

Romeu Abrahão Pereira

"TRANSIÇÕES DE FASES ESTRUTURAIS
NAS PARAFINAS $C_{21}H_{44}$ E $C_{23}H_{48}$ "

Tese de

M E S T R A D O

Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas

Rio de Janeiro

1 9 8 8

Dedico este trabalho, na forma de minha maior gratidão, a:

- *Josias e Alzira, Donaciano e Marieta
pais e tios, por tudo de bom e valioso que me deram.*
- *Maria Therêza
com quem compartilho a vida.*
- *Bruna, Carlos Frederico e Renata
meus filhos, meus bens maiores*
- *Eloiza Mano
por toda sua amizade*
- *Susana e Anibal
a quem muito estimo e prezo.*

AGRADECIMENTOS

A todos que contribuíram para a realização deste trabalho, quero deixar registrado o meu agradecimento. Consigno, aqui, a minha sincera gratidão, em especial, às pessoas e instituições abaixo relacionadas, as quais tiveram participação de relevante significado científico e prático:

- Ao Professor Dr. Aldo Felix Craievich, por ter sido quem iniciou o meu aprendizado e treinamento em Cristalografia e Difração de Raio-X. Sua orientação, ensinamento, apoio e incentivo possibilitaram a realização deste trabalho.

- A Professora Geralda Bifano Jubileu, pela leitura paciente e cuidadosa do texto, possibilitando uma redação correta.

- A Dra. Susana Isabel Zanette de Caride e Dr. Anibal Omar Caride, sempre solícitos e prestativos, dispensando atenção e cuidados na manutenção do Laboratório de cristalografia do CBPF, e criando as melhores condições para seu perfeito funcionamento.

- Ao Professor Nelson Furtado e a Helena Mavropoulos pela amizade e apoio do Laboratório de Química do CBPF.

- Ao Professor Fernando Raimundo Aranha Simão, por ter sido o meu orientador acadêmico no primeiro semestre de 1985 e por sua amizade.

- Ao Professor Mário Novello, Coordenador de Ensino quando iniciei meus estudos de pós-graduação no CBPF.

- A Myriam e Vanda, secretárias dedicadas e eficientes no cumprimento de suas atribuições.

- A Fátima, pela eficiente datilografia e cuidados es-
téticos.

- Aos amigos do CENPES/Petrobrás: Dr. Hossam A. A. A.
Rehín e D. Marília, pela amizade e suporte técnico.

- Aos amigos do IMA: Professora Dra. Eloisa B. Mano,
Professora Elizabeth H. da Costa Monteiro, que tornaram possível
os estudos de ATD; Márcia R. Benzi, Victor Jaime R.R. Pita e Tânia
Rosane A. Mantuano, que tiveram participação eficiente e atenciosa
nas medidas de ATD.

- Ao amigo Engenheiro Eduardo Verdugo, que teve parti-
cipação vital no projeto e montagem do dispositivo eletrônico de
controle térmico das amostras.

- Ao amigo Engenheiro Alexandre, pela participação e
atenção efetivas no projeto e execução da câmara de temperatura.

- Ao pessoal da Oficina Mecânica do CBPF e, em espe-
cial ao seu responsável, Eng. Ismar Thomaz Jobour, pela presteza e e-
ficiência no atendimento na confecção de peças e dispositivos mecâ-
nicos para o Laboratório.

- Ao CBPF, professores, colegas e funcionários.

- Aos primos Withe, Maria Célia e filhos, pelos anos
de convivência, amizade e carinho, sou-lhes eternamente grato.

- Ao Prof. Paulo M. Bisch, pela Coordenação de Forma-
ção Científica e a atenção dispensada aos assuntos acadêmicos.

RESUMO

Foram estudadas parafinas $C_n H_{2n+2}$, com n ímpar, por difração de Raio-X e análise térmica diferencial, dando-se particular atenção às $C_{21}H_{44}$ e $C_{23}H_{48}$.

As fases rotatórias R_0 , R_I e R_{II} foram caracterizadas e detectou-se variações estruturais associadas à transição δ na fase cristalina. Para isso, foram medidos os parâmetros de rede a , b e c e o fator de Debye-Waller associado aos deslocamentos longitudinais das moléculas, em função da temperatura. Este estudo confirma vários resultados prévios quanto as fases conhecidas, prova a existência de uma fase rotatória BCO na parafina $C_{23}H_{48}$ e introduz elementos estruturais novos para a caracterização da transição δ . Devido às menores diferenças entre as temperaturas de medida, se comparadas com trabalhos anteriores, este estudo forneceu informações adicionais sobre as variações estruturais associadas com as transições de estado sólido das parafinas ímpares.

ABSTRACT

Odd paraffins C_nH_{2n+2} , particularly $C_{21}H_{44}$ and $C_{23}H_{48}$, have been studied by X-Ray diffraction and Differential Thermal analysis.

The rotator phases R_O , R_I and R_{II} have been characterized and some structural variations associated with the δ transition in the crystalline phase, have been detected. The lattice parameters \underline{a} , \underline{b} and \underline{c} and the Debye-Waller factor associated with molecular longitudinal displacements, have been determined as functions of the temperature. This study confirms various results of previous works concerning the known phases C , R_I and R_{II} , proves the existence of the rotator BCO phase for $C_{23}H_{48}$ and introduces new elements for the structural characterization of the δ transition. Because of the lower differences between the measurement temperatures, as compared with earlier works, this study provides additional crystallographic information on the structural variations associated with solid state phase transitions of odd paraffins.

SUMÁRIO

	Pag.
AGRADECIMENTO	III
RESUMO E ABSTRACT	IV
SUMÁRIO	V
LISTA DE FIGURAS	VII
LISTA DE TABELAS	IX
Capítulo I: PARAFINAS	1
1. Introdução	1
2. Formas Estruturais	3
3. Empacotamento Molecular	5
4. Desordem Molecular	9
5. O Fator Temperatura	13
6. Objetivos	18
Capítulo II: INSTRUMENTAÇÃO	19
7. Introdução	19
8. Difractometria	20
8.1- Difrátômetro	20
8.2- Medidas de Intensidade	22
8.3- Ajuste e Alinhamento	24
9. Monocromador	28
10. Aquisição de Dados	31
11. Câmara de espalhamento de raio-X a baixo ângulo	40
11.1- Descrição da câmara	40
11.2- Sistema de Colimação	42
11.3- Ajuste e Alinhamento da câmara	44
11.4- Resolução	45
12. Temperatura: Medida e Controle	48
13. Câmara Térmica	53
Capítulo III: ESTUDO DAS PARAFINAS ÍMPARES: $C_{21}H_{44}$ e $C_{23}H_{48}$	55
14. Introdução	55
15. Análise Térmica Diferencial (ATD)	56
16. Preparação e Controle da Temperatura na Amostra para Estudos de Difração de Raio-X	61
17. Obtenção dos Diagramas de Difração de raio-X	61

18. Fase rotatória ortorrômbica	69
19. Fase hexagonal	73
20. Medida experimental do fator Debye-Weller	76
Capítulo IV: DISCUSSÃO E CONCLUSÕES	84
21. Fase Cristalina	84
22. Fase Rotatória	86
22.1. Parafina $C_{21}H_{44}$	86
22.2. Parafina $C_{23}H_{48}$	86
22.2.1. Fase Rotatória Zero (Ro)	87
22.2.2. Fase Rotatória I (R_I)	90
22.2.3. Fase Rotatória II (R_{II})	94
23. CONCLUSÕES	96
Referências Bibliográficas	99

LISTA DE FIGURAS

	pag.
1 - Cadeia parafínica	2
2 - Comprimento molecular	3
3 - Diagrama de fase de parafinas	4
4 - Estrutura de camadas	5
5 - Contatos intercadeias e terminais	6
6 - Vista esquemática de uma subcela	7
7 - Subcelas vistas ao longo do eixo EL	7
8 - Simetria das moléculas	8
9 - Diagramas das modificações cristalinas das parafinas	9
10 - Razão a/b = $\sqrt{3}$ da simetria hexagonal	10
11 - Subcela no estado cristalino - Rotatório	11
12 - Cristais parafínicos perfeito e com defeitos	12
13 - Efeito da temperatura sobre o fator de espalhamento	14
14 - Gráfico que fornece B e K	17
15 - Princípio de Focalização de Bragg-Brentano	21
16 - Perfil da reflexão (002) da n-C ₂₁ H ₄₄ a 25.0°C	24
17 - Perfil do feixe direto	26
18 - Perfil da reflexão (111) do silício	27
19 - Princípio de reflexão no monocromador	28
20 - Configuração do difratômetro com monocromador	30
21 - Reflexão (422) do silício: $\kappa\alpha_1$ - $\kappa\alpha_2$	31
22 - Fotografia do módulo de comando	32
23 - Fotografia do módulo eletrônico de aquisição de dados	34
24 - Diagrama de bloco do módulo aquisição de dados	36
25 - Espectros com filtro e discriminador	37
26 - Curva contagem vs. tensão do detector	39
27 - Contagem vs. janela para um detector	40
28 - Perfil da câmara de KRATKY para SAXS	41
29 - Bloco de colimação (c)	42
30 - Perfil do feixe direto	43
31 - Coincidência da aresta inferior do detector com a seção H'H..	47
32 - Perfil do feixe direto com a região de espalhamento parasita acima de H'H	48

33 - Curvas características do diodo em T_1 e T_2	51
34 - Circuito controlador e aferidor de temperatura	52
35 - Corte ao longo do eixo maior da câmara	53
36 - Corte A-B do suporte do porta-amostra	54
37 - Termograma DSC da $C_{23}H_{48}$	57
38 - Termograma DSC da $C_{29}H_{60}$	58
39 - Diagrama de Fase	60
40 - Difratogramas da $C_{23}H_{48}$	63
41 - Perfil da reflexão (002)	65
42 - Estrutura da fase cristalina	66
43 - Perfil das reflexões (110), (111) e (200)	68
44 - Representação esquemática do arranjo molecular na fase fco ...	70
45 - Variação de "b" com a temperatura	71
46 - Variação de "a" com a temperatura	72
47 - Diagrama a/b	73
48 - Representação esquemática do arranjo molecular na fase hexagonal (fco)	75
49 - Representação espacial do posicionamento molecular na fase Rot. II	75
50 - Determinação dos fatores K e B	77
51 - Gráfico B vs. T da $C_{23}H_{48}$	79
52 - Gráfico \bar{u}_n vs. T da $C_{23}H_{48}$	80
53 - Densidade eletrônica num cristal perfeito de parafina	81
54 - Representação esquemática da função $n(Z)$	82
55 - Variação do comprimento molecular com a temperatura	85
56 - Representação esquemática do arranjo molecular na base ortorrômbica centrada na base (bco-c)	88
57 - Ilustração do vetor molecular	89
58 - Difratograma da $C_{23}H_{48}$ no início da fase rotatória I	91
59 - Perfis das reflexões (111) e (200) na fase Rot. I	93
60 - Difratograma da $C_{23}H_{48}$ no início da fase Rot. II	95

LISTA DE TABELAS

	pag.
Capítulo II:	
Quadro I - Resolução da Câmara de KRATKY	46
Capítulo III:	
Quadro I - Temperaturas de Transição de Fase	59
Quadro II- Indexação do diagrama da $C_{21}H_{44}$ e $C_{23}H_{48}$ na fase cristalina	67
Quadro III-Indexação das reflexões na fase rotatória II da $C_{23}H_{48}$	74
Quadro IV -Resultados obtidos para a determinação dos fatores K e B	76
Quadro V -Fatores B e amplitudes médias quadráticas	78
Quadro VI -Amplitudes de vibrações moleculares	85

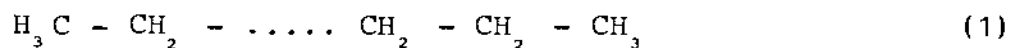
CAPÍTULO 1

PARAFINAS

1. INTRODUÇÃO

As parafinas são hidrocarbonetos saturados, e o seu nome origina-se da pouca afinidade de reação química desses alcanos.

Num alcano de cadeia normal, os grupos das extremidades são $-CH_3$ e os internos são do tipo $-CH_2-$:



Supondo a existência de n átomos de carbono na cadeia (1), temos $2n$ átomos de H, mais $2H$ dos carbonos das extremidades, resultando a fórmula geral das parafinas:



As denominações "série par" e "série ímpar" advêm do fato do número de átomos de carbono em (2) ser par ou ímpar, respectivamente. Por apresentarem propriedades cristalográficas diferentes, essas séries são estudadas separadamente. Alguns ele-

mentos dessas séries são:

Série par	Série ímpar
$C_{18}H_{38}$ octadecano	$C_{19}H_{40}$ nonadecano
$C_{20}H_{42}$ eicosano	$C_{21}H_{44}$ heneicosano
$C_{22}H_{46}$ docosano	$C_{23}H_{48}$ tricosano
$C_{24}H_{50}$ tetracosano	$C_{25}H_{52}$ pentacosano
$C_{26}H_{54}$ hexacosano	$C_{27}H_{56}$ heptacosano
$C_{28}H_{58}$ octacosano	$C_{29}H_{60}$ nonocosano

Nos cristais de parafina, os átomos de carbono do grupo CH_2 situam-se num plano, formando um zigzague em torno do eixo ao longo da cadeia molecular, numa configuração trans, mostrada na figura 1.

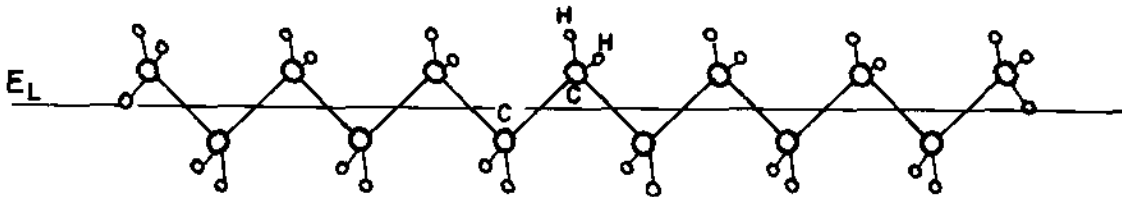


fig. 1 - cadeia parafínica

O comprimento da ligação C-C é 1.54Å , e os ângulos C-C-C são iguais a 112° . O comprimento da cadeia molecular (L_M)^[1] depende de n, sendo igual a:

$$L_M = 1.273(n-1) + 2(1.05\cos 34^\circ + R_H) \quad (\text{em } \text{Å}) \quad (3)$$

na qual $R_H = 1.17\text{Å}$ é o raio de Van der Waals do átomo de Hidrogênio.

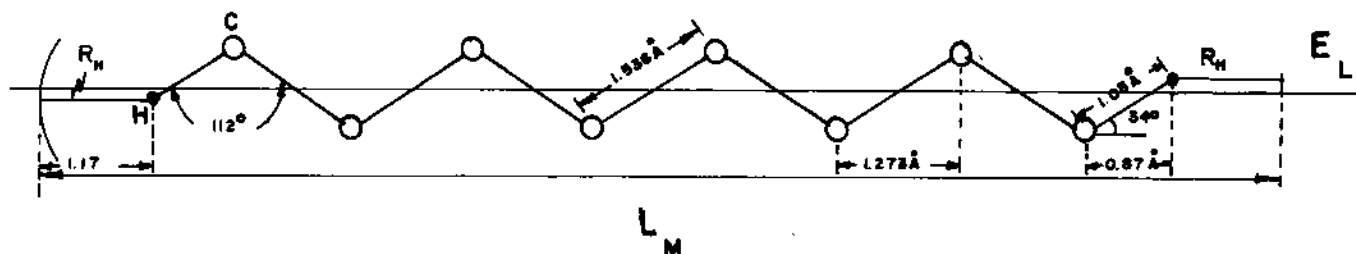


fig. 2 - Comprimento molecular

2. FORMAS ESTRUTURAIS

O estudo de cristais de parafina iniciou-se com Müller, em 1927, e segue até os dias de hoje, na tentativa de se elucidarem as causas do polimorfismo apresentado por essa classe de compostos orgânicos.

As parafinas normais, $n-C_{n+2}H_{2n+2}$, permitem considerações de polimorfismos estruturais que dependem da temperatura e do número de átomos de carbono na cadeia molecular.

Müller [2,3,4] mostrou que, com o aumento da temperatura, algumas parafinas exibem duas formas estruturais diferentes, antecedendo a fusão. A primeira, cristalina, corresponde a tempe

raturas mais baixas, na qual as moléculas não apresentam desordens significativas; a segunda, imediatamente anterior à fusão, conhecida como fase rotatória, na qual as moléculas possuem liberdade de rotação em torno do eixo E_L .

Na fase cristalina, as parafinas apresentam rede de Bravais ortorrômbica para as ímpares e triclínica ou monoclínica para as pares. Na fase rotatória, a rede de Bravais é hexagonal.

Schaerer et al^[5] e Denicolo^[1], com base em dados existentes na literatura, bem como de estudos próprios, copiaram as temperaturas de fusão, bem como as de transição de fases, para diversas cadeias parafínicas. O gráfico da figura 3, tirado da referência 1, mostra as temperaturas de transições versus número de átomos de carbono para $21 \leq n \leq 34$.

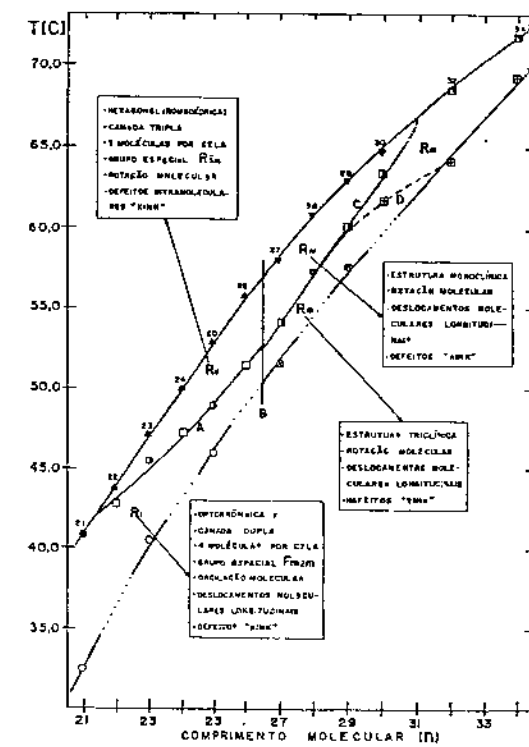
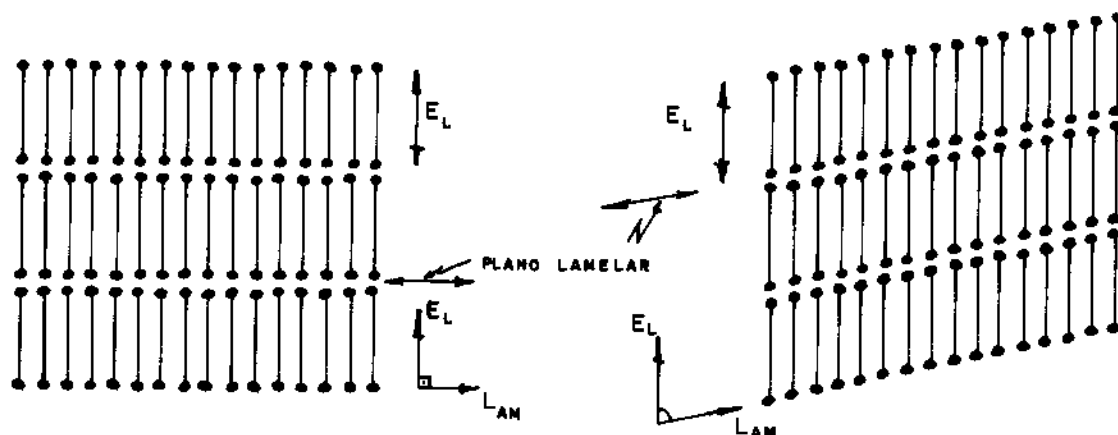


fig. 3 - Diagrama de fase de parafinas

3. EMPACOTAMENTO MOLECULAR

As redes cristalinas, formadas por parafinas, consistem de camadas empilhadas umas sobre as outras, formando lamelas. Nas retangulares, todas as moléculas possuem seus eixos E_L paralelos e de direção normal aos planos lamelares; nas de rede oblíqua, os eixos formam um pequeno ângulo de inclinação com os planos lamelares.



(a) retangular

(b) oblíqua

fig. 4 - Estruturas de camadas

A figura 5 mostra os contatos intercadeias dentro de uma camada (a) e os contatos entre os terminais de cadeias em (b) para um arranjo retangular. Os átomos mostrados em linhas contínuas estão num plano a 1.27\AA acima do plano que contém os átomos em linhas tracejadas.

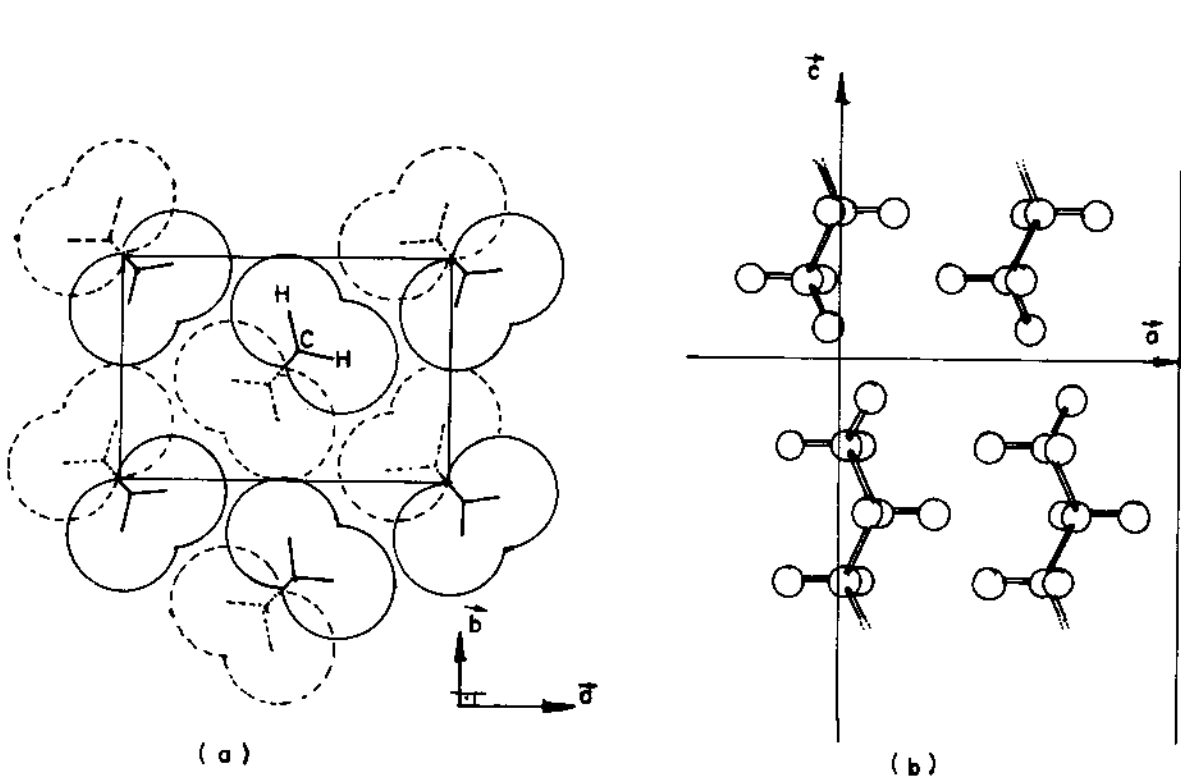


fig. 5 - Contatos intercadeias (a) e terminais (b)

O modo de empacotamento lateral numa camada é especificado por uma subcela a qual constitui uma unidade definida dentro da camada, com parâmetros a_s , b_s e c_s . Os dois primeiros são iguais aos eixos da célula unitária e c_s corresponde ao período de 2.54\AA , ao longo do eixo E_L , igual à distância entre os átomos do grupo C_2H_4 .

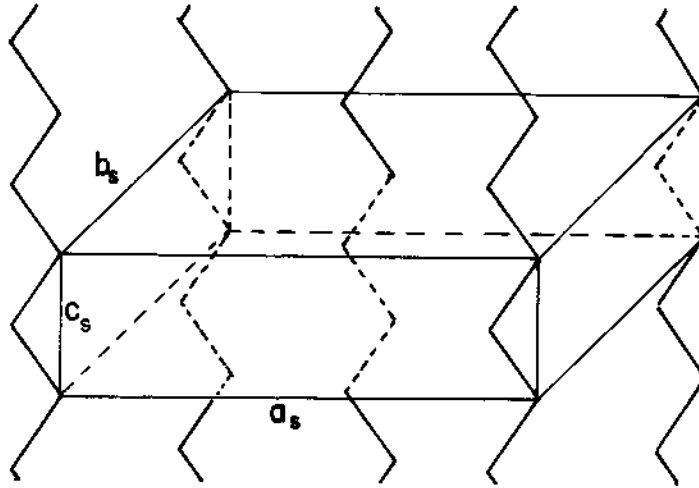
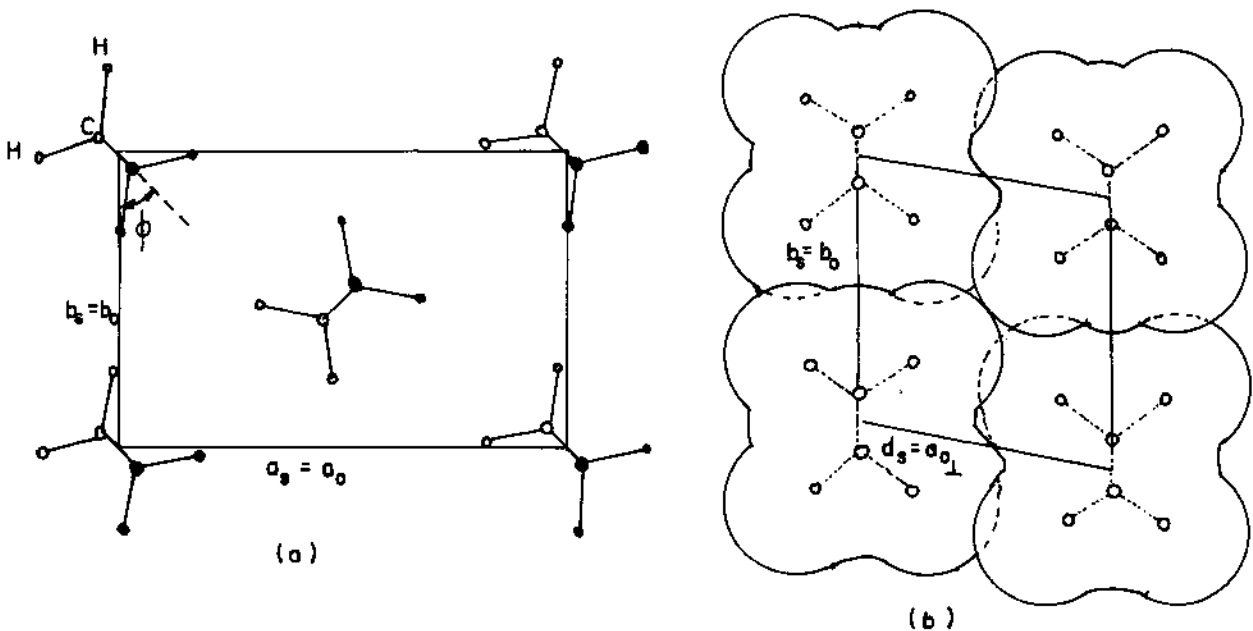


fig. 6 - Vista esquemática de uma subcela

Considerando desprezíveis os efeitos dos grupos terminais, para os empacotamentos laterais dos grupos C_2H_4 nas subcelas, as parafinas podem formar quatro modificações cristalinas [6], a saber: triclinica (T) e monoclinica (M), com camadas oblíquas; ortorrômbica (O) e hexagonal (H), com camadas retangulares.



(a) subcela ortorrômbica

$$a_s = 7.45 \text{ \AA}, b_s = 4.95 \text{ \AA}, c_s = 2.54 \text{ \AA}$$

$$\phi = 41^\circ$$

(b) subcela triclinica

$$a_s = 4.30 \text{ \AA} \quad \alpha = 90^\circ$$

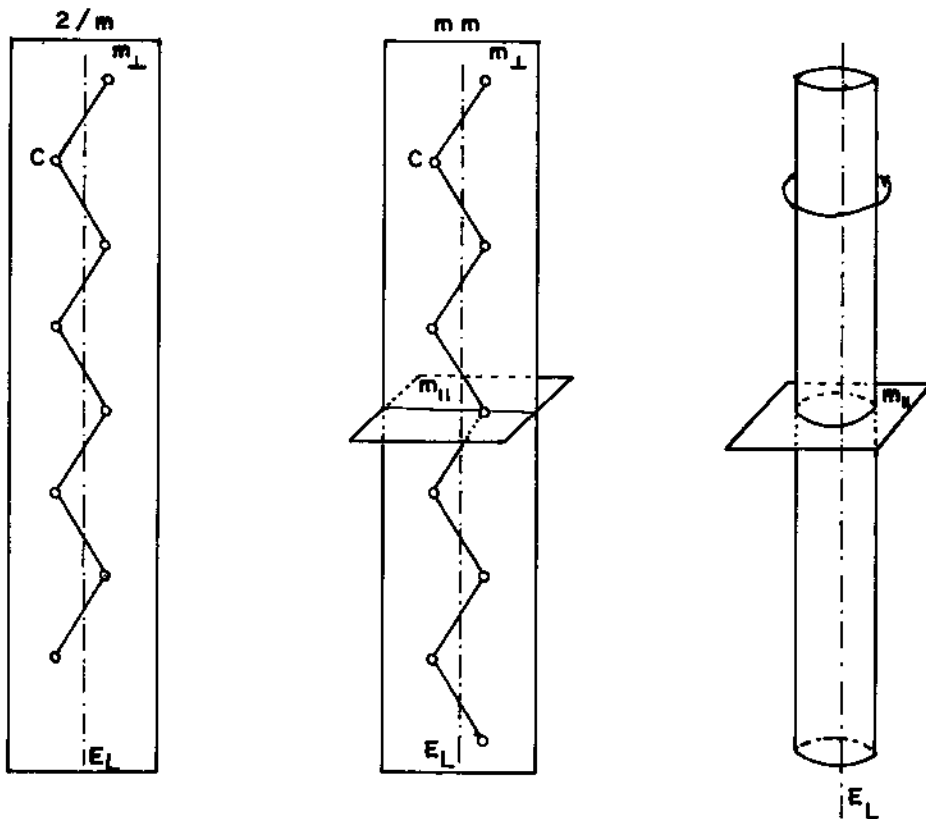
$$b_s = 4.80 \text{ \AA} \quad \beta_0 = 107.5^\circ$$

$$c_s = 2.54 \text{ \AA} \quad \gamma_0 = 107^\circ$$

fig. 7 - Subcelas vistas ao longo do eixo E_L

Conquanto os cristais de parafinas normais são análogos, os membros da série ímpar e os da série par possuem diferenças que resultam na alternância de algumas propriedades. Tal fato reside na dissimilaridade da simetria molecular, uma vez que a simetria inerente às moléculas pares é $2/m$ e a das moléculas ímpares é mm .

