97^\circ$. A diferença é que no primeiro caso a medida foi feita pelo método de Debye-Scherrer, gerando um índice de discrepância final de 0.095 e no segundo caso, os dados utilizados foram

obtidos do difratômetro de raios-X, o que reduziu o índice de discrepância final para 0.035. Projeções da estrutura do cristal de LAP ao longo dos eixos **a**, **b** e **c** estão mostradas nas *figuras 1.2, 1.3 e 1.4*, respectivamente.

Figura 1.1: Ilustração em perspectiva de (a) molécula de arginina e (b) grupo fosfato, encontrados nos cristais de LAP, mostrando os ângulos e comprimentos das ligações.

Em 1986, Velsko [6] mostrou que LAP possui propriedades ópticas não lineares desejáveis, tais como baixa sensibilidade angular ($\leq 2000 \text{ cm}^{-1}/\text{rad}$ para dobramento tipo II de 1060 nm), alto valor do limiar do dano óptico ($\geq 15 \text{ J/cm}^2$ a 20 ns), grande não linearidade (1 pm/V), alta eficiência de geração de segundo harmônico (2,5 vezes maior do que a do KDP), além de ser crescido em grandes dimensões a partir de materiais de baixo custo. Estas e outras propriedades ópticas, como condições de casamento de fase e danos ópticos induzidos por lasers nos cristais foram estudadas por este e outros pesquisadores [7-10].

Figura 1.3: Projeção parcial da estrutura cristalina de LAP ao longo do eixo *b*. Átomos de oxigênio estão indicados por círculos duplos, nitrogênio por círculos sombreados e carbono por círculos simples. Pontes de hidrogênio são mostradas por linhas duplas tracejadas e distâncias interatômicas menores do que 3.5 Å estão mostradas por linhas pontilhadas. Nota-se que a estrutura consiste de camadas alternadas de grupos fosfato e moléculas de arginina empilhadas ao longo do eixo *a* e mantidas unidas por pontes de hidrogênio.

Figura 1.4: Projeção parcial da estrutura do cristal de LAP ao longo do eixo c. Átomos de oxigênio estão indicados por círculos duplos, nitrogênio por círculos sombreados e carbono por círculos simples. Pontes de hidrogênio são mostradas por linhas duplas tracejadas e distâncias interatômicas menores do que 3.5 Å estão mostradas por linhas pontilhadas.

LAP possui significativa absorção a 1.06 nm e na região abaixo do ultravioleta próximo (250 nm) devido aos sinais das vibrações moleculares dos grupos funcionais hidrofílicos como -OH, -NH₃⁺, -NH₂, =NH₂⁺. Com a finalidade de diminuir esta absorção, Eimrel et al. [7], em 1989, simultaneamente com Yokotani et al. [8], sintetizaram um composto análogo deuterado do LAP, chamado de d-LAP, que possui absorção desprezível nestas regiões, sendo, portanto, mais eficiente do que o LAP para geração de harmônicos em laser de Nd e para trabalhar abaixo de 250 nm. Eles compararam as propriedades ópticas não lineares de LAP e d-LAP e concluíram que deuterando-se os grupos hidrofílicos de LAP obtém-se um

composto com propriedades bem mais atraentes (menor absorção no ultravioleta, maior não linearidade e menor sensibilidade angular) para aplicações ópticas.

Dhanaraj et al. [11], em 1992, verificaram que a constante dielétrica e a resistividade do material exibem dependência com a temperatura similar à dos cristais iônicos; o que já era esperado pelo fato dos aminoácidos existirem em solução aquosa como íons dipolares, ou zwitterions (*figura 1.5*) [12], e não como moléculas não dissociadas. Os módulos elásticos, permissividade dielétrica, módulos piezoelétricos, constantes piezoelétricas e velocidade de propagação do som em LAP foram medidos por Sil'Vestrova et al em 1992 [13]. A expansão térmica altamente anisotrópica do LAP (os valores de α_{11} , α_{22} , α_{33} e α_{13} referentes ao sistema de coordenadas XYZ, onde X é paralelo a **a**, Y a **b** e Z a **c** e o eixo X faz um ângulo de 8° com o eixo cristalográfico **a**, são $5,74 \times 10^{-5}$, $0,87 \times 10^{-5}$, $1,83 \times 10^{-5}$, $0,5 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$, respectivamente) foi medida também por Dhanaraj e seus colaboradores, e foi interpretada com base na estrutura molecular do cristal; sendo máxima na direção perpendicular às cadeias das moléculas de arginina, conforme mostrado nas *figuras 1.6 e 1.7* [11]. No entanto, Dhanaraj et al. não encontraram anomalias nas propriedades térmicas e elétricas por eles estudadas desde a temperatura do nitrogênio líquido até o ponto de fusão, em torno de 140°C . Em 1995, Mazunder et al. [14] através de análise térmica diferencial (DTA) e análise termogravimétrica (TGA), sugeriram que o material é instável a temperatura relativamente baixa.

A decomposição do cristal começa a 120°C e a 810°C ele mostra perda de peso quase completa.

Figura 1.5: Formas não-ionizada e de íon híbrido ou dipolar (zwitterion) dos aminoácidos. Para o caso da L-arginina o radical R é $[\text{H}_2\text{N}-\text{CNH}_2^+-\text{NH}-(\text{CH}_2)_3]$.

Estudos de espectroscopia de infravermelho realizados por Espinosa et al. [15], em 1994, confirmaram a ausência de transição de fase estrutural abaixo da temperatura ambiente. Dhanaraj et al. [16] realizaram estudos de espectroscopia Raman e infravermelho, em 1991, e determinaram as simetrias de várias vibrações moleculares em LAP (vibrações da rede, vibrações internas da molécula de arginina, vibrações internas do grupo fosfato e vibrações das moléculas de água), o que confirmou a identidade do composto com sua estrutura cristalina. Este estudo foi reafirmado por Mazunder et al. [14], em 1995.

Figura 1.6: Projeção da expansão térmica (α) vista ao longo do eixo OX_1 .

Em 1995, Laeri et al. [17], estudando efeitos fotorrefrativos no ultravioleta para diversos materiais, verificaram que LAP não exibe nenhum efeito fotorrefrativo. Entretanto, irradiando-o com raios-X defeitos foram induzidos no material, gerando um comportamento fotorrefrativo.

Propriedades de d-LAP para geração de terceiro harmônico (THG), como orientação cristalográfica do cristal, equação de Sellmeier para os índices de refração, coeficientes ópticos não lineares efetivos e ângulos de casamento de fase foram determinadas por Kitaoka et al [18] em 1989. A eficiência de THG do cristal de LAP por eles encontrada foi de 1.5 vezes maior do que o KDP.

Figura 1.7: Projeção da expansão térmica (α) vista ao longo do eixo OX_2 .

O primeiro dispositivo de estado sólido, um oscilador óptico paramétrico, utilizando LAP foi construído por Robertson e Dunn [19] em 1993. Em 1997 Yoshida et al [20] sugeriram a utilização de LAP e d-LAP em espelhos de conjugação de fase para todos os lasers de estado sólido de alta energia devido ao seu alto coeficiente de ganho. Ainda neste ano Yoshimura et al [21] usaram d-LAP na fabricação de um espelho de conjugação de fase por espalhamento estimulado Brillouin (SBS-PC mirror) que mostrou refletividade máxima de 78% a 1064nm.

As propriedades mecânicas, constantes elásticas e parâmetros termoelásticos do cristal foram determinadas por Eimrel et al.[22] em 1991. Venkatamaran et al [23] estudaram a microdureza das faces de LAP e

concluíram que esta é consideravelmente menor do que para o KDP (H_v para o LAP em (100) é 60 Kg/mm² e para o KDP é 135Kg/mm²).

Rao et al [24], em 1990, realizaram diversos experimentos de ataque químico seletivo nas faces de LAP. Eles obtiveram sucesso somente com uma solução de metanol acrescido de 200 ppm de Cr. Esta solução de ataque apenas se limitou a revelar a simetria, ou ausência dela, nos três principais planos cristalográficos. Dhanaraj et al [25], em 1991, e Venkataramanan et al [23], em 1994, observaram que as misturas 1:1 em volume água-etanol e 3:2 em volume ácido acético-etanol, respectivamente, produziram “pits” em sítios de deslocações emergindo da {100} nos cristais de LAP. Ravi et al. [26], em 1994, notaram que a água pura revela “pits” retangulares alongados na {100} com os lados mais longos paralelos à direção $\langle 010 \rangle$. Em 1994, Sangwal et al [27] verificaram que o ataque de LAP com sua solução insaturada produz “pits” e camadas de dissolução também na {100}.

Em 1995, Sangwal et al. [28] estudaram sistematicamente o comportamento do ataque químico seletivo feito por água, metanol e etanol em diferentes faces dos cristais de LAP. Eles observaram que todos os três solventes produziram “pits” devido a deslocações, e que a capacidade de revelação em diferentes faces dependia de sua orientação cristalográfica. Além disso, a principal conclusão deste estudo foi que a solubilidade de um cristal em uma solução de ataque é o critério essencial para formação de “pits” devido a deslocações. Por esta razão, todos os solventes utilizados para seu

crescimento podem, igualmente, ser escolhidos como reagentes para revelar deslocamentos emergindo de suas superfícies, sendo, portanto, muito úteis no estudo de seus defeitos estruturais.

Quanto ao crescimento dos cristais de LAP, vários aspectos vêm sendo pesquisados. Como sabemos, a morfologia da superfície de um cristal contém informações que podem nos levar à predição de seus mecanismos de crescimento. Venkataramanan et al [23] sugeriram que o crescimento da face (100) ocorre predominantemente por espalhamento de macrocamadas, enquanto o das faces $(0\bar{1}0)$, $(1\bar{1}0)$ e $(\bar{1}10)$ ocorre por deslocamento em hélice, fato evidenciado pela presença de “macrohillocks” na superfície destas faces. Sangwal et al [29], em 1995, repetiram este experimento encontrando o mesmo resultado na face (100), mas, secando cuidadosamente seus cristais ao retirá-los da solução, não observaram “macrohillocks” nas demais faces. Análise de seus resultados mostrou que o crescimento do LAP ocorre por integração direta das unidades de crescimento nos “steps”, e que o crescimento é facilitado por um aumento no valor da energia de ativação para sua integração, estando suas informações qualitativamente em acordo com a teoria de formação de Van der Eerden e Müller-Krumbhaar.

A cinética de crescimento dos cristais crescidos por solução são consideravelmente influenciados pelo pH da solução. Em 1991, Dhanaraj et al. [25] analisaram criticamente o efeito do pH da solução na solubilidade e no hábito do cristal. Seus resultados, mostrados nas *figuras 1.8 e 1.9*, revelam a

necessidade de um ajuste cuidadoso do pH da solução de crescimento. O mínimo da curva de solubilidade, a temperatura de 35°C, está num pH de 4.25.

Figura 1.8: Curva de solubilidade do LAP em função do pH.

Figura 1.9: Morfologia dos cristais de LAP crescidos sob diferentes condições: (a) hábito normal do cristal a pH 4.25; (b) hábito a pH 3.8; (c) diagrama mostrando a supressão das faces (001) e (201) a baixo pH; (d) hábito a pH 5.25.

Um problema comum a todos os pesquisadores envolvidos com o processo de crescimento de cristais de LAP é o aparecimento de colônias de microorganismos e a coloração levemente amarelada da solução após um certo tempo de uso [9,23,25,29]. Como L-arginina é um aminoácido, trata-se de um excelente alimento biológico para estas colônias, colaborando para suas proliferações, que prejudicam a qualidade dos cristais crescidos. As soluções de LAP preparadas puras, sem a adição de agentes fungicidas, permanecem livres de colônias macroscópicas de fungos por aproximadamente 20 dias. Os problemas experimentais adotados para resolver esta dificuldade dependem do método de crescimento utilizado (abaixamento lento da temperatura ou por evaporação do solvente). A exemplo disso, Yokotani et al [9], em experimentos por evaporação do solvente, adicionaram 0.1% de H_2O_2 à solução, que permaneceu livre de inclusões por mais de 40 dias e 1% de $CHCl_3$, que prolongou seu uso por mais de 50 dias, ambos sem alterar a morfologia dos cristais. A coloração da solução foi considerada por Sasaki et al [25] como efeito da decomposição fotoinduzida do composto. Para experimentos por abaixamento da temperatura, Dhanaraj et al. [25] protegeram a superfície da solução com uma espessa camada de n-hexano, o que impediu o crescimento de fungos e micróbios por mais de três meses. Quanto à coloração, eles concluíram que esta ocorreu devido a combinação de efeitos de decomposição térmica e fotoindução, e evitaram-na crescendo os cristais a baixa temperatura e protegidos da luz. Também nesse ano Venkataramanam et

al. [23] optaram por adicionar gotas de Hg à solução. Um método mais eficiente foi adotado por Sangwal et al. [29] em 1995. Eles prepararam a solução dissolvendo o composto purificado em água deionizada a 50°C em atmosfera de N₂ e filtraram-na. Após esta filtração passaram um fluxo de N₂ na solução para remover o oxigênio dissolvido e colocaram também uma camada de 3 cm de n-hexano sobre ela. Desta forma não houve ocorrência de micróbios por um período de seis meses. Em 1996, nós, do Grupo de Crescimento de Cristais do IFSC, propusemos a adição de 0.03% de azida de sódio (com fórmula química NaN₃) à solução de crescimento, em experimentos por evaporação do solvente. A utilização deste agente fungicida é uma maneira mais simples e barata que impede a proliferação de fungos na solução pelos mesmos seis meses sem alterar a não linearidade óptica dos cristais crescidos [30,31]. Ainda em 1997 Arunmozhi et al [32] sugeriram o uso da azida de sódio como fungicida para a solução, mas numa concentração bem maior, 0.2%, que evitou o surgimento de fungos também por seis meses. Esses pesquisadores determinaram através do método não isotérmico a curva de nucleação dos cristais de LAP e a largura da zona metaestável, através do método isotérmico o tempo de indução, ou tempo necessário para a formação do núcleo após a imposição da supersaturação à solução, também foi determinado. Dos experimentos de nucleação determinaram a tensão interfacial em função da supersaturação; parâmetro envolvido nas teorias de nucleação e crescimento.

No esforço de se identificar materiais da família do LAP com melhor não linearidade e menor sensibilidade angular alguns pesquisadores vêm sintetizando e caracterizando opticamente novos compostos cristalinos formados pela reação de L-arginina com quantidades estequiométricas de diferentes ácidos [6, 26, 33, 34]. Entretanto, apesar da sugestão de Monaco et al. [6], em 1987, da utilização de sais orgânicos, os materiais que melhor unem estas qualidades são o LAP e o d-LAP, até o presente momento.

1.2. L-Lisina monohidroclorada dihidratada (L-Lys.HCl): uma revisão

Os cristais de L-lisina monohidroclorada dihidratada, chamados de L-Lys.HCl, de fórmula química $C_6H_{15}N_2O_2.HCl.2H_2O$, tiveram sua estrutura cristalina determinada por Srinivasan em 1956 [35]. Os cristais apresentam estrutura monoclinica com grupo espacial $P2_1$ e duas moléculas por cela unitária ($Z=2$). Os parâmetros de rede, $a=7.48 \text{ \AA}$, $b=13.31 \text{ \AA}$, $c=5.85 \text{ \AA}$ e $\beta=97.8^\circ$, foram confirmados posteriormente por Raman, em 1959, e por Wright e Marsh, em 1962 [36], que fizeram um estudo mais detalhado da estrutura. As *figuras 1.10 e 1.11* mostram a estrutura da L-Lys.HCl vista ao longo de $[001]$ e $[100]$, respectivamente. As moléculas de lisina estão numa

Figura 1.11: Estrutura da L-Lys.HCl vista ao longo de $[100]$.

Em nossa pesquisa não encontramos literatura que abordasse aspectos do crescimento dos cristais ou suas propriedades físicas.

Figura 1.12: Cristais de L-Lys.HCl crescidos na ausência e presença de impurezas: A) puro; B) com aditivo L-ornitina; C) com aditivo L-norleucina; D) com aditivo L-metil lisinato.

