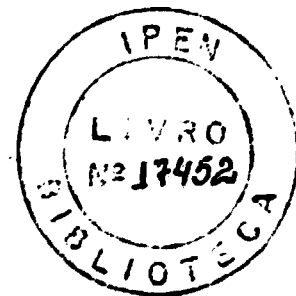


**INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO**

**ESTUDO DAS FASES α E β DO QUARTZO COM DIFRAÇÃO
MÚLTIPLA DE NÉUTRONS**

Vers Lucie Mazzocchi

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do Grau de "Mestre na Área de Concentração em Tecnologia Nuclear Básica".



Orientador: Dr. Carlos Benedicto Ramos Parente

SÃO PAULO

1984

ESTUDO DAS FASES α E β DO QUARTZO COM DIFRAÇÃO MÚLTIPLA DE NÊUTRONS

VERA LUCIA MAZZOCCHI

R E S U M O

Neste trabalho, é feito um estudo das estruturas cristalinas das fases α e β do quartzo, empregando difração múltipla de nêutrons como método de análise. Diagramas teóricos de difração múltipla, em um caso de muitos feixes, foram determinados por um programa de computador que calcula as intensidades dos feixes como somas de expansões em séries de Taylor, retendo termos até uma ordem n . Foram obtidos diagramas experimentais "umweg" e do feixe transmitido, com a reflexão primária 00.1 das fases α e β do quartzo.

A fim de calcular as intensidades de difração múltipla do quartzo- α foi necessário determinar a fração de geminamento Dauphiné do cristal, após este ter passado pela fase β .

Entre os dois métodos da fase β , apresentados na literatura, uma melhor concordância entre intensidades experimentais e calculadas foi achada para o modelo proposto por A.F. Wright e M.S. Lehmann como uma estrutura desordenada, baseada em posições de meia-ocupação para os átomos de oxigênio.

STUDY OF THE α AND β PHASES OF QUARTZ BY NEUTRON MULTIPLE DIFFRACTION

VERA LUCIA MAZZOCCHI

A B S T R A C T

A study of the crystal structures of α and β phases of quartz has been done employing neutron multiple diffraction as a method of analysis. Theoretical multiple diffraction patterns in a many-beam case were determined by a computer program which calculates intensities of beams as sums of Taylor's series expansions, retaining terms up to a certain order. Experimental "unweg" and transmitted beam patterns were obtained for the 00.1 primary reflection of α and β phases of quartz.

To calculate α -quartz multiple diffraction intensities it was necessary to determine the Dauphiné twinning fraction for the crystal after having passed by the β -phase.

For the two models of β -quartz presented in the literature a better agreement between experimental and calculated integrated intensities was found for the model proposed by A.F. Wright and M.S. Lehmann as a disordered structure based on split-half-oxygen positions.

I N D I C E

	<u>PÁG.</u>
CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO II - A SÍLICA	6
II.1 - OS POLIMORFOS DA SÍLICA	6
II.2 - A ESTRUTURA DO QUARTZO- α	9
II.3 - GEMINAMENTO NO QUARTZO	17
II.3.1 - O Geminamento do Tipo Brasil	18
II.3.2 - O Geminamento do Tipo Dauphiné	20
II.3.3 - O Geminamento Combinado Brasil - Dauphiné	26
II.4 - A ESTRUTURA DO QUARTZO- β	27
CAPÍTULO III - DIFRAÇÃO MÚLTIPLA DE NÊUTRONS	37
III.1 - O FENÔMENO DE DIFRAÇÃO MÚLTIPLA	37
III.2 - O SISTEMA DE EQUAÇÕES DIFERENCIAIS PARA O CÁLCU LO DAS INTENSIDADES MULTIPLAMENTE DIFRATADAS EM CRISTAIS MOSAICOS DO TIPO IDEALMENTE IMPERFEITO..	44
III.2.1 - A Refletividade Linear	50
III.2.2 - O Fator de Estrutura	52
III.2.3 - O Coeficiente de Absorção Linear	56
III.3 - SOLUÇÕES DO SISTEMA DE EQUAÇÕES DIFERENCIAIS PA RA CASO DE MUITOS FEIXES E ALTA EXTINÇÃO SECUN DÁRIA	58
III.3.1 - O Termo Geral da Série	60
CAPÍTULO IV - PARTE EXPERIMENTAL	62

	<u>PÁG.</u>
IV.1 - INTRODUÇÃO	62
IV.2 - O DIFRATÔMETRO DE NÊUTRONS DA CNEN/SP	62
IV.3 - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	68
IV.3.1 - O Alinhamento da Amostra	68
IV.3.2 - O Arranjo Experimental e a Amostra Utilizada	70
IV.3.3 - O Aquecimento da Amostra	75
IV.4 - RESULTADOS OBTIDOS	91
CAPÍTULO V - ANÁLISE DOS RESULTADOS OBTIDOS	95
V.1 - A INDEXAÇÃO DOS PICOS DE DIFRAÇÃO MÚLTIPLA	95
V.2 - O CÁLCULO DE INTENSIDADES	102
V.2.1 - Algumas Considerações sobre os Coeficientes de Refletividade Linear \bar{Q}_{ij}	102
V.2.2 - O Programa Utilizado na Obtenção dos Difratogramas Teóricos	110
V.3 - ANÁLISE DAS INTENSIDADES DA FASE β	122
V.4 - ANÁLISE DAS INTENSIDADES DA FASE α	133
CAPÍTULO VI - CONCLUSÕES GERAIS	140
APÊNDICE I - DETERMINAÇÃO DA FRAÇÃO DE GEMINAMENTO DO TIPO DAUPHINÉ NAS AMOSTRAS DE QUARTZO	148
APÊNDICE II - DETERMINAÇÃO DO COEFICIENTE DE ABSORÇÃO LINEAR EFETIVO PELO MÉTODO DA TRANSMISSÃO DE NÊUTRONS	172
APÊNDICE III- CÁLCULO DOS COMPRIMENTOS MÉDIOS DOS FEIXES EM UM CRISTAL CILÍNDRICO.....	179

PÁG.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS197

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

O objetivo fundamental deste trabalho é o uso da difração múltipla como método de análise estrutural. Para isso, foi feito um estudo das intensidades múltiplamente difratadas por um monocristal de quartzo natural, nas fases α e β , obtidos quando este é girado ao redor do vetor de espalhamento da reflexão 00.1. Este estudo foi realizado levando em conta o sistema de equações diferenciais, proposto por Moon e Stull⁽²⁶⁾, que fornece as variações de potência dos diversos feixes envolvidos no fenômeno de difração múltipla. Conforme pode ser visto no Capítulo III, esse sistema de equações diferenciais depende de uma série de parâmetros, e entre eles, estão o coeficiente de absorção linear efetivo (μ) e os comprimentos médios dos feixes dentro do cristal (l_i). No que se refere ao coeficiente de absorção linear efetivo, este foi determinado experimentalmente, pelo método de transmissão de nêutrons, segundo procedimento que se encontra descrito no Apêndice II. Para o cálculo dos comprimentos médios dos feixes dentro do cristal, foi feito um programa de computador, cujo método de cálculo é descrito no Apêndice III. Finalmente, com o desenvolvimento de um programa de computador que calcula a figura de difração múltipla teórica, a partir das soluções de intensidade aproximadas por expansões em séries de Taylor, utilizando o termo geral da série⁽²⁸⁾, foi possível a comparação das intensidades integradas, obtidas experimentalmente, com aquelas calculadas teoricamente. Este programa, que pode ser aplicado em um caso

de muitos feixes, e serve para calcular a intensidade, tanto do feixe primário como do transmitido, dos tipos "umeganregung" e "aufhellung", está descrito no Capítulo V.

O quartzo- α e o quartzo- β são polimorfos da sílica (SiO_2), pertencentes aos grupos espaciais $P3_221 (D_3^6)$ e $P6_222 (D_6^4)$, respectivamente. A temperatura de transição da fase α para a fase β é 573°C , onde o quartzo passa do sistema trigonal para o sistema hexagonal. No que se refere a um refinamento da estrutura do quartzo- α , vários são os trabalhos existentes neste campo. Entretanto, o mesmo não ocorre para o caso do quartzo- β , devido talvez a dificuldades experimentais encontradas no aquecimento da amostra. Em um estudo sobre o mecanismo de transição de fase no quartzo, feito em 1962 por R. A. Young⁽⁴⁴⁾, com difração de raios-x, foi mostrado que o quartzo- β não era um caso de estrutura desordenada, sendo definida por um único mínimo no potencial, tanto para os átomos de silício como para os de oxigênio, embora menos parabólico para estes últimos. As posições dos átomos de silício e de oxigênio foram determinadas como sendo, respectivamente, (3c) e (6j) no grupo espacial $P6_222$ ⁽²⁰⁾. Em 1981, A.F.Wright e M.S.Lehmann⁽⁴²⁾, estudando as estruturas do quartzo- α e do quartzo- β , com difração de nêutrons, verificaram que os dados obtidos eram melhor explicados supondo que a estrutura do quartzo- β corresponderia a um caso de desordem somente nas posições dos átomos de oxigênio, de tal forma que eles estariam em posições de meia-ocupação ("split-half-oxygen positions"). Foi então determinado, neste caso, que os átomos de silício e de oxigênio ocupavam, respectivamente, as posições (3c) e (12k) do mesmo grupo espacial acima. As estruturas do quartzo- α e do quartzo- β estão descritas, em pormenores, no Capítulo II.

Através da comparação entre as intensidades integradas experimentais e teóricas, tornou-se possível verificar, entre os dois modelos acima propostos para o quartzo- β , qual o que melhor concordância apresenta com os resultados obtidos com difração múltipla de nêutrons.

Quanto ao estudo das intensidades multiplamente difratadas pelo monocristal de quartzo, na fase α , após o mesmo ter passado pela fase β , houve necessidade de se estabelecer de que forma os geminamentos, que normalmente ocorrem em cristais de quartzo- α , afetam as intensidades difratadas. Como é conhecido da literatura e, pormenorizadamente descrito no Capítulo II deste trabalho, o geminamento do tipo Dauphiné, que ocorre no quartzo- α , é bastante comum em cristais naturais. No entanto, em cristais sintéticos, ocorre em pequena escala, como consequência, normalmente, de processos mecânicos de corte do cristal, ou por efeito de choques mecânicos, mesmo de baixa intensidade. De acordo com a literatura^(42, 44), em cristais naturais, a fração de geminamento é da ordem de 0,5. Entretanto, um cristal natural de quartzo- α , após ter passado pela fase β , pode ter o seu geminamento modificado⁽¹⁵⁾. Levando em consideração esta possibilidade, determinamos experimentalmente a fração de geminamento na amostra utilizada, após a mesma ter passado pela fase β . Para isso, foram observadas experimentalmente reflexões que são provenientes de planos com mesma distância interplanar, mas que não são equivalentes pela simetria da rede do quartzo- α . Desta forma, foram estudados pares de reflexões do tipo $hk \cdot l$ e $kh \cdot l$, uma vez que, em um cristal sem geminamento, se tem, $F_{hk.l} \neq F_{kh.l}$. Foram também estudadas reflexões do mesmo tipo, em um cristal sintético, uni-

camente para efeito de comparação. Todo o estudo referente ao geminamento do tipo Dauphiné, feito neste trabalho, está descrito no Apêndice I.

A principal contribuição deste trabalho consiste na introdução da difração múltipla como método de análise estrutural, em particular para um caso de muitos feixes. No que se refere à parte experimental desta análise, até onde se pôde constatar na literatura, não há registro de observação de diagramas de difração múltipla do tipo "umweganregung" com nêutrons, bem como de diagramas do feixe transmitido, este último tanto para raios-x como para nêutrons. Moon e Shull⁽²⁶⁾, em seu trabalho bem conhecido sobre o cálculo de intensidades em difração múltipla, já citado, apresenta o diagrama de difração múltipla da reflexão 200 do ferro, com picos positivos e negativos de intensidade. Na realidade, o diagrama apresentado não se constitui em um verdadeiro diagrama "umweganregung", como bem o demonstram os picos negativos, uma vez que a reflexão 200 não é proibida pelo grupo espacial do ferro. Do ponto de vista de cálculo de intensidades, deve-se ressaltar que, para achar a solução em um caso de muitos feixes, tornou-se necessária uma análise adequada da interação entre feixes secundários, que surgem quando pontos da rede recíproca atravessam a superfície da esfera de reflexão não simultaneamente, mas com uma diferença pequena no ângulo azimutal. Este fato faz com que se tenha desigualdade entre os coeficientes lineares de refletividade, quando da interação entre dois feixes nesta situação. São as desigualdades $\overline{Q}_{ij} \neq \overline{Q}_{ji}$, mencionados no item V.2.1.

São também contribuições deste trabalho, a solu

ção encontrada para o aquecimento do cristal e a derivação de fórmulas que permitem o cálculo de comprimentos médios de feixes em um cristal cilíndrico.

CAPÍTULO II

A SÍLICA

II.1. OS POLIMORFOS DA SÍLICA

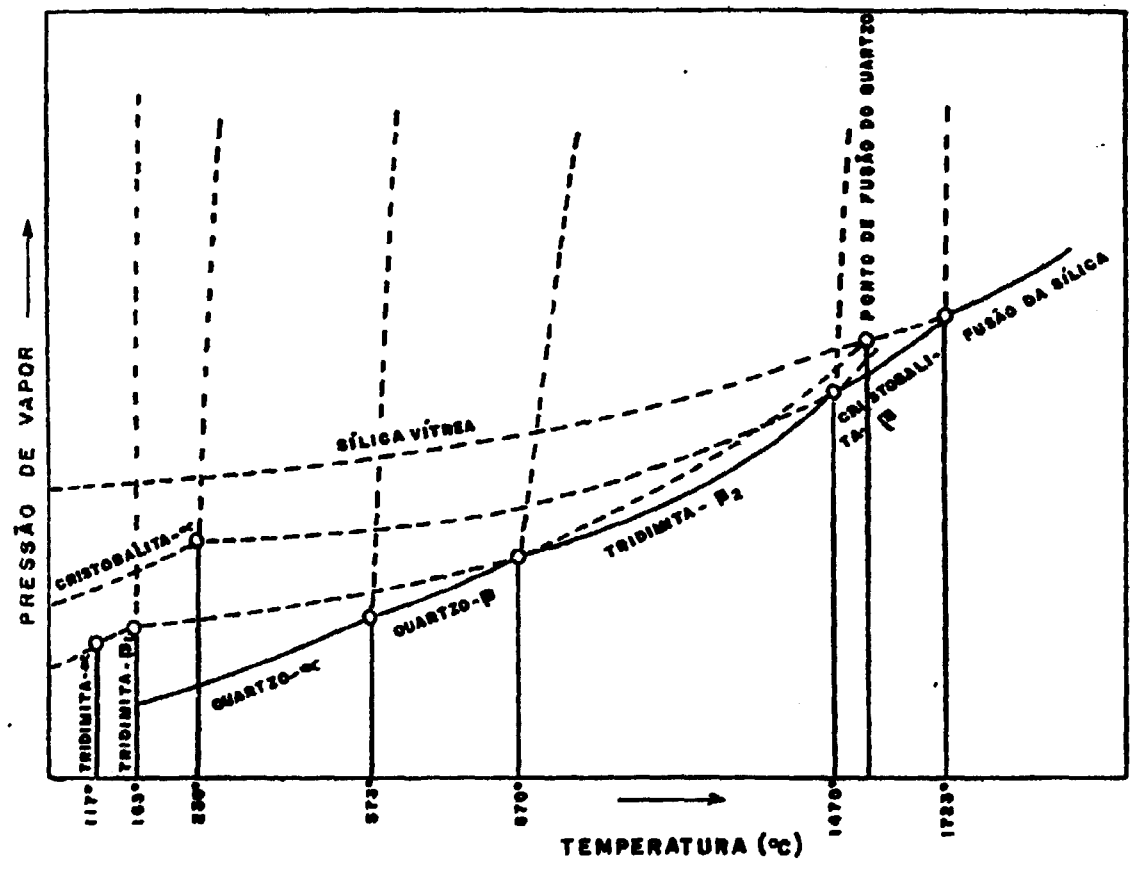
A sílica (SiO_2) existe em diferentes polimorfos⁽¹³⁾. No entanto, restringir-nos-emos, neste ítem, somente àqueles que se estabilizam sob pressão atmosférica, em temperaturas até cerca de 1723°C . Esses polimorfos são: quartzo- α , quartzo- β , tridimita- α , tridimita- β_1 , tridimita- β_2 , cristobalita- α e cristobalita- β . A figura II.1 mostra o diagrama Pressão-Temperatura dos polimorfos da sílica. Uma descrição sucinta das transformações indicadas nesse diagrama, é feita a seguir.

O polimorfo da sílica, termodinamicamente estável à pressão atmosférica em temperaturas abaixo de 573°C , é o quartzo- α . Em 573°C , este polimorfo sofre uma transformação reversível para quartzo- β , o qual é estável de 573°C a 870°C . Acima de 870°C e abaixo de 1470°C estabiliza-se a tridimita- β_2 . Entre 1470°C e 1723°C , o polimorfo estável é a cristobalita- β . Acima de 1723°C , ocorre a fusão da sílica.

O quartzo- β , quando aquecido acima de 870°C , pode persistir na forma metaestável, na ausência de fluxos ou agentes mineralizantes, até fundir. Seu ponto de fusão não é conhecido com precisão, sabendo-se somente que é menor que o ponto de fusão da tridimita (cerca de 1670°C). O líquido produzido pela fusão do quartzo- β , quando solidificado, tende a cristalizar-se em cristobalita, em temperaturas abaixo de 1723°C .

A tridimita- β_2 , quando resfriada abaixo de 870°C ,

FIGURA II.1 - Diagrama pressão-temperatura dos polimorfos da sílica.



pode persistir metaestavelmente nesta fase, passando por duas transformações: uma em 163°C para tridimita- β_1 e outra em 117°C , para tridimita- α . Quando aquecida a temperaturas acima de 1470°C , a tridimita- β_2 pode também persistir na forma metaestável, na ausência de fluxos, até seu ponto de fusão, cerca de 1670°C . O líquido assim formado pode cristalizar-se em cristobalita, em temperaturas abaixo de 1723°C . A tridimita pode ainda ser cristalizada diretamente na forma metaestável, em temperaturas abaixo de 860°C .

Como já foi mencionado, a cristobalita- β existe na forma estável, no intervalo de temperatura de 1470°C até seu ponto de fusão, 1723°C . Quando resfriada em temperaturas inferiores a 1470°C , pode também persistir na forma metaestável, passando por uma inversão, em 230°C , para cristobalita- α . A cristobalita- α , por sua vez, ao ser aquecida no intervalo de 573°C até 870°C , em presença de fluxo, pode converter-se inicialmente em tridimita, na forma metaestável, e posteriormente em quartzo- β . A cristobalita pode ainda ser cristalizada diretamente na forma metaestável, em temperaturas inferiores a 1470°C .

A sílica líquida, quando resfriada abaixo de 1720°C , cristaliza-se com grande dificuldade, podendo ser super-resfriada para a forma vítrea, conhecida como vidro de sílica, vidro de quartzo ou ainda sílica vítrea. Sob aquecimento prolongado, em temperaturas acima de 1000°C , o vidro de sílica desvitrifica-se lentamente, convertendo-se em cristobalita, na forma estável ou metaestável.

II.2. A ESTRUTURA DO QUARTZO- α

O quartzo- α , também chamado de quartzo de baixa temperatura, pertence ao grupo espacial trigonal $P3_221(D_3^6)$ ou ao seu enantiomorfo $P3_121(D_3^4)$, estando os átomos nas seguintes posições⁽²⁰⁾ (para o grupo $P3_221$):

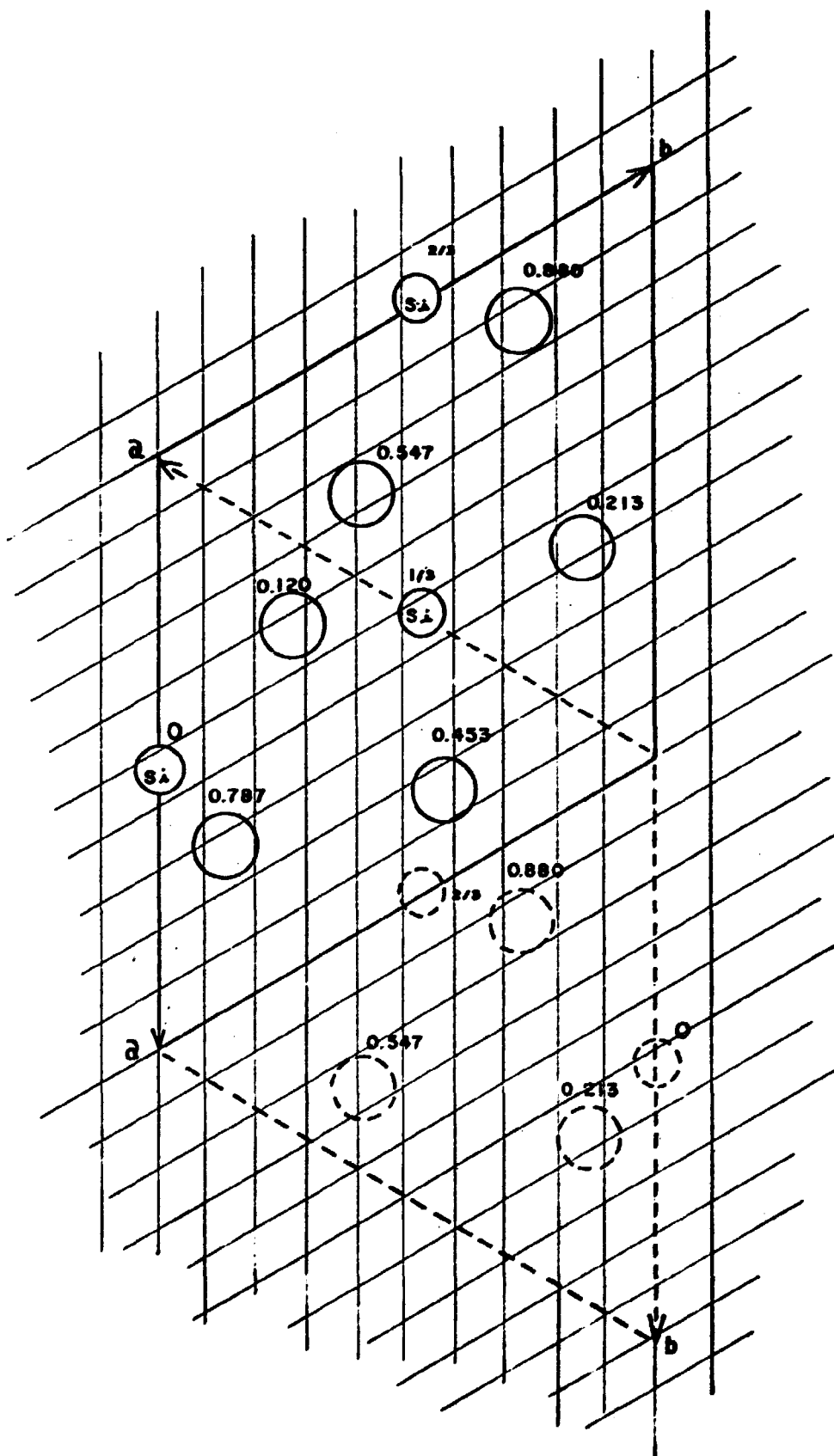
Si (3a): $u, 0, 2/3; 0, u, 1/3; \bar{u}, \bar{u}, 0$

O (6c): $x, y, z; \bar{y}, x-y, 2/3+z; y-x, \bar{x}, 1/3+z;$

$y, x, \bar{z}; \bar{x}, y-x, 2/3-z; x-y, \bar{y}, 1/3-z$

A figura II.2 é uma representação da estrutura do quartzo- α , onde os círculos menores correspondem aos átomos de silício, os maiores aos átomos de oxigênio, e os números junto aos átomos indicam as respectivas cotas no eixo z. Esta representação foi feita de acordo com Wyckoff⁽⁴³⁾, onde $u = 0,4711$, $x = 0,4136$, $y = 0,2676$ e $z = 0,1191$, com cela unitária hexagonal de dimensões: $a_0 = 4,9134\text{\AA}$ e $C_0 = 5,4052\text{\AA}$.

Vários foram os estudos no que diz respeito ao refinamento da estrutura do quartzo- α . Os parâmetros de posição atômica dessa estrutura, foram primeiramente determinados por Wei⁽⁴⁰⁾ e, posteriormente, redeterminados com maior precisão por Brill, Hermann e Peters^(6, 7), que usaram lâminas de quartzo natural leitoso, a fim de diminuir os efeitos de extinção primária. Contudo, nenhum desses dois estudos incluía uma estimativa dos parâmetros térmicos dos átomos. Em 1962, Young e Post⁽⁴⁵⁾ determinaram a densidade eletrônica no quartzo- α e estudaram os efeitos térmicos na sua estrutura. A análise foi



feita em monocristais de quartzo sintético, utilizando radiação $\text{MoK}\alpha$. Na determinação dos parâmetros de posição, foram utilizadas as técnicas de Fourier e dos mínimos quadrados. Foram também determinados os parâmetros térmicos dos átomos em -118°C , -50°C e 27°C , além de um estudo da aplicabilidade da aproximação de Debye-Waller, neste intervalo de temperatura. Nesse estudo, ficou claro que a dependência desses parâmetros com a temperatura, no intervalo de -118°C até 27°C , é descrita pela teoria de Debye-Waller, dentro dos desvios-padrão do experimento. Na análise da dependência das coordenadas atômicas, bem como dos parâmetros térmicos, com a temperatura, esses autores utilizaram o método dos mínimos quadrados, com os dados obtidos nas diferentes temperaturas, e utilizaram também a comparação direta dos mapas de densidade eletrônica, com os dados obtidos em temperatura ambiente e em baixas temperaturas. Foram ainda computadas as orientações dos elipsóides de vibração térmica dos átomos de silício e de oxigênio, na temperatura ambiente. Os resultados obtidos por Young e Post estão em boa concordância com os obtidos por Brill, Hermann e Peters⁽²⁴⁾, após estes últimos serem refinados pelo método dos mínimos quadrados.

Os parâmetros atômicos e térmicos do quartzo-a foram redeterminados, em 1963, por Smith e Alexander⁽³²⁾, que utilizaram um cristal natural, como amostra, e radiação $\text{CuK}\alpha$. Os resultados encontrados por esses autores, tanto para os parâmetros de posição como para as dimensões e orientação dos elipsóides de vibração térmica dos átomos de silício, estão de acordo com os resultados obtidos por Young e Post⁽⁴⁵⁾. Entretanto, o mesmo não ocorreu para os átomos de oxigênio.

Em 1965, Zachariasen e Plettinger⁽⁴⁷⁾, estudando os efeitos da extinção em cristais naturais, utilizando intensidades difratométricas obtidas com radiação $\text{CuK}\alpha$, redeterminaram tanto os parâmetros de posição quanto os parâmetros térmicos de quartzo- α , sendo o refinamento feito pelo método dos mínimos quadrados. Segundo esses autores, tanto as investigações feitas por Young e Post⁽⁴⁵⁾ como as feitas por Smith e Alexander⁽³²⁾, possuem fontes de erro, tais como: a falta de uma correção para o problema da extinção; a falta de uma correção para o geminamento Dauphiné, uma vez que é muito difícil, ou praticamente impossível, se encontrar cristais de quartzo, sejam naturais ou sintéticos, inteiramente livres de tal tipo de geminamento (ver item II.3.2); e, talvez, o uso de uma forma incorreta para o tensor de vibração térmica dos átomos de silício.

A tabela 1 mostra os parâmetros estruturais do quartzo- α , obtidos nos três últimos estudos acima citados, em temperatura ambiente. Nesta tabela, os valores de β_{12} e β_{23} para o silício, são valores impostos por simetria. Smith e Alexander⁽³²⁾ fornecem $\beta_{12} = \beta_{23} = 0$, o que, segundo Zachariasen e Plettinger⁽⁴⁷⁾, é incorreto. Os fatores de concordância R apresentados, são dados por:

$$R = \frac{\sum [F_o - F_c]}{\sum [F_o]}$$

onde os F_o são os fatores de estrutura observados e os F_c são os fatores de estrutura calculados.

Em 1976, Le Page e Donnay⁽²²⁾ fizeram um refinamento da estrutura cristalina do quartzo- α , utilizando radia

TABELA 1 - Dimensões da Cella Unitária, Parâmetros de Posição e Parâmetros Térmicos do Quartzo- α

	Young e Post (1962)		Smith e Alexander (1963)		Zachariasen e Plettinger (1965)	
	S_1	O	S_1	O	S_1	O
a_0	4,9128 Å		4,9138 Å		4,9128 Å	
c_0	5,4042 Å		5,4052 Å		5,4042 Å	
R	6,0 %		3,3 %		1,8 %	
u	0,4705	---	0,4698	---	0,4697	---
x	---	0,4152	---	0,4145	---	0,4125
y	---	0,2678	---	0,2662	---	0,2662
z	---	0,1184	---	0,1189	---	0,1188
β_{11}	0,0012	0,0130	0,0052	0,0140	0,0071	0,0179
β_{22}	0,0020	0,0029	0,0029	0,0115	0,0059	0,0139
β_{33}	0,0028	0,0068	0,0043	0,0087	0,0040	0,0087
β_{12}	1/2 β_{22}	0,0069	0	0,0076	1/2 β_{22}	0,0106
β_{13}	0,0002	-0,0031	0,0002	-0,0030	-0,0001	-0,0023
β_{23}	2 β_{13}	-0,0035	0	-0,0038	2 β_{13}	-0,0037

ção MoKa em uma amostra de quartzo sintético. O refinamento foi feito usando o método dos mínimos quadrados e, após ser feita a correção das intensidades devida à presença de geminamento do tipo Dauphiné, para uma fração de 0,009 do volume do cristal II, o fator de concordância caiu de 1,71% para 1,57%. Quanto à extinção, esta foi considerada insignificante, e por esta razão, não foi feita qualquer correção para esse efeito. Os resultados por eles obtidos indicam uma excelente concordância com os obtidos por Zachariassen e Plettinger⁽⁴⁷⁾, exceto para as coordenadas dos átomos de oxigênio.

Em 1979, Le page, Calvert e Gabe⁽²⁴⁾, fizeram um estudo sobre a variação dos parâmetros do quartzo- α entre -179°C e 25°C . A amostra utilizada foi um cristal sintético e a radiação MoKa. A estrutura foi refinada em -179°C , -158°C , -123°C , -83°C , -33°C e 25°C . O problema da extinção foi tratado de acordo com o modelo proposto por Zachariassen⁽²³⁾. Alguns dos parâmetros de posição obtidos diferem um pouco daqueles obtidos por Young e Post⁽⁴⁵⁾, que os estudaram no intervalo de temperatura de 118°C a 27°C , entretanto, ao serem colocados em gráfico, os dois conjuntos de resultados fornecem curvas paralelas. Quanto aos parâmetros térmicos obtidos na temperatura ambiente, eles diferem dos obtidos por Young e Post⁽⁴⁵⁾, porém concordam muito bem com os obtidos por Zachariassen e Plettinger⁽⁴⁷⁾.

Em 1981, Wright e Lehmann⁽⁴²⁾ determinaram a estrutura do quartzo- α a 25°C , com difração de nêutrons, utilizando uma amostra de quartzo sintético. Os refinamentos foram feitos usando o método dos mínimos quadrados e, no que se refere à correção para a extinção, esta foi feita utilizando a teo

ria de Becker e Coppens⁽⁴⁾ com o formalismo de Thornley e Nelmes⁽³⁵⁾, sempre que extinção anisotrópica era considerada. Os resultados obtidos para os parâmetros estruturais do quartzo- α estão em boa concordância com o estudo feito por Le Page e Donnay⁽²²⁾. As únicas diferenças importantes estão nos parâmetros térmicos, onde os resultados obtidos com raios-x são maiores do que os obtidos com nêutrons. Os autores explicam esse fato assumindo que os parâmetros térmicos, obtidos com raios-x, até certo ponto, compensam as deformações eletrônicas que ocorrem nas ligações atômicas, e que não são incluídas nos fatores de forma; assumem também a possibilidade dessas discrepâncias serem devidas às diferenças entre as técnicas experimentais empregadas.

Em 1982, Lager, Jorgensen e Rotella⁽²¹⁾ fizeram um estudo sobre a estrutura cristalina e a expansão térmica do quartzo- α em baixas temperaturas (-260°C, -195°C e 23°C). Para isso utilizaram dados coletados em um difratômetro de nêutrons de tempo de voo, de alta resolução, para amostras policristalinas. Os espectros foram ajustados usando o método de Rietveld⁽¹⁴⁾, modificado para a técnica de tempo de voo em amostras policristalinas.

A tabela 1.a mostra os parâmetros estruturais do quartzo- α , obtidos nos estudos feitos por Le Page e Donnay⁽²²⁾, Le Page, Calvert e Gabe⁽²⁴⁾, Wright e Lehmann⁽⁴²⁾, Lager, Jorgensen e Rotella⁽²¹⁾, em temperatura ambiente. Nos três primeiros trabalhos, os parâmetros térmicos são dados na forma de tensores de amplitude quadrática média U_{ij} . Para efeito de uma melhor comparação com os outros resultados, esses valores foram transformados para β_{ij} , de acordo com a relação (3.15).

TABELA 1.a - Dimensões da Cella Unitária, Parâmetros de Posição e Parâmetros Térmicos do Quartzo- α (Continuação)

	Le Page e Donnay (1976)		Le Page, Calvert e Gabe (1979)		Wright e Lemmann (1981)		Lager, Jorgensen e Rotella (1982)	
	a_0	c_0	a_0	c_0	a_0	c_0	a_0	c_0
	4,9134 Å	5,4052 Å	4,9138 Å	5,4054 Å	4,9134 Å	5,4052 Å	4,9161 Å	5,4060 Å
R	1,57 %		1,25 %		1,9 %		2,13 %	
	S_1	O	S_1	O	S_1	O	S_1	O
u	-0,46987	---	-0,46981	---	-0,4701	---	-0,4700	---
x	---	0,4141	---	0,41372	---	0,4136	---	0,4131
y	---	0,2681	---	0,26769	---	0,2676	---	0,2677
z	---	0,1188	---	-0,11880	---	0,1191	---	-0,1189
B_{11}	0,0072	0,0170	0,0076	0,0168	0,0061	0,0149	0,0068	0,0195
B_{22}	0,0055	0,0125	0,0059	0,0121	0,0042	0,0101	0,0054	0,0120
B_{33}	0,0065	0,0130	0,0067	0,0123	0,0057	0,0119	0,0044	0,0072
B_{12}	$B_{22}/2$	0,0100	$B_{22}/2$	0,0096	$B_{22}/2$	0,0085	$B_{22}/2$	0,0104
B_{13}	-0,00016	-0,0032	0,0001	0,0033	-0,0003	-0,0033	0,0006	0,0023
B_{23}	2 B_{13}	-0,0050	2 B_{13}	0,0050	2 B_{13}	-0,0052	2 B_{13}	0,0045

II.3. GEMINAMENTO NO QUARTZO

A existência de geminamento no quartzo é uma regra, mais do que uma exceção. Os tipos mais comuns de geminamento, presentes em praticamente todos os cristais de quartzo, são o geminamento Brasil, o geminamento Dauphiné e o geminamento combinado Brasil-Dauphiné.

De acordo com Le Page e Donnay⁽²²⁾, cada um desses geminamentos pode ser enquadrado em uma de duas classes, definidas por Catti e Ferraris⁽¹⁰⁾, a fim de melhor explicar seus comportamentos com relação à difração. Essas classes são:

CLASSE I: Os cristais com geminamento pertencentes a esta classe apresentam simetria de Laue coincidente com a simetria da própria rede cristalina, o que faz com que as operações, que definem esses geminamentos, pertençam a essa simetria. Neste caso, o conjunto de intensidades coletado de um cristal com geminamento, seria indistinguível do conjunto coletado desse mesmo cristal, se ele não apresentasse geminamento.

A esta classe pertence o geminamento Brasil.

CLASSE II: Os cristais com geminamentos pertencentes a esta classe apresentam simetria de Laue menor do que a simetria da própria rede cristalina, de forma que pelo menos uma das operações que definem esses

geminamentos esteja contida na simetria da rede, mas não na simetria de Laue do cristal. Neste caso, para um estudo das intensidades difratadas por um cristal, que tenha pelo menos um geminamento pertencente a esta classe, é necessário um conhecimento da fração de volume dos geminados contidos no cristal.

A esta classe pertencem os geminamentos do tipo Dauphiné e do tipo combinado Brasil-Dauphiné.

Dos três tipos de geminamentos, que ocorrem no quartzo, acima citados, o geminamento Dauphiné é o mais comum. Geminamento do tipo Brasil raramente ocorre como único geminamento presente em um cristal, sendo geralmente acompanhado do geminamento Dauphiné. O geminamento combinado é de ocorrência muito rara⁽¹³⁾.

Além desses três tipos de geminamento presentes no quartzo, que possuem geminados com eixos paralelos, existem ainda outros tipos, que apresentam geminados com eixos inclinados⁽¹³⁾. Uma vez que esses geminamentos ocorrem mais raramente, em cristais de quartzo, deter-nos-emos aqui somente nos tipos cujas partes geminadas possuam eixos paralelos.

II.3.1. O Geminamento do Tipo Brasil

O geminamento Brasil foi primeiramente des

coberto e explicado por Rose⁽³¹⁾, em 1846, apesar de Weiss⁽⁴¹⁾, em 1816, e Herschel⁽¹⁸⁾, em 1821, terem descrito cristais que provavelmente tinham este tipo de geminamento. Brewster⁽⁵⁾, em 1823, descreveu os intercrescimentos de quartzo esquerdo e direito em amethysta, que hoje se sabe corresponder ao geminamento Brasil.

Este tipo de geminamento pode ser descrito por meio de uma reflexão sobre os planos $\{11\bar{2}0\}$; as superfícies de composição são geralmente planas e paralelas aos planos $\{10\bar{1}1\}$ e $\{01\bar{1}1\}$, ou mais comumente, paralelas somente aos planos $\{10\bar{1}1\}$ ⁽¹⁵⁾. Os geminados deste tipo possuem eixos cristalinos paralelos e polaridade elétrica dos eixos a invertidas⁽¹³⁾. Devido ao fato deste tipo de geminamento implicar em uma troca de orientação dos eixos ópticos, ele pode ser observado com luz polarizada.

Uma vez que a presença de geminamento Brasil não altera os dados de difração, este tipo de gemiramento não requer maior preocupação, quando da análise de intensidade⁽⁴²⁾.

Apesar do nome induzir à idéia de que o geminamento Brasil, ocorre com maior frequência em cristais de quartzo brasileiro, ele é igualmente comum em cristais de todo o mundo.

II.3.2. O Geminamento do Tipo Dauphiné

O geminamento Dauphiné está presente em praticamente todos os cristais de quartzo, sejam naturais ou sintéticos. Este tipo de geminamento no quartzo foi definido em 1816 por Weiss⁽⁴¹⁾, que identificou geminados de penetração com ângulos de reentrância. Anteriormente, geminados Dauphiné do tipo usual, sem reentrâncias, foram relatados por Haüy⁽¹⁷⁾ sem, entretanto, chegar a entender o fenômeno. Este tipo de geminamento também aparece em um cristal descrito por Cappelier, em 1723⁽³⁹⁾. A identificação do geminamento Dauphiné em termos puramente morfológicos, na ausência de ângulos de reentrância, é muitas vezes difícil. A grande frequência com que eles ocorrem não foi percebida até que Leydolt⁽²⁵⁾, em 1855, mostrou como eles poderiam ser identificados através de ataque químico dos cristais, em um solvente.

O geminamento Dauphiné começou a receber atenção especial a partir do momento em que se verificou que o sinal do efeito piezoelétrico, ao longo de qualquer direção perpendicular ao eixo c do cristal, é invertido nas partes geminadas, fato de grande interesse para a indústria de osciladores de quartzo. Assim como os do tipo Brasil, os geminados do tipo Dauphiné também possuem eixos cristalinos paralelos.

Este geminamento é descrito por uma rotação de 180° ao redor do eixo de ordem 3 (eixo c do cristal).

Assim, quando há uma rotação de 180° em uma parte do cristal com relação a outra vizinha, ao redor do eixo c , produzir-se-á uma fronteira separando as regiões de quartzo de lado esquerdo e direito, que podem ser identificadas como cristal I e cristal II, indistintamente. As figura II.3 e II.3.a procuram representar, respectivamente, as estruturas do quartzo- α com e sem geminamento. A rotação de 180° ao redor do eixo c superpõe, na rede recíproca, o nó $hk \cdot l$ do cristal I, ao nó $\bar{h}\bar{k} \cdot l$ do cristal II, que pela simetria de Laue, é equivalente ao nó $kh \cdot l$ (ou $hk \cdot \bar{l}$) do mesmo cristal II. Todas as vezes em que $F_{hk \cdot l}$ for suficientemente diferente de $F_{kh \cdot l}$, o par torna-se um indicador do geminamento Dauphiné. Desta forma, uma intensidade observada $I_{hk \cdot l}$ é, na realidade,

$$I_{hk \cdot l} \text{ (obs)} = x \cdot I_{hk \cdot l} + (1-x) \cdot I_{kh \cdot l} \quad (2.1)$$

ou, em termos de $[F_{hk \cdot l}]^2$,

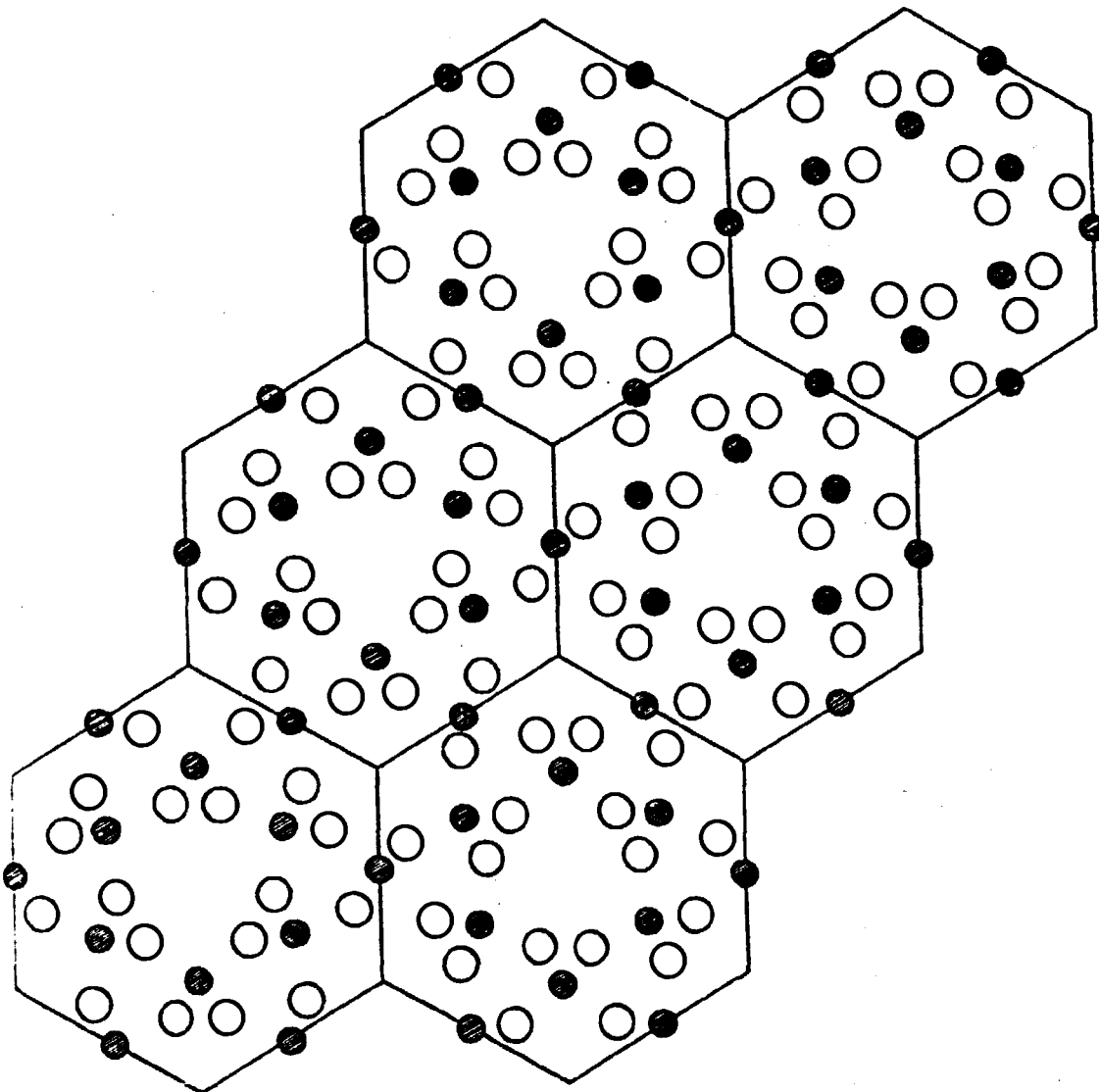
$$[F_{hk \cdot l}]^2 \text{ (obs)} = x \cdot [F_{hk \cdot l}]_I^2 + (1-x) \cdot [F_{kh \cdot l}]_{II}^2 \quad (2.1.a)$$

onde x é a fração de volume do cristal I contida no volume total.