Na formação de cristais, as moléculas pares retêm o seu centro de inversão enquanto as ímpares retêm um plano de reflexão, o qual coincide com o plano da camada ($m_{||}$), na figura 8. Isso significa que as camadas das parafinas ímpares somente podem ser retangulares (Ortorrômbricas) e a retenção do centro de inversão, nos cristais de moléculas pares, é compatível com a formação de camadas retangulares e oblíquas (Monoclínicas e Triclínicas).



(a) molécula n =par (b) molécula n =ímpar (c) fase rotatória
fig. 8 - Simetria das moléculas

Na fase rotatória, a rotação axial das moléculas garante aos cristais, quer de moléculas pares ou ímpares, simetria cilíndrica, com a formação de camadas retangulares, produzidas pelo espelho de simetria $m_{||}$, conforme figura 8(c). Essa simetria está presente nas moléculas ímpares e, no caso das pares, a partir de $n = 22$.

O diagrama da figura 9, feito por Mnyukh [6], ilustra as modificações cristalinas das parafinas normais, refletindo as alterações de formas estruturais nas de cadeias pares-ímpares e as transições de fases cristalina-rotatória.

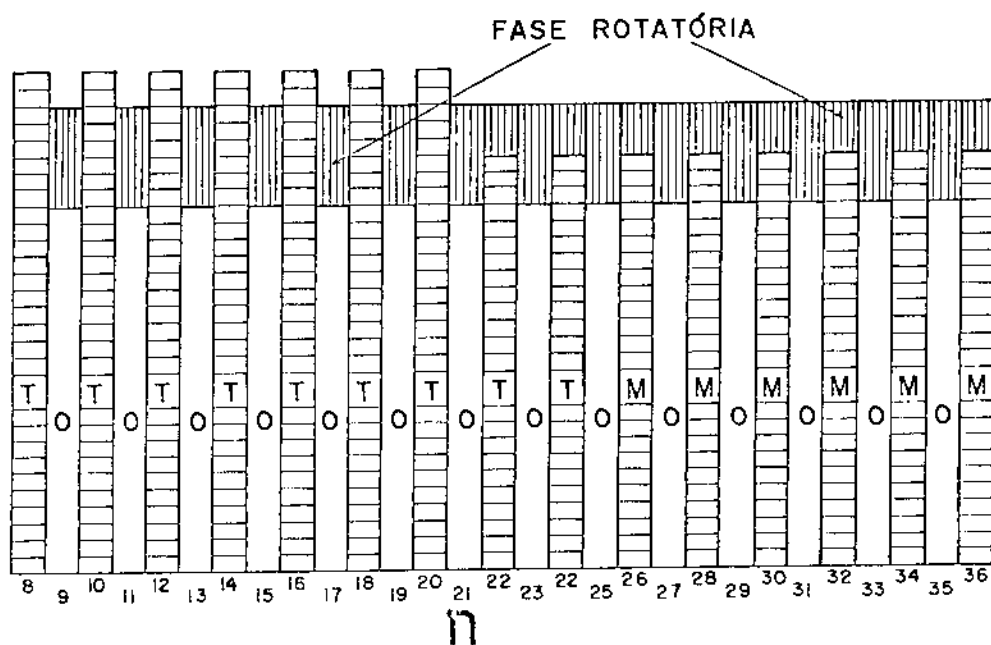


fig. 9 - Diagrama das modificações cristalinas das parafinas

4. DESORDEM MOLECULAR

Muller [7] observou que, com o aumento da temperatura, a razão a/b cresce progressivamente, tendendo ao valor $\sqrt{3}$, característico da forma de simetria hexagonal. Na figura 10, mos-

trando a projeção das moléculas na base da célula unitária, a razão $a/b = \sqrt{3}$ equivale a um valor de 30° para o ângulo ϕ . Todos os membros da série com $n \geq 23$ atingem essa simetria, antes da fusão.

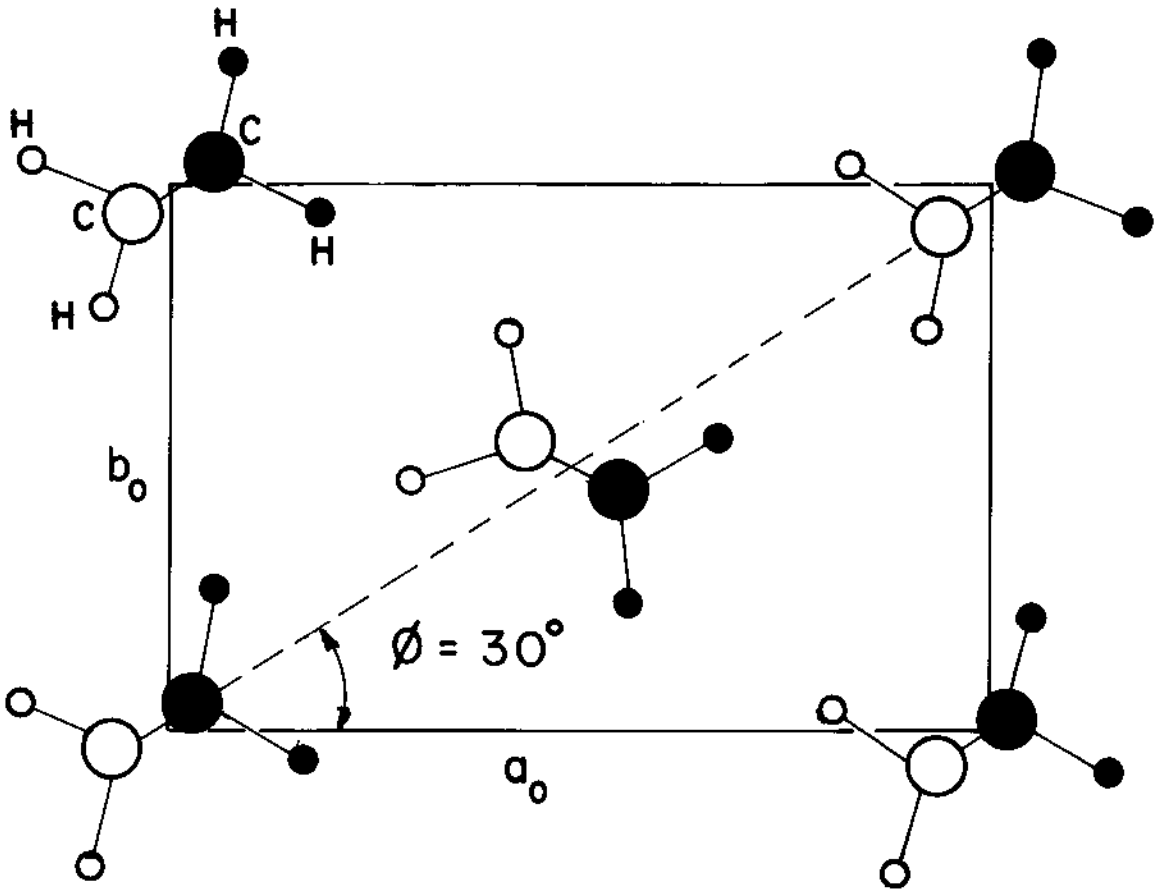


fig. 10 - a razão $a/b = \sqrt{3}$ própria da simetria hexagonal

Segundo o modelo formulado por Muller, na forma de simetria hexagonal, todas as cadeias moleculares estão em rotação em torno de seus eixos, Isto induz a um empacotamento cilíndrico das moléculas, conforme figuras 8(c) e 11.

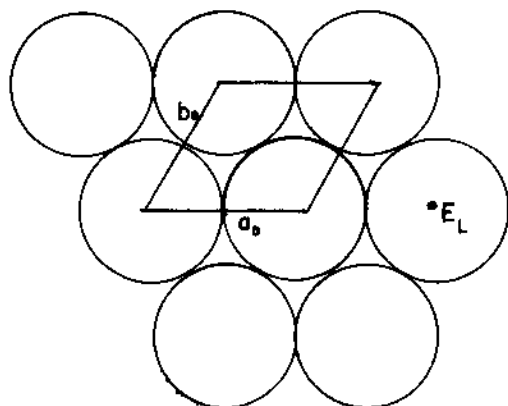


fig. 11 - Subcela no estado cristalino - Rotatório

A baixas temperaturas, foi assumida a hipótese de que poderia haver oscilação rotacional das moléculas e um número crescente delas poderia adquirir energia suficiente para vencer a barreira de potencial, com o aumento de temperatura, causando, assim, a transição progressiva da razão entre os eixos, de modo a se ter $a/b = \sqrt{3}$.

Strobl et al [8], usando a técnica de difração de Raio-X a baixo ângulo, obtiveram informações que mostraram a existência de moléculas em conformação não planas, na fase rotatória, em cristais de parafinas, constituindo-se em "defeitos de estruturas" nas interfaces lamelares, associadas a tipos particulares de movimentos moleculares.

Num cristal perfeito, a superfície lamelar contém todos os grupos terminais e corresponde a um plano da sub-rede. Os defeitos estruturais possíveis, cada um associado a um grupo

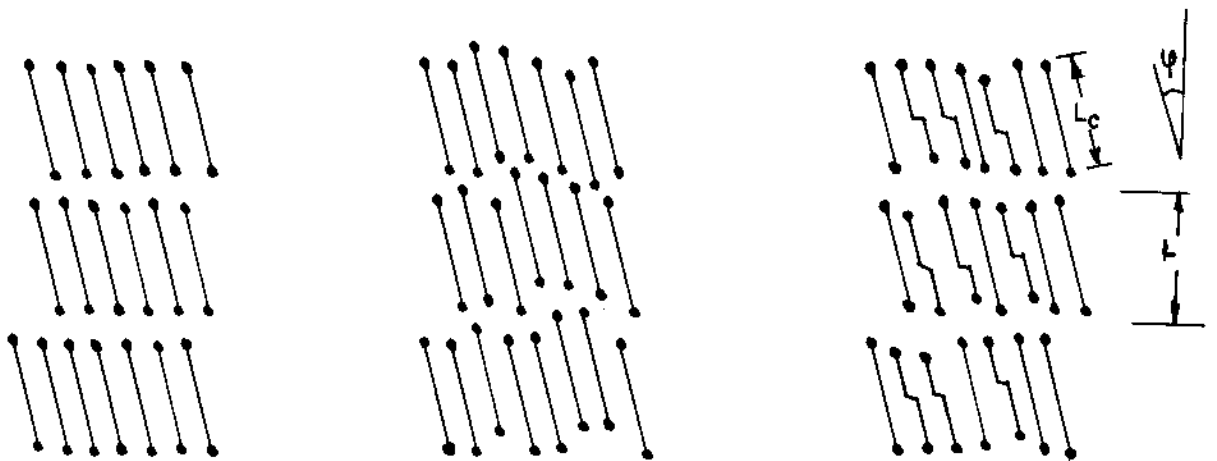
particular de movimento da cadeia, podem ser devidos a:

- (1) desordens orientacionais: resultam de rotações das cadeias em torno do eixo E_L , produzindo defeitos na sub-rede;
- (2) desordens longitudinais: são as produzidas por mudanças das cadeias ao longo de seus eixos, originando os defeitos interfaciais.

A mudança longitudinal resulta da combinação de uma rotação de 180° em torno de E_L , mais um deslocamento, de passo i igual a 1.27\AA , ao longo da direção E_L . Como resultado, a sub-rede permanece inalterada; contudo, o deslocamento do grupo CH_3 produz rugosidades na superfície lamelar e altera a densidade eletrônica na interface.

- (3) defeitos intramoleculares: são aqueles associados a variações conformacionais na própria molécula.

Esses são denominados "defeitos KINK", constituindo-se por interrupção da conformação regular do ziguezague da cadeia.



(a) cristal perfeito

(b) desordem longitudinal em cristais

(c) defeitos intramoleculares

fig. 12 - Cristais parafínicos: (a) perfeito e com defeitos (b) e (c)

5. O FATOR TEMPERATURA

A equação do fator de estrutura

$$F_{hkl} = \sum_r f_r e^{2\pi i (hx_r + ky_r + lz_r)} \quad (4)$$

contém, implicitamente, as hipóteses de que os átomos estão localizados em pontos bem definidos, no espaço, e a de que a energia potencial de interação de cada átomo, com seus vizinhos, é um mínimo. Tais hipóteses são válidas, apenas, à temperatura do zero absoluto, na qual pode-se assumir que a estrutura cristalina é um arranjo periódico de átomos estacionários. Para temperaturas diferentes daquela, devem-se fazer correções apropriadas, que levam em consideração os movimentos térmicos dos átomos.

O efeito do movimento térmico é o de fazer com que os elétrons de cada átomo oscilem, ocupando um volume maior do que o ocupado, quando em repouso. Isso produz uma diminuição acentuada do fator de espalhamento, em função de $\sin \theta / \lambda$.

A correção introduzida por Waller^[9], para o fator atômico de espalhamento, é dada pela equação:

$$f_T = f_0 e^{-B(\sin^2 \theta / \lambda^2)} \quad (5)$$

na qual: θ é o ângulo de Bragg

f_0 é o fator de espalhamento atômico a 0°K.

B é o fator de temperatura. Se $\langle \bar{u}^2 \rangle$ representa o deslocamento médio quadrático de um átomo, o seu fator de temperatura é:

$$B = \frac{8\pi^2}{3} \langle \bar{u}^2 \rangle \quad (6)$$

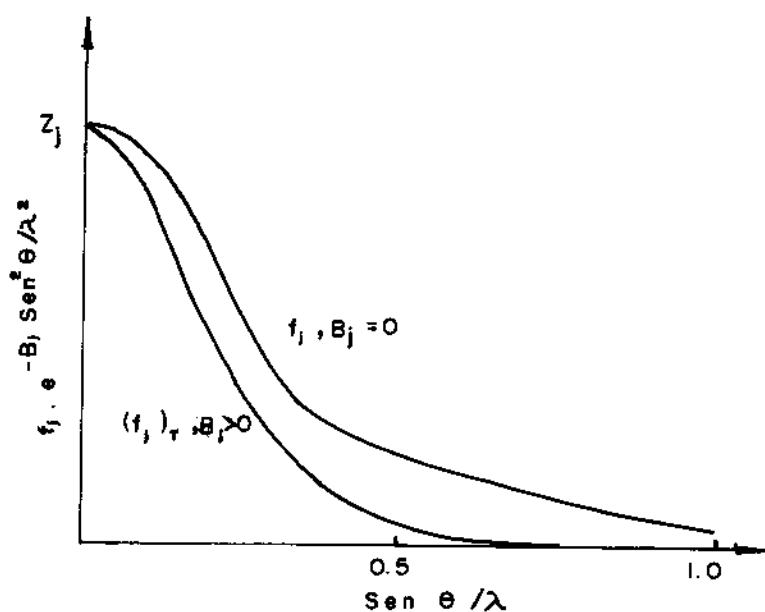


fig. 13 - Efeito da temperatura sobre o fator de espalhamento atômico.

Debye [10], levando em consideração a natureza quântica da vibração atômica nos sólidos, expressou B pela equação:

$$B = \frac{6h^2}{mKT_D} \left[\frac{\psi(x)}{x} + \frac{1}{4} \right], \quad x = \frac{T_D}{T} \quad (7)$$

- na qual:
- K é a constante de Boltzmann
 - h é a constante de Planck
 - T_D é a temperatura de Debye

- T é a temperatura do cristal em $^{\circ}\text{K}$.

- m é a massa do átomo, íon ou molécula, em unidade de massa atômica.

$\psi(x)$ é um fator de quantização, tabulado para um grande intervalo dos valores de T_D/T , o qual não difere muito da unidade, exceto quando $T_D/T < 1$.

A quantidade:

$$B^0 = \frac{6h^2}{4KT_D m} = \frac{2874}{T_D m} \cdot 10^{-16} \quad (8)$$

é a energia do ponto-zero.

Consideremos, agora, o espalhamento de raio-x por planos de uma rede cristalina. As intensidades absolutas de espalhamento dos raios difratados por um cristal podem ser calculadas a partir de sua estrutura, pela fórmula:

$$I_{hkl} = \left[\sum_r f_r \cos 2\pi (hx_r + xy_r + lz_r) \right]^2 + \left[\sum_r f_r \sin 2\pi (hx_r + hy_r + lz_r) \right]^2 \quad (9)$$

Se a estrutura do cristal é conhecida, medindo-se as intensidades das reflexões ($I_{rel. obs.}$), as intensidades absolutas podem ser determinadas, por meio do "fator de escala" K, o qual expressa o fato de que as intensidades estão numa escala arbitrária.

$$I_{abs.} = \frac{I_{rel. obs.}}{K} \quad (10)$$

Uma vez que todo fator de estrutura determinado experimentalmente estará expresso numa escala relativa^[20], deve-se multiplicá-lo por um fator de escala "K" para expressá-lo numa escala absoluta:

$$KF_0(hk\ell) = \sum_j f_j \exp\{2\pi i (hx_j + ky_j + \ell z_j)\} \exp\{-B[(\sin\theta)/\lambda]^2\} \quad (11)$$

nessa equação B é o fator temperatura, com todos os átomos executando idênticas vibrações térmicas isotrópicas.

$$\begin{aligned}
 K^2 |F_o(hk\ell)|^2 &= \left\{ \sum_j f_j \exp(hx_j + ky_j + \ell z_j) \right\} \cdot \\
 &\cdot \left\{ \sum_j f_j \exp\{-2\pi i(hx_j + ky_j + \ell z_j)\} \right\} \exp\{-2B[(\text{sen}\theta)/\lambda]^2\} \\
 K^2 |F_o(hk\ell)|^2 &= \left[\sum_j f_j^2 + \sum_j \sum_{j'} f_j f_{j'} \exp\{2\pi i[h(x_j - x_{j'}) + k(y_j - y_{j'}) + \ell(z_j - z_{j'})]\} \right] \cdot \\
 &\cdot \exp\{-2B[(\text{sen}\theta)/\lambda]^2\} \tag{12}
 \end{aligned}$$

Se tomarmos valores médios de $|F|^2$ em iguais intervalos de $(\text{sen}\theta)/\lambda$, o segundo termo da equação (12), cancelam-se para os vários h, k, ℓ , resultando:

$$K^2 |F_o(hk\ell)|^2 = \sum_j \langle f_i^2 \rangle \exp\{-2B[(\text{sen}\theta)/\lambda]^2\} \tag{13}$$

a qual pode ser escrita:

$$\ln[\sum_j \langle f_j^2 \rangle / \langle |F_o(hk\ell)|^2 \rangle] = \ln(K^2) + 2B[(\text{sen}\theta)/\lambda]^2 \tag{14}$$

Nessa equação, o valor médio de $|F_o|^2$ é calculado para os intervalos de $(\text{sen}\theta/\lambda)$, enquanto que $\sum_j \langle f_j^2 \rangle$ é obtida de fatores de espalhamento atômico para os pontos centrais dos intervalos em $(\text{sen}\theta/\lambda)$.

Do gráfico linear de $\ln[\langle I_{\text{rel. obs.}} \rangle / \langle \sum_i f_i^2 \rangle]$ versus $(\text{sen}^2 \theta/\lambda^2)$, figura 14, obtém-se em $(\text{sen}^2 \theta/\lambda^2) = 0$ o valor do fator de escala "K", e da declividade, o fator temperatura B.

Tal método, embora restrito à hipótese de vibrações isotrópicas, fornece um valor aproximado de B, na direção normal aos

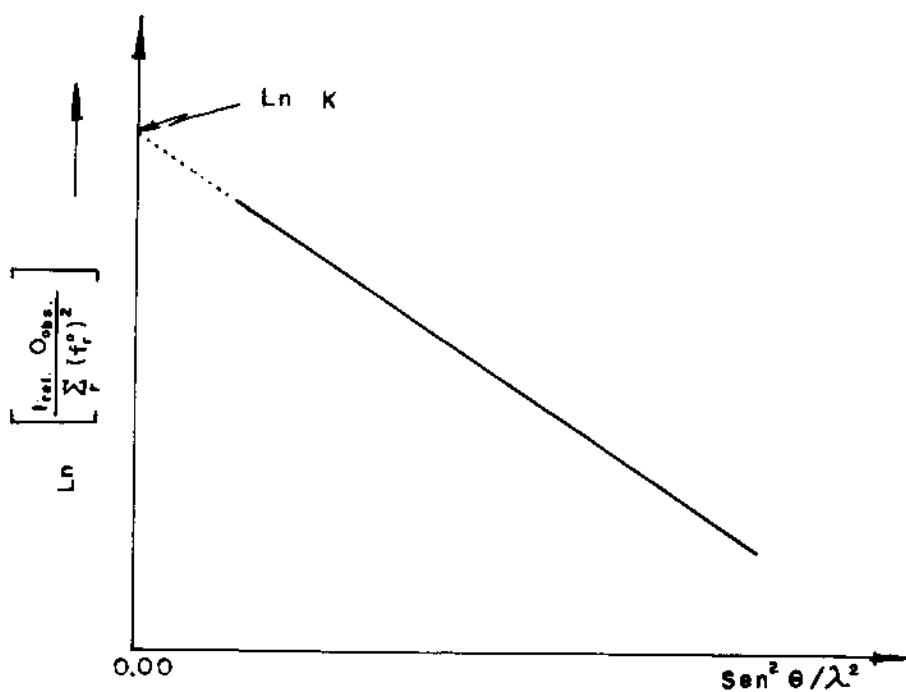


fig. 14 - Gráfico que fornece B e K.

planos de índices de Miller ($00l$), posto que, em se tratando de parafinas, além da vibração térmica das cadeias, depara-se com outros tipos de desordem molecular difíceis de se determinar quantitativamente.

6. OBJETIVOS

O presente trabalho experimental é consagrado ao estudo das fases rotatórias presentes na parafina $C_{23}H_{48}$, sendo que a parte dedicada à $C_{21}H_{44}$ tem finalidade apenas comparativa, uma vez que se pode constatar que é a partir da primeira, que surgem novas fases, não presentes nas parafinas anteriores da série im-

par.

Objetiva-se demarcar o intervalo de temperatura de cada fase, inicialmente por ATD e, posteriormente, por difração de raio-x, levantando-se as descontinuidades nas variações dos parâmetros de rede, nas vizinhanças da temperatura de transição correspondente a cada fase.

A partir de dados experimentais de difração de raio-x, se fará um estudo no intuito de se confirmar e determinar a estrutura de uma nova fase rotatória, anteriormente sugerida por Ungar^[17], presente na $C_{23}H_{48}$ no intervalo de 39,5 a 41,0°C, e também de uma transição fraca conhecida como transição "δ".

Com medições das intensidades integradas de difração das reflexões de índices de Miller (00l) pretende-se determinar valores experimentais do fator de Debye-Waller, para caracterizar a desordem molecular das parafinas.

CAPÍTULO II

INSTRUMENTAÇÃO

7. INTRODUÇÃO

Os dados experimentais necessários à determinação dos parâmetros de rede, de suas variações e do fator temperatura, foram obtidos num Difratômetro e numa Câmara de Espalhamento de Raio-x a Baixo Ângulo.

No Difratômetro, a amostra é colocada numa Câmara de temperatura controlada, projetada e construída de forma a se ter as condições adequadas, de aquecimento e estabilidade, na temperatura durante a experiência.

Na Câmara de Baixo Ângulo, a amostra é colocada num tubo capilar de diâmetro interno igual a 1.0mm, cujas paredes possuem coeficiente de absorção desprezível.

As temperaturas de transições de fases foram determinadas por Análise Térmica Diferencial, feitas num aparelho Perkin-Elmer DSC-2, com a taxa de aquecimento igual a 1.25°C/min.

De posse das temperaturas de transições, foram feitos estudos de difração em Varredura Analógica-Digital, com o objetivo de se ter informações que levantassem as descontinuidades nas variações dos parâmetros de rede, em vizinhanças em torno das

temperaturas de transições, inexistentes na literatura, o que exigiu projeto e montagem de termômetros eletrônicos capazes de aferir e estabilizar a temperatura na amostra, com precisão acurada.

8. DIFRATOMETRIA

8.1- Difratômetro

O equipamento utilizado é um Difratômetro Universal de Raio-X HZG-4 da VEB Freiburger Präzisionsmechanik^[11].

O arranjo básico do Goniômetro HZG-4 opera segundo o princípio de focalização de Bragg-Brentano, o qual baseia-se no fato de que uma amostra policristalina plana é capaz de refletir os raios-X que a atingem sob certos ângulos de divergência, conforme mostra a figura 15.

As fendas de entrada EB, estacionária, e a do detector, DB móvel, situam-se sobre o círculo graduado. A superfície da amostra contém dois eixos de rotação concêntricos, um da amostra e outro do detector.

O feixe primário que atinge a amostra (rede plana de difração), segundo um ângulo de Bragg θ , é difratado no mesmo ângulo θ , e converge num ponto sobre o círculo de focalização, o qual passa por EB, DB e o centro do círculo graduado M. A superfície da amostra funciona como um espelho situado no plano bissetor do ângulo formado pelos feixes de raios-X primário (de incidência) e secundário (difratado).

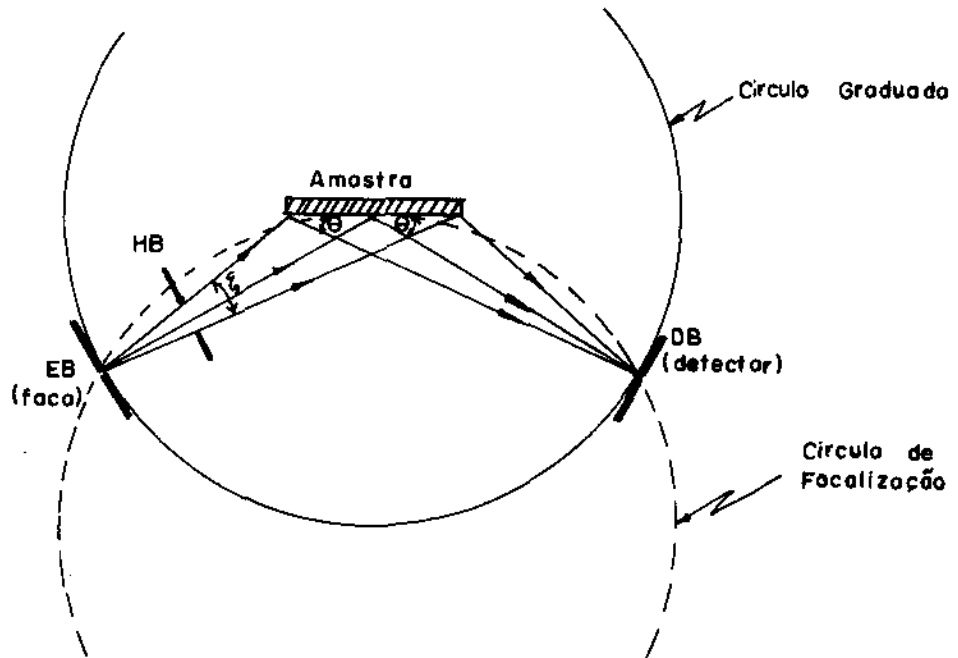


fig. 15 - Princípio de Focalização Bragg-Brentano.

A focalização se produz quando a amostra tem superfície cilíndrica com raio igual ao raio do círculo de focalização, para todas as reflexões nos diagramas de espalhamento, se as velocidades angulares de rotações da amostra (ω) e do detector (2θ) estão na razão constante $\omega:2\theta::1:2$.

O plano da amostra sendo tangencial ao círculo de focalização, à medida que crescem os ângulos da divergência equatorial (ξ) e o de Bragg (θ), as condições de focalização não são rigorosamente obedecidas e, em consequência, cada reflexão é substancialmente alargada.

Num cristal perfeito, as reflexões ocorrem exatamente quando a equação de Bragg $\text{sen}\theta = n\lambda/2d$ é satisfeita. Nesta equa

ção temos:

- θ : ângulo de Bragg
- n : ordem de difração
- λ : comprimento de onda do feixe incidente
- d : espaçamento interplanar no cristal.

O aumento na divergência, horizontal e vertical, é acompanhado por um aumento na intensidade do feixe difratado. Contudo, simultaneamente, ocorre um alongamento das reflexões. Esses fatos implicam num compromisso, em se definir o sistema de colimação, para se ter a resolução requerida nas medidas em cada trabalho experimental.

Quando ocorrem reflexões na região de pequenos ângulos de Bragg, tem-se um espalhamento intenso que pode afetar as intensidades das reflexões, devido à proximidade do feixe direto. De um modo geral, à medida que se melhora a colimação, perde-se intensidade de feixe.

8.2- Medidas de intensidades

A distribuição espacial da intensidade de raio-x espalhada de amostras policristalinas, ou monocristalinas, é varrida seqüencialmente com um detector cintilador.

Independentemente da rotação, se fizerem apenas na amostra, ou no detector, ou em ambos simultaneamente, na razão 1:2, os movimentos e registros dos pulsos disparados no HZG-4 efetuam-se segundo um dos três métodos de medidas:

- método gráfico
- método de integração contínua

- método passo-a-passo.

Todos se caracterizam pelo fato de que um dado intervalo angular, em ω ou em 2θ , cujos valores inicial e final são programados numa secção de controle automático do equipamento é varrido automaticamente. Descreveremos apenas o método de integração contínua, posto que o usaremos nas medidas simultâneas de intensidades e de parâmetros da rede.

No método de integração contínua, o intervalo angular a ser medido é varrido, continuamente, a uma velocidade angular constante, processando-se, simultaneamente, a contagem digital das intensidades dos pulsos, a qual é acumulada durante a varredura. O número de pulsos obtido, quando se atinge o ângulo final ($2\theta_f$), é uma medida da intensidade integrada através do intervalo angular.

Experimentalmente, fazemos uma varredura analógica num amplo intervalo angular, de forma a termos todas as reflexões registradas. Em seguida, isolando cada reflexão, medimos as intensidades integradas correspondentes a intervalos à esquerda (I_E), a intervalo do início ao fim da reflexão (I_r) e a intervalo à direita (I_D), todos de igual amplitude, com um registro analógico simultâneo, para determinarmos o ângulo de reflexão de Bragg. A figura 16 mostra o perfil da reflexão (002) da parafina $n\text{-C}_{21}\text{H}_{44}$, feito num intervalo $\Delta 2\theta = 0.60^\circ$, dividido em três subintervalos: $(\Delta 2\theta)_E = 0.20^\circ$, $(\Delta 2\theta)_r = 0.20^\circ$ e $(\Delta 2\theta)_D = 0.20^\circ$.