Capítulo 2:

CRESCIMENTO DE CRISTAIS POR SOLUÇÃO A BAIXAS TEMPERATURAS

O processo de cristalização envolve basicamente dois estágios: a formação de um núcleo cristalino e o seu subsequente crescimento.

O fenômeno da nucleação é entendido como a formação de uma fase estável dentro da fase mãe instável. Em crescimento de cristais a fase estável de interesse é o sólido cristalino, que pode ser formado a partir do vapor, solução ou do próprio material puro fundido. Os núcleos cristalinos podem surgir através de flutuações dos parâmetros termodinâmicos em soluções perfeitamente livres de superfícies (nucleação homogênea) ou na presença dessas (nucleação heterogênea).

Na nucleação homogênea, a formação do núcleo está associada a um aumento da energia livre de superfície devido à formação da interface e a uma diminuição da energia livre de volume devido à formação do sólido. Ou seja, a energia livre do núcleo cristalino formado é dada por:

$$\Delta G = \Delta G_v + \Delta G_s \quad (2.1)$$

A variação da energia livre de volume é dada pela diferença entre os potenciais químicos da fase sólida e da fase mãe, $\Delta\mu$, que é negativo, e a variação da energia livre de superfície depende somente das dimensões do núcleo e da tensão superficial, γ . Assim, para um núcleo esférico de raio r , temos:

$$\Delta G_v = \Delta\mu \cdot \Delta n \quad (2.2)$$

$$\Delta G_s = 4\pi \cdot \gamma r^2 \quad (2.3)$$

onde Δn é o número de moles do núcleo, que pode ser escrita, para um núcleo esférico, também como:

$$\Delta n = \frac{4\pi r^3}{3v_m} \quad (2.4)$$

onde v_m é o volume molar. Substituindo a equação (2.2), (2.3) e (2.4) em (2.1), temos a energia livre total do núcleo:

$$\Delta G(r) = 4\pi\gamma r^2 + \frac{4\Delta\mu}{v_m} r^3 \quad (2.5)$$

A *figura 2.1* mostra a dependência de $\Delta G(r)$ com o raio do núcleo.

Figura 2.1: Variação da energia livre total (ΔG) de um núcleo cristalino em função de seu tamanho (r).

A função $\Delta G(r)$ possui um ponto de máximo para um raio crítico, $r=r_c$ de tal forma que para um núcleo de raio inferior a r_c é mais provável que ocorra a sua dissolução e, para um núcleo de raio superior a r_c , a probabilidade maior é o seu crescimento. Para encontrarmos o valor de r_c , fazemos:

$$\left(\frac{d(\Delta G)}{dr} \right)_{r=r_c} = 0 \quad (2.6)$$

e encontramos o raio crítico para a formação do sólido:

$$r_c = 2\gamma \frac{V_m}{\Delta\mu} \quad (2.7)$$

Para nucleação de sólidos a partir de soluções líquidas $\Delta\mu$ é dado por:

$$\Delta\mu = RT \ln\left(\frac{C}{C_e}\right) \quad (2.8)$$

onde R é a constante dos gases, T a temperatura, C é a concentração atual da solução num dado instante e C_e é a concentração de equilíbrio. Essas concentrações definem o conceito de supersaturação relativa, σ , que será responsável pelo crescimento do sólido cristalino, ou seja:

$$\sigma = \frac{C - C_e}{C_e} \quad (2.9)$$

Portanto, da substituição de (2.9) e (2.8) em (2.5), e considerando pequenas supersaturações temos que a máxima energia livre do sistema é dada por:

$$\Delta G_{max} = \frac{16\pi\gamma^3 v_m^2}{3R^2 T^2 \sigma^2} \quad (2.10)$$

Esse valor de ΔG_{max} corresponde à energia de ativação necessária para o crescimento do núcleo, que é inversamente proporcional ao valor da supersaturação (*figura 2.2*).

Figura 2.2: Variação da energia livre associada à formação de núcleos cristalinos de tamanho crítico a diferentes supersaturações $\Delta\mu$.

Na prática, o mecanismo de nucleação homogênea é difícil de ocorrer. Isto acontece porque as impurezas presentes no líquido, as paredes do recipiente que os contém, os suportes para as sementes, etc, atuam como sítios de nucleação, ou agentes nucleadores, reduzindo apreciavelmente a barreira de energia necessária para a nucleação. Na nucleação heterogênea a formação da nova fase ocorre, desta forma, sobre superfícies sólidas existentes na fase mãe, requerendo um trabalho menor do que na nucleação homogênea. Então:

$$\Delta G_{\text{het}} < \Delta G_{\text{hom}} \quad (2.11)$$

A formação do núcleo em sistemas heterogêneos está associada com a tensão superficial, γ , no contorno da fase. Considerando uma superfície plana e a aproximação de que o formato do núcleo é um segmento de esfera cuja

superfície forma um ângulo de contato θ com o substrato, conforme a *figura 2.3*, em condições de equilíbrio teremos:

$$\gamma_{SL} = \gamma_{CS} + \gamma_{LC} \cdot \cos \theta \quad (2.12)$$

onde os índices S, L e C significam substrato, líquido e cristal, respectivamente.

Figura 2.3: Nucleação heterogênea de um sólido a partir de um líquido.

A energia livre de formação da fase sólida será, portanto:

$$\Delta G_{\text{het}} = \Delta G_{\text{hom}} \cdot f(\theta) \quad (2.13)$$

onde $f(\theta) \leq 1$ é a função molhamento. De acordo com Volmer o coeficiente $f(\theta)$ possui a seguinte dependência:

$$f(\theta) = \frac{(2 + \cos \theta) \cdot (1 - \cos \theta)^2}{4} \quad (2.14)$$

Na ausência de qualquer afinidade entre a fase cristalina e o substrato $\theta = 180^\circ$, temos que $\Delta G_{\text{het}} = \Delta G_{\text{hom}}$. No caso de uma afinidade parcial entre a fase

cristalina e o substrato, $0^\circ < \theta < 180^\circ$ encontramos $\Delta G_{\text{het}} < \Delta G_{\text{hom}}$. Se a fase cristalina e o substrato são idênticos ou não há molhamento entre as superfícies, então $\theta = 0^\circ$, e $\Delta G_{\text{het}} = 0$. Para a cristalização ou condensação sobre tal substrato não há tamanho crítico para o núcleo [38].

A cinética de crescimento de cristais por solução envolve dois processos, a transferência de massa da solução para a superfície de crescimento e a incorporação dos átomos na rede cristalina. Estes dois processos, que determinam o crescimento de uma face, podem ser afetados por diversos fatores que podem ser divididos em:

- fatores que dependem da estrutura do cristal: estrutura da superfície da face e perfeição ou não desta superfície;
- fatores que dependem do nutriente: estrutura da fase do nutriente (vapor, solução e fase líquida) que afeta as propriedades de equilíbrio da interface cristalina e propriedades de transporte do meio de crescimento, que afetam a taxa de crescimento da face.

Todos estes fatores determinam os chamados mecanismos de crescimento de uma determinada face.

No caso específico de crescimento de cristais por solução, entendido como o crescimento através de um líquido multicomponente ou a cristalização do soluto através de um solvente, a natureza detalhada desse tipo de interação não é ainda bem conhecida. No entanto, íons de sinais opostos tenderão a difundir-se juntos devido à sua atração eletrostática. Além disso, o solvente altera as condições de transporte da solução para a face de crescimento e uma

evidência indireta é a modificação do hábito cristalino de um mesmo cristal em diferentes solventes.

Considerando que o processo de transporte das unidades de crescimento (soluto) é conduzido somente por difusão ordinária através de um filme completamente estagnante que reside na superfície do cristal, imaginemos a solução fora deste filme completamente uniforme, como mostrado na *figura 2.4*. A espessura deste filme, denotado por δ^* , é assumida constante e de dimensões macroscópicas. Este modelo é conhecido como modelo de filme estagnante e foi introduzido por Nerst e Brunner em 1904. O modelo prediz uma mudança linear na concentração à frente da interface cristal/solução [38].

Figura 2.4: Concentração da solução em função da distância da superfície do cristal. δ^ é a espessura do filme estagnante como proposto por Nerst e Brunner.*

A condição de fluxo resultante zero, normal à interface, é válida somente quando a taxa de transferência de massa é pequena, como ocorre em alguns casos em crescimento de cristais por solução. Portanto, considerando a interface estacionária, teremos que o fluxo de crescimento do cristal deve ser igual ao fluxo difusivo. Matematicamente, temos:

$$R \cdot \rho_s = D \left(\frac{dC}{dx} \right)_{x=0} \quad (2.15)$$

onde R é a velocidade de crescimento linear, ρ_s é a densidade do cristal, $\frac{dC}{dx}$ é o gradiente de concentração na interface normal à superfície, D é o coeficiente de difusão de volume, da ordem de 10^{-5} - 10^{-6} cm²/s e é assumido independente da concentração. Logo, substituindo o valor de $\frac{dC}{dx}$, com base na *figura 2.4*, encontramos que:

$$R_{(hkl)} = \frac{D}{\rho \cdot \delta^*} (C_\infty - C_i) \quad (2.15)$$

onde C_i é a concentração na interface, C_∞ é a concentração do “bulk” da solução e a velocidade de crescimento linear é diretamente proporcional à supersaturação da solução.

Se considerarmos o processo de crescimento de cristal separado em dois processos consecutivos, e se a incorporação das unidades de crescimento na superfície é o processo mais lento, então podemos escrever a velocidade de crescimento como:

$$R_{(hkl)} = K_i (C_i - C_e) \quad (2.16)$$

onde K_i é chamado de coeficiente cinético interfacial e C_e é a concentração de equilíbrio. O valor de K_i geralmente depende da direção cristalográfica da face em crescimento.

Para processos consecutivos nós podemos eliminar C_i entre as equações (2.15) e (2.16), de modo que:

$$R_{(hkl)} = \frac{1}{\left(\frac{1}{K_i} + \frac{\rho \cdot \delta^*}{D} \right)} \cdot (C_\infty - C_e) \quad (2.17)$$

A equação (2.17), sob o ponto de vista de um modelo elétrico, lembra a Lei de Ohm, onde a “corrente de cristalização” R é proporcional à “diferença de potencial de cristalização” ($C_\infty - C_e$). O termo denominador na equação (5) reflete a resistência total no circuito de cristalização. Desta maneira, a velocidade de crescimento linear de uma dada face cristalina é função linear da supersaturação [38].

Métodos de crescimento por solução são, geralmente, pelo menos uma ordem de magnitude mais lentos do que métodos de crescimento por fusão. Entretanto, para muitos materiais comerciais como sais, alguns fertilizantes, materiais hidratados e compostos cuja decomposição ocorre antes da fusão ou que sofrem transições de fase estruturais entre a temperatura de crescimento e a ambiente, o crescimento por solução a baixa temperatura é o processo viável.

Diante os materiais alvos de nossa pesquisa, sais orgânicos hidratados que se decompõem a temperaturas relativamente baixas (LAP, por exemplo, decompõe-se a partir de 120 °C) antes da fusão, esta foi a única escolha.

Em todos os métodos de crescimento de cristais existem requisitos básicos que devem ser obedecidos para obtenção de materiais de boa qualidade óptica. Em solução, devemos, primeiramente, escolher um solvente adequado. Nossos materiais são formados por um aminoácido, que, em solução aquosa apresentam-se sob forma ionizada (zwitterions), e um ácido, possuindo alta solubilidade em solventes polares. Assim sendo, a água é o solvente conveniente para este processo de crescimento. O segundo passo para a obtenção de bons cristais é a escolha de uma técnica adequada a ser utilizada. Para isso devemos analisar a dependência da solubilidade do material no solvente escolhido como mostrado na *figura 2.5*.

Figura 2.5: Curva de solubilidade de um material qualquer.

O ponto A na *figura 2.5* encontra-se na região não saturada. Se colocarmos um cristal na solução nessa condição ele irá dissolver. Podemos levar a solução para a condição de equilíbrio fazendo com que o ponto A atinja a curva de solubilidade, ou curva de equilíbrio, de duas maneiras: a) abaixando a temperatura até o ponto B, ou b) retirando o solvente até o ponto B'. Nessa condição (B ou B') o cristal não cresce nem dissolve, está na condição de equilíbrio ou de saturação. Para que ocorra a cristalização devemos alterar a condição de equilíbrio, ou seja, devemos atingir a região supersaturada. Para que haja cristalização na região metaestável é necessário um pequeno distúrbio ou a presença de um pequeno sólido cristalino - semente, ocasionando um crescimento lento e mais adequado para a formação de um cristal de boa qualidade. Se levarmos o ponto A para o ponto C ou C' encontramos uma condição de supersaturação e ocorre a cristalização espontaneamente.

O crescimento por solução a baixa temperatura pode ser realizado, então, de três maneiras:

- a) Mudança na temperatura: resfriamento (ou, em casos raros, aquecimento) da solução;
- b) Retirada do solvente: usualmente por evaporação (em casos raros é requerida a adição de solvente);
- c) Circulação: um sistema com duas temperaturas no qual o solvente leva o nutriente da fonte para a semente.

Cristais orgânicos geralmente possuem uma condutividade térmica baixa, da ordem de 0.1W/mK, e um coeficiente de expansão térmica elevado (para LAP α_{11} , α_{22} , α_{33} , α_{13} são $5,74 \times 10^{-5}$, $0,87 \times 10^{-5}$, $1,83 \times 10^{-5}$ e $0,5 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$, respectivamente [13]), o que os torna muito sensíveis a mudanças de temperatura e a gradientes térmicos. Desse modo, na preparação destes cristais devem ser usados de preferência métodos de crescimento a temperatura constante. Optamos, então, pela técnica de evaporação controlada do solvente (TECS). Entretanto, ao longo de nossos experimentos percebemos certas limitações nesta técnica para o crescimento de LAP, e o crescemos também pela técnica de abaixamento lento da temperatura (TALT).

Finalmente, fatores que influenciam a qualidade dos cristais crescidos são : (a) a pureza do material de partida; (b) a perfeição das sementes; (c) a taxa de crescimento imposta ao cristal; (d) a eficiência de agitação da semente na solução; (e) o pH; (f) a temperatura de crescimento. Quanto à pureza do material, não realizamos processos de purificação adicionais. Seleccionamos cuidadosamente as sementes utilizadas no processo de crescimento e fizemos o polimento de suas faces seguido de um enxágüe em água destilada para eliminar imperfeições que pudessem se propagar durante o processo de crescimento. A taxa de crescimento depende tanto da supersaturação imposta à solução quanto do número e tamanho das sementes. Assim, à medida que os cristais vão crescendo aumentamos a supersaturação através do aumento da taxa de evaporação, tomando precauções para não impor uma alta taxa de crescimento, minimizando o surgimento de defeitos nos cristais e o

aparecimento de cristais parasitas. A agitação da semente na solução foi feita por um motor de forma reversível.

2.1. Técnica de evaporação controlada do solvente (TECS)

A técnica de evaporação controlada do solvente, TECS, que se dá a temperatura constante, foi desenvolvida no Grupo de Crescimento de Cristais do DFCM/USP [29], e utilizada com sucesso no crescimento de cristais inorgânicos. A *figura 2.6* mostra em detalhes a câmara de crescimento, construída de quartzo e com capacidade para 1 litro.

Na TECS estabelecemos duas regiões com pressões de vapor diferentes no interior da câmara de crescimento através da manutenção de temperaturas diferentes nas mesmas. Como o solvente evapora (à temperatura T_1), ele dirige-se para a zona de pressão mais baixa onde é permitida a sua condensação sobre as paredes pouco umidificantes (isto é, com elevado ângulo de molhamento) de uma peça cônica cuja temperatura ($T_2 < T_1$) é controlada por fluxo de água. O solvente condensado desliza pelas paredes do condensador até uma calha na base do cone a partir de onde é coletado numa bureta graduada (0.1ml). Controlamos a taxa de evaporação, responsável pela velocidade de crescimento, ajustando a temperatura do cone de condensação.

Figura 2.6: Câmara de crescimento utilizada na TECS. (a) cone metálico para manter o suporte com os cristais suspenso; (b) rolamento; (c) haste rotatória onde uma extremidade é presa ao suporte e a outra a um cabo de aço que transmite a rotação do motor para o suporte com os cristais cone de condensação; (d) suporte em formato de cruz para fixação dos cristais; (e) cristal; (f) parafuso para fixação do suporte em várias alturas; (g) fluxo de água para controle da temperatura do cone; (h) saída de água para a bureta.