É claro que, intensidades experimentais referentes a reflexões das zonas $(hk \cdot 0)$ e $(hk \cdot l)$, não são afetadas pelo geminamento Dauphiné, uma vez que, nesses casos, $I_{hk \cdot l} = I_{hk \cdot \bar{l}}$

A análise de intensidades difratadas em um cristal permite não só a verificação da existência de gemi-

FIGURA II.3 - Representação do quartzo- α com geminamento.



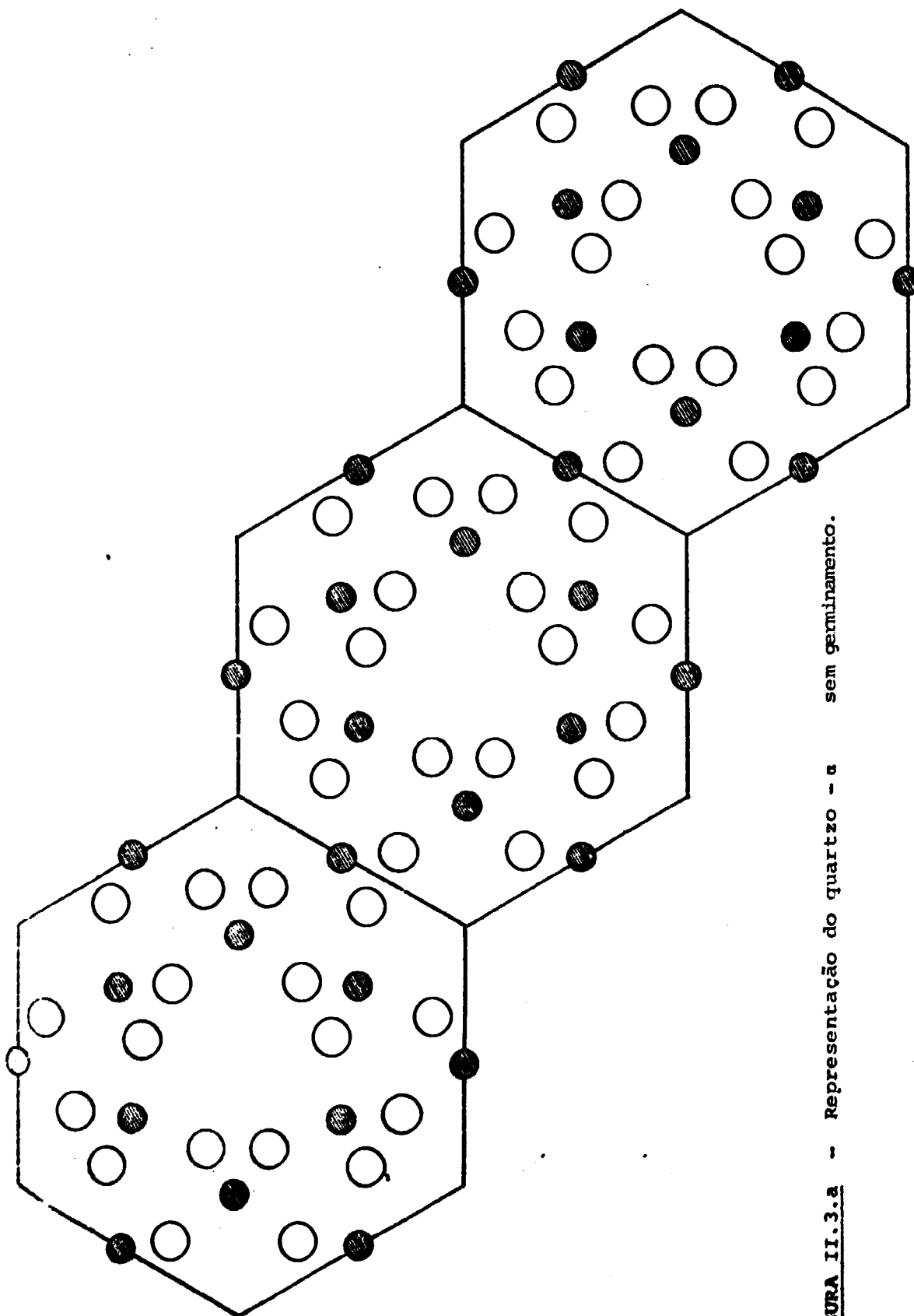


FIGURA II.3.a -- Representação do quartzo - a sem germinamento.

namento do tipo Dauphiné, nesse cristal, como também o cálculo da fração de geminamento, ou seja, da proporção do volume do cristal I, com relação ao volume do cristal II.

Fronde⁽¹⁵⁾, em trabalho publicado em 1945, examinou centenas de espécies de quartzo, em temperaturas abaixo e acima da temperatura de transformação de fase, discutindo seus resultados em termos de taxas de resfriamento, tensão residual, simetria nas fronteiras do geminado, e geminamento secundário (ou induzido) versus geminamento que ocorre naturalmente. Uma vez que o geminamento Dauphiné não pode existir na fase β , por razões de simetria, conforme pode ser verificado na figura II.4, ele pode ser produzido artificialmente, com a passagem da fase β para a fase α , através do resfriamento do cristal para temperaturas inferiores a 573°C. Neste caso, ele é chamado geminamento Dauphiné secundário (ou induzido). Segundo o autor, a fração de geminamento secundário, produzido pela transformação de fase $\beta \rightarrow \alpha$, varia com a taxa de resfriamento, com o tamanho do cristal, e com a quantidade e distribuição do geminamento na amostra inicial, não aquecida. O geminamento Dauphiné secundário pode ainda ser produzido artificialmente por choque térmico, através de resfriamento rápido de cristais que foram aquecidos a temperaturas em um intervalo de 200°C até 550°C, ou ainda por aplicação de altas pressões, durante a fase α , em temperatura ambiente ou acima dela.

Em 1951, Thomas e Wooster⁽³⁴⁾, estudaram o

movimento das fronteiras dos geminados, ao ser aplicada uma tensão sobre o cristal.

Em 1954, Tsinkerling⁽³⁶⁾ tentou vários métodos para a eliminação do geminamento através da passagem pela temperatura de transição. Esses métodos incluíam resfriamento lento, resfriamento em um campo elétrico, e cuidadosa remoção de impurezas.

O geminamento Dauphiné pode ser produzido facilmente à temperatura ambiente através de choques mecânicos relativamente pequenos, podendo ainda ocorrer naturalmente na presença de impurezas, mesmo que não haja forças externas presentes. Assim, cristais naturais impuros são freqüentemente compostos de regiões α_1 e α_2 , tal que $x \rightarrow 0,5$, ao passo que cristais puros, são freqüentemente de domínio único, exceto para pequenas regiões na superfície⁽⁴²⁾.

Em 1962, Young⁽⁴⁴⁾ ao estudar o mecanismo de transição de fase no quartzo, utilizando difração de raios-x, dedicou atenção à determinação da taxa de ocorrência e às mudanças no geminamento Dauphiné, através de razões entre intensidades definidas por $(h0 \cdot l) / (h0 \cdot \bar{l})$. Neste estudo, Young utilizou vários tipos de amostras tais como, quartzo leitoso e quartzo transparente da Georgia, quartzo brasileiro, além de quartzos sintéticos. Razões entre intensidades foram medidas à temperatura ambiente, depois de cada ciclo de aquecimento, que consistiam na passagem através da temperatura de transição da fase α para a fase β . Essas razões foram também

medidas em várias outras temperaturas, além da ambiente. Os resultados obtidos indicaram que os cristais eram compostos por dois tipos de regiões, ocupando volumes desiguais. Testes prolongados mostraram que, praticamente em todas as amostras de quartzo, a fração de geminamento parecia variar ao acaso, com tendência a apresentar maior geminamento nos primeiros ciclos de aquecimento.

Uma vez que, geminamentos do tipo Dauphiné podem ser facilmente produzidos em cristais de quartzo, por efeito de choques mecânicos relativamente pequenos, é de se esperar que cristais sintéticos, mesmo aqueles crescidos de forma a não possuírem este tipo de geminamento, acabem por tê-lo, como consequência, normalmente, dos processos mecânicos de corte do cristal.

II.3.3. O Geminamento Combinado Brasil-Dauphiné

Neste tipo de geminamento, as partes geminadas podem ser descritas, geometricamente, através da combinação de uma rotação de 180° , ao redor do eixo c , com uma reflexão sobre planos $\{11\bar{2}0\}$, ou simplesmente como uma reflexão sobre planos $\{0001\}$ ⁽¹³⁾. Os eixos cristalinos das partes geminadas são, também neste caso, paralelos. Entretanto, ao contrário dos geminamentos dos tipos Brasil e Dauphiné, no geminamento combinado a polaridade elétrica do eixo a não é invertida, nas partes geminadas. Geminamentos do tipo combinado podem ser produzidos artificialmente pela introdução de geminamento Dauphiné secundário, em cristais de quartzo já com geminamento Brasil.

Uma vez que no geminamento combinado, somente o geminamento Dauphiné influi nas intensidades observadas, o cristal, para efeitos de cálculo de intensidades, é tratado como se tivesse apenas esse tipo de geminamento.

II.4. A ESTRUTURA DO QUARTZO- β

Como já foi mencionado, em 573°C o quartzo sofre uma transformação reversível, passando da fase α , trigonal, para a fase β , hexagonal.

O quartzo- β , ou quartzo de alta temperatura, tem estrutura pertencente ao grupo espacial $P6_22(D_6^4)$, ou ao seu enantiomorfo $P6_422(D_6^5)$, estando os átomos nas seguintes posições⁽²⁰⁾ (para o grupo $P6_22$):

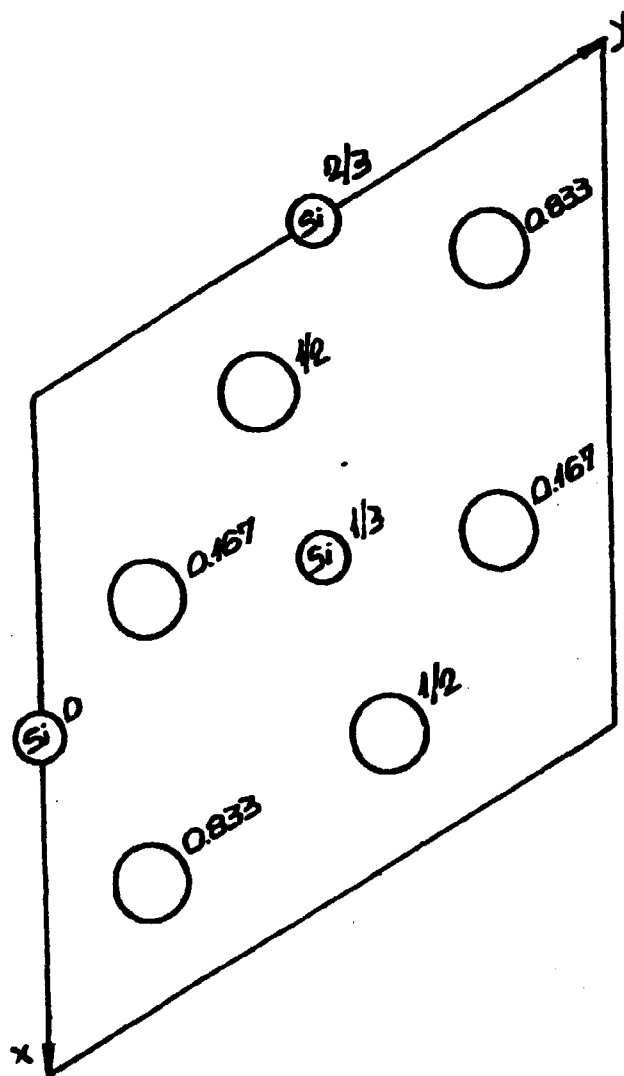
Si (3c): $1/2, 1/2, 1/3$; $1/2, 0, 0$; $0, 1/2, 2/3$

O (6j): $u, \bar{u}, 5/6$; $\bar{u}, u, 5/6$; $u, 2u, 1/2$; $\bar{u}, 2\bar{u}, 1/2$;
 $2u, u, 1/6$; $2\bar{u}, \bar{u}, 1/6$

A figura II.4 é uma representação da estrutura do quartzo- β , onde os círculos menores representam os átomos de silício, os maiores os átomos de oxigênio e os números próximos aos átomos indicam as respectivas cotas no eixo z. Esta representação foi feita de acordo com Wyckoff⁽⁴³⁾, onde $u = 0,2072$, com cela unitária hexagonal de dimensões: $a_0 = 4,9977 \text{ \AA}$ e $c_0 = 5,4601 \text{ \AA}$.

A figura II.5 mostra uma composição das estruturas do quartzo nas fases α e β , com o intuito de indicar os

FIGURA II.4 - Estrutura do quartzo - B.



deslocamentos, tanto dos átomos de silício, como dos átomos de oxigênio, entre as duas fases, que levam a estrutura a passar do sistema trigonal para o hexagonal.

Um estudo pormenorizado sobre a transformação $\alpha \rightarrow \beta$ no quartzo, com difração de raios-x, foi feito por Young⁽⁴⁴⁾, em 1962. Neste estudo, os parâmetros de posição atômica e os elipsóides térmicos foram determinados como função da temperatura, utilizando refinamentos pelo método dos mínimos quadrados, em oito temperaturas, em um intervalo de 450°C a 650°C. Os dados coletados a 600°C permitiram, após refinamento, uma boa determinação da estrutura da fase β . Os parâmetros obtidos encontram-se na tabela 2. Na tabela 3 estão os parâmetros térmicos, determinados para o quartzo- β na temperatura de 650°C, por ser esta a temperatura mais próxima da temperatura em que foram obtidos os diagramas de difração múltipla da fase β , neste trabalho. Baseado nas intensidades de reflexões escolhidas nas fases α e β , Young concluiu que o quartzo- β não era um caso de estrutura desordenada. A estrutura foi por ele definida como tendo um único mínimo nos potenciais que estabelecem as posições atômicas, sendo o potencial menos parabólico para os átomos de oxigênio, na direção perpendicular ao plano Si-O-Si.

Arnold⁽¹⁾ em 1962, propôs que a estrutura do quartzo- β seria um caso de geminamento submicroscópico, de acordo com a simetria do quartzo- α . Porém, seus dados, obtidos com raios-x, não eram de suficiente qualidade para contestar os resultados de Young.

Mais recentemente, em 1976, Van Tenderloo, Van Landuyt e Amelinckx⁽³⁷⁾ estudando a transformação $\alpha \rightarrow \beta$ no quar

TABELA 2 - Parâmetros de Posição do Quartzo- β

	Young (1962)		Wright e Lehmann (1981)	
a_o	---		4,9977 Å	
c_o	---		5,4601 Å	
R	4%		3,5 %	
	S_i	O	S_i	O
u	0,50000	---	0,50000	---
x	---	0,20685	---	0,41684
y	---	-0,20685	---	0,20801
z	---	0,83333	---	0,14081

TABELA 3 - Parâmetros Térmicos do Quartzo- β

	Young (1962)		Wright e Lehmann (1981)	
Temperatura	650°C		590°C	
	Si	O	Si	O
β_{11}	0,0228	0,0552	0,0264	0,0566
β_{22}	0,0197	0,0460	0,0200	0,0428
β_{23}	0,0106	0,0310	0,0188	0,0397
β_{12}	$\beta_{22}/2$	0,0211	$\beta_{22}/2$	0,0326
β_{13}	-0,0015	-0,0003	0	-0,0062
β_{23}	$2\beta_{13}$	-0,0214	$2\beta_{13}$	-0,0178

tzo, com microscopia eletrônica e difração de elétrons, verificaram que, próximo da temperatura de transição, as fronteiras entre os geminados Dauphiné vibram constantemente, ocasionando uma contínua transformação da orientação α_1 em α_2 . O volume varrido pelas fronteiras por eles observadas aumenta com a temperatura, até que a microestrutura se mostra homogênea ao microscópio eletrônico, em temperaturas da fase β , o que os levou à conclusão de que a estrutura do quartzo- β seria uma média temporal das orientações α_1 e α_2 .

Em 1981, Wright e Lehmann⁽⁴²⁾ estudaram a estrutura do quartzo- β com difração de nêutrons. Esse estudo foi feito com um monocristal de quartzo natural e um sintético, a 590°C, além de uma amostra policristalina de quartzo sintético a 630°C. Ênfase, contudo, foi dada aos resultados obtidos a 590°C, por representarem um afastamento significativo da estrutura clássica do quartzo- β . Os autores mostraram que o modelo de estrutura para o quartzo- β que até então mais se harmonizava com os dados obtidos com raios-x, não era válido para os dados obtidos com nêutrons. Segundo eles, seus dados eram melhor explicados supondo que a estrutura do quartzo- β corresponderia a um caso de desordem somente nas posições dos átomos de oxigênio, de tal forma que eles estariam em posições de meia-ocupação ("split-half-oxygen positions"). Dessa forma, a estrutura do quartzo- β foi assumida pertencer ao grupo espacial $P6_222$, estando os átomos de silício e de oxigênio, respectivamente, nas seguintes posições:

$$S_1(3c): 1/2, 1/2, 1/3 ; 1/2, 0, 0 : 0, 1/2, 2/3$$

$$O(12k): x, y, z ; \bar{y}, x-y, 2/3 + z ; y-x, \bar{x}, 1/3 + z ;$$

$$y, y-x, 2/3 + z ; x-y, x, 1/3 + z ; y, x, 2/3 - z ;$$

$$\bar{x}, \bar{y}, z ; \bar{x}, y-x, 1/3 - z ; x-y, \bar{y}, \bar{z} ; \bar{y}, \bar{x}, 2/3 - z ;$$

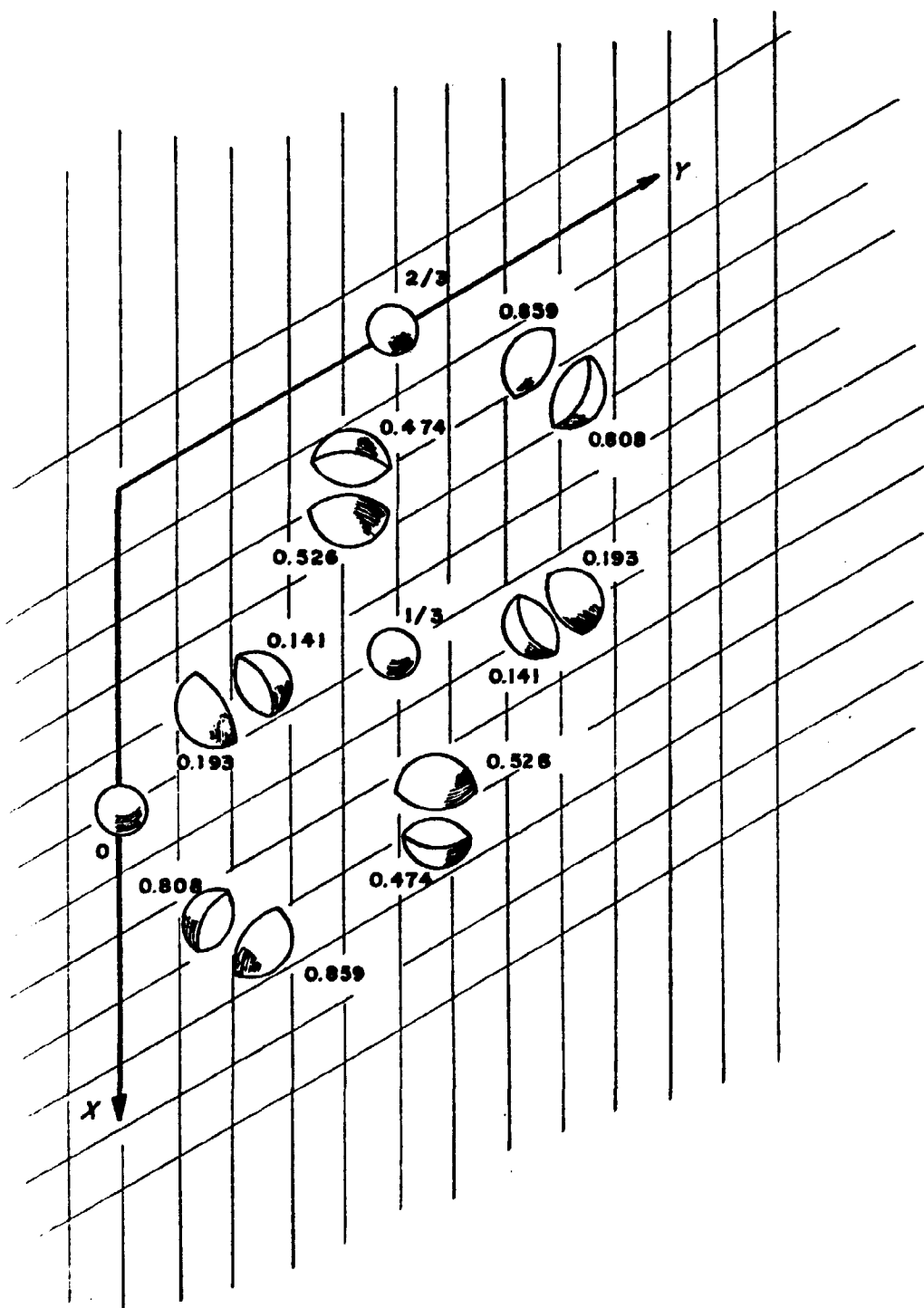
$$x, x-y, 1/3 - z ; y-x, y, \bar{z}$$

onde $x = 0,4168$, $y = 0,2380$ e $z = 0,1408$. A Figura II.6 é uma representação da estrutura do quartzo- β segundo esta proposição indicando, por meio de semi-esferas, as duas posições possíveis para os átomos de oxigênio. Nesta figura, os círculos ou esferas menores representam, obviamente, os átomos de silício. Os números próximos aos átomos correspondem às suas cotas no eixo z.

Os resultados encontrados por Wright e Lehmann, para os parâmetros de posição e para os parâmetros térmicos, no monocristal natural a 590°C , podem ser vistos nas tabelas 2 e 3, respectivamente. Na tabela 3, os parâmetros térmicos foram transformados de U_{ij} para S_{ij} , através da relação (3.15). Deve-se acrescentar que esses autores, ao estudarem os comprimentos das ligações Si-O, e os ângulos entre elas, nos tetraedros SiO_4 da estrutura do quartzo- β , mantendo o átomo de silício na posição em que aparece na estrutura ideal, e considerando a desordem dinâmica dos átomos de oxigênio, concluíram que a distorção dos tetraedros, que neste caso surgiria, seria minimizada admitindo um deslocamento dos átomos de silício para posições $x, y, z = 0,5 \pm 0,016; 0; 0$. Esse deslocamento do silício de sua posição especial corresponde, em termos de coordenadas absolutas, a $\pm 0,08 \text{ \AA}$, o qual só pode ser observado como uma pequena anisotropia nos parâmetros de temperatura, a partir dos dados obtidos com o monocristal. Com os dados da amostra policristalina, onde foram usados parâmetros isotrópicos

de temperatura, o deslocamento foi encontrado como sendo $x = 0,5 \pm 0,014$. Dada a impossibilidade de, a partir dos resultados experimentais, determinar inequivocamente a desordem dos átomos de silício, a estrutura foi considerada como apresentando desordem somente nas posições dos átomos de oxigênio.

FIGURA II.6 - Estrutura da Quartzo- β Segundo o Modelo Proposto por Wright e Lehmann (42)



CAPÍTULO III

DIFRAÇÃO MÚLTIPLA DE NÊUTRONS

III.1. O FENÔMENO DE DIFRAÇÃO MÚLTIPLA

Quando um feixe de radiação monocromática atinge os planos de um monocristal, dependendo do comprimento de onda da radiação incidente, da distância interplanar e do ângulo de incidência, esse feixe pode ser difratado desde que satisfaça à lei de Bragg:

$$n\lambda = 2d \operatorname{sen}\theta$$

onde λ é o comprimento de onda do feixe incidente na amostra cristalina, d é a distância entre dois planos cristalinos vizinhos, θ é o ângulo entre o feixe incidente e a família de planos cristalinos considerada, e n é a ordem da reflexão.

Na realidade, quando um monocristal está em posição de difratar um feixe de radiação, segundo determinada família de planos cristalinos, é bem provável que haja outras famílias de planos na mesma condição. Neste caso, todas as famílias consideradas poderão difratar e o fenômeno é conhecido como difração múltipla.

A visualização do fenômeno de difração múltipla torna-se mais fácil quando se utiliza do conceito de espaço recíproco, ao qual se aplica a formulação de Ewald para o fenômeno da difração. Assim sendo, considerando-se uma esfera de raio

igual ao inverso do comprimento de onda da radiação incidente, e centro sobre o vetor do feixe incidente que passa pela origem, a difração múltipla ocorre quando dois, ou mais pontos da rede recíproca, além da origem, encontram-se simultaneamente sobre a superfície da esfera. Nesta situação, surgirão feixes difratados cujos sentidos são os mesmos dos vetores com origens no centro da esfera e extremidades nesses pontos. A esfera, definida acima, é chamada de esfera de reflexão ou de Ewald.

A difração múltipla pode ocorrer acidentalmente e, neste caso, ela é normalmente um agente perturbador dos experimentos de difração simples, em monocristais. É conhecido o fato de que as intensidades de picos de difração simples, podem ser muito alteradas pela ocorrência de difração múltipla. Entretanto, neste trabalho, difração múltipla é provocada de modo sistemático, sendo a base do método experimental utilizado.

A difração múltipla ocorre sistematicamente quando se gira o cristal em torno do vetor de espalhamento de uma reflexão de Bragg, como pode ser visto na figura III.1. Nesta figura, está representado um caso de difração simples, quando o feixe incidente é difratado pelo ponto 1 da rede. Se for providenciado um meio de se girar o cristal em torno do vetor de espalhamento, que tem origem no ponto 0 e extremidade no ponto 1, conforme indicado no desenho, um ponto 2 da rede recíproca poderá interceptar a superfície da esfera de reflexão, ocasião em que poderá surgir um segundo feixe difratado por esse ponto. Essa situação de difração múltipla é mostrada na figura III.2, que corresponde ao caso chamado de três feixes. Deve-se entender que outros pontos da rede recíproca poderiam interceptar a

FIGURA III.1 - Representação, segundo Ewald, de um caso de difração simples.

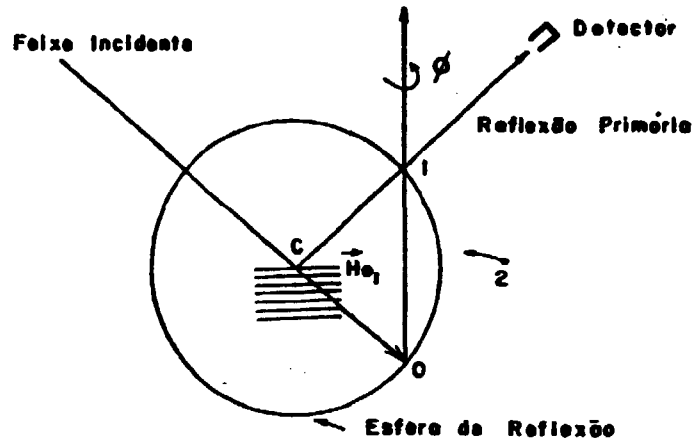
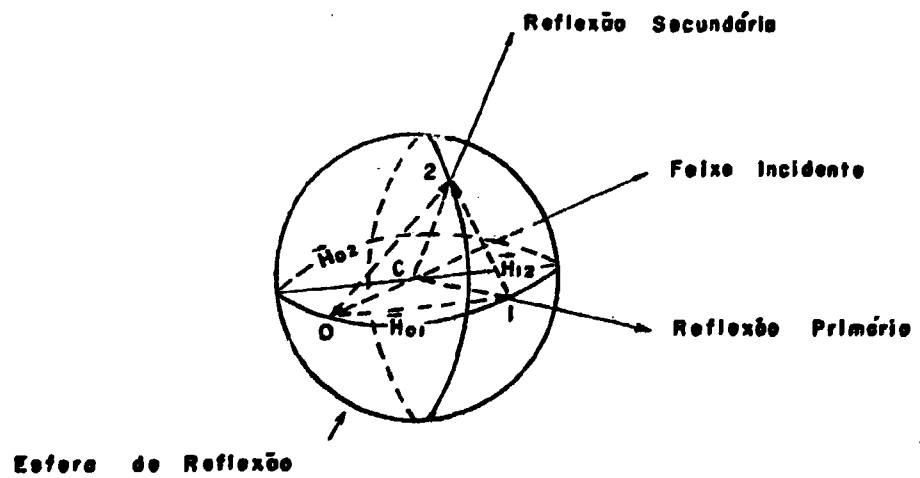


FIGURA III.2 - Representação, segundo Ewald, de um caso de difração múltipla.



esfera, simultaneamente com o ponto 2, situação em que se teria um caso de n feixes, onde n representa o número de pontos sobre a superfície da esfera, incluindo a origem. A reflexão produzida pelo ponto 1 é chamada de reflexão primária e o feixe correspondente de feixe primário. Os outros feixes difratados simultaneamente com o feixe primário, são chamados de feixes secundários, e as reflexões correspondentes de reflexões secundárias.

Em experimentos de difração múltipla, geralmente o que se mede é a intensidade da reflexão primária, a qual sofre alterações quando uma ou mais reflexões secundárias estão presentes no processo. Essas alterações na intensidade do feixe difratado primário, dependem da reflexão primária utilizada ser permitida ou proibida. Uma reflexão é permitida quando o fator de estrutura, o qual é definido no item III.2.2, for diferente de zero ($F_{hkl} \neq 0$). Caso contrário, isto é, quando $F_{hkl} = 0$, a reflexão é proibida.

No caso de difração simples, onde só existem o feixe incidente e um feixe difratado, há transferência de potência do feixe incidente para o feixe difratado. Da mesma forma, o feixe difratado, por se encontrar em condições de difratar na direção do feixe incidente, transfere potência para o mesmo. Por este motivo, os dois feixes formam um sistema acoplado de transferência de potência. Em difração múltipla, o mesmo ocorre, somente que, em um caso geral de n feixes envolvidos, haverá $n(n-1)$ processos de trocas de potência, a menos dos processos correspondentes a reflexões proibidas onde, obviamente, não há transferência de potência.

Quando a reflexão primária utilizada for permitida, as variações na intensidade do feixe primário serão, comumente, negativas, e o diagrama de difração múltipla obtido, para esse feixe, é chamado de "aufhellung". Este fato se deve a dois motivos:

1. a potência transferida pelo feixe incidente ao feixe primário diminui com o aparecimento de reflexões secundárias, uma vez que o feixe incidente transferirá potência também para essas reflexões secundárias.
2. o feixe primário, ao percorrer o interior do cristal, será difratado tanto na direção do feixe incidente, como nas direções dos feixes secundários, desde que os acoplamentos sejam permitidos, o que leva a uma diminuição na sua intensidade.

Quando a reflexão primária utilizada for proibida, as variações na intensidade do feixe primário serão positivas, sendo o diagrama de difração múltipla, neste caso, chamado de "umweganregung". Essas variações positivas devem-se ao fato de que, neste caso, o feixe primário não troca potência com o feixe incidente, mas somente com os feixes secundários, o que leva ao aparecimento de picos positivos sobre a radiação de fundo ("back ground"). Assim, um diagrama obtido com uma reflexão primária proibida, teria somente intensidade de fundo, não fora o fenômeno de difração múltipla.

Foi Wagner ⁽³⁸⁾, em 1920, o primeiro a observar os decréscimos na intensidade de um feixe de raios-x difratado, devido a reflexões múltiplas, dando a esse efeito o nome de "aufhellung". Por extensão, os diagramas obtidos com reflexões

primárias permitidas são chamados de diagramas "aufhellung", como vimos acima. Em 1937, Renninger⁽³⁰⁾, foi quem pela primeira vez provocou o aparecimento sistemático de difração múltipla de raios-x, em um caso onde a reflexão primária era proibida. Para tal, usou a reflexão 222 do diamante, obtendo um diagrama com variações de intensidade positivas, o qual chamou de "umweganregung", nome até hoje utilizado para esse tipo de diagrama. Além disso, Renninger observou variações de intensidade, tanto positivas como negativas, em reflexões normais, no diamante e no sal-gema.

O problema da indexação dos picos de difração múltipla, isto é, a identificação dos índices das reflexões secundárias, que produzem o fenômeno, foi resolvido analiticamente, em 1962, por Cole, Chambers e Dunn⁽¹¹⁾. Recentemente, em 1982, Han e Chang⁽¹⁶⁾ apresentaram um novo método para a indexação dos picos de difração múltipla, utilizando a matriz de rotação, a qual sempre fornece informação correta do presente estado de orientação do cristal. Segundo esses autores, o método facilita o processo experimental para a determinação direta das fases de reflexões de raios-x, em monocristais.

Em 1945, Zachariasen⁽⁴⁶⁾ propôs uma teoria que permite o cálculo da intensidade difratada por um feixe de raios-x, no caso de dois feixes (incidente e primário), tanto em um caso Bragg como em um caso Laue. Posteriormente, em 1948, Bacon e Lowde⁽²⁾ apresentaram uma extensão das soluções obtidas por Zachariasen, para difração de nêutrons, em casos onde a extinção secundária é bastante intensa. Em 1964, Moon e Shull⁽²⁶⁾, baseados no tratamento teórico para a intensidade, anteriormen

te feito por Zachariasen, e na extensão apresentada por Bacon e Lowde, apresentaram um sistema de equações diferenciais de 2ª ordem, que descrevem as variações das potências dos diversos feixes envolvidos no fenômeno de difração múltipla, em um cristal na forma de placa. Neste mesmo trabalho, foi apresentada também a solução para a potência do feixe primário por expansão em série de Taylor em torno do ponto $X = 0$, retendo termos até 2ª ordem. Entretanto, a solução apresentada é válida somente no caso Laue, e não no caso Bragg como é afirmado. (Tanto o sistema de equações como as soluções por expansão em série de Taylor, são ainda discutidos nos itens III.2 e III.3, respectivamente). Em 1968, Caticha-Ellis⁽⁹⁾ apresentou as soluções aproximadas, retendo termos até 2ª ordem, no caso de n feixes, quando o primário é um feixe refletido, e retendo termos até 3ª ordem, no caso de três feixes, quando o feixe primário é refletido e o secundário transmitido. Apresentou também a solução exata no caso de dois feixes (incidente e primário) e o desenvolvimento analítico no caso de três feixes (incidente, primário e um secundário), onde o feixe primário é refletido e o secundário é transmitido. Imakuma⁽¹⁹⁾, em 1972, calculou por meio de computador a solução exata dada por Caticha-Ellis, para quatro feixes, onde o primário é refletido e os secundários são, um refletido e outro transmitido.

Em 1964, Parente e Caticha-Ellis⁽²⁸⁾ apresentaram o termo geral da série de Taylor, permitindo o cálculo iterativo até uma ordem n qualquer. Com isso, tornou-se possível o cálculo de intensidades difratadas por cristais de grande espessura, conforme explicado no item III.3. A forma do termo geral é apresentada no item III.3.1. Uma aplicação para o caso

de um monocristal de alumínio foi também apresentada por esses autores (29).

III.2. O SISTEMA DE EQUAÇÕES DIFERENCIAIS PARA O CÁLCULO DAS INTENSIDADES MULTIPLAMENTE DIFRATADAS EM CRISTAIS MO-SAICOS DO TIPO IDEALMENTE IMPERFEITO

Um cristal é chamado de cristal perfeito, quando a sua estrutura é perfeitamente regular e uniforme em todo o seu volume. A intensidade de radiação monocromática, raios-x ou nêutrons, difratada por um cristal perfeito de pequenas dimensões é uma quantidade igual a $Q\delta v$, quando se faz girar em torno da posição de Bragg, onde δv é o volume do cristal perfeito de pequenas dimensões, ou cristalito, e Q é a refletividade integrada por unidade de volume do cristalito, a qual será definida mais adiante. Se as dimensões de um cristalito são suficientemente grandes, para que a reflexão seja produzida por um número considerável de planos da família (hkl) , a intensidade integrada terá um valor menor do que $Q\delta v$. O que ocorre é que cada plano difratante contribui para o espalhamento com uma onda que tem uma amplitude que é cerca de 10^{-4} vezes a amplitude da onda incidente, no caso de nêutrons. Para algumas poucas centenas de planos difratantes no cristalito, supondo a absorção de nêutrons desprezível, a amplitude difratada será de alguns poucos por cento e o cristalito pode ser considerado como uniformemente banhado pela radiação incidente, isto é, o feixe incidente pode ser considerado como tendo intensidade constante durante sua penetração no cristal. Entretanto, com o aumento do número de planos difratantes, esta situação pode se

alterar, de forma a não se poder mais considerar que a radiação incidente mantém sua amplitude inalterada, conforme penetra no cristalito. Para alguns milhares de planos, a atenuação do feixe incidente impede que a fórmula $Q \propto v$ continue válida. Para além de um certo número de planos, tal que a espessura do cristal perfeito seja da ordem de 10^{-4} cm, um maior número de planos contribuirá muito pouco para a intensidade integrada. Esta atenuação da intensidade integrada obtida com um cristal perfeito é conhecida como extinção primária⁽³⁾.

A extinção primária, na forma acima definida, só pode ocorrer em um cristal cujos planos atômicos apareçam em uma seqüência perfeita e regular. Entretanto, os cristais reais em particular naturais, raramente se aproximam dessa perfeição, sendo mais comum o caso em que deslocamentos na rede provocam uma fragmentação do cristal em blocos menores, microscópicos, que não guardam entre si um perfeito alinhamento. Esses blocos menores, entretanto, são cristais perfeitos de dimensões tais que neles pode ou não ocorrer extinção primária. Os cristais constituídos por blocos, na forma acima descrita, são chamados de imperfeitos e, se a extinção primária em seus blocos for desprezível, são chamados de idealmente imperfeitos. Os cristais imperfeitos são também chamados de cristais mosaicos, e se forem idealmente imperfeitos de cristais mosaicos idealmente imperfeitos.

Quando um feixe de raios-x ou de nêutrons incide em um cristal mosaico, em uma situação em que ocorra espalhamento de Bragg, sua intensidade vai diminuindo conforme penetra no cristal. Essa diminuição é causada pela existência de blocos que estão em posição de difratar o feixe incidente. Quan

to mais o feixe incidente penetra no cristal, mais blocos encontram-se em posição de Bragg, de tal forma que sofre uma atenuação que pode se tornar considerável se o cristal for de espessura grande. Assim, como no caso da extinção primária, o feixe também pode ser atenuado por absorção da radiação pelos elementos que constituem o cristal. No caso de nêutrons, a atenuação do feixe incidente ocorre ainda devido à existência de outros tipos de espalhamento, conforme descrito no ítem III.2.3. A atenuação da intensidade do feixe difratado, ocorrida em um cristal mosaico, é dada o nome de extinção secundária. Pelo fato de que, em geral, os coeficientes lineares de absorção de nêutrons são cerca de 10^3 vezes menores do que os coeficientes lineares de absorção de raios-x, os feixes de nêutrons podem penetrar muito mais em um cristal do que os feixes de raios-x. Desta forma, a extinção secundária intensa é um fenômeno muito mais comum em difratometria de nêutrons do que em difratometria de raios-x.

O sistema de equações diferenciais, que será apresentado a seguir, é apropriado ao caso de cristais mosaicos idealmente imperfeitos, ou seja, no caso de existência somente de extinção secundária, levando em consideração também, a absorção nuclear.

Moon e Shull⁽²⁶⁾, em 1964, propuseram um sistema de equações diferenciais cujas soluções correspondem às intensidades dos feixes envolvidos em um fenômeno de difração múltipla. Essas equações, que descrevem as variações de potência em uma camada dx a uma profundidade x , em uma placa monocristalina, são:

$$\frac{dP_0}{dx} = \frac{-P_0}{\gamma_0} (\mu + \overline{Q_{01}} + \sum_j \overline{Q_{0j}}) + \frac{P_1}{\gamma_1} \overline{Q_{10}} + \sum_j \frac{P_j}{\gamma_j} \overline{Q_{j0}} \quad (3.1)$$

$$+ \frac{dP_1}{dx} = \frac{P_0}{\gamma_0} \overline{Q_{01}} - \frac{P_1}{\gamma_1} (\mu + \overline{Q_{01}} + \sum_j \overline{Q_{1j}}) + \sum_j \frac{P_j}{\gamma_j} \overline{Q_{j1}} \quad (3.2)$$

$$+ \frac{dP_i}{dx} = \frac{P_0}{\gamma_0} \overline{Q_{0i}} + \frac{P_1}{\gamma_1} \overline{Q_{1i}} - \frac{P_i}{\gamma_i} (\mu + \overline{Q_{i0}} + \overline{Q_{i1}} + \sum_{\substack{j \geq 2 \\ j \neq i}} \overline{Q_{ij}}) + \sum_{\substack{j \geq 2 \\ j \neq i}} \frac{P_j}{\gamma_j} \overline{Q_{ji}} \quad (3.3)$$

O número de equações do sistema é determinado pelo número de feixes envolvidos no fenômeno, sendo que o sinal positivo e o sinal negativo são aplicados, respectivamente, ao caso de feixes transmitidos (caso Laue) e refletidos (caso Bragg). O índice 0 refere-se ao feixe incidente, sempre considerado transmitido, o índice 1 ao feixe primário e o índice i aos feixes secundários. Os γ_i são os cossenos diretores dos diversos feixes com relação à normal à placa, μ é o coeficiente de absorção linear efetivo do cristal, definido no item III.2.3, e os $\overline{Q_{ij}}$ são os coeficientes de acoplamento entre os diversos feixes, os quais correspondem às refletividades lineares das reflexões $i \rightarrow j$, definidas no item III.2.1. Nas equações, as somatórias são feitas sobre todos os feixes secundários; nas equações (3.3), é excluído das somatórias o feixe secundário j que a equação de índice i representa, ou seja, os casos onde $j = i$.