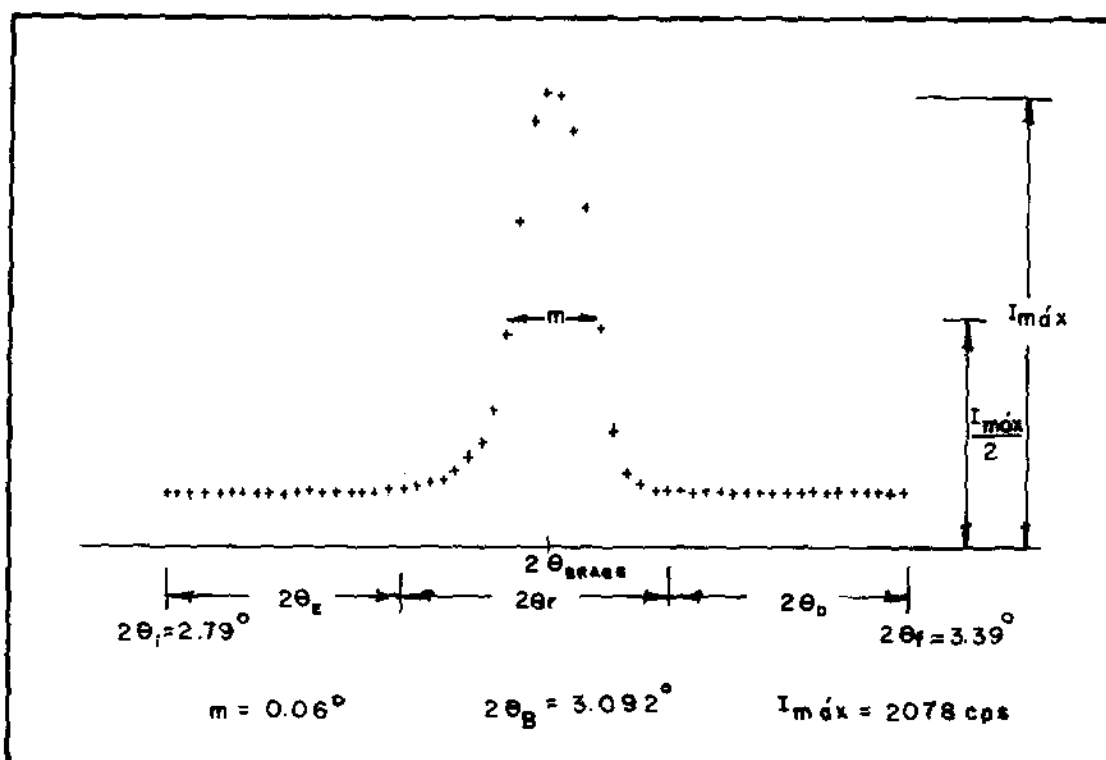


fig. 16 - Perfil da reflexão (002) da $n\text{-C}_{21}\text{H}_{44}$ a 25.0°C .

A intensidade da reflexão, subtraída a correspondente do background é:

$$I_{hkl} = I_p - \left(\frac{I_E + I_D}{2} \right)$$

8.3- Ajuste e Alinhamento

O procedimento de ajuste e alinhamento do difratômetro é necessário para que se tenha uma adequada precisão nas medidas de intensidades, bem como nas dos ângulos de Bragg, evitando-se mudanças na absorção da radiação, garantindo-se uma iluminação simétrica da amostra.

Esses fatores requerem:

- (1) posicionamento vertical da linha focal do tubo, exatamente sobre o círculo graduado, no ponto de entrada do feixe primário no sistema de colimação (fenda EB); isso garante a coincidência da direção de máxima intensidade com a linha de zero do goniômetro;
- (2) acoplamento, na razão $\omega:2\theta::1:2$ dos eixos da amostra e do detector, no ponto correto para a operação normal do Difratorômetro.

No HZG-4 temos duas operações básicas:

- Ajuste mecânico
- Alinhamento radiográfico.

O ajuste mecânico compreende o posicionamento horizontal e vertical correto do tubo de Raio-X e do goniômetro.

No alinhamento radiográfico determinamos:

- (1) Perfil do feixe direto em torno da linha de zero.

Esta operação nos permite checar o ajuste mecânico e estabelecer o grau de acuidade que se pretenda ter do Sistema de Colimação.

Uma medida do feixe direto é feita com a colimação:

Fendas: divergência horizontal: 0.04mm
detector : 0.09mm
divergência vertical : 4.00mm
colimador vertical Soller : 0.5/25
espalhamento parasita : 1.00mm

Intervalos angulares: $2\theta_i = -0.11^\circ$, $2\theta_f = +0.10^\circ$

$2\theta_i = +0.10^\circ$, $2\theta_f = -0.11^\circ$

Passo angular: 0.005° em 2θ

Tempo de contagem: 10s

Durante a operação passo-a-passo, a área em torno do feixe direto (primário) é medida no modo digital. Um gráfico contagem vs. ângulo (2θ) fornece o perfil do feixe, na linha de zero, o que permite determinar:

- (1) posição de pico do feixe primário: $2\theta_{\text{máx}}$;
- (2) simetria de meia altura.

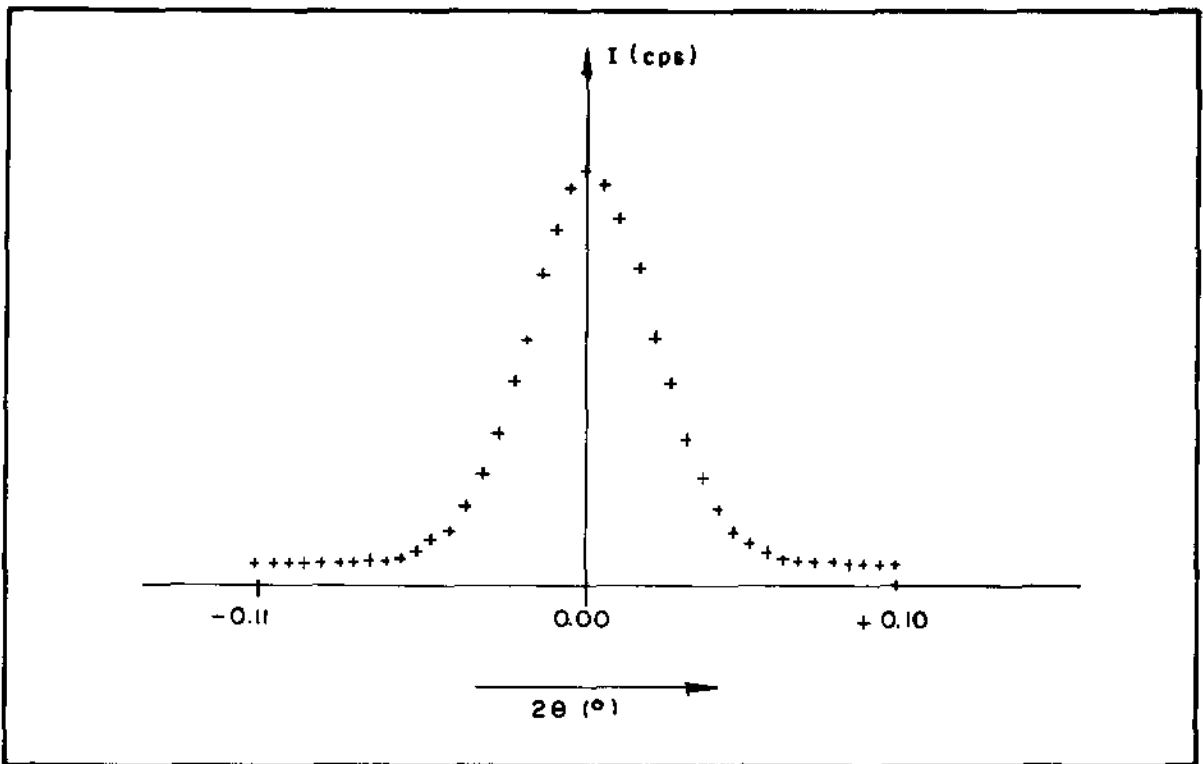


fig. 17 - perfil do feixe direto.

- (2) Perfil de uma reflexão (hkl) da amostra padrão.

No HZG-4 usamos a amostra de silício fornecida pelo

fabricante com as seguintes características:

pureza: 99.99%

granulimetria: $\leq 6\mu\text{m}$

constante da rede de Bravais cúbica do diamante:

$$a = (5.43061 \pm 0.00004) \text{ \AA} \quad a \quad (24 \pm 1) ^\circ\text{C}$$

Sistema de colimação:

Fendas: divergência horizontal: 0.79mm

divergência vertical: 6.00mm

detector : 0.22mm

espalhamento parasita: 1.50mm

colimador vertical Soller: 05/25

Usando radiação $\text{Cu-K}\alpha$, filtro de Ni, a reflexão correspondente ao plano da rede (111) do Si padrão ocorre em $(2\theta)\text{-CuK}\alpha = 28.466^\circ$ e $(2\theta)\text{Cu-K}\alpha_1 = 28.422^\circ$. O perfil dessa reflexão é mostrado na figura 18.

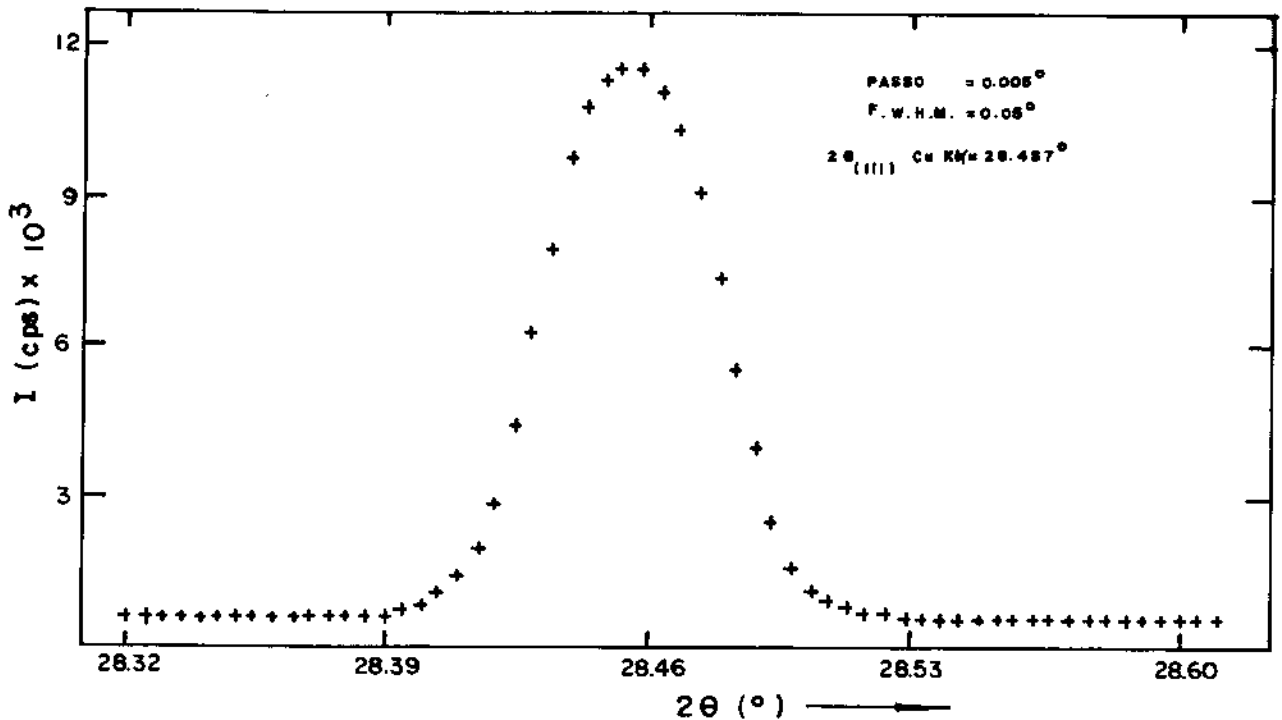


fig. 18 - Perfil da reflexão (111) do silício.

9. MONOCROMADOR

A monocromatização de Raio-X por meio de um monocristal é baseada na equação de Bragg: $n\lambda = 2d \sin\theta$.

Uma escolha apropriada do plano da rede do monocristal garante que apenas determinado comprimento de onda λ é refletido pelo cristal.

Para se ter aumento na intensidade da radiação monocromatizada, usa-se o princípio de focalização de JOHANSSON. O cristal é curvado de modo a ter uma forma cilindro-côncavo, de raio $2r$ (figura 19).

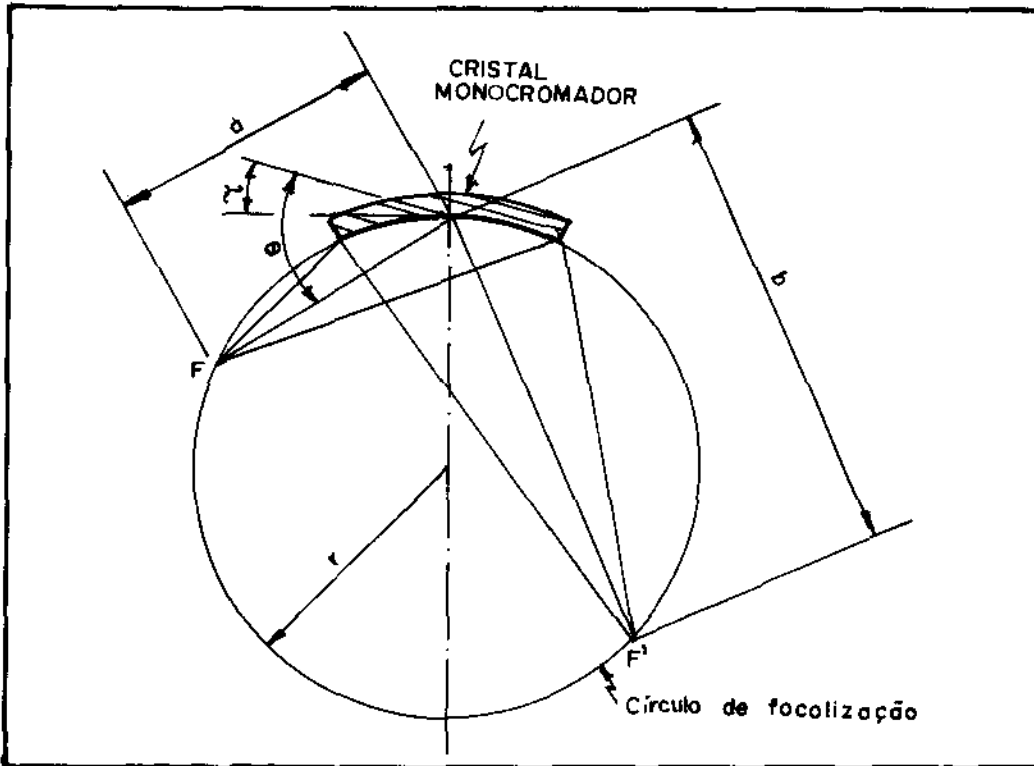


fig. 19 - Princípio de reflexão no monocromador.

Dessa forma, a superfície possui raio r , e o plano refletor da rede, raio $2r$. Quando a fonte F e a superfície do

crystal monocromador estão situados no círculo de focalização, os raios que atingem a superfície do cristal, satisfazendo a lei de Bragg, são focalizados no ponto F'.

Para se ter uma geometria favorável, bem como intensidade refletida aumentada, usa-se uma secção do cristal assimetricamente polida, segundo um ângulo τ .

Pela figura 19 deduz-se, para a distância foco-cristal, no triângulo FCF':

$$a = \overline{FC} = 2p \operatorname{sen}(\theta - \tau).$$

Analogamente, para a distância cristal-foco linha:

$$b = \overline{CF'} = 2p \operatorname{sen}(\theta + \tau).$$

Para o cristal monocromador de Quartz, a família de planos é $(10\bar{1}1)$. Usando-se radiação de cobre, os parâmetros são:

$$\theta = 13.29^\circ$$

$$\tau = 4.16^\circ$$

$$R = 284\text{mm}$$

No difratômetro HZG-4 esses valores fornecem:

$$a = 90\text{mm}$$

$$b = 170\text{mm}$$

A figura 20 mostra a configuração do sistema HZG-4 com o monocromador.

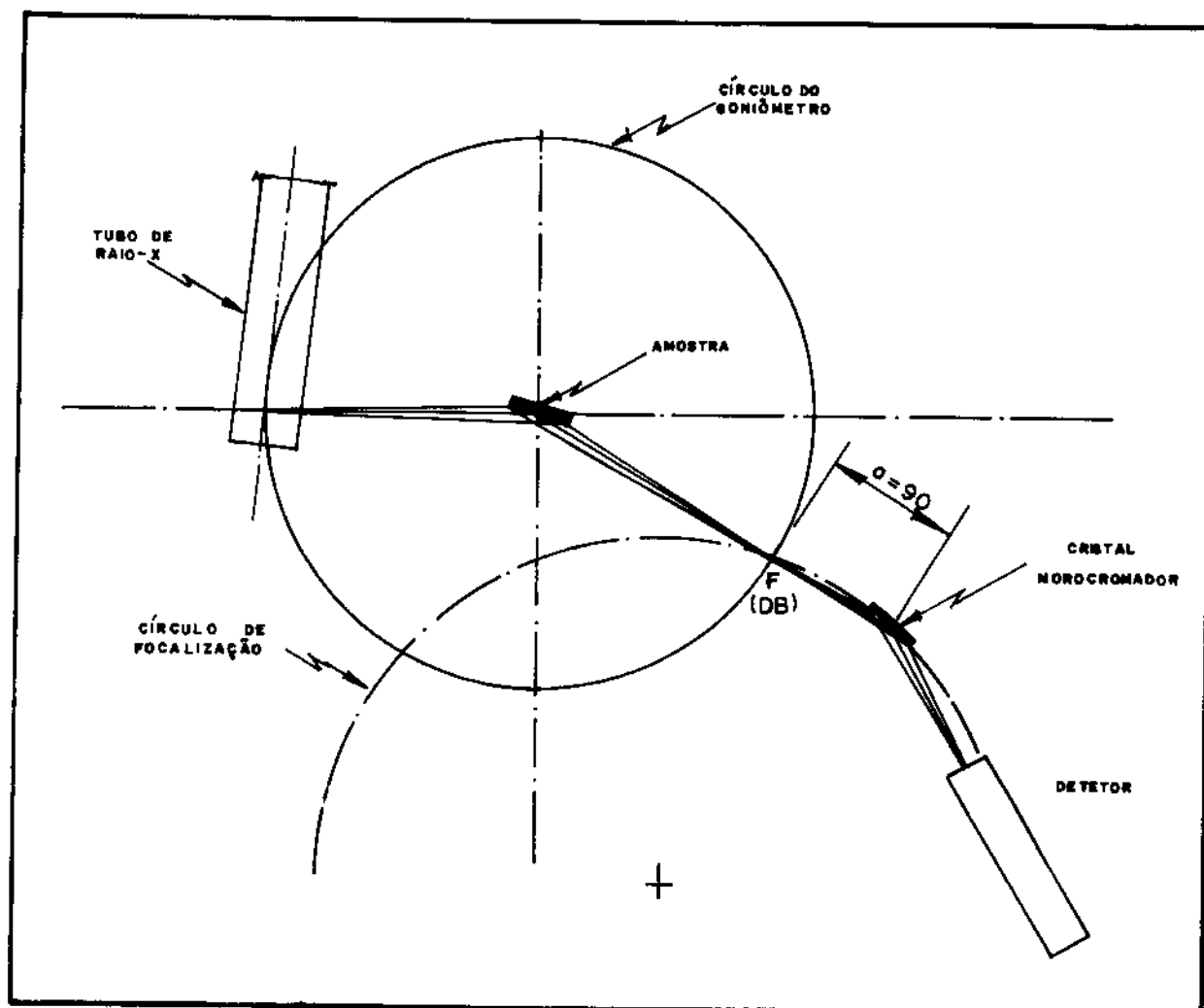


fig. 20 - Configuração do Difratorômetro com monocromador.

Para o ajuste do ângulo de reflexão $\theta_{k\alpha_1-k\alpha_2}$, usamos a amostra de Si padrão, fazendo uma varredura passo-a-passo numa vizinhança do ângulo de Bragg $2\theta_{(422)}$, com as seguintes condições de trabalho:

$$V=40 \text{ kv}, \quad I=35\text{mA}, \quad DE=1.09\text{mm}, \quad VB=8.00\text{mm} \quad DB=0.52\text{mm}.$$

Com um passo angular em $2\theta=0.02^\circ$ e um tempo de contagem igual a 10s, obtivemos o perfil da reflexão (hkl), mostrado na figura 21.

É possível eliminar-se a componente $k\alpha_2$, por meio de um ajuste extremamente fino do nivelamento do bloco que contém o monocristal. Contudo, a perda de intensidade na reflexão

(2 θ) (422) $-k\alpha_1$ é muito acentuada.

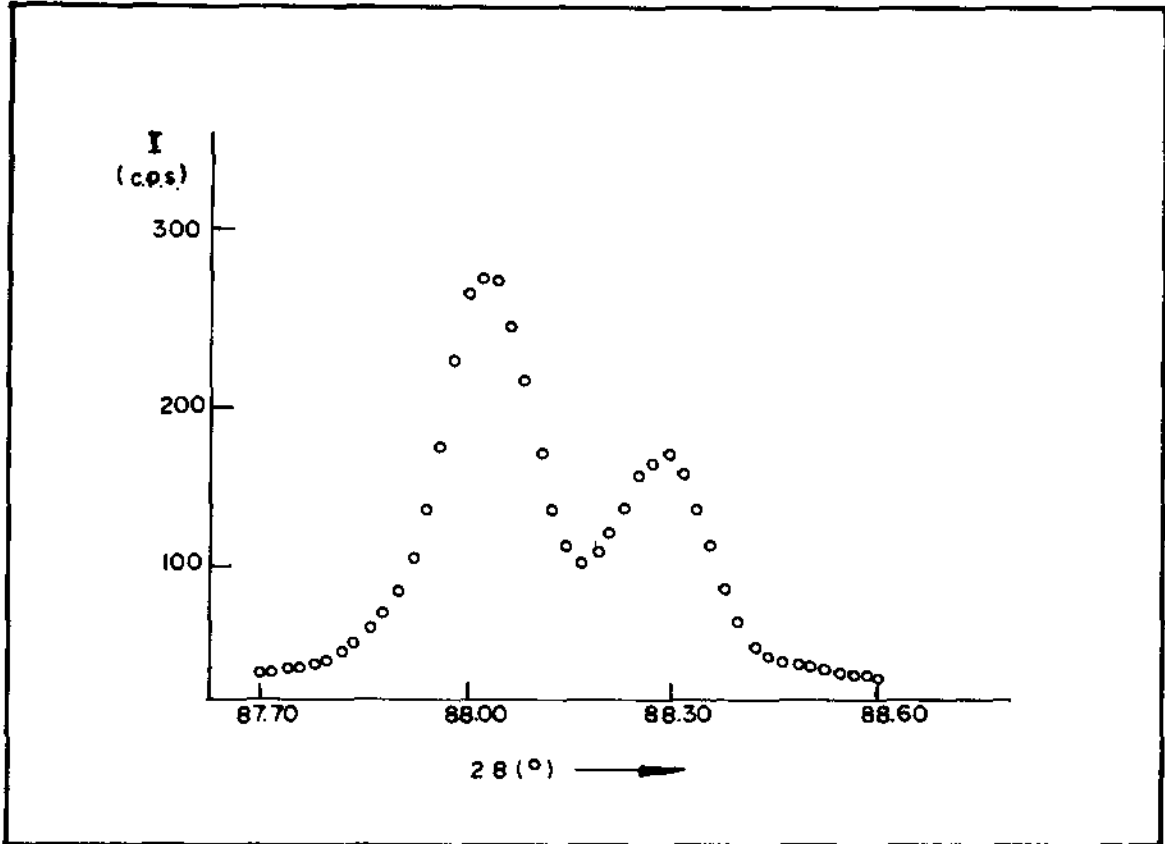


fig. 21 - Reflexão (422) do Silício: $k\alpha_1 - k\alpha_2$.

10. AQUISIÇÃO DE DADOS

No Difratômetro HZG-4/C, a secção de controle, através da qual se estabelece as condições de trabalho e o modo de operação, é constituída por dois módulos elétrico-eletrônicos. O primeiro, cuja vista frontal é mostrada na figura 22, estabelece o modo de operação (analógico ou digital), intervalo angular de varredura ($2\theta_i \rightarrow 2\theta_f$) e velocidade ou passo angular em 2θ .

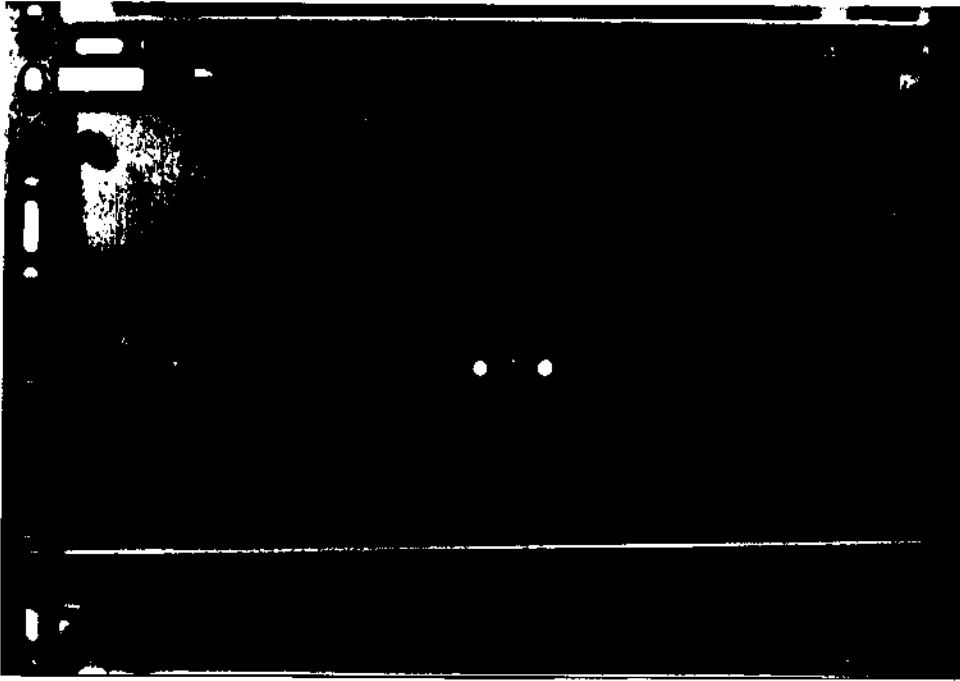


fig. 22 - Fotografia do módulo de comando do goniômetro.

São os seguintes os comandos desse módulo:

SÍMBOLO	FUNÇÃO
○	Fonte principal de voltagem: liga-desliga.
◁	Chave liga-desliga potência do motor de passo.
	Chave de pré-seleção da velocidade angular em 2θ :
	(a) modo analógico (—).
	(b) modo digital (- - -).
◁ ▷	Indica os ângulos estabelecidos em 2θ , de partida ($2\theta_i$) e o de chegada ($2\theta_f$). Determina o intervalo angular de varredura.
◁ ○ ▷	Chave de avanço rápido do goniômetro, nos dois sentidos possíveis de movimento.
▷ ◁	Chave que determina o sentido de movimento do goniômetro durante a varredura de $2\theta_i$ a $2\theta_f$.
----- =====	Chave que estabelece o modo de operação passo-a-passo (- - -) ou analógica (—).
?	No modo analógico, marca 2θ de 0.5 a 0.5° no difratograma, e produz marcas longas em $2\theta_i$ e $2\theta_f$.

O segundo constitui o sistema de detecção e aquisição de dados em Difração de Raio-X, e é constituído pelo módulo mostrado na figura 23.

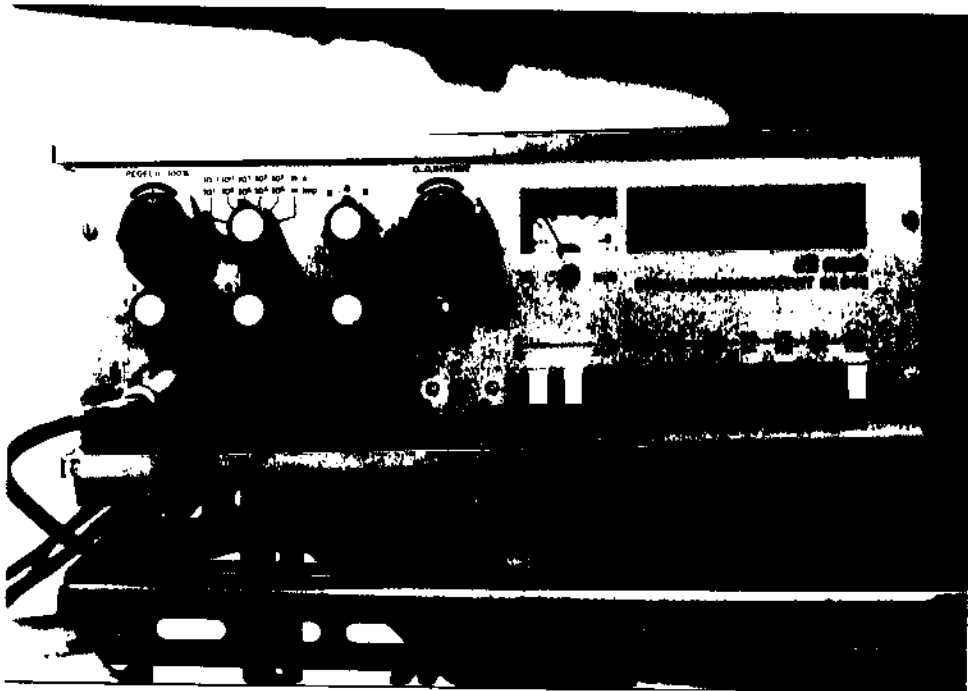


fig. 23 - Fotografia do módulo eletrônico de aquisição de dados.

Nesta figura temos:

CHAVE	FUNÇÃO
(1) Pegelo 100%	Controle de nível: ajusta o nível do <u>Anali</u> sador de Altura de Pulso de 0 a 100%, <u>corres</u> pondendo de 0 a 5v.
(2) Vorwall	Chave pré-seletora: estabelece o tempo para uma dada contagem ou, estabelecida uma <u>conta</u> gem, mede o seu tempo correspondente. Em <u>IDM</u> , a unidade opera como medidor digital de taxa de contagem.

- (3) $\sigma\%$ Seleciona o erro estatístico do medidor linear de taxa de contagem.
- (4) 0...0,5/2kv Controle de alta-tensão: ajusta a voltagem aplicada no detector.
- (5) Kanal BR.1% Ajusta largura do Canal do Analisador de Altura de pulso, na faixa de 0,5 a 50%, correspondendo a faixa de tensão de 0.025 a 2.5v . Abaixo deste, tem-se o socket de entrada do cabo de ligação do detector.
- (6) Verstarkung Chave do Ganho: Seleciona o ganho do amplificador linear.
- (7) Ein /AUS Liga-desliga a tensão no detector.
- (8) HOCHSP Indica a polaridade da tensão aplicada no detector.
- (9) MESSBEREICH Seletor do alcance da contagem linear do medidor (fundo de escala da taxa de contagem).
- (10) LAUTSTÄRKE Controle de Volume: ajusta o volume do môdulo acústico.

No estudo de Difração de Raio-X com um Difratômetro, o sistema completo para a aquisição de dados pode ser esquematizado no diagrama de blocos, mostrado na figura 24.