2.1.1. Perfil de temperatura da câmara de crescimento de cristais utilizada na TECS

A fim de conhecermos o comportamento térmico da câmara de crescimento determinamos o perfil de temperatura axial da mesma, bem como a temperatura do cone de condensação para diferentes gradientes de temperatura impostos à solução. A *figura 2.7* mostra o perfil de temperatura axial da câmara de crescimento quando a temperatura da água do banho térmico era de $34,80^{\circ}\text{C}$ e da água que flui no interior do cone de condensação de $29,60^{\circ}\text{C}$ e $25,00^{\circ}\text{C}$, respectivamente.

Figura 2.7: Perfil de temperatura da câmara de crescimento de cristais utilizada na TECS quando a temperatura do banho térmico era de $34,8^{\circ}\text{C}$ e da água que flui no interior do cone de condensação era de $29,6^{\circ}\text{C}$ e $25,0^{\circ}\text{C}$. a) Perfil de temperatura axial; b) posições equivalentes na câmara de crescimento.

Podemos notar na *figura 2.7* que a temperatura axial na solução de crescimento é bem homogênea, diminuindo um pouco logo acima da solução, na região da câmara que fica imersa no banho térmico. Entretanto, a diminuição maior da temperatura ocorre na região logo acima desta, próxima ao cone de condensação.

A *tabela 2.1* mostra os valores da temperatura da parede interna do cone de condensação para diferentes intervalos de temperatura nominal a que a solução de crescimento está sujeita e os respectivos intervalos de temperaturas reais. Apresentamos também os intervalos nominais e reais de pressão de vapor, calculados a partir da *figura 2.8* [39], que se formam como consequência dessas diferenças de temperatura, e que são responsáveis pela força motriz do crescimento, a supersaturação.

Tabela 2.1: Temperaturas do cone de condensação.

Temperatura do banho térmico = 35,1 °C					
Temp. da água interior do cone	Temp. parede interna do cone	ΔT nominal (°C)	ΔT real (°C)	ΔP nominal (mmHg)	ΔP real (mmHg)
32,1 °C	34,2 °C	3,0	0,9	6.544	2.065
31,1 °C	33,8 °C	4,0	1,3	8.521	2.852
30,2 °C	32,9 °C	4,9	2,2	11.218	4.891
28,6 °C	31,7 °C	6,5	3,4	13.055	7.347
27,1 °C	30,6 °C	8,0	4,5	15.512	9.475

Analisando as informações da *tabela 2.1*, verificamos que há uma grande diferença entre os valores nominais, ajustados nos controladores de temperatura, e reais dos intervalos de temperatura, e, conseqüentemente, de pressão, devido à influência do próprio sistema de crescimento. Deste modo, a supersaturação real da solução teve que ser corrigida na análise dos resultados de crescimento dos cristais.

Figura 2.8: Pressão de vapor da água em função da temperatura.

2.2. Técnica de crescimento de cristais por abaixamento lento da temperatura

Nesta técnica, o abaixamento lento da temperatura é o responsável pela supersaturação da solução. A *figura 2.9* mostra um esquema do sistema de

crescimento que utilizamos. A câmara de crescimento tem capacidade para dois litros de solução (B), cuja temperatura é abaixada a uma taxa constante através de um controlador de temperatura programável (L), com passo de até $0.01^{\circ}\text{C}/\text{hora}$, responsável pela temperatura do banho térmico (A). Fixamos as sementes em um suporte (D), em que se pode crescer até quatro cristais em um único experimento (em formato de cruz) ou para apenas um cristal (*figura 2.10*). Acoplamos o suporte a uma das extremidades de um cabo de aço (H). Prendemos a outra extremidade do cabo no eixo de um motor (G) que permite a rotação das sementes de forma reversível por de um controle eletrônico (J).

Figura 2.9: Sistema de crescimento de cristais por abaixamento lento da temperatura. A: banho térmico; B: solução de crescimento; C: cristal; D: suporte para sementes; E: termômetro; F: hélice; G: motor para agitação da água do banho térmico; H: cabo de aço; I: motor para agitação das sementes; J: controle eletrônico; K: sensor de temperatura; L: controlador de temperatura com passo de $0.01^{\circ}\text{C}/\text{hora}$.

Figura 2.10: Suportes para sementes utilizados na TALT. A) Suporte em formato de cruz para crescer até quatro cristais por experimento; B) suporte para crescer um único cristal por experimento.

Capítulo 3:

L-ARGININA FOSFATADA MONOHIDRATADA (LAP)

3.1. Experimentos com diferentes compostos orgânicos

Realizamos experimentos de cristalização com diferentes compostos orgânicos (L-alanina, L-asparagina, L-treonina, L-lisina.HCl e L-histidina.HCl) e verificamos sua capacidade de gerar segundo harmônico (SHG) para lasers de infravermelho. Para a preparação destes cristais utilizamos soluções aquosas saturadas a temperatura de 25°C que foram preparadas de acordo com as informações de solubilidade mostradas na *tabela 3.1* [40]. Os cristais foram obtidos por nucleação espontânea a temperatura ambiente (20°C).

Tabela 3.1: Solubilidade em água dos aminoácidos estudados (g/1000ml H₂O).

Composto	1.0°C	12.5°C	25.0°C	40.0°C
L-alanina	125.7	143.7	167.2	193.1
L-asparagina.H ₂ O	10.1	16.5	28.5	55.6
L-treonina	---	---	97.0	---
L-lisina.HCl	470	579	739.0	965

Os testes de SHG, mostrados na *tabela 3.2*, foram efetuados no Grupo de Óptica/IFSC/USP. A *figura 3.1* mostra os cristais crescidos.

Tabela 3.2: SHG em cristais orgânicos.

Composto	SHG
L-alanina	sim
L-asparagina	não
L-treonina	sim
L-lisina.HCl	sim
L-histidina.HCl	não
LAP	sim

Figura 3.1: Cristais obtidos por nucleação espontânea e testados para SHG. A) L-alanina; B) L-asparagina; C) L-histidina.HCl; D) L-lisina.HCl; E) L-treonina; F) LAP. As figuras A-D e F foram fotografadas sobre fundo de papel milimetrado para uso como escala.

Entre os materiais testados, decidimos intensificar as pesquisas nos cristais de LAP, por ser o material apontado como promissor para aplicações ópticas e nos cristais de L-Lys.HCl, que foram ainda pouco estudados.

3.2. Preparação dos cristais

A primeira etapa no processo dos crescimento de cristais foi a cuidadosa preparação da solução saturada. Preparamos as soluções aquosas de LAP adicionando-se ácido ortofosfórico (H_3PO_4) e L-arginina ($\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_2$) à água destilada em quantidades equimolares, segundo a curva de solubilidade mostrada na *figura 3.2*. Adicionamos uma quantidade 0,03M de um agente fungicida, azida de sódio (NaN_3), à solução para evitar o aparecimento de microorganismos.

Filtramos a solução e a mantivemos a uma temperatura superior à temperatura de saturação por um período de uma hora antes de colocarmos na câmara de crescimento. Fixamos as sementes num suporte em formato de cruz e as colocamos na câmara de crescimento inicialmente sem contato com a solução. Após estabelecido o equilíbrio térmico do sistema, abaixamos lentamente as sementes na solução e fixamos o seu suporte ao sistema de rotação para homogeneizar a solução e melhorar a hidrodinâmica do processo.

Figura 3.2: Curva de solubilidade do LAP em água.

Obtivemos as sementes utilizadas para iniciar o processo de crescimento por nucleação espontânea à temperatura de 20°C em uma solução saturada a 25°C.

Dos experimentos de crescimento obtivemos cristais de LAP com dimensões e qualidade diversificadas. Analisamos essa diversidade em função da evolução temporal da supersaturação nominal da solução em cada experimento.

3.2.1. Cristais de LAP crescidos pela TECS: Uma análise da supersaturação nominal

Uma curva típica de evaporação do solvente durante o processo de crescimento é mostrada na *figura 3.3*. As regiões de diferentes gradientes de temperatura representam diferentes taxas de evaporação do solvente, que por sua vez geram diferentes supersaturações impostas à solução devido ao contínuo aumento do tamanho dos cristais.

Figura 3.3: Curva de evaporação do solvente durante o processo de crescimento de cristais de LAP. A linha cheia serve apenas como guia para os olhos.

Através do volume de solvente evaporado durante os experimentos de crescimento de cristais fizemos um estudo da evolução temporal da

supersaturação nominal da solução para relacioná-la com a qualidade dos cristais obtidos e assim determinar a maneira mais adequada de crescê-los. Apresentamos aqui alguns dos diferentes casos encontrados.

Caso 1: Experimento LAP 05

A evolução temporal da supersaturação nominal da solução foi calculada através da seguinte relação:

$$\sigma_i(t) = \frac{C_i(t) - C_e}{C_e} \cdot 100 \quad (3.1)$$

onde C_i é a concentração da solução num dado instante t de tempo e C_e é a concentração de equilíbrio da solução.

Desta maneira obtivemos para o experimento LAP 05 a curva mostrada na *figura 3.4*. A *figura 3.5* mostra os cristais obtidos. Podemos notar que a supersaturação não atingiu valores elevados (máximo de 3,1%) e a qualidade dos cristais foi boa, porém o tamanho ainda é pequeno. É bom lembrar que este valor de supersaturação é um valor nominal e não o valor real da supersaturação na superfície do cristal.

Figura 3.4: Supersaturação nominal da solução em função do tempo para o experimento LAP 05. A linha cheia serve somente de guia para os olhos.

Figura 3.5: Cristais de LAP obtidos pela TECS fotografados sobre papel milimetrado. a) amostra cortada na direção dos eixos ópticos; b) e c) cristais obtidos em LAP 05.

Caso 2: Experimento LAP 07

Utilizando o mesmo procedimento descrito anteriormente obtivemos para o experimento LAP 07 a curva de evolução da supersaturação mostrada na *figura 3.6*. Os cristais obtidos com este experimento estão mostrados na *figura 3.7*.

Figura 3.6: Supersaturação nominal da solução em função do tempo para LAP 07. A linha cheia serve somente de guia para os olhos.

Figura 3.7: Cristais de LAP obtidos com o experimento LAP 07. Fundo de papel milimetrado para uso como escala de dimensão.

Neste experimento a supersaturação nominal atingiu valores mais elevados do que no caso anterior, mas houve o aparecimento de um cristal parasita com grande quantidade de defeitos por volta de 500 horas de experimento. Esses defeitos representam um caminho preferencial para a difusão de material, fazendo com que a supersaturação real na superfície do cristal defeituoso seja maior do que nas demais, e ele cresce, então, mais rapidamente. Assim sendo, continuamos o experimento aumentando a supersaturação nominal deixando o cristal parasita crescer rapidamente em competição com os outros três cristais presentes na câmara de crescimento, que cresceram mais lentamente, favorecendo a boa qualidade obtida. Entretanto, com isso, o tamanho dos cristais ainda não foi o desejável, uma vez que estávamos interessados na obtenção de cristais com tamanho e qualidades

ópticas adequados para a realização de experimentos de geração de segundo harmônico.

Caso 3: Experimento LAP 09

A fim de aumentar a seção transversal dos cristais cortamos um cristal já crescido pela TECS e utilizamos como sementes neste experimento. A curva que mostra a evolução da supersaturação nominal da solução está mostrada na *figura 3.8* e os cristais obtidos na *figura 3.9*.

Neste experimento obtivemos cristais com grande seção transversal (3.42x1.88, 3.31x2.21, 3.00x1.83 e 2.00x1.41 cm²), porém os maiores apresentaram trincas (9.1 e 9.2), que competiram com cristais sem trincas que cresceram mais lentamente (9.3 e 9.4). Conforme pode ser visto na *figura 3.9*, os cristais apresentam uma interface interna que surgiu devido à dissolução de seus cantos durante o experimento, que ocorreu como resultado de uma variação nas condições do experimento (a temperatura ambiente aumentou cerca de 7°C durante um período de tempo). Essa dissolução parcial dos cristais provocou uma região de tensão mecânica que pode ter ocasionado as trincas observadas, mas os cristais apresentaram-se transparentes.

Figura 3.8: Supersaturação nominal da solução para o experimento LAP 09. A linha cheia serve somente de guia para os olhos.

Figura 3.9: Cristais de LAP obtidos com o experimento LAP 09.

Caso 4: Experimento LAP 10

A *figura 3.10* mostra a supersaturação nominal da solução em função do tempo para o experimento LAP 10 e os cristais crescidos estão mostrados na *figura 3.11*.

Figura 3.10: Supersaturação nominal da solução em função do tempo para o experimento LAP 10. A linha cheia serve somente de guia para os olhos.

Até 380 horas de experimento a supersaturação nominal permaneceu no valor zero, mas ainda assim os cristais cresceram, isto porque a solução não se encontrava em equilíbrio na temperatura do banho térmico. O abaixamento da temperatura de saturação foi, então, o responsável pelo crescimento do cristal. Pode-se notar na *figura 3.11* que os cristais apresentam uma grande marca em seus interiores, que correspondem às sementes utilizadas, que eram compridas

e dissolveram um pouco na fase de ajuste. Nosso objetivo foi obter um cristal com grande seção transversal e sem trincas que pudesse ser recristalizado. Os cristais obtidos foram transparentes e não apresentaram trincas, e assim como no caso 1, a supersaturação não atingiu valores elevados e não surgiram cristais parasitas.

Figura 3.11: Cristais de LAP obtidos com o experimento LAP 10. A) Cristal 10.1; B) Cristal 10.2.

Caso 5: Experimento LAP 11

A curva de supersaturação nominal em função do tempo e os cristais obtidos com esse experimento estão mostrados, respectivamente, nas *figuras 3.12 e 3.13*.

A supersaturação nominal nesse experimento alcançou valores elevados, porém os cristais obtidos possuem grande seção transversal (2.19x1.84 cm² e 1.96 x1.74 cm²) e altura (3.38 cm e 2.10 cm), e um deles contém muitos defeitos (11.1). Deixamos que esse cristal de má qualidade crescesse bastante tendo em vista o crescimento do cristal menor (11.2), que apresentou-se sem trincas até o final do experimento. As marcas vistas neste cristal foram provenientes da interface semente-cristal.

Figura 3.12: Supersaturação nominal da solução em função do tempo para o experimento LAP 11. A linha cheia serve somente de guia para os olhos.

Figura 3.13: Cristais de LAP obtidos com o experimento LAP 11.

Chegamos à conclusão de que com a nossa câmara de crescimento podemos crescer cristais de LAP pela TECS de ótima transparência, utilizando quatro sementes por experimento, apenas até um certo limite de tamanho, como no experimento LAP 07. Isto foi bom para obtermos grandes sementes para recristalização, mas limitante para o desenvolvimento de dispositivos ópticos.

Quanto a obtenção de cristais maiores, o período inicial de crescimento é crítico, devendo a solução estar muito bem equilibrada para evitar dissolução das sementes e, conseqüentemente, a formação de região de tensão no cristal, o que pode levar ao surgimento de trincas.

A supersaturação nominal deve ser aumentada lentamente, e não deve atingir valores muito elevados, para evitar a formação de cristais parasitas. Em

vista disso decidimos crescer esse material pela técnica de abaixamento lento da temperatura (TALT), onde a câmara de crescimento utilizada permite um bom ajuste do ponto de equilíbrio antes de abaixarmos as sementes na solução, através da manipulação do suporte que contém a(s) semente(s) já com a câmara dentro do banho térmico. Além disso, podemos colocar uma camada de material como o n-hexano (utilizado por outros pesquisadores) sobre a solução, evitando a evaporação e possibilitando a realização de um tratamento térmico na tentativa de se evitar a formação de trincas.

3.2.2. Medida das velocidades de crescimento de diferentes faces de LAP

Para o estudo da cinética de crescimento dos cristais de LAP utilizamos a câmara de crescimento de cristais esquematizada na *figura 3.14*. A célula G, com capacidade para 1,0 ml de solução, foi mantida a uma temperatura constante por um fluxo de água ao seu redor através de B-C. O cristal F foi colado em uma agulha D e inserido na célula pelo orifício de entrada A, por onde foi colocado também um termopar E para monitoramento da temperatura da solução durante o processo de crescimento. A montagem óptica está mostrada na *figura 3.15*.