Algumas hipóteses devem ser feitas, a fim de facilitar a aplicação dessas equações a um caso real^(9,26). Tais hipóteses são:

- A distribuição das normais a uma mesma família de planos, nos blocos mosaicos do cristal, é uma função gaussiana e isotrópica, representada por:

$$\omega(\Delta) = \frac{1}{\eta\sqrt{2\pi}} \exp(-\Delta^2/2\eta^2) \quad (3.4)$$

onde Δ é o desvio angular das normais com relação à direção média da distribuição e η é o desvio padrão da distribuição, também chamada de largura de mosaico, dado por:

$$\eta = \frac{\beta}{2\sqrt{2\ln 2}} \quad (3.5)$$

- A largura de mosaico (η) deve ser muito maior do que a largura na meia altura (s) da curva da intensidade refletida por qualquer bloco isolado do mosaico do cristal.
- A divergência do feixe monocromático incidente deve ser bem menor do que η e bem maior do que s .
- A área da secção transversal do feixe incidente deve ser bem menor do que a área da face de incidência do cristal.

No que diz respeito às duas primeiras hipóteses, estas dependem inteiramente do cristal em estudo. A primeira hipótese é normalmente admitida para cristais do tipo mosaico, uma vez que ela se aplica bem às curvas de intensidades medi

das pelo método do cristal girante. Quanto à segunda hipótese, ela será sempre satisfeita, a menos que se utilize cristais do tipo perfeito ou quase perfeito. As duas últimas hipóteses dizem respeito às condições experimentais e não são facilmente satisfeitas, quando se referem a experimentos de difração de nêutrons. A terceira hipótese é a mais difícil de ser totalmente satisfeita uma vez que, em difratometria de nêutrons, a obtenção de um feixe bem colimado implica em sérios problemas de intensidade. Para se contornar o problema, deve-se utilizar cristais com largura de mosaico não muito pequena, de forma a tornar a divergência angular do feixe poucas vezes menor do que η . Por outro lado, essa divergência é bem maior do que a largura s , em consequência das suas próprias limitações. O fato do feixe monocromático, no caso de nêutrons, ser pouco intenso, fato esse agravado pela necessidade de redução de sua divergência angular, exigida pela terceira hipótese, faz com que a quarta hipótese não seja facilmente verificada. Assim, torna-se muitas vezes impossível utilizar um feixe com secção muito pequena em relação à face de incidência do cristal. Isto faz com que os feixes se tornem limitados pelas dimensões físicas do cristal, e os seus comprimentos não podem mais ser calculados por T/γ_1 , como no caso de uma placa infinita⁽²⁶⁾. Por este motivo, torna-se necessária a determinação dos comprimentos médios dos feixes dentro do cristal. Um caso extremo da situação acima, é aquele em que o cristal deve ser totalmente banhado pelo feixe. Tanto neste último caso como no anterior, não mais importa a forma do cristal, importando somente o grau de dificuldade no cálculo dos comprimentos médios dos feixes. No caso do cristal cilíndrico, utilizado neste trabalho, os comprimentos médios dos feixes foram calculados segundo fórmulas apre-

sentadas no Apêndice III. Para a obtenção de maior intensidade nos experimentos, o cristal era todo banhado pelo feixe inci-
dente.

III.2.1. A Refletividade Linear

Nas equações (3.1), (3.2) e (3.3), os \overline{Q}_{ij} são chamados de coeficientes lineares de refletivida-
de ou, simplesmente, refletividades lineares, pois, quando multiplicados pelo caminho dl_i , percorrido pe-
lo feixe i dentro de uma camada dx do cristal, forne-
cem a fração de potência desse feixe que é transferi-
da para o feixe j, dentro da camada.

Considerando os blocos mosaicos do cristal com dimensões pequenas o suficiente para que a extinção primária seja desprezível, as refletividades lineares podem ser dadas por:

$$\overline{Q} = Q \cdot \omega(\Delta) \quad (3.6)$$

onde Q é a refletividade integrada por unidade de vo-
lume, de um bloco do mosaico perfeito e $\omega(\Delta)$ é a dis-
tribuição dos normais a uma mesma família de planos nos blocos mosaicos do cristal, que é dada pela ex-
pressão (3.4), sendo que:

$$\Delta = \theta_B - \theta \quad (3.7)$$

onde θ é o ângulo de incidência médio do feixe sobre os blocos do mosaico e θ_B é o ângulo de Bragg para a reflexão considerada.

Dessa forma, a expressão (3.6) pode ser escrita como sendo:

$$\bar{Q} = Q \cdot \omega(\theta_B - \theta) \quad (3.6.a.)$$

De acordo com Bacon⁽²⁾, no método do cristal girante, onde o giro do cristal é feito em torno de um eixo de rotação normal ao plano de incidência, a refletividade integrada Q para nêutrons tem a forma:

$$Q = \frac{\lambda^3 N_c^2}{\text{sen } 2\theta_B} F^2 \quad (3.8)$$

onde λ é o comprimento de onda do feixe monocromático incidente, N_c é o recíproco do volume da célula unitária, F é o fator de estrutura de uma determinada reflexão e θ_B é o ângulo de Bragg dessa reflexão.

Em difração múltipla, a rotação de um determinado plano secundário é feita em torno de um eixo arbitrário, estando o ângulo ϵ_1 , dessa rotação, relacionado com o ângulo $\theta_B - \theta$ através da expressão:

$$\theta_B - \theta = \frac{\text{sen } \psi \cdot \text{cos } \phi \cdot \text{cos } \chi}{\text{sen } 2\theta_B} \epsilon_1 \quad (3.9)$$

onde ψ , ϕ e χ foram definidos por Zachariasen⁽⁴⁶⁾. No caso de dois feixes difratados i e j , os ângulos ψ , ϕ e χ dependerão dos planos difratantes, e portanto a expressão (3.9) pode ser escrita como:

$$\theta_B - \theta = A_{ij} \epsilon_1 \quad (3.10)$$

onde A_{ij} é chamado de fator geométrico da interação $i \rightarrow j$, e é dado por:

$$A_{ij} = \frac{\text{sen} \psi \cos \phi \cos \chi}{\text{sen } 2\theta_B} \quad (3.11)$$

Uma vez que o valor de Q , dado pela expressão (3.8), depende do fator de estrutura da reflexão considerada, o qual é função dos índices de Miller dessa reflexão, conforme explicado no ítem III.2.2, e do ângulo θ , também função desses índices, o valor de \bar{Q} também dependerá da reflexão considerada. Portanto, as equações (3.6.a) e (3.8) devem ser escritas contendo os índices da interação, isto é,

$$\bar{Q}_{ij} = Q_{ij} \cdot \omega(\theta_B - \theta) \quad (3.6.b)$$

$$\text{onde } Q_{ij} = \frac{\lambda^3 N_C^2}{\text{sen } 2\theta_{hkl}} \cdot F_{hkl}^2 \cdot A_{ij}^{-1} \quad (3.12)$$

onde o fator de estrutura e o ângulo de Bragg referem-se aos planos de índices (hkl) , de forma que esses índices sejam dados por:

$$h = h_j - h_i$$

$$k = k_j - k_i$$

$$l = l_j - l_i$$

III.2.2. O Fator de Estrutura

O fator de estrutura F_{hkl} que aparece na ex

pressão (3.8.a), no caso de nêutrons, é dado por⁽³⁾:

$$F_{hkl} = \sum_{\text{átomos na cela unitária}} \{b \cdot \exp [2\pi i(hx + ky + lz)]\} \quad (3.13)$$

onde b é a amplitude de espalhamento coerente de nêutrons do átomo ligado, relacionada com a secção de choque de espalhamento coerente σ_c , dada por $\sigma_c = 4\pi b^2$, h , k e l são os índices de Miller da reflexão considerada e x , y e z são as coordenadas relativas das posições dos átomos constituintes da substância, presentes na cela unitária.

Desta forma, no caso de cristais constituídos por dois tipos de átomos, a expressão (3.13) fica:

$$F_{hkl} = b_1 \sum_{r=1}^n \exp [2\pi i (hx_r + ky_r + lz_r)] + b_2 \sum_{r=1}^m \exp [2\pi i (hx_r + ky_r + lz_r)] \quad (3.13.a)$$

onde m e n são os números de átomos, de cada tipo, cristalograficamente diferentes, presentes na cela unitária.

O fator de estrutura, como formulado na expressão (3.13), supõe uma estrutura bem ordenada, com átomos em posições bem definidas, situação que não se altera com o tempo. Porém, na realidade, os átomos

têm movimentos devidos à temperatura, o que faz com que as distâncias entre eles variem com o tempo, e que tais átomos não espalhem exatamente em fase, ocasionando um valor menor para o fator de estrutura do que o calculado pela expressão (3.13). A correção para esse efeito de temperatura é conseguida pela redução da amplitude de espalhamento b , de cada átomo, por um fator chamado de fator de temperatura. A amplitude de espalhamento, na temperatura absoluta T do cristal, é dada por:

$$b_T = b \exp(-M) \quad (3.14)$$

$$\text{com } M = 8\pi^2 \frac{\overline{\nu_s^2}}{\lambda^2} \cdot \frac{\sin^2 \theta}{d^2} = 2\pi^2 \cdot \frac{\overline{\nu_s^2}}{d^2} \quad (3.14.a)$$

onde $\overline{\nu_s^2}$ é o deslocamento quadrático médio dos átomos, com relação às suas posições médias, em uma direção perpendicular aos planos refletoras de distância interplanar d . Entretanto, M não pode ser facilmente determinado teoricamente, devido à complexa dependência de $\overline{\nu_s^2}$ com a temperatura e com as forças interatômicas. No caso de cristais cúbicos contendo um só tipo de átomo, onde o fator de temperatura é isotrópico, Debye formulou uma teoria⁽²⁰⁾ onde:

$$M = \frac{6h^2}{m_a \cdot K \cdot \theta} \left\{ \frac{\phi(x)}{x} + \frac{1}{4} \right\}$$

sendo h e K as constantes de Planck e Boltzman, respectivamente, m_a a massa do átomo, θ a temperatura

característica do cristal e x a razão entre a temperatura característica e a temperatura absoluta T do cristal. A função $\phi(x)$ encontra-se tabelada para uma série de valores de x .

Em muitas estruturas, como é o caso da estrutura do quartzo, o efeito da temperatura não é isotrópico. Sendo assim, o melhor é descrever o movimento térmico de cada átomo, que seja cristalograficamente diferente na cela unitária, por seis parâmetros. Neste caso, o fator anisotrópico de temperatura é dado por:

$$M = h^2 \beta_{11} + k^2 \beta_{22} + l^2 \beta_{33} + 2hk\beta_{12} + 2hl\beta_{13} + 2kl\beta_{23} \quad (3.14.b)$$

onde h , k e l são os índices de Miller da reflexão considerada e β_{11} , β_{22} , ... β_{23} são os chamados parâmetros térmicos, obtidos pelos métodos usuais de refinamento.

Segundo Cruickshank⁽¹²⁾, a expressão (3.14.b) pode ser escrita em função do tensor de amplitude quadrática média U_{ij} ; neste caso, tem-se:

$$M = 2\pi^2 (h^2 a^{*2} U_{11} + k^2 b^{*2} U_{22} + l^2 c^{*2} U_{33} + 2hka^* b^* U_{12} + 2hla^* c^* U_{13} + 2klb^* c^* U_{23})$$

onde a , b e c são os parâmetros da rede. As relações entre os β_{ij} e os U_{ij} são dadas por:

$$U_{ij} = \frac{\beta_{ij}}{2\pi^2 \cdot a_i^* a_j^*} \quad (3.15)$$

onde a_1^* , a_2^* , a_3^* são os módulos dos vetores da cela unitária na rede recíproca dados por (20):

$$a^* = b^* = \frac{2}{a\sqrt{3}} \quad \text{e} \quad c^* = \frac{1}{c}$$

para o sistema hexagonal, ou para o trigonal referido a eixos hexagonais.

Desta forma, para o caso da estrutura do quartzo, pode-se escrever o fator de estrutura como sendo:

$$F_{hkl} = \left\{ b_{Si} \sum_{r=1}^3 \exp \left[2\pi i (hx_r + ky_r + lz_r) \right] \right\} \exp(-M_{Si}) + \\ + \left\{ b_0 \sum_{r=1}^6 \exp \left[2\pi i (hx_r + ky_r + lz_r) \right] \right\} \exp(-M_0) \quad (3.16)$$

onde M é dado pela expressão (3.14.b).

Devido à simetria da rede do quartzo, tem-se que, para os átomos de silício,

$$\beta_{12} = \beta_{22}/2 \quad \text{e} \quad \beta_{23} = 2 \cdot \beta_{13}$$

III.2.3. O Coeficiente de Absorção Linear Efetivo

Quando um feixe colimado de nêutrons incide em uma amostra, alguns nêutrons passam através do ma

terial sem serem afetados, enquanto outros são absorvidos ou espalhados, como resultado das interações dos nêutrons incidentes com os núcleos do material.

A probabilidade de ocorrer qualquer interação nêutron-núcleo é chamada secção de choque total, e é dada pela soma das secções de choque parciais devidas à absorção, aos espalhamentos coerentes elástico e inelástico, aos espalhamentos incoerentes elástico e inelástico e ao espalhamento magnético.

O coeficiente de absorção linear efetivo μ , que aparece nas equações diferenciais das intensidades dos feixes envolvidos no fenômeno de difração múltipla, conforme indicam as equações (3.1), (3.2) e (3.3), nada mais é do que o produto do número de átomos por cm^3 do cristal, exposto ao feixe, pela probabilidade de ocorrer qualquer interação nêutron-núcleo, a menos do espalhamento coerente de Bragg. Em outras palavras, μ é a secção de choque macroscópica total do cristal, menos a secção de choque macroscópica devida ao espalhamento coerente elástico, no caso de materiais não magnéticos.

As secções de choque para muitas reações podem ser medidas pelo método da transmissão⁽³³⁾, o qual está descrito no Apêndice II. Neste Apêndice estão também os resultados experimentais das medições feitas pelo método da transmissão, que levaram à determinação do coeficiente de absorção linear efetivo para o quartzo.

III.3. SOLUÇÕES DO SISTEMA DE EQUAÇÕES DIFERENCIAIS PARA UM CASO DE MUITOS FEIXES E ALTA EXTINÇÃO SECUNDÁRIA

As soluções propostas por Moon e Shull⁽²⁶⁾, de desenvolvimento das intensidades em série de Taylor, ou a extensão dessas soluções, proposta por Caticha-Ellis⁽⁹⁾, para um caso de muitos feixes, ambos citados no item III.1, aplicam-se somente aos casos onde a extinção secundária é pouco intensa, e a absorção efetiva do cristal é baixa, o que segundo Moon e Shull⁽²⁶⁾, implica em que se deva ter:

$$\overline{Q_{ij}} \cdot l_1 \ll 1$$

e

(3.17)

$$\mu \cdot l_1 \ll 1$$

Isto porque as soluções analíticas encontradas por esses autores retêm termos somente até 2ª ou 3ª ordem.

Bacon e Lowde⁽²⁾, ao estudarem o papel da extinção secundária na cristalografia com nêutrons, verificaram que, se a espessura de uma placa monocristalina em estudo não for reduzida a um valor muito pequeno, a extinção secundária será muito intensa. No caso de nêutrons, o coeficiente de absorção linear efetivo (μ) é geralmente da ordem de 10^{-1} cm, e os comprimentos médios dos feixes (l_1) são, na maior parte das vezes, limitados pela geometria do cristal, com excessão do caso de cristais absorvedores onde $l_1 = 1/(2\mu)$ ⁽⁹⁾, resultando que os produtos $\mu l_1 \approx 0,5$. Assim, em cristais pouco absorvedores e de maior espessura, os produtos $\mu \cdot l_1$ não serão certamente mui

to menores do que 1, como pede a segunda desigualdade em (3.17). Quanto aos produtos $Q_{ij}l_i$, da primeira desigualdade em (3.17), estes assumiriam valores muito maiores do que 1, não fossem as limitações nas dimensões físicas dos cristais, que limitam, por sua vez, os comprimentos l_i . Desta forma, em difratometria de nêutrons, para se obter uma rápida convergência da série, é necessário que os cristais tenham pequenas dimensões. Entretanto, o uso de cristais com pequenas dimensões produz feixes difratados com pouca intensidade, fato que pode inviabilizar a realização de um experimento. Por este motivo, em difratometria de nêutrons, nos casos mais comuns, é imperativo o uso de cristais com maiores dimensões. Portanto, as soluções, na forma de expansões em série de Taylor, só serão válidas se contiverem termos de ordens mais altas.

A necessidade de retenção de termos de ordens mais altas, acrescida ao fato de que esses termos vão se tornando cada vez mais complicados e extensos, levaram Parente e Caticha-Ellis⁽²⁸⁾ à determinação do termo geral da expansão em série de Taylor, da potência $P_i(x)$ de um feixe i qualquer. A fórmula de recorrência para o termo geral da expansão, proposta por esses autores, é apresentada no ítem III.3.1.

No que se refere à solução exata proposta por Caticha-Ellis⁽⁹⁾, já mencionado no ítem III.1, esta pode ser aplicada a um caso de muitos feixes e muita extinção secundária, onde as constantes de integração, para n feixes, são obtidas resolvendo-se um sistema de n^2 equações lineares a n^2 incógnitas. A resolução desse sistema implica na utilização de métodos numéricos em computadores.

III.3.1. O Termo Geral da Série

Como já foi dito anteriormente, quando as condições impostas pelas expressões (3.17) não são satisfeitas, torna-se necessário tomar muitos termos da expansão em série de Taylor, a fim de se garantir a sua convergência. Dessa forma, a fórmula de recorrência para o termo geral da expansão em série de Taylor, obtida por Parente e Caticha-Ellis⁽²⁸⁾, facilita muito a obtenção da solução do sistema de equações diferenciais para o cálculo das intensidades difratadas, quando for necessário a retenção de termos até ordens muito altas. Isto é particularmente verdadeiro no caso de uso de computadores.

Na formulação dada por esses autores, o n-ésimo termo da expansão é escrito como sendo:

$$P_i^{(n)}(0) \cdot X^n = \sum_K P_K(0) \cdot X_{K1}^{(n)} \quad (3.18)$$

onde os coeficientes $X_{K1}^{(n)}$, são obtidos da seguinte fórmula de recorrência:

$$X_{K1}^{(n)} = \sum_j X_{Kj} \cdot X_{j1}^{(n-1)} \quad (3.19)$$

onde

$$X_{Kj} = s_j \cdot \overline{Q_{Kj}} \cdot X_K, \text{ para } K \neq j$$

e

$$X_{jj} = s_j \cdot A_j \cdot X_j, \text{ para } K = j$$

Os Q_{Kj} e A_j são os coeficientes das equações (3.1),

(3.2) e (3.3) que constituem o sistema de equações diferenciais, cujas soluções permitem o cálculo teórico das intensidades difratadas. Os $\overline{Q_{kj}}$ já foram definidos anteriormente e são dados pela expressão (3.6.b), enquanto que os A_j e x_K são dados por:

$$A_j = \mu + \sum_{K \neq j} \overline{Q_{jK}} \quad (3.20)$$

e

$$x_K = \frac{x}{\gamma_K} \quad (3.21)$$

onde γ_K é o cosseno diretor do feixe K. Quanto aos s_j , eles são os sinais a serem usados nas equações (3.1), (3.2) e (3.3), sendo que:

$s_j = + 1$ se o feixe j for do tipo transmitido
(caso Laue)

$s_j = - 1$ se o feixe j for do tipo refletido
(caso Bragg)

Deve-se observar que, no caso em que os comprimentos dos feixes são limitados pela forma do cristal, conforme citado no ítem III.2, os x_K são substituídos pelos comprimentos médios desses feixes, calculados para a forma específica do cristal. É o caso da forma cilíndrica da amostra utilizada neste trabalho, fato também citado no mesmo ítem III.2.

CAPÍTULO IV

PARTE EXPERIMENTAL

IV.1. INTRODUÇÃO

O procedimento experimental adotado neste trabalho visa a obtenção das figuras de difração múltipla para o quartzo, tanto na fase α como na fase β . No que se refere às figuras de difração múltipla para o quartzo- α , estas foram obtidas antes e após o mesmo ter passado pela fase β .

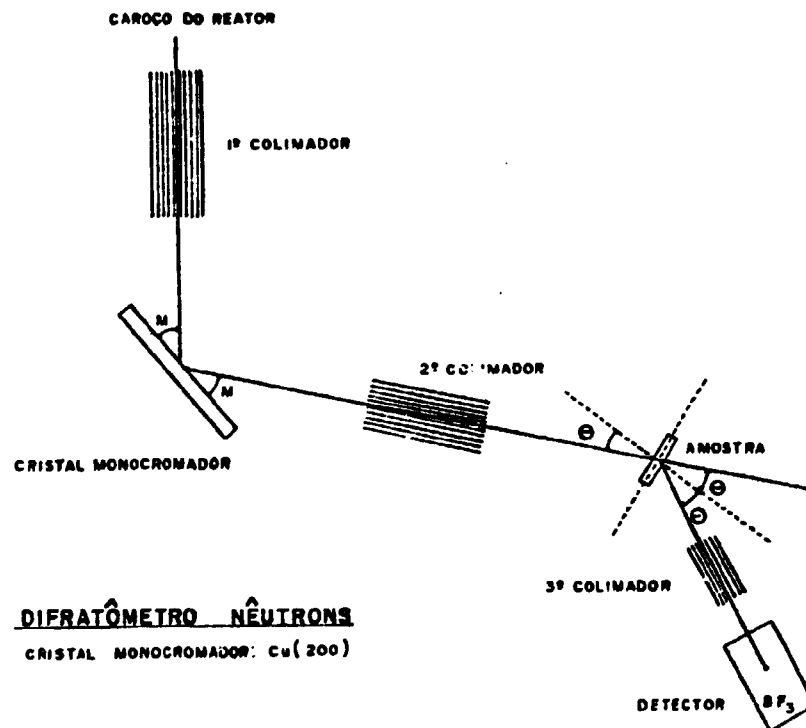
Toda a realização experimental de que trata a presente dissertação, foi realizada no difratômetro de nêutrons do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares da Comissão Nacional de Energia Nuclear (CNEN/SP).

IV.2. O DIFRATÔMETRO DE NÊUTRONS DA CNEN/SP

Uma vez que todas as partes constituintes do difratômetro de nêutrons da CNEN/SP foram descritos por Parente⁽²⁷⁾, restringir-nos-emos aqui, somente a uma breve descrição dessas partes, necessária para uma melhor compreensão do princípio de funcionamento do instrumento.

A figura IV.1 mostra a disposição esquemática das partes constituintes do difratômetro de nêutrons. Ele é constituído basicamente por três colimadores, um cristal monocromador, um goniostato de cinco círculos e um sistema de detecção.

FIGURA IV.1 - Disposição esquemática das partes constituintes de um difratômetro de nêutrons.



O primeiro colimador se encontra entre o núcleo do reator e o cristal monocromador. É do tipo Soller constituído por placas verticais removíveis. Com a remoção de placas, é possível a variação da divergência angular horizontal do feixe. Normalmente são utilizadas todas as placas do colimador, resultando em uma divergência angular horizontal de $20'$. A divergência angular vertical é de $2^{\circ}55'$. Neste trabalho, as divergências angulares dos colimadores são sempre consideradas como sendo o ângulo formado pela linha de centro do colimador e a trajetória do nêutron de maior divergência, que consegue atravessar o colimador.

O segundo colimador, do mesmo tipo que o primeiro, se encontra entre o cristal monocromador e o goniostato, sendo também constituído por placas verticais removíveis, permitindo, da mesma forma que no primeiro colimador, variar a divergência angular horizontal. Com todas as placas, como é normalmente utilizado, a divergência angular horizontal é de $27'$ e a divergência angular vertical é de $2^{\circ}44'$.

O terceiro colimador, também do mesmo tipo que os anteriores, encontra-se entre o goniostato e o sistema de detecção, encaixado na blindagem do detetor. Ele é constituído de placas fixas de bronze-fósforo cadmiados, de $0,5$ mm de espessura. A divergência angular horizontal é de $34,2'$, e a divergência angular vertical é de $3^{\circ}26'$.

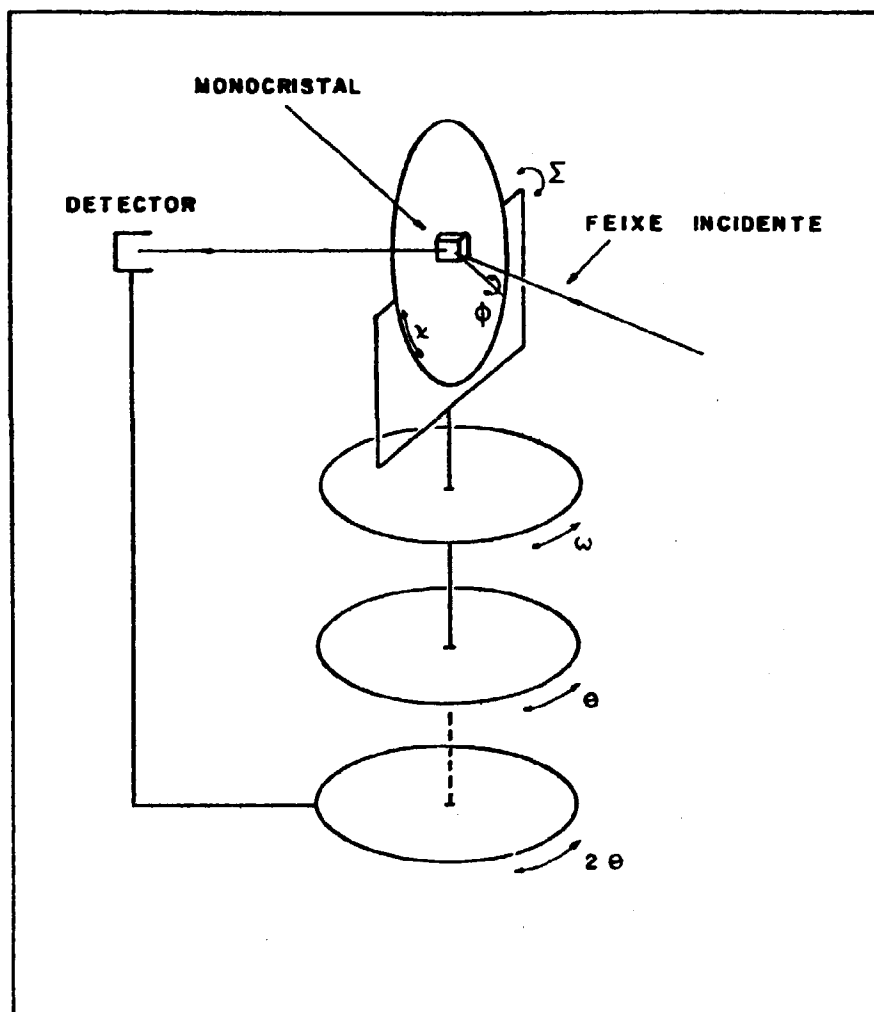
O cristal monocromador atualmente utilizado no difratômetro de nêutrons é de cobre, e a família de planos escolhida é a (200). Uma calibração do instrumento mostrou que o comprimento de onda do feixe monocromático é igual a $1,137$ angstroms, com ângulo de monocromatização (M) igual a $18,33^{\circ}$.

Quanto ao goniostato, ele tem cinco círculos e é totalmente automatizado. Além dos quatro círculos, normalmente encontrados em um goniostato ($\omega, \theta, \phi, \chi$), há um quinto eixo de rotação (γ) que permite experimentos em difração múltipla. Os movimentos angulares do difratômetro de nêutrons, podem ser vistos na figura IV.2, a qual mostra, além dos cinco eixos de rotação pertencentes ao goniostato, o eixo 2θ , isto é, aquele que permite variar o ângulo entre o feixe incidente e o feixe difratado. Inicialmente, θ era acoplado a 2θ por meio de um diferencial que providenciava a relação 1:2. Existia também, no mesmo eixo θ , o movimento ω , com acionamento independente do movimento 2θ . Com a instalação de um minicomputador Varian, para controle do difratômetro, ficou evidente que seria melhor deixar tanto θ como ω como um único movimento, independente de 2θ . Desta forma, atualmente, θ e ω correspondem a um mesmo eixo, porém com referenciais diferentes. Quando se quer o movimento θ , basta posicioná-lo de acordo com o movimento 2θ .

O sistema de detecção de intensidades difratadas é constituído por um ou mais canais de detecção, cada um dos quais composto por um detector de nêutrons e um sistema eletrônico, formado por um pré-amplificador, um amplificador, um analisador, servindo como discriminador, um contador eletrônico ("scaler"), um relógio eletrônico ("timer"), e uma fonte de alta tensão, para a polarização do detector.

Todos os movimentos angulares do difratômetro, incluindo os movimentos do goniostato, são controlados pelo computador, que permite não só a movimentação dos eixos de rotação ($2\theta, \omega(\theta), \phi, \chi$ e γ) como também a aquisição de dados. Um

FIGURA IV.2 - Movimentos angulares do difratômetro de nêutrons.



programa em linguagem BASIC, permite a escolha dos eixos a serem acionados, bem como os passos e intervalos angulares das varreduras de cada um desses eixos. Após o término de cada contagem efetuada nas posições determinadas pelo programa, é feita a leitura, pelo computador, das contagens registradas nos contadores eletrônicos em uso. As contagens são feitas em tempo, pré-selecionado no relógio eletrônico, ou em contagem máxima, normalmente pré-selecionada em um canal de monitoração. A saída de dados do computador pode ser feita pela teletipo, que serve para a programação do computador, ou por uma perfuradora de fita de papel, integrada à teletipo.

Quanto ao difratômetro em si, uma descrição sucinta do seu funcionamento é a seguinte: os nêutrons provenientes do núcleo do reator passam pelo primeiro colimador e incidem no cristal monocromador, originando um feixe difratado monocromático, o qual, após atravessar o segundo colimador, incide na amostra. O espalhamento de nêutrons produzido pela amostra é então detectado por um sistema constituído de um terceiro colimador e um detector de nêutrons, montados sobre um braço que gira em torno da amostra, e que forma o ângulo 2θ com a direção do feixe incidente. Os planos cristalinos da amostra difratam segundo a conhecida relação de Bragg:

$$n\lambda = 2d \sin M$$

onde n , λ e d já foram definidos no ítem III.1 e M é o ângulo de monocromatização. De um modo geral, é a difração, ou espalhamento coerente, que é analisado visando a determinação de propriedades cristalinas da amostra. Acompanhando o espalhamento coerente, existe o espalhamento incoerente, que se apresenta como radiação de fundo ("background") nos experimentos.

IV.3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

IV.3.1. O Alinhamento da Amostra

Um experimento em difração múltipla consiste, essencialmente, em colocar um monocristal em posição de difratar, segundo planos cristalinos escolhidos a priori, e, em seguida, girar o cristal em torno do vetor de espalhamento desses planos. Com o giro do cristal, ocorre o fenômeno da difração múltipla, conforme descrito no ítem III.1.

Uma vez escolhida a reflexão primária, o primeiro passo, para a execução do experimento, consiste no alinhamento do cristal a ser estudado, a fim de colocá-lo em condições de difratar o feixe incidente segundo essa reflexão. Para isso, o cristal é colocado em uma cabeça goniométrica, a qual é fixada no eixo ϕ do goniostato de cinco círculos. Inicialmente, o detector é colocado na posição de máximo da reflexão primária escolhida (permitida pelo grupo espacial), através do posicionamento do ângulo 2θ calculado pela relação de Bragg. Em seguida, é feita a centragem do cristal no feixe, a qual é possibilitada pela existência de movimentação da cabeça goniométrica ao longo do eixo ϕ . O alinhamento propriamente dito, é feito da seguinte forma: através de curvas de intensidade, obtidas girando-se o cristal em torno do eixo ω ("rocking curves") em $\phi = 0^\circ$ e $\phi = 180^\circ$, obtém-se as posições angulares ω_0 e ω_{180} , correspondentes aos máximos de intensidade des

sas curvas, podendo-se determinar, dessa forma, o va
 lor médio $\omega_1 = (\omega_0 + \omega_{180})/2$; em seguida, repete-se o
 processo em $\phi = 90^\circ$ e $\phi = 270^\circ$, podendo-se determinar,
 $\omega_2 = (\omega_{90} + \omega_{270})/2$. Posicionando-se o eixo ω em $\omega_m =$
 $(\omega_1 + \omega_2)/2$, orienta-se o cristal, por meio dos arcos
 da cabeça goniométrica correspondentes às posições $\phi =$
 0° , 180° e $\phi = 90^\circ$, 270° , de forma a se obter o máximo
 da reflexão, tanto em $\phi = 0^\circ$ (ou 180°), como em $\phi = 90^\circ$
 (ou 270°). Deve-se notar que, não fora a imprecisão na
 determinação das curvas de intensidade, ω_1 e ω_2 seriam
 exatamente iguais. Geralmente, esses valores diferem em
 menos do que $0,1^\circ$. Quando não for este o caso, torna-
 -se necessária uma revisão no processo de alinhamento,
 a fim de se obter melhores resultados do experimento .
 Finalmente, visando melhor posicionamento do detector,
 é obtida uma curva de intensidade em 2θ , determinando-
 -se o ângulo de espalhamento experimental.

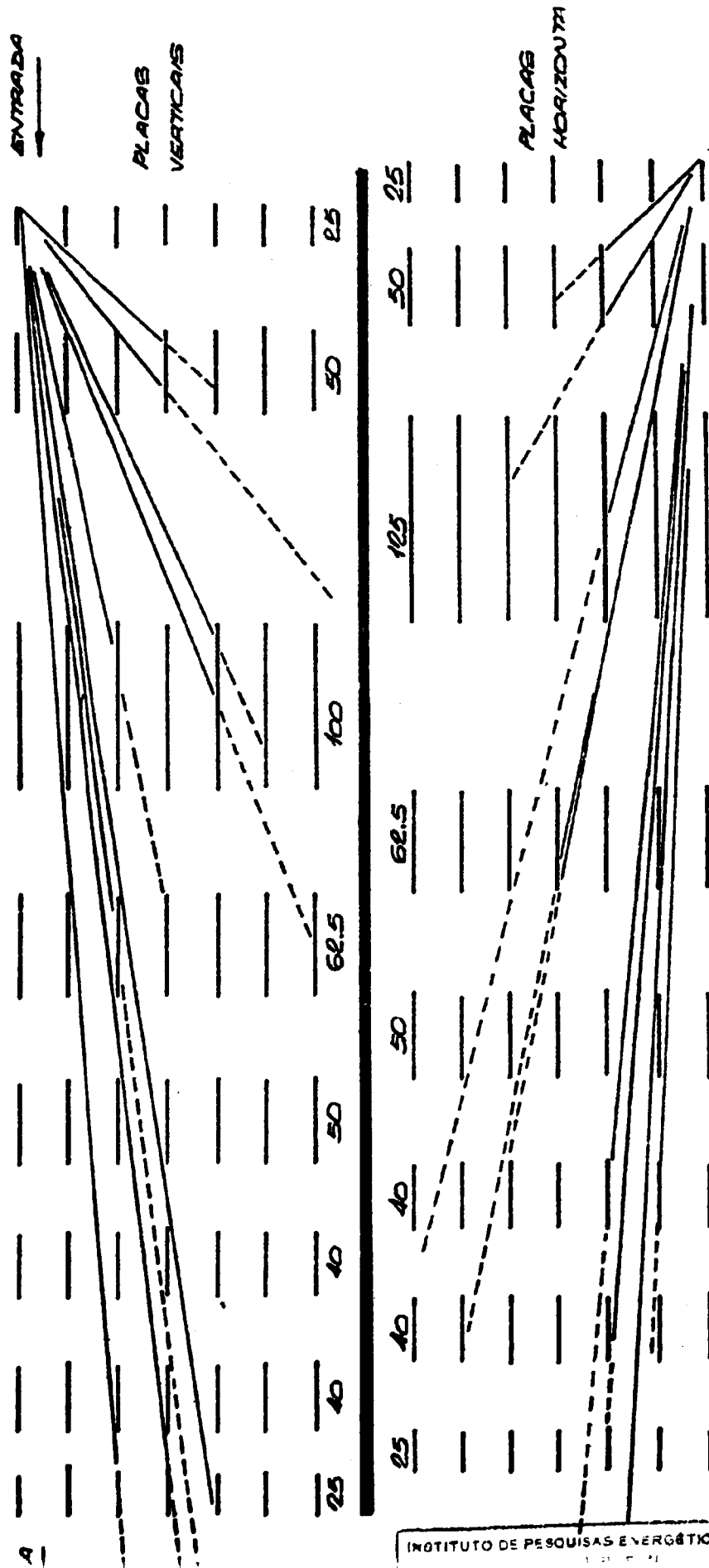
Considera-se alinhado o cristal quando as in-
 tensidades máximas nas quatro posições de ϕ , ocorrerem
 em posições angulares ω , que não difiram de mais do
 que alguns centésimos de grau.

De forma concreta, o alinhamento corresponde
 a fazer coincidir a direção do vetor de espalhamento
 da reflexão primária com a direção da bissetriz do â n
 gulo formado pelo feixe incidente e o feixe difratado.
 A direção do vetor de espalhamento coincide, na rede
 direta, com a normal à família de planos da reflexão
 primária.

IV.3.2. O Arranjo Experimental e a Amostra Utilizada

Em experimentos de difração múltipla, o segundo colimador, citado no item IV.2, é substituído por um colimador especial, constituído por oito conjuntos de placas verticais intercaladas por oito conjuntos de placas horizontais, de diferentes tamanhos. Este colimador foi projetado a partir do colimador especial que vinha sendo utilizado nos experimentos de difração múltipla⁽²⁷⁾, necessário para melhorar a resolução das figuras de difração múltipla experimentais. O novo colimador possui o mesmo comprimento total do anterior, isto é, 810 mm. Tanto na entrada como na saída do colimador, as placas verticais, nas extremidades do colimador, estão distanciadas de apenas 25 mm das horizontais, enquanto que no colimador anterior, a distância era de 330,4 mm. No que diz respeito aos comprimentos das placas em cada conjunto, elas são tais que se torna impossível a saída de nêutrons do colimador, através da passagem de um canal para outro vizinho. Desta maneira, os oito conjuntos atuam como se formassem placas contínuas. Para evitar a passagem de nêutrons por transmissão através das placas, elas foram cadmiadas. A figura IV.3 mostra um esquema desse colimador, onde as proporções entre as dimensões foram conservadas, exceto que as escalas vertical e horizontal da figura são diferentes. Ainda na figura IV.3, está indicado um estudo da passagem de radiação entre canais não consecutivos, mostrando que ela é virtualmente impossível, como já foi mencionado. É importante considerar o fato

FIGURA IV.3 - Esquema do Colimador Especial para Difração Múltipla de Nêutrons.



de que o número de placas foi reduzido, do antigo para o novo colimador, de 30 para 15, tanto na vertical como na horizontal, com a passagem das divergências de 6', para, aproximadamente, 10', aumentando a luminosidade do colimador. Com o ganho de intensidade, devido à redução do número de placas e ao aumento das divergências angulares, os experimentos de difração múltipla tornaram-se mais rápidos, sem prejuízo sensível da qualidade dos diagramas. Devido à pequena divergência angular deste colimador, o uso do terceiro colimador, também citado no ítem IV.2, tornou-se dispensável neste experimento, uma vez que a resolução é, para fins práticos, governada pelo segundo colimador.

A figura IV.4 mostra um esquema do arranjo experimental utilizado neste trabalho. Nele estão indicados o colimador especial para difração múltipla e a amostra cristalina a ser estudada. O feixe monocromático, ao sair do colimador especial, atinge a amostra que, após ser alinhada, é girada ao redor do vetor de espalhamento da reflexão primária produzindo difração múltipla. Nesta figura, estão também indicados os dois tipos de diagramas que podem ser obtidos para o feixe difratado primário, conforme explicado no ítem III.1, que são o diagrama do tipo "aufhellung", obtido para reflexões primárias permitidas, e o diagrama do tipo "umweganregung", obtido para reflexões primárias proibidas pelo grupo espacial. Faz parte também da figura, a representação dos diagramas que são obtidos para o feixe transmitido, os quais são do tipo "aufhellung", independentemente da reflexão primária observada.

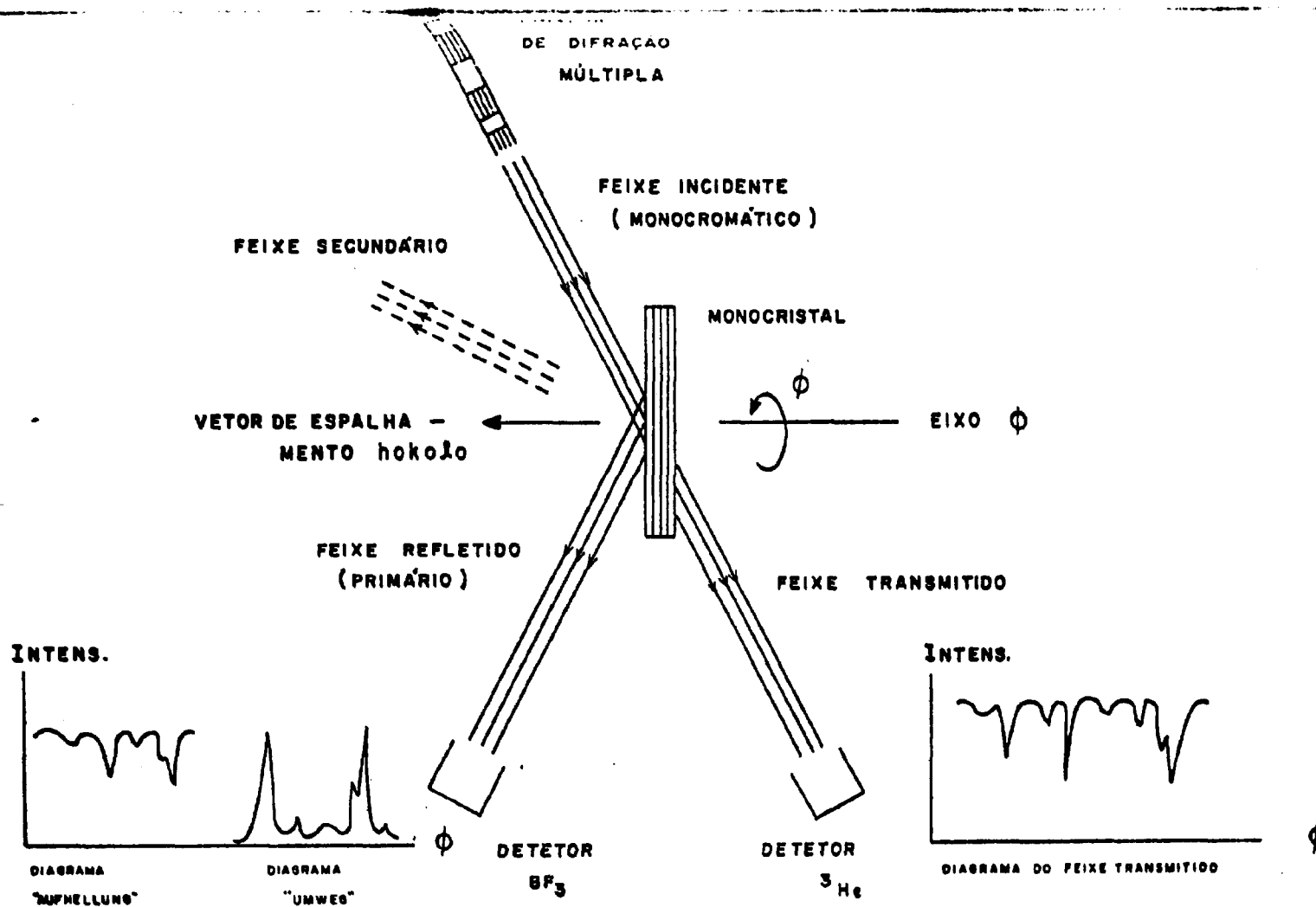


FIGURA IV.4 - Esquema do arranjo experimental utilizado nos experimentos de difração múltipla deste trabalho.