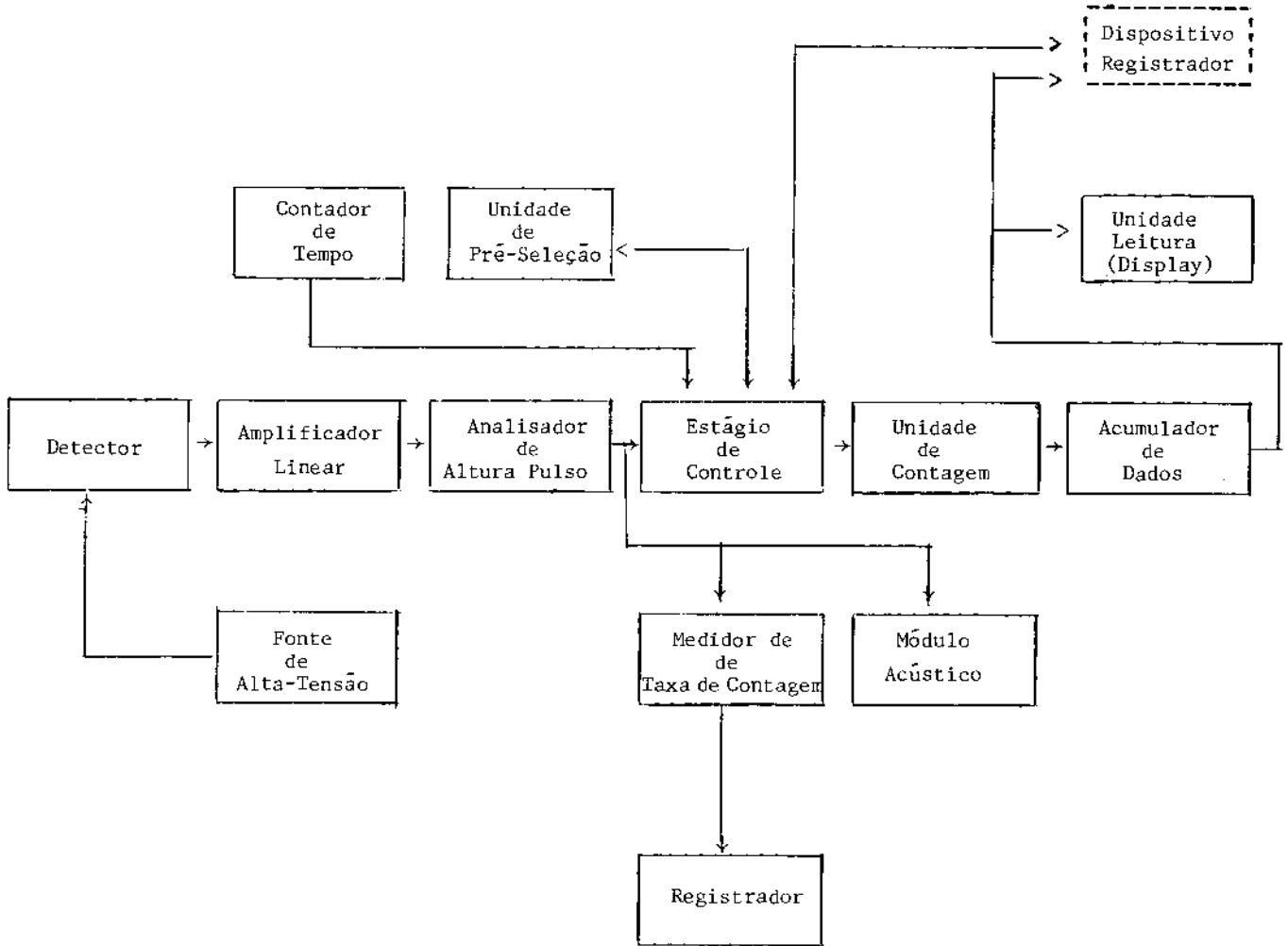


fig. 24 - Diagrama de Bloco do Módulo Aquisição de dados.

O detector de radiação é um contador Proporcional ou Cintilador, ao qual é aplicada a denominada "Tensão de Trabalho do Detector" (U_T), por meio da fonte de alta-tensão ajustável (chave 4).

O amplificador linear (chave 6) amplifica os pulsos e minimiza os sinais espúrios da radiação. Os pulsos saídos do amplificador são injetados num analisador de altura de pulso, e somente são transmitidos os pulsos que excedem um nível pré-estabelecido (chave 1) e não excedam o limite superior da altura do

canal estabelecido (chave 5).

Os pulsos saídos do Analisador são enviados, simultaneamente, a um módulo acústico e a um Medidor de Taxa, com o sinal registrado analogicamente, e/ou a um Estágio de Controle, no modo de operação passo-a-passo (digital) ou digital-analógico.

O analisador de altura de pulso é um dispositivo eletrônico que permite separar pulsos de alturas diferentes, discriminando radiações de energias distintas. Uma janela eletrônica (comando 1) permite a passagem de pulsos correspondentes a tensões cuja altura sejam maiores que o valor pré-fixado $0 < J_0 \leq 5v$. O limite superior (comando 5) bloqueia os pulsos de valores maiores que $J_0 + \Delta J$.

Conjuntamente com um filtro $k\beta$, o discriminador de pulsos (chave 5) permite obter-se um espectro $k\alpha$ extremamente puro, conforme mostra a figura 25.

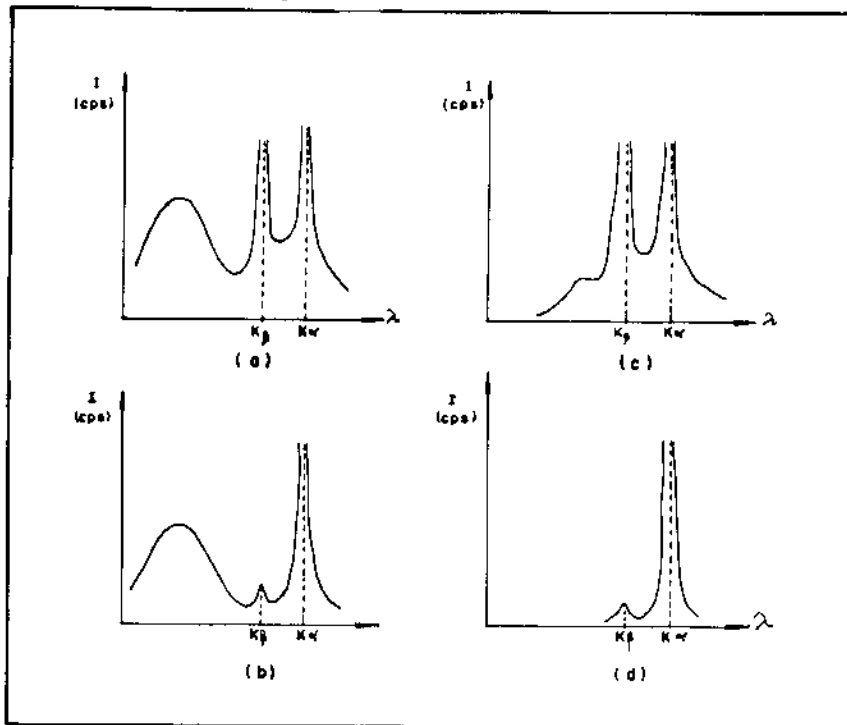


fig. 25

- (a) espectro total
- (b) espectro com filtro
- (c) espectro com discriminador de pulsos
- (d) espectro com filtro e com discriminador

Para termos as condições corretas de trabalho, devemos determinar:

- (1) tensão de trabalho do detector
- (2) nível inferior (J_0) e abertura do canal do Analisador de altura de pulsos (ΔJ).

A tensão de trabalho do Detector é determinada com a amostra de Silício, usando a reflexão (111), $k\alpha_1=28.422$ em 2θ , com os seguintes parâmetros:

CHAVE	COMANDO	VALOR
Ganho	(6)	5.0
Nível	(1)	25%
Largura do Canal	(5)	DIS
Alta-Tensão	(4)	200v
Pré-seleção	(2)	IDM e 10^3 s modo (pps)
Seletor de alcance	(9)	0.2×10^3 pps
σ	(3)	4%

Aumentando a tensão em passos de 100v (chave 4), registra-se a taxa de contagem. A partir da tensão U_E , correspondendo ao primeiro pulso contado, a contagem aumenta até o valor U_1 , permanecendo constante até um valor U_2 ; deste, a taxa de contagem volta a crescer abruptamente, conforme representação na figura 26.

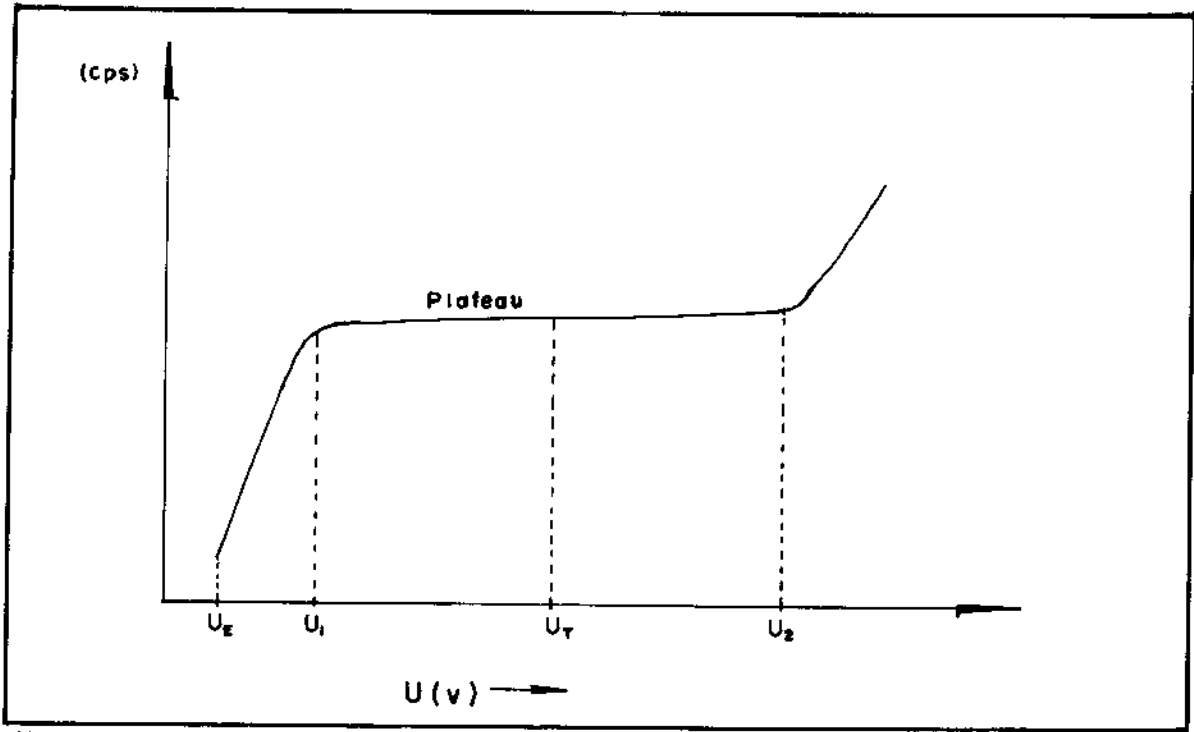


fig. 26 - Curva contagem vs. tensão do detector.

A voltagem de trabalho (U_T) corresponde ao valor médio de U_1 e U_2 . Para o detector proporcional, $U_T=1620v$ e, para o cintilador, $U_T =880v$.

Uma vez determinada a tensão de trabalho, procede-se à determinação do nível J_0 e da abertura ΔJ , do discriminador.

Com 2θ em $k\alpha_1=28.422^\circ$ para a reflexão (111) do silício, determinam-se as contagens em função dos valores crescentes do J_0 , a partir de 3%, com os parâmetros abaixo:

Chave	Comando	Valor
Verstarkong	(6)	50%
Kanal Br	(5)	2
Pegelo 100%	(1)	3% (variável)
σ 1%	(3)	4%
Messbereich	(9)	20×10^3 pps
Vorwahl	(2)	$2 \times 10s$
0...0,5v/2kv	(4)	U_T

Variando J_0 em passos de 1%, registram-se as intensidades das contagens e plota-se "contagem vs. J_0 ", obtendo-se a curva mostrada na figura 27.

Quando se deseja eliminar apenas a radiação branca do espectro, fixamos ΔJ em 50% (comando 5), e tomamos J_0 de forma que o máximo da curva corresponda a $J_0 + \frac{\Delta J}{2}$.

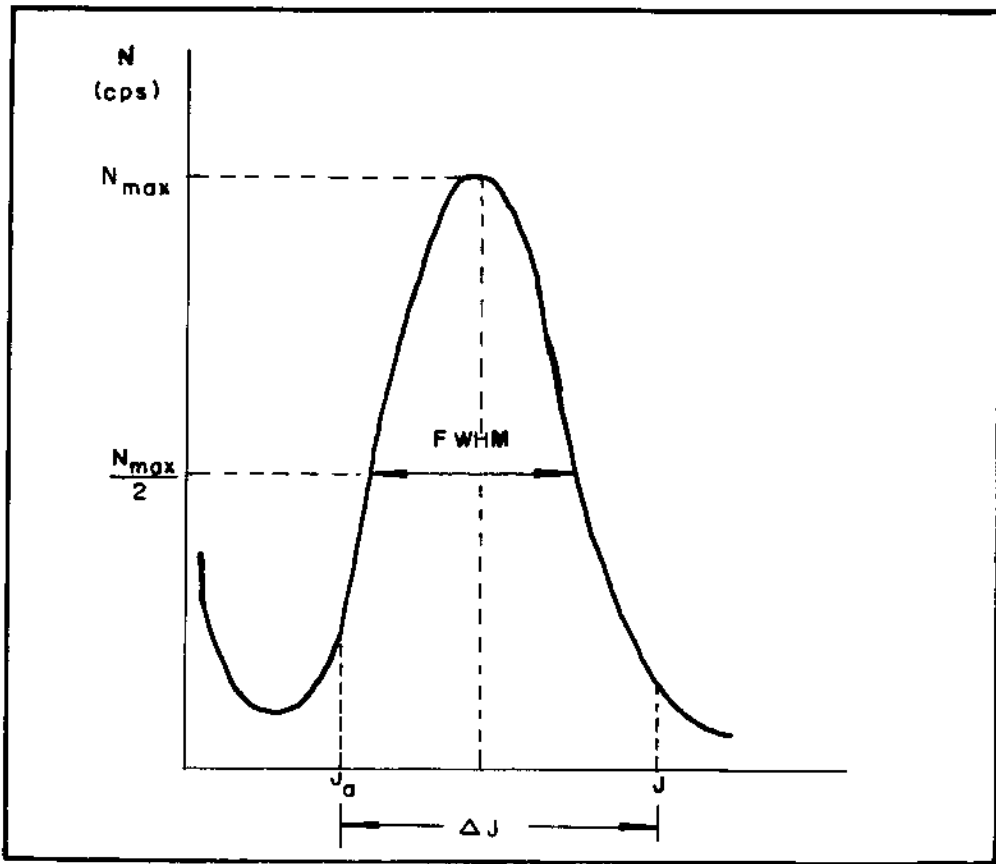


fig. 27 - Contagem vs. janela para um detector.

Para o detector proporcional, encontramos $J_0=100\%$ e $\Delta J=50\%$ e para o cintilador $J_0=250\%$ e $\Delta J=50\%$.

11. CÂMARA DE ESPALHAMENTO DE RAIOS-X A BAIXO ÂNGULO

11.1- Descrição da Câmara de KRATKY

A figura abaixo mostra o desenho com as partes principais da câmara de KRATKY para estudos de espalhamento de raios-X

e o plano de registro é igual a 225mm. (S_1) e (S_2) são as guias do suporte do detector e da fenda do detector, respectivamente.

11.2- Sistema de Colimação

O sistema de colimação na câmara de KRATKY consiste de um bloco (C), com uma fenda de entrada (S), ajustável micrometricamente, num intervalo de abertura de 0 a $300\mu\text{m}$ e de um bloco (B_1) sobre o qual se apóia o bloco (B_2).

De acordo com esse sistema de colimação, um perfil triangular do feixe direto (primário) é obtido, de forma que o espalhamento produzido pela amostra possa, somente, ser registrado na vizinhança de um lado do feixe primário (figs. 29 e 30).

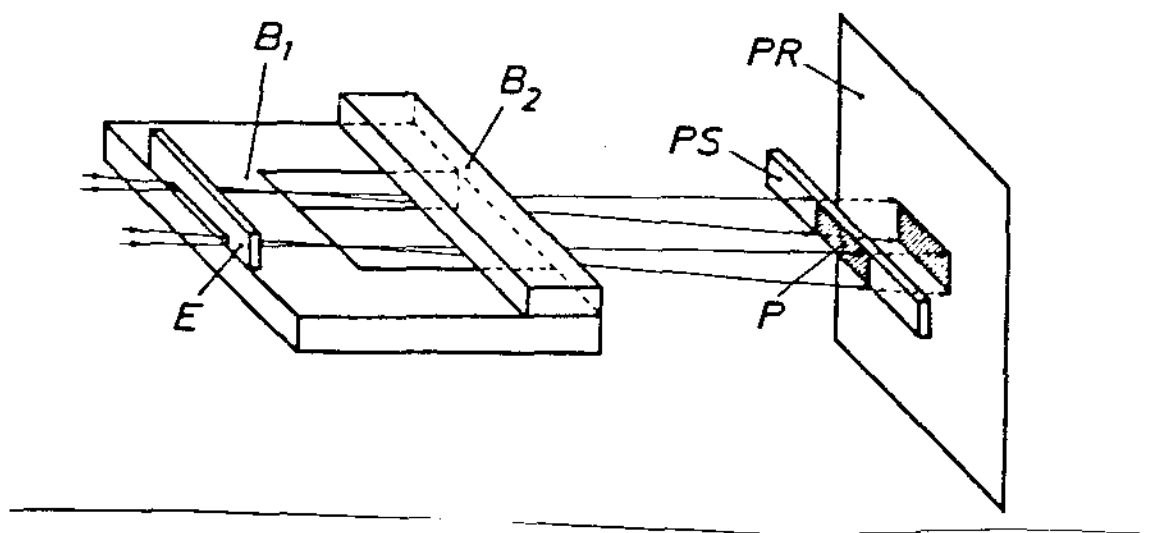


fig. 29 - Bloco de colimação (C).

A figura a seguir mostra uma secção ao longo do eixo

médio maior da câmara de SAXS, e perpendicular ao plano da linha do feixe primário.

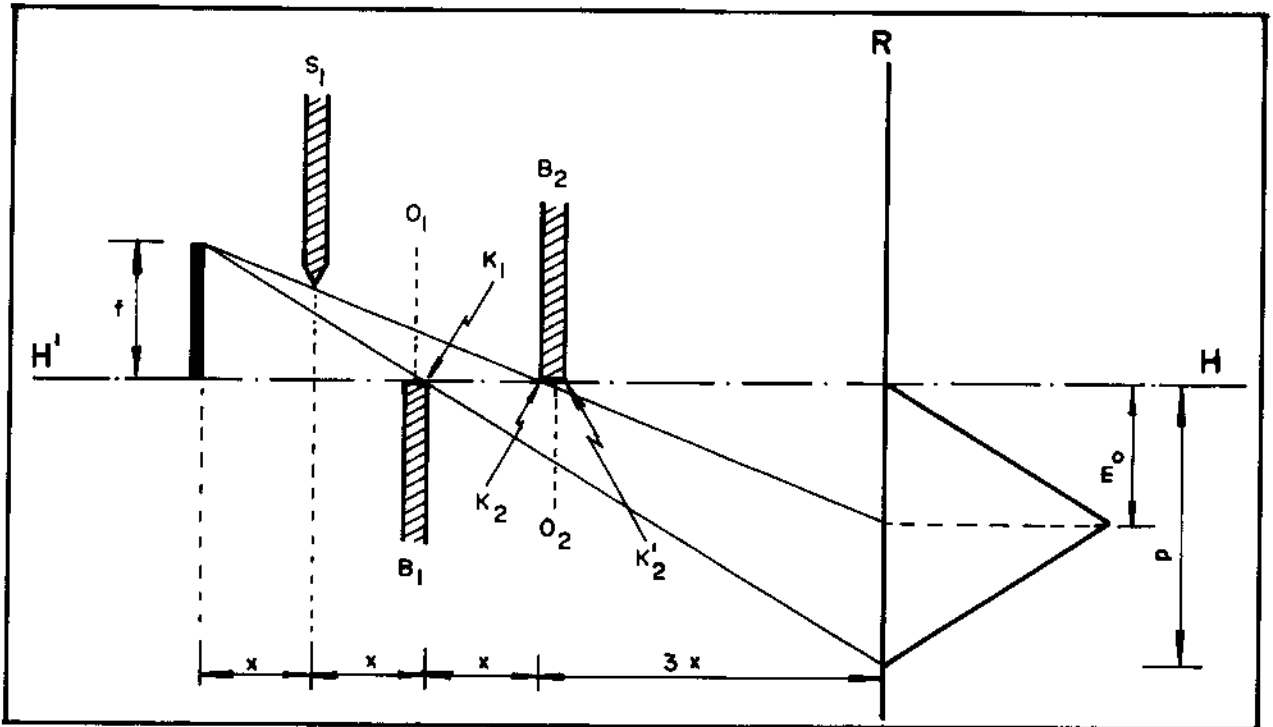


fig. 30 - Perfil do feixe direto (primário). O fator de escala da figura foi exagerado na direção vertical para maior clareza.

S_1 , B_1 e B_2 : são perpendiculares ao plano da folha e constituem a guia do feixe primário.

R: é o plano de registro, no qual o feixe primário tem a forma de um triângulo de base p .

m_0 : é a distância do máximo ao plano $H'H$.

Para se ter colimação, deve haver coincidência exata de O_1 e O_2 em toda a sua extensão.

E: plano vertical passando pelo meio de S , e constitui o plano de entrada.

$H'H$: é a secção principal do feixe, definida por O_1 e O_2 .

Teoricamente, nenhum espalhamento parasita é observa

do acima da secção principal. De fato, as arestas K_1 e K_2 espalham somente dentro da região situada abaixo da secção principal e, até o ponto extremo, ao longo do plano O_2 . Nenhum espalhamento pode originar-se de K'_2 , uma vez que o feixe primário não toca esta aresta vindo de baixo.

A resolução pode ser controlada pela posição da fenda de entrada S . O ângulo mínimo $2\theta_{\min}$, para o qual o espalhamento pode ser registrado é uma medida da resolução do sistema, e obtém-se usando a Lei de Bragg:

$$\lambda = 2D \sin \theta_{\min}.$$

conforme mostrado a seguir.

11.3- Ajuste e alinhamento da câmara

A fenda de entrada (e) é posicionada de forma a ter o valor de $100\mu\text{m}$ ($e=100\mu\text{m}$). Por um movimento de rotação de (PS), introduz-se a tela fluorescente que mostrará o feixe primário. Ajusta-se a câmara por meio de dois movimentos:

(a) movimento lateral em frente à saída do feixe;

(b) movimento vertical em frente à saída do feixe,

até que se obtenha simetria do feixe primário sobre a tela fluorescente.

O próximo passo consiste no ajuste da fenda de entrada, com o objetivo de corrigir a posição zero da fenda de entrada.

Abaixa-se a fenda de entrada, até que todo o feixe mostrado na tela fluorescente desapareça ($e \rightarrow$ zero).

Simultaneamente, varia-se a altura da câmara em fren

te à saída do tubo de Raio-X.

No exato desaparecimento do feixe na tela, o plano de entrada está na posição mais baixa. Em seguida, travam-se os parafusos, que permitem os movimentos vertical e horizontal da câmara, e levanta-se o plano de entrada de, aproximadamente, 80µm.

11.4- Resolução

Segundo Kratky, os dois pontos essenciais para a compreensão do fenômeno de espalhamento de Raios-X a Baixo Ângulo (SAXS) são:

- (1) Os Raios-X são difratados por elétrons. Como consequência, o espalhamento resultante depende do arranjo dos elétrons. Assim sendo, deve existir não-homogeneidade da densidade de elétrons nas dimensões coloidais;
- (2) A difração é um processo controlado por uma lei recíproca: "O ângulo de espalhamento é tanto menor quanto maior for a dimensão do objeto espalhante, comparado ao comprimento de onda da radiação utilizada".

Usando a Lei de Bragg, $\lambda = D_{\text{Bragg}} \times 2 \sin\theta$, e fazendo $\sin\theta = \theta$ para pequenos valores de θ , obtemos:

$$\lambda = D_{\text{Bragg}} \times 2\theta_{\text{min}}$$

θ_{min} é o ângulo de acesso mínimo na câmara e corresponde ao espalhamento da maior dimensão $D_{\text{máx}}$, a qual define a resolução da Câmara de Baixo Ângulo.

Seja "p" a largura do feixe primário, no plano de registro a qual é definida pela fenda de entrada "e", as dimensões

da câmara e a abertura da fenda do detector (Z). A intensidade máxima para um dado ângulo é atingida quando se adota os valores dados pela relação:

$$z = \frac{p}{2}, \quad p=5e$$

A menor distância do centro do feixe primário, no plano de registro, a partir da qual se pode realizar medidas, é (fig.30): $m_{\min} = \frac{p}{2} + \frac{z}{2} = \frac{p}{2} + \frac{p}{4} = \frac{3p}{4}$ sendo $p=5e$, resulta:

$$m_{\min} = \frac{15}{4} e$$

O menor ângulo é:

$$2\theta_{\min} = \frac{m_{\min}}{225} = \frac{15e}{4 \times 225}, \quad "e" \text{ em mm.}$$

Usando Cu- α , fica:

$$1.5418 = D_{\text{Bragg}} \times 2\theta_{\min}$$

$$D_{\text{máx}} = \frac{1.5418 \times 900}{15e} = \frac{92.51}{e}$$

Podemos organizar um quadro para vários valores de "e":

Quadro I - Resolução da Câmara de KRATKY

Fenda de entrada (μm)	20	30	50	60	80	100	150	300
Resolução Ideal (\AA)	4625	3084	1850	1542	1156	925	617	308

No cálculo anterior de $D_{\text{máx}}$ existe, implícita, a hipótese de que a aresta da fenda do detector coincide com a secção principal da câmara H'H (fig. 31).

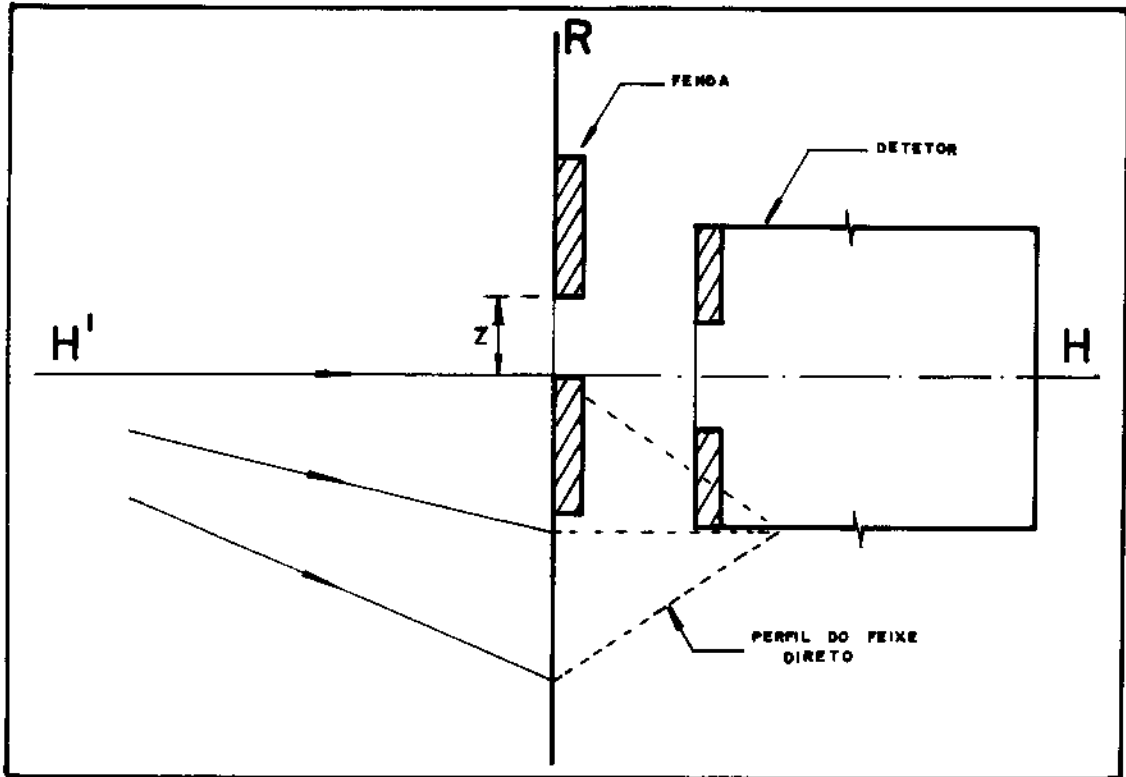


fig. 31 - Coincidência da aresta inferior do detector com secção H'H.

Isso garante a não existência de espalhamento parasita acima de H'H, e registrado no detector. Contudo, devido às imperfeições do sistema de colimação, existe acima de H'H uma pequena região afetada por espalhamento parasita, o que torna $2\theta_{\text{min}}$ um pouco maior que o teórico. Não existem cálculos exatos para se determinar a largura da região parasita, contudo, adota-se o valor de $30\mu\text{m}$, conforme mostra a figura a seguir.

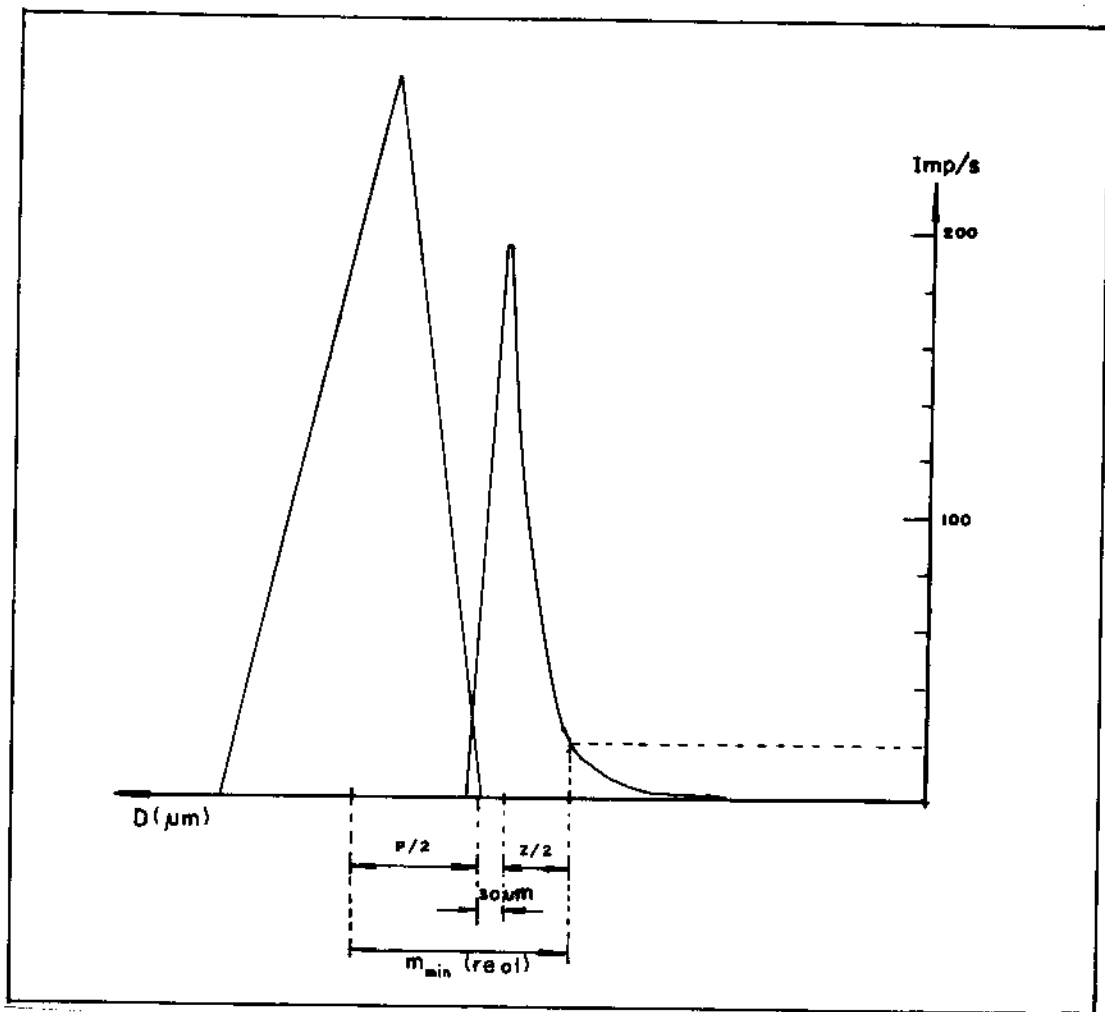


fig. 32 - Perfil do feixe direto com a região de espalhamento parasita acima de H'H.