Figura 3.14: Câmara de crescimento de cristais. A: orifício de entrada; B: entrada de água; C: saída de água; D: agulha; E: termopar; F: cristal; G: célula com capacidade para 1,0 ml de solução; H: fluxo de água.

Figura 3.15: Montagem óptica utilizada para estudo da cinética de crescimento dos cristais de LAP. A: controlador de temperatura; B: banho térmico; C: máquina fotográfica; D: microscópio; E: câmara de crescimento de cristais.

Medidas do avanço das faces em curtos intervalos de tempo na montagem citada não seriam representativas, devido à pouca precisão conseguida (cada divisão da ocular correspondia a 8 μm), assim sendo, optamos por medir a velocidade de crescimento fazendo a leitura do avanço da face ao final de um tempo maior (de 100 a 130 minutos), repetindo o procedimento para diferentes supersaturações. Aumentamos a supersaturação abaixando a temperatura da solução.

Medimos a velocidade de crescimento da face (-110) e na direção [010], indicadas na *figura 3.16*. Os resultados obtidos para a taxa de crescimento na direção [010] estão mostrados na *figura 3.17*. Verificamos que a partir de 9,8% de supersaturação relativa da solução ocorreu o surgimento de cristais parasitas na célula de crescimento; gerando uma situação em que os cristais “competem” para o crescimento. Ajustando os dados experimentais com um programa de mínimos quadrados, na situação inicial de crescimento encontramos para a velocidade de avanço da direção [010] do cristal de LAP:

$$R_{[010]} = (0,027 \pm 0,002)\sigma \{\mu\text{m} / \text{min}\} \quad (3.2)$$

A relação linear entre $R_{[010]}$ e σ , a supersaturação relativa da solução, pode ser interpretada, numa condição de especulação, somente como um indicativo do mecanismo de transporte de massa como o responsável pelo processo de crescimento.

Figura 3.16: Cristal de LAP utilizado para medida das velocidades de crescimento da face (-110) e da direção [010].

Figura 3.17: Velocidade de crescimento em função da supersaturação para a direção [010] do cristal de LAP.

Para a face (-110) repetimos o mesmo procedimento experimental e os resultados da velocidade de crescimento estão mostrados na *figura 3.18*. Novamente, ajustando-se os dados experimentais encontramos uma relação linear entre $R_{(-110)}$ e σ :

$$R_{(\bar{1}10)} = (0,052 \pm 0,005)\sigma \{ \mu m / min \} \quad (3.3)$$

Figura 3.18: Velocidade de crescimento em função da supersaturação para a face (-110) do cristal de LAP.

A velocidade de avanço da face (-110) é quase o dobro da direção $[010]$. Fazendo-se a mesma especulação para o mecanismo de crescimento, podemos dizer, uma vez mais, que o transporte de massa é o responsável pelo crescimento desta face do cristal. Entretanto, estes resultados foram alcançados com poucos pontos experimentais da taxa de avanço da face em

função da supersaturação e não são suficientes para assegurarmos qual o mecanismo predominante no crescimento da face cristalina. Foi possível apenas, conforme mencionado, indicarmos qual seria este somente como uma condição de especulação que, nos casos apresentados foi o de transporte de massa (relação linear entre a taxa de crescimento e a supersaturação). O grande problema por nós encontrado foi a pouca resolução conseguida com o aparato experimental, visto que o cristal cresce pouco, principalmente para baixos valores de supersaturação relativa - a direção [010] de LAP cresceu 8 μm em 100 minutos numa supersaturação de 3,2%, o que correspondia a apenas uma divisão da graduação da ocular do microscópio e, para supersaturações mais baixas o avanço da face se torna imperceptível nesse aumento.

Chegamos à conclusão de que com o nosso equipamento e nossa câmara de crescimento não é possível se determinar com precisão o mecanismo que atua no crescimento da face dos cristais em estudo.

3.2.3. Cristal de LAP crescido pela TALT

Para o crescimento de cristais de LAP pela TALT preparamos uma solução saturada a 35,02°C contendo 0,03M de azida de sódio, NaN_3 , e utilizamos apenas uma semente fixa ao suporte pelo plano (0 $\bar{1}$ 0) com o eixo

b paralelo ao eixo de rotação e cuja seção transversal foi de $1,20 \times 1,83 \text{ cm}^2$ (topo do cristal 9.3, crescido anteriormente pela TECS). Colocamos sobre a solução de crescimento uma camada de 2,0 cm de espessura de n-hexano, para evitar o aparecimento de fungos na solução e ter uma região onde o cristal pudesse ficar suspenso ao final do experimento para tratamento térmico durante o resfriamento da solução.

O programa de abaixamento da temperatura utilizado está mostrado na *figura 3.19*, juntamente com a respectiva evolução temporal da supersaturação nominal da solução.

Figura 3.19: Programa de abaixamento da temperatura utilizado no experimento de crescimento de LAP pela TALT (em vermelho) juntamente com a respectiva evolução da supersaturação nominal da solução (em azul).

O cristal obtido nesse experimento, de seção transversal de $3,25 \times 1,61 \text{ cm}^2$ e altura de $2,76 \text{ cm}$ está mostrado na *figura 3.20*. Como pode ser visto o cristal está todo transparente, mas apresenta trincas em seu lado esquerdo. A marca na parte inferior representa a semente utilizada, que já apresentava uma pequena trinca, surgida no processo de corte e que se propagou durante seu crescimento, direcionando-se para fora do cristal (trinca a). Ao final do experimento suspendemos o cristal e o colocamos na camada de n-hexano. Entretanto, esta camada era de $2,0 \text{ cm}$ de espessura e o cristal $2,76 \text{ cm}$ de altura. Logo, apenas uma parte do cristal ficou na solução de n-hexano, e o tratamento térmico que desejávamos fazer não foi homogêneo. No processo de resfriamento a trinca que havia anteriormente (trinca a) se propagou em direção ao centro do cristal gerando assim a nova trinca (trinca b), principalmente na região que ficou fora da solução de n-hexano. O cristal crescido, ao final do experimento, possuía, então, cerca de três quartos de seu volume sem trincas. Esse problema da propagação de trincas é agravado nesse material devido à sua expansão térmica anisotrópica. Além disso, o cristal apresentou marcas verticais que geraram um degrau nas superfícies das faces (100) e $(\bar{1}00)$, indicado na *figura 3.20B*, que também já eram notadas na semente. A morfologia simétrica e bem definida do cristal mostra que a rotação reversível aplicada durante o crescimento foi muito eficiente.

Após ser finalmente retirado da solução, o cristal apresentou uma grande região sem trincas possível de se cortar um cubo de $1,0 \text{ cm}^3$, suficiente para confeccionar um dispositivo gerador de segundo harmônico na direção de

máxima eficiência. Para testarmos o cristal crescido, com seu hábito natural, colocamo-lo na frente de um feixe de laser infravermelho (comprimento de onda de 1.064 nm) e procurando a posição para a condição de geração de segundo harmônico, observamos a geração da luz verde (comprimento de onda 532 nm). A *figura 3.21* mostra o resultado desse ensaio.

Figura 3.20: Cristal de LAP crescido pela TALT. A) Face (100) vista de frente para melhor visualização das trincas presentes no cristal; B) vista do topo para melhor visualização do degrau presente na superfície da face (100).

Figura 3.21: Geração de segundo harmônico num cristal de LAP como crescido. Note que o cristal ainda está fixo no suporte.

Para se obter um rendimento de cristal maior do que 1 cm^3 , é extremamente importante, então, a utilização de sementes de ótima qualidade estrutural. Nossa semente não estava com a perfeição desejada, mas como estávamos interessados em utilizar uma semente grande, cortamos dos maiores cristais crescidos pela TECS; com os problemas descritos anteriormente. Ainda assim é possível concluir que com a TALT podemos obter cristais grandes e de boa qualidade para confecção de dispositivos, e num tempo menor do que o necessário na TECS, pois esse cristal demorou 20 dias para crescer, tendo sido a maior taxa de crescimento obtida em nossos experimentos. Um experimento de crescimento de LAP pela TALT com uma semente de boa qualidade poderá, então, produzir grandes cristais de qualidade óptica desejável.

3.2.4. Inibição de fungos

A azida de sódio, NaN_3 , é um material utilizado como agente fungicida em experimentos que utilizam soluções contendo proteínas ou compostos biológicos. Em vista disso, e considerando a natureza biológica de LAP, realizamos um estudo com a azida a fim de analisar sua ação fungicida na solução e sua influência nas propriedades físicas dos cristais crescidos em sua presença.

Para isso realizamos um ensaio variando a concentração de azida da seguinte maneira: 0, 0.03M, 0.06M, 0.08M, 0.10M.

As soluções contendo azida permaneceram livres de microorganismos por seis meses, enquanto na solução pura apareceram colônias macroscópicas de fungos em apenas 20 dias. Optamos então por utilizar em nossos experimentos soluções contendo 0,03M de azida, que mostrou-se tão eficaz quanto às demais e contém a menor quantidade do produto, representando uma menor possibilidade de modificar as propriedades dos cristais.

A adição de azida à solução mostrou ser a forma mais eficiente e de baixo custo de combate aos microorganismos entre as apresentadas na literatura, além de não provocar alterações na morfologia e nas propriedades ópticas dos cristais [30, 31], conforme discutiremos mais adiante.

3.3. Caracterização morfológica

Muitas vezes é adequado que o cristal cresça numa orientação específica, seja pela importância morfológica ou por uma imposição devido à propriedade física de interesse. Assim sendo, os cristais mais adequados para uso em aplicações ópticas são aqueles que crescem com taxas aproximadamente equivalentes em todas as dimensões levando a grandes volumes que podem ser cortados na orientação desejada. Alguns fatores experimentais podem ser manipulados de forma a alterar a morfologia dos cristais crescidos. Um fator básico é a escolha do solvente utilizado na preparação da solução (ácido oxálico utilizando água como solvente, por exemplo, cresce como placas e utilizando acetona com água como solvente cresce num hábito prismático). Outros fatores são as condições da taxa de crescimento, temperatura, supersaturação e a distribuição e natureza das deslocações no cristal, pois variações nas condições de crescimento podem causar diferentes sistemas de deslocações que por sua vez proporcionam a propagação de algumas faces mais rapidamente do que de outras. Levando isso em conta é fundamental a escolha da semente com a geometria desejada (que já contém o conjunto de deslocações necessários para esta morfologia). Além disso, uma maneira mais reproduzível de causar modificações morfológicas no hábito de um cristal é a adição de impurezas à solução de crescimento, como mostraremos mais adiante para alguns casos de LAP e L-Lys.HCl, ou

mudanças no pH da solução (*figura 1.9*). Esta é uma área de grande importância industrial, uma vez que as alterações morfológicas induzidas no cristal durante o processo de crescimento podem estar acompanhadas por mudanças nas propriedades físicas dos sólidos, levando à obtenção de cristais com características mais desejáveis.

A caracterização morfológica dos cristais de LAP foi efetuada com a utilização de um goniômetro óptico de dois limbos. Este equipamento utiliza a reflexão dos raios luminosos nas faces dos cristais. Sua concepção data de 1890, por Wollaston [41]. Denomina-se goniômetro de dois limbos ou goniômetro teodolítico. A *figura 3.22* ilustra o princípio em que se baseia todo goniômetro de reflexão.

Do foco luminoso S se faz incidir um feixe de luz Sa no eixo de giro do limbo graduado L. No mesmo ponto do eixo se produz a reflexão e o raio toma a direção do eixo óptico da ocular AB. Depois de produzida a reflexão do raio Sa sobre a face do cristal, para que o raio entre na ocular é necessário e suficiente que a normal Na à face a seja a bissetriz do ângulo 2α .

Figura 3.22: Esquema de um goniômetro de reflexão.

O goniômetro é construído de tal forma que o eixo de rotação do limbo graduado L seja normal ao plano SaA. O cristal é colocado numa posição em que a aresta de intersecção das faces a e b – o ângulo entre as quais queremos medir – coincida com o eixo de rotação do limbo L. Então, mediante o giro do limbo L juntamente com o cristal, invariavelmente haverá um momento em que a normal Na será a bissetriz do ângulo SaA, tal como representado na *figura 3.22*. Este momento é percebido na ocular por ser o momento de máxima reflexão nesta face. Fazendo girar o limbo no mesmo sentido, novamente encontraremos posição de máxima reflexão quando estivermos na bissetriz do ângulo entre a normal Nb e a face b. O ângulo sob o qual o limbo foi girado será igual ao existente entre as normais Na e Nb. Portanto, o ângulo entre os planos $(h_1k_1l_1)$ e $(h_2k_2l_2)$ será 180° menos o ângulo entre a e b.

O goniômetro por nós utilizado está mostrado na *figura 3.23* com as partes acima mencionadas indicadas. Ao se substituir uma face pela outra, a aresta do ângulo diedro deve coincidir ou ser paralela ao eixo de rotação do limbo graduado. Para fazer minuciosamente este trabalho de substituir uma face pela outra existe no goniômetro um segundo limbo graduado vertical, V, onde se faz a medida de forma análoga. O eixo de rotação do limbo V corta perpendicularmente o limbo L. O cristal, K, é fixado ao suporte do goniômetro.

Figura 3.23: Goniômetro óptico de dois limbos. (L) Limbo horizontal; (V) limbo vertical; (A) ocular; (K) cristal; (H) visor graduado; (S) fonte luminosa.

Determinamos experimentalmente os ângulos entre as faces do cristal de LAP e calculamos os valores teóricos através da relação para o ângulo entre

as faces de cristais com estrutura monoclínica, ou seja:

$$\cos \phi = \frac{d_1 \cdot d_2}{\text{sen}^2 \beta} \cdot \left[\frac{h_1 \cdot h_2}{a^2} + \frac{k_1 \cdot k_2}{b^2} \cdot \text{sen}^2 \beta + \frac{l_1 \cdot l_2}{c^2} - \frac{l_1 \cdot h_2 + l_2 \cdot h_1}{a \cdot c} \cdot \cos \beta \right]$$

(3.4)

onde ϕ é o ângulo entre as faces $\{h_1 \ k_1 \ l_1\}$ e $\{h_2 \ k_2 \ l_2\}$, $a=10.898 \text{ \AA}$, $b=7.910 \text{ \AA}$, $c=7.339 \text{ \AA}$ e $\beta=97.97^\circ$ são os parâmetros cristalinos de LAP.

Os valores obtidos estão mostrados na *tabela 3.3* e a morfologia do cristal de LAP na *figura 3.24*. Os cristais por nós obtidos apresentaram morfologia muito similar aos da ref. 23, que foram crescidos em ambiente livre de azida. Em geral os cristais apresentaram quatorze faces cujos desenvolvimentos seguem a seguinte ordem: $\{100\} > \{101\} > \{110\} > \{011\} > \{201\} > \{001\} > \{111\}$.

Tabela 3.3: Ângulos entre as faces do cristal de LAP.

FACES	Ângulos entre as faces	
	Valor experimental	Valor teórico
(100) e (201)	36°16'	33°24'
(100) e (101)	51°38'	50°22'
(100) e (001)	84°12'	82°00'
(100) e (-201)	141°45'	141°00'
(100) e (-100)	180°00'	180°00'
(100) e (110)	56°26'	53°23'
(100) e (-110)	126°00'	126°00'
(100) e (011)	45°16'	42°30'

(011) e (01-1)	92°26'	95°00'
(00-1) e (01-1)	45°14'	42°30'
(11-1) e (-111)	101°48'	101°51'
(100) e (-110)	54°16'	53°23'
(100) e (-10-1)	51°14'	50°16'
(111) e (101)	36°00'	35°34'

Figura 3.24: (a) Hábito típico de um monocristal de LAP crescido pela TECS na presença de azida de sódio; (b) vista do topo de um cristal similar ao mostrado em (a) para tornar mais evidente a morfologia mostrada em (c).

3.4. Análise térmica dos cristais de LAP

Análise térmica engloba uma série de técnicas que medem variações nos materiais em função da temperatura e tempo. Dentre essas técnicas utilizamos em LAP a análise térmica diferencial (DTA).