A amostra utilizada neste trabalho foi um monocristal de quartzo natural que tinha a forma cilíndrica com dimensões iguais a 5 cm de diâmetro e 5 cm de altura. Com a reflexão primária utilizada foi a 00.1, proibida pelos grupos espaciais das fases α e β do quartzo⁽²⁰⁾, os diagramas obtidos para o feixe primário são do tipo "umweganregung" nas duas fases. Pelo mesmo motivo, o alinhamento do cristal foi feito para a reflexão permitida de ordem imediatamente superior, a 00.3, cuja direção do vetor de espalhamento é a mesma que a da reflexão proibida 00.1.

A fixação do cristal na cabeça goniométrica foi feita de forma que a direção [00.1] ficasse aproximadamente paralela ao eixo ϕ . Isto foi feito a fim de ser possível a utilização do eixo ϕ em lugar do quinto eixo do goniostato: eixo Γ , uma vez que este último é um eixo com movimento de amplitude limitada, além de não ter a mesma precisão do eixo ϕ . Para a utilização do eixo ϕ é necessário ainda colocá-lo coincidente com Γ , bastando para isso, posicionar o eixo χ em 270° .

Para a detecção do feixe transmitido foi utilizado um detector cilíndrico de ^3He , colocado verticalmente na frente da blindagem do detector do feixe primário, na posição atingida pelo feixe incidente. Com o intuito de medir somente a intensidade do feixe transmitido pelo cristal, o detector foi inteiramente envolto em cádmio, tendo apenas uma abertura na região atingida pelo feixe. Desta forma, era medida a fração do feixe que realmente atravessava o cristal, sem contaminação do feixe direto.

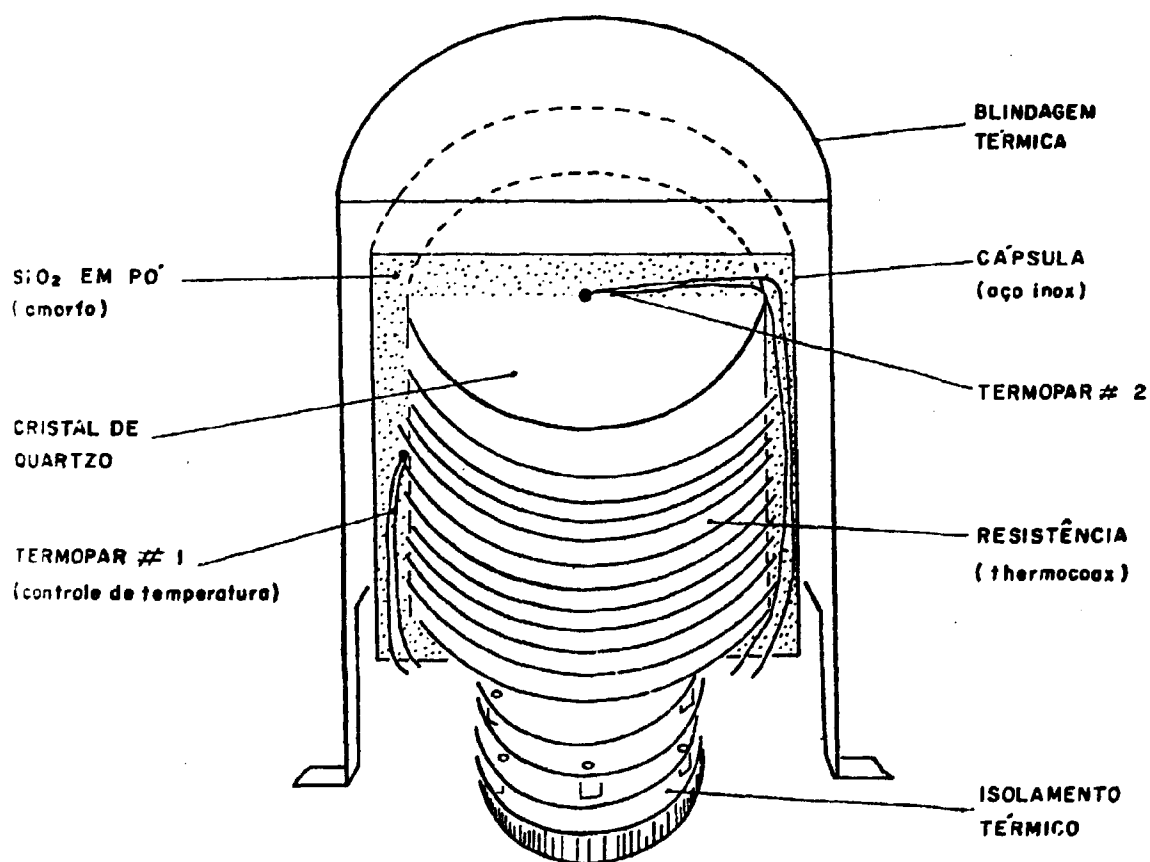
IV.3.3. O Aquecimento da Amostra

Para a execução das medições em temperaturas acima da temperatura de transição de fase do quartzo (573°C), foi construída uma cápsula em aço inoxidável, nas oficinas da CNEN/SP.

Essa cápsula de aquecimento é basicamente constituída por resistências de aquecimento e por isolamentos térmicos. Um esquema dessa cápsula é mostrado na figura IV.5 e uma descrição pormenorizada é feita a seguir.

A cápsula possui a forma cilíndrica do cristal utilizado com dimensões um pouco maiores, de maneira que um espaço vazio fosse deixado entre as paredes da cápsula e o cristal, espaço esse suficiente para permitir a colocação de duas resistências Thermocoax ao redor do cristal, preenchendo-se o restante com vidro de sílica em pó bem compactado. Procurou-se com isso fazer com que, no caso de acontecer a ruptura do cristal devido ao aquecimento, as partes se mantivessem unidas, evitando um prejuízo sensível nos resultados. A escolha da sílica na forma vítria deve-se ao fato de que, sendo uma substância amorfa, não contribui para o espalhamento coerente. Além disso, tanto o silício como o oxigênio, possuem secções de choque de espalhamento incoerente de nêutrons da ordem de 0,04 barns, não contribuindo consideravelmente para a radiação de fundo. Esses fatos foram verificados experimentalmente e podem ser observados na figura

FIGURA IV.5 - Esquema da cápsula de aquecimento utilizada para a obtenção da fase β do quartzo.



IV.6 que mostra a figura de difração de uma amostra de sílica vítrea em pó, onde não se verifica a existência de picos de difração, e nem um alto nível de radiação de fundo. Com relação à absorção de nêutrons, tanto o silício como o oxigênio têm secções de choque da ordem de milibarns, o que faz com que a sílica seja um material pouco absorvedor.

A fim de se evitar correntes de convecção do ar ao redor da cápsula, foi feita uma blindagem térmica de alumínio, conseguindo-se, dessa forma, uma maior uniformidade e estabilidade da temperatura do cristal. A blindagem térmica utilizada pode ser vista na fotografia IV.7.

A ligação da cápsula à cabeça goniométrica, foi feita através de um isolador térmico. Esse isolador é constituído por quatro anéis de aço inoxidável, distanciados de 5 mm um do outro, por meio de pinos do mesmo material. Os pinos são colocados três a três, em posições alternadas, de maneira a formar um caminho mais longo para a propagação do calor, já dificultada pelo fato de que o aço inoxidável não é bom condutor de calor. Este tipo de isolador é utilizado em ferros de soldar, para o isolamento térmico entre a resistência e o cabo.

Para o controle de temperatura foram colocados dois termopares: um de cromel-alumel colocado próximo às resistências (termopar nº 1), e outro de níquel-níquel cromo, colocado no topo do cristal (termo

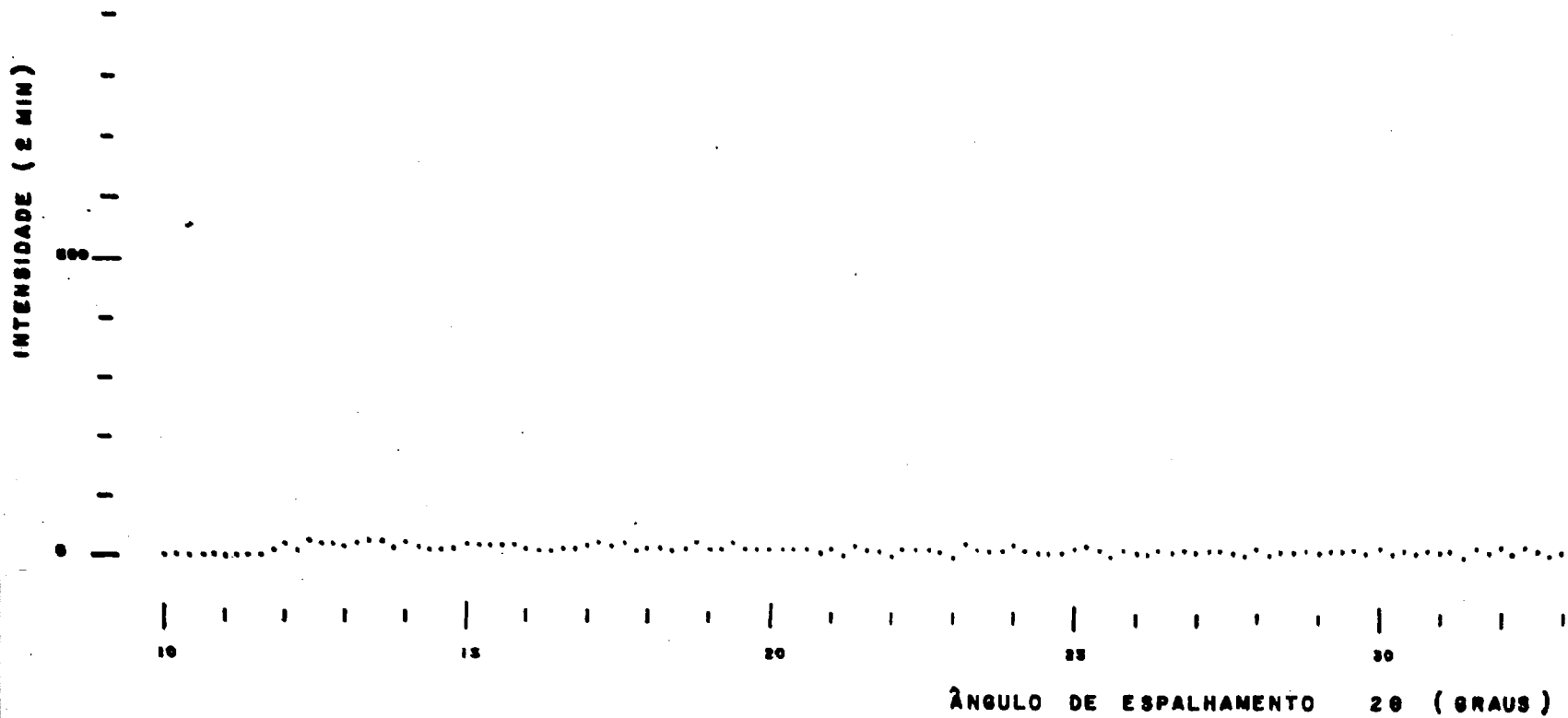


FIGURA IV.6 - Figura de difração de uma amostra da sílica vítrea em pó, obtida com difração de nêutrons.

FIGURA IV.7 - Fotografia da Cápsula de Aquecimento tendo ao lado a Blindagem Térmica Utilizada.

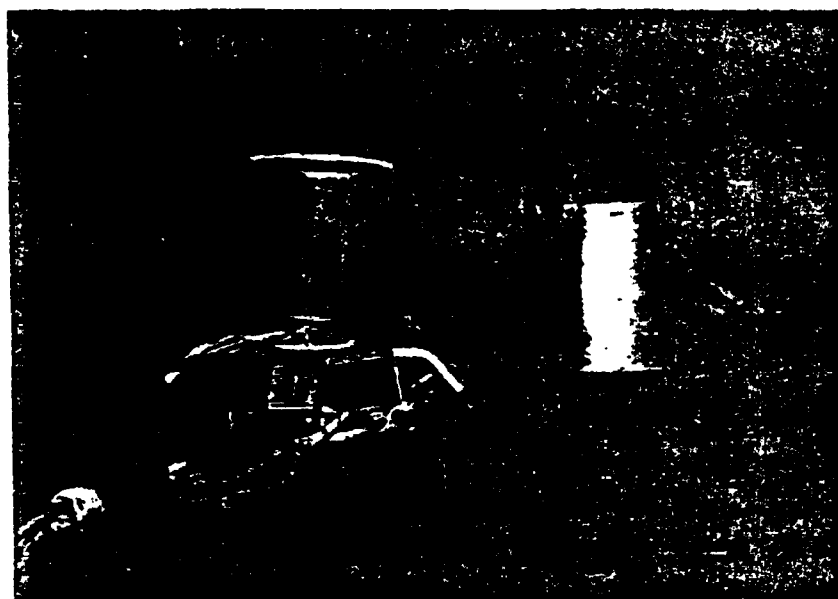


FIGURA IV.8 - Fotografia da Cápsula de Aquecimento montada no Goniômetro de 5 Círculos.

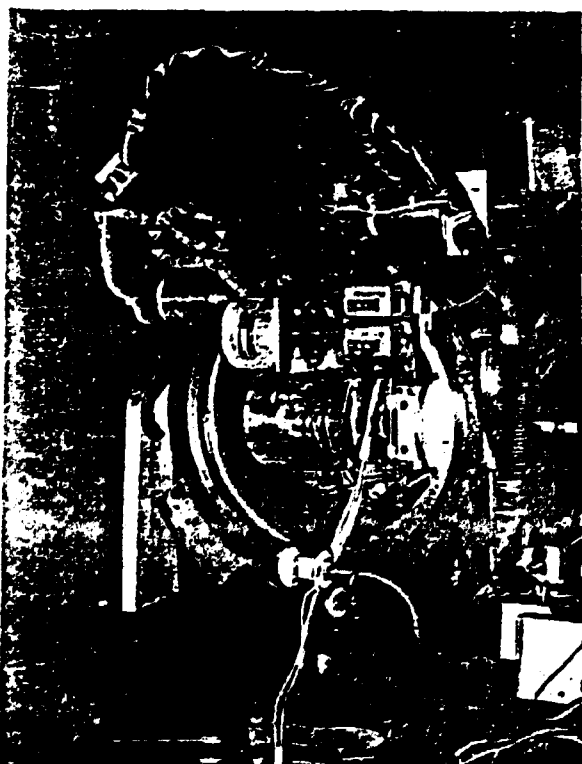
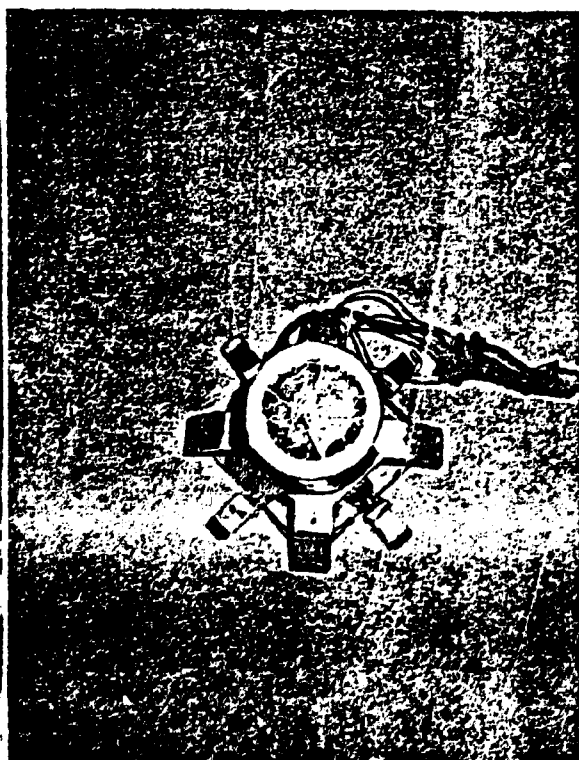


FIGURA IV.9 - Fotografia mostrando o Cristal dentro da Cápsula de Aquecimento, após a Realização do Experimento.



par nº 2), como indicado na figura IV.5. O termopar 1 foi ligado a um controlador eletrônico que tinha a função de manter a temperatura com flutuações dentro de aproximadamente 2°C, variando a tensão aplicada às resistências, em resposta a variações de tensão do termopar. Deve-se ressaltar que foram usadas duas resistências em paralelo, apenas pelo fato de que, do tipo disponível, uma só não poderia gerar calor suficiente para o aquecimento do cristal, sem fundir. O termopar 2 foi ligado a uma ponte de Wheatstone, cuja função era medir a tensão, em milivolts, gerada no termopar por efeito da temperatura. Este termopar tinha a função exclusiva de medir a temperatura do cristal. Como referência para os termopares, foi usada uma referência de ponto triplo ("ice point reference"). A fotografia IV.9 mostra a cápsula de aquecimento aberta, onde podem ser vistos o termopar 2, colocado no topo do cristal, o próprio cristal e o pó de sílica vítrea.

Pelo fato de que a cabeça goniométrica ficava na posição horizontal, durante as medições, foi providenciado um dispositivo para pressionar suas partes constituintes, de modo a evitar o desalinhamento do cristal durante o giro. Esse dispositivo, que pode ser visto na fotografia IV.7, é formado por duas cruzes tendo, nas extremidades dos braços, roldanas por onde passa uma fita de aço, tensionada por uma mola forte. Uma das cruzes foi colocada sobre a parte superior da cabeça goniométrica e, sobre a cruz, foi fixada a cápsula. A outra cruz foi colocada na base da cabeça goniométrica.

ca, podendo girar livremente. Com esta configuração, tornou-se possível atuar na forma descrita acima, além de deixar livres os movimentos angulares da cabeça goniométrica, desde que esses movimentos fossem realizados em poucos graus de extensão. Nas extremidades desta segunda cruz, foram soldadas guias para o recolhimento dos fios de aquecimento e dos termopares, durante o giro da cápsula. O recolhimento dos fios pode ser visto na fotografia IV.8.

Para a obtenção dos diagramas de difração múltipla do quartzo na fase β , o cristal natural foi cuidadosamente aquecido até aproximadamente 750°C . O aquecimento foi controlado com maior cuidado, a partir de aproximadamente 550°C , sendo feito em duas etapas: a primeira, de 550°C a 600°C , passando portanto, pela temperatura de transição de fase (573°C), conforme indicado na figura IV.10, e a segunda, de 600°C até 750°C , de acordo com a figura IV.11. Na primeira etapa, o aquecimento foi feito mais lentamente, para evitar a ruptura do cristal na temperatura de transição de fase. A taxa média de aquecimento, nessa fase, foi calculada como sendo igual a $0,66^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Na segunda etapa, o aquecimento foi mais rápido, com taxa média igual a $2,22^{\circ}\text{C}/\text{min}$, uma vez que o cristal já se encontrava na fase β . Ainda nas figuras IV.10 e IV.11, as curvas correspondentes ao termopar 1 indicam uma considerável variação de temperatura. Isto se deve ao fato deste termopar encontrar-se muito próximo às resistências, as quais sofrem maiores flutuações de temperatura durante o aque-

FIGURA IV.10 - Variação da temperatura referente à 1ª etapa de aquecimento da amostra de quartzo natural.

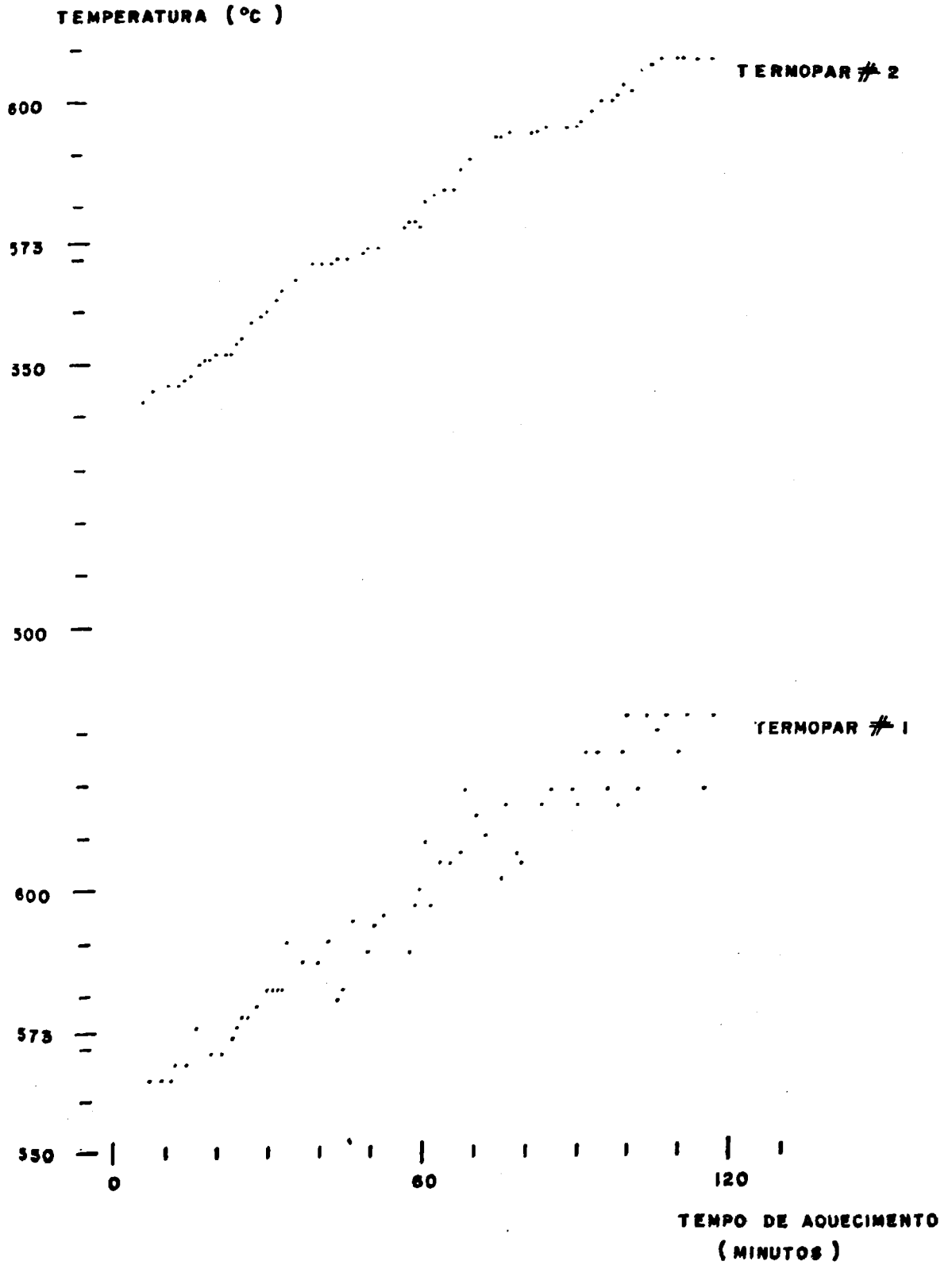
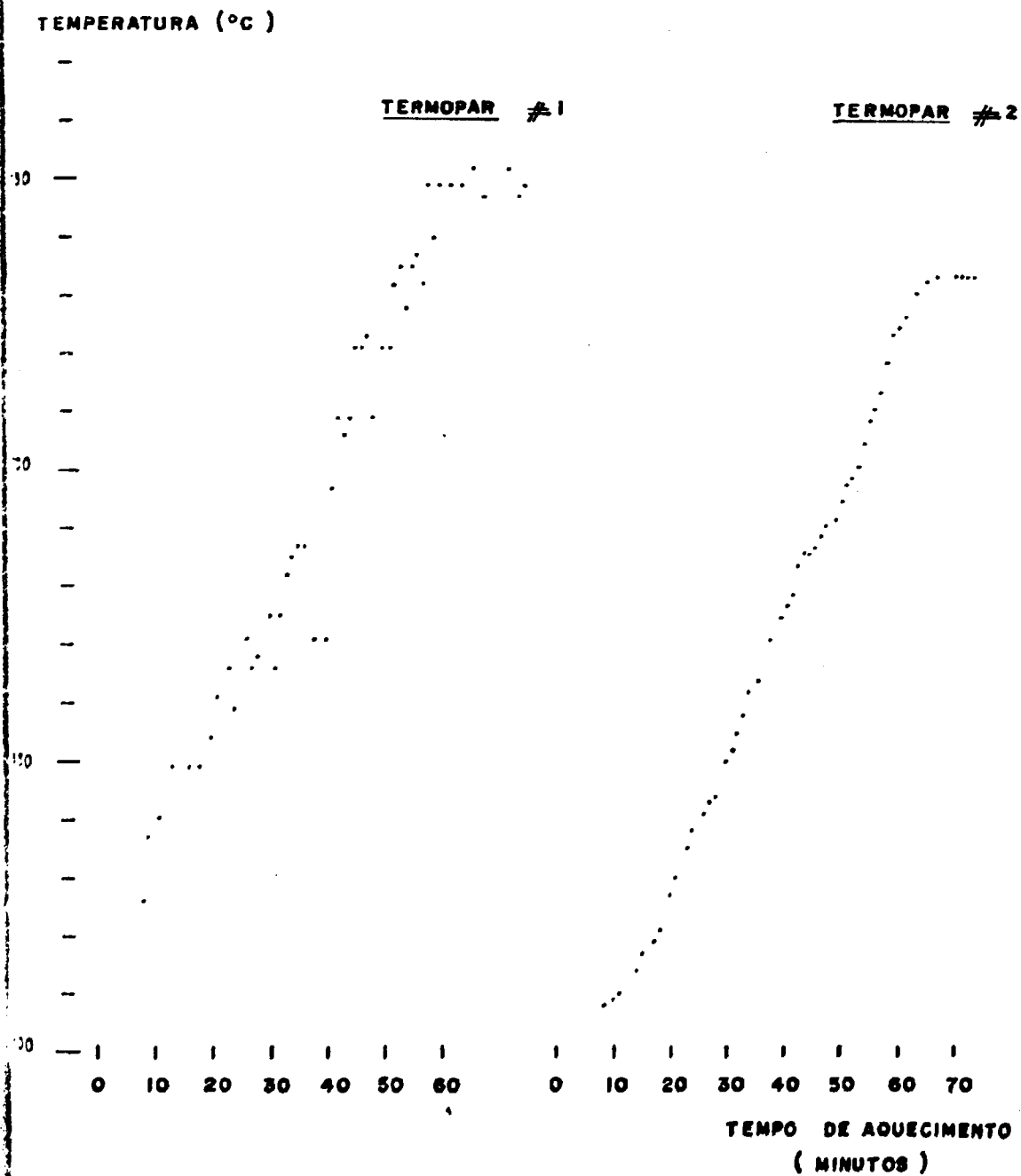


FIGURA IV.11 - Variação da temperatura referente à 2ª etapa de aquecimento da amostra de quartzo natural.



cimento. Já, no que se refere às curvas do termopar 2, estas indicam que o aquecimento foi mais uniforme.

Durante o aquecimento, foram feitas curvas de intensidade, pelo método do cristal girante ("rocking curves"), a fim de se verificar as mudanças estruturais ocorridas no cristal. A figura IV.12.a mostra três dessas curvas, com suas respectivas larguras na meia altura, durante o aquecimento do cristal de quartzo- α . Curvas de intensidade, durante o aquecimento do cristal na fase β , são mostradas na figura IV.12.b. Todas as curvas foram obtidas com a reflexão 00.3 da amostra de quartzo.

A figura IV.13 mostra as curvas de intensidade obtidas, em temperatura ambiente, antes e logo após o cristal ter passado pela fase β . Devido ao considerável aumento da largura na meia altura da curva de intensidade do cristal de quartzo- α , após o mesmo ter passado pela fase β , foi feita uma terceira curva de intensidade, após ter sido concluída toda a parte experimental. Esta última curva que está indicada na figura IV.14, confirma o aumento da largura na meia altura, após o aquecimento, verificado anteriormente.

Com a determinação das larguras experimentais das curvas de intensidade (β) as quais são diretamente proporcionais à largura de mosaico do cristal (η) através da relação (3.5), foi possível a obtenção da curva de variação da largura na meia altura da distribuição em função da temperatura, conforme indica a figura IV.

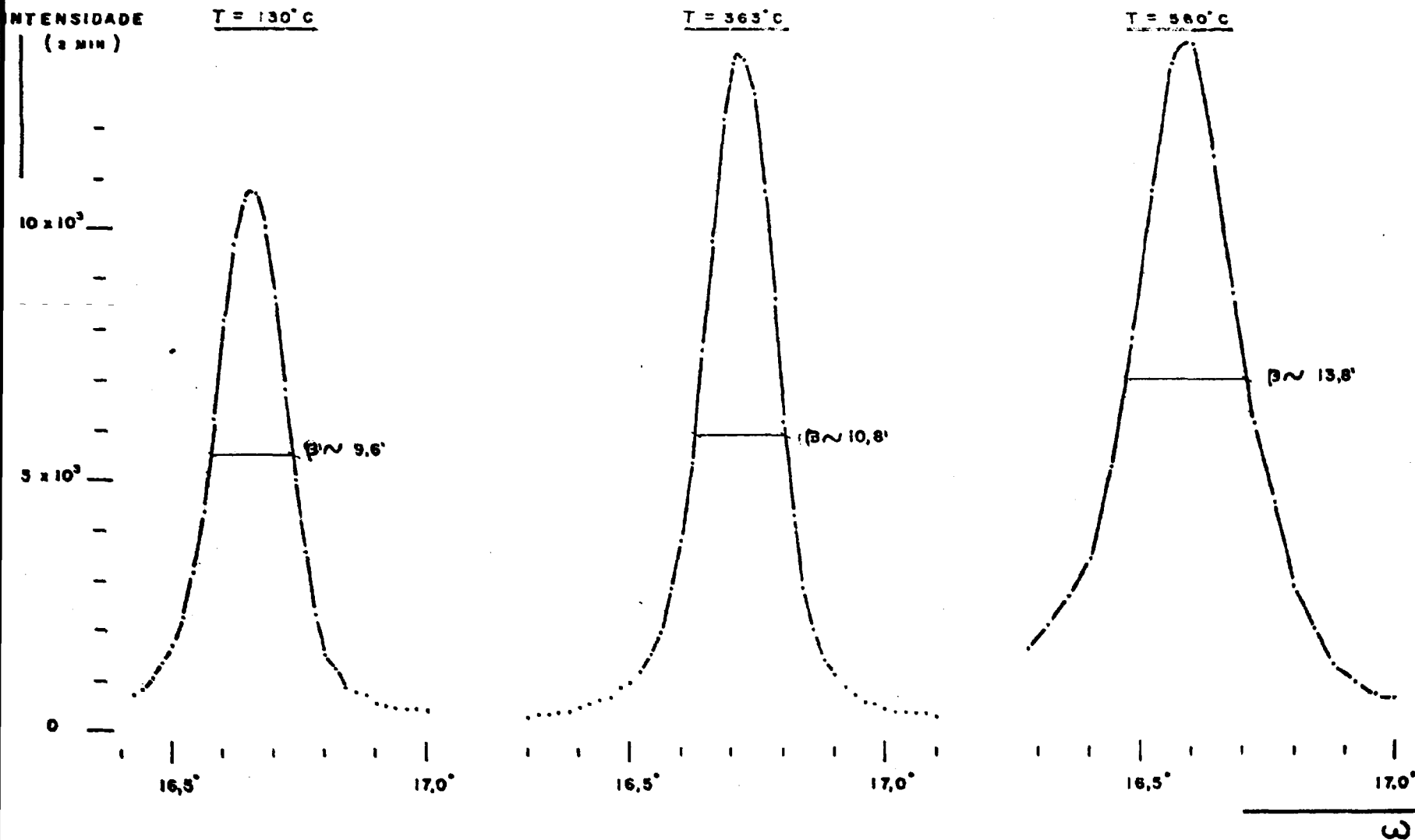
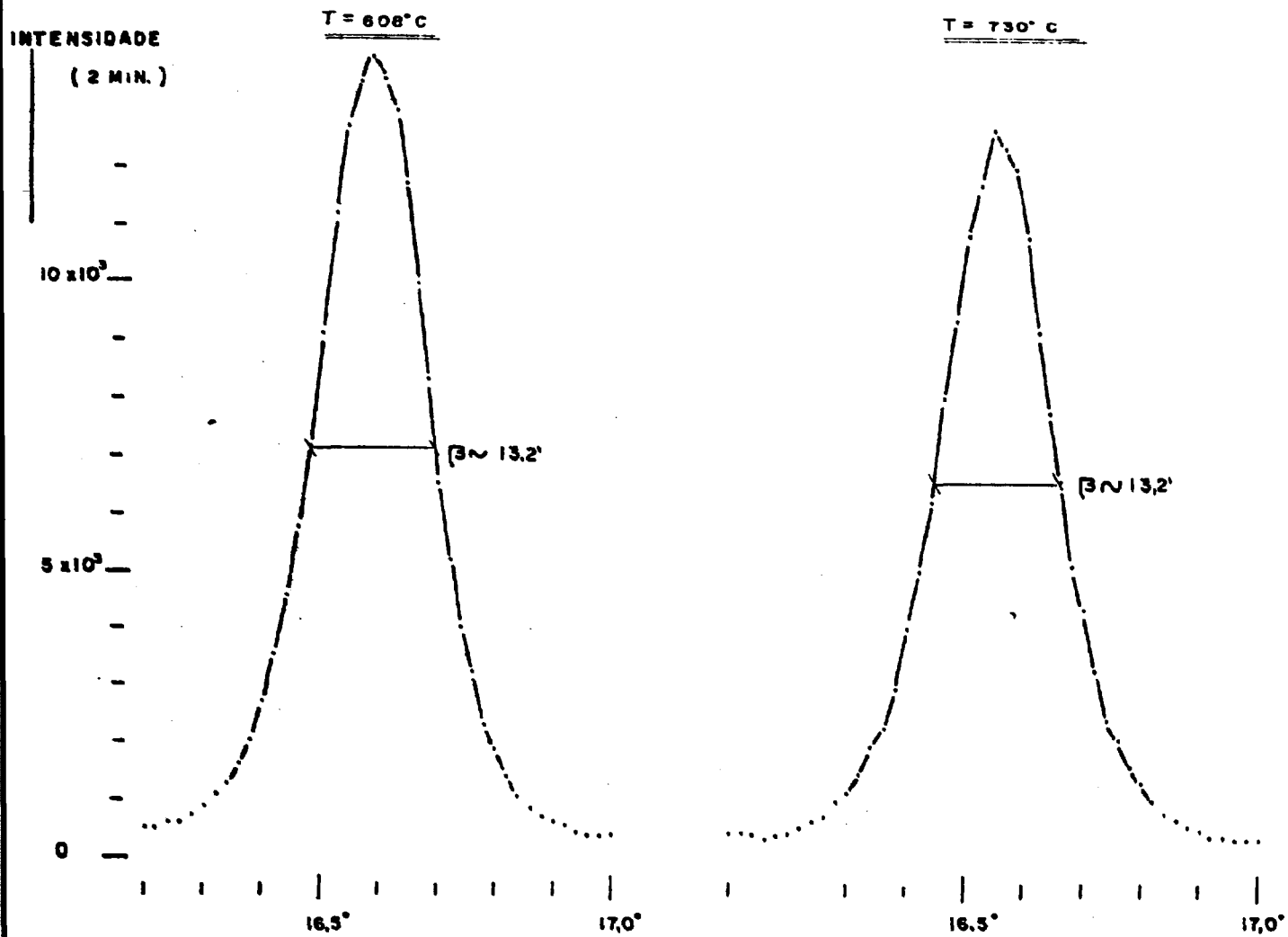


FIGURA IV.12.a - Curvas de intensidade da reflexão 00.3, durante o aquecimento do cristal natural de quartzo, na fase α .



3

FIGURA IV.12.b - Curvas de intensidade da reflexão 00.3, durante o aquecimento do cristal natural do quartzo, na fase β .

TEMPERATURA AMBIENTE

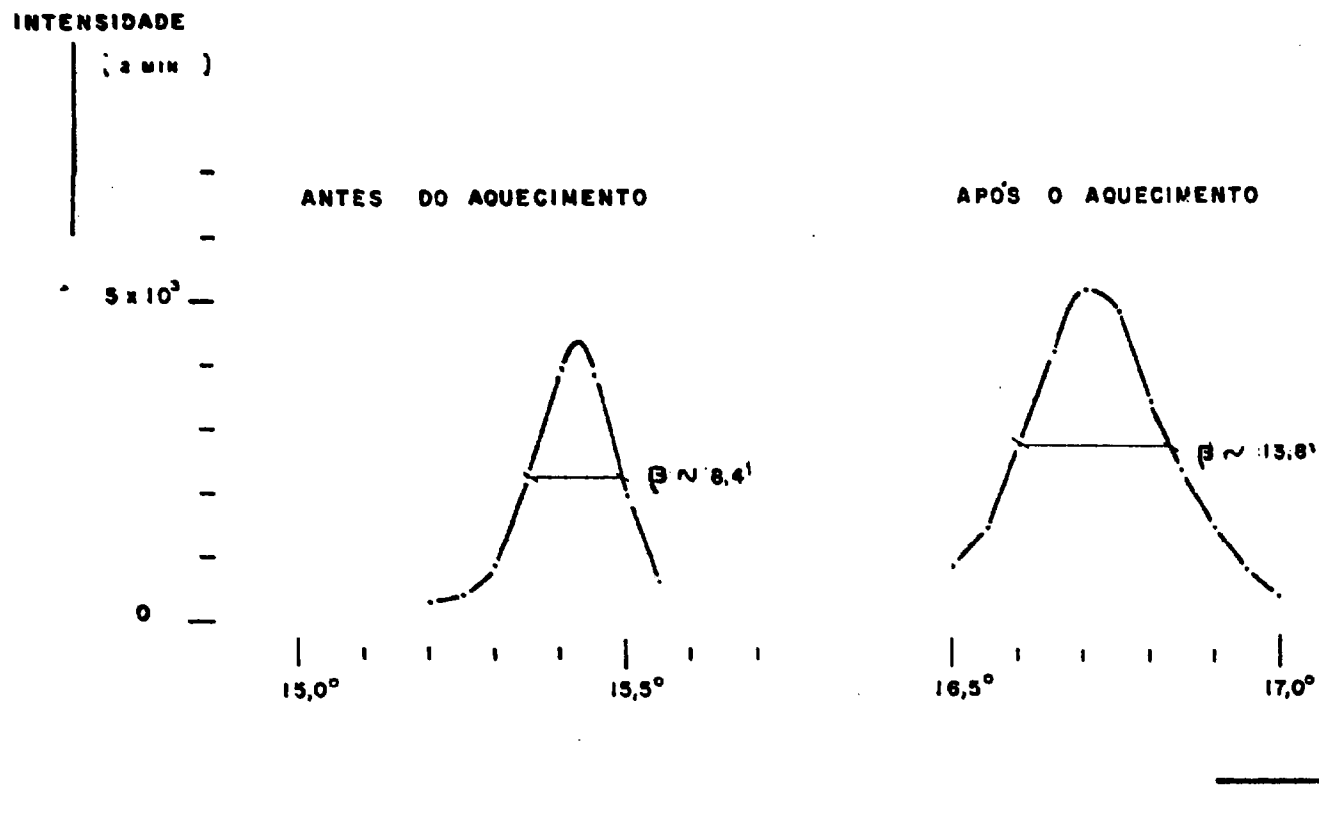
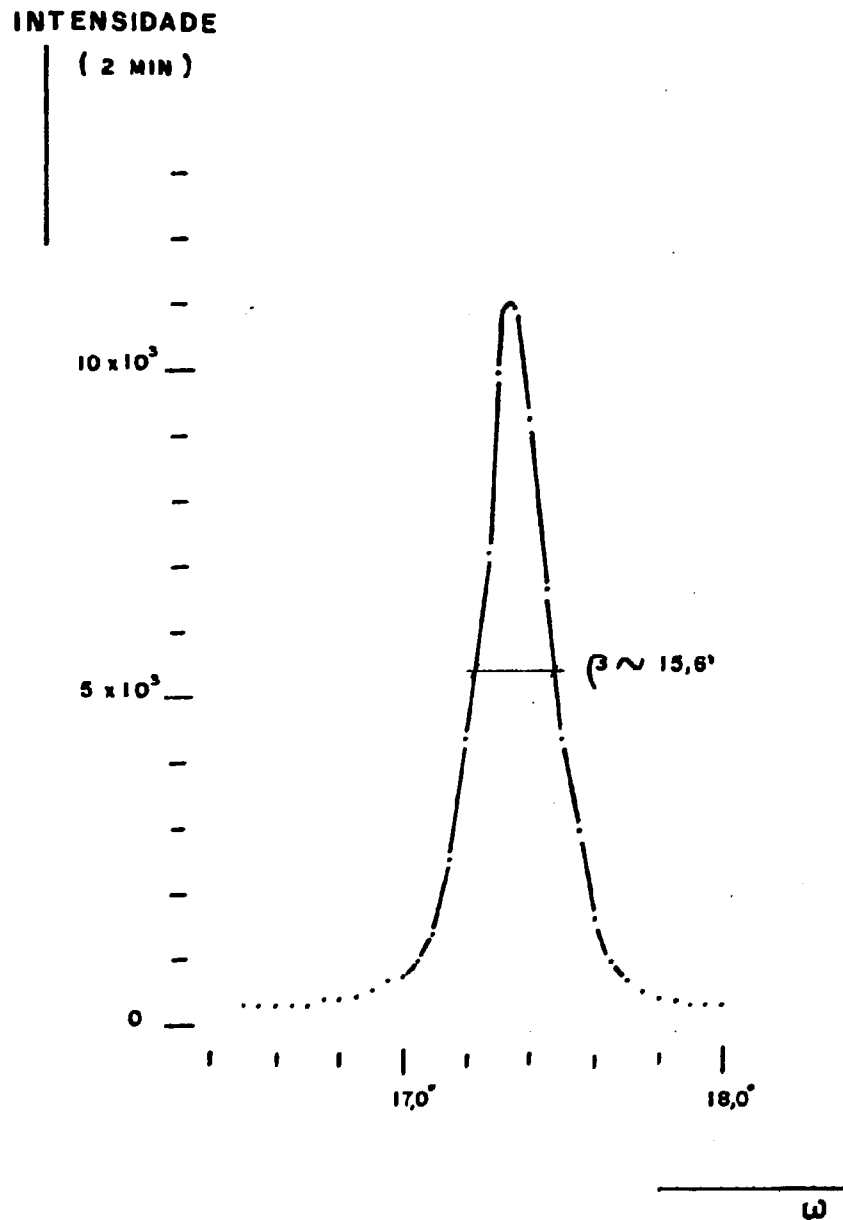


FIGURA IV.13 - Curvas de intensidade da reflexão 00.3, em temperatura ambiente, do cristal natural de quartzo - α , antes e após o mesmo ter passado para a fase β .

FIGURA IV.14 - Curva de intensidade da reflexão 00.3, em temperatura ambiente, do cristal natural de quartzo - α , após o mesmo ter passado para a fase β .