12. TEMPERATURA: MEDIDA E CONTROLE

As parafinas, apresentando transições de fases em intervalos pequenos de temperatura, têm os seus parâmetros de rede modificados por descontinuidades, na maioria das vezes, de forma acentuada. O levantamento dessas descontinuidades exige aferição e controle precisos da temperatura na amostra, durante as medidas de difração de Raio-X. Os termômetros eletrônicos, usando diodos

de sinal como sensores, se prestam a tal fim, operando uniformemente numa faixa apropriada de temperatura.

O diodo é um componente que apresenta boa sensibilidade a variações de temperatura, e também uma boa linearidade dessa dependência. Sua curva característica corrente vs. voltagem é deslocada a uma taxa uniforme $\frac{dv}{dT} < 0$, quando a corrente de polarização direta for constante.

A dependência da corrente de saturação inversa (I_0), com a temperatura (T) de um diodo, é dada pela equação [12] :

$$I_0 = kT^m e^{-V_{GO}/nV_T} \quad (1)$$

na qual: k, n, m são constantes

V_{GO} = energia da banda proibida/carga de elétron
(em Joule)

V_T = voltagem à temperatura T

Para o diodo de Silício, tem-se [12] :

$$n=2, m=1.5 \text{ e } V_{GO}=1.21\text{v}$$

Tomando a derivada da eq. 1, tem-se:

$$\frac{1}{I_0} \frac{dI_0}{dT} = \frac{d(\ln I_0)}{dT} = \frac{m}{T} + \frac{V_{GO}}{nTV_T} \quad (2)$$

Na temperatura $T=300\text{k}$, $V_T=0.026\text{v}$, para o Silício,

$$\frac{d(\ln I_0)}{dT} = 0.083/^\circ\text{C}.$$

À corrente constante, a corrente (I) no diodo relaciona-se com (V) pela equação:

$$I = I_0 (e^{V/nV_T} - 1). \quad (3)$$

Derivando esta última equação, e desprezando o termo na unidade, visto que ele é desprezível comparado ao termo exponencial, e usando a equação 2, tem-se:

$$\frac{dV}{dT} = \frac{V}{T} - nV_T \left(\frac{1}{I_0} \frac{dI_0}{dT} \right) \quad (4)$$

$$\frac{dV}{dT} = \frac{V}{T} - \frac{(V_{Go} + mnV_T)}{T} \quad (5)$$

Para o Silício, $V=0.700v$ à temperatura $T=300k$, o que resulta:

$$\frac{dV}{dT} = \frac{0.700 - (1.21 + 2 \times 1,5 \times 0.026)}{300}$$

$$\frac{dV}{dT} = -1.96 \frac{mv}{^{\circ}C}$$

Essa é uma variação média para os diodos de Silício, o que faz do diodo um elemento ideal para operar como sensor de temperatura. Em nosso termômetro, o 1N4148 apresentou uma taxa $dV/dT = -1.741 \text{ mV}/^{\circ}C$.

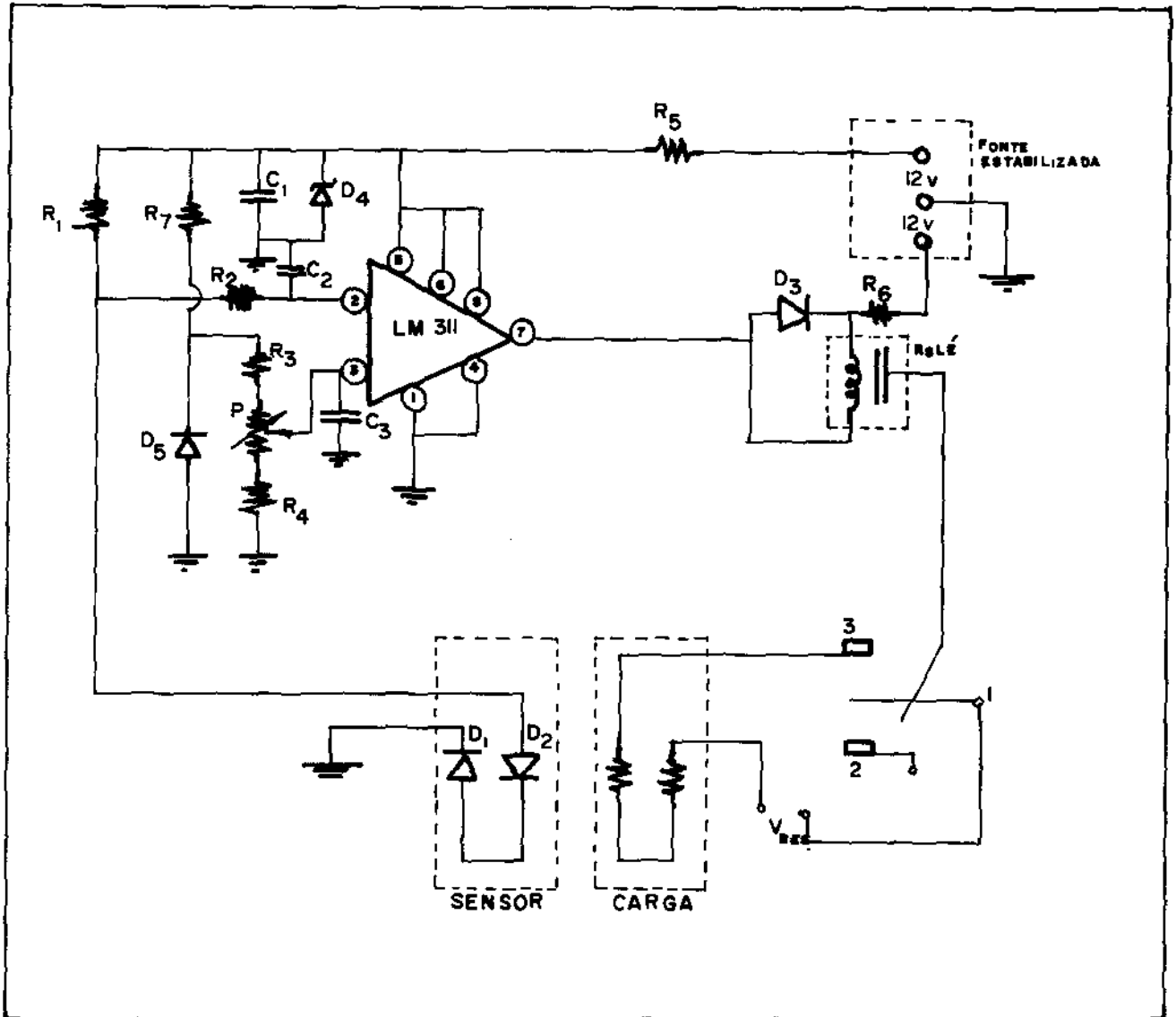


fig. 34 - Circuito do controlador e aferidor de temperatura.

Quando as tensões entre os pinos (2) e (3) do CI forem diferentes da ordem de centésimo de milivolt, o CI dispara o relé que energizará a carga de aquecimento junto à amostra, até que as tensões se igualem, equivalendo igual temperatura estabelecida no potenciômetro (P) e na amostra.

13. CÂMARA TÉRMICA

Para a obtenção dos difratogramas e medidas de intensidades integradas de difração, nas temperaturas de interesse para o presente trabalho, foi projetada e construída uma câmara que, acoplada ao eixo do Goniômetro, permite se estabelecer e estabilizar a temperatura, de maneira precisa e controlada.

Para o estudo do fator Debye-Waller, necessita-se de medidas de intensidades num intervalo de temperatura que vai de aproximadamente -190°C até algumas dezenas de graus positivos. Isso exige o uso de nitrogênio líquido para as baixas temperaturas, o que inclui, no projeto da câmara, a presença de um criostato.

A figura 35 mostra um corte da câmara ao longo de seu eixo maior.

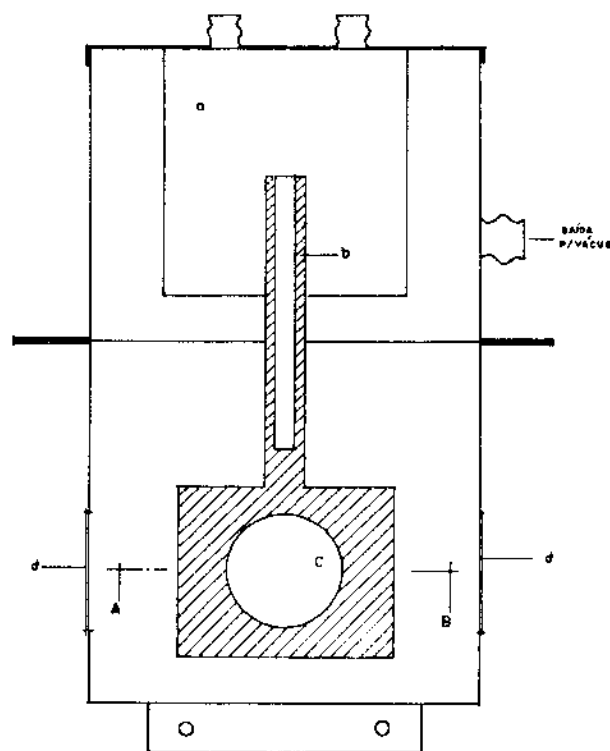


fig. 35 - Corte ao longo do eixo maior da câmara.

O criostato (a) consiste de um recipiente cilíndrico, de paredes em aço inox e espessura ~0.3mm. A haste cilíndrica (b) de cobre, coaxial com o criostato, possui um furo central ao longo de seu eixo, e é aberto na extremidade superior. Sua extremidade inferior, constituída por um bloco cilíndrico, contém o porta-amostra, cuja secção transversal (corte A-B) é mostrada na figura 36.

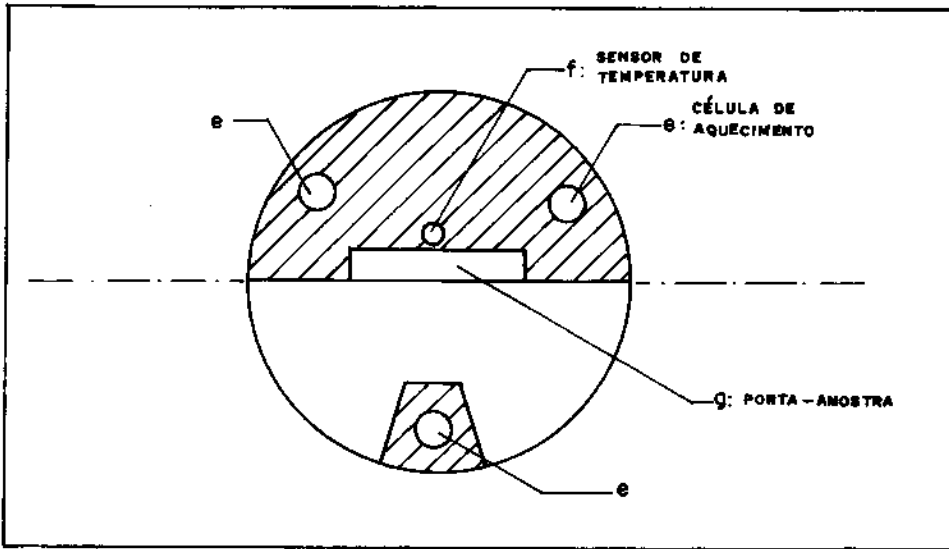


fig. 36 - Corte A-B do suporte do porta-amostra.

Um vácuo da ordem de 10^{-3} Torr minimiza a troca de calor do sistema com o meio exterior e com o bloco de fixação do goniômetro.

As janelas de mylar (d) apresentam uma transparência de aproximadamente 89% para a radiação $\text{CuK}\alpha$.

CAPÍTULO III

ESTUDO DAS PARAFINAS ÍMPARES: $C_{21}H_{44}$ E $C_{23}H_{48}$

14. INTRODUÇÃO

O presente estudo trata apenas das parafinas $C_{21}H_{44}$ e $C_{23}H_{48}$, usando as técnicas de Análise Térmica Diferencial (ATD) e a de Difração de Raio-X (DR-X). O n-heneicosano ($C_{21}H_{44}$) e o n-tricosano ($C_{23}H_{48}$) são examinados detalhadamente por DR-X, conquanto a n-pentacosana ($C_{25}H_{52}$), o n-heptacosano ($C_{27}H_{56}$) e o n-nonacosano ($C_{29}H_{60}$) são examinadas apenas por ATD.

A ATD nos permite delimitar os intervalos de temperatura, nos quais ocorrem as transições de fases, o que simplifica os trabalhos de difratometria, uma vez que, somente nos referidos intervalos, ocorrem descontinuidades importantes nos parâmetros de rede, as quais requerem, para o seu levantamento, varreduras de difração em temperaturas muito próximas.

Com os resultados obtidos, pretende-se determinar a estrutura de cada fase, levantando-se as descontinuidades nos parâmetros de rede, delimitando os intervalos de existência de cada fase.

Das parafinas usadas, as três primeiras são de procedência comercial, e o seu grau de pureza é o fornecido pelo fa

bricante (Fluka), sendo:

$C_{21}H_{44}$	- heneicosano	pureza >99%
$C_{23}H_{48}$	- tricosano	>99%
$C_{25}H_{52}$	- pentacosano	>98%
$C_{27}H_{56}$	- heptacosano	pureza desconhecida
$C_{29}H_{60}$	- nonacosano	idem

15. ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL (ATD)

As curvas de ATD das parafinas com $21 \leq n \leq 29$, n ímpar, foram obtidas com um aparelho Perkin-Elmer DSC-2 a uma taxa de aquecimento igual a 1.25k/min. e amostras de massas iguais a 10mg.

O termograma-ATD para a parafina $C_{21}H_{44}$ mostrou a existência de apenas uma fase rotatória entre a transição cristalina (C) e a fusão, que se denomina "fase rotatória I" (R_I), confirmando os resultados obtidos por Denicolo^[1] e Ungar^[17].

A partir da $C_{23}H_{48}$, para n crescente, os diagramas de ATD tornam-se mais complexos, indicando a presença de um número maior de transições de fases.

A temperaturas inferiores à transição, que na $C_{21}H_{44}$ é (C) \rightarrow (R_I), surge uma transição fraca^[13], conhecida como transição (δ) na $C_{23}H_{48}$ e $C_{25}H_{52}$, mas presente também na $C_{27}H_{56}$ e $C_{29}H_{60}$.

Na figura 37 está o termograma da $C_{23}H_{48}$, no qual indicamos as modificações A, B, C e E. As transições ocorrem em $t_A = t_\delta = 34.2^\circ C$, $t_B = 39.6^\circ C$, $t_C = 41.1^\circ C$, $t_D = 44.4^\circ C$ e $t_E = 46.5^\circ C$.

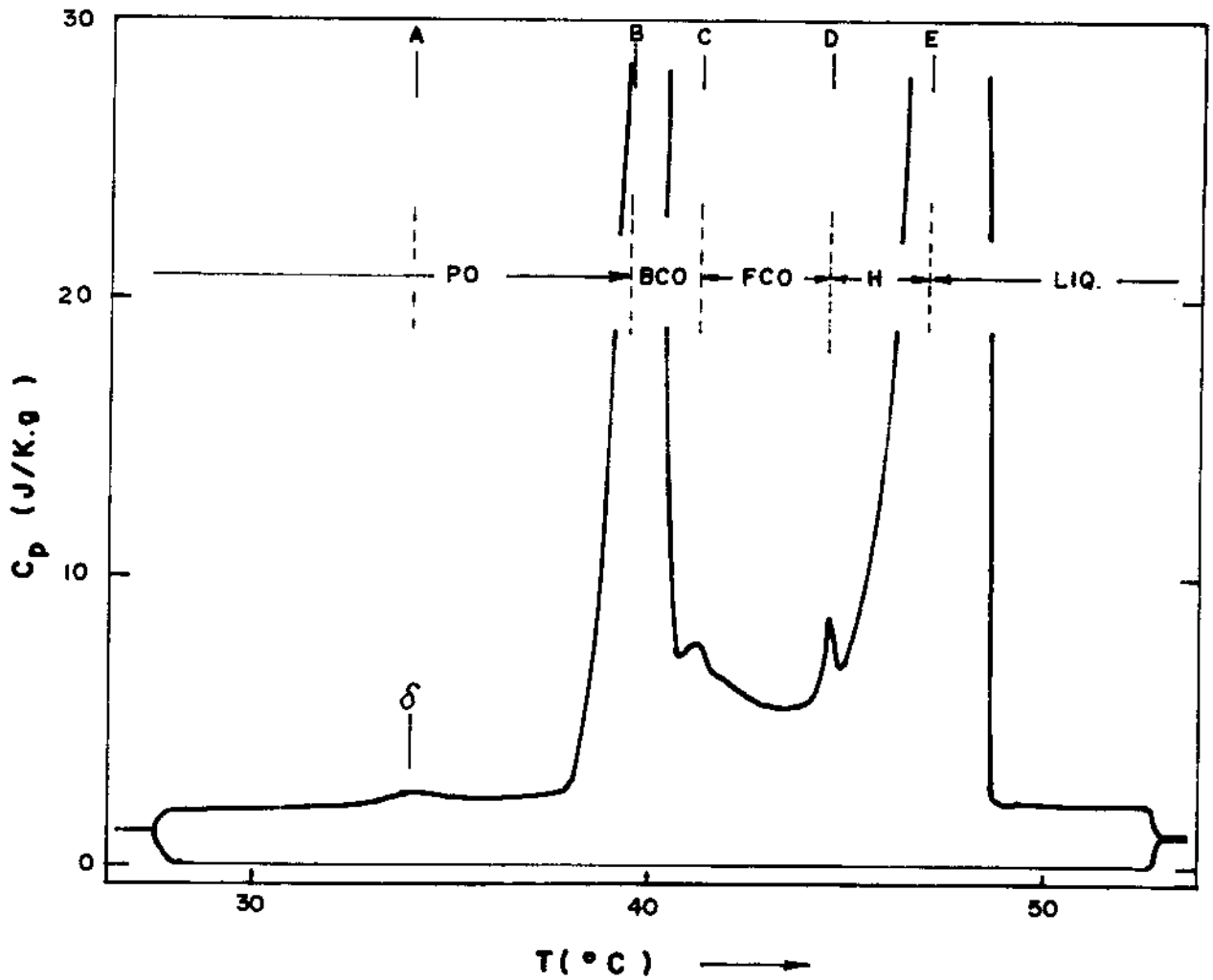


fig. 37- Termograma DSC da $C_{23}H_{48}$ mostrando as transições A,B,C,D e E.

A transição (δ) torna-se mais proeminente na $C_{29}H_{60}$, como é mostrado na figura 38.

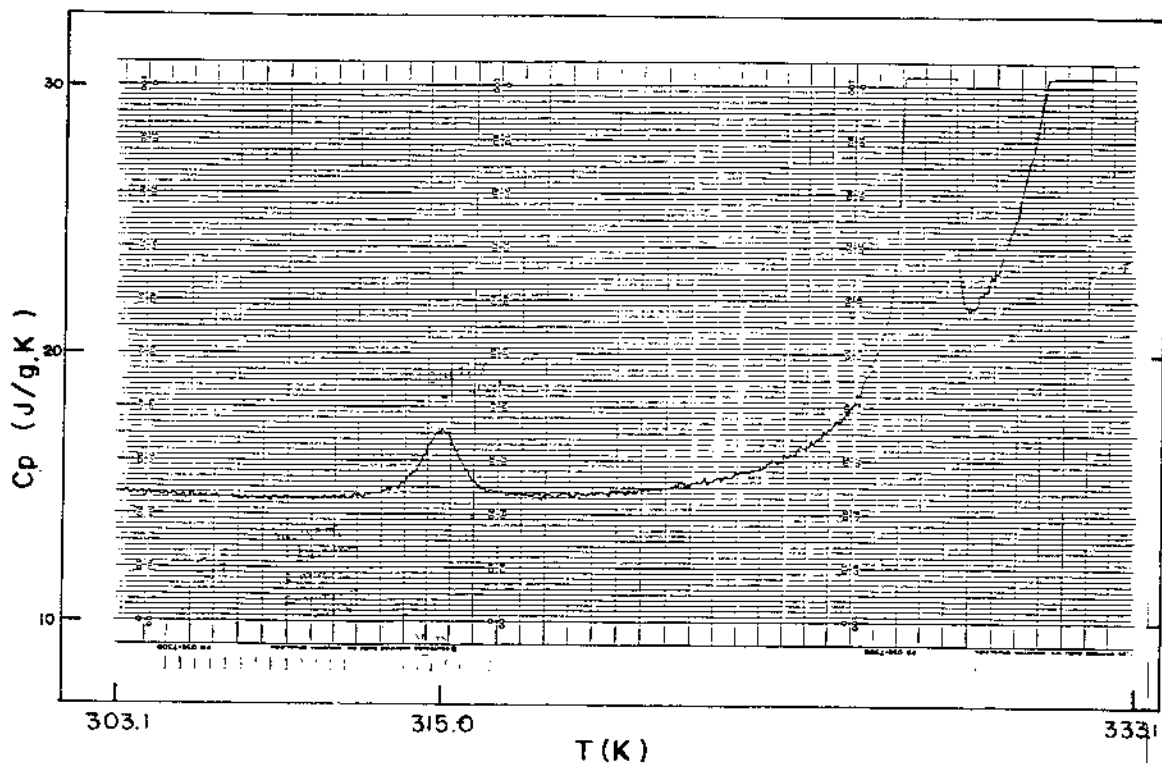


fig. 38- Termograma ATD da $C_{29}H_{60}$, mostrando a transição (δ) mais intensa que nas parafinas da série ímpar com $n < 29$.

No quadro I reunimos as temperaturas de transi o de fase medidas, e as existentes na literatura, correspondentes a parafinas C_nH_{2n+2} com n ímpar.

QUADRO I - TEMPERATURAS DE TRANSIÇÃO DE FASE (°C)

PARAFINA	$T_{\delta} = T_A$		T_B		T_C		T_D		T_E	
	Exp.	lit.	Exp.	lit.	Exp.	lit.	Exp.	lit.	Exp.	lit.
$C_{21}H_{44}$			32,6	32,6	NO		NO		40.0	40.3
$C_{23}H_{48}$	34.2	34.0	39.6	40.6	41.1*		44.7	45.5	46.5	47.6
$C_{25}H_{52}$	38.7	38.5	46.1	47.1	NO		48.9	49.0	52.8	53.6
$C_{27}H_{56}$	40.5		52.6		NO		53.5	53.9	58.2	58.4
$C_{29}H_{60}$	41.9		51.8		NO		59.8	59.9	61.7	63.0
C_{33}			54.5		65.5		68.0		71.8	

NO : temperatura de transição não observada

T_C : marcada com asterisco somente observada na $C_{23}H_{48}$

$T_A \rightarrow T_B$: domínio da fase cristalina

$T_B \rightarrow T_D$: domínio da fase rotatória I

$T_D \rightarrow T_E$: domínio da fase rotatória II

T_E : temperatura de fusão

As temperaturas de transição são as das referências (1), (5) e (14).

O gráfico da figura 39 mostra as temperaturas de transições versus o número de átomos de carbono da cadeia parafínica, constantes no quadro I.

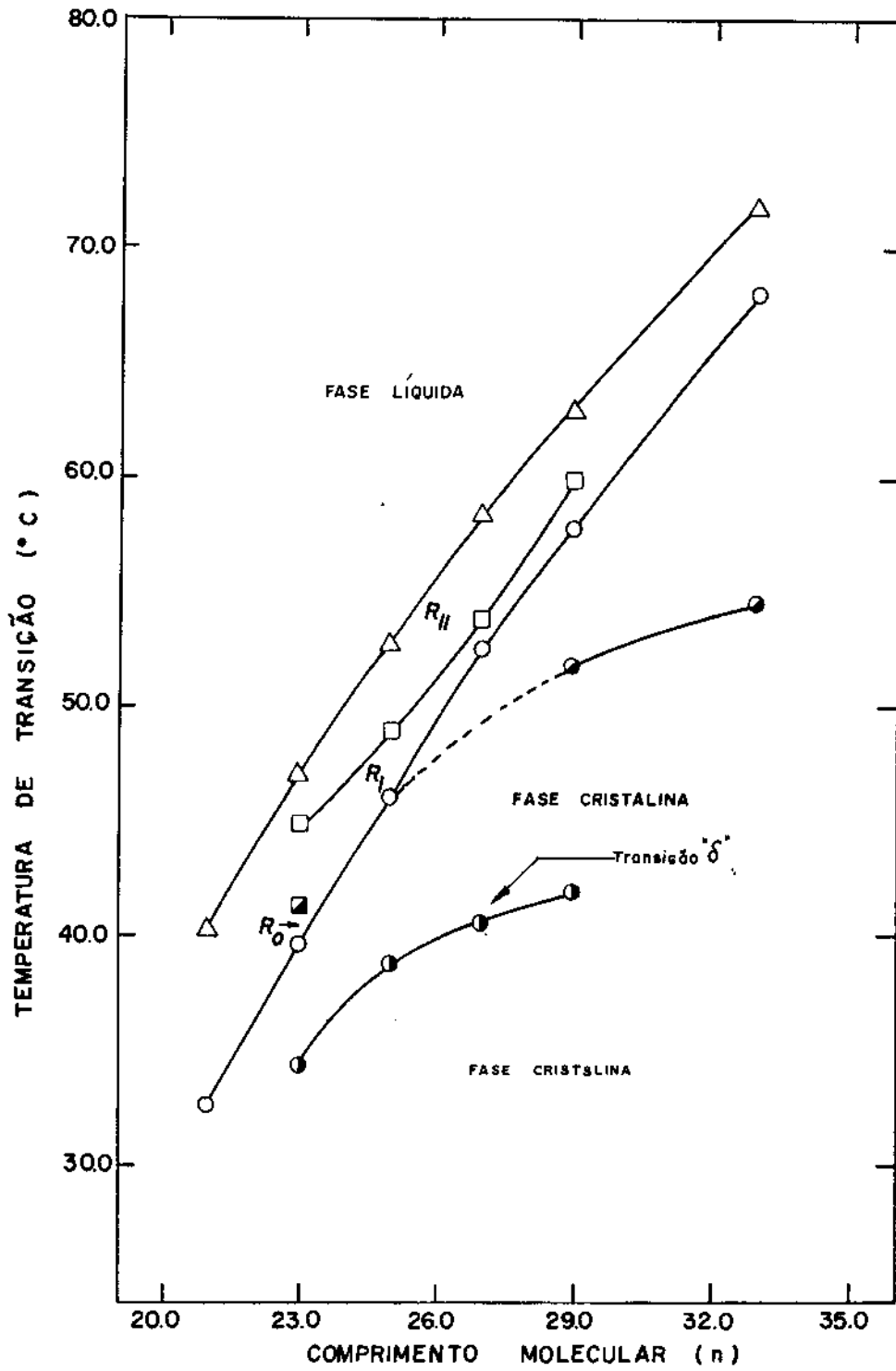


fig. 39 - Diagrama de fase das temperaturas de transição de parafinas ímpares.

16. PREPARAÇÃO E CONTROLE DA TEMPERATURA NA AMOSTRA PARA ESTUDOS DE DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

A preparação da amostra consistiu em fundi-la num porta-amostra circular de diâmetro 20mm e profundidade 0,5mm, e em seguida resfriá-la rapidamente a 0°C, proporcionando maior homogeneidade na orientação dos planos da rede cristalina^[1,8]. O porta-amostra era colocado na câmara de temperatura, no interior da qual era feito vácuo.

Pela própria geometria da câmara, a troca de calor entre a amostra e o exterior é minimizada pelo vácuo e pelo contato único do porta-amostra com a haste de cobre do criostato.

O ajuste de temperatura da experiência era feito no trimpot do termômetro eletrônico, e consistia em estabelecermos uma tensão no pino de referência do CI LM-311 (pino 3), que a compara com a tensão do sensor captada no pino 2 do CI. Pela diferença dessas tensões, o CI dispara o relé, acionando a carga de aquecimento situada no porta-amostra. Com o aumento da temperatura do sensor, sua tensão decresce até se igualar à de referência estabelecida. O tempo de estabilização variava de 5 a 10 minutos, para cada nova temperatura.

A capacidade de comparação de tensões do LM-311 é de 0.01mV^[15], num tempo de resposta de 50µs, o que corresponde a 0.05°C de precisão nas leituras de temperatura.

17. OBTENÇÃO DOS DIAGRAMAS DE DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

As medidas de difração de raios-X foram feitas no Difratômetro HZG-4/C, usando radiação CuK α , com monocromador de

Quartz. As intensidades das reflexões de Bragg foram registradas usando-se um contador proporcional, ligado ao módulo eletrônico discriminador de altura de pulsos.

O intervalo de medida de difratometria em 2θ , de $1,5^\circ$ a $25,0^\circ$, contém as reflexões com índices de Miller referidos a uma célula de Bravais ortorrômbica, característica das fases existentes até a temperatura igual a $44,7^\circ\text{C}$, e mais as reflexões com os índices da célula hexagonal, existente entre as temperaturas de $44,7$ a $46,5^\circ\text{C}$.

Na figura 40, em (a) e (b), apresentamos difratogramas na fase cristalina da parafina $\text{C}_{23}\text{H}_{48}$, a temperaturas inferiores a da transição " δ " e em (c), ainda na fase cristalina, o difratograma a uma temperatura maior que a da transição " δ ". Nessas figuras, as reflexões são indexadas com os índices de Miller, respectivamente, do menor valor para o maior em 2θ , como sendo (002), (004), (006), (008), (0010), (0012), (110) e (200). Em (d), o difratograma é o da fase que se inicia a $39,6^\circ$ e termina em $41,0^\circ\text{C}$ (fase R_0). Nessa fase, observa-se uma nova reflexão em 2θ compreendido entre os correspondentes aos das reflexões de índices (110) e (200). Desaparecem as reflexões dos planos (0010) e (0012).

Em (e) o difratograma é característico da fase cujo domínio de existência se estende de $41,0^\circ\text{C}$ a $44,7^\circ\text{C}$ (fase R_I). Finalmente, em (f), apresentamos o difratograma da fase que se inicia em $44,7^\circ\text{C}$ e termina com a fusão da parafina em $T=46,5^\circ\text{C}$ (fase R_{II}).