DTA é utilizada para detectar mudanças físicas e químicas que são acompanhadas por ganho ou perda de calor num material quando sua temperatura aumenta, diminui ou permanece constante. A técnica permite uma determinação precisa da temperatura em que ocorrem essas mudanças, sendo útil na determinação de diagramas de fases. O equipamento de DTA determina a diferença de temperatura, ΔT , entre a amostra e uma referência, que é captada por sensores térmicos (geralmente termopares), colocados nestas ou em seus recipientes, conforme pode ser visto na *figura 3.25*.

Figura 3.25: Esquema de um equipamento de DTA.

Fizemos medidas de DTA em amostras cristalinas de LAP utilizando o equipamento NETZSCH-STA modelo 409C em atmosfera inerte de nitrogênio à taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, da temperatura ambiente (20°C) até 450°C . O resultado obtido está mostrado na *figura 3.26* e está plenamente em acordo com a referência 14. A 139°C há um pico endotérmico correspondendo ao ponto de fusão do cristal. O aquecimento acima de 150°C resulta na sua decomposição e liberação de substâncias voláteis cujas composições não foram determinadas.

Figura 3.26: Espectro de DTA do cristal de LAP.

3.5. Análise por difração de raios-X

Métodos de difração de raios-X aplicados ao estudo de materiais cristalinos podem ser utilizados para obtenção de diversas informações a seu respeito, como por exemplo, identificação de um composto desconhecido (uma vez que o padrão difração de raios-X é considerado, dentro dos limites, como uma “impressão digital” do material), determinação dos coeficientes de expansão térmica do material, estudos dos diagramas e transição de fases, estudo de transição ordem-desordem, determinação dos parâmetros de rede da rede cristalina, determinação da estrutura do composto, entre outras [42].

Quando incidimos um feixe monocromático de radiação X num material cristalino, este difrata raios-X a diferentes ângulos com respeito ao eixo primário (*figura 3.27*). A relação entre o comprimento de onda do feixe, λ , o ângulo de difração, 2θ , e a distância entre os planos atômicos da rede cristalina, d_{hkl} , é dada pela relação de Bragg:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \cdot \sin \theta \quad (3.5)$$

onde n é a ordem de difração. Experimentalmente, num difratograma obtemos 2θ e conhecemos λ , portanto, podemos calcular as distâncias interplanares do material cristalino em estudo, que dependem somente das dimensões da cela unitária. As intensidades dos raios difratados são função da localização dos átomos na cela unitária.

Figura 3.27: Esquema de um difratômetro de raios-X. A) colimador; B) amostra; C) fenda; D) monocromador do feixe de saída; E) detector; X) fonte de raios-X.

Realizamos as medidas de difração de raios-X em LAP utilizando o método de pó, num difratômetro Rigaku-Rotaflex, modelo RU-200B. A radiação usada foi a de um tubo de cobre ($\lambda=1,542\text{\AA}$). Procedemos as medidas através da varredura por passo (step scan) utilizando um passo de $0,02^\circ$, no intervalo de 2θ de 5 a 60° . Um dos difratogramas obtido está mostrado na *figura 3.28*.

Apresentamos aqui uma análise completa desse difratograma, com a indexação de seus picos e a obtenção dos parâmetro de rede da cela unitária do LAP. Comparamos nossos resultados de indexação e parâmetros de rede com outros encontrados na literatura e eliminamos as divergências existentes.

Figura 3.28: Difratoograma de raios-X do cristal de LAP. O quadro inserido mostra a indexação dos picos para 2θ maior do que 35° .

A indexação dos planos (hkl) responsáveis pelas reflexões foram realizadas com o auxílio do programa TREOR90, de autoria de J. E. Werner (Dept. of Structural Chemistry, Arrhenius Laboratory - University of Stockholm). Trata-se de um programa geral de indexação para padrões de difração de raios-X pelo método de pó, que utiliza como parâmetros de entrada os ângulos de difração, 2θ , ou as distâncias interplanares, d . A saída são os índices hkl das reflexões observadas e os respectivos valores de d e 2θ calculados. Nossos resultados, feitos com a utilização de 2θ , estão mostrados na *tabela 3.4*.

Tabela 3.4: Parâmetros fornecidos pelo programa TREOR a partir dos dados da figura 3.23, onde hkl são os índices dos planos de difração. 2θ -OBS é o nosso resultado experimental, 2θ -CALC é o valor de 2θ calculado pelo programa e D-OBS é o respectivo valor de d experimental.

Planos de difração			
h k l	2TH-OBS	2TH-CALC	D-OBS
1 0 0	8.199	8.201	10.7757
1 1 0	13.890	13.877	6.3704
1 0 1	15.601	15.573	5.6756
2 0 0	16.439	16.444	5.3879
-1 1 1	17.724	17.729	5.0003
1 1 1	19.200	19.209	4.6190
2 1 0	19.890	19.926	4.4603
2 0 1	21.800	21.794	4.0736
-2 1 1	22.220	22.192	3.9975
1 2 0	23.980	23.946	3.7080
-1 0 2	24.680	24.718	3.6044
0 2 1	25.610	25.610	3.4756
-1 2 1	26.420	26.411	3.3708
0 1 2	27.000	26.943	3.2997
2 2 0	27.990	27.963	3.1852
-2 2 1	29.700	29.653	3.0056
2 0 2		31.443	
2 2 1	31.500	31.496	2.8378
4 0 0	33.230	33.239	2.6939
-1 2 2	33.641		
3 2 0	33.680	33.683	2.6590
-3 2 1	34.700	34.714	2.5831
-2 2 2	35.890	35.901	2.5001
-1 3 1	36.792		

-1 0 3	36.820	36.823	2.4391
0 0 3	37.050	37.018	2.4245
4 0 1	37.095		
3 2 1	37.150	37.112	2.4182
3 0 2	37.450	37.454	2.3995
1 3 1	37.560	37.568	2.3927
-4 0 2	38.782		
0 1 3	38.790	38.787	2.3196
4 1 1	38.861		
-2 3 1	39.300	39.265	2.2907
-3 2 2	39.880	39.907	2.2587
1 1 3	40.800	40.801	2.2099
-1 3 2	42.410	42.462	2.1296
-3 1 3	43.592		
-5 1 1	43.640	43.659	2.0724
-2 2 3	45.100	45.070	2.0087
-3 2 3	48.150	48.134	1.8883
-5 2 1	48.197		
1 4 1	48.708		
-4 3 1	48.740	48.723	1.8668
-5 2 2	51.700	51.695	1.7667
-6 1 1	52.043		
-2 1 4	52.100	52.081	1.7540
5 0 2	52.130		
-2 3 3	52.300	52.307	1.7478

Na *tabela 3.5* mostramos os resultados de indexação do padrão de difração de raios-X realizada por Venkataramanan et al [23] e por Mazunder et al [14]. Comparando-os verificamos que existe uma discrepância nas

indexações dos planos cristalinos, que é mantida se compararmos esses valores com os nossos resultados de indexação. Isto foi efetuado utilizando os planos de difração hkl experimentais, os respectivos valores de 2θ e os parâmetros de rede obtidos do monocristal [5] como dados de entrada no programa MQ, de autoria de José M. Villack Pinheiro, Sílvia Ranho Teixeira e Yvonne P. Mascarenhas (IFSC/USP) e transcrito para PC por C. O. P. Santos (UNESP). Este programa faz um refinamento dos parâmetros de rede pelo método dos mínimos quadrados. A *tabela 3.6* mostra os resultados encontrados nos três casos e os parâmetros de rede obtidos por DRX em monocristal encontrados na literatura [4, 5]

Tabela 3.5: Indexação dos planos de difração de LAP feita por outros pesquisadores [4,5].

Venkataramanan et al [23]		Mazunder et al [14]	
h k l	2θ	h k l	2θ
1 0 1	15.5	1 0 1	15.68
2 0 0	16.4	2 0 0	16.43
1 1 -1	17.8	0 1 1	16.58
1 1 1	19.2	-1 1 1	17.80
2 0 1	21.3	-2 0 1	19.29
2 1 -1	22.1	2 1 0	19.97
1 2 0	23.9	0 2 0	22.20
3 0 0	24.7	0 0 2	24.75
1 2 -1	26.3	3 0 0	24.85
0 1 2	27.0	1 0 2	27.08
2 2 0	28.1	3 0 1	29.25

2 2 -1	29.7	-2 2 1	29.75
3 1 1	31.4	2 2 1	31.42
3 2 0	33.7	2 0 2	31.62
3 1 3	43.5	4 0 0	33.35
---	---	-1 2 2	33.72
---	---	1 3 0	34.60
---	---	4 1 0	35.18
---	---	-4 1 1	35.98
---	---	1 3 0	37.25
---	---	3 1 2	39.28

Tabela 3.6: Parâmetros de rede da cela unitária de LAP. Coluna 1) Parâmetros de rede gerados pelo MQ a partir de nossa indexação (tabela 1); Coluna 2) Parâmetros de rede gerados pelo MQ a partir da indexação de Venkataramanan et al [23]; Coluna 3) Parâmetros de rede gerados pelo MQ a partir da indexação de Mazunder et al [14]; Colunas 4 e 5) Parâmetros de rede obtidos das informações de difração de raios-X em monocristal [4, 5].

P. rede	1 (Nosso trabalho)	2 (Venkata-ramanan)	3 (Mazunder)	4 (Aoki [4])	5 (Saenger [5])
a	10.896±0.003	10.6±0.3	10.88±0.09	10.85±0.02	10.898±0.003
b	7.912±0.002	8.01±134	7.72±0.06	7.91±0.01	7.910±0.002
c	7.361±0.001	8.2±0.3	7.4±0.1	7.32±0.02	7.339±0.002
β	97.7708±0.0005	89.67±0.06	97.95±0.06	98.0±0.1	97.97±0.03

Os erros apresentados nas três primeiras colunas da *tabela 3.6* representam o desvio padrão dos dados de entrada do programa, enquanto o s apresentados nas colunas 4 e 5 representam os erros experimentais encontrados pelos pesquisadores. Podemos notar que os valores dos

parâmetros de rede obtidos utilizando os dados de Venkataramanan et al, além de estarem distantes dos valores das refs. [4] e [5] (o parâmetro *b* é 12% maior do que o da ref [5]) apresentaram um desvio padrão de quase 2000%, ou seja, a indexação realizada pelos pesquisadores não pode estar correta. Os valores encontrados com a utilização dos dados de Mazunder et al estão mais próximos dos calculados a partir do monocristal (o parâmetro *b* é 2,4% maior do que o da ref [5]) e os desvios de seus dados são no máximo da ordem de 1,4%; o que mostra uma maior consistência de sua indexação em relação à de Venkataramanan. Já os valores obtidos a partir de nossa indexação são bem mais próximos dos das ref. [4] e [5] (o parâmetro *c* está distante apenas 0.3% do valor da ref.[5]) e o desvio dos dados de entrada do programa são da ordem de 0,03%, o que indica que nossa indexação provavelmente está correta. Além disso, nossos valores de parâmetro de rede concordam mais com os da ref. [5] do que com os da ref.[4], acabando com a ambigüidade existente na literatura entre os parâmetros de rede obtidos a partir de DRX em monocristal.

Para completar nossa análise de DRX comparamos nossos resultados experimentais com uma simulação computacional do difratograma de pó de LAP obtida a partir do programa CRYSTALLOGRAPHYCA v1.22c, Oxford Cryosystems, 1995, realizada pelo Prof. Dr. Walmir Guedes Machado (Instituto de Física/Universidade Federal de Goiás). Este programa utiliza como parâmetros de entrada os dados de estrutura do cristal. Foram utilizados nestes cálculos os dados da literatura obtidos pela difração de raios-X em monocristal [5]. A *figura 3.29* mostra o resultado da simulação juntamente

com o nosso difratograma experimental. Podemos notar que a posição dos picos nos dois espectros coincidem perfeitamente.

Figura 3.29: Difratogramas de pó experimental e simulado de LAP. A indexação dos planos (*hkl*) é a mesma da figura 3.23.

Outra informação fornecida pelo programa CRYSTALLOGRAPHYCA é a indexação dos planos atômicos responsáveis por cada reflexão. Comparando nossos resultados obtidos pelo programa TREOR e o fornecido pelo programa CRYSTALLOGRAPHYCA, verificamos que eles coincidem perfeitamente, assegurando-nos de que nossa indexação está correta em oposição às duas outras encontradas na literatura.

3.6. Caracterização óptica

A caracterização óptica dos cristais foi realizada juntamente com o Grupo de Óptica de nosso Instituto. Foram feitas as seguintes medidas: determinação dos eixos ópticos do cristal, medida dos índices de refração, medida da absorção óptica e determinação qualitativa da eficiência de geração de segundo harmônico.

3.6.1. Determinação dos eixos ópticos

Em cristais isotrópicos o índice de refração independe da direção de oscilação do campo elétrico. O mesmo não ocorre em cristais anisotrópicos. Em cristais uniaxiais existe uma direção, denominada eixo óptico, em que a luz se propaga como se estivesse num meio isotrópico. Cristais biaxiais possuem dois eixos ópticos.

Pode-se determinar a direção dos eixos ópticos de um cristal através da técnica de conosopia; ou seja, através da análise de figuras de interferência características, definidas por estas direções. A *figura 3.30* mostra essas figuras para cristais uniaxiais e biaxiais.

Figura 3.30: Figuras de interferência produzidas por luz monocromática. a) placa de cristal uniaxial orientado paralelamente ao eixo óptico; b) placa de cristal biaxial com eixo óptico em posição a 45° .

Conoscopia em cristais de LAP indicaram que eles são biaxiais e a direção de seus eixos ópticos está mostrada na **figura 3.31**. Este resultado concorda com os valores encontrados na ref. 5.

Figura 3.31: Eixos ópticos do cristal de LAP.

3.6.2. Índices de refração

O índice de refração de um material determina a velocidade com que a onda luminosa se propaga no meio, sendo diferente para os vários comprimentos de onda. Ao contrário do que ocorre em cristais isotrópicos, o índice de refração em substâncias anisotrópicas não é único, podendo haver dois índices de refração principais, no caso de cristais uniaxiais, ou três, no caso de cristais biaxiais. Estes são medidos em relação à direção do eixo óptico, possuindo a denominação clássica em cristais biaxiais, de n_x (índice mínimo), n_y (intermediário) ou n_z (índice máximo).

Existem alguns métodos para determinação do índice de refração de um material. Entre eles estão: métodos de imersão, método da linha de Becke, método da iluminação central, método da iluminação oblíqua, método do desvio mínimo, método da incidência perpendicular e métodos baseados no ângulo crítico.

Fizemos a medida utilizando o método do desvio mínimo, num equipamento comercial (refratômetro Pulfrich PR2) com controle de temperatura. Uma condição da medida é que duas das faces formem um ângulo exato de 90° (*figura 3.32*). Nessas condições, o aparelho permite a medida precisa do ângulo de desvio γ de uma determinada linha espectral, cujo comprimento de onda seja bem conhecido. O ângulo medido γ tem uma relação bem definida com o índice de refração do material:

$$n(\lambda) = \sqrt{N^2(\lambda) - \cos \gamma(\lambda)} \sqrt{N^2(\lambda) - \cos^2 \gamma(\lambda)} \quad (3.4)$$

onde $N(\lambda)$ é o índice de refração do prisma de medida do aparelho, que é bem conhecido (para $\lambda=546,1\text{nm}$, $N(\lambda)=1,7486$).

Figura 3.32: Representação esquemática da medida do índice de refração pelo método do desvio mínimo.

Os valores encontrados para os índices de refração nos cristais de LAP, a uma temperatura de 20.0°C, estão mostrados na *tabela 3.7*, juntamente com as informações da referência 5, indicando que a presença da azida de sódio não afeta esta propriedade do cristal.

Tabela 3.7: Índices de refração dos cristais de LAP.