15. Uma análise desta curva mostra que, durante o aquecimento, a largura na meia altura aumentou pouco até chegar próximo da temperatura de transição onde aumentou abruptamente, diminuindo logo após a mudança de fase. Entretanto, na fase β , a largura da distribuição permaneceu maior do que na fase α . Após o resfriamento do cristal e a volta para a fase α , essa largura aumentou pouco com relação à verificada na fase β . Torna-se difícil afirmar que o cristal não se fragmentou durante a transição de fase. Contudo, se isto ocorreu, não houve prejuízo sensível aos resultados de difração múltipla. Por outro lado, é importante salientar que o resfriamento do cristal de quartzo não ocorreu de uma forma gradativa, devido a uma inesperada ruptura das resistências de aquecimento. Assim, o resfriamento do cristal, até a temperatura ambiente, ocorreu naturalmente e mais rapidamente do que aconteceria se fosse controlado. Este fato pode explicar o aumento na largura experimental da distribuição após o aquecimento, aumento este devido a uma fragmentação, ou maior fragmentação, do cristal durante o resfriamento. Após a abertura da cápsula de aquecimento, verificou-se que o cristal realmente rompeu-se. Entretanto, como era esperado, manteve sua integridade, o que permitiu a obtenção dos diagramas de difração múltipla da fase α , após o aquecimento. De qualquer forma, é importante notar que, a fragmentação de um cristal, não impede a ocorrência de difração múltipla e não altera significativamente o fenômeno, desde que, obviamente, os fragmentos mantenham-se unidos. Uma comparação entre os diagramas de

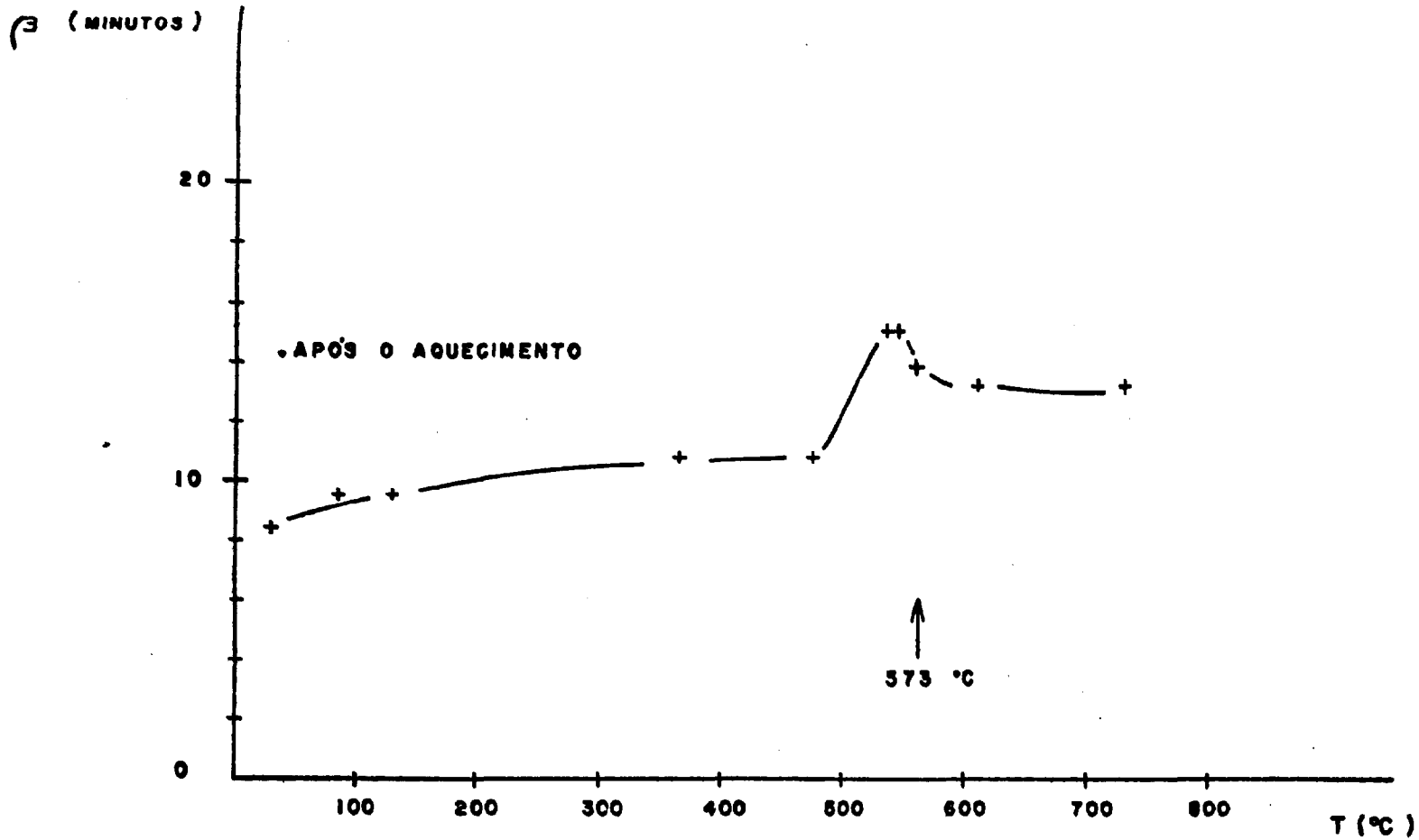


FIGURA IV.15 - Variação da largura na meia altura da distribuição mosaico, com a temperatura.

difração múltipla da fase α , antes e após o aquecimento, é feita no Capítulo V. A figura IV.16 apresenta esses diagramas, para fins de comparação.

IV.4. RESULTADOS OBTIDOS

Utilizando o arranjo experimental e os procedimentos para alinhamento descritos anteriormente, passamos à obtenção dos diagramas de difração múltipla, nas fases α e β . Convém dizer, de início, que todos os diagramas foram obtidos com o cristal de quartzo natural dentro da cápsula de aquecimento, que também foi descrita anteriormente, e, em todas as medições, o tempo de duração das contagens foi de 3 minutos e os acréscimos dados ao ângulo azimutal foram de $0,1^\circ$.

No que se refere à fase α , foram medidos o feixe primário antes do aquecimento, em um intervalo angular de 0° até $86,5^\circ$, conforme mostrado na figura IV.16, e os feixes primário e transmitido, após o resfriamento do cristal, em um intervalo angular de -1° até 180° , os quais podem ser vistos nas figuras IV.16 e IV.17.

Quanto à fase β , foram medidos o feixe primário e o feixe transmitido, em um intervalo angular de -1° até $85,8^\circ$. As figuras de difração múltipla, obtidas para a amostra de quartzo na fase β , são mostradas na figura IV.17. É importante ressaltar que as medições dos feixes referentes à fase β foram interrompidas em $85,8^\circ$ devido à ruptura das resistências de aquecimento.

As linhas tracejadas que aparecem nas figuras

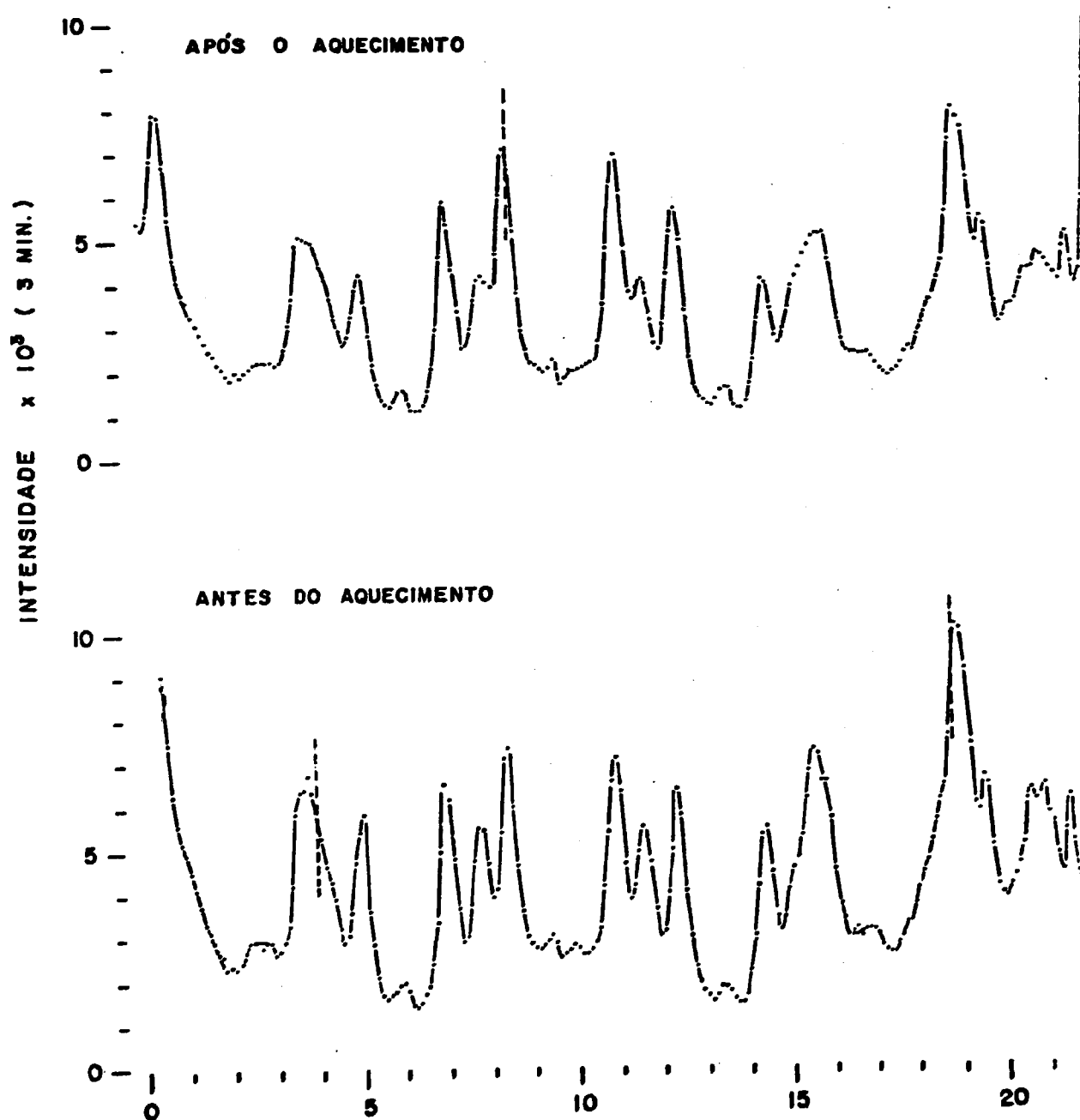
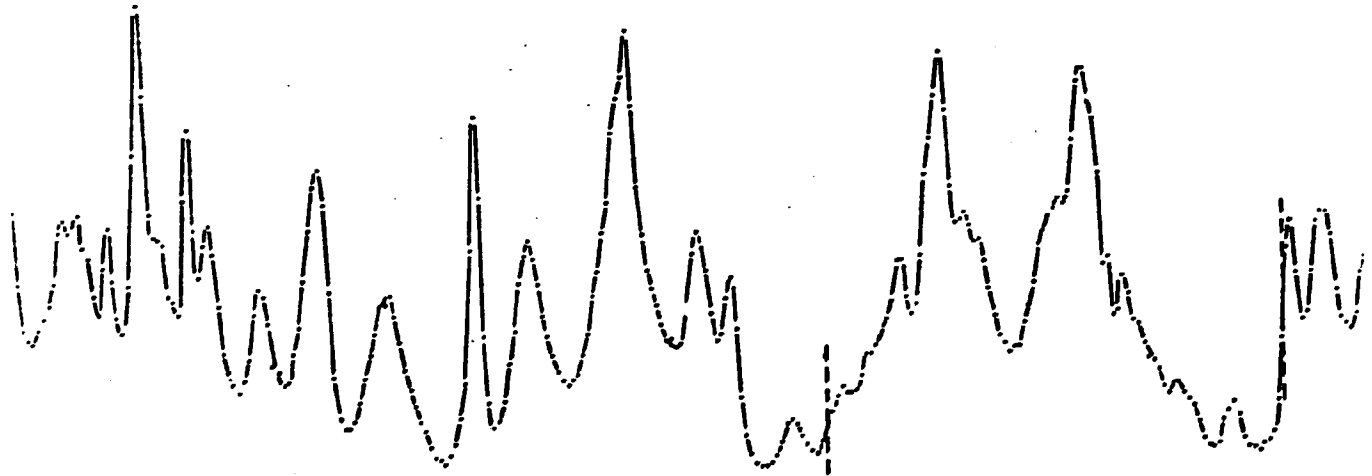
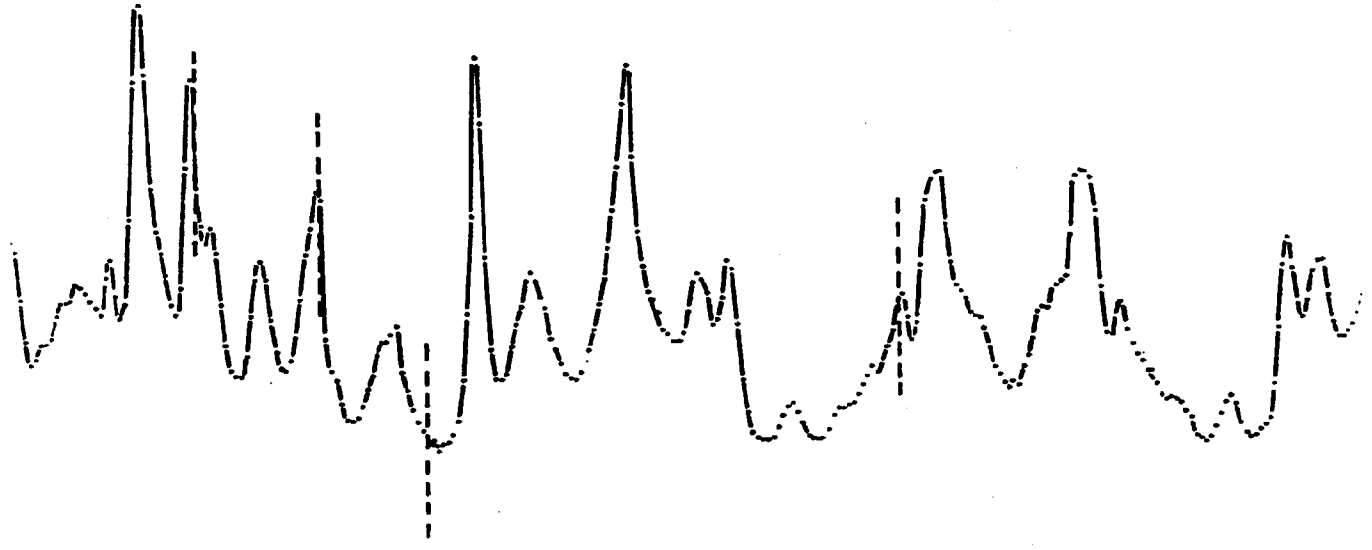


FIGURA IV.16 - Diagramas de difração múltipla de nêutrons da reflexão primária 00.1 do cristal natural de quartzo na fase α , antes e após o aquecimento.

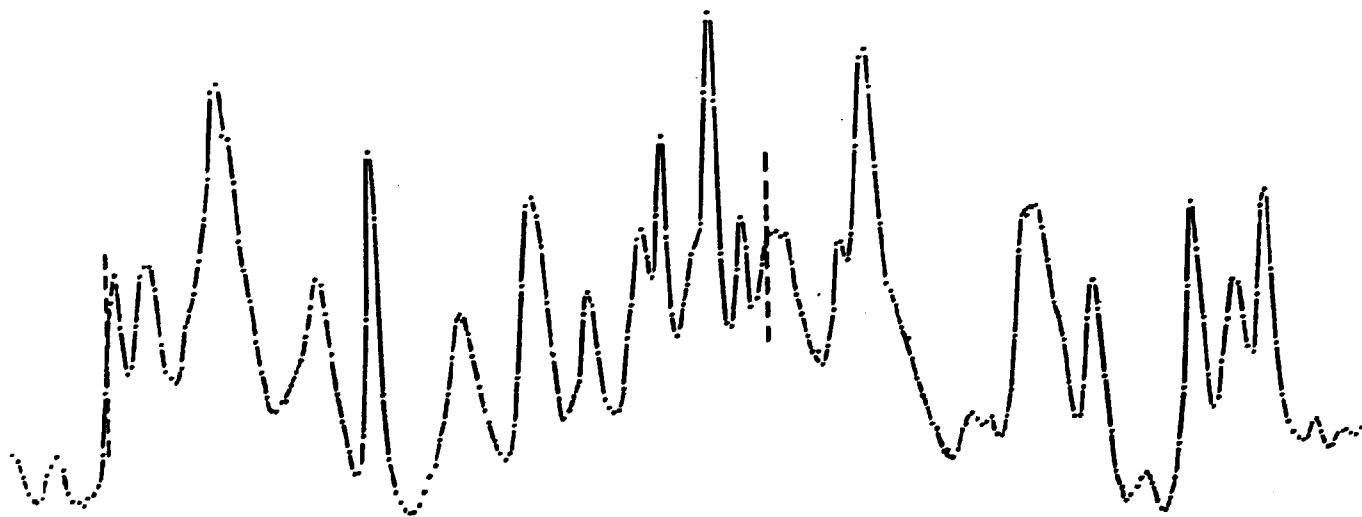
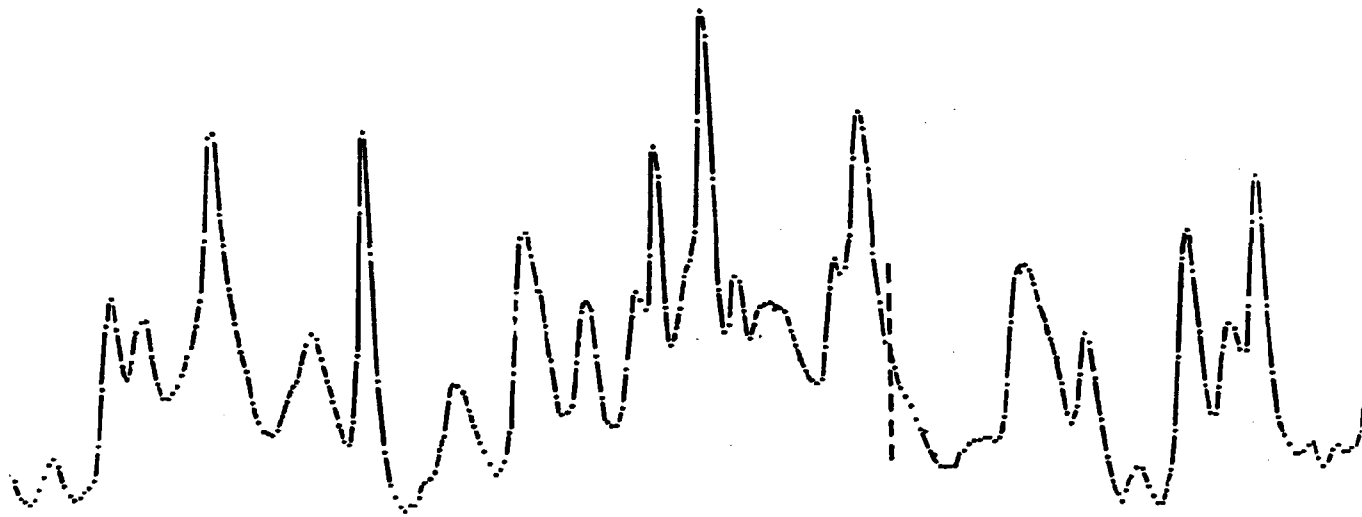


+

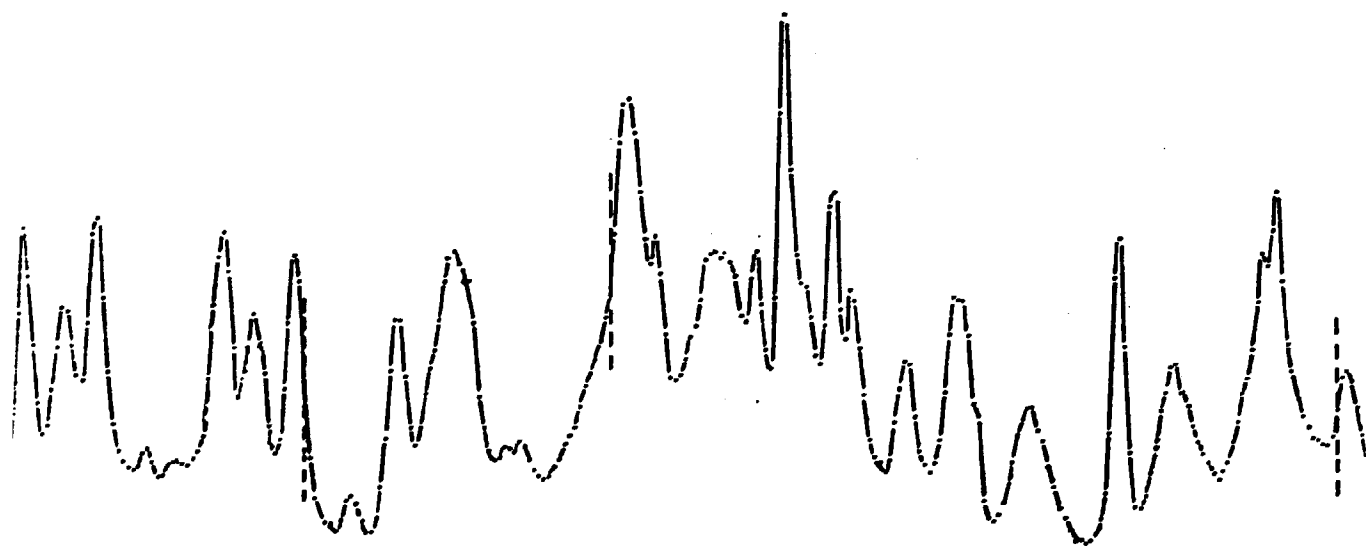
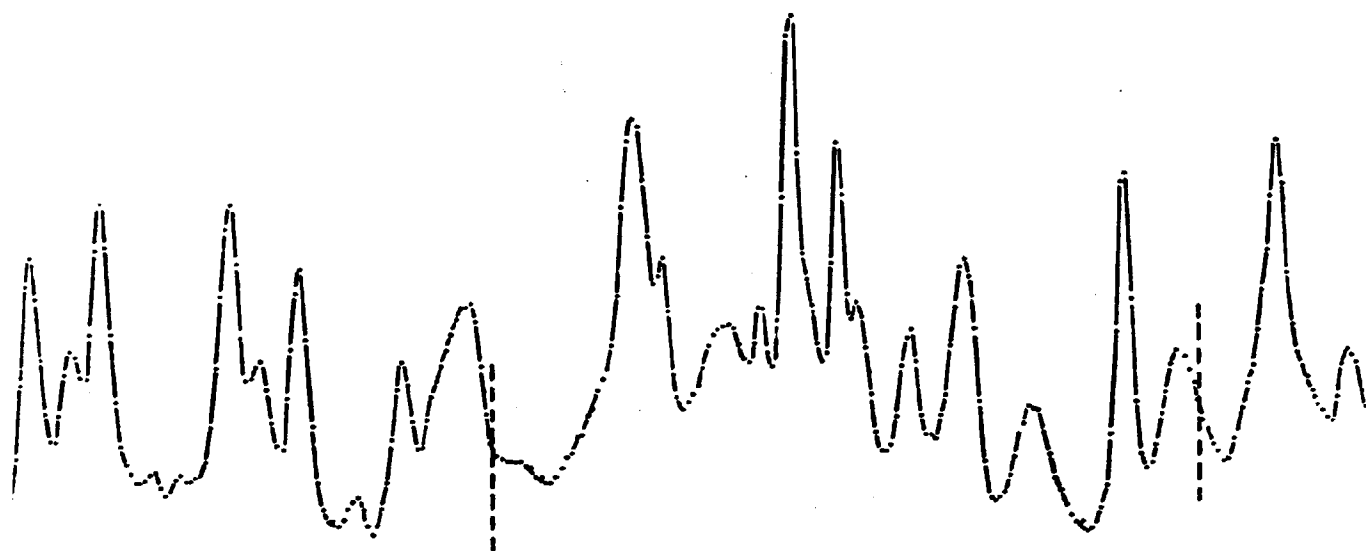


20 25 30 35 40 45

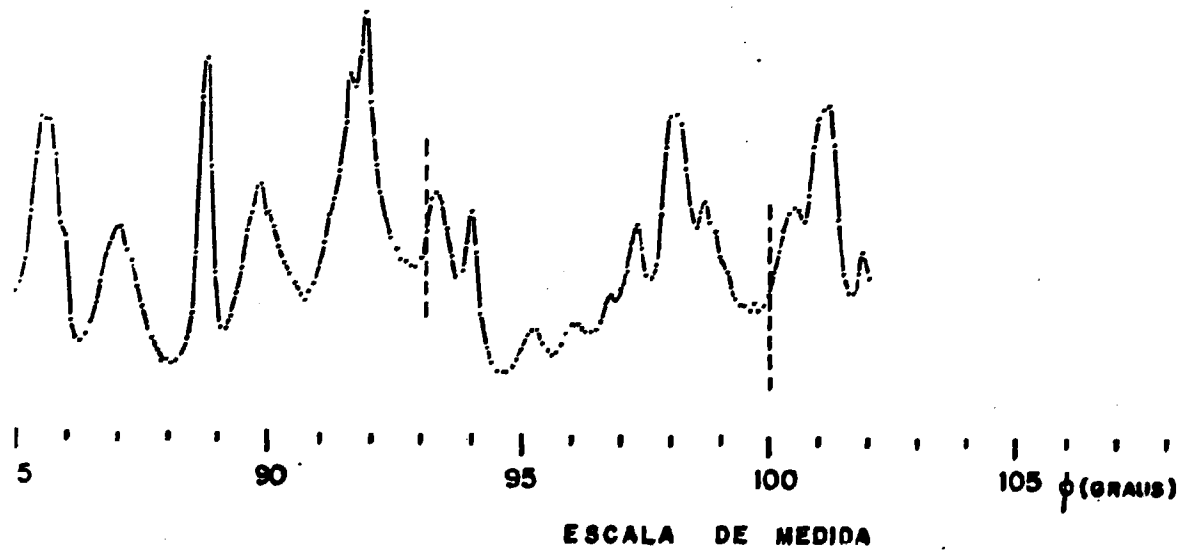
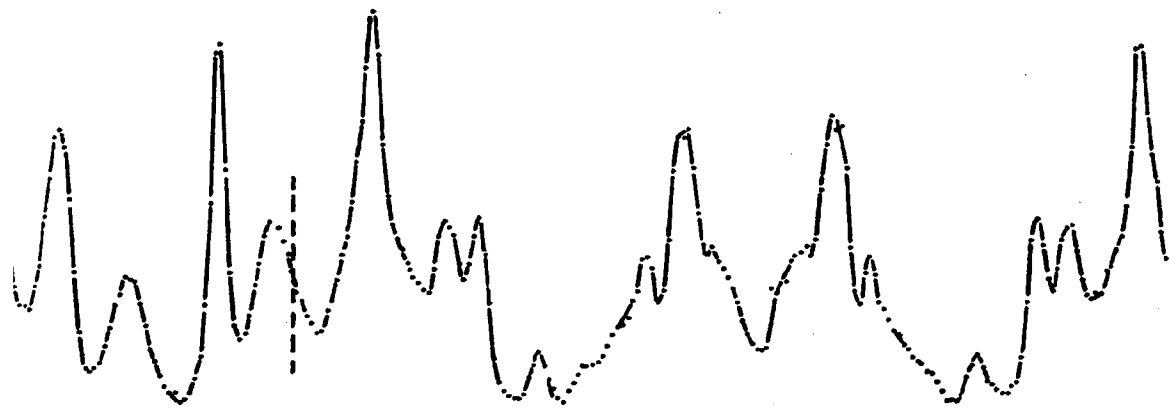
+



45 50 55 60 65 70



70 75 80 85 90



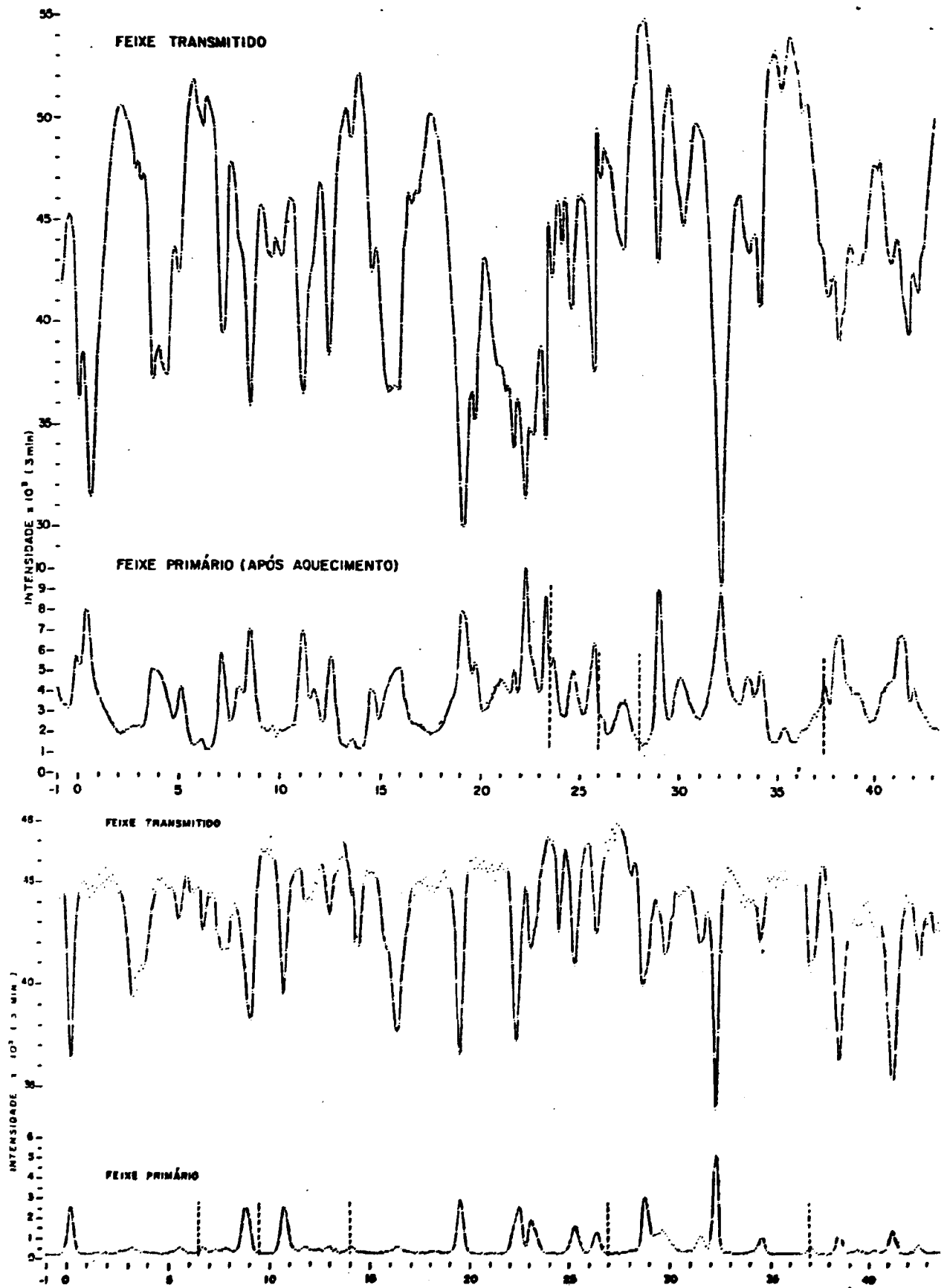
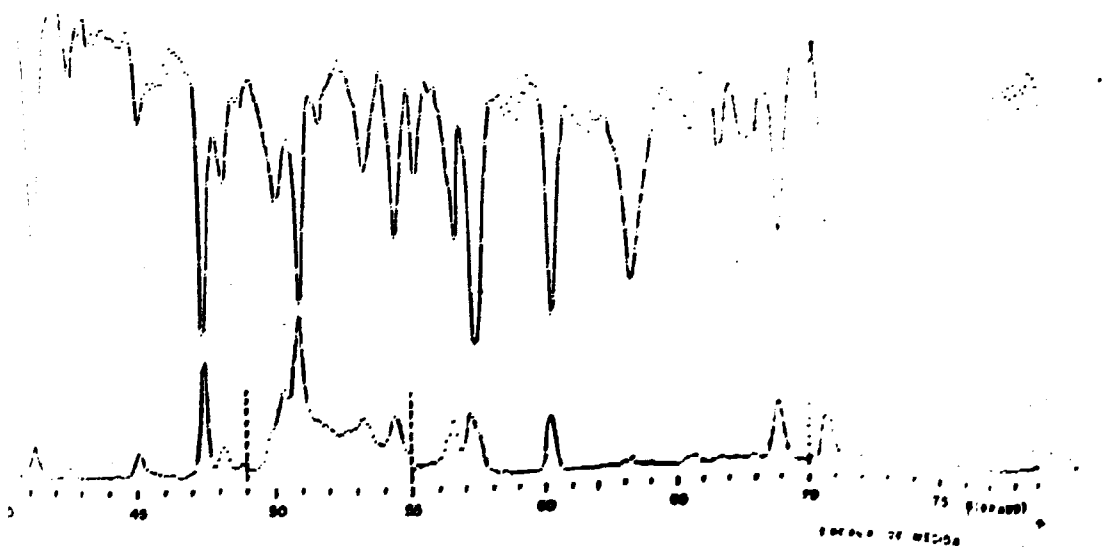
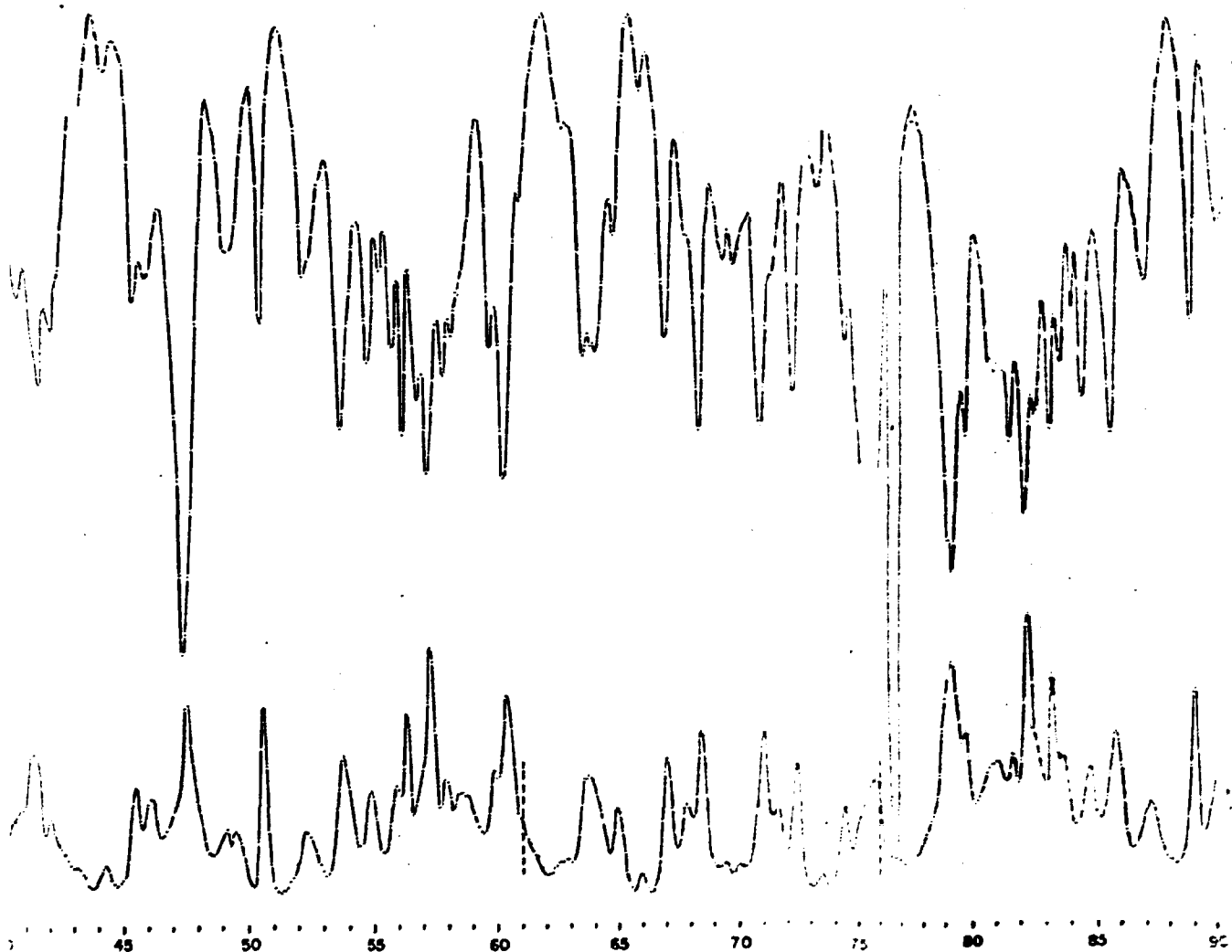
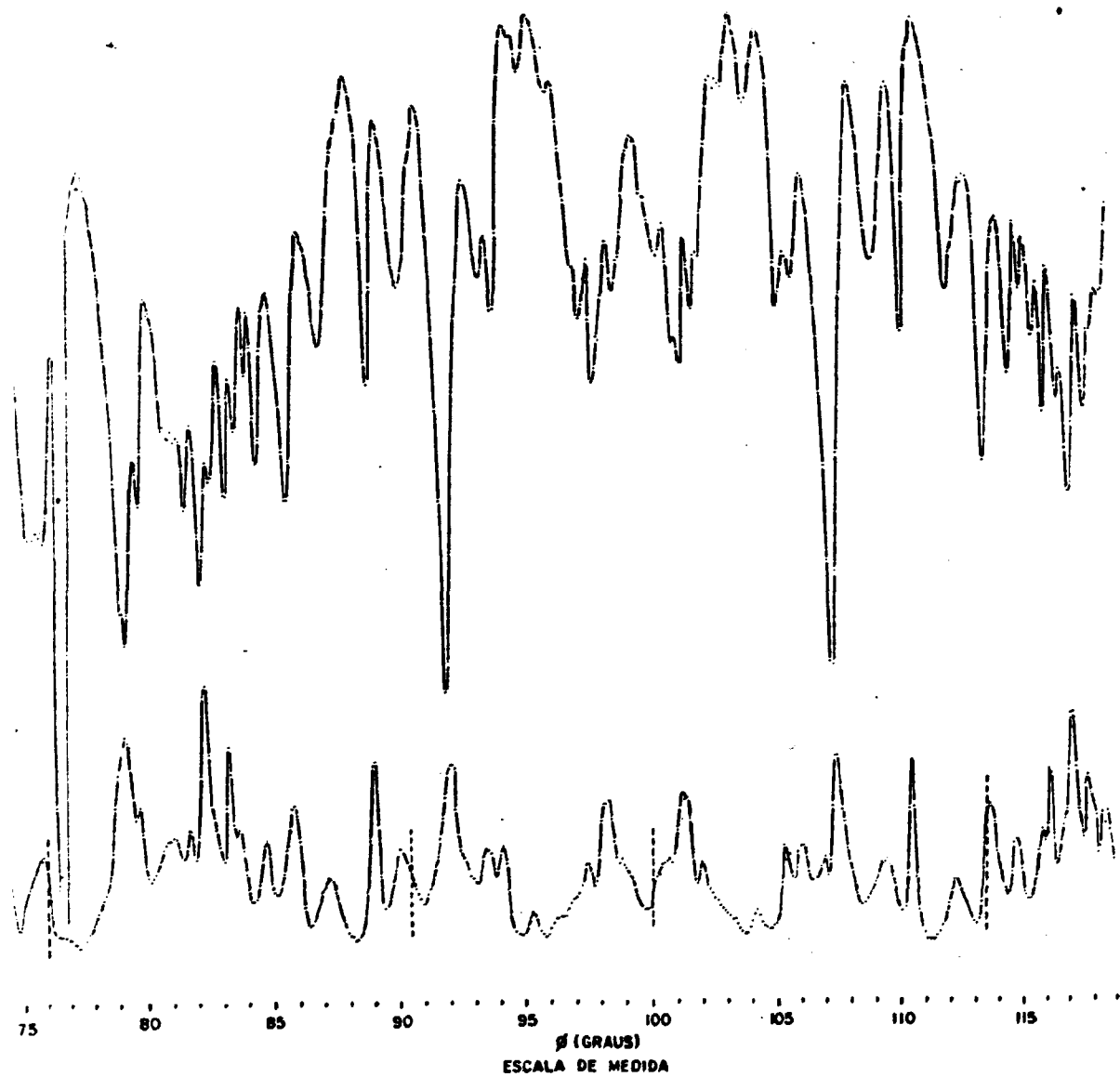


FIGURA IV.17 - Diagramas de difração múltipla de nêutrons da reflexão primária 00.1 do cristal natural de quartzo na fase β (parte inferior), e na fase α , após o aquecimento.

11111111



11111111



75 (GRAUS)
1010

IV.16 e IV.17 separam os trechos angulares obtidos em cada ci
clo de operação do reator (aproximadamente 8 horas por dia, du
rante 5 dias da semana).

CAPÍTULO V

ANÁLISE DOS RESULTADOS

V.1. A INDEXAÇÃO DOS PICOS DE DIFRAÇÃO MÚLTIPLA

Como já foi citado no Capítulo III, a indexação dos picos de difração múltipla corresponde à determinação dos índices de Miller e das posições angulares azimutais das reflexões secundárias que são responsáveis pelo fenômeno.

Para a indexação dos diagramas de difração múltipla, apresentados no Capítulo anterior (figuras IV.16 e IV.17), foram feitas modificações em um programa de computador, inicialmente válido somente para o caso de celas unitárias cúbicas, a fim de adaptá-lo ao caso de celas hexagonais, no qual se enquadram as fases α e β do quartzo. Neste programa, a indexação é feita utilizando-se relações geométricas entre a posição da esfera de reflexão e os pontos da rede recíproca, necessitando-se, para isso, fornecer como dados de entrada, o comprimento de onda do feixe incidente, os parâmetros da rede, a reflexão primária em torno da qual foi girado o cristal, o intervalo angular azimutal que se quer indexar e o valor máximo que podem alcançar os índices de Miller das reflexões secundárias. Uma vez que esse programa serviu de base para a elaboração do programa utilizado na obtenção dos diagramas de difração múltipla teóricos, cujas subrotinas estão todas descritas no item V.2.2, torna-se desnecessário fazer aqui uma descrição do mesmo.

Com o intuito de se aumentar a precisão na de terminação da posição angular ϕ , na indexação dos diagramas da fase α , foram determinados os parâmetros da cela unitária do quartzo natural, em temperatura ambiente, pelo Laboratório de Raios-X do Instituto de Física e Química de São Carlos-USP. Para esta determinação foi utilizada uma câmara de Debye-Scherrer, e os resultados obtidos foram:

$$a_0 = 4,9139 \text{ \AA} \quad \text{e} \quad c_0 = 5,4054 \text{ \AA}$$

Estes foram os valores utilizados na indexação dos diagramas de difração múltipla, correspondentes à fase α . No que se refere ao comprimento de onda e à reflexão primária utilizados, estes, conforme já citado, são, respectivamente, $1,137 \text{ \AA}$ e 00.1 . A figura V.1 mostra a indexação de parte do diagrama de difração múltipla apresentado na figura IV.17. A escala de indexação tem sentido e origem diferentes da escala de medida. Os motivos destas diferenças estão descritos no item V.2.2.

No que se refere ao quartzo- β , os parâmetros utilizados na indexação foram:

$$a_0 = 4,2977 \text{ \AA} \quad \text{e} \quad c_0 = 5,4601 \text{ \AA}$$

Estes valores foram obtidos da literatura⁽⁴²⁾, pois uma determinação dos parâmetros da cela unitária, do tipo feito para a fase α , envolveria, neste caso, sérias dificuldades experimentais devido à alta temperatura em que deveriam ser efetuadas as medições. Os resultados encontrados para a indexação dos diagramas obtidos nesta fase, com os parâmetros acima, foram satisfatórios. A figura V.2 mostra a indexação de parte do diagrama

FIGURA V.1 - Indexação de um trecho do difratograma de difração múltipla de nêutrons do quartzo- α , após o aquecimento.