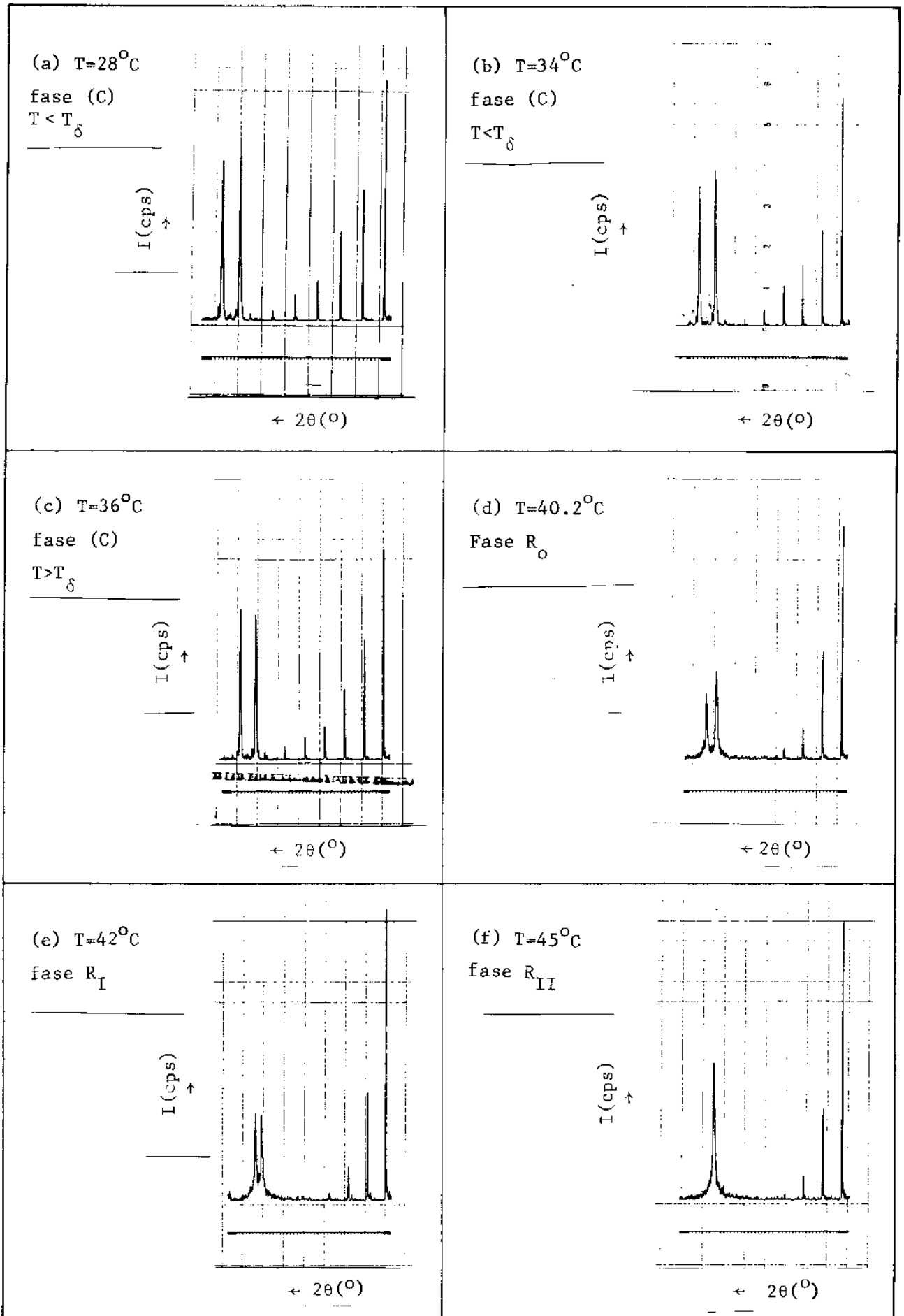


fig. 40 - Difractogramas mostrando as alterações das reflexões nas diversas fases presentes na $\text{C}_{23}\text{H}_{48}$.

Com o objetivo de se delimitar o intervalo angular de cada reflexão, foi feito um difratograma a $6^{\circ}/\text{min}$ em 2θ , para cada temperatura estabelecida na amostra, no intervalo angular de $2\theta_i = 1,5^{\circ}$ a $2\theta_f = 25^{\circ}$, conforme figura 40.

Em seguida, tomávamos um intervalo angular em 2θ , centrado no ângulo de Bragg da reflexão (hkl) , de amplitude tal que permitisse sua divisão em três subintervalos de mesma medida. O primeiro, anterior ao pico e que não contivesse espalhamento do plano (hkl) ; o segundo, contendo apenas difração da reflexão (hkl) e, finalmente, o terceiro, após a reflexão.

Cada intervalo era registrado analogicamente, com a contagem digital das intensidades de difração, à velocidade de $1/4^{\circ}/\text{min}$ em 2θ . A intensidade da reflexão (hkl) foi obtida, subtraindo da intensidade medida do segundo subintervalo, a média aritmética dos outros dois.

Dos registros dos subintervalos correspondentes às reflexões (hkl) , nas diversas temperaturas, obtêm-se os ângulos de Bragg, que permitem o cálculo dos parâmetros de rede, como mostra a figura 41.

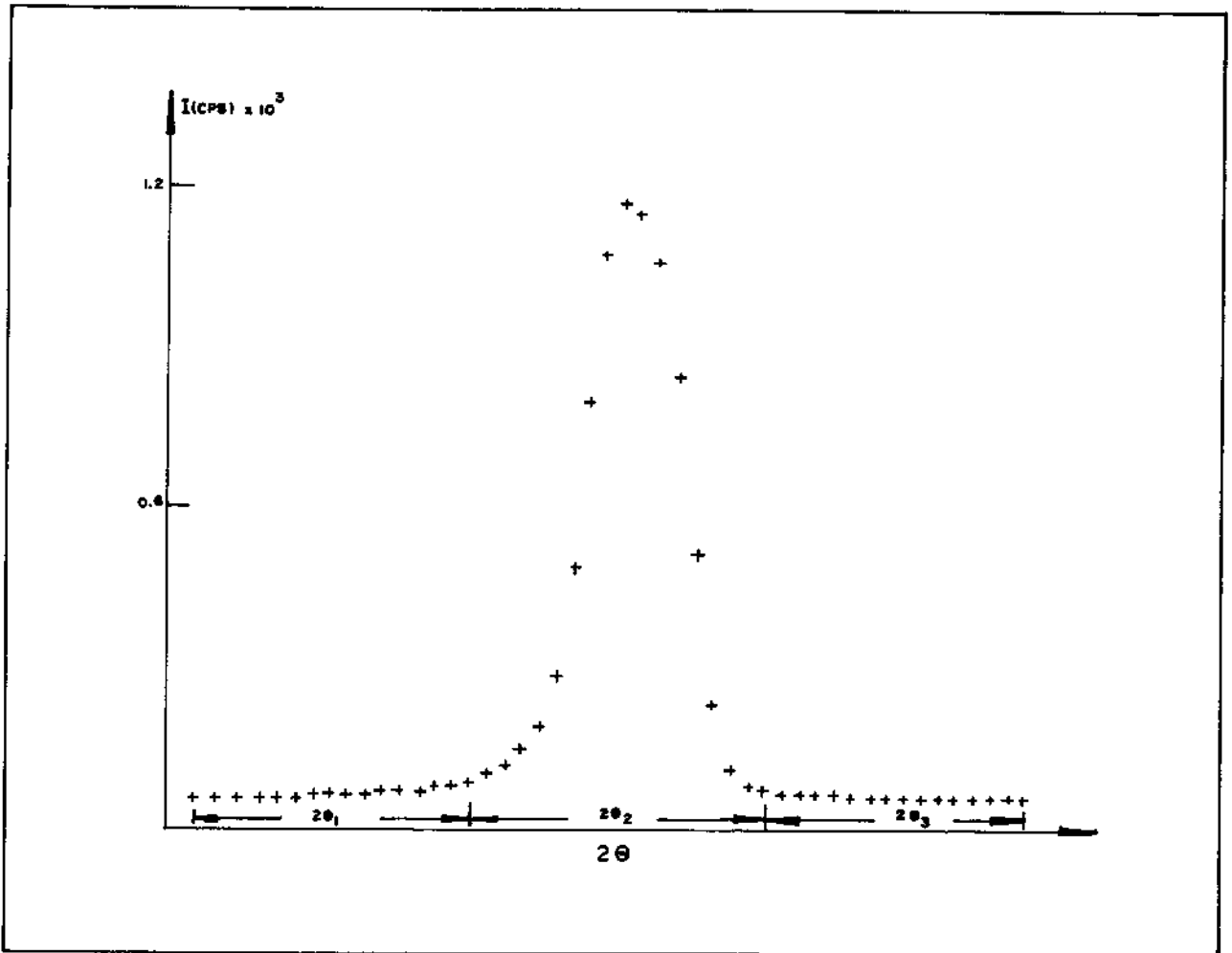


fig. 41 - Perfil da reflexão (002) na temperatura de 28.0°C da $\text{C}_{23}\text{H}_{48}$.

A indexação das reflexões correspondentes à fase cristalina é a de uma estrutura ortorrômbica primitiva, primeira feita por Smith^{1,6}, tendo grupo espacial $Pcam$, conforme a figura 42.

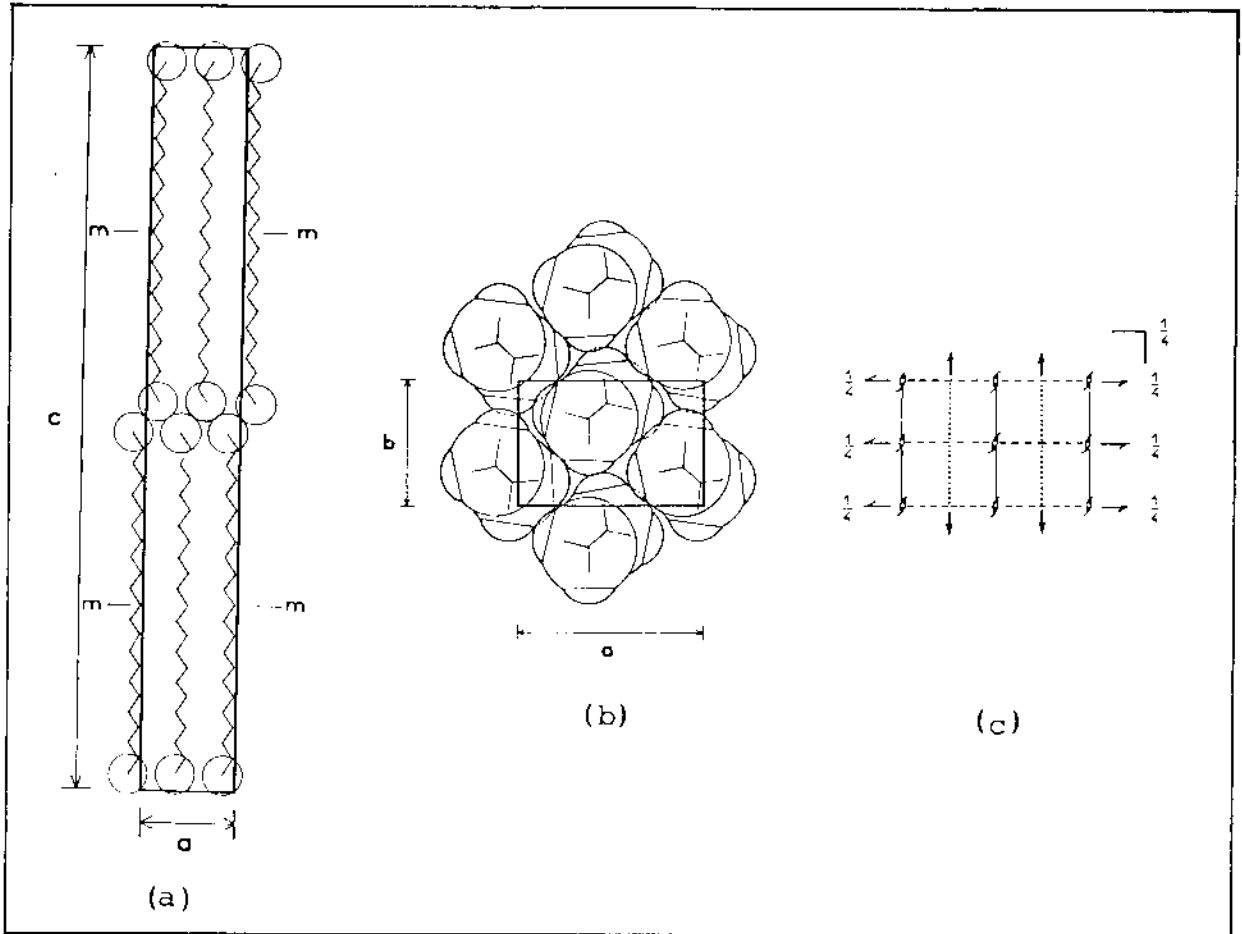


fig. 42 - Estrutura da fase cristalina

- a) projeção sobre o plano (a,c)
- b) projeção sobre o plano (a,b)
- c) representação dos elementos de simetria da fase cristalina, do grupo espacial Pcam.

Os eixos E_L (ver fig.1) das cadeias moleculares alinham-se paralelos ao eixo \vec{C} , cujo módulo equivale a dois comprimentos moleculares (L_C) em conformação trans: $|\vec{C}| = 2L_C$.

O quadro II mostra a indexação das reflexões no diagrama de difração, correspondente ao intervalo de 2° a 25° em 2θ .

QUADRO II - INDEXAÇÃO DO DIAGRAMA DA $C_{21}H_{44}$ E $C_{23}H_{48}$
NA FASE CRISTALINA

h. k. l	$C_{21}H_{44}$	$C_{23}H_{48}$
	d_{hkl}	d_{hkl}
002	28.654	31.150
004	14.331	15.575
006	9.561	10.385
008	7.163	7.789
0010	5.730	6.231
0012	4.775	5.193
110	4.144	4.133
113	4.050	4.053
115	3.896	3.923
200	3.738	3.732

$C_{21}H_{44}$:	$a = (7.470 \pm 0.02) \text{ \AA}$	$C_{23}H_{48}$:	$a = (7.463 \pm 0.02) \text{ \AA}$
	$b = (4.964 \pm 0.02) \text{ \AA}$		$b = (4.961 \pm 0.02) \text{ \AA}$
	$c = (57.30 \pm 0.02) \text{ \AA}$		$c = (62.30 \pm 0.02) \text{ \AA}$

$T = (27.0 \pm 0.1) ^\circ C$

Na $C_{21}H_{44}$ ocorre apenas a transição cristalina \rightarrow Rotatória (C \rightarrow Rot), detectada quer por ATD, quer por Difração de raio-X.

Na $C_{23}H_{48}$, a poucos graus abaixo da transição cristalina \rightarrow Rotatória, ocorre uma transição extremamente fraca, observada por Snyder et al [13], e conhecida como transição " δ ". Infelizmente, as variações nos parâmetros a, b e c são extremamente fracas, não fornecendo informações suficientes que permitam conclusões seguras, as quais possam elucidar tal transição, apenas por difração de raio-X.

Após a transição δ , uma nova transição ocorre a $39.6^\circ C$. Ungar [17] detectou tal transição por técnica de ATD, delimitando o seu intervalo de existência de $39.5^\circ C$ a $41.0^\circ C$. Nossos

trabalhos de difração de raio-X forneceram o intervalo de 39.6°C a 41.0°C , manifestando-se por um aumento nas intensidades das reflexões que, na fase cristalina, correspondem aos planos (113) e (115), conforme a figura 43.

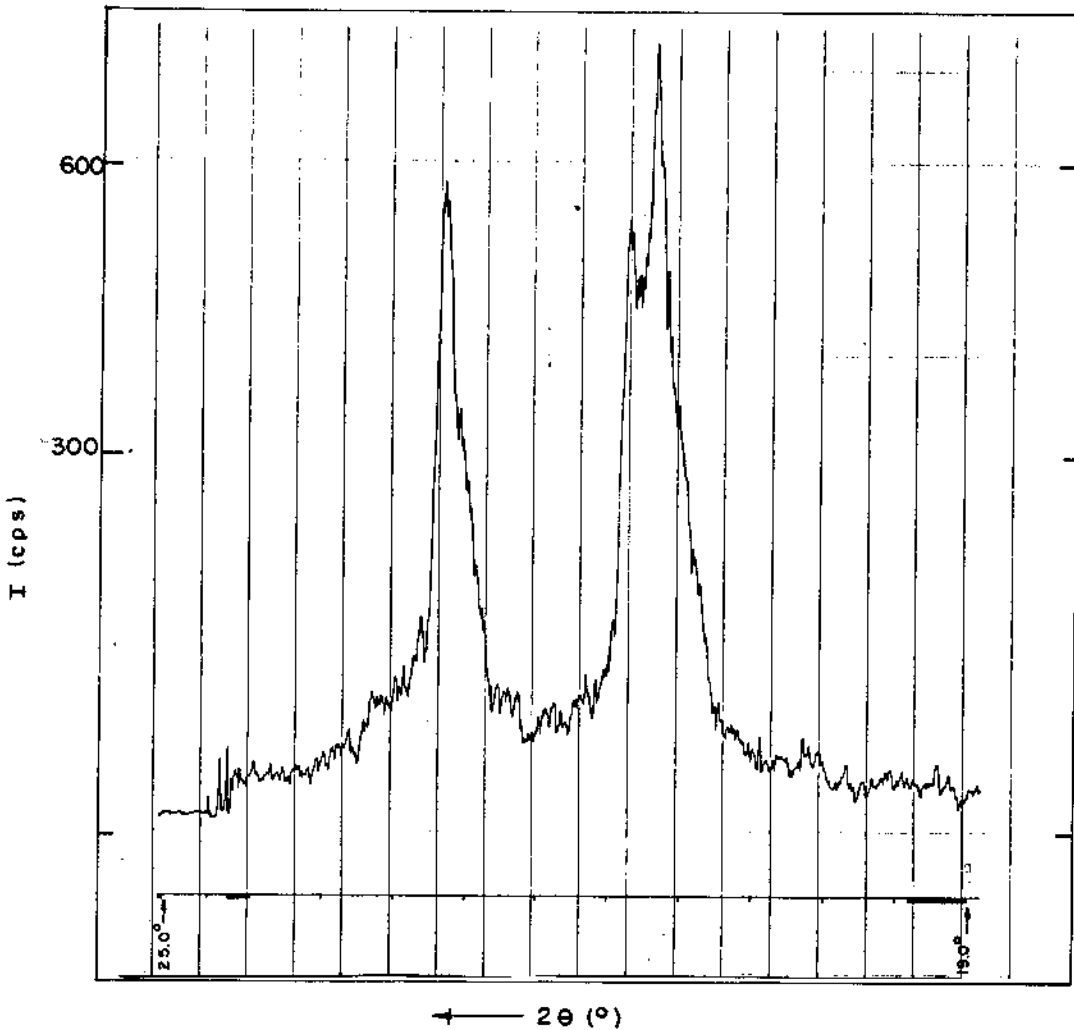


fig. 43 - Perfil das reflexões (110), (111) e (200) da $\text{C}_{23}\text{H}_{48}$ a $T = 40.0^{\circ}\text{C}$.

Ungar^[7] levantou a hipótese da estrutura dessa fase ser ortorrômbica centrada na base C, para a qual devemos ter $h+k$, $h+l$ e $k+l$ pares. Com os resultados experimentais obtidos, verificamos que a reflexão (113) desaparece, surgindo a (111), con-

quanto a (110) e (200) permanecem. Os parâmetros médios, obtidos a partir dos diagramas de difração indexados segundo uma célula ortorrômbica centrada na base C, são:

$$a = (7.905 \pm 0.01) \text{ \AA}$$

$$b = (4.923 \pm 0.01) \text{ \AA}$$

$$c = (62.463 \pm 0.01) \text{ \AA}$$

Os coeficientes de expansão térmica dos parâmetros de rede, no intervalo de temperatura dessa fase, são:

$$\text{Direção [100]: } \bar{\alpha}_a = 1.9 \times 10^{-3} \text{ \AA/}^\circ\text{C}$$

$$\text{[010]: } \bar{\alpha}_b = 6.7 \times 10^{-4} \text{ \AA/}^\circ\text{C}$$

$$\text{[001]: } \bar{\alpha}_c = 7.4 \times 10^{-3} \text{ \AA/}^\circ\text{C}$$

18. FASE ROTATÓRIA ORTORRÔMBICA

Na $C_{21}H_{44}$ ocorre apenas uma fase rotatória, de $32,6^\circ\text{C}$ a $40,0^\circ\text{C}$. Na $C_{23}H_{48}$ essa fase existe num intervalo menor que vai de $41,0^\circ\text{C}$ a $44,7^\circ\text{C}$, de estrutura com rede ortorrômbica de faces centradas. A estrutura é de dupla camada, com duas moléculas na camada inferior e duas na superior da célula, contendo, pois, quatro moléculas por célula. A figura 44 mostra uma representação esquemática do arranjo molecular na fase rotatória I, vista ao longo do eixo $\vec{c}^{[1][17]}$. Nessa figura, o símbolo cheio representa moléculas no primeiro plano e o vazio, molécula no segundo plano.

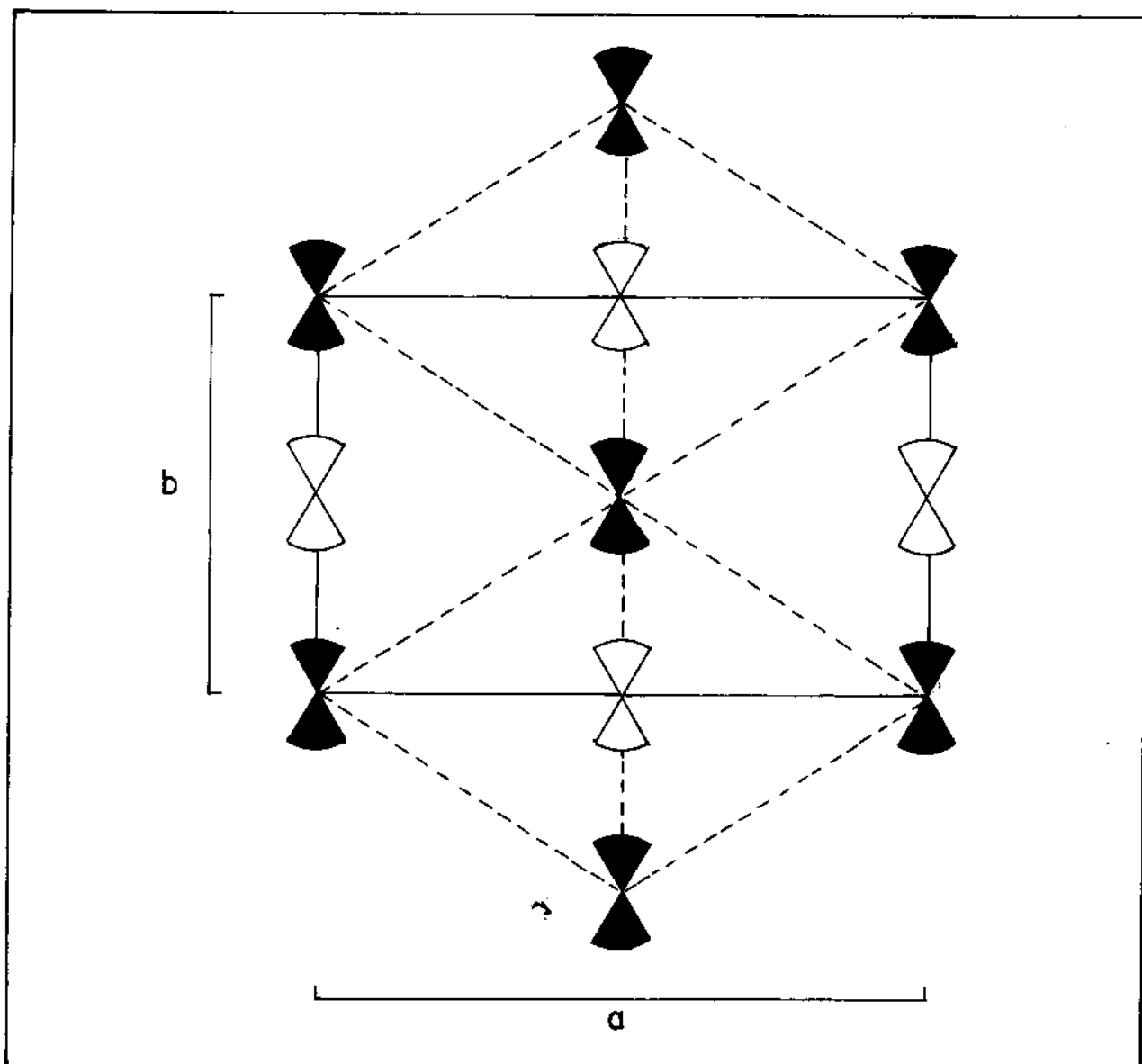


Fig. 44 - Representação esquemática do arranjo molecular na fase ortorrômbica de face centrada (fco).

Na fase-FCO, a condição de reflexão é de que os índices h, k, l não sejam mistos ou seja $h+k, h+l$ e $k+l$ sejam pares. Assim, desaparece a reflexão (110) e a que está presente é a (111). Tal fato constitui um argumento favorável à indexação feita na fase existente no intervalo 39.6°C a 41.0°C . A diferença entre essa fase e a rotatória I é que, anteriormente, na célula centrada na base C, era permitida a indexação com $h+l=\text{ímpar}$.

A fase FCO apresenta aspectos interessantes relacionados com o comportamento das dimensões da célula unitária com o aumento de temperatura.

Na parafina $C_{23}H_{48}$, o parâmetro "b" decresce na transição cristalina \rightarrow rotatória, enquanto na $C_{21}H_{44}$, tal parâmetro cresce abruptamente, para depois decrescer de forma aproximadamente suave (fig. 45), já anteriormente observado [1], [17], e confirmado no presente trabalho.

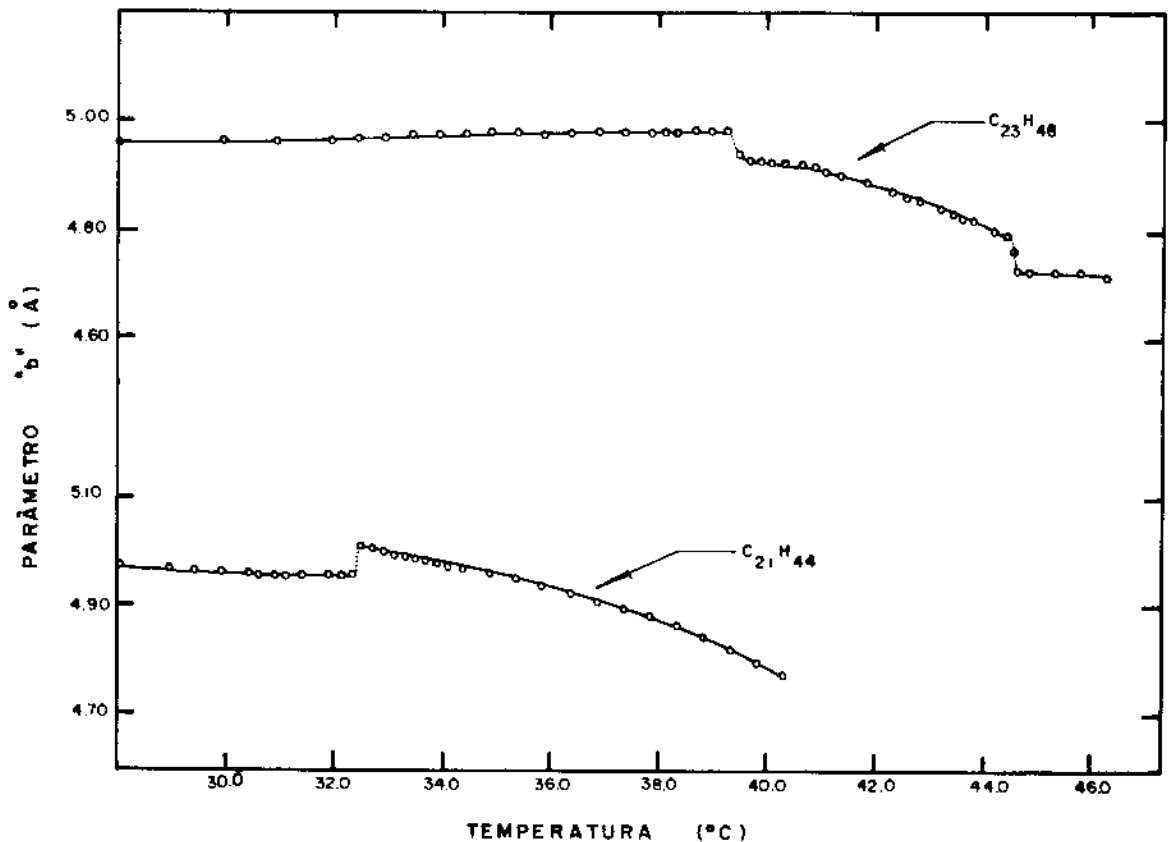


Fig. 45 - Variação do parâmetro "b" com a temperatura nas fases cristalina e rotatória.

O parâmetro "a" cresce em ambas as parafinas. Contudo, apenas na $C_{23}H_{48}$, a razão a/b atinge o valor $\sqrt{3}$, quando a estrutura passa a ser de simetria própria da rede hexagonal, conforme figura 47.

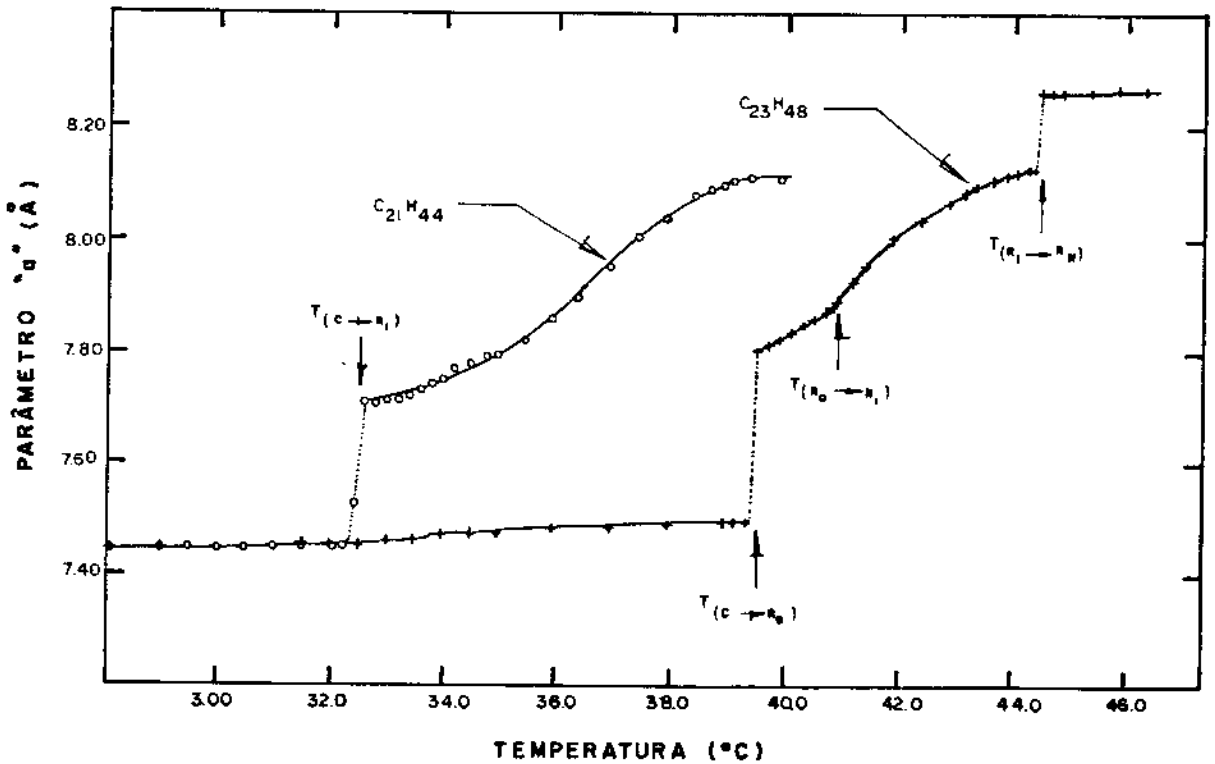


Fig. 46 - Variação do parâmetro "a" com a temperatura.