$\lambda = 546,1 \text{ nm}$		
Índices de refração Medidos por nós		Índices de refração medidos por Eimrel et al
n_{α}	1,5107	$1,51074 \pm 3 \times 10^{-5}$
n_{β}	1,5781	$1,57806 \pm 3 \times 10^{-5}$
n_{γ}	1,5869	$1,58694 \pm 3 \times 10^{-5}$

3.6.3. Absorção óptica

Ao incidirmos luz normal com intensidade I_0 num meio, este absorve uma fração desta e apenas uma intensidade I é transmitida. A relação entre essas intensidades é regida pela Lei de Beer:

$$I = I_0 \cdot e^{-\alpha x} \quad (3.6)$$

onde α é o coeficiente de absorção do meio e x o seu comprimento.

Medimos a absorbância em um espectrômetro BOMER DA8 com transformada de Fourier no intervalo de comprimento de onda de 200 a 1900 nm. Esta absorção apresenta apenas pequenas variações para diferentes polarizações; portanto, apenas o espectro com polarização paralela ao eixo γ está mostrado na *figura 3.33*, e está de acordo com o apresentado na referência 5, não havendo bandas adicionais de absorção quando a azida é acrescentada à solução.

O intervalo nominal de transparência deste material é de 250-900nm, o que viabiliza a geração de segundo harmônico para o comprimento de onda do infravermelho (1064nm→532nm). As bandas em 1090 nm e na região 1200-1400 nm são associadas a vibrações dos grupos hidrofílicos do material [7, 9]. A absorção na região do ultravioleta é devido a transições eletrônicas associadas com o ânion carboxilato ($-\text{COO}^-$) e o cátion guanidil ($-\text{NHC}(\text{NH}_2)^+$) [7], e está presente em todos os aminoácidos [12]. A absorção a 532 nm (2º harmônico do Nd:YAG) é menor do que 1%/cm.

Figura 3.33: Espectro típico de absorção do LAP para luz polarizada paralela ao eixo γ , mostrando os picos característicos.

3.6.4. Eficiência de geração de segundo harmônico

Neste trabalho a propriedade não linear de interesse é a geração de segundo harmônico. Na óptica convencional (i.e. linear), a polarização induzida ($P(t)$) em um meio devido à presença de um campo eletromagnético ($E(t)$) é descrita como:

$$\vec{P}(t) = \epsilon_0 \cdot \chi^{(1)} \vec{E}(t) \quad (3.7)$$

onde a constante de proporcionalidade, $\chi^{(1)}$, é denominada susceptibilidade óptica linear ou de primeira ordem e ϵ_0 é a permissividade elétrica do vácuo.

Na óptica não linear, a resposta não linear pode ser descrita através da generalização da equação (3.7) expressando-se $\vec{P}(t)$ por uma série de potências no campo $E(t)$ como:

$$\vec{P}(t) = \varepsilon_o \cdot (\chi^{(1)} \vec{E}(t) + \chi^{(2)} \vec{E}^2(t) + \chi^{(3)} \vec{E}^3(t) + \dots) \quad (3.8)$$

onde as quantidades $\chi^{(2)}$ e $\chi^{(3)}$ são chamadas, respectivamente, de susceptibilidade óptica de segunda e terceira ordens. Uma consequência imediata disto é a geração de campos a frequências diferentes da radiação incidente ω , chamada de fundamental. Por exemplo, se a radiação incidente for representada por:

$$\vec{E} = \vec{E}_o \cdot \cos(\omega t) \quad (3.9)$$

então o termo quadrático em (3.8) nos fornece os efeitos não lineares de segunda ordem, através da produção de uma componente com frequência zero e outra a frequência equivalente ao dobro da fundamental, isto é:

$$\vec{E} = \frac{1}{2} \vec{E}_o \cdot (1 + \cos(2\omega t)) \quad (3.10)$$

Esses fenômenos constituem, respectivamente, a retificação óptica (OR) e a geração de segundo harmônico (SHG). LAP, por exemplo, possui susceptibilidade não linear de segunda ordem significativa e converte a frequência do laser Nd:YAG, que opera nas proximidades do infravermelho (1064nm) para o comprimento de onda 532nm, no meio da região visível do espectro (verde). A retificação óptica significa que está sendo gerada uma

polarização não linear estática ($\omega=0$), ou seja, o material é polarizado mas não há geração de radiação eletromagnética.

O processo de SHG pode ser visualizado considerando-se a interação entre dois fótons de frequência ω , que são transformados, via meio não linear, em um fóton de frequência 2ω , conforme mostrado na *figura 3.34*, havendo conservação de energia e momento.

Figura 3.34: a) Geometria do processo de geração de segundo harmônico; b) diagramas de níveis de energia que descreve o fenômeno de SHG.

Analogamente para SHG, substituindo (3.9) em (3.8) o termo cúbico dará uma componente a três vezes a frequência fundamental, correspondendo à geração de terceiro harmônico (THG). Além desses existem outros efeitos exóticos que são gerados na presença de campo intenso, como oscilação paramétrica, conjugação de fase e a já citada retificação óptica. Entretanto, a conversão de frequência é o processo óptico não linear mais estudado e é particularmente importante na aplicação em dispositivos [1, 3].

Como vimos anteriormente os índices de refração dos materiais variam com o comprimento de onda. Sendo assim, teremos diferentes índices de refração para o segundo harmônico e o fundamental, gerando uma diferença de fase entre as duas frentes de onda irradiadas pelo cristal, o que gera o fenômeno de interferência. E com a interferência destrutiva teremos um enfraquecimento do segundo harmônico possível de se gerar. Entretanto, girando-se a orientação do cristal podemos provocar o casamento de fase, ou seja, reduzir a diferença entre os índices de refração a zero. Isto é possível devido à diferença dos índices de refração para diferentes direções de polarização da luz. Assim, incidindo a onda fundamental com polarização e intensidade adequadas na direção de casamento de fase o segundo harmônico pode ser irradiado num nível significativo. Existem duas técnicas de casamento de fase, designadas de Tipo I (as ondas fundamental e segundo harmônico possuem o mesmo plano de polarização) e Tipo II (as duas ondas possuem diferentes planos de polarização).

Em nossos cristais a eficiência de geração de segundo harmônico foi medida relativamente ao cristal de KDP. Os resultados dessas medidas mostram que o LAP é 2,5 vezes mais eficiente do que o KDP na direção de máxima eficiência de geração, considerando-se o casamento de fase Tipo II. Esse valor coincide com o da ref. 5, mostrando que a adição de azida na solução de crescimento não influencia a não linearidade dos cristais obtidos [30, 31].

3.7. Ataque químico seletivo em LAP

A taxa de reação de uma solução com uma superfície sólida depende de sua energia de ativação. O produto dessa reação (dissolução) pode indicar-nos a simetria do cristal e a densidade superficial de defeitos na rede [43]. Neste trabalho, usamos a técnica de ataque químico para determinar a densidade de deslocamentos nos cristais de LAP.

3.7.1. Teoria cinética-geométrica para formação de “pits”

O interesse nas técnicas de ataque químico está historicamente relacionado inicialmente ao estudo da simetria do cristal. Desta forma, foi natural a formulação de um primeiro modelo de formação de “pits” baseado na geometria da rede cristalina e na anisotropia das taxas de dissolução.

Neste modelo existem duas variáveis em questão: a velocidade tangencial e a velocidade radial (*figura 3.35*). Os “pits” se formarão numa face cristalina plana durante a dissolução se a velocidade radial de um elemento deste plano perpendicular à superfície, V_F , for maior do que a velocidade tangencial dos “steps” (degraus) superficiais paralelos à superfície, V_h . A inclinação das paredes dos “pits” será, então, igual a V_h/V_F . Para $V_F \ll V_h$ ocorre dissolução plano a plano da rede cristalina resultando numa superfície microscopicamente lisa (polimento químico).

Figura 3.35: a) Representação esquemática de uma superfície com “steps” com velocidades V_F e V_h macroscópicas.

A velocidade V_F como uma função da energia de ligação e da energia superficial é constante para superfícies cristalinas ideais (sem defeitos). Deslocações e outros defeitos emergindo na superfície tendem a aumentar V_F . A velocidade dos “steps” (degraus) da superfície, V_h , movimentando-se ao longo de um defeito pode ser diminuída pela adsorção de impurezas nos “steps” e nos sítios de canto. O aumento da razão V_F/V_h pela diminuição de V_h leva à formação de “pits” pronunciados devido à ação preferencial do ataque químico perpendicular à superfície nos sítios de deslocações [43].

3.7.2. Ataque químico como revelação de deslocações

O uso da técnica de ataque químico para o estudo das deslocações em cristais requer cuidado em sua análise, devido a presença de outros defeitos na

rede, como: aglomerados de vacâncias, impurezas e contornos de grão. Todos são sítios de dissolução mais rápida. Entretanto, existem características que distinguem os padrões das figuras de ataque (“etch pits”) devido a deslocamentos daqueles devido a outros defeitos. Como os aglomerados de vacâncias e impurezas estão localizados aleatoriamente no interior do cristal, as figuras de ataque devido a eles não persistem sob ataque prolongado, ou sob alternância de ataque e polimento e não representam, geralmente, uma dissolução localizada. Além disso, a ocorrência de figuras de ataque agrupadas em linha, representando contornos de grão de baixo ângulo, é outra evidência de que as figuras de ataque correspondem a deslocamentos [43].

A fim de determinarmos a qualidade estrutural dos cristais crescidos pela TECS e avaliarmos sua potencialidade para confecção de dispositivos realizamos ataque químico seletivo em diferentes faces de LAP, sob diferentes condições, e medimos a densidade de deslocamentos. Para assegurarmos que os “pits” foram devido a deslocamentos, realizamos uma correspondência “pit” a “pit” em duas faces de uma mesma lâmina. Este procedimento substitui a alternância ataque-polimento. A metodologia para o ataque químico consistiu de imersão das amostras em solução por um determinado tempo seguida de enxágue com acetona. Observamos as faces ao microscópio óptico Olympus BH. A *figura 3.36* mostra os resultados que caracterizam os defeitos como deslocamentos na face (100) de uma amostra de LAP produzidos por diferentes solventes. Os tempos ótimos utilizados para a revelação dos “pits” estão mostrados na *tabela 3.8*, juntamente com as densidades de deslocamentos

encontradas. É importante verificar a relação biunívoca entre os “pits”.

Podemos notar nas *figuras 3.36a e 3.36b* que a geometria dos “pits” revelados por metanol e pela mistura ácido acético+etanol 3:2 em volume, são similares (triangular), o que está de acordo com os resultados obtidos por Sangwal et al [28] e Venkataramanan et al [23], enquanto a geometria dos “pits” produzidos pela água nessa mesma face é diferente (*figura 3.36c*), mas concordante com a literatura (Ravi et al [26] e Sangwal et al [28]). Os valores para as densidades de deslocações encontrados por nós apresentaram a mesma ordem de grandeza dos encontrados na literatura (Venkataramanan et al [23] obtiveram uma densidade de deslocações de $1,6 \times 10^3/\text{cm}^2$ no ataque da face (100) com a mistura ácido acético-etanol e Sangwal et al [28] encontraram este mesmo valor no ataque desta face com água). Isso indica que nossos cristais são semelhantes, quanto à perfeição estrutural, aos preparados por esses pesquisadores.

Figura 3.36: Ataque químico em placas clivadas de LAP com diferentes solventes evidenciando as deslocações. a) água por 5 segundos, onde as setas estão indicando as respectivas deslocações; b) metanol por 80 segundos; c) ácido acético + etanol (3:2 em volume) por 10 minutos.

Tabela 3.8: Tempo ótimos para revelar “pits” na face (100) do cristal de LAP utilizando diferentes solventes.

Solvente	Tempo	Densidade de “pits”
Metanol	80 segundos	$8 \times 10^3 / \text{cm}^2$
Ácido acético + etanol 3:2	10 minutos	$1,3 \times 10^3 / \text{cm}^2$
Água	5 segundos	$5 \times 10^3 / \text{cm}^2$

Realizamos também ataque químico com água na face (110) de uma amostra de LAP, de menor importância morfológica do que a face (100), porém encontrando uma densidade de deslocamentos da mesma ordem de grandeza ($1,6 \times 10^3/\text{cm}^2$). Além disso, utilizando este solvente foram necessários apenas 2 segundos para revelação dos “pits” nessa face, vistos na *figura 3.37*, em oposição aos 5 segundos na face (100). Esse resultado indica que o tempo necessário para revelação de “pits” em faces de menor importância morfológica é menor do que para faces de maior importância morfológica, o que está de acordo com o resultado de Sangwal [28].

Figura 3.37: “Pits revelados pela água em 2 segundos na face (101) de LAP.

3.8. Dopagens

Efetuamos alguns ensaios de soluções de LAP dopadas com sais de metais de transição e compostos orgânicos. Esse ensaio visou verificar a ocorrência de alterações morfológicas no cristal, pois as taxas de crescimento de um cristal podem ser influenciadas pela presença de impurezas na solução, o que conseqüentemente muda seu hábito. Este é um artifício usado para obtenção de cristais de dimensões maiores numa direção cristalográfica desejada. Os dopantes utilizados foram: dicromato de potássio, cloreto de cromo, acetato de níquel, acetato de cobalto, cloreto de cobre e ácido nicotínico. O resultado desse ensaio está apresentado na *tabela 3.9*, e os cristais, obtidos por nucleação espontânea, estão mostrados na *figura 3.38*.

Como podemos observar na *tabela 3.9* e na *figura 3.38*, os cristais dopados com dicromato de potássio, ácido nicotínico, cloreto de cobre e cloreto de cromo apresentaram suas morfologias alteradas em relação ao cristal sem aditivos, sendo que este último teve seu crescimento cessado pela presença do dopante. Já os cristais dopados com acetato de cobalto e acetato de níquel apresentaram-se semelhantes ao cristal de LAP puro.

Um estudo mais detalhado do papel destes dopantes nas propriedades físicas dos cristais de LAP fica como sugestão para trabalhos futuros.

Figura 3.38: Cristais de LAP crescidos na presença de impurezas. A) 75 ppm de cloreto de cobre; B) 50 ppm de dicromato de potássio; C) 100 ppm de ácido nicotínico; D) acetato de cobalto; E) 100 ppm de cloreto de cromo; F) acetato de níquel.

Tabela 3.9: Dopagens em LAP.

Dopante	Fórmula química	Quantidade utilizada	Coloração da solução	Coloração dos cristais	Morfologia dos cristais	Observações
Dicromato de potássio	$K_2Cr_2O_7$	50 ppm	amarela, mudando para verde e verde escuro com o passar do tempo	amarelo, verde e verde escuro	diferente da apresentada pelos cristais de LAP puros	alterações de cor na solução e nos cristais devem estar associadas à valência do Cr
Cloreto de cromo	$CrCl_3 \cdot 6H_2O$	100 ppm	verde escuro	verde escuro	diferente da apresentada pelos cristais de LAP	o dopante cessa o crescimento do cristal
Acetato de cobalto	$Co(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$	100 ppm	rosa	levemente rosado	não difere muito dos cristais de LAP	
Acetato de níquel	$Ni(C_2H_3O_2)_2 \cdot 4H_2O$	100 ppm	incolor	incolor	inalterada em relação a LAP puro	
Cloreto de cobre	$CuCl_2$	75 ppm	azul	azul, mais acentuado nas pontas do cristal	desapareceram as faces $(\bar{1}10)$, $(11\bar{1})$, (111) e (201) e as faces (010) e $(01\bar{1})$ aumentaram de tamanho	Índices de Miller:
ácido nicotínico	$C_6H_5NO_2$	100 ppm	incolor	incolor	mais alongados e achatados do que os cristais de LAP	

Capítulo 4:

L-LISINA MONOHIDROCLORADA DIHIDRATADA (L-Lys.HCl)

4.1. Preparação dos cristais

O processo de preparação dos cristais de L-Lys.HCl segue a mesma metodologia dos cristais de LAP. Preparamos uma solução saturada a temperatura de 39,0^o C, segundo a curva de solubilidade mostrada na *figura 4.1*, e adicionamos uma quantidade 0.03M de azida de sódio, NaN₃, como agente fungicida. As sementes utilizadas foram obtidas por nucleação espontânea a temperatura ambiente (20°C). A temperatura do banho térmico foi ajustada para 38.0°C. Esta diferença de temperatura de 1.0°C provocou na solução uma supersaturação relativa de 14%, sendo responsável pelo rápido crescimento do cristal. O elevado coeficiente de solubilidade de temperatura da L-Lys.HCl (~15g/1000ml H₂O) exige um rigoroso controle na temperatura de saturação, caso contrário o cristal crescerá somente em função do desvio da temperatura de equilíbrio. Em nosso experimento, um grande cristal, mostrado na *figura 4.2*, de 1,80 x 1,80 x 1,80 cm³ foi crescido em somente seis dias.