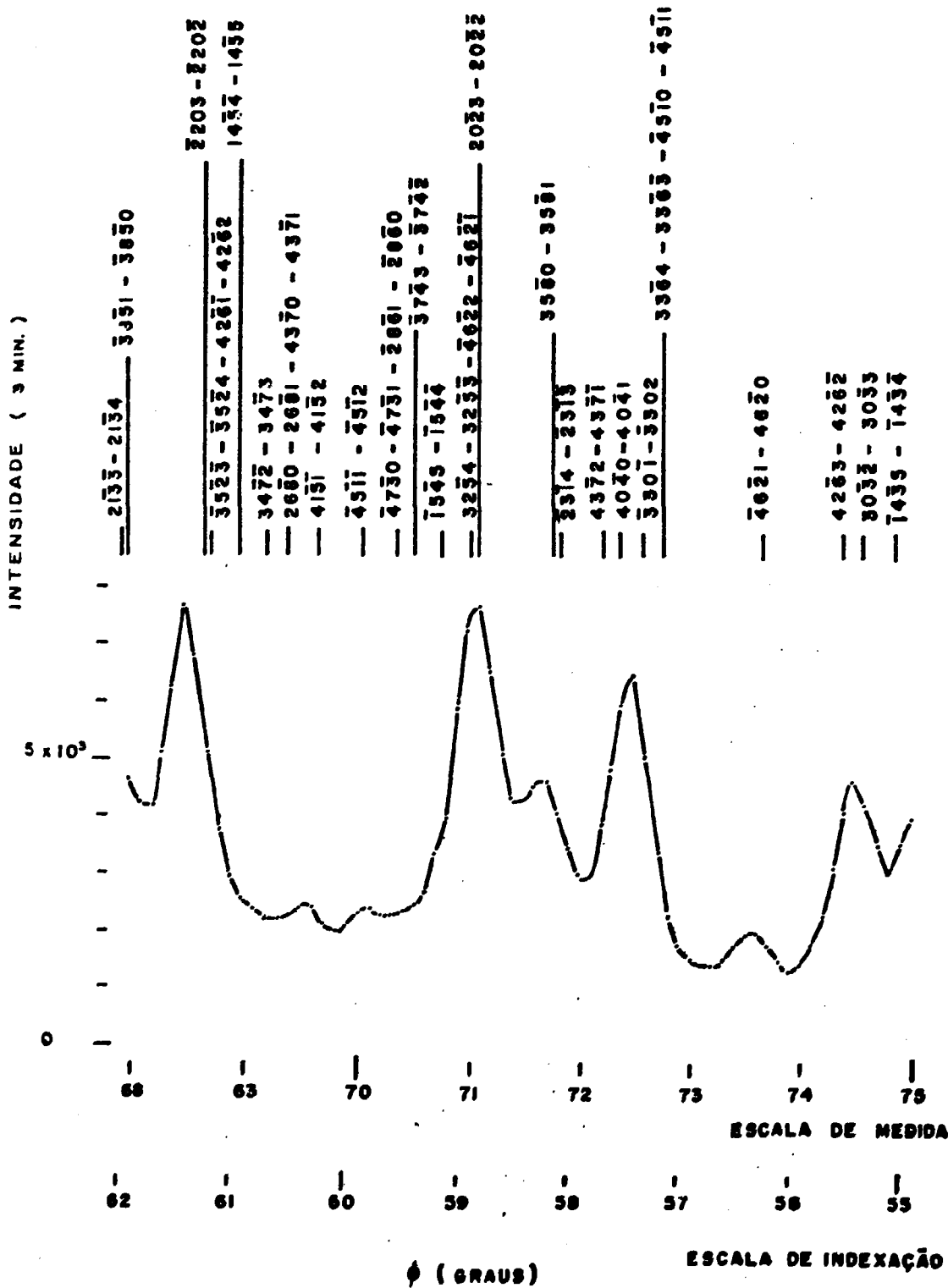
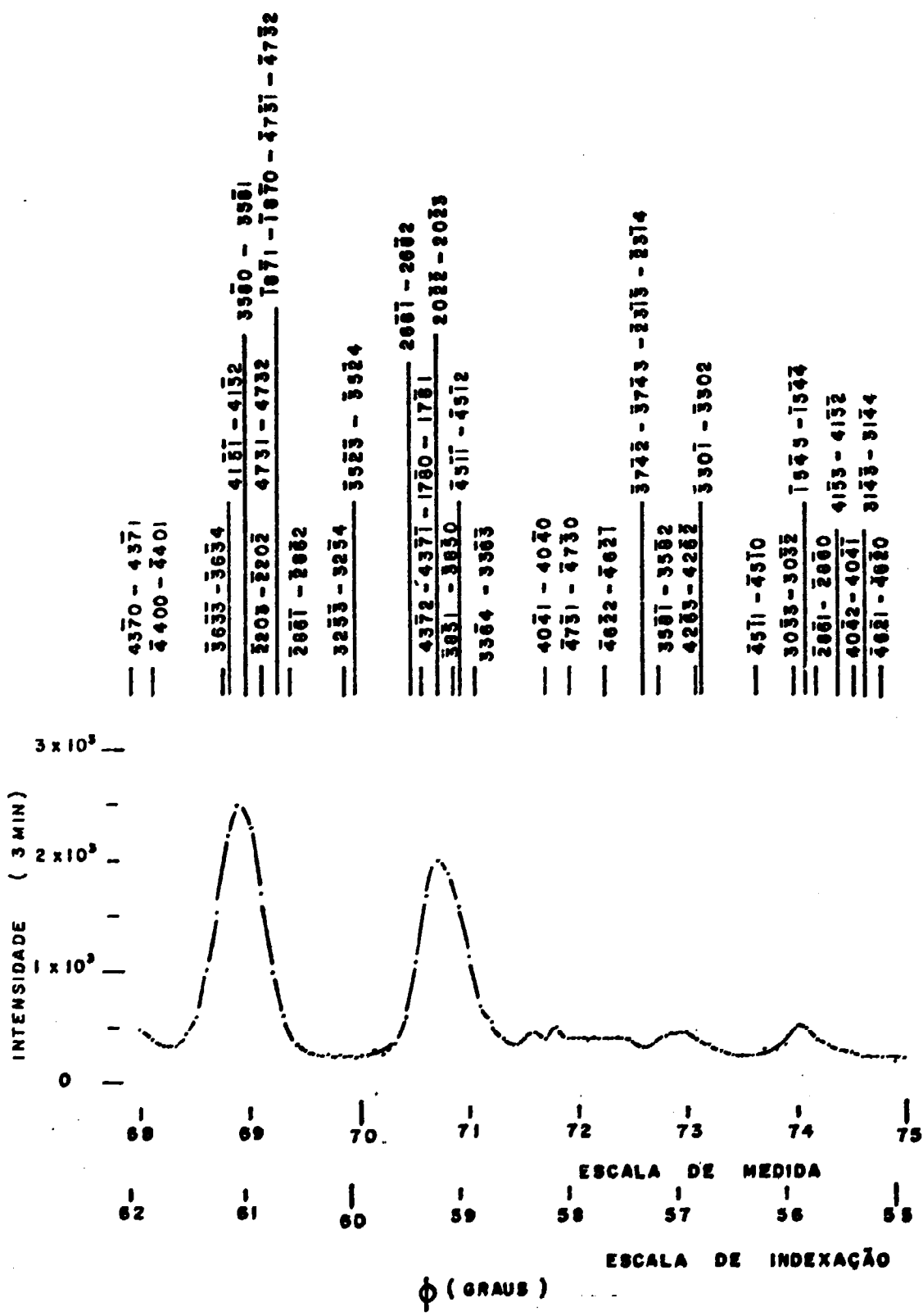


FIGURA V.2 - Indexação de um trecho do difratograma de difração múltipla de nêutrons do quartzo- β



de difração múltipla, obtido para a fase β , e já apresentado na figura IV.17. A mesma observação que foi feita para a fase α , com relação aos sentidos e origem das escalas, pode ser feita também neste caso. Os motivos estão, da mesma forma, descritos no item V.2.2.

Conforme pode ser observado nas figuras V.1 e V.2, os diagramas de difração múltipla obtidos nas fases α e β do quartzo possuem um grande número de reflexões secundárias. Isto se deve basicamente a dois fatos:

1. O comprimento de onda utilizado na obtenção desses diagramas era muito pequeno com relação às dimensões da cela unitária do quartzo, o que resulta em uma esfera de Ewald muito grande com relação às dimensões da cela unitária da rede recíproca. Isto faz com que, durante o giro da esfera de Ewald, esta intercepte uma grande quantidade de nós da rede recíproca e, portanto, uma alta densidade de reflexões secundárias é observada.
2. O quartzo, nas duas fases, pertence a grupos espaciais onde somente as reflexões do tipo $00.l$, para $l \neq 3n$, são proibidas. Esta limitação faz com que a maioria das reflexões sejam permitidas, provocando uma alta densidade de reflexões secundárias.

Além disso, ainda nas figuras V.1 e V.2, pode-se observar que ao se girar o cristal ao redor do eixo c a di

fração múltipla ocorre, no mínimo, com quatro feixes pois, sendo a reflexão primária do tipo $00l$, quando um nó $(hk.l)$ da rede recíproca estiver sobre a superfície da esfera de Ewald, simultaneamente estará o nó definido por $(h-h_0, k-k_0, l_0-l)$; sendo, no caso, $h_0 = k_0 = 0$, este segundo nó será (h, k, l_0-l) . Este fato tende a criar problemas no cálculo de intensidades, o que foi recentemente observado por Cardoso⁽⁸⁾, para o caso de um cristal de rutilo (TiO_2), tetragonal, que, entretanto, se comporta da mesma forma acima se a reflexão primária for também do tipo $00l$. Como solução para o problema, Cardoso sugere o uso de uma reflexão primária proibida pelo grupo espacial e que não corresponda a nenhum eixo de simetria, o que faz com que a difração múltipla limite-se a casos de três feixes, a não ser aqueles em que mais feixes ocorrem simultaneamente por motivo de coincidências fortuitas. Com relação ao presente trabalho, este problema não foi levado em conta uma vez que a abordagem do cálculo de intensidades teve de ser feita para um caso de muitos feixes, do qual não se poderia fugir pelos motivos antes expostos.

Deve-se observar ainda, nas figuras V.1 e V.2, que não existe uma correspondência definida entre a indexação e os picos experimentais. Há regiões do diagrama onde não ocorrem picos, embora a indexação indique a presença de reflexões secundárias. Este fato é mais notório na figura V.2 onde, por exemplo, nas regiões de 55° a 58° e em torno de 60° , da escala de indexação, são indicadas reflexões secundárias sem uma correspondência efetiva de picos experimentais. Apesar de, à primeira vista, a indexação parecer incorreta, a boa concordância entre os diagramas teóricos e os experimentais mostram o seu acerto, o que poderá ser visto mais adiante, nos itens V.3 e

V.4. Outra observação a ser feita é que a densidade de picos experimentais, no diagrama da fase β , é menor do que no diagrama da fase α , o que pode ser melhor verificado na figura IV.17, apesar da indexação mostrar praticamente a mesma densidade de reflexões secundárias. Esta densidade deve, de fato, ser praticamente a mesma, uma vez que as fases α e β do quartzo diferem pouco nos parâmetros da rede e a reflexão primária bem como o comprimento de onda utilizados, foram os mesmos nos dois casos, o que leva a uma mesma densidade de reflexões, de acordo com o item 1 acima. O item 2, por sua vez, mostra que as regras limitando as possíveis reflexões para os grupos especiais são as mesmas nas duas fases, o que implica, mais uma vez, em densidades de reflexões secundárias praticamente iguais. O que certamente causa a visível diferença na densidade de picos experimentais, são os diferentes fatores de estrutura que podem ser atribuídos às reflexões, em uma fase e outra. De qualquer maneira, uma previsão do comportamento do diagrama de difração múltipla, em casos como os deste trabalho, em que muitos feixes ocorrem simultaneamente, revela-se muito difícil. Como será visto no item V.2.1, em um ponto qualquer do diagrama deve-se considerar todas as reflexões, não só as que têm seus máximos de refletividade nesse ponto, mas também as vizinhas mais próximas.

Conforme já citado, o quartzo- α pertence ao grupo espacial trigonal $P3_221(D_3^6)$; sendo assim, a direção $[00.1]$ é um eixo de terceira ordem, isto é, os pontos da rede recíproca devem coincidir exatamente com a posição anterior, após um giro de 120° em torno desse eixo. Entretanto, a presença de germinamento Dauphiné e o fato da fração de germinamento ser igual a 0,5, conforme citado no apêndice I, faz com que a sim

tria do eixo c da rede passe a ser, aparentemente, de ordem 6. Isto ocorre porque, de acordo com a expressão (2.1.a), para $x = 0,5$, as reflexões do tipo $hk.l$ e $kh.l$ terão fatores de estrutura dados por:

$$\left| F_{hk.l} \right|_{obs}^2 = \left| F_{kh.l} \right|_{obs}^2 = \frac{1}{2} \left| F_{hk.l} \right|^2 + \frac{1}{2} \left| F_{kh.l} \right|^2$$

onde $F_{hk.l} \neq F_{kh.l}$. Este fato pode ser visto nos diagramas de difração múltipla obtidos na fase α , apresentados na figura IV.17, onde a simetria dos diagramas ocorre a cada 60° . Quanto à fase β , uma vez que a direção $[00.l]$ é, neste caso, um eixo de ordem 6, a simetria dos diagramas deve realmente ocorrer a cada 60° , o que é confirmado na figura IV.17 pelos diagramas referentes a esta fase. Por este motivo, embora os diagramas tenham sido obtidos com eixos de simetria de ordens diferentes, eles apresentam mesma simetria de figura.

V.2. O CÁLCULO DE INTENSIDADES

Dada a importância que os coeficientes de refletividade lineares têm para o cálculo de intensidades, algumas considerações sobre eles serão feitas a seguir. Será feita também uma descrição sucinta do programa utilizado na obtenção dos difratogramas teóricos, necessários para a análise das intensidades das fases α e β .

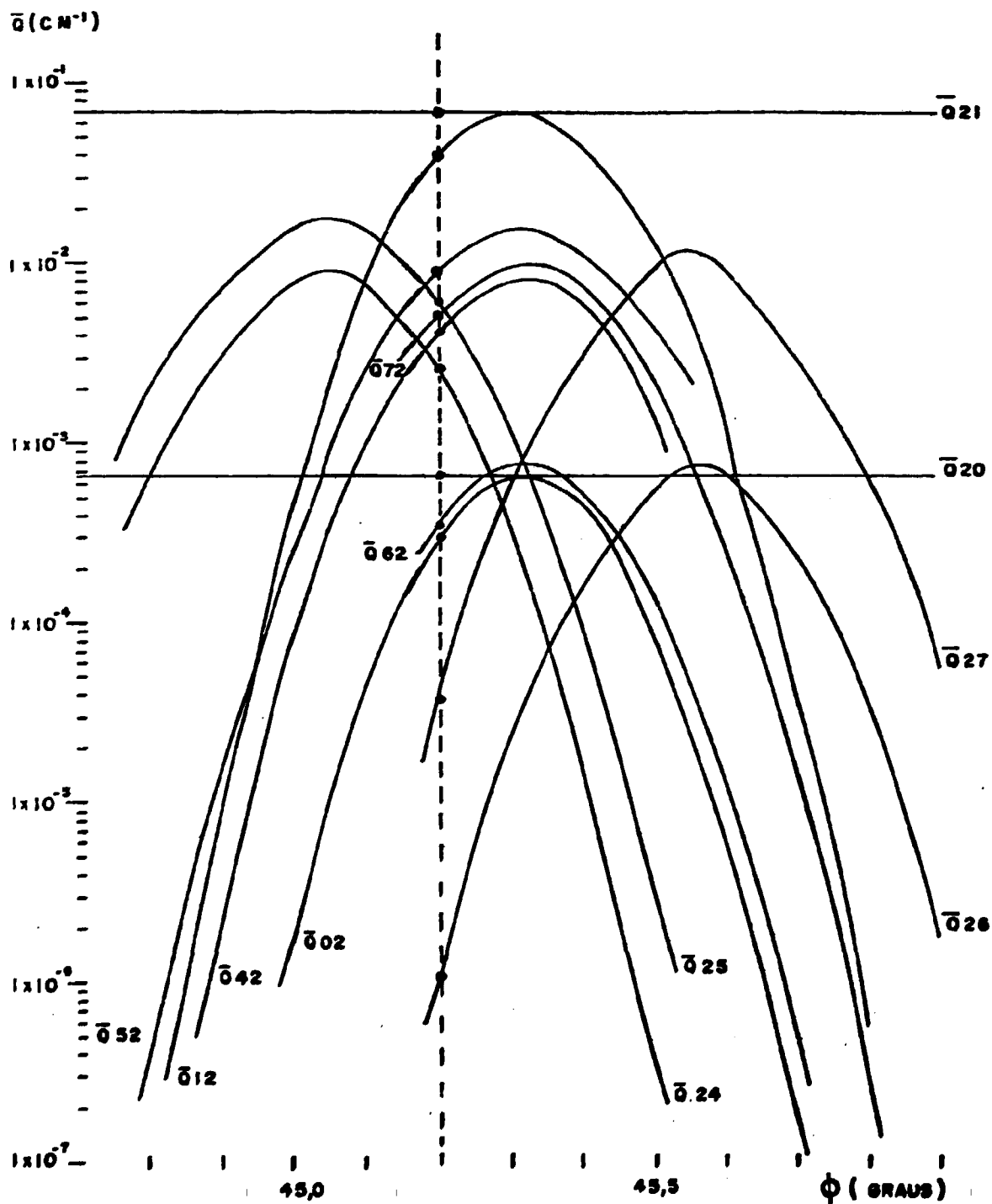
V.2.1. Algumas Considerações sobre os Coeficientes de Refletividade Linear \bar{Q}_{ij}

Um grande número de planos difratando simulta

neamente dificulta muito o cálculo de intensidades, uma vez que se deve levar em consideração as transferências de potência entre todos os feixes envolvidos. Em poucas palavras, cada feixe interage com todos os outros, que coexistem com ele em uma determinada posição angular azimutal do cristal. No caso de alta densidade de reflexões secundárias, torna-se imprescindível levar em consideração as refletividades das reflexões secundárias vizinhas, as quais, embora não estando em seus máximos, contribuem para o fenômeno. Sendo o número de transferências de potência expresso por $n(n-1)$, onde n é o número de feixes envolvidos no fenômeno, pode-se avaliar a complexidade do cálculo de intensidades, se n assume valores relativamente grandes.

A figura V.3 foi preparada com os valores da refletividade linear \bar{Q}_{ij} , calculados para a fase β pelo programa que fornece os difratogramas teóricos de difração múltipla, a fim de dar uma idéia do problema no que se refere às refletividades envolvidas. Foi adotada, para o eixo das ordenadas, uma escala logarítmica, por ser esta a que melhor permite visualizar as refletividades envolvidas no cálculo da intensidade de um feixe, em um determinado ângulo ϕ , embora esta escala não mostre a costumeira forma gaussiana das curvas, como seria mostrada em uma escala linear. O intervalo angular em ϕ foi escolhido arbitrariamente tendo-se, contudo, o cuidado de procurar um caso de não muitos feixes, para maior clareza do desenho. Pelo mesmo motivo, na figura não foram colocadas as curvas de todas as interações envol

FIGURA V.3 - Curvas de refletividade das interações entre um feixe secundário e seus vizinhos, em um intervalo angular de ϕ



vidas na difração múltipla que ocorre no intervalo, mas somente aquelas correspondentes às interações entre um feixe secundário, de índice 2, e todos os outros, bem como entre todos os outros e esse feixe.

Na figura, o índice 0 corresponde ao feixe incidente, o índice 1 ao feixe primário, e os índices de 2 a 7, aos feixes secundários. No caso real que serviu para sua elaboração, os feixes secundários eram os seguintes:

Índices	Reflexão Secundária
2	$\bar{2}2.0$
3	$\bar{2}2.1$
4	$\bar{1}6.3$
5	$\bar{1}6.4$
6	$41.\bar{3}$
7	41.4

Deve-se salientar que não foram indicadas as curvas referentes às refletividades \bar{Q}_{23} , \bar{Q}_{32} , \bar{Q}_{45} , \bar{Q}_{54} , \bar{Q}_{67} e \bar{Q}_{76} , uma vez que a interação entre esses feixes é proibida pelo grupo espacial e, portanto, as refletividades são nulas. Conforme já foi mencionado no item anterior, devido à particular escolha da reflexão primária, as reflexões secundárias simultâneas ocorrem aos pares e, no caso acima, esses pares são formados pelos feixes 2 e 3, 4 e 5, 6 e 7.

A representação da rede recíproca de um cristal

mosaico, por uma rede de pontos, é uma idealização que não leva em conta a distribuição do mosaico do cristal. Um "ponto" da rede recíproca de um cristal mosaico é, na realidade, dimensionado de forma a representar a distribuição do mosaico do cristal. Deste modo, esse "ponto" ao atravessar a esfera de Ewald, o faz em um intervalo angular de ϕ , onde se pode definir um valor em que o máximo da distribuição atravessa a esfera. A esse valor de ϕ , correspondente ao máximo da distribuição do mosaico será, por simplicidade, dado o nome de ϕ exato. No intervalo do ângulo azimutal escolhido para a figura, os valores de ϕ exato para os pares de feixes acima mencionados, foram calculados pelo programa como sendo:

Par	ϕ exato
2 e 3	45,32°
4 e 5	45,04°
6 e 7	45,56°

Algumas observações podem ser feitas com relação às curvas da figura V.3. Para fazê-las, é necessária uma melhor compreensão do que vem a ser uma interação $i \rightleftharpoons j$. Antes disso, vamos fazer duas considerações:

1. Os pontos da rede recíproca serão considerados em seu sentido mais amplo, isto é, como representando a distribuição do mosaico do cristal, conforme já citado.
2. A esfera de Ewald será considerada em seu sentido

mais restrito, isto é, como uma única esfera, bem definida. Na realidade, a radiação "monocromática" incidente constitui-se em uma distribuição em comprimentos de onda, o que implica em que não se pode ter uma única esfera. Entretanto, neste caso, como no caso geral de difração comum, a simplificação considerada não prejudica o entendimento do processo.

Sendo assim, uma transferência de potência $i \rightarrow j$ deve ser entendida da seguinte forma: o feixe i , de potência P_i , transfere potência para o feixe j , em uma quantidade dada por $\bar{Q}_{ij} P_i$. Essa transferência de potência, não é, no caso geral, constante, uma vez que ela depende das posições dos pontos i e j , da rede recíproca, com relação à esfera de Ewald. Para melhor compreendermos esta afirmação vamos, de início, considerar a transferência de potência do feixe incidente para o primário. Do feixe incidente para o primário, a transferência se faz de acordo com a refletividade \bar{Q}_{01} . Uma vez que o ponto l está sempre sobre a superfície da esfera e no máximo da distribuição do mosaico, \bar{Q}_{01} é constante e máxima. Da mesma forma, a transferência de potência do feixe primário para o incidente se faz de acordo com uma refletividade máxima e constante \bar{Q}_{10} . Sendo assim, para qualquer valor de ϕ , tem-se $\bar{Q}_{01} = \bar{Q}_{10}$ iguais ao máximo de refletividade. Nos casos das fases α e β do quartzo, a reflexão primária escolhida é proibida pelos grupos espaciais e, portanto, $\bar{Q}_{01} = \bar{Q}_{10} = 0$.

Vamos agora considerar qualquer um desses fei

xes, por exemplo o feixe primário, e a transferência de potência dele para um feixe secundário i qualquer. Verificaremos neste caso que, essa transferência se faz de acordo com uma refletividade \bar{Q}_{1i} , não mais constante e cujo valor depende da posição do ponto i , com relação à superfície da esfera. Essa dependência é expressa pela relação (3.6), onde Δ varia com o giro do cristal. A transferência $1 \rightarrow i$ será, evidentemente, máxima quando o máximo da distribuição do ponto i atravessar a superfície da esfera de Ewald. Já a transferência $i \rightarrow 1$ se faz de acordo com uma refletividade constante e máxima \bar{Q}_{i1} , por motivo do ponto 1 estar sempre sobre a superfície da esfera de Ewald. Portanto, para um caso como este, a igualdade $\bar{Q}_{1i} = \bar{Q}_{i1}$ só ocorre no valor de ϕ correspondente ao máximo da distribuição correspondente ao ponto i . Isto pode ser verificado na figura V.3, através da observação das curvas referentes às refletividades \bar{Q}_{12} e \bar{Q}_{21} , onde \bar{Q}_{12} varia com ϕ e \bar{Q}_{21} é constante, sendo $\bar{Q}_{12} = \bar{Q}_{21}$ somente em $\phi = 45,32^\circ$, valor correspondente ao ϕ exato do feixe de índice 2.

Finalmente, uma transferência $i \rightarrow j$, entre dois feixes secundários quaisquer, dependerá da refletividade \bar{Q}_{ij} , variável, que atinge seu máximo quando o máximo do ponto j atravessar a esfera de Ewald, isto é, no ϕ exato do feixe j . A transferência contrária $j \rightarrow i$, dependerá, por sua vez, de \bar{Q}_{ji} , e será máxima no valor correspondente ao ϕ exato de i . Sendo assim, neste caso tem-se normalmente, a desigualdade $\bar{Q}_{ij} \neq \bar{Q}_{ji}$, para um certo valor de ϕ . Essa desigualdade sempre se verifi

ca nos casos em que i e j não são realmente simultâneos. São os casos já citados das reflexões secundárias vizinhas. Neste caso, onde as duas reflexões secundárias não são simultâneas, a igualdade $\bar{Q}_{ij} = \bar{Q}_{ji}$ ocorrerá em um valor de ϕ entre os ϕ exatos das reflexões envolvidas. Um exemplo de desigualdade, na figura V.3, são a refletividade \bar{Q}_{62} , que tem máximo em $\phi = 45,32^\circ$, e a refletividade \bar{Q}_{26} , com máximo em $\phi = 45,56^\circ$. Pode-se notar que elas se igualam em $\phi = 45,44^\circ$, valor localizado exatamente no meio do intervalo correspondente aos dois máximos. No entanto, essa localização exatamente no meio do intervalo não necessariamente ocorre, uma vez que, no caso mais geral, as curvas têm larguras diferentes, como consequência de fatores geométricos diferentes.

A igualdade $\bar{Q}_{ij} = \bar{Q}_{ji}$, para qualquer valor de ϕ , só se verifica realmente nos casos em que os pontos i e j atravessam a esfera de Ewald em perfeita simultaneidade e de forma simétrica. Se esses pontos atravessarem a esfera, simultânea mas não simetricamente, a igualdade só se dará no ϕ correspondente ao máximo, uma vez que o fator geométrico alterará diferentemente a largura das curvas de refletividade. Um exemplo de igualdade perfeita poderia ser dado, na figura V.3, pelas curvas das refletividades \bar{Q}_{23} e \bar{Q}_{32} , correspondentes ao par de feixes simultâneos e simétricos 2 e 3. Contudo, isto não é possível pois, apesar de suas refletividades serem iguais em qualquer ϕ , elas são nulas e não puderam ser colocadas no gráfico.

Na figura V.3, foi colocada uma linha vertical

tracejada para mostrar, como exemplo, quais os valores das refletividades que devem ser considerados no cálculo da intensidade, no ponto $\phi = 45,2^\circ$. Como não estão presentes na figura todas as interações, outras devem, obviamente, ser também consideradas no cálculo. Deve-se notar que os valores variam de aproximadamente, 10^{-6} a 10^{-1} cm^{-1} . Embora os valores mais baixos pouco contribuam para o fenômeno, eles são normalmente levados em consideração.

V.2.2. O Programa Utilizado na Obtenção dos Difrato- gramas Teóricos

Visando uma análise de intensidades dos difratogramas experimentais obtidos, um programa de computador foi preparado de forma a calcular o difratograma teórico a partir das soluções de intensidade aproximadas por expansões em série de Taylor, utilizando o termo geral da série⁽²⁸⁾. Conforme já mencionado no ítem V.1, este programa foi derivado de um outro programa que fazia a indexação em um dado intervalo de ϕ . A maior parte das modificações foram introduzidas com o fim de, a partir da indexação, calcular a intensidade teórica ponto a ponto, em um determinado intervalo de ϕ . Este programa pode ser aplicado em um caso de n feixes, e serve para calcular a intensidade, tanto do feixe primário, dos tipos "aufhellung" e "umweganregung", como do feixe transmitido. Deve-se ressaltar que ele foi particularizado para cristais com forma cilíndrica e cela unitária hexagonal, caso onde se enquadra a amostra utilizada neste

trabalho. O programa principal (MAIN) é constituído por cinco subrotinas, as quais serão descritas a seguir, na seqüência em que atuam no programa.

A primeira subrotina (RDPR) tem como função a leitura dos dados de entrada, necessários à execução do programa, bem como a impressão desses dados, para efeito de registro dos mesmos. Esses dados serão mencionados à medida em que se tornem necessários à descrição das outras subrotinas.

Na segunda subrotina (DVEC), são selecionados os pontos da rede recíproca que podem dar origem a reflexões secundárias, em um giro completo de 360° do cristal. Esses pontos são todos aqueles, com índices de Miller não superiores, em valor absoluto, a um máximo estabelecido, contidos em um cilindro que envolve o sólido de revolução gerado pela rotação da esfera de Ewald em torno do vetor de espalhamento da reflexão primária. Na realidade, resulta que o cilindro acaba por conter também pontos que não darão origem a reflexões secundárias. Uma seleção mais apurada é feita nas subrotinas subsequentes. Para a execução desta subrotina, é necessário conhecer os parâmetros da rede, o comprimento de onda da radiação incidente, os índices de Miller da reflexão primária e o máximo valor (absoluto) para os índices de Miller.

A terceira subrotina (TRANS), tem como função a transformação das coordenadas dos pontos anteriormente selecionados, do sistema de eixos da cela unitária na rede recíproca, para um sistema de eixos ortogonais xyz ,

com eixo z na direção do vetor de espalhamento da reflexão primária e eixo x em uma direção cristalográfica arbitrária, de referência. Essa transformação de coordenadas visa facilitar a determinação das posições angulares azimutais, correspondentes às entradas e saídas, na esfera de Ewald, dos pontos selecionados. Durante a transformação, é feita ainda uma seleção mais apurada de pontos. Levando em conta a reflexão primária 00.1, o sistema ortogonal adotado ficou com o eixo z na direção [00.1], eixo x na direção [10.0], escolhida como referência, e eixo y na direção [01.0], este último como consequência das direções dos outros dois eixos. Para a execução desta subrotina, são necessários os mesmos parâmetros de entrada da subrotina DVEC.

A quarta subrotina (FISOLV) tem a função de determinar os valores de ϕ correspondentes às entradas e saídas dos pontos selecionados na esfera de Ewald. Esses valores de ϕ são encontrados como raízes de uma equação do 2º grau, estabelecida a partir de relações geométricas entre a esfera de reflexão e os pontos da rede recíproca, referidos ao sistema ortogonal. Para essa subrotina, é necessário conhecer os mesmos dados de entrada das duas subrotinas anteriores.

As três últimas subrotinas citadas, são responsáveis pela indexação dos picos dos diagramas de difração múltipla. Uma vez tomada uma direção de referência, o cristal estará na posição em que o ângulo azimutal é zero graus, quando a projeção da direção do feixe inciden

te, sobre os planos da reflexão primária, coincidir com essa direção de referência, porém com sentido contrário. Deste modo, não há razão alguma para que a escala de indexação coincida com a escala de medida. Isto de fato acontece com os diagramas obtidos experimentalmente, conforme foi mencionado no item V.1. No programa, o sentido positivo de giro é o sentido horário, quando se olha o cristal de frente para a face de incidência. O sentido adotado no goniostato é anti-horário; por este motivo, as escalas nos diagramas têm sentidos contrários, o que também foi mencionado no item V.1.

Finalmente, a última subrotina (FILOOP) tem as seguintes funções principais:

1. Definição do tipo de feixe: Corresponde a determinar se um feixe de índice j qualquer é do tipo refletido ou transmitido e, conseqüentemente, atribuir a ele o sinal S_j adequado, de acordo com o exposto no item III.3.1. No caso de um cristal na forma de placa, com dimensões tais que possa ser considerada infinita, a definição do tipo de feixe é trivial. Entretanto, no caso de cristais limitados nas suas dimensões, em particular no caso de cristais que ficam totalmente imersos no feixe incidente, duas considerações devem ser feitas com relação a essa definição. A primeira diz respeito às condições de contorno estabelecidas para as soluções das equações diferenciais (3.1), (3.2) e (3.3). Essas condições foram estabelecidas para os dois tipos de feixes,

no caso de uma placa infinita⁽²⁶⁾. No caso de um cristal limitado em suas dimensões, elas não se verificam para todo o volume cristalino. Assim, por exemplo, um feixe i do tipo refletido, que tem como condições de contorno da solução, no caso de uma placa infinita, potência $P_i(x) \neq 0$, em $x = 0$, e $P(x) = 0$, em $x = T$, no caso de um cristal limitado essas condições de contorno só são válidas para as partes do volume cristalino que não são limitadas por faces laterais. Nas partes do volume limitadas por faces laterais, as condições de contorno devem ser definidas de forma diferente. A segunda consideração a ser feita, refere-se ao cuidado que se deve ter na definição do tipo de feixe propriamente dito. Em uma placa infinita, um feixe é do tipo refletido se sair na mesma face de incidência e é transmitido se sair na face oposta. Em um cristal limitado pode-se considerar dessa mesma forma. O que é preciso, entretanto, é ter cuidado na definição dessas faces. Vamos ver como foram definidos os tipos de feixe neste trabalho, onde o cristal tinha a forma cilíndrica e estava todo imerso no feixe. Além disso, o eixo do cilindro coincidia com a direção do vetor de espalhamento da reflexão primária. Nesta situação, se considerarmos o cilindro dividido ao meio por um plano que contém o seu eixo, e que seja normal à projeção da direção do feixe incidente sobre uma das suas bases, a face de incidência corresponde à lateral na metade do cilindro voltada para o feixe incidente. Dessa forma, todos os feixes que saem por essa metade do cilindro foram considerados feixes do tipo refletido. Aqueles que saem pela outra metade, foram conside

rados feixes do tipo transmitido. Deve-se observar que a primeira das considerações feitas, aplica-se aos feixes assim definidos, pois as laterais nas duas metades do cilindro definem volumes que são limitados pelas bases. Entretanto, a não validade das condições de contorno, para as partes dos volumes em que os feixes entram ou saem das bases, não foi levada em consideração, uma vez que foi verificado que as contribuições dessas partes, na constituição da maioria dos feixes, são pequenas se comparadas às contribuições das partes em que valem as condições de contorno definidas para a placa infinita. Sendo assim, o problema resumiu-se em atribuir o sinal -1 aos feixes refletidos e $+1$ aos feixes transmitidos. No programa, isto é feito após o cálculo dos cossenos diretores dos feixes com relação a um sistema de eixos ortogonais ξ, η, δ , fixo na esfera de Ewald, tendo mesma origem que o sistema xyz , definido na subrotina TRANS, eixo δ coincidente com o eixo z desse sistema, e eixo ξ passando pela projeção do centro da esfera de Ewald sobre o plano definido pelos eixos x e y . Dessa forma é fácil de verificar que, se representarmos um feixe i qualquer por um vetor com origem na origem dos sistemas, quando a projeção desse vetor sobre o plano ξ, η tiver componente no sentido positivo do eixo ξ , o feixe será do tipo refletido, e portanto, $S_i = -1$; em caso contrário, o feixe será do tipo transmitido, e portanto, $S_i = +1$.

2. Cálculo das Refletividades: Basicamente consiste em calcular os fatores de estrutura F_{hkl} , de acordo com a expressão (3.16), não só das reflexões secundárias envolvidas no fenômeno, como também de todas as interações possíveis entre os feixes. O fator de estrutura calculado inclui o fator anisotrópico de temperatura, definido em (3.14.b), leva em conta a existência de geminamento para a fase α , de acordo com a expressão (2.1.a), e a possibilidade de uma ou duas posições para o átomo de oxigênio, neste último caso de acordo com o modelo de estrutura de Wright e Lehmann para a fase β , como visto no item II.4. A subrotina não calcula o fator geométrico como dado na fórmula analítica (3.11). O que faz é calcular diretamente a distância angular Δ em $\bar{Q}_{ij} = \bar{Q}_{ij} \cdot \omega(\Delta)$, expressão (3.6), e, conseqüentemente, o valor da função gaussiana $\omega(\Delta)$, em cada posição ϕ . A distância angular Δ correspondente ao ângulo formado entre o vetor $i \rightarrow j$, da rede recíproca, e o vetor correspondente $i_g \rightarrow j_g$, onde i_g e j_g são pontos gravações sobre a superfície da esfera de Ewald quando esta, em um giro de 360° , passa pelos pontos. Na subrotina, os pontos i_g e j_g têm coordenadas no sistema ortogonal ξ, η é utilizado na definição do tipo de feixe, que é girante por ser fixo na esfera, e os pontos da rede recíproca têm coordenadas no sistema ortogonal xyz , definido anteriormente. Durante o giro do cristal, em um experimento de difração múltipla, a esfera de Ewald primeiro se aproxima dos pontos i e j da rede recíproca e, por

tanto, o ângulo entre os vetores, ou seja Δ , diminui até se anular no instante em que ela estiver na posição de ϕ exato para os dois pontos; ao continuar a trajetória, a esfera se afasta dos pontos e, consequentemente, Δ aumenta. Em correspondência, $\omega(\Delta)$ aumenta a partir de praticamente zero, passa pelo seu máximo, e diminui até chegar novamente a praticamente zero. No caso em que i e j são realmente simultâneos, o vetor que une os pontos gravados tem mesmo módulo que o vetor correspondente na rede recíproca. Nesta situação, os dois pontos gravados estarão sempre em condições de produzir a interação $i \Rightarrow j$, o que realmente acontecerá quando a superfície da esfera se aproximar o suficiente dos pontos da rede recíproca, de forma a atingir a distribuição do mosaico nesses pontos. Sendo assim, pode-se sempre considerar os feixes i e j como passando pelos pontos i_g e j_g , e Δ corresponde realmente ao ângulo entre os vetores $i \rightarrow j$ e $i_g \rightarrow j_g$. Entretanto, se i e j não forem realmente simultâneos, não existirá igualdade entre os módulos dos vetores e os pontos gravados também não estarão em situação de produzir a interação. Considerar, neste caso, o vetor $i_g \rightarrow j_g$, implica em errar no cálculo de Δ . Para resolver o problema, em uma transferência $i \rightarrow j$ é determinado um outro ponto i'_g que, juntamente com o ponto j_g , mantém as condições geométricas corretas para a transferência. No caso da transferência $j \rightarrow i$, i_g é que é mantido e j'_g é determinado. A determinação de i'_g , ou de j'_g , bem como o cálculo do ângulo entre os dois vetores,

são feitos utilizando-se relações geométricas elementares, que não vêm ao caso explicitar.

3. Cálculo dos Comprimentos Médios dos Feixes: Consiste, basicamente, em se calcular o comprimento médio de todos os feixes envolvidos no fenômeno, dentro do cristal cilíndrico utilizado, considerando o ângulo que esses feixes formam com o eixo do cilindro. O cálculo foi feito de acordo com as fórmulas apresentadas no Apêndice III. Uma vez que, em um pequeno intervalo de ϕ , se tem, em geral, os mesmos pares de reflexões secundárias produzindo difração múltipla, foi providenciada uma forma de se evitar a repetição do cálculo para esses mesmos feixes. Assim, o cálculo dos comprimentos médios dos feixes só é feito novamente quando, no cálculo de intensidade, há alteração nos índices de Miller das reflexões secundárias envolvidas. Com o mesmo intuito de evitar repetições de cálculo, os comprimentos médios são calculados só para os feixes ordenados com números ímpares, e os valores encontrados são atribuídos aos feixes de ordem par imediatamente seguintes. Isto é possível pois, para o caso da reflexão primária escolhida, as reflexões ocorrem aos pares, conforme já mencionado, sendo que, nesses pares, os feixes têm direções simétricas com relação ao eixo do cilindro. Assim, por exemplo, o cálculo é feito para um feixe de ordem 7 e o mesmo valor é atribuído ao feixe de ordem 8, de mesmo comprimento médio.

4. Cálculo das Intensidades: Corresponde a se determi-
nar o valor da intensidade multiplamente difratada,
ponto a ponto, de acordo com as fórmulas de recor-
rência para a obtenção do termo geral da série, apre-
sentadas no item III.3.1. Sendo n o número de fei-
xes envolvidos no fenômeno, a solução obtida por ex-
pansão em série de Taylor cai em um sistema de n
equações algébricas lineares a n incógnitas, o qual
é resolvido através da utilização de uma subrotina,
HARWELL, da biblioteca de programas do computador
IBM-370/4341 utilizado. O programa fornece as inten-
sidades, tanto do feixe primário como do feixe trans-
mitido, em quatro casos distintos:

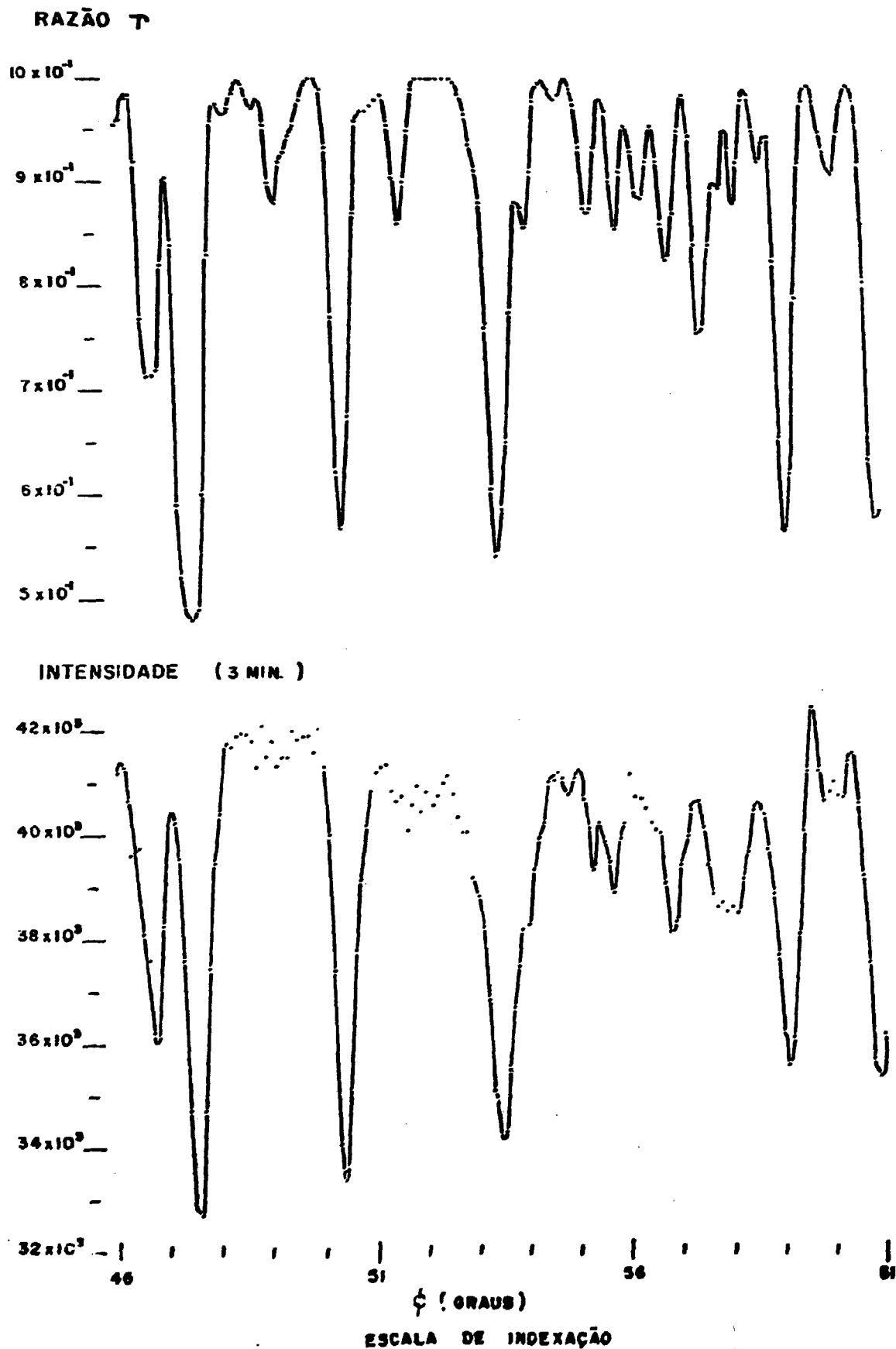
- intensidade do feixe primário do tipo refletido;
- intensidade do feixe primário do tipo transmitido;
- intensidade do feixe incidente transmitido, quan-
do o primário é do tipo refletido ;
- intensidade do feixe incidente transmitido, quan-
do o primário é do tipo transmitido.