Ungar^[17] e Denicolo^[1] encontraram para a temperatura de transição Rot I \rightarrow Rot II os valores $44.5^{\circ}C$ e $45.5^{\circ}C$, respectivamente. Em nossos estudos de difração, tal transição ocorre em $44.7^{\circ}C$. A figura 47 mostra o comportamento da razão "a/b" com a temperatura para as parafinas em estudo.

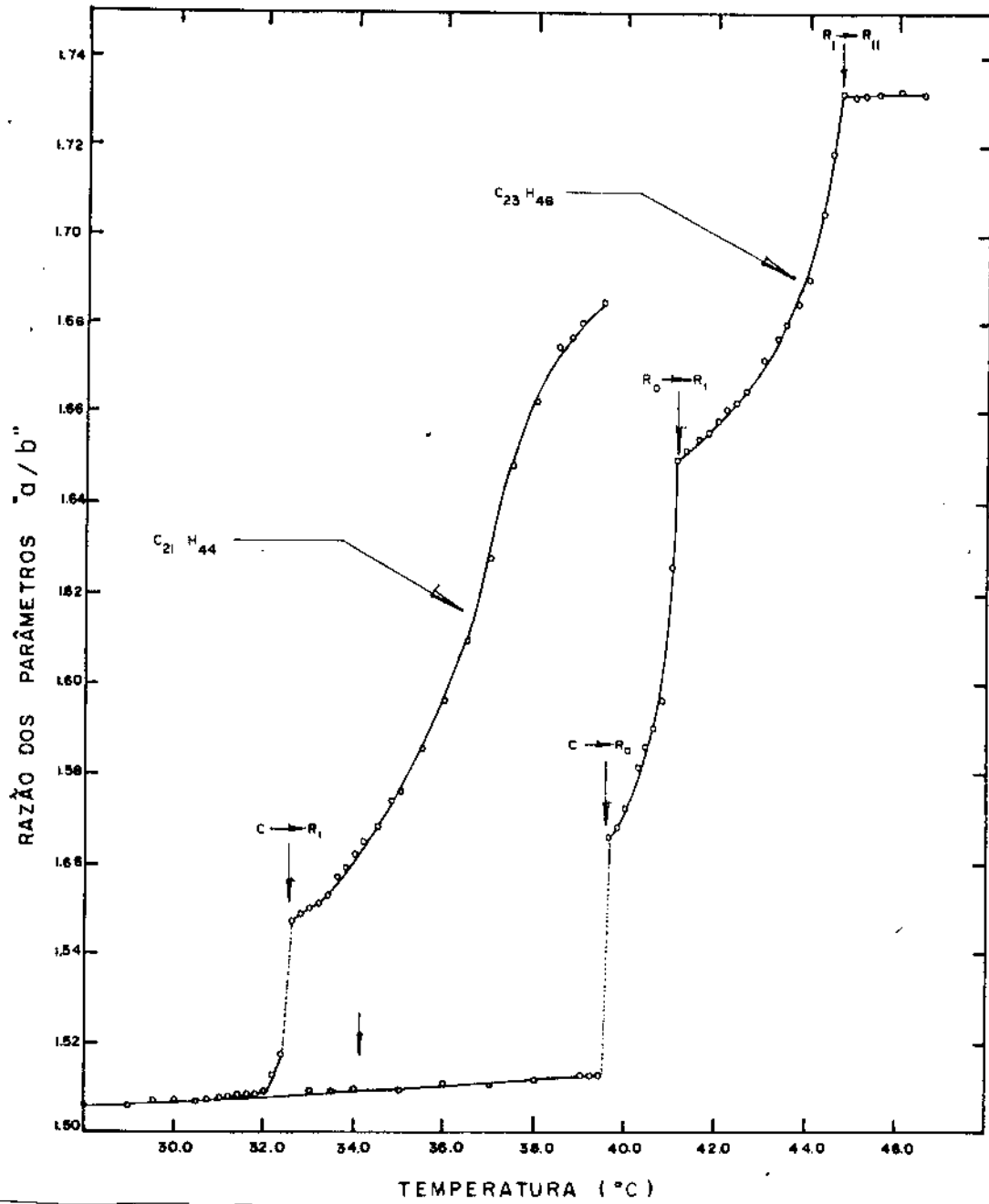


Fig. 47 - Comportamento da razão a/b com a temperatura.

19. FASE HEXAGONAL

Nessa fase, conhecida como rotatória II (Rot II) o número de reflexões é reduzido. Das reflexões (ool), apenas as

quatro primeiras permanecem, tornando-se difusas e alargadas, à medida que se aproxima a fusão. As reflexões (111) e (200) da fase Rot I se aproximam em 2θ , com $2\theta_{(111)}$, aumentando lentamente, e $2\theta_{(200)}$, decrescendo de forma rápida à medida que a temperatura se aproxima de 44.7°C , quando, então, $2\theta_{(111)} = 2\theta_{(200)}$ e a razão $a/b = \sqrt{3}$.

A partir dessa temperatura, a estrutura passa a ser hexagonal^[1.17], e a indexação das reflexões presentes é mostrada no quadro III.

QUADRO III - INDEXAÇÃO DAS REFLEXÕES d NA FASE
ROTATÓRIA II DA $\text{C}_{23}\text{H}_{48}$

h k l	d_{hkl}° (Å) calculado	d_{hkl}° (Å) medido
003	31.700	31.72
006	15.850	15.86
009	10.567	10.572
0012	7.925	7.930
$1\bar{1}0\bar{1}$	4.118	4.117
$1\bar{1}05$	4.029	4.030

A figura 48 mostra a representação esquemática do arranjo molecular na fase rotatória II, de simetria hexagonal. O significado dos símbolos é o mesmo da figura 44^[1].

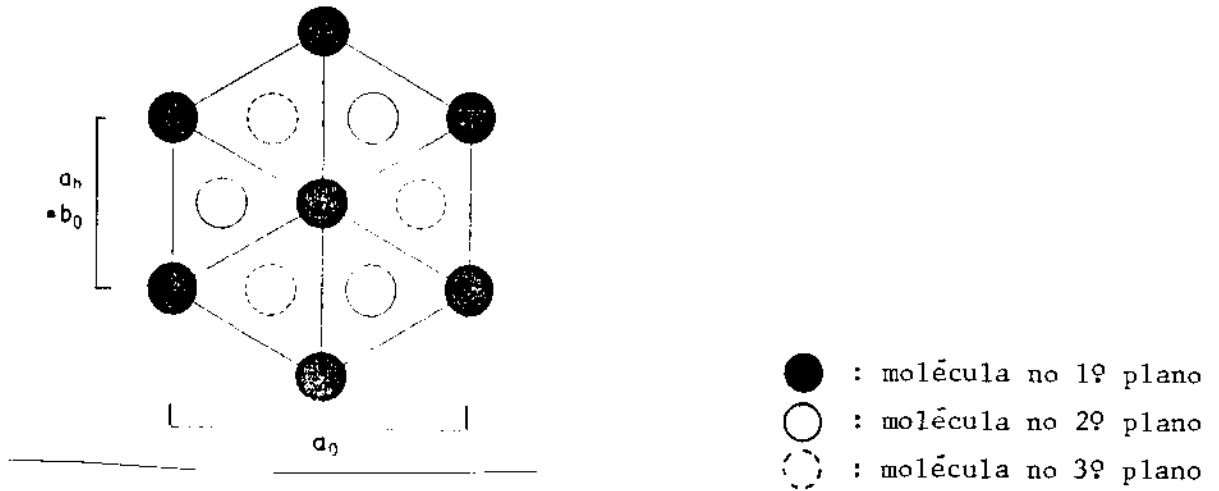


Fig. 48 - Representação esquemática do arranjo molecular na fase hexagonal, vista ao longo do eixo \vec{c} .

A célula hexagonal possui tripla camada ao longo do eixo \vec{c} , com módulo: $|\vec{c}| = 3L_c$. As condições de reflexões são $-h+k+l=3n$, já anteriormente previstas por Ungar [17] e Denicolo [1].

Nessa estrutura, o centro de gravidade da molécula da camada superior localiza-se no ápice de um romboedro, conforme figura 49.

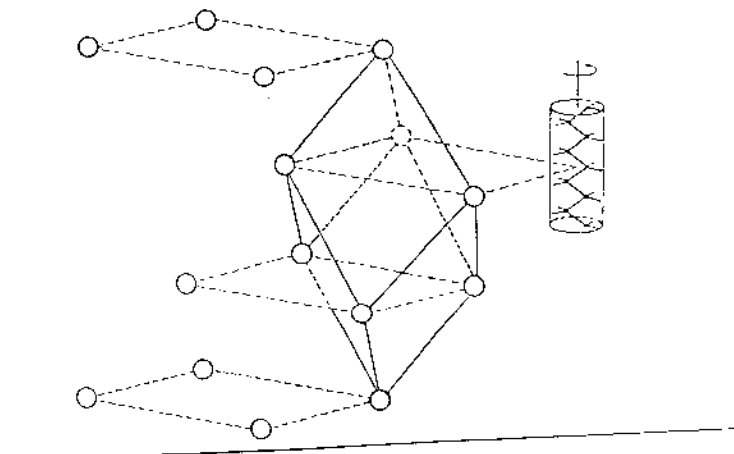


Fig. 49 - Representação espacial do posicionamento molecular na fase Rot II.

20. MEDIDA EXPERIMENTAL DO FATOR DEBYE-WALLER

As intensidades relativas das reflexões (ool) foram medidas, para várias temperaturas, nas diversas fases presentes na parafina $C_{23}H_{48}$, conforme procedimento descrito no parágrafo (8.2).

Após a aplicação das correções a intensidades de difração medidas, as quais incluem os fatores de Lorentz e de polarização, dados pela expressão

$$\left(\frac{1 + \cos^2 2\theta_M \cos^2 2\theta}{1 + \cos^2 2\theta_M} \right),$$

onde θ_M é o ângulo de Bragg usado com o mocotromador^{[21][22]}, obtemos um conjunto de valores de intensidades $\langle I_{obs} \rangle$ das reflexões (ool), uma para cada temperatura, as quais são proporcionais a $|F_{hkl}|^2$.

No quadro IV, apresentamos o resultado dos cálculos para a temperatura de 273K da parafina $C_{23}H_{48}$.

QUADRO IV - RESULTADOS OBTIDOS PARA A DETERMINAÇÃO DOS FATORES DE ESCALA E DE DEBYE-WALLER, T=273K

(h k l)	sen θ/λ	sen ² θ/λ^2	$\langle I_{obs} \rangle$	$\sum_i f_i^2$	$(\langle I_{obs} \rangle / \sum_i f_i^2)$	$\ln(\langle I_{obs} \rangle / \sum_i f_i^2)$
002	0.016	3×10^{-4}	8134	3318	2.18	0.78
004	0.032	10×10^{-4}	6416	2832	2.16	0.77
006	0.048	23×10^{-4}	4879	2270	2.14	0.76
008	0.064	41×10^{-4}	3486	1652	2.02	0.70
0010	0.080	64×10^{-4}	2423	1192	1.90	0.64
0012	0.092	85×10^{-4}	1721	872	1.84	0.61

A figura 50 mostra o gráfico $\ln(\langle I_{\text{obs}} \rangle / \sum_i f_i^2)$ vs. $(\text{sen}^2 \theta / \lambda^2)$ dos resultados da tabela IV, ajustado aos pontos experimentais pelo método dos mínimos quadrados.

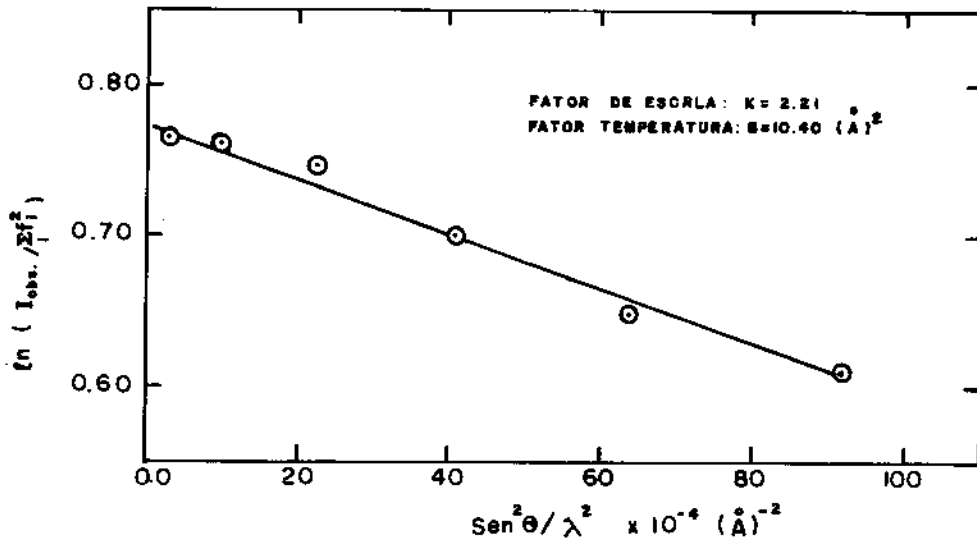


fig. 50 - Determinação dos fatores de escala (K) e de temperatura (B) da parafina $\text{C}_{23}\text{H}_{48}$ à temperatura de 273K.

A quantidade $(B \text{ sen}^2 \theta / \lambda^2)$, devendo ser adimensional, a unidade de B é $(\text{\AA})^2$. Uma vez que B está relacionado com as amplitudes das vibrações térmicas, é possível avaliarmos quantitativamente a amplitude média de vibração molecular para cada valor de B. Esse efeito de vibração reduz o fator de espalhamento de cada molécula dado pela equação [23];

$$f = f_0 \exp^{(-M)} \quad (1)$$

na qual:

$$M = 8\pi^2 \bar{u}_n^2 \left(\frac{\text{sen}^2 \theta}{\lambda^2} \right) = 2\pi^2 \bar{u}_n^2 / d_i^2 \quad (2)$$

Sendo \bar{u}_n^2 o deslocamento médio quadrado das moléculas, a partir de suas posições médias, numa direção perpendicular aos planos de reflexões, de espaçamentos interplanares d_i [23].

Com cálculos análogos aos apresentados para a temperatura de 273K (Quadro IV), obtivemos os fatores B nas diversas temperaturas experimentais, os quais aplicados à equação (2), fornecem as amplitudes médias quadráticas de vibrações das moléculas de parafinas, admitindo-se a hipótese de vibrações anisotrópicas na direção [001], cujos resultados são apresentados no quadro V.

QUADRO V - FATORES B E AMPLITUDES MÉDIAS QUADRÁTICAS DE VIBRAÇÕES MOLECULARES DA $C_{23}H_{48}$ NA DIREÇÃO [001]

T(k)	Fase	B(Å ²)	\bar{u}_n (Å)
230	C	10.11	0.36
273	C	10.40	0.36
287	C	11.48	0.38
300	C	14.13	0.42
308	C	14.36	0.43
311	C	87.02	1.05
312	C	87.80	1.06
313	R _o	201.10	1.60
314	R _o	241.40	1.75
315	R _I	289.70	1.92
316	R _I	313.70	1.99
318	R _{II}	526.80	2.58

O gráfico de "B" versus "T", figura 51, mostra que nas temperaturas de transição de fase, o fator "B" apresenta descontinuidades, com crescimentos abruptos, indicando fortes fato-

res Debye-Waller, crescentes na seqüência $C \rightarrow R_O \rightarrow R_I \rightarrow R_{II}$.

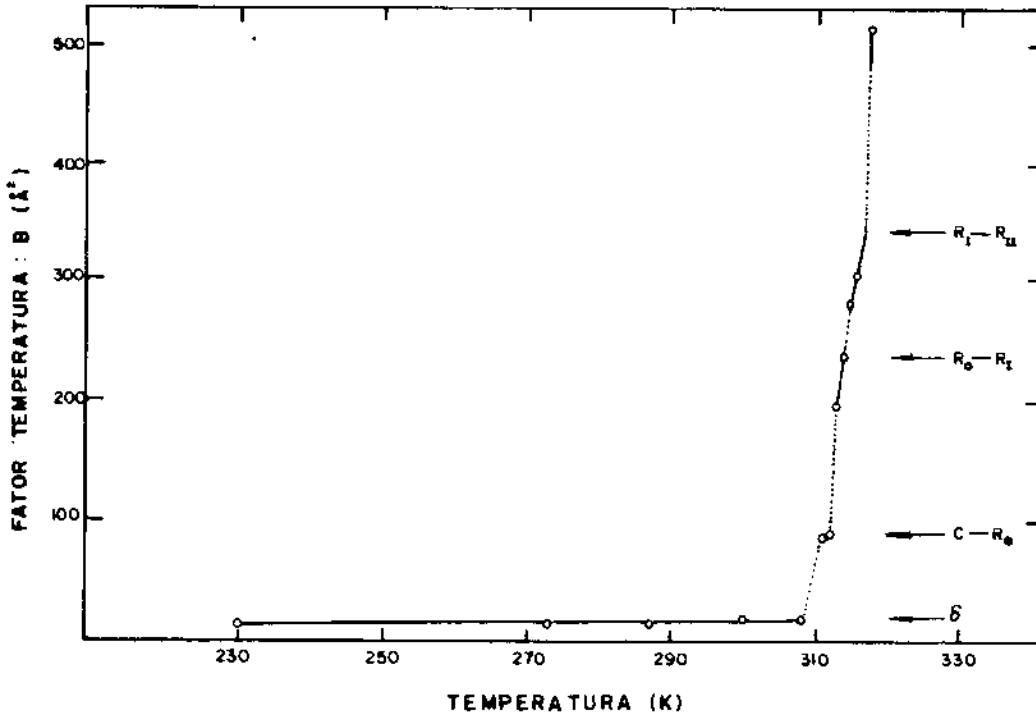


fig. 51 - Gráfico "B vs T" da parafina C₂₃H₄₈.

No gráfico de " \bar{u}_n vs T", mostrado na figura 52, vemos que na fase cristalina, a amplitude de vibração molecular \bar{u}_n sofre um pequeno acréscimo de valor $\Delta\bar{u}_n = 0.07\text{Å}$, no amplo intervalo de temperatura de 230K a 308K. Na temperatura de 308K ocorre a transição " δ " (ver fig. 37), a qual se manifesta por um aumento brusco em $|\bar{u}_n|$, constituindo-se uma descontinuidade da ordem de 0.62Å na amplitude de vibração.

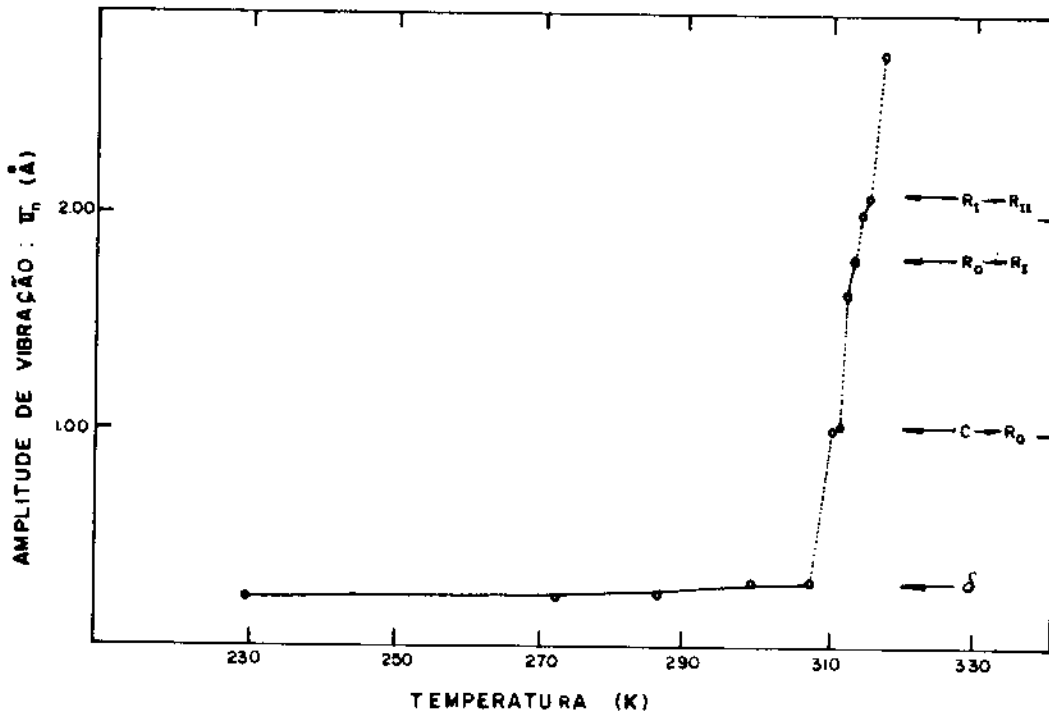


fig. 52 - Gráfico da amplitude de vibrações da cadeia molecular da parafina $C_{23}H_{48}$ em função da temperatura.

Aumentando-se a temperatura até a da transição $C \rightarrow R_0$, não se observa nenhuma variação significativa no módulo de vibração da cadeia molecular.

A transição $C \rightarrow R_0$ é marcada por uma descontinuidade de 0.54\AA no módulo da amplitude de vibração, e a descontinuidade observada na transição $R_I \rightarrow R_{II}$ é de 0.59\AA .

Comparativamente, a transição $R_0 \rightarrow R_I$ não produz variação significativa no módulo da amplitude da vibração da cadeia molecular, uma vez que tal variação é da ordem de 0.17\AA . Contudo, as variações associadas às transições δ , $C \rightarrow R_0$ e $R_I \rightarrow R_{II}$, são de va

lores muito próximos.

Na transição $R_I \rightarrow R_{II}$ observa-se uma variação de amplitude de vibração molecular bastante elevada, atingindo-se o valor $\bar{u}_n = 2.6 \text{ \AA}$.

Strobl et al^[8] e Denicolo^[1] mostraram que os defeitos da superfície lamelar e os da subcela (ver fig. 12) podem ser detectados a partir das intensidades das reflexões (ool), podendo-se deduzir parâmetros os quais estabelecem e distinguem a existência de desordens longitudinais e defeitos intramoleculares.

Denicolo^[1] considerou a representação esquemática da densidade eletrônica num cristal perfeito de parafina mostrada na figura 53, na qual a densidade eletrônica η_c é considerada constante em todo o volume ocupado pela cadeia molecular, exceto na região entre os grupos terminais CH_3 das moléculas, denominada camada vazia de baixa densidade eletrônica quando comparada com η_c .

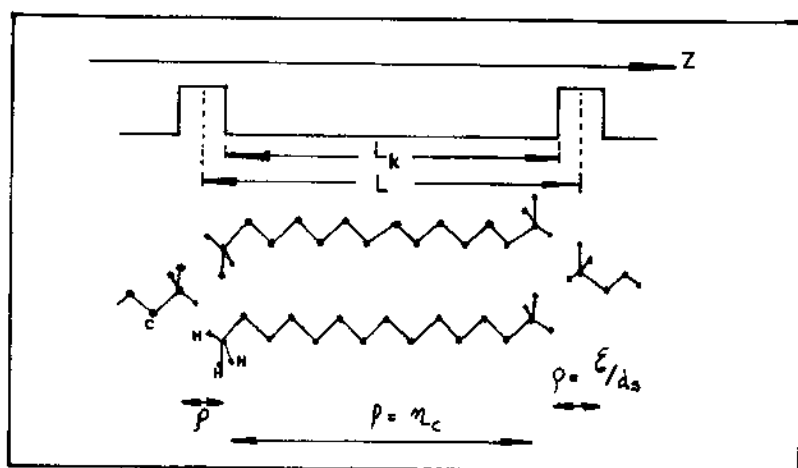


fig. 53 - Representação da densidade eletrônica num cristal perfeito de parafina, de perfil de densidade eletrônica $\rho(Z)$ segundo eixo Z e ϵ é a densidade eletrônica superficial entre lamelas (ref. 1).

A espessura d_s é estimada usando-se o espaçamento L e o comprimento L_k , por meio da diferença:

$$d_s = L - L_k \cos \psi$$

onde ψ é o ângulo entre o eixo da cadeia E_L e a perpendicular ao plano de camada.

Se D_t é o parâmetro associado aos deslocamentos moleculares longitudinais, expresso por

$$D_t \cong d_s + 2\bar{u}_n$$

com $d_s = d(002) - L_k^{[1]}$, podemos compará-lo com as amplitudes de vibrações moleculares \bar{u}_n constantes no quadro V.

A figura 54 mostra os perfis da função $\eta(Z)$ para um cristal de parafina perfeito (a) e para um cristal com movimento molecular longitudinal (b).

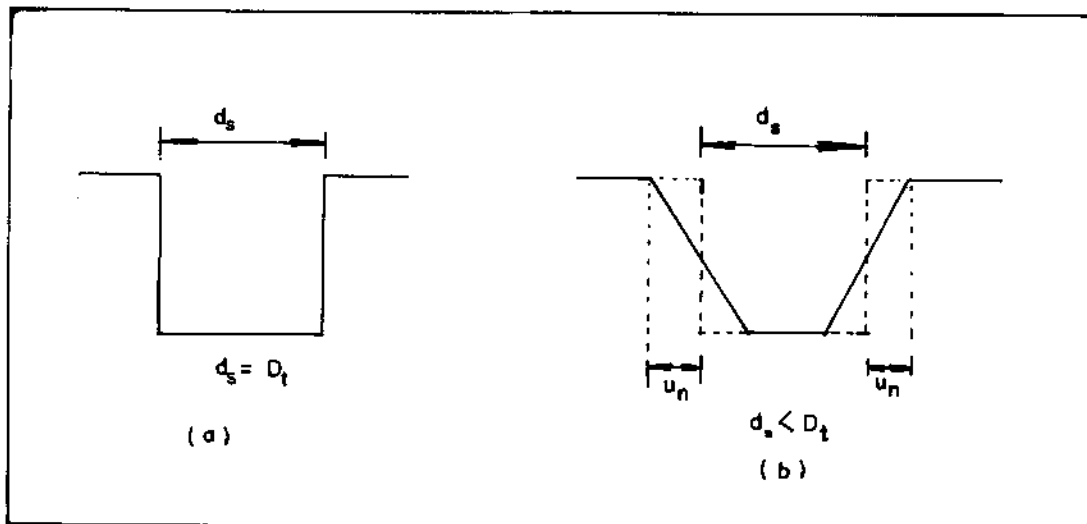


fig. 54 - Representação esquemática da função $\eta(Z)$.

Para a parafina $C_{23}H_{48}$, $d_s = 1.93 \text{ \AA}$, numa primeira apro

ximação, devemos ter:

$$D_t = d_s + 2\bar{u}_n.$$

Denicolo^[1] adotou $D_t=0$ para a fase cristalina, encontrando $\bar{u}_n = (D_t - 1.93) \text{Å}$. No quadro VI, mostramos comparativamente os valores obtidos por Denicolo e os do presente trabalho.

QUADRO VI - AMPLITUDES DE VIBRAÇÕES MOLECULARES \bar{u}_n

Fase	\bar{u} (ref. 1)	\bar{u}_n (experimentais)
cristalina	0	0.40
R _o	não determinado	1.68
R _I	1.63	1.96
R _{II}	2.24	2.58

CAPÍTULO IV

DISCUSSÃO E CONCLUSÕES

21. FASE CRISTALINA

De acordo com os resultados experimentais apresentados, a rede de Bravais da fase cristalina das parafinas $C_{21}H_{44}$ e $C_{23}H_{48}$ é ortorrômbica primitiva (PO), com estrutura de dupla camada, e o parâmetro \vec{c} correspondendo a dois comprimentos moleculares (L_c), confirmando os resultados existentes na literatura^[1,7].

Os elementos de simetria são os presentes no grupo espacial P_{cam} (ver fig. 42), cada cela contendo quatro moléculas, as quais conservam seu espelho plano próprio $m_{||}$ (fig. 8).

Na $C_{23}H_{48}$ surge, no domínio da fase cristalina (C), uma transição de fraca entalpia, anteriormente observada por Snyder et al^[13], confirmada por ATD (figs. 37 e 38), e também presentes na $C_{25}H_{52}$, $C_{27}H_{56}$ e $C_{29}H_{60}$ (fig. 39), conhecida por transição "δ". Por difração de raio-X tal transição manifesta-se por um pequeno decréscimo no comprimento molecular, mostrado na figura 55, não sendo observadas variações nos parâmetros "a" e "b". Contudo, o aumento do fator de Debye-Waller a partir dessa transição, com acréscimo acentuado da amplitude de oscilação das moléculas, (figs. 51, 52), indica um acréscimo de desordem de deslocamento

molecular longitudinal antecedendo a transição $C \rightarrow R_0$, e a não variação dos parâmetros "a" e "b". Isto implica em que há constâncias, ou variações muito pequenas, da configuração ou desordem molecular laterais na transição δ .