Além disso, a morfologia do cristal é muito mais desejável do que a dos obtidos na literatura [37], como veremos a seguir. Um cristal desse tamanho já é suficiente para a confecção de dispositivos, como conversores de frequência.

Figura 4.1: Curva de solubilidade da L-Lys.HCl em água.

Figura 4.2: Cristal de L-Lys.HCl.

4.2. Caracterização morfológica

Caracterizamos morfológicamente os cristais de L-Lys.HCl utilizando um goniômetro óptico de dois limbos, seguindo a rotina estabelecida com os cristais de LAP. L-Lys.HCl possui estrutura monoclinica. Usando a relação (4.1) calculamos os ângulos entre as diferentes faces cristalinas:

$$\cos \phi = \frac{d_1 \cdot d_2}{\sin^2 \beta} \cdot \left[\frac{h_1 \cdot h_2}{a^2} + \frac{k_1 \cdot k_2}{b^2} \cdot \sin^2 \beta + \frac{l_1 \cdot l_2}{c^2} - \frac{l_1 \cdot h_2 + l_2 \cdot h_1}{a \cdot c} \cdot \cos \beta \right] \quad (4.1)$$

onde $a=7.48 \text{ \AA}$, $b=13.31 \text{ \AA}$, $c=5.85 \text{ \AA}$ e $\beta=97.8^\circ$ para a L-Lys.HCl.

Os valores medidos e calculados estão mostrados na *tabela 4.1*. A *figura 4.3* mostra um esquema do cristal indicando os índices de Miller de cada face juntamente com a morfologia do cristal obtido por Berckovitch-Yellin et al [37], que é diferente de nossos cristais. A essa diferença poderia se associar a presença em nossas soluções de crescimento da azida de sódio (NaN_3) utilizada como agente fungicida. No entanto, realizamos experimentos de crescimento a partir de soluções com e sem azida de sódio e os resultados alcançados da morfologia dos cristais foram idênticos. Descartando-se a influência da azida de sódio, temos a alta taxa de crescimento como outro fator que modifica o hábito cristalino. Como nossos cristais foram crescidos nessas condições, acreditamos que este seja o fenômeno responsável pela drástica

mudança na sua morfologia. A sequência de importância morfológica em nossos cristais foi de $\{100\} > \{010\} > \{110\} > \{130\} > \{021\}$.

Tabela 4.1: Ângulos entre as faces do cristal de L-Lys.HCl.

Fases	Ângulos entre as faces	
	Valor experimental	Valor teórico
(010) e (130)	30,00°	30,91°
(010) e (110)	58,85°	60,89°
(010) e (1-10)	119,15°	119,11°
(010) e (0-10)	179,55°	180,00°
(010) e (-130)	30,02°	30,91°
(010) e (-110)	59,20°	60,89°
(0-10) e (0-21)	49,30°	48,95°
(0-10) e (001)	96,9°	97,8°
(0-10) e (010)	180,00°	180,00°

Figura 4.3: A) Morfologia do cristal de L-Lys.HCl crescido por nós mostrando os índices de Miller de cada face; B) morfologia do cristal de L-Lys.HCl crescido por Berckovitch-Yellin et al [37].

É importante ressaltar que nossos cristais apresentaram uma grande seção transversal e, portanto, são mais adequados para aplicações que exigem o processamento da amostra em direções cristalográficas particulares. Portanto, é mais adequado crescer esse material numa taxa de crescimento elevada, desde que a sua qualidade óptica não seja prejudicada.

4.3. Análise térmica

Para conhecermos o comportamento do cristal de L-Lys.HCl em função da temperatura realizamos análise térmica diferencial (DTA). Utilizamos o equipamento NETZSCH-STA modelo 409C em atmosfera inerte de nitrogênio e uma taxa de aquecimento de 10°C/min; da temperatura ambiente (20°C) até 450°C. O espectro obtido encontra-se na *figura 4.4*. Os dois primeiros picos, situados em torno de 65,5°C e 120,0°C, respectivamente, provavelmente correspondem à perda das duas águas de cristalização do cristal. A 258,4°C ocorre a fusão do material que, a partir daí, começa a se decompor liberando substâncias voláteis cujas composições não foram determinadas.

Figura 4.4: Espectro de DTA do cristal de L-Lys.HCl.

A análise térmica indica, então, que nossos cristais são instáveis a baixas temperaturas, antes mesmo de ocorrer a fusão, não sendo portanto adequados para a confecção de dispositivos em que alta potência de laser é necessário.

4.4. Análise por difração de raios-X

Realizamos análise de difração de raios-X pelo método de pó no mesmo equipamento utilizado para os cristais de LAP. A medida foi efetuada através da varredura por passo utilizando um passo de $0,02^\circ$ na faixa de 5 a 60° . O difratograma obtido está mostrado na *figura 4.5*.

Figura 4.5: Difratoograma de raios-X do cristal de L-Lys.HCl. No quadro inserido a indexação das reflexões de 2θ acima de 35°.

Mantendo-se a mesma metodologia adotada para os cristais de LAP, utilizamos o programa TREOR90 para a indexação do difratograma da *figura 4.5*. Os resultados estão mostrados na *tabela 4.2*. Essa indexação não existe na literatura e, portanto, será em breve publicada.

Tabela. 4.2: Parâmetros fornecidos pelo programa TREOR a partir dos dados da *figura 4.5*.

Planos de difração			
h k l	2TH-OBS	2TH-CALC	D-OBS
0 2 0	13.210	13.249	6.6968
1 1 0	13.609	13.621	6.5016

0 0 1	15.120	15.148	5.8549
0 1 1	16.500	16.544	5.3682
1 2 0	17.893	17.841	4.9533
-1 1 1	19.120	19.171	4.6381
0 2 1	20.120	20.175	4.4098
1 0 1	20.560	20.549	4.3164
1 1 1	21.590	21.609	4.1127
-1 2 1	22.350	22.395	3.9746
1 3 0	23.250	23.272	3.8227
2 0 0	23.880	23.921	3.7233
1 2 1	24.490	24.528	3.6319
2 1 0	24.800	24.844	3.5872
0 3 1	25.130	25.127	3.5408
-2 0 1	26.600	26.596	3.3484
0 4 0		26.679	
-1 3 1	26.960	26.962	3.3045
-2 1 1		27.435	
2 2 0	27.450	27.440	3.2466
1 3 1	28.740	28.778	3.1038
1 4 0	29.290	29.300	3.0467
-2 2 1	29.790	29.823	2.9967
0 4 1	30.860	30.818	2.8952
2 1 1		30.920	
-1 0 2		31.309	
0 1 2		31.310	
2 3 0	31.330	31.326	2.8528
-1 1 2	32.070	32.036	2.7887
2 2 1	33.020	33.078	2.7106
0 2 2		33.446	
-2 3 1	33.480	33.457	2.6744
0 5 0		33.524	

2 6 0		47.579	
-4 0 1	49.380	49.358	1.8441
3 4 1	50.000	49.961	1.8227
-2 1 3		50.266	
0 7 1		50.266	
2 4 2	50.290	50.281	1.8129
-2 5 2		50.325	
1 1 3	50.440	50.436	1.8078
-1 7 1	51.270	51.306	1.7805
2 6 1		51.318	
-1 6 2	52.020	52.060	1.7566
1 7 1	52.410	52.386	1.7444
3 2 2	53.370	53.367	1.7153
4 3 0		53.377	
1 6 2	54.230	54.183	1.6901
4 2 1		55.568	
-2 6 2	55.620	55.581	1.6511
-3 6 1		56.310	
-3 1 3	56.350	56.352	1.6314
-4 2 2		56.624	
4 4 0	56.670	56.635	1.6230
1 4 3	57.500	57.511	1.6015
4 3 1	57.830	57.849	1.5931
-1 7 2	58.140	58.107	1.5854
3 6 1	59.370	59.321	1.5554
1 5 3	61.540	61.494	1.5057
-2 8 1		62.073	
-3 7 1	62.120	62.083	1.4930
0 0 4	63.620	63.634	1.4614

Utilizando a indexação acima no programa MQ, fizemos um refinamento dos parâmetros de rede para a L-Lys.HCl. Na *tabela 4.3* mostramos os resultados juntamente com os parâmetros de rede determinados para o monocristal [36].

Tabela 4.3: Parâmetros de rede da cela unitária de L-Lys.HCl.

	Parâmetros de rede gerados pelo MQ a partir de nossa indexação (tabela 4.1)	Parâmetros rede calculados a partir dos dados de difração em monocristal [36]
a	7.512±0.001	7.492±0.001
b	13.3477±0.0006	13.320±0.004
c	5.9068±0.0008	5.879±0.001
β	97.8090±0.0003	97.79±0.01

O desvio padrão de nossos resultados corresponde a saída do programa MQ. A máxima discrepância entre nossos parâmetros de rede e os da literatura é de 0.5% no parâmetro de rede c.

4.5. Caracterização óptica

Realizamos nos cristais de L-Lys.HCl as mesmas medidas das propriedades ópticas feitas em LAP: determinação dos eixos ópticos, índices de refração, absorção e análise qualitativa da eficiência de SHG.

4.5.1. Eixos ópticos

Conoscopia nos cristais de L-Lys.HCl indicaram que eles são biaxiais e a direção de seus eixos ópticos está mostrada na *figura 4.6*.

Figura 4.6: Eixos ópticos do cristal de L-Lys.HCl.

4.5.2. Índices de refração

Utilizando o refratômetro Pulfrich, com controle de temperatura, medimos os índices de refração do cristal de L-Lys.HCl, a uma temperatura de 20.0°C, para três comprimentos de onda diferentes. A *tabela 4.4* mostra os resultados encontrados, que também são inéditos na literatura.

Tabela 4.4: Índices de refração da L-Lys.HCl a uma temperatura de 20°C, para diferentes comprimentos de onda.

Comprimento de onda (nm)	n_x	n_y	n_z
546	1.5038	1.5240	1.5374
780	1.4914	1.5117	1.5237
1064	1.4850	1.5054	1.5167

4.5.3. Absorção óptica

Medimos a absorbância em um espectrômetro BOMER DA8 com transformada de Fourier no intervalo de comprimento de onda de 500 a 1600 nm. Os resultados dessas medidas encontram-se na *figura 4.7*.

Figura 4.7: Espectro típico de absorção da L-Lys.HCl para luz propagando na direção β e polarizada paralela ao eixo α , mostrando os picos característicos.

O intervalo nominal de transparência deste material é de 250-1100nm, o que viabiliza a geração de segundo harmônico para o comprimento de onda do infravermelho (1064nm→532nm). A absorção óptica a 532 nm (2º harmônico do Nd:YAG) é menor do que 1%/cm.

4.5.4. Eficiência de geração de segundo harmônico

A eficiência de geração de segundo harmônico foi medida relativamente ao cristal de KDP. Os resultados dessas medidas mostram que o L-Lys.HCl possui aproximadamente a mesma eficiência do KDP na direção de máxima eficiência de geração, considerando-se o casamento de fase Tipo II. A *figura 4.8* mostra um cristal de L-Lys.HCl, com seu hábito natural, num ensaio de geração de segundo harmônico.

Figura 4.8: SHG em cristal de L-Lys.HCl com seu hábito natural.

4.6. Dopagens

Efetuamos ensaios de dopagens em L-Lys.HCl utilizando os mesmos aditivos colocados nas soluções de LAP com o objetivo de verificar as mudanças morfológicas no cristal. Esses aditivos são: dicromato de potássio, cloreto de cromo, acetato de níquel, acetato de cobalto, cloreto de cobre e ácido nicotínico. O resultado desse ensaio está apresentado na *tabela 4.5* e os cristais obtidos por nucleação espontânea na *figura 4.9*.

Conforme pode ser verificado na *tabela 4.5* e na *figura 4.9*, tanto os cristais dopados com dicromato de potássio quanto os dopados com cloreto de cromo tiveram sua morfologia alterada em relação aos cristais sem aditivos e houve segregação do dopante. Já os cristais dopados com acetato de cobalto apresentaram morfologia semelhante à dos cristais de L-Lys.HCl puros e os dopados com ácido nicotínico possuíram hábito semelhante aos cristais obtidos por Berckovitch-Yellin et al [37]. Os cristais com acetato de níquel e cloreto de cobre foram mais compridos ao longo da direção $\langle 010 \rangle$ do que os cristais sem aditivos e as demais faces apresentaram-se também alteradas.

Tabela 4.5: Dopagens em L-Lys.HCl.

Dopante	Fórmula química	Quantidade utilizada	Coloração da solução	Coloração dos cristais	Morfologia dos cristais	Observações
Dicromato de potássio	$K_2Cr_2O_7$	100 ppm	Laranja	Amarelo	Alterada em relação aos cristais de L-Lys.HCl puros	Houve segregação do dopante
Cloreto de cromo	$CrCl_3 \cdot 6H_2O$	100 ppm	Roxa	Rosa	Bem diferente dos cristais puros	Houve segregação do dopante
Acetato de cobalto	$Co(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$	100 ppm	Rosa, escurecendo com o tempo e ficando roxa	Levemente rosados	Semelhante à dos cristais puros	
Acetato de níquel	$Ni(C_2H_3O_2)_2 \cdot 4H_2O$	100 ppm	Ciano	Levemente roxos, dependendo da direção em que se olha	Mais compridos ao longo da direção $\langle 001 \rangle$ do que os cristais sem aditivos	
Cloreto de cobre	$CuCl_2$	100 ppm	Azul	Azul	Mais compridos ao longo da direção $\langle 001 \rangle$ e com as demais faces mudadas	
ácido nicotínico	$C_6H_5NO_2$	100 ppm	Incolor	Incolor	Mais semelhante à dos cristais puros obtidos por Berckovitch-Yellin et al [37]

Figura 4.9: Cristais de L-Lys.HCl crescidos na presença de impurezas. A) 100 ppm de cloreto de cromo; B) 100 ppm de dicromato de potássio; C) 100 ppm de acetato de níquel; D) 100 ppm de cloreto de cobre; E) 100 ppm de acetato de cobalto; F) 100 ppm de ácido nicotínico.

Capítulo 5:

CONCLUSÕES

Neste trabalho desenvolvemos em nossos laboratórios a montagem de sistemas de crescimento de cristais por solução a baixas temperaturas pelas técnicas de evaporação controlada do solvente (TECS) e abaixamento lento da temperatura (TALT). No caso específico da TECS, a câmara de crescimento desenvolvida em nossos laboratórios teve o seu perfil térmico caracterizado.

Propusemos, pioneiramente, a adição de azida de sódio como uma maneira mais simples e barata de evitar-se o surgimento de colônias macroscópicas de fungos na solução de crescimento dos cristais de aminoácidos. É importante frisar que a presença da azida de sódio não alterou as suas propriedades ópticas. Usando esta nova metodologia, preparamos cristais de L-arginina fosfatada monohidratada (LAP) utilizando-se as duas técnicas já mencionadas anteriormente. Através de um estudo da evolução da supersaturação nominal da solução de crescimento, determinamos o procedimento experimental mais adequado de obtê-los com a qualidade óptica

e estrutural desejável para o desenvolvimento de dispositivos optoeletrônicos. Além disso, uma análise detalhada dos difratogramas de raios-X permitiram que solucionássemos as divergências existentes quanto à indexação do padrão de difração de raios-X obtido pelo método de pó. Resultados alcançados de geração de segundo harmônico, relativos a um cristal de KH_2PO_4 (KDP), mostraram que o LAP é 2.5 vezes mais eficiente.