Quando o diagrama do feixe em estudo for do tipo
"aufhellung", são fornecidos pelo programa as ra-
zões r entre a intensidade desse feixe em um caso
múltiplo, e a intensidade, em um caso simples⁽²⁹⁾ .
Se o diagrama for do tipo "umweg", essa razão não
pode ser estabelecida, e o programa fornece direta-
mente a potência do feixe no caso múltiplo. Um exem-
plo de diagrama teórico, correspondente ao caso da
intensidade do feixe (incidente) transmitido, com
feixe primário transmitido, é dado na figura V. 4

(diagrama superior). Na figura, o diagrama teórico é dado na forma de razão r , podendo se verificar que, em alguns trechos onde não deve ocorrer difração múltipla, a razão iguala-se a 1. A comparação é feita com o diagrama experimental correspondente, onde se tem, em lugar da razão r , as contagens obtidas no experimento. Exemplos de diagramas teóricos do feixe primário, poderão ser vistos mais adiante, nos itens V.3 e V.4.

Para a execução da subrotina FILOOP é necessário fornecer como dados de entrada, além dos anteriormente citados, as amplitudes de espalhamento coerente de nêutrons, o número de átomos contidos na cela unitária, os parâmetros térmicos e as coordenadas atômicas, de cada um dos elementos constituintes da amostra, bem como a largura de mosaico do cristal, a fração de geminamento Dauphiné contido nesse cristal, o raio da base e a altura do cilindro, o número de camadas em que ele deverá ser dividido para o cálculo dos comprimentos médios dos feixes, o coeficiente de absorção linear efetivo, a ordem da expansão em série de Taylor, o tipo de diagrama ("aufhellung" ou "umweganregung"), o tipo do feixe primário (refletido ou transmitido) e, finalmente, o diagrama em que se está interessado (diagrama do feixe primário ou diagrama do feixe transmitido). Além da saída normal dos resultados, a subrotina providencia uma saída em gráfico pela impressora, chamando a subrotina PLOTT, da biblioteca de programas do computador

FIGURA V.4 - Comparação entre um trecho do diagrama experimental, obtido com o feixe incidente transmitido (diagrama inferior), e o correspondente diagrama teórico, para a fase β do quartzo.



utilizado. Contanto que se dê entrada aos dados experimentais, a subrotina PLOTT fornece, além do gráfico correspondente aos resultados teóricos, o gráfico dos resultados experimentais, no mesmo intervalo do ângulo azimutal, de forma a possibilitar uma primeira avaliação dos resultados.

V.3. ANÁLISE DAS INTENSIDADES DA FASE β

Conforme já visto no ítem II.4, até 1981 o modelo proposto para a estrutura do quartzo- β correspondia a um caso de estrutura ordenada tendo uma só posição de equilíbrio para os átomos de oxigênio e outra para os átomos de silício^(43,44). Em 1981, Wright e Lehmann⁽⁴²⁾ verificaram que os dados por eles obtidos com difração de nêutrons, eram melhor explicados supondo que, na fase β , a estrutura do quartzo correspondia a um caso de desordem somente nas posições dos átomos de oxigênio, de tal forma que eles estariam em posições de meia-ocupação. Com o intuito de verificar qual dos modelos citados no ítem II.4 apresenta melhor concordância com os nossos resultados, foram determinados os difratogramas teóricos de difração múltipla, para o feixe primário obtido com a reflexão primária 00.1, do quartzo- β . Os difratogramas foram calculados considerando cada um dos modelos com seus respectivos parâmetros de posição, de acordo com os valores apresentados na tabela 2. Os parâmetros da cela unitária foram considerados, para os dois modelos, aqueles determinados por Wright e Lehmann, pois Young, em seu trabalho, não apresenta claramente as dimensões da cela unitária, razão pela qual não aparecem na mesma tabela. Quanto aos parâmetros térmicos, foram utilizados somente os de

terminados por Young a 650° (tabela 3), uma vez que não foi possível encontrar, na literatura, valores determinados em uma temperatura mais próxima daquela em que se encontrava o cristal utilizado neste trabalho (730°C). Os outros parâmetros utilizados no cálculo foram: comprimento de onda igual a $1,137 \text{ \AA}$; reflexão primária 00.1; "dimensão" do ponto igual a 0,02; valor máximo para os índices de Miller igual a 9; largura do mosaico, obtida das curvas de "rocking" do cristal, igual a $0,00160$ radianos; raio da base e altura do cilindro, respectivamente, $2,50 \text{ cm}$ e $5,00 \text{ cm}$; número de camadas em que o cilindro foi dividido igual a 200; coeficiente de absorção linear efetivo, obtido de acordo com o processo descrito no Apêndice II, igual a $0,30 \text{ cm}^{-1}$; ordem da expansão em série de Taylor igual a 30, mais do que suficiente para a convergência da série; amplitudes de espalhamento coerente de nêutrons⁽³⁾ do silício e oxigênio, $0,42 \cdot 10^{-12} \text{ cm}$ e $0,58 \cdot 10^{-12} \text{ cm}$, respectivamente.

Para a obtenção das intensidades integradas, teóricas e experimentais, foi utilizado um programa de computador de ajuste de gaussianas a uma curva dada por seus pontos. Este programa, através do método dos mínimos quadrados, determina a melhor soma de gaussianas que pode passar pelos pontos que constituem a curva, levando em conta uma reta como linha de base, reta que pode ser ajustada ou ser considerada fixa, por opção do usuário. O programa que tem, necessariamente, como dados de entrada as coordenadas x e y dos pontos da curva a ser ajustada, bem como os parâmetros das gaussianas (altura, largura na meia altura e posição no eixo das abcissas), que devem ser dadas como ajuste inicial, fornece como saída, além dos parâmetros das gaussianas ajustadas, a área sob cada uma delas,

descontada a reta de base. Fornece também a ordenada y dos pontos ajustados e os erros calculados para o ajuste. Da mesma forma que no caso do programa que calcula os difratogramas teóricos, é utilizada a subrotina PLOTT que dá saída, na forma de gráfico pela impressora, aos pontos iniciais e aos ajustados. A união dos pontos ajustados, formando uma curva contínua, permite visualizar a qualidade do ajuste efetuado. Em termos de diagramas de difração múltipla, as coordenadas x e y representam, respectivamente, a posição angular azimutal ϕ e o valor da intensidade, teórica ou experimental, correspondente a essa posição. No caso de diagramas do tipo "umweg", os picos são positivos e a reta de base corresponde à radiação de fundo, originária, essencialmente, do espalhamento incoerente da amostra. Quando os diagramas são do tipo "aufhellung", os picos são negativos e a reta de base corresponde à intensidade máxima observada no feixe considerado, intensidade essa correspondente à não ocorrência de difração múltipla. Neste caso, o espalhamento incoerente da amostra contribui para todo o diagrama, embora possa ser, no geral, considerado desprezível. Finalmente, resta dizer que a intensidade integrada, em um determinado pico, corresponde à soma das áreas das gaussianas que compõem esse pico.

A avaliação da concordância entre as intensidades integradas teóricas, obtidas para os dois modelos, e as intensidades integradas experimentais, é feita através da determinação do fator de concordância R , expresso pela fórmula:

$$R = \frac{\sum_k |I_k(\text{obs}) - c \cdot I_k(\text{calc})|}{\sum_k I_k(\text{obs})}$$

onde os $I_k(\text{obs})$ são as intensidades integradas observadas, os $I_k(\text{calc})$ são as correspondentes intensidades integradas, calculadas para um determinado modelo, e c é o fator de escala entre essas intensidades. A comparação entre as intensidades teóricas e experimentais, expressa pela somatória em numerador, depende, como está explícito na fórmula, do conhecimento do fator de escala. Neste trabalho, o fator de escala foi determinado concomitantemente à determinação do fator de concordância, através de um programa de computador que, a partir de um conjunto de pares de intensidades $I_k(\text{obs})$ e $I_k(\text{calc})$, fornece a variação de R com c . São dados de entrada do programa: o número de pares de intensidade, os valores das intensidades integradas observadas e calculadas nesses pares, e o intervalo de variação do fator de escala com seu acréscimo. Através da relação acima apresentada, o programa fornece, para cada valor de c , o respectivo valor de R com c , no intervalo estabelecido. Em um intervalo, convenientemente escolhido, de c , a função R passa por um mínimo. Esse valor mínimo é assumido como sendo o fator de concordância, entre o modelo considerado para a estrutura e os resultados experimentais. O valor correspondente de c , é admitido como fator de escala entre as intensidades teóricas e experimentais.

Os programas acima apresentados, foram utilizados na análise de intensidade da fase β . Os resultados dessa análise são mostrados a seguir.

Na tabela 4, foram colocadas as posições angulares relativas correspondentes aos picos de difração múltipla do feixe primário, que foram considerados na análise. Foram co

TABELA 4 - Posições Angulares Relativas Correspondentes a alguns Picos de Difração Múltipla do Difragrama do Feixe Primário da Fase β , antes e após o Ajuste de Gaussianas

Valores Não-Ajustados				Valores Ajustados		
φ Observado Esc.Medida	φ Observado Esc.Indexação	φ Calculado Young	φ Calculado Wright e Lehmann	φ Observado Esc.Indexação	φ Calculado Young	φ Calculado Wright e Lehmann
79,5°	50,30°	50,35°	50,40°	50,34°	50,36°	50,36°
70,7°	59,10°	59,15°	59,10°	59,04°	59,12°	50,13°
68,9°	60,90°	60,90°	60,90°	60,90°	60,87°	60,87°
60,2°	69,60°	69,60°	69,60°	69,57°	69,65°	69,64°
45,1°	84,55°	84,58°	84,58°	84,68°	84,77°	84,77°
41,2°	88,60°	88,65°	88,65°	88,59°	88,62°	88,63°
38,5°	91,40°	91,40°	91,40°	91,29°	91,37°	91,37°
34,6°	95,20°	95,20°	95,20°	95,22°	95,23°	95,23°
26,4°	103,40°	103,40°	103,40°	103,42°	103,40°	103,41°
25,3°	104,50°	104,60°	104,60°	104,51°	104,58°	104,59°
19,5°	110,30°	110,35°	110,40°	110,30°	110,35°	110,36°
10,7°	119,10°	119,10°	119,10°	119,02°	118,85°	118,90°
8,9°	120,80°	120,85°	120,90°	120,83°	120,87°	120,87°
0,2°	129,60°	129,60°	129,60°	129,61°	129,65°	129,65°

locadas as posições angulares antes e após o ajuste dos picos experimentais e teóricos, estes últimos para os dois modelos de estrutura considerados, a fim de permitir a comparação de resultados. Essa comparação pode ser feita no que se refere ao ajuste das curvas e, em uma primeira análise, no que se refere ao acerto do cálculo de intensidades. Deve-se ressaltar que não foram utilizados na análise, todos os picos existentes no difratograma experimental. Não foram considerados os picos com intensidade pouco acima da intensidade correspondente à radiação de fundo, uma vez que eles apresentam erro muito grande na intensidade integrada, erro devido às flutuações estatísticas de seus pontos. Não foram também considerados os picos não isolados do difratograma, para evitar o erro inerente à separação pelo programa de ajuste. A fim de possibilitar a identificação, na figura IV.17, dos picos considerados, foram colocados na tabela os valores de suas posições angulares relativas, na escala de medida.

As intensidades integradas, teóricas e experimentais, foram obtidas, para os dois modelos de estrutura, através do programa de ajuste, com a utilização das áreas das gaussianas calculadas pelo programa. Essas intensidades são apresentadas na tabela 5. Com os valores da tabela, foram obtidas as curvas de variação do fator de concordância em função do fator de escala, para os dois modelos. Essas curvas são mostradas na figura V.5. Os valores, para o mínimo das curvas, são os seguintes:

- modelo de estrutura ordenada (Young):

$$R = 14,3\% \quad ; \quad c = 216.000$$

- modelo de estrutura desordenada (Wright e Lehmann):

$$R = 11,0\% \quad ; \quad c = 277.500$$

TABELA 5 - Valores das Intensidades Integradas, obtidas para a Fase β através do Programa de Ajuste

† Observado	I_k (obs)	Modelo de estrutura ordenada adotado por Young		Modelo de estrutura desordenada proposto por Wright e Lehmann	
		I_k (calc)	I_k (calc) · c	I_k (calc)	I_k (calc) · c
50,34°	957,45	0,00383	825,12	0,00314	871,35
59,04°	912,33	0,00526	1136,16	0,00347	962,93
60,90°	1166,05	0,00511	1103,76	0,00340	943,50
69,57°	809,29	0,00362	164,16	0,00300	832,50
84,68°	246,83	0,00076	416,88	0,00099	274,73
88,59°	405,80	0,00193	848,88	0,00151	419,03
91,29°	344,03	0,00200	432,00	0,00163	452,33
95,22°	256,53	0,00084	181,44	0,00116	321,90
103,42°	439,32	0,00175	378,00	0,00182	505,05
104,51°	585,85	0,00368	794,88	0,00267	740,93
110,30°	1013,01	0,00368	794,88	0,00310	860,25
119,02°	1069,15	0,00524	1131,84	0,00345	957,38
120,83°	1006,69	0,00539	1164,24	0,00358	993,45
129,61°	826,64	0,00372	803,52	0,00298	826,95

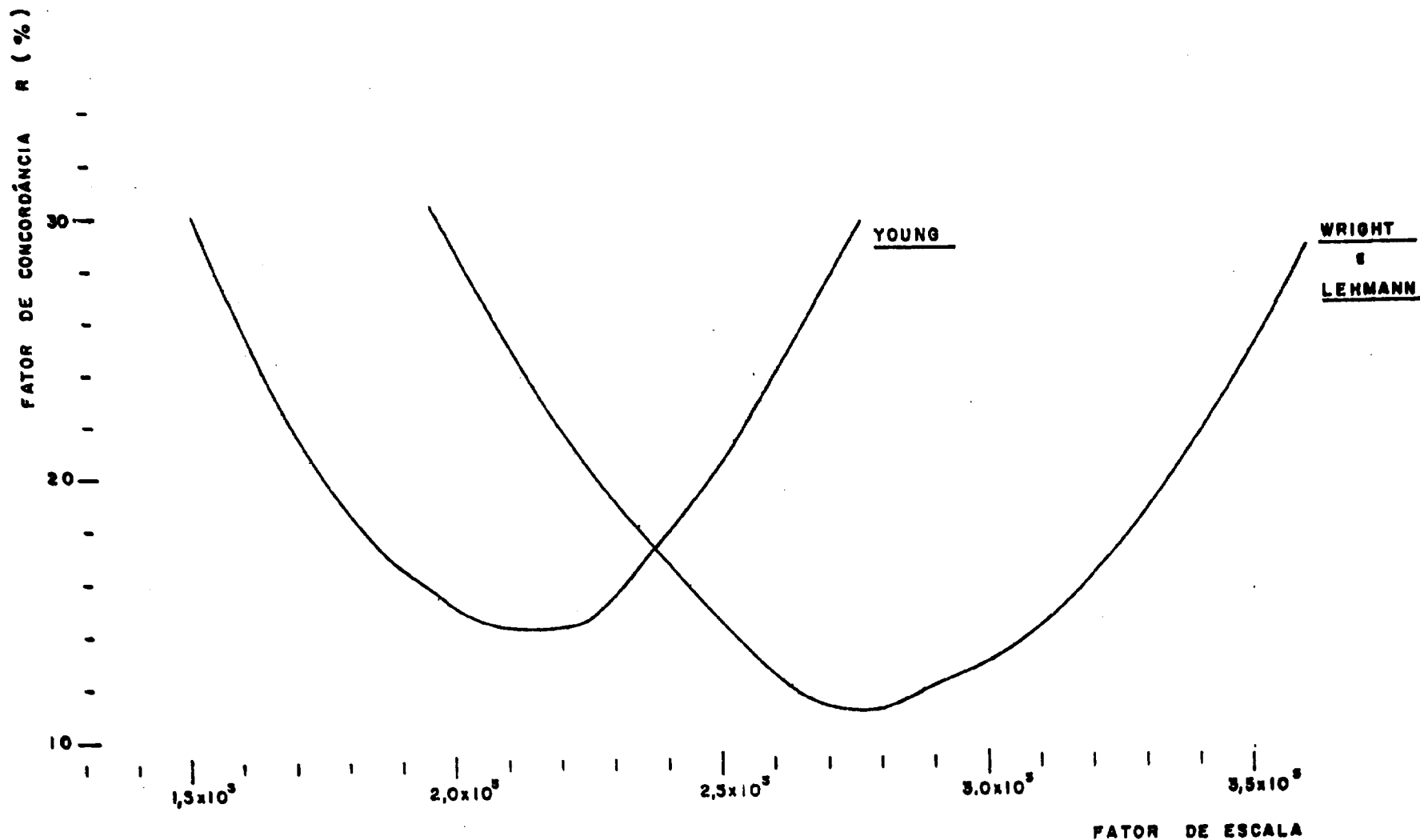


FIGURA V.5 - Curvas de variação do fator de concordância (R) em função do fator de escala (C) para os modelos de estrutura do quartzo- β

Na tabela 5, visando uma melhor comparação dos resultados, foram também colocados, para cada modelo, as intensidades teóricas multiplicadas pelos respectivos valores de c .

A figura V.6 foi construída com parte dos difratogramas teórico e experimental do feixe primário, obtidos com o cristal de quartzo na fase β , correspondentes ao intervalo de 46° a 61° da escala de indexação. O difratograma teórico apresentado, foi obtido com o modelo de estrutura proposto por Wright e Lehmann, que apresentou melhor fator de concordância entre os dois modelos. Na figura, os pontos indicam, no caso do difratograma teórico, os valores fornecidos pelo programa que calcula os diagramas teóricos de difração múltipla e, no caso do difratograma experimental, os valores obtidos experimentalmente; as curvas contínuas representam, nos dois casos, os ajustes feitos pelo programa de ajustes de gaussianas, a partir dos pontos fornecidos. Deve-se salientar que os ajustes referentes aos difratogramas da fase β , foram feitos considerando fixada a reta de base. No caso do difratograma experimental, a reta de base foi fixada em 250 contagens em 3 minutos, com inclinação nula, o que corresponde à radiação de fundo observada experimentalmente. Quanto ao difratograma teórico, a reta foi fixada em zero, tendo também inclinação nula, uma vez que a reflexão primária utilizada é proibida pelo grupo espacial. A figura foi construída visando permitir uma avaliação qualitativa do ajuste de gaussianas realizado, bem como do diagrama teórico obtido, em comparação com o diagrama experimental. Esta última comparação é melhor realizada na figura V.7, onde os pontos correspondem aos valores ajustados da intensidade experimental, sendo que a curva contínua foi construída a

FIGURA V.6 - Comparação entre um trecho do diagrama experimental, obtido com o feixe primário (diagrama inferior), e o correspondente diagrama teórico, para a fase β do quartzo (modelo teórico proposto por Wright e Lehmann).

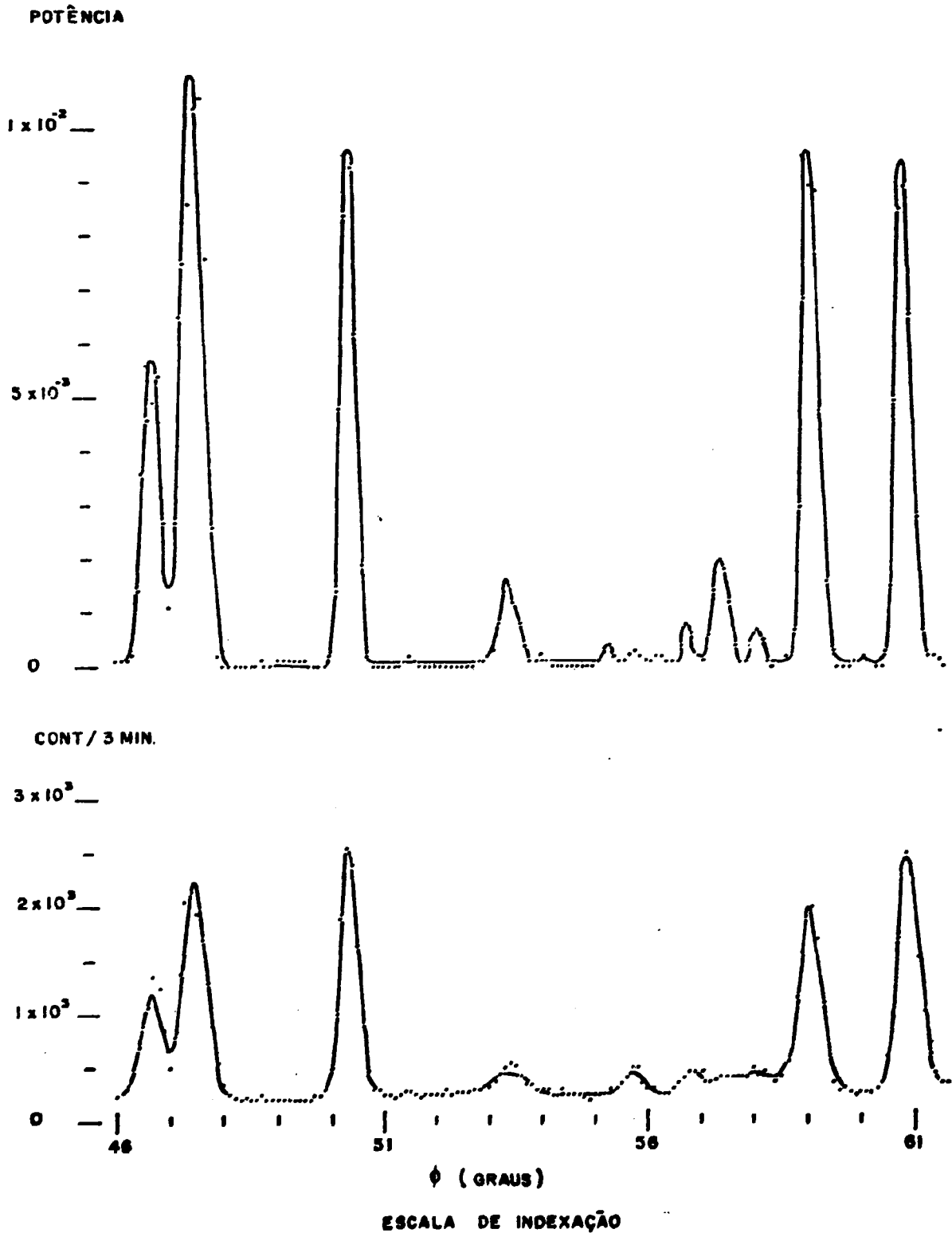
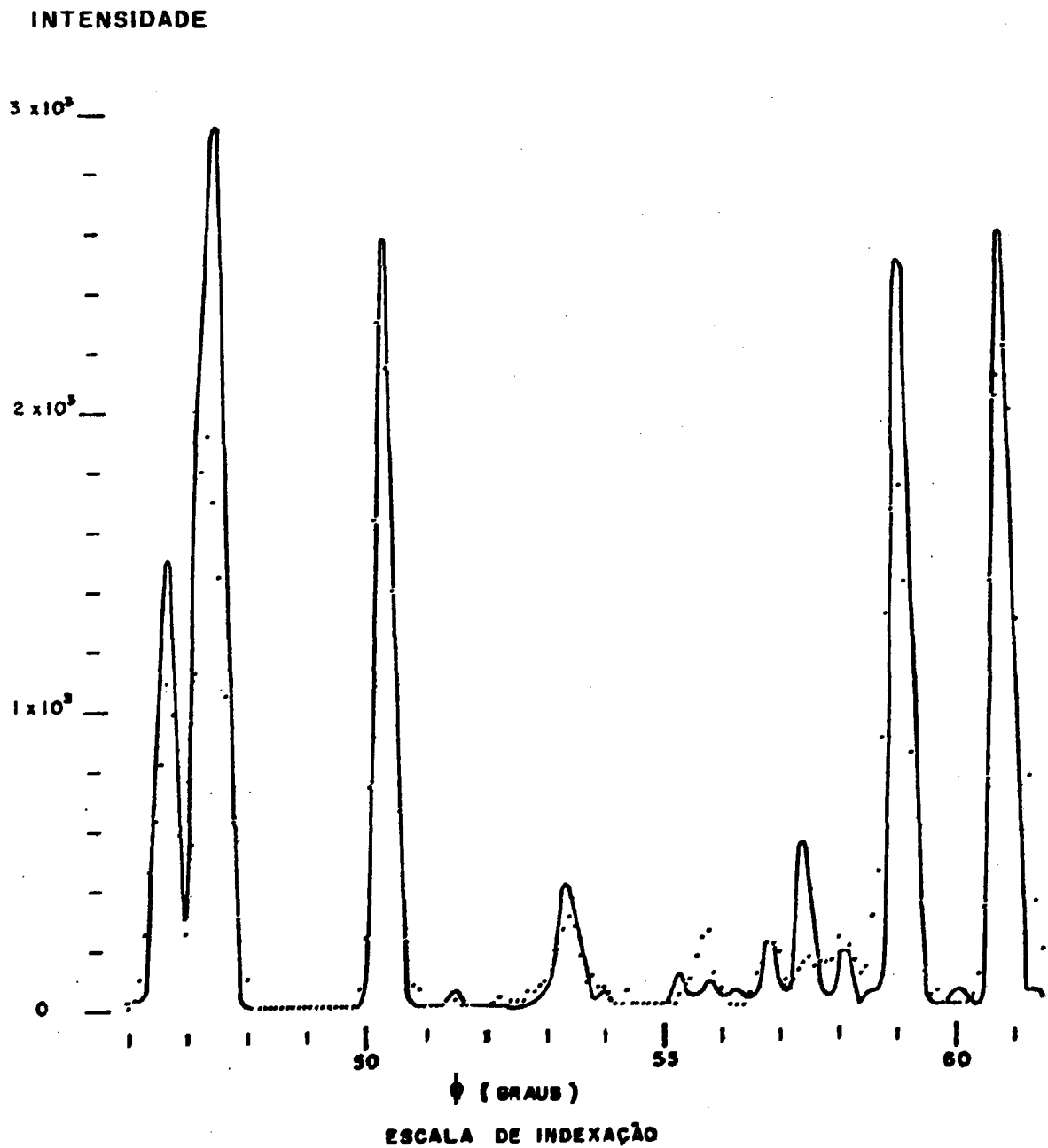


FIGURA V.7 - Parte do diagrama teórico ajustado superposto ao diagrama experimental obtido com o feixe primário, para a fase β do quartzo (modelo teórico proposto por Wright e Lehmann).



partir dos valores ajustados da intensidade teórica, levando em conta o fator de escala.

V.4. ANÁLISE DAS INTENSIDADES DA FASE α

A análise das intensidades correspondentes ao feixe primário obtido com o cristal de quartzo, na fase α , após o mesmo ter passado pela fase β , foi feita de maneira análoga à análise anterior. Como os programas de computador, aqui utilizados, são os mesmos apresentados na análise das intensidades da fase β , torna-se desnecessário uma nova descrição desses programas. Sendo assim, restringir-nos-emos a uma apresentação dos resultados dessa análise.

Inicialmente foram determinados os difratogramas teóricos de difração múltipla, para o feixe primário obtido com a reflexão 00.1 do quartzo- α . Para isso, foram utilizados os parâmetros estruturais determinados por Wright e Lehmann⁽⁴²⁾, os quais podem ser encontrados na tabela 1.a. A utilização dos parâmetros encontrados por esses autores é justificada pelo fato de que eles foram obtidos com difração de nêutrons, fato que, em princípio, os torna mais compatíveis com este trabalho. Os valores dos outros parâmetros, utilizados nos cálculos referentes à fase α , que diferem dos apresentados na análise de intensidades da fase β , são: largura do mosaico, obtida das curvas de "rocking" do cristal, igual a 0,0019 radianos e fração de geminamento, determinada de acordo com o processo descrito no Apêndice I, igual a 0,5.

Para a análise das intensidades nesta fase, fo

ram considerados os picos de difração múltipla, do feixe primário, existentes no intervalo angular de 60° a 85° . Deve-se salientar que não foi possível uma seleção de picos na forma em que foi feita para a fase β , uma vez que o difratograma da fase α não apresentava praticamente nenhum pico isolado, como pode ser verificado na figura IV.17. Foi adotado, entretanto, o critério de eliminar os picos que realmente resultavam de separação duvidosa, quando da aplicação do programa de ajuste. As posições angulares relativas, tanto experimentais como teóricas, dos picos utilizados na análise, foram colocadas na tabela 6. Pelos mesmos motivos citados no item anterior, foram colocadas também, nessa tabela, as posições angulares ajustadas e não-ajustadas, bem como seus valores na escala de medida; a identificação desses picos pode, também neste caso, ser feita através da figura IV.17. Quanto às intensidades integradas teóricas e experimentais, elas são apresentadas na tabela 7. No que se refere às intensidades experimentais, foram colocadas na tabela tanto os valores obtidos com a reta de base fixada em 250 contagens em 3 minutos, tendo inclinação nula, valor correspondente à radiação de fundo observada experimentalmente, como os valores obtidos com a reta de base ajustada pelo método dos mínimos quadrados. Neste último caso, a reta ajustada possui coeficientes angular e linear iguais a 16,25 e 868,75, respectivamente. Com relação às intensidades teóricas, os valores foram obtidos com a reta de base fixada em zero, com inclinação nula, uma vez que a reflexão primária utilizada é proibida pelo grupo espacial. Com os valores da tabela, foram obtidas as curvas de variação do fator de concordância em função do fator de escala, nos dois casos, e os valores encontrados para os mínimos das curvas foram:

TABELA 6 - Posições Angulares Relativas Correspondentes a alguns Picos de Difração Múltipla do Difragrama do Feixe Primário da Fase α , antes e após o Ajuste de Gaussianas

(esc.medida)	Valores Não-Ajustados (escala de indexação)		Valores Ajustados (escala de indexação)	
φ Observado	φ Observado	φ Calculado	φ Observado	φ Calculado
68,50°	61,30°	61,25°	61,29°	61,23°
67,90°	61,90°	61,95°	61,90°	61,98°
65,20°	62,70°	62,70°	62,69°	62,69°
66,00°	63,80°	63,80°	63,76°	63,80°
65,00°	64,80°	64,75°	64,75°	64,82°
60,15°	69,65°	69,60°	69,44°	69,05°
58,60°	71,20°	71,25°	71,22°	71,27°
57,90°	71,90°	---	71,86°	---
57,30°	72,50°	72,50°	72,62°	72,50°
56,10°	73,70°	73,63°	73,67°	73,54°
54,90°	74,90°	74,85°	74,89°	74,87°
53,80°	76,00°	76,38°	75,95°	76,20°
50,60°	79,20°	79,20°	79,18°	79,20°
49,50°	80,30°	80,15°	80,25°	80,24°
47,60°	82,20°	82,15°	82,30°	82,20°
46,10°	83,70°	83,75°	83,70°	83,76°
45,50°	84,30°	84,40°	84,32°	84,36°

TABELA 7 - Valores das Intensidades Integradas obtidas para a Fase α através do Programa de Ajuste

♦ Observado	Reta de base fixada em 250 cont/ 3 min			Reta de base ajustada por mínimos quadrados	
	I_k (calc)	I_k (obs)	I_k (calc) · c	I_k (obs)	I_k (calc) · c
61,29°	0,00517	2539,22	2225,69	2269,99	1623,38
61,90°	0,00320	2180,87	1377,60	1883,30	1004,80
62,69°	0,00394	3327,85	1696,17	2667,80	1237,16
63,76°	0,00084	1378,23	361,62	251,46	263,76
64,75°	0,00566	2505,01	2436,63	1618,53	1777,24
69,44°	0,01239	11543,44	5333,90	5940,33	3890,46
71,22°	0,00652	8048,27	2806,86	5176,73	2047,28
71,86°	0	462,81	0	287,07	0
72,62°	0,02484	8000,35	10693,62	4666,24	7797,76
73,67°	0,01547	4376,04	6659,84	2704,60	4857,58
74,89°	0,00406	3841,17	1747,83	1139,95	1274,84
75,95°	0,01325	4524,09	5704,13	4207,39	4160,50
79,18°	0,00742	3147,27	3194,31	2413,82	2329,88
80,25°	0,00792	4662,30	3409,56	522,32	2486,88
82,30°	0,00916	12136,72	3943,38	10587,77	2876,24
83,70°	0,00438	1615,58	1885,59	1744,26	1375,32
84,32°	0,00363	2116,79	1562,72	1516,03	1139,82

reta de base fixada em 250 cont / 3 min:

$$R = 44,9\% \quad ; \quad c = 430.500$$

- reta de base ajustada por mínimos quadrados:

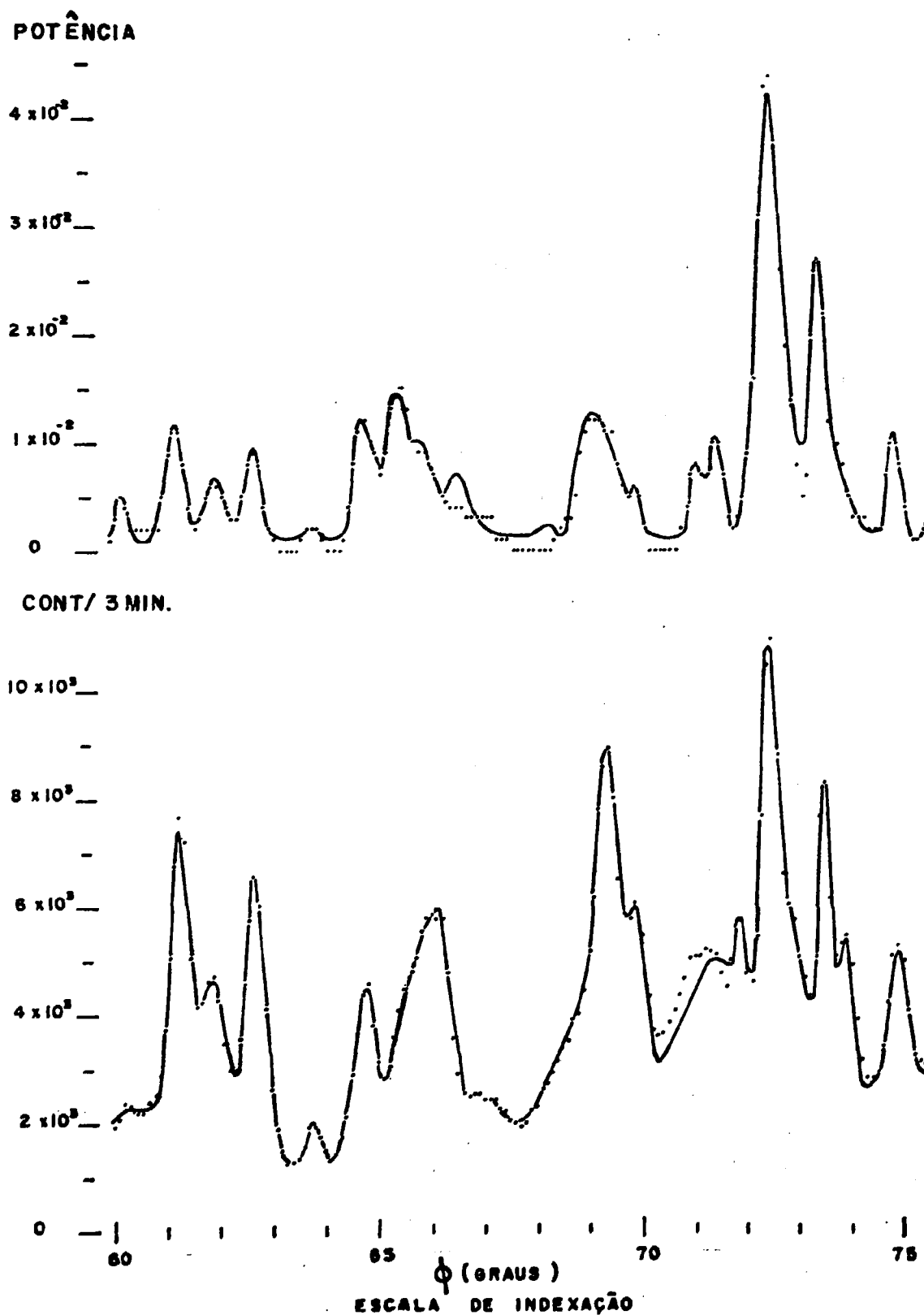
$$R = 34,4\% \quad ; \quad c = 314.000$$

Na tabela 7, a fim de permitir uma comparação dos resultados, foram também colocadas, em cada caso, as intensidades teóricas multiplicadas pelos respectivos valores de c .

A figura V.8 foi construída com parte dos difratogramas teórico e experimental do feixe primário, correspondentes ao intervalo de 60° a 75° , da escala de indexação. Na figura, os pontos indicam, no caso do difratograma teórico, os valores fornecidos pelo programa que calcula os difratogramas teóricos de difração múltipla e, no caso do difratograma experimental, as intensidades obtidas experimentalmente; as curvas contínuas representam, nos dois casos, os ajustes feitos pelo programa de ajustes de gaussiana, a partir dos pontos fornecidos. Deve-se salientar que, na figura, o ajuste referente ao diagrama experimental foi feito a partir dos resultados obtidos com a reta de base ajustada pelo método dos mínimos quadrados.

Uma comparação entre os diagramas obtidos na temperatura ambiente, antes e após o cristal ter passado pela fase β , é mostrada na figura IV.16. Nesta figura, através da semelhança dos diagramas, pode-se verificar o retorno do cristal à fase α , após ter passado pela fase β . Pode-se verificar também que, após o cristal ter passado pela fase β , os picos

FIGURA V.8 - Comparação entre um trecho do diagrama experimental, obtido com o feixe primário (diagrama inferior), e o correspondente diagrama teórico, para a fase α do quartzo, após o mesmo ter passado pela fase β



apresentaram-se mais largos. Este fato é coerente com o observado no ítem IV.3.3, onde é mostrado o aumento experimentado pela curva de "rocking", da reflexão 00.3, obtida após o aquecimento, quando comparada à curva de "rocking" obtida antes do aquecimento.

CAPÍTULO VI

CONCLUSÕES GERAIS

A aplicação que se fez da difração múltipla, como método de análise estrutural, deve ser avaliada sob os aspectos da execução experimental e da análise teórica dos resultados. Do ponto de vista experimental, deve-se ressaltar que um experimento de difração múltipla é, em geral, de simples realização, uma vez que basta girar a amostra em torno do vetor de espalhamento da reflexão primária, estando o detector posicionado no ângulo de espalhamento correspondente. Para efetuar esse giro, é necessário dispor de goniostato com cinco círculos, contendo um eixo adicional (eixo L) que possa ser colocado na direção do referido vetor de espalhamento. Esta necessidade não é, entretanto, absoluta, uma vez que, em casos particulares como o deste trabalho, pode-se utilizar o eixo ϕ de um goniostato comum. Outra necessidade instrumental corresponde à disponibilidade de um colimador que limite a divergência angular em todos os planos, e não só no plano equatorial, como é o caso dos colimadores tipo Soller, empregados em difração de nêutrons. Esta necessidade está ligada ao fato de que o espalhamento múltiplo não se processa apenas no plano compreendido pelo feixe incidente e o feixe primário. A não utilização de um colimador adequado, implica na obtenção de diagramas de difração múltipla sem a devida resolução. Entretanto, a utilização de um colimador com divergência angular limitada em todos os planos, diminui muito o fluxo de nêutrons incidente na amo

tra, o que deve ser compensado com o aumento no tempo de medida. Deve-se acrescentar ainda que, para a execução de um experimento em difração múltipla, é importante um bom alinhamento do cristal, de maneira que, em uma grande extensão do ângulo azimutal, se tenha sempre a rede cristalina em posição de espalhar segundo a reflexão primária escolhida.

Pode-se dizer em favor da difração múltipla que, uma vez satisfeitas as condições acima, o experimento além de se reduzir a um giro do cristal em torno do vetor de espalhamento da reflexão primária, conforme mencionado, permite a obtenção de um grande número de reflexões secundárias, favorecendo, dessa forma, a realização de uma análise estrutural. Convém destacar que, diferentemente de uma análise estrutural por meio de difração simples, os picos de intensidade em difração múltipla correspondem, todos, a uma mesma situação geométrica do instrumento. Este fato pode, em princípio, levar a resultados mais precisos no que se refere à intensidade obtida experimentalmente. É importante notar que uma análise estrutural, por meio de difração múltipla, pode envolver a utilização de diagramas experimentais obtidos com diferentes reflexões primárias. Neste caso, as observações feitas acima são válidas para cada um dos diagramas obtidos.

A necessidade de se usar em difração de nêutrons, em particular difração múltipla, amostras de grandes dimensões, torna problemático o aquecimento de um cristal a temperaturas relativamente altas, como foi o caso da obtenção da fase β do cristal de quartzo utilizado neste trabalho. A solução encontrada só se tornou possível por se tratar de nêutrons, uma vez

que os materiais utilizados na construção da cápsula eram constituídos por elementos que possuem secções de choque, tanto de absorção como de espalhamento incoerente de nêutrons, baixos o suficiente para não causarem transtornos nas medições experimentais. Em comparação com o método de aquecimento do cristal empregado por Wright e Lehmann, que utilizava um jato de ar em alta temperatura, concêntrico com o feixe incidente, o método empregado neste trabalho envolveu, certamente, tecnologia mais simples e de mais fácil execução.

Do ponto de vista da observação do feixe transmitido, esta é mais facilmente conseguida com a utilização de nêutrons. Com raios-x, se a absorção não impede a passagem desse feixe através do cristal, ocorre normalmente a saturação do detector, impedindo a contagem. A forma de conseguir a observação de um feixe de raios-x transmitido, corresponde a cortar um cristal na espessura adequada, de maneira a não ocorrer nenhuma das duas situações acima. Quanto à observação do feixe primário, não existem maiores dificuldades, tanto com nêutrons como com raios-x. A dificuldade maior ocorre no caso de diagramas "umweg", quando do alinhamento do cristal, pelo motivo óbvio de não existir uma intensidade primária que permita a obtenção das curvas de "rocking", necessárias ao processo de ajuste.