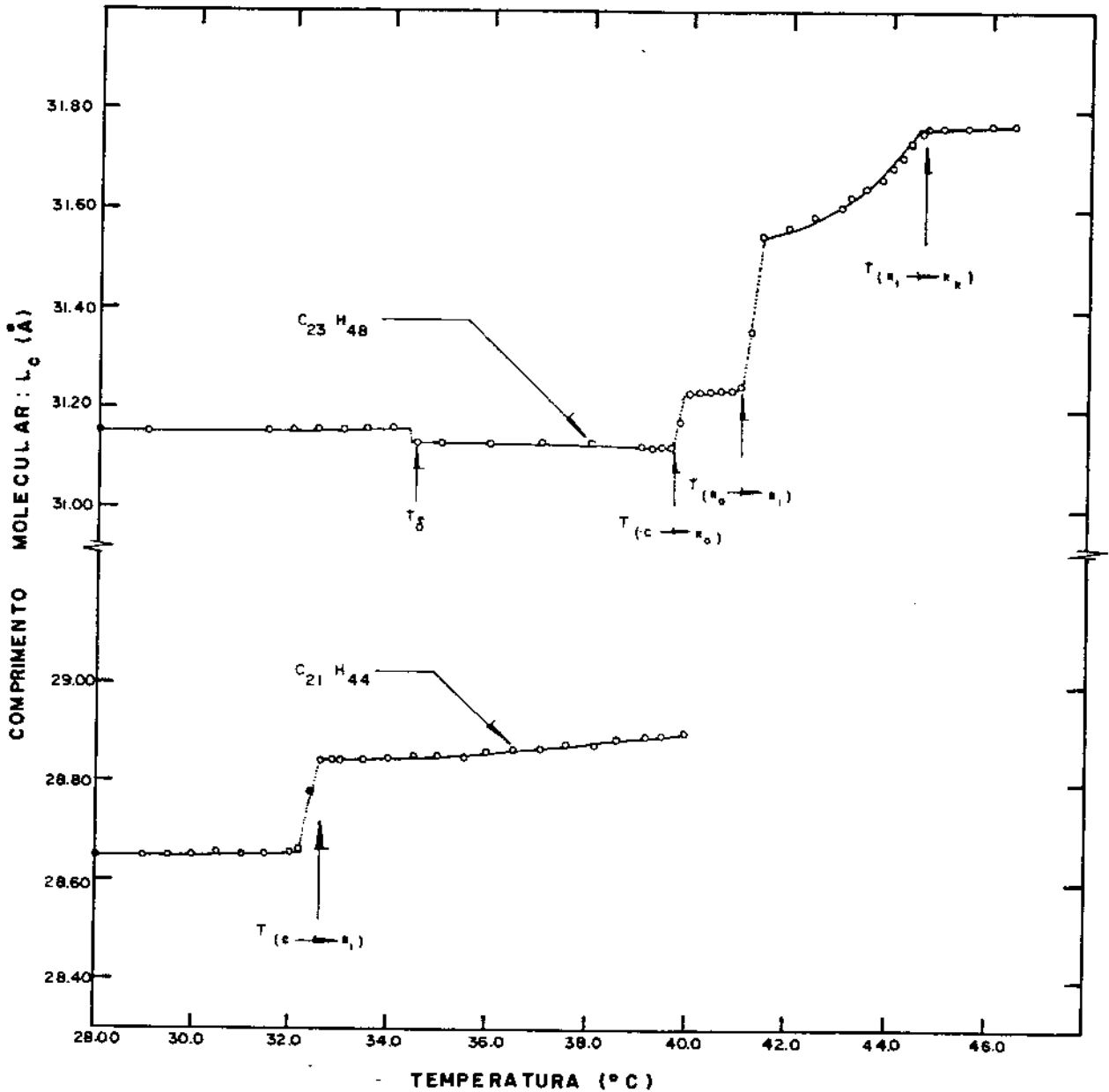


fig. 55 - Variação do comprimento molecular (L_c) com a temperatura, nas parafinas $C_{21}H_{44}$ e $C_{23}H_{48}$.

22. FASE ROTATÓRIA

22.1 - Parafina $C_{21}H_{44}$

Nessa parafina a transição $(C) \rightarrow (R_I)$ ocorre à temperatura de 32.6°C . Este valor de temperatura foi obtido por ATD e confirmado por difração de raio-X. O domínio da fase rotatória I estende-se até a fusão. Os parâmetros "a" e "b" e " $c=2L_c$ " sofrem descontinuidades na temperatura de transição. O primeiro (a) e o terceiro (c) crescem sempre, e o segundo (b) inicialmente cresce, passando a decrescer suavemente com acréscimo de temperatura, até a fusão (figs. 45, 46 e 55).

A partir da transição $(C) \rightarrow (R_I)$, a rede de Bravais associada à estrutura passa de ortorrômbica primitiva (PO) a ortorrômbica de face centrada (FCO), isto é, com todas as faces centradas, com elementos de simetria do grupo espacial $F_{m2m}^{[1]}$, com multiplicidade 4 (fig. 44).

A razão a/b cresce até atingir, na fusão, o valor igual a 1.68(4), sem contudo alcançar o valor $\sqrt{3}$, característico da estrutura hexagonal.

22.2 - Parafina $C_{23}H_{48}$

Nessa parafina estão presentes três fases rotatórias, a saber: R_O , R_I e R_{II} (ver figs. 37 e 39). As estruturas das fases R_I e R_{II} foram determinadas $^{[1,2,3,5,16,17]}$ e confirmadas por nossos resultados. A fase rotatória por nós denominada R_O , e cuja existência foi sugerida por Ungar $^{[17]}$, não tinha sua estrutura

cristalográfica sido determinada até o presente trabalho.

22.2-1. Fase Rotatória Zero (R_0)

Na parafina $C_{23}H_{48}$, antecedendo a fase rotatória I (R_I), existe a fase rotatória zero (R_0), no intervalo de 39.6 a 41.0°C, na qual os parâmetros " $C=2L_C$ " e "b" permanecem constantes (figs. 45 e 55) enquanto o parâmetro "a" cresce após passar por uma descontinuidade em 39.6°C.

Pelos resultados de difração, observa-se a presença de uma reflexão de intensidade comparável à do plano (110), situada em 2θ , entre esta e a (200), mostrada na figura 43. Comparando os difratogramas obtidos nessa fase, em intervalos de 0.2°C, observa-se que a intensidade da nova reflexão permanece constante e a de (110) decresce, quando a temperatura aproxima-se de 41.0°C.

Indexando a nova reflexão como sendo (111) e a vizinha menos intensa, como (113), constatamos tratar-se de uma estrutura ortorrômbica centrada na face C (BCO-C), conforme sugerida por Ungar [17].

A figura 56 mostra uma representação esquemática do arranjo molecular na fase R_0 , com estrutura BCO-C, vista ao longo do eixo da cadeia.

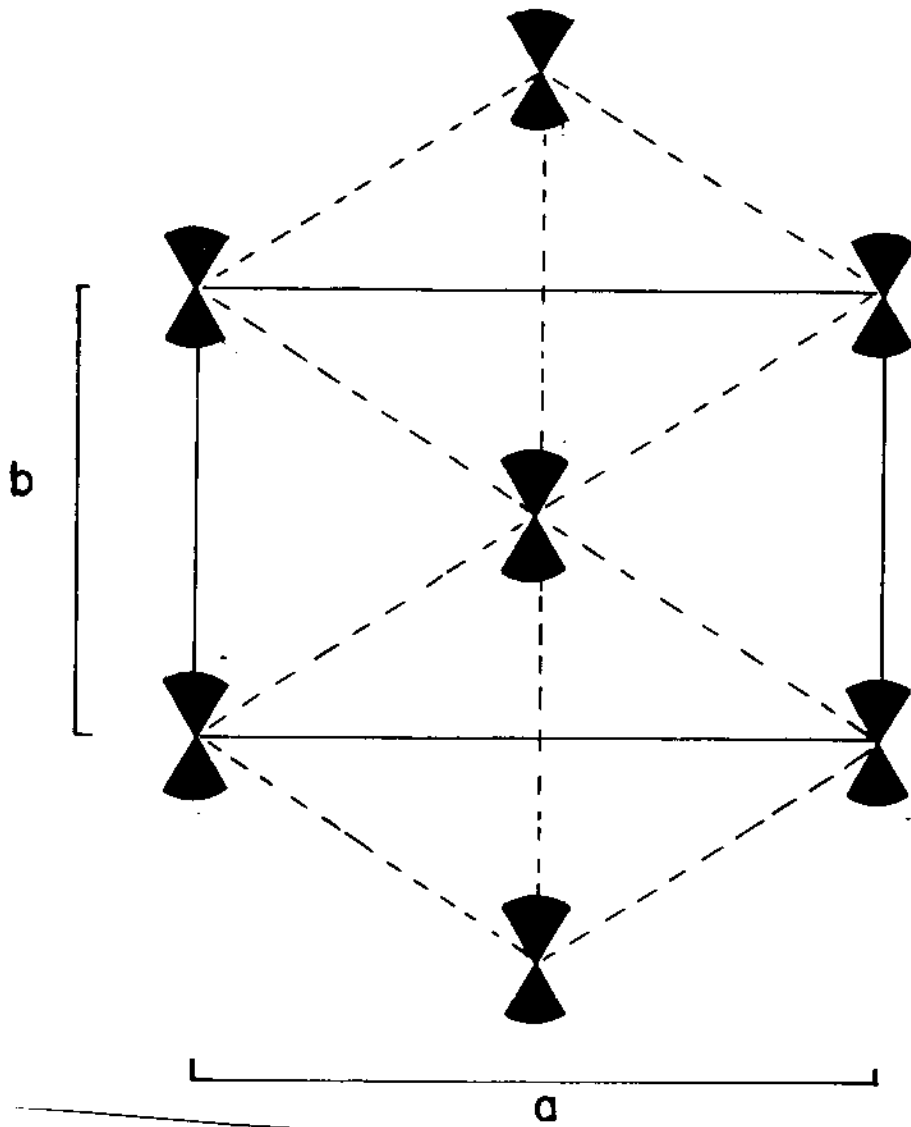


fig. 56 - Representação esquemática do arranjo molecular na fase ortorrômbica centrada na base C (BCO-C).

O acomodamento das moléculas nas camadas, bem como o empilhamento destas, na estrutura (BCO), indica estruturalmente que todas as moléculas possuem equivalência cristalográfica, do que resulta o tipo de empacotamento lateral visto sobre o plano (\vec{a}, \vec{b}) mostrado na figura 56.

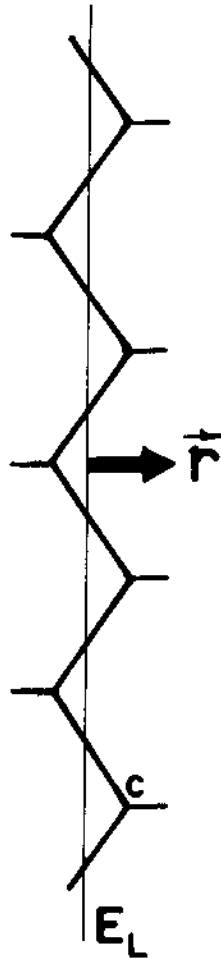


fig. 57 - Ilustração do vetor molecular \vec{r} .

A amplitude de oscilação molecular ao redor dos eixos E_L implica numa expansão de \vec{a} e uma ligeira contração de \vec{b} , com o acréscimo da temperatura.

Ungar^[17] definiu o vetor molecular \vec{r} como mostrado na figura 57, o qual origina-se no centro de massa da molécula e bissecta o ângulo CCC.

A transição de fase $C \rightarrow R_0$ bem como o intervalo de

temperatura da fase R_0 caracterizam-se por um forte fator Debye-Waller, correspondendo a aumentos crescentes na amplitude de vibração longitudinal das moléculas (figs. 51 e 52) associados a deslocamentos transversais à direção dos eixos E_L , ocorrendo uma reorientação de \vec{r} e um deslizamento entre camadas adjacentes.

A transição $C \rightarrow R_0$ processa-se pois, através do movimento de uma das camadas moleculares da lamela, descrito por um vetor $\frac{1}{2}(\vec{a} + \vec{b})$, localizando as moléculas em camadas sucessivas equivalentes, conferindo à fase R_0 uma rede ortorrômbica centrada na face C, com parâmetro \vec{c} correspondendo a uma camada molecular.

22.2-2. Fase Rotatória I (R_I)

A transição $R_0 \rightarrow R_I$ ocorre a 41.0°C , caracterizando-se por uma descontinuidade acentuada no parâmetro c (fig. 55), o qual cresce com a temperatura até que seja atingida a temperatura de 44.7°C . Os parâmetros "a" e "b", o primeiro crescente e o segundo decrescente, sofrem descontinuidades na temperatura de transição $R_I \rightarrow R_{II}$, quando a razão a/b se torna igual a $\sqrt{3}$, conforme as figuras 45, 46, 47 e 55.

Ao iniciar a fase R_I , observamos o desaparecimento das reflexões (0010) e (0012) , permanecendo apenas as quatro primeiras do tipo $(00l)$ e duas outras mais intensas, que, na fase R_0 , situavam-se no intervalo em 2θ correspondente às reflexões (110) e (200) , mostradas na figura 58. Isto se deve ao incremento da amplitude de deslocamento longitudinal das moléculas e consequente aumento do fator de Debye Waller.

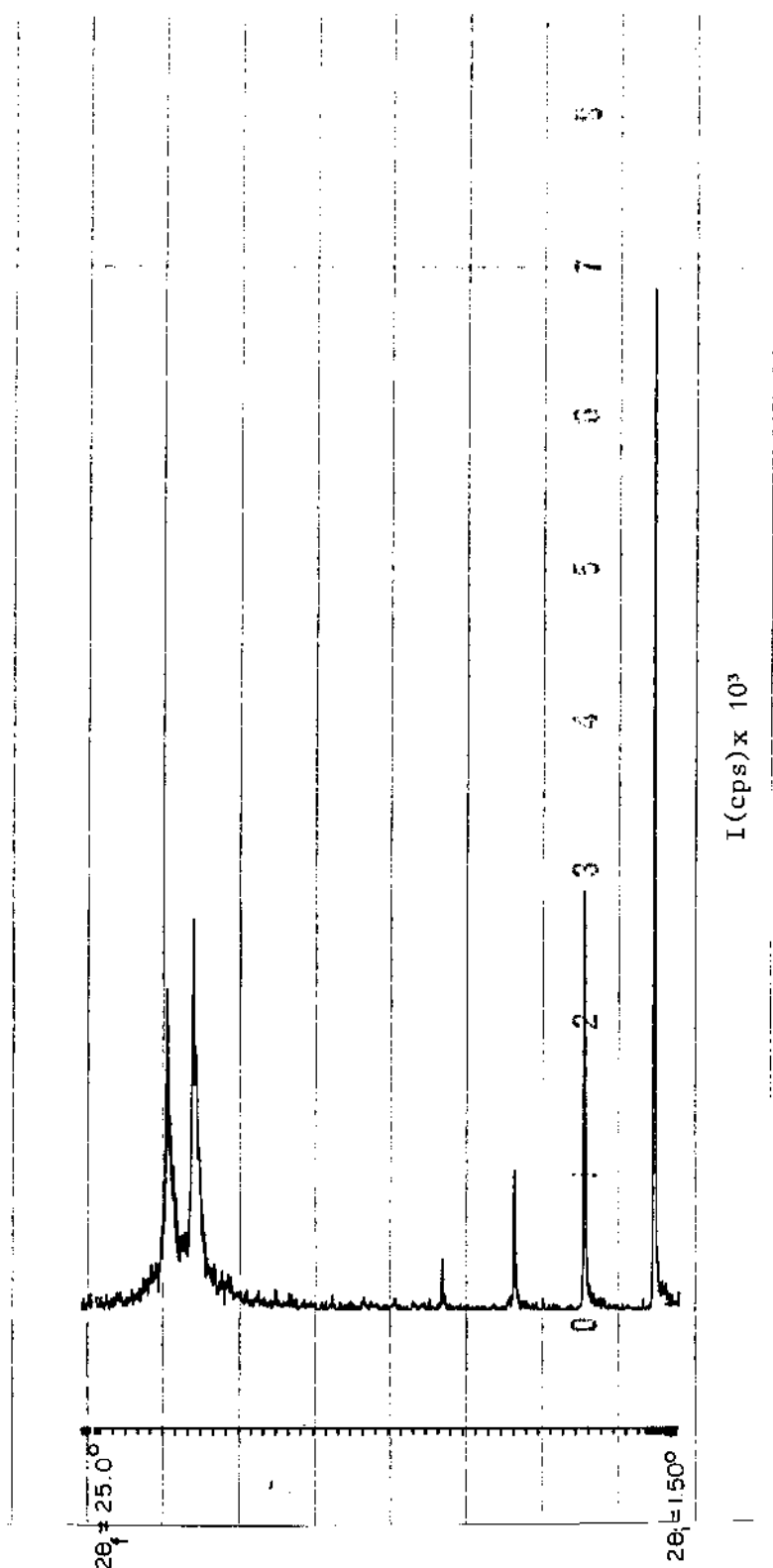


Fig. 58 - Difratograma da $C_{23}H_{48}$ no início da fase rotatória I ($T = 41,2^{\circ}C$).

Procedendo-se à indexação dessas seis reflexões, verificamos que as quatro primeiras são (002), (004), (006) e (008), pois conduzem a um mesmo valor para o parâmetro "C". Contudo, se

indexarmos a quinta como sendo (110) e a sexta como (200), encontramos valores incompatíveis para "a" e "b" associados a fase R_I . Se adotarmos a indexação (111) e (200), obtemos valores coerentes, o que nos conduz à restrição de não se poder ter índices mistos na fase R_I , isto é, (h+k), (h+l) e (k+l) devem ser pares. Este resultado confirma os obtidos por Denicolo^[1] e Ungar^[17], segundo os quais, R_I possui estrutura ortorrômbica de face centrada (FCO), com elementos de simetria do grupo espacial F_{m2m} , representada esquematicamente na figura 44.

No domínio da fase R_I , observa-se um decréscimo acentuado em 2θ da posição de reflexão (200), enquanto que 2θ de (111) permanece praticamente constante, o que caracteriza uma forte expansão em "a", enquanto "b" decresce lentamente para valores crescentes da temperatura. O eixo "c" corresponde a dois comprimentos de molécula e cresce suavemente com a temperatura. A figura 59 mostra os perfis das reflexões (111) e (200) à temperatura de 43.8°C , quando $2\theta_{(200)} - 2\theta_{(111)} = 0.55^\circ$, enquanto que, no início de R_I , a 41.0°C , tal diferença é de 1.27° .

A fase R_I possui um forte fator Debye-Waller, associado a amplitudes de deslocamentos longitudinais das moléculas elevadas, processando-se uma reorientação do vetor molecular \vec{r} e de deslizamento entre camadas adjacentes, tornando acentuados os deslocamentos de cadeias paralelamente ao eixo E_L .

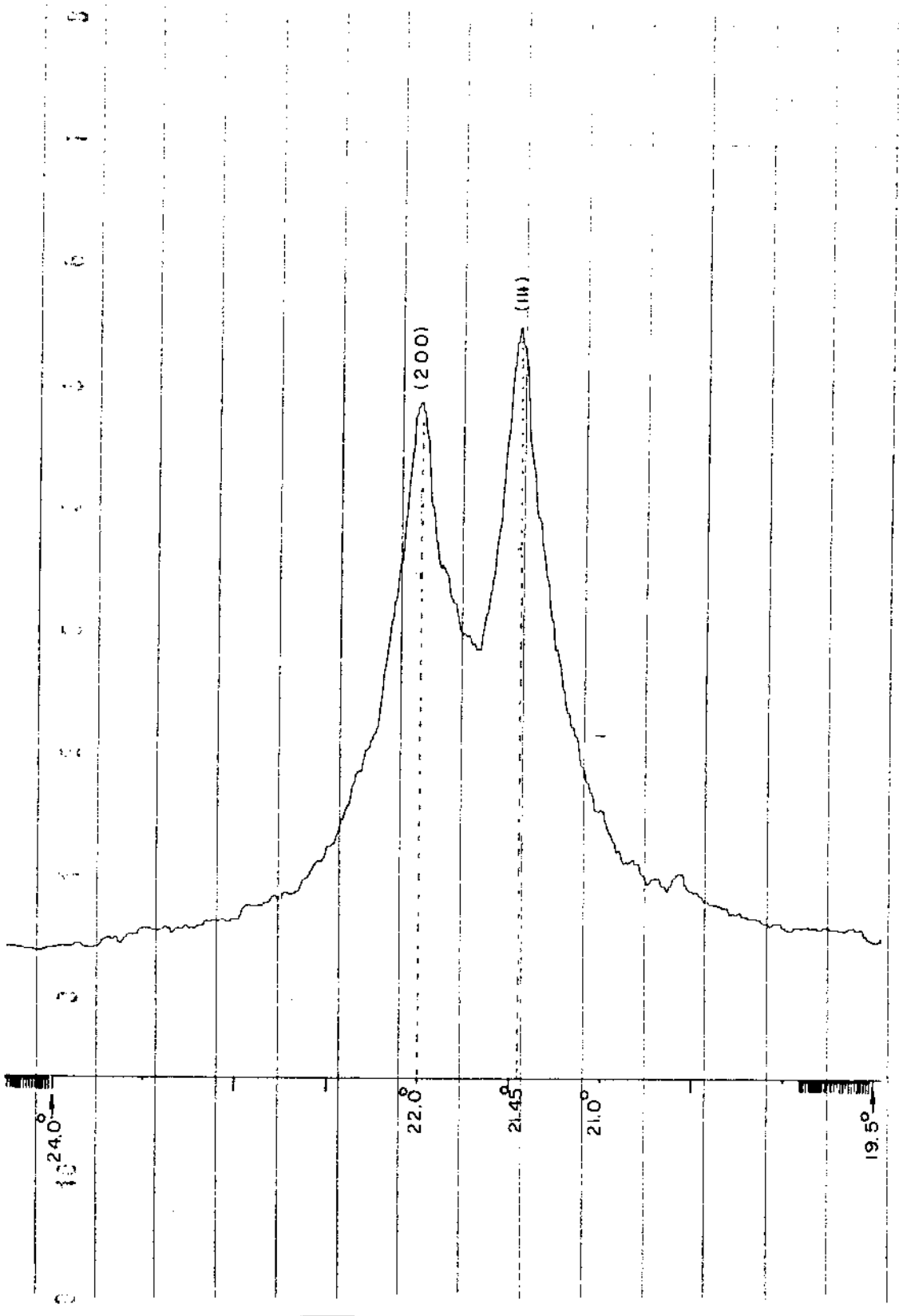


Fig. 59 - Perfis das reflexões (111) e (200) na fase R_I ($T=43.8^\circ\text{C}$).

22.2-3. Fase Rotatória II (R_{II})

A temperatura de transição $R_I \rightarrow R_{II}$, obtida por difração de raio-X, é de 44.7°C . Denicolo^[1] obteve 45.5°C e, Ungar obteve 44.5°C , ambos usando a técnica de ATD. A figura 60 mostra o difratograma feito a 44.7°C , no qual se observa a presença das reflexões (003), (006) e (009); presente ainda a reflexão (0012) porém bem tênue. As reflexões (111) e (200) da fase R_I se superpõem, dando origem à reflexão (1 $\bar{1}$ 0 $\bar{1}$) da rede de Bravais de estrutura hexagonal. A figura 60 mostra o difratograma da $\text{C}_{23}\text{H}_{48}$ no início da fase R_{II} .

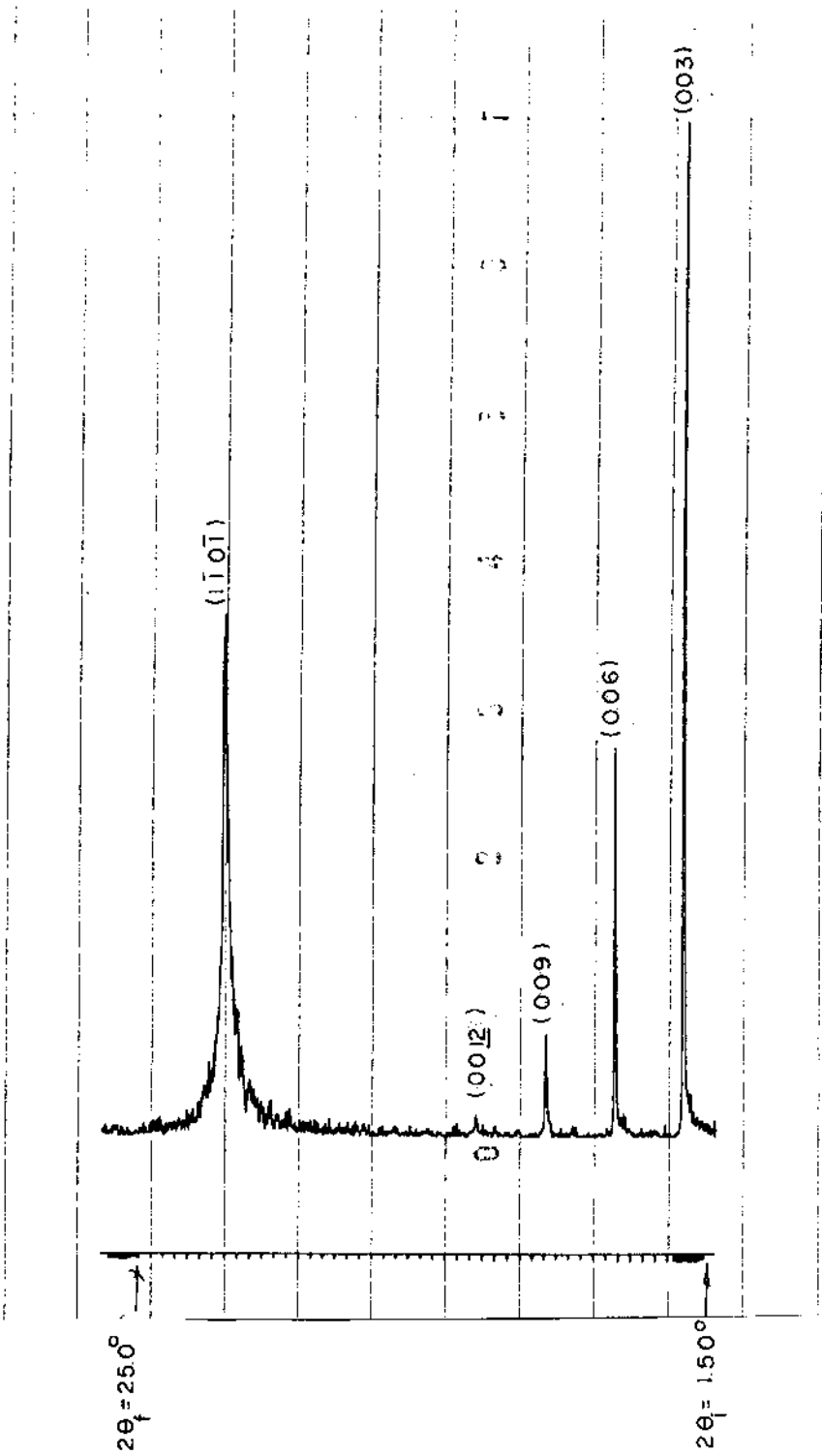


Fig. 60 - Difratoograma da $C_{23}H_{48}$ no início da fase R_{II} ($T = 44.7^\circ C$).

Na fase R_{II} , as moléculas giram ao redor do eixo E_L , ocupando em média um volume cilíndrico, os quais propiciam a formação de uma estrutura com rede hexagonal. O empacotamento molecular é o de camada tripla, com $|\vec{c}|$ correspondendo a três comprimentos moleculares, com um valor de 95.31Å . Ungar^[17] encontrou 95.1Å . À temperatura de 44.7°C , $2\theta_{(1\bar{1}0\bar{1})} = 21.58(5)^\circ$ com $d_{(1\bar{1}0\bar{1})} = 4.1(7)\text{Å}$. Estes resultados fornecem para "a" o valor $4.79(3)\text{Å}$, diferindo do encontrado por Ungar^[17] que é de 4.76Å .

Denicolo^[1] e Ungar^[17] determinaram e identificaram os elementos de simetria com o grupo espacial R_{3m} . As condições gerais de reflexão neste grupo é $(-h+k+l)=3n$, o que condiz com a indexação feita anteriormente.

23. CONCLUSÕES

A realização deste trabalho permitiu:

- confirmar os modelos estruturais existentes na literatura propostos para as fases Cristalina, Rotatória I e Rotatória II da parafina $C_{23}H_{48}$.
- caracterizar a fase R_O como tendo uma estrutura com rede de Bravais ortorrômbica centrada na base C (BCO), transformando-se continuamente para uma estrutura com rede ortorrômbica de faces centradas (FCO).
- estabelecer o caráter descontínuo das variações dos parâmetros de rede "a" e "b" na transição $C \rightarrow R_O$.
- evidenciar uma ligeira variação estrutural na transição " δ ", no domínio da fase cristalina, associada à espessura das camadas lamelares.

- confirmar os incrementos das amplitudes de vibração longitudinais das moléculas para as transições $R_I \rightarrow R_{II}$ e estabelecer incremento de desordem molecular longitudinal na transição " δ ", caracterizado por um acréscimo descontínuo na amplitude de vibração molecular na direção perpendicular ao plano da lamela.

- evidenciar discontinuidades estruturais associadas à espessura das camadas e/ou ao arranjo molecular lateral nas transições δ , $c \rightarrow R_0$, $R_0 \rightarrow R_1$ e $R_1 \rightarrow R_2$.

- determinar com precisão as variações dos parâmetros de rede a e b das fases rotatórias, permitindo evidências estruturais adicionais da transição $R_0 \rightarrow R_I$.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Denicolo, I., Tese de Doutorado, IFQ/UFSCar/USP (1984).
- [2] Müller, A., Proc. Roy. Soc., A114, 5427-60 (1927).
- [3] Müller, A., Proc. Roy. Soc., A120, 437-59 (1928).
- [4] Müller, A., Proc. Roy. Soc., A127, 417-32 (1930).
- [5] Schaerer, A.A., Busso, C.J., Smith, A.E. and Skinner, L.B., J. Am. Chim. Soc., 77, 2017-19 (1955).
- [6] Mnyukh, Y.V., J. Phys. Chem. Sol., 24, 631-40 (1963).
- [7] Müller, A., Proc. Roy. Soc., A138, 514-30 (1932).
- [8] Strobl, G., Ewen, B., Fischer, E.W. and Piesczek, W., J. Chem. Phys., 61, 5257-64 (1974).
- [9] Waller, I., Ann. Physik, 83, 153-183 (1927).
- [10] Debye, P., Ann. Physik, 43, 49-95 (1914).
- [11] Veb Freiburger Präzisionsmechanik - G.D.R. - Description of the equipment and operating instructions - Part I - General.
- [12] Gray, P.E., DeWitt, D., Boothroyd, A.R., Gibbons, J.F., Physical Electronics and Circuit Models of Transistors - - John Wiley and Sons, Inc, New York (1964).
- [13] Snyder, R.G., Maroncelli, M., Qi, S.P., and Strauss, H.L., Science, 214, 188 (1981).
- [14] Piesczek, W., Strobl, G.R. and Malzahn, K., Acta Ctyst., B30, 1278-1288 (1974).
- [15] Texas Instruments Incorporated - Linear Integrated Circuits, Bulletin n° DL-S 7611797, September, 157-160 (1973).
- [16] Smith, A.E., J. Chem. Phys., 21, 2229 (1957).

- [17] Ungar, G., J. Phys. Chem. 87, 689 (1983).
- [18] Doucet, J., Denicolo I., Craievich, A., J. Chem. Phys., 75, 5125 (1981).
- [19] Buerger, M.J., X-Ray Crystallography, John Wiley & Sons, Inc. (1966).
- [20] Wilson, A.J.C., Nature, Lond., 150,152 (1942).
- [21] Buerger, M.J., Crystal - Structure Analysis, p.178-185, Wiley, (1960).
- [22] Warren, B.E., X-Ray Diffraction, 170-175 (1960).
- [23] International Tables for X-Ray Crystallography, vol.II, (1968), Birmingham, England.

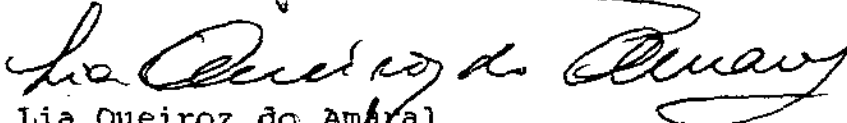
"TRANSIÇÕES DE FASES CRISTALINAS NAS
PARAFINAS $C_{21}H_{44}$ E $C_{23}H_{48}$ "

ROMEU ABRAHÃO PEREIRA

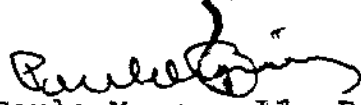
Tese de Mestrado apresentada no Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, fazendo parte da Banca Examinadora os seguintes professores:


Aldo Félix Craievich - Presidente


Eloisa Biasotto Mano


Lia Queiroz do Amaral


Anibal Omar Caride


Paulo Mascarello Bisch - suplente