Preparamos, também, pela primeira vez, grandes cristais de L-Lisina monohidroclorada dihidratada (L-Lys.HCl) pela técnica de abaixamento da temperatura. Cristais de aproximadamente 6 cm^3 , transparentes, sem inclusões e com morfologia adequada para o processamento de dispositivos foram obtidos no período de uma semana; diferentemente de outros cristais preparados a partir de solução aquosa (ex. LAP, KDP) que o tempo mínimo necessário são de quinze dias para se atingir o mesmo volume de material. Uma dificuldade para a utilização de cristais de L-Lys.HCl em dispositivos optoeletrônicos é a sua baixa estabilidade térmica. A determinação dos índices de refração, para três comprimentos de onda diferentes, e toda a análise de difração de raios-X efetuada são resultados novos que serão em breve publicados.

Em síntese, desenvolvemos uma nova metodologia de crescimento de cristais orgânicos e efetuamos a caracterização de suas propriedades físicas necessárias para garantir a sua utilização em dispositivos ópticos.

Sugerimos como futuros trabalhos nesta área a realização de estudos

detalhados da influência dos dopantes testados neste trabalho em suas propriedades físicas, a caracterização das outras propriedades físicas dos cristais de L-lisina monohidroclorada dihidratada e um estudo dos mecanismos de crescimento destes cristais.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Boyd, R. W. *"Nonlinear Optics"*. San Diego, Academic Press, 1992.
2. Marder, S. R.; Perry, J. W.; Yakymyshyn, C. P. *"Organic Salts With Large Second-Order Optical Nonlinearities"*: *Chemical Materials*, Vol 6, 1137-1147, 1994.
3. Bhat, H. L. *"Growth and Characterization of some novel crystals for nonlinear optical applications"*: *Bulletin Materials Science*, Vol 17, 1233-1249, 1994.
4. Aoki, K.; Nagamo, K.; Itaka, Y. *"The Crystal Structure of L-Arginine Phosphate Monohydrate"*: *Acta Crystallographyca*, B27, 11, 1971 e referências inclusas.
5. Saenger, W; Wagner, K. *"X-Ray Study of the Hidrogen Bonding in the Cristalline L-Arginine Phosphate Monohydrate Complex"*: *Acta Crystallographyca*, B28, 2237-2244, 1972.
6. Monaco, S.B.; Davis, L.E.; Velsko, S. P.; Wang, F. T.; Eimrel, D. *"Synthesis and Characterization of Chemical Analogs of L-Arginine Phosphate"*: *Journal of Crystal Growth*, Vol 85, 252-255, 1987 e referências inclusas.

7. Eimrel, D.; Velsko, S. P.; Davis, L.E.; Wang, F. T.; Loiacono, G.; Kennedy, G. ***“Deuterad L-Arginine Phosphate: A New Efficient Nonlinear Crystal”***: *IEEE Journal of Quantum Eletronics*, Vol. 25, n° 2, 179-193, 1989.
8. Yokototani, A.; Sasaki, T.; Yoshida, K.; Nakai, S. ***“Extremely High Damage Threshold of a New Nonlinear Crystal L-Arginine Phosphate Monohydrate and its deuterium compound”***: *Applied. Physics. Letter*, Vol 55 (26), 2692-2693, 1989.
9. Yokototani, A.; Sasaki, T.; Fujioka, A.; Nakai, S.; Yamanaka, C. ***“Growth and Characterization of Deutured L-Arginine Phosphate Monohydrate, a New Nonlinear Crystal for Efficient Harmonic Generation of Fusion Experiment Lasers”***: *Journal of Crystal Growth*, Vol 99, 815-819, 1990.
10. Bhar, G. C.; Datta, P.K.; Chatterju, U.; Das, S.; Bhat, H. L. ***“Characterization of Biaxial Crystals for Tangentially Phase-matched Frequency Conversion”***: *Applied Physics Letter*, B56, 327-330 (1993).
11. Dhanaraj, G.; Srinivasan, M. R.; Bhat, H. L.; Jayanna, H. S.; Subramanyan, S V. ***“Thermal and Electrical Properties of the Novel Organic Nonlinear Crystal L-Arginine Phosphate Monohydrate”***: *Journal of Applied Physics*, Vol 72 (8), 3464-3467, 1992.
12. Lehninger, A. L. ***“Bioquímica. Componentes moleculares da célula”***, Vol. 1, São Paulo, Edgard Blücher, 1977.
13. Sil’Vestrova, I. M.; Nabakhtiani, G. N.; Kozin, V. B.; Kuznetsov, V. A.; Pisarevskii, Yu. V. ***“Elastic, Piezoelectric, and Dielectric Properties of LAP Crystals”***: *Soviet Physics Crystallographie*, Vol. 37 (6), 831-834, 1992.

14. Mazumder, A.; Kar, T.; Sen Gupta, S. P. ***“Infrared Spectroscopy and Thermal Studies of As-Growth L-Arginine Phosphate Monohydrate Crystals”***: *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol. 34, 5717-1720, 1995.
15. Espinosa, E.; Wyncke, B.; Brehat, F.; Veintemillas. S.; Molins, E.; Lecomte, C. ***“Far-infrared Reflectivity Spectra of L-Arginine Phosphate Monohydrate (LAP)”***: *Infrared Physics Technoogy.*, Vol. 35, n° 4, 625-632, 1994.
16. Dhanaraj, G.; Srinivasan, M. R.; Bhat, H. L. ***“Vibracional Spectroscopy Study of L-Arginine Phosphate Monohydrate (LAP), a New Nonlinear Crystal”***: *Journal of Raman Spectroscopy*, Vol. 22, 177-181, 1991.
17. Laeri, F.; Jungen, R.; Angelow, g.; Vietze, u.; Engel, T.; Würtz, M.; Hilgenberg, D ***“Photorefraction in the Ultraviolet: Materials and Effects”***: *Applied Physics Letter*, B61, 351-360, 1995.
18. Kitaoka, Y.; Yokotani,, A.; Sasaki, T. ***“Third Harmonic Generation of Pulsed Nd:YAG Laser by na Organic Optical Nonlinear Crystal L-Arginine Phosphate Monohydrate”***: *Technology Reports of the Osaka University*, Vol. 39, n° 1959-1985, 173-179, 1989.
19. Robertson, G.; Dunn, M. ***“Excimer Pumped Deuterated L-Arginine Phosphate Optical Parametric Oscillator”***: *Applied Physics Letter*, Vol 62 (26), 3405-3407, 1993.
20. Yoshida, H.; Nakatsuda, M.; Fujita, H.; Yoshida, K. ***“High-energy Operation of a Stimulated Brillouin Scattering Mirror in a L-Arginine Phosphate Monohydrate Crystal”***: *Applied Optics*, Vol. 36, n° 30, 7783-7787, 1997.

21. Yoshimura, M.; Yoshida, H.; Adachi, H.; Mori, Y.; Nakatsuka, M.; Sasaki, T. ***“Effective Solid State Stimulated Brillouin Scattering Mirror by Organic Crystals LAP, DLAP”***: OSA Trends in Optics and Photonics Series. Vol. 10 Advanced Solid State Lasers. From the Topical Meeting. Optical Society America, Washington, DC, USA; 1997.
22. Eimrel, D.; Marion, J.; Graham, E.K.; McKinsty, H. A.; Haussühl, S. ***“Elastic Constants and Thermal Fracture of AgGaSe₂ and d-LAP”***: IEEE Journal of Quantum Eletronics, Vol. 27, n° 1, 142-145, 1991.
23. Venkataramanan, V.; Dhanaraj, G.; Bhat, H. L. ***“Growth Mechanism, Dislocation Etching and Mechanical Properties of L-Arginine Phosphate and Deuterated L-Arginine Phosphate”***: Journal of Crystal Growth, Vol 140, 336-342, 1994.
24. Rao, S.M.; Batrra, A.K.; Lal, R. B. ***“Etch Pit Study of Different Crystallographic Faces of L-Arginine Phosphate Monohydrate (LAP)”***: Journal of Crystal Growth, Vol 106, 481-482, 1990.
25. Dhanaraj, G.; Shripathi, T.; Bhat, H. L. ***“Growth and Defect Characterization of L-Arginine Phosphate Monohydrate”***: Journal of Crystal Growth, Vol 113, 456-464, 1991 e referências inclusas.
26. Ravi, G.; Srinivasan, K.; Anbukumar, S.; Ramasamy, P.. ***“Growth and Characterization of Sulphate Mixed L-Arginine Phosphate and Amonium Dihydrogen Phosphate / Potassium Dihydrogen Phosphate Mixed Crystals”***: Journal of Crystal Growth, Vol 137, 598-604, 1994.
27. Sangwal, K.; Veintemillas-Verdarguer, S; Torrent-Burgués, J.; Rodríguez-Clemente, R. ***“Decoration of Growth and Dissolution Steps on the Surfaces***

- of L-Arginine Phosphate Monohydrate Crystals*": *Journal of Crystal Growth*, Vol 140, 447-450, 1994.
28. Sangwal, K.; Veintemillas-Verdaguer, S; Torrent-Burgués, J. **"On the Formation of Dislocation Etch Pits on L-Arginine Phosphate Monohydrate Single Crystals"**: *Journal of Crystal Growth*, Vol 154, 364-369, 1995.
29. Sangwal, K.; Veintemillas-Verdaguer, S; Torrent-Burgués, J. **"Growth Habit and Surface Morphology of L-Arginine Phosphate Monohydrate Single Crystals"**: *Journal of Crystal Growth*, Vol 155, 135-143, 1995.
30. Carvalho, J. F.; Hernandez, A. C.; Nunes, F. D.; Moraes, L. B. O. A.; Misoguti, L.; Zilio, S. C. **"LAP Single Crystals Growth Free of Microorganisms by Accurately Controlled Solvent Evaporation Technique"**: *Journal of Crystal Growth*, Vol 173, 487-491, 1997.
31. Moraes, L. B. O. A.; Carvalho, J. F.; Hernandez, A. C.; Nunes, F. D.; Misoguti, L.; Andreeta, J. P.; Bagnato, V. S.; Zilio, S. C. **"LAP Single Crystals Growth Free of Microbes and Fungii by Accurately Controlled Solvent Evaporation Technique"**: *Pesquisa Desenvolvimento Tecnológico*, 1996, aceito.
32. Arunmozhi, G.; Jayavel, R., Subramanian, C. **"Experimental Determination of Metaestable Zone Width, Induction Period and Interfacial Energy of LAP Family Crystals"**: *Journal of Crystal Growth*, Vol 178, 387-392, 1997.
33. Rashkovich, L. N.; Shekunov, B. Yu. **"Study of the Growth Mechanism of L-Arginine Chloride Monohydrate (LACH Crystals)"**: *Journal of Crystal Growth*, Vol 112, 183-191, 1991.

34. Haussühl, S.; Chrosch, J.; Gnanam, F. "***Crystal Growth and Physical Properties of Monoclinic L-Arginine Hydrochloride Monohydrate, $C_6H_{14}O_2N_4HCl.H_2O$, and L-Arginine Hydrobromide Monohydrate, $C_6H_{14}O_2N_4HBr.H_2O$*** ": *Crystal Research Technology*, Vol 25 (6), 617-623, 1990.
35. Srinivasan, R. "***Unit Cell and Space Group of Some Amino Acids***". *Acta Crystallographica*, Vol. 9, 1039-1040, 1956.
36. Wright, D. A.; Marsh, R. E. "***The Crystal Structure of L-Lysine Monohydrochloride Dihydrate***": *Acta Crystallographica*, Vol. 15, 54-65, 1962 e referências inclusas.
37. Berkovitch-Yellin, Z.; Addadi, L.; Idelson, M.; Leiserowitz, L.; Lahav, M. "***Absolute Configuration of Chiral Polar Crystals***", *Nature*, vol. 296-4, 1982, 27-34.
38. Hernandez, A.C. ***Estudo in Situ do Perfil de Concentração do Sóluto Durante o Processo de Crescimento e Dissolução de Monocristal de α - HgI_2*** ". Tese (doutorado), São Carlos - Instituto de Física e Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, 1983.
39. Handbook of Chemistry. Compiled and edited by Norbert Adolph Lenge, 10^a ed. Mc Growth Hill, Inc, 1967.
40. Handbook of Biochemistry. Selected Data for Molecular Biology. Cleveland, Chemical Rubber. Sober, H. A.; ed., 1968.
41. Boldyrev, A. K.: "***Cristalografía***". Editorial Labor, S.A., Barcelona, Madrid, Buenos Aires, 1934.

42. Sibilia, J. P.; *"A guide to materials characterization and chemical analysis"*, VCH publishers, INC.
43. Heimann, R. B. *"Principles of Chemical Etching – The Art and Science of Etching Crystals"*. In: *Crystals – Growth, Properties and Applications – Silicon – Chemical Etching*, Vol. 8, Springer – Verlag, Berlin Heidelberg
Editor: J. Grabmaier, New York, 1982.

PUBLICAÇÕES E PARTICIPAÇÕES EM CONGRESSOS

1. **Liana B. O. A. Moraes**; Jesiel F. Carvalho; Antonio C. Hernandez; Frederico D. Nunes; Lino Misoguti; J. Pedro Andreeta; Vanderlei S. Bagnato; Sérgio C. Zilio. *"LAP Single Crystals Growth Free of Microbes and Fungii by Accurately Controlled Solvent Evaporation Technique"*: Pesquisa Desenvolvimento Tecnológico, 1996, aceito.
2. **Liana B. O. A. Moraes**; Jesiel F. Carvalho; Antonio C. Hernandez; Frederico D. Nunes; J. Pedro Andreeta; Vanderlei S. Bagnato; Sérgio C. Zilio. *"LAP Single Crystal Growth Free Of Microbes and Funfii by Accurately Sovent Evaporation Technique"*, XIX Encontro Nacional da Física da Matéria Condensada, págs. XXXX, 2 a 6 de setembro de 1996. Águas de Lindóia, SP.
3. **Liana B. O. A. Moraes**; Jesiel F. Carvalho; Antonio C. Hernandez. *"Crescimento e Caracterização de Monocristais de L-Arginina Fosfatada Monohidratada"*, XV CICTE, pág. 186, São Carlos – SP, 1996.
4. Jesiel F. Carvalho; Antonio C. Hernandez; Frederico D. Nunes; **Liana B. O. A. Moraes**; Lino Misoguti; Sérgio C. Zilio. *"LAP Single Crystals Growth Free of Micro-organisms by Accurately Controlled Solvent Evaporation Technique"*: Journal of Crystal Growth, Vol 173, 487-491, 1997.

5. J. Joatan R. Jr.; Lino Misoguti; **Liana B. O. A. Moraes**; Daniel V. Magalhães; Sérgio C. Zilio; Vanderlei S. Bagnato; Frederico D. Nunes. *“Propriedades Ópticas Lineares e Não-Lineares de Cristais de Lisina”*, XX Encontro Nacional da Física da Matéria Condensada, pág. 198, 10 a 14 de junho de 1997, Caxambu, MG.
6. Daniel V. Magalhães; J. Joatan R. Jr.; **Liana B. O. A. Moraes**; Antonio C. Hernandez; Sérgio C. Zilio; Frederico D. Nunes. *“Measuring Piezoelectric Coefficients of LAP, L-Threonine and L-Alanine Monocrystals”*, XX Encontro Nacional da Física da Matéria Condensada, pág. 200, 10 a 14 de junho de 1997, Caxambu, MG.
7. Antonio N. Nakagaito; Lino Misoguti; **Liana B. O. A. Moraes**; Antonio C. Hernandez; Vanderlei S. Bagnato. *“Estudo da Influência da Temperatura nas Propriedades Não-Lineares de Cristais de LAP”*, XX Encontro Nacional da Física da Matéria Condensada, pág. 184, 10 a 14 de junho de 1997, Caxambu, MG.
8. **Liana B. O. A. Moraes**; Antonio C. Hernandez. *“Crescimento e Caracterização de Cristais de L-Lisina Monohidroclorada Dihidratada (L-Lys.HCl)”*, III Encontro da Sociedade Brasileira de Crescimento de Cristais, págs 94-97, 2 a 4 de abril de 1998, São Carlos.
9. **Liana B. O. A. Moraes**; Antonio C. Hernandez; J. Joatan Rodrigues Jr.; Lino Misoguti; Sérgio C. Zilio; *“Crescimento e Caracterização de Cristais Monocristais de L-Lisina Monohidroclorada Dihidratada (L-Lys.HCl)”*, XXI Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, pág 223, 1 a 6 de junho de 1998, Caxambu, MG.