Uma comparação entre os difratogramas do feixe primário e do feixe transmitido, em uma mesma fase (figura IV. 17), mostra uma real correspondência entre as quedas de intensidade do feixe primário, o qual teria intensidade nula não fosse o fenômeno de difração múltipla. Observando mais atentamente os diagramas, verifica-se que, nem sempre, a uma queda

apreciável de intensidade do feixe transmitido corresponde um aumento substancial do feixe primário, e vice-versa. Exemplos podem ser vistos na figura IV.17, entre 16° e 17° , na fase β , e entre 32° e 33° , na fase α , para o primeiro caso; no segundo caso, entre 10° e 11° , na fase β , e entre 28° e 29° , na fase α . Este tipo de comportamento pode ser entendido desde que se compreenda que, no caso "umweg", o feixe incidente não interage diretamente com o feixe primário. A variação de intensidade do feixe incidente ocorre devido às interações com os feixes secundários, e são estes que, neste caso, interagem com o primário. Portanto, as variações de potência do feixe incidente dependem somente dos acoplamentos, entre ele e todos os secundários; da mesma forma, as variações de potência do feixe primário dependem somente de seu acoplamento com todos os secundários. Não há nenhuma razão, portanto, para que os acoplamentos, em um caso e outro, sejam necessariamente equivalentes. Ainda com relação aos diagramas da figura IV.17, uma comparação entre os obtidos à temperatura ambiente e à 730°C , indica a ocorrência da transformação $\alpha \rightarrow \beta$. Quanto à reversão $\beta \rightarrow \alpha$, ela pode ser observada através da comparação entre os diagramas obtidos em temperatura ambiente, antes e após o aquecimento (figura IV.16), onde, através da semelhança entre os diagramas, se verifica o retorno à fase α . As pequenas diferenças que podem ser observadas nestes últimos diagramas, ou são devidas ao aumento da largura de mosaico do cristal, conforme mencionado no item IV.3.3, o que altera as refletividades e, conseqüentemente, a intensidade dos picos, ou são devidas a uma alteração da fração de geminamento Dauphiné no cristal, o que também altera as intensidades dos picos. A hipótese de simultaneidade dos dois efeitos também é válida.

A situação de alta densidade de reflexões secundárias, correspondente a um caso nunca antes estudado, torna im possível de se obter facilmente as posições angulares de ocorrência dos picos de difração múltipla, uma vez que, aparentemente, eles resultam de uma particular conjunção de reflexões secundárias. No caso comum de difração múltipla, as posições dos picos são inequivocamente determinadas na fase de indexação. Neste caso, entretanto, embora a densidade de reflexões secundárias encontradas na indexação seja, em média, a mesma em todo o difratograma, existem trechos onde não aparecem picos de intensidade. Por exemplo, na figura V.2, correspondente a um trecho do diagrama de difração múltipla da fase β , no intervalo de 55° a $58,5^\circ$ e em torno de 60° , da escala de indexação, não existem picos que representem uma variação apreciável da intensidade de base do diagrama. No entanto, em cerca de 59° e 61° , existem dois picos bem definidos, embora a densidade de reflexões secundárias, em todo o trecho considerado, não se altere substancialmente.

No que se refere ao cálculo das intensidades múltiplamente difratadas, a solução do sistema de equações diferenciais lineares não é fácil de ser obtida, principalmente quando se trata de um caso de muitos feixes. As soluções na forma de expansões em série de Taylor, em torno do ponto $x = 0$, embora aproximadas, permitem, com o uso do termo geral da série, uma ótima aproximação da solução do sistema de equações. Nesta situação, a extinção secundária, normalmente muito intensa no caso de nêutrons, fica automaticamente corrigida, desde que um número suficiente de termos seja considerado nas séries de Taylor. No que se refere à extinção primária, ela é, para to

dos os efeitos, considerada desprezível, a não ser em casos onde o cristal se afaste muito do tipo "mosaico idealmente imperfeito". Com relação ainda ao cálculo de intensidades, deve-se mencionar o fato de que, dada a impossibilidade de se conseguir um monocristal de quartzo com a forma de placa, de dimensões apreciáveis, a utilização das soluções obtidas para a placa infinita, no caso de um cilindro todo imerso no feixe, certamente introduziu erros no cálculo. Conforme mencionado anteriormente, esse erro resulta da não validade das condições de contorno, estabelecidas para a placa, em todo o volume cristalino. Entretanto, para a maioria dos feixes, a fração de volume, em que ocorre esse fato, é pequena o suficiente para permitir a aproximação realizada, isto é, considerar as condições de contorno, obtidas para a placa infinita, válidas no caso do cilindro imerso no feixe. Uma avaliação qualitativa dos resultados teóricos pode ser feita através da observação das figuras V.6 e V.8, para as fases β e α , respectivamente. Pode-se notar que, muito mais na fase β do que na fase α , os resultados teóricos concordaram satisfatoriamente com os experimentais. Essa concordância, no que se refere às posições angulares dos picos, é notável, conforme pode ser melhor averiguado nas tabelas 4 e 6, correspondentes às fases β e α , respectivamente. Deve-se chamar a atenção para o fato de que, essas posições angulares, dependem da maneira como as reflexões secundárias se conjugam para formar um pico, e não da própria existência das reflexões secundárias, conforme mencionado mais acima.

Na análise de intensidades da fase α , que foi apresentada no ítem V.4, os valores encontrados para o fator de concordância, tanto com a reta de base fixada como com a re

ta de base ajustada por mínimos quadrados, não são satisfatórios, embora, na literatura, não haja controvérsias sobre a estrutura da fase α . Deve-se notar também que, diferentemente da fase β , foram utilizados parâmetros térmicos apropriadas à temperatura de medida. Por estes motivos, torna-se difícil encontrar a razão para as discrepâncias observadas entre os difratogramas teórico e experimental. Certamente, uma fonte de erro no cálculo das intensidades integradas é a necessidade de separação dos picos, não existindo basicamente, em todo o difratograma, picos isolados, como ocorre no caso da fase β . Contudo, é difícil acreditar que este fato, isoladamente, seja responsável pelas discrepâncias encontradas.

Quanto à análise de intensidades na fase β , o fator de concordância, calculado para o modelo de estrutura ordenada, utilizando parâmetros encontrados por Young, e calculado para o modelo de estrutura desordenada, proposto por Wright e Lehmann, apresentou valores satisfatórios, dentro do que se pode esperar de uma análise que não envolveu nenhum tipo de refinamento. Este fato está de acordo com a avaliação qualitativa, feita mais acima, de que os resultados teóricos concordaram melhor com os experimentais, no caso da fase β . Deve-se lembrar que, nos cálculos feitos para esta fase, os parâmetros térmicos utilizados eram referentes a uma temperatura, cerca de 80°C mais baixa que a temperatura em que foram obtidos os dados deste trabalho. Os valores do fator de concordância para os dois modelos, discriminados no item V.3, indicam que os nossos resultados concordam melhor com o modelo de estrutura desordenada, proposto por Wright e Lehmann. Certamente, a introdução de um método de refinamento de parâmetros na análise fei

ta, poderia levar a uma melhor concordância entre os resultados teóricos e experimentais. Entretanto, essa introdução, dada as dificuldades que indubitavelmente apareceriam, deve ficar para uma segunda etapa de desenvolvimento da difração múltipla, como método de análise estrutural.

APÊNDICE I

DETERMINAÇÃO DA FRAÇÃO DE GEMINAMENTO DO TIPO DAUPHINÉ NAS AMOSTRAS DE QUARTZO

Conforme já foi citado no Capítulo II, o geminamento Dauphiné está presente em praticamente todos os cristais de quartzo, sejam eles naturais ou sintéticos. De acordo com a literatura⁽⁴²⁾, a fração do geminamento presente em amostras naturais é da ordem de 0,5. Por outro lado, um cristal natural de quartzo- α , após ter passado pela fase β , pode ter seu geminamento modificado⁽¹⁵⁾.

Devido à direta influência do geminamento Dauphiné nas intensidades difratadas e pelo fato do cristal utilizado ter passado pela fase β , tornou-se necessário, com o decorrer deste trabalho, não só comprovar a existência deste tipo de geminamento, como também determinar experimentalmente a fração de geminamento existente na amostra de quartzo natural, empregada na obtenção dos diagramas de difração múltipla, após a mesma ter passado pela fase β . Para esta determinação foram utilizadas as intensidades difratadas por algumas reflexões do tipo $hk.l$ e $hk.\bar{l}$, obtidas pelo método do cristal girante ("rocking curves"). Conforme citado no Capítulo II, reflexões deste tipo constituem-se em pares indicadores do geminamento Dauphiné, desde que os fatores de estrutura, das reflexões de um par, sejam suficientemente diferentes. Para efeito de comparação, foi feito o mesmo estudo em uma amostra de quartzo sintético; uma vez que, neste caso, o geminamento é pouco acentuado.

PROCEDIMENTO E ARRANJO EXPERIMENTAL

As medições das intensidades, de alguns pares indicadores do geminamento Dauphiné, foram feitas utilizando-se o procedimento e o arranjo experimental descritos a seguir.

Após se alinhar o cristal na forma descrita no item IV.3.1, para as reflexões do tipo $00.l$, pode-se facilmente encontrar qualquer reflexão que tenha uma direção $[00.l]$ como eixo de zona, ou seja, reflexões do tipo $hk.0$. Uma reflexão $hk.l$ terá a direção de seu vetor de espalhamento entre as direções $[00.l]$ e $[hk.0]$ onde, obviamente, os índices h e k são os mesmos nas reflexões $hk.0$ e $hk.l$. Para encontrá-la basta, portanto, inclinar o cristal de um certo ângulo, o qual pode ser facilmente calculado como veremos a seguir.

Inicialmente o cristal é posicionado no goniostato a fim de se obter a difração segundo uma família de planos do tipo $(hk.0)$, posicionamento este que corresponde a colocar o ângulo χ do goniostato no valor igual a 180° , uma vez que esses planos são perpendiculares aos planos do tipo $(00.l)$. Em seguida, através das relações $\lambda = 2d \sin\theta$ e $\omega = 2\theta/2$, calculam-se os ângulos 2θ e ω correspondentes à reflexão $hk.0$, posicionando-se o cristal nesses ângulos. Uma vez posicionado o cristal, procura-se uma reflexão $hk.0$ entre todas as reflexões equivalentes, girando-se o cristal em torno do eixo ϕ , uma vez que, em $\chi = 180^\circ$, este eixo coincide com o eixo ω . Ao se encontrar uma dessas reflexões, basta posicionar o eixo ϕ no valor correspondente ao máximo da intensidade observada.

Para que o cristal difrate segundo uma família

de planos $(hk \cdot l)$, basta agora calcular o ângulo α entre os planos $(hk \cdot l)$ e $(hk \cdot 0)$, através da relação⁽²⁰⁾:

$$\cos \alpha = \frac{\{h' + kk' + 1/2 (hk' + kh')\} (a^*)^2 + ll' (c^*)^2}{\sqrt{Q_{hk \cdot l} Q_{h'k' \cdot l'}}} \quad (1)$$

onde $a^* = b^* = 2/\sqrt{3}a$ e $c^* = 1/c$ são os vetores da cela unitária na rede recíproca; $Q_{hk \cdot l}$ e $Q_{h'k' \cdot l'}$, correspondentes aos planos $(hk \cdot l)$ e $(h'k' \cdot l')$, respectivamente, são dados por:

$$Q_{hk \cdot l} = (h^2 + k^2 + hk) (a^*)^2 + l^2 (c^*)^2 \quad (1.a)$$

nesta expressão, a reflexão $hk \cdot l$ é, por exemplo, a reflexão escolhida e $h'k' \cdot l'$ é a reflexão $hk \cdot 0$ que serviu para o posicionamento inicial do cristal onde, convém novamente dizer, que os índices h e k são os mesmos nas duas reflexões.

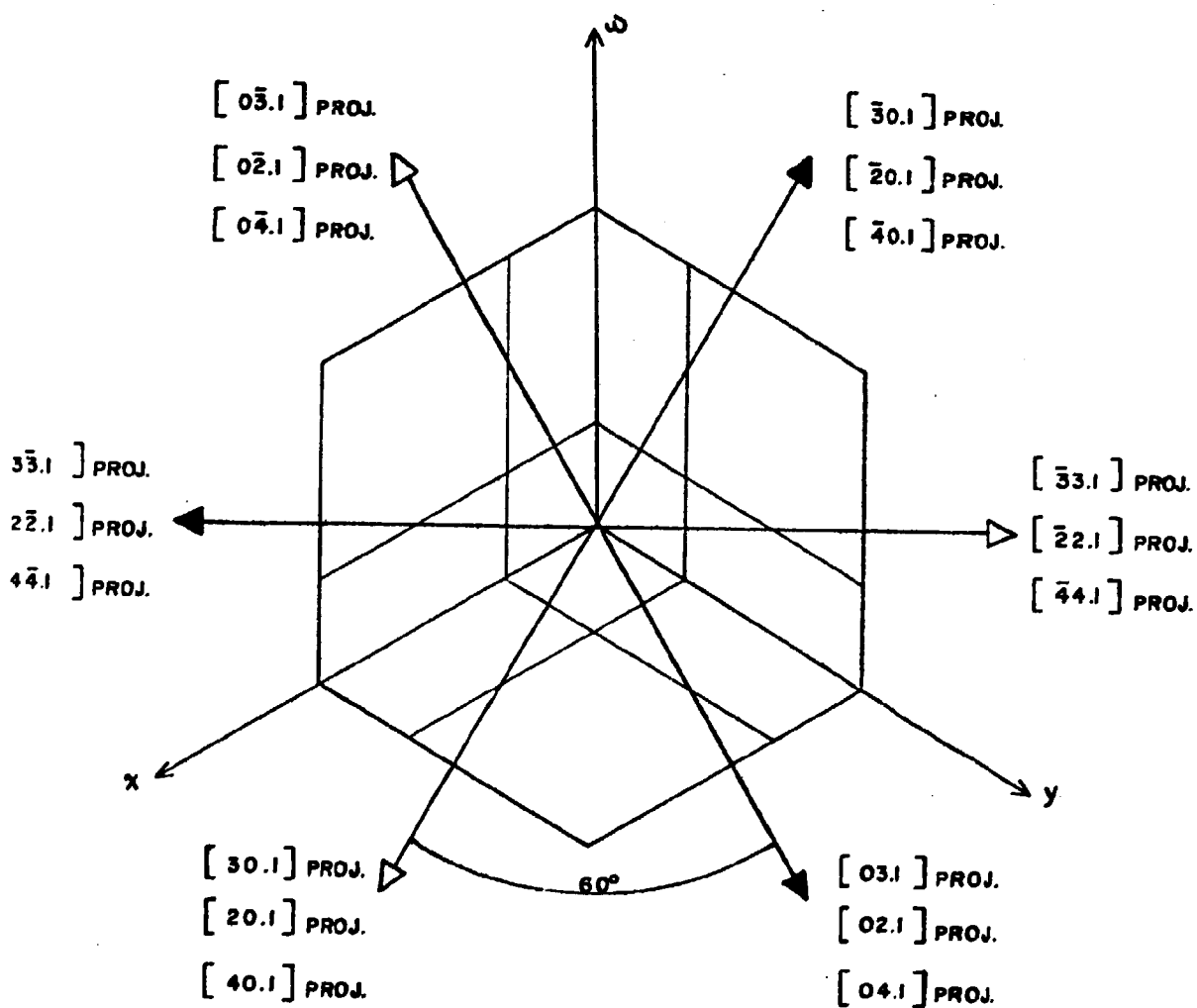
Formar o ângulo α entre os planos $(hk \cdot l)$ e $(hk \cdot 0)$ corresponde a colocar o eixo χ do goniostato em $\chi = 180^\circ + \alpha$. Isto porque, conforme já foi mencionado, a reflexão procurada encontra-se entre as reflexões $hk \cdot 0$ e $00 \cdot l$, ou seja, entre $\chi = 180^\circ$ e $\chi = 270^\circ$. A fim de se obter maior precisão de posicionamento, é feita uma curva em χ , determinando-se o valor correspondente à intensidade máxima. Finalmente, com o giro do cristal por meio de ω , obtém-se a curva de difração para a família de planos escolhida, segundo o método do cristal girante.

Quanto ao arranjo experimental utilizado, é o mesmo já descrito no item IV.2, e mostrado na figura IV.1. No que se refere às amostras, foram utilizados dois cristais de

quartzo- α : o monocristal natural, já descrito no item IV.3.2, e um monocristal sintético. Deve-se salientar que o cristal natural, quando cortado na forma cilíndrica, o foi de maneira que a direção $[00.1]$ coincidissem com o eixo do cilindro. Portanto, quando posicionado para refletir segundo planos (00.1) , em $\chi = 270^\circ$, o cristal ficava com o eixo do cilindro na posição horizontal. Ao serem feitas as medições, o cristal natural se encontrava dentro da cápsula de aquecimento, uma vez que essas medições ocorreram após a obtenção de todos os diagramas de difração múltipla. A fotografia IV.8 mostra a posição da cápsula montada no goniostato, quando em posição de se obter os diagramas de difração múltipla da reflexão (proibida) 00.1 . No que se refere à amostra sintética, esta tem a forma de um prisma reto, de dimensões iguais a 3 cm x 3 cm x 0,8 cm, orientado de forma a ter suas faces maiores paralelas aos planos (11.0) e as menores, paralelas aos planos (00.1) . As medições foram feitas, nas duas amostras, para reflexões pertencentes às formas de planos $\{02.1\}$, $\{02.\bar{1}\}$, $\{03.1\}$, $\{03.\bar{1}\}$, $\{04.1\}$, $\{04.\bar{1}\}$, $\{23.1\}$ e $\{23.\bar{1}\}$, com tempo de duração das contagens igual a 1 minuto. Os acréscimos dados ao ângulo ω foram iguais a $0,05^\circ$ para a amostra de quartzo- α natural, e $0,02^\circ$ para a amostra de quartzo- α sintético. A fim de se evitar que as curvas de intensidades fossem obtidas em posição de difração múltipla, antes de cada medição era feita uma varredura em χ , em um intervalo de poucos graus, escolhendo-se uma posição adequada, livre do fenômeno. Este procedimento foi adotado para ambos os cristais.

A figura I mostra as projeções, no plano basal, das direções dos vetores de espalhamento de todas as reflexões estudadas, pertencentes às formas de planos $\{02.1\}$, $\{02.\bar{1}\}$,

FIGURA I - Projeções, sobre o plano basal da cela unitária do quartzo- α , das direções dos vetores de espalhamento das reflexões pertencentes às formas de planos $\{02.1\}$, $\{02.\bar{1}\}$, $\{03.1\}$, $\{03.\bar{1}\}$, $\{04.1\}$ e $\{04.\bar{1}\}$, com índices i positivos.



{03.1}, {03. $\bar{1}$ }, {04.1} e {04. $\bar{1}$ }, com índice l positivo. Os segmentos das retas paralelas aos eixos x , y e w , na figura, indicam os traços dos planos das formas {03.1} e {03. $\bar{1}$ }. Deve-se notar que essas formas, bem como as outras acima citadas, não são equivalentes entre si, no sistema trigonal. Na verdade, elas dão origem a pares indicadores de geminamento do tipo Dauphiné, ou seja, a pares formados por reflexões dos tipos $hk \cdot l$ e $hk \cdot \bar{l}$. No desenho, as setas escuras e claras servem para diferenciar as reflexões de uma forma de planos da outra. Para maior clareza, a figura I.a mostra as direções dos vetores de espalhamento das reflexões 02.1, 03.1 e 04.1 entre as direções dos vetores de espalhamento das reflexões 00.3 e $0k \cdot 0$, com $k = 2, 3, 4$, os quais serviram como reflexões de referência, conforme descrito, em forma genérica, no início deste item. São mostrados também, os traços desses planos no quadrante formado pelas direções $[00.3]$ e $[0k \cdot 0]$. Uma vez encontrada uma dada reflexão, pertencente a uma das formas mencionadas, as outras reflexões dessa forma puderam ser encontradas a cada 60° , a partir do valor de ϕ correspondente à reflexão inicial. Este foi o procedimento experimental utilizado para a obtenção das 18 reflexões estudadas, pertencentes às formas de planos {02.1}, {02. $\bar{1}$ }, {03.1}, {03. $\bar{1}$ }, {04.1} e {04. $\bar{1}$ }, com l sempre positivo.

Situação diferente ocorre com relação às formas de planos {23.1} e {23. $\bar{1}$ }. Este fato pode ser verificado através da figura II, a qual mostra as projeções, sobre o plano xy da rede recíproca do quartzo- α , dos vetores de espalhamento das reflexões estudadas pertencentes a essas formas. Também, neste caso, as reflexões estudadas tinham todas $l > 0$. Ainda nesta figura, estão indicados os ângulos interplanares, calculados

FIGURA I.a - Representação das direções dos vetores de espalhamento das reflexões 02.1, 03.1 e 04.1, no plano formado pelas direções $[00.3]$ e $[0k.0]$.

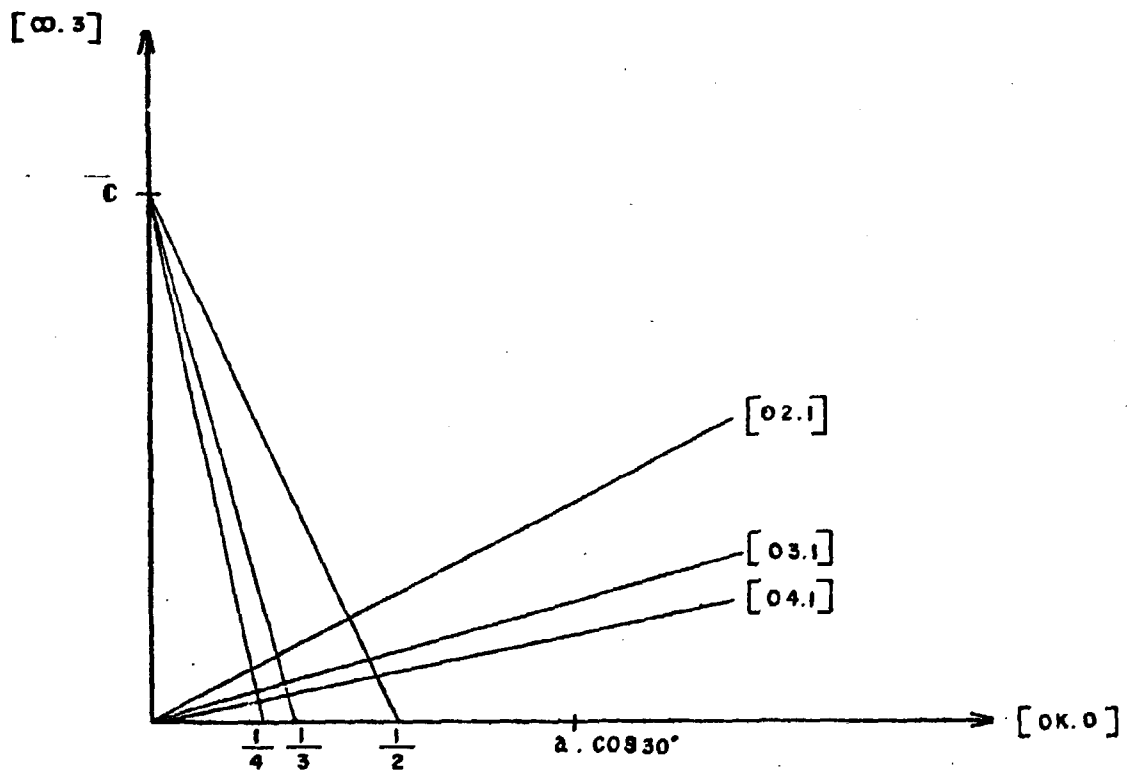
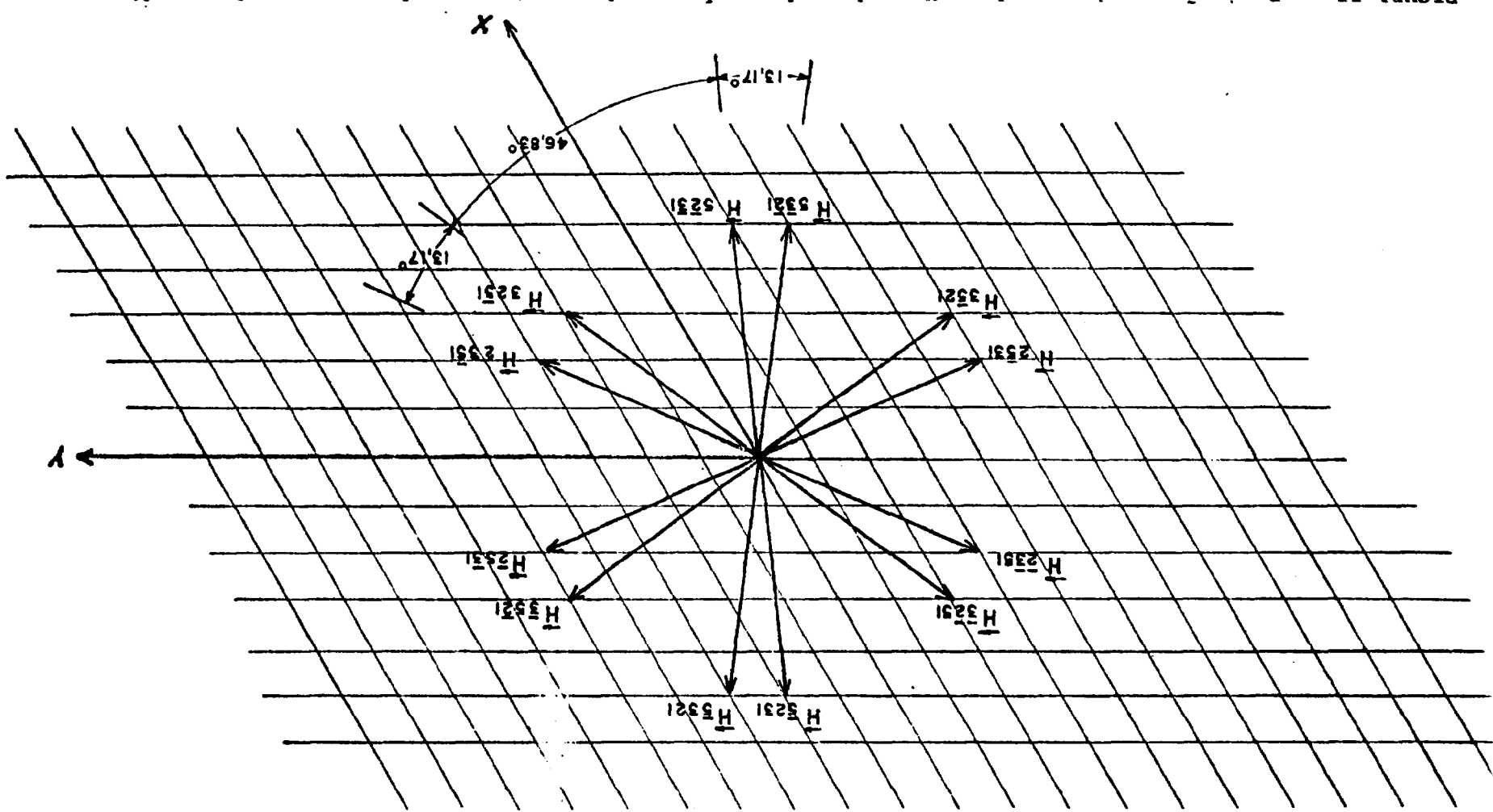


FIGURA II - Projeções, sobre o plano XY, da rede recíproca do quartzo- α , dos vetores de espalhamento das reflexões pertencentes às formas de planos {23.1} e {23.1}, com índices l positivos.

vos.



lados através da relação (1). A primeira reflexão foi encontrada em processo análogo ao empregado para as reflexões anteriores, onde, neste caso, as reflexões de referência foram a 00.3 e a 23.0. Após ter sido encontrada esta reflexão, as outras puderam ser sucessivamente encontradas através de um giro no eixo ϕ , levando em conta os ângulos previamente calculados. A fim de se obter um melhor posicionamento do cristal, fez-se uma curva em ϕ , em torno do valor correspondente à intensidade máxima, quando das medições de cada uma dessas reflexões. Neste caso, tomou-se também o cuidado de evitar o caso múltiplo, usando de procedimento análogo ao anteriormente utilizado para as outras formas.

As intensidades experimentais, obtidas para as 30 reflexões estudadas, são apresentadas nas Tabelas II e III deste Apêndice, referentes à amostra natural e à amostra sintética, respectivamente. Nessas Tabelas, estão também indicados os ângulos ϕ experimentais, encontrados para cada uma das reflexões estudadas.

VERIFICAÇÃO DA EXISTÊNCIA DE GEMINAMENTO DO TIPO DAUPHINÉ E DETERMINAÇÃO DAS FRAÇÕES DE GEMINAMENTO NAS AMOSTRAS ESTUDADAS

Logo após a obtenção das primeiras curvas de intensidade das reflexões escolhidas, pôde-se verificar a existência de geminamento do tipo Dauphiné, no cristal de quartzo natural. Tome-se, por exemplo, as reflexões $04\bar{4}1$ e $0\bar{4}41$ do cristal natural, mostrado na figura III. Para essas reflexões, os quadrados dos fatores de estrutura são, respectivamente, $5,8 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^2$ e $0,2 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^2$, portanto muito diferentes. Desta

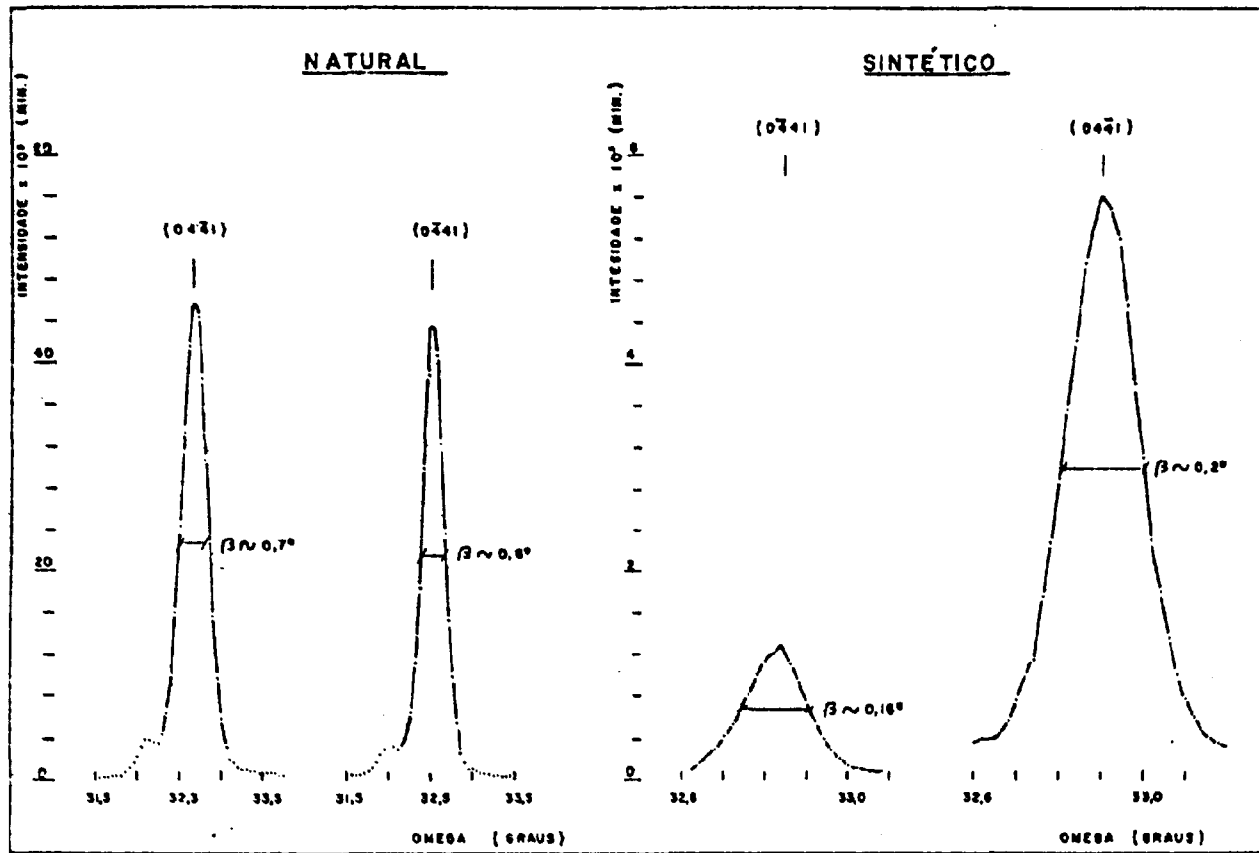


FIGURA III - Curvas de difração de nêutrons das reflexões 04.1 e $0\bar{4}.1$ dos cristais de quartzo- α natural e sintético.

forma, caso não houve geminamento Dauphiné na amostra em questão, as intensidades observadas, para as duas reflexões, seriam bem diferentes. Uma vez que essas intensidades são praticamente iguais, pode-se concluir que existe geminamento e que, em uma primeira aproximação, a fração de geminamento, se não for igual a 0,5, deve estar muito próxima deste valor.

No que diz respeito à amostra de quartzo- α sintético, as curvas de difração obtidas para as reflexões 0441 e 0 $\bar{4}$ 41, conforme a mesma figura III, mostram que, se existir geminamento, a fração de geminamento, como previsto para este caso, deve ser baixa, uma vez que as intensidades observadas estão coerentes com os respectivos valores dos quadrados dos fatores de estrutura.

Para facilitar o cálculo da fração de geminamento, tanto na amostra de quartzo natural como na amostra de quartzo sintético, foi feito um programa de computador que após selecionar todas as reflexões possíveis, dentro de um intervalo determinado a partir de um valor máximo absoluto dos índices de Miller, calcula, para cada reflexão, o fator de estrutura ao quadrado, levando em consideração o fator de Debye - Waller e a existência de geminamento, de acordo com as relações (3.16) e (2.1.a). Este programa calcula também a refletividade, conforme a relação (3.8). Para a execução de tal programa são fornecidos, como dados de entrada, um valor máximo para os índices de Miller, o comprimento de onda da radiação incidente, os parâmetros da rede, as amplitudes de espalhamento coerente de nêutrons dos átomos de silício e de oxigênio e a fração de geminamento considerada. Para os cálculos feitos, o valor máximo

considerado para os índices de Miller foi 8, o comprimento de onda do feixe incidente igual a $1,37 \text{ \AA}$, e as amplitudes de espalhamento coerente dos átomos de silício e de oxigênio iguais a $0,42 \cdot 10^{-12} \text{ cm}$ e $0,58 \cdot 10^{-12} \text{ cm}$ (3), respectivamente. Quanto aos parâmetros da rede, às coordenadas relativas dos átomos da cela unitária do quartzo- α e aos parâmetros térmicos dos átomos de silício e de oxigênio, em temperatura ambiente, foram utilizados os valores obtidos por R.A. Young (44). Finalmente, no que se refere à fração de geminamento, esta variou de 0 a 1,0, com acréscimos de 0,2. Desta forma, foram calculadas as razões teóricas entre $|F_{hk.l}|^2$ e $|F_{\bar{h}\bar{k}.l}|^2$ para os 15 pares de reflexões estudadas, conforme mostra a Tabela I deste Apêndice. Deve-se notar que, uma vez que l foi feito sempre positivo, as reflexões utilizadas em denominador eram do tipo $\bar{h}\bar{k}.l$, equivalentes às do tipo $hk.\bar{l}$. A partir dos valores desta Tabela, foram construídas as curvas de variação de $|F_{hk.l}|^2 / |F_{\bar{h}\bar{k}.l}|^2$ em função da fração de geminamento x , para pares obtidos com reflexões das formas $\{02.1\}$ e $\{02.\bar{1}\}$, $\{03.1\}$ e $\{03.\bar{1}\}$, $\{04.1\}$ e $\{04.\bar{1}\}$, $\{23.1\}$ e $\{23.\bar{1}\}$, conforme mostram as figuras IV.a, b, c e d. Com as curvas acima, e conhecendo-se as razões entre as intensidades integradas experimentais, para cada par de reflexões, pôde-se determinar a fração de geminamento correspondente. As intensidades integradas experimentais foram calculadas através da relação:

$$I = \sum_{i=1}^n (Y_i - B_i)$$

onde Y_i é a ordenada do ponto i , B_i é a respectiva radiação de fundo ("background") do ponto e n é o número de pontos que constituem o pico.

TABELA I - Valores calculados de $|F_{hk\cdot l}|^2 / |F_{\bar{h}\bar{k}\cdot l}|^2$, para alguns valores de X, para o Quartzo- α

Reflexão	X	$ F_{hk\cdot l} ^2$ (x 10^{-24}cm^2)	$ F_{hk\cdot l} ^2 / F_{\bar{h}\bar{k}\cdot l} ^2$
0 $\bar{2}$ $\bar{2}$ 1 / 0 $\bar{2}$ 21 2 $\bar{2}$ 01 / $\bar{2}$ 201	0	3,7 / 0,4	9,25
	0,2	3,1 / 1,1	2,82
	0,4	2,4 / 1,7	1,41
	0,5	2,1 / 2,1	1,00
	0,6	1,7 / 2,4	0,71
	0,8	1,1 / 3,1	0,35
	1,0	0,4 / 3,7	0,11
20 $\bar{2}$ 1 / $\bar{2}$ 021	0	0,4 / 3,7	0,11
	0,2	1,1 / 3,1	0,35
	0,4	1,7 / 2,4	0,71
	0,5	2,1 / 2,1	1,00
	0,6	2,4 / 1,7	1,41
	0,8	3,1 / 1,1	2,82
	1,0	3,7 / 0,4	9,25
03 $\bar{3}$ 1 / 0 $\bar{3}$ 31 3 $\bar{3}$ 01 / $\bar{3}$ 301	0	1,0 / 6,4	0,16
	0,2	2,1 / 5,3	0,40
	0,4	3,2 / 4,2	0,76
	0,5	3,7 / 3,7	1,00
	0,6	4,2 / 3,2	1,31
	0,8	5,3 / 2,1	2,52
	1,0	6,4 / 1,0	6,40
30 $\bar{3}$ 1 / $\bar{3}$ 031	0	6,4 / 1,0	6,40
	0,2	5,3 / 2,1	2,52
	0,4	4,2 / 3,2	1,31
	0,5	3,7 / 3,7	1,00
	0,6	3,2 / 4,2	0,76
	0,8	2,1 / 5,3	0,40
	1,0	1,0 / 6,4	0,16

continua

Tabela I - Continuação

Reflexão	x	$ F_{hk\cdot l} ^2$ (x 10^{-24}cm^2)	$ F_{hk\cdot l} ^2 / F_{\bar{h}\bar{k}\cdot l} ^2$
0441 / 0441 4401 / 4401	0	5,8 / 0,2	29,00
	0,2	4,7 / 1,3	3,62
	0,4	3,6 / 2,4	1,50
	0,5	3,0 / 3,0	1,00
	0,6	2,4 / 3,6	0,67
	0,8	1,3 / 4,7	0,28
	1,0	0,2 / 5,8	0,03
4041 / 4041	0	0,2 / 5,8	0,03
	0,2	1,3 / 4,7	0,28
	0,4	2,4 / 3,6	0,67
	0,5	3,0 / 3,0	1,00
	0,6	3,6 / 2,4	1,50
	0,8	4,7 / 1,3	3,62
	1,0	5,8 / 0,2	29,00
2351 / 2351 5321 / 5321 3521 / 3521	0	0,1 / 1,7	0,06
	0,2	0,4 / 1,4	0,29
	0,4	0,7 / 1,1	0,64
	0,5	0,9 / 0,9	1,00
	0,6	1,1 / 0,7	1,57
	0,8	1,4 / 0,4	3,50
	1,0	1,7 / 0,1	17,00
3251 / 3251 5231 / 5231 2531 / 2531	0	1,7 / 0,1	17,00
	0,2	1,4 / 0,4	3,50
	0,4	1,1 / 0,7	1,57
	0,5	0,9 / 0,9	1,00
	0,6	0,7 / 1,1	0,64
	0,8	0,4 / 1,4	0,29
	1,0	0,1 / 1,7	0,06

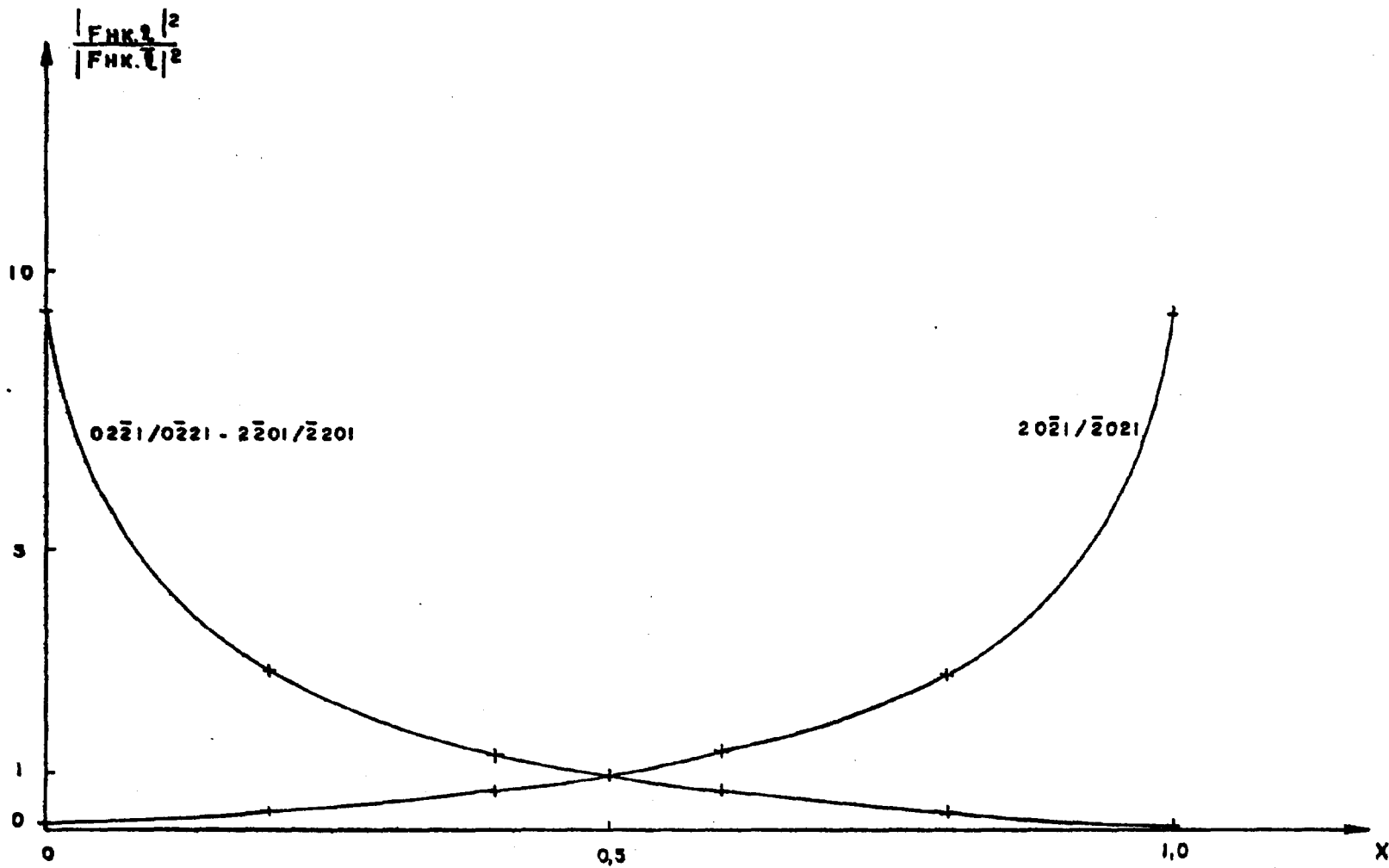


FIGURA IV.a - Curvas da variação de $|F_{hk.l}|^2 / |F_{\bar{h}\bar{k}.\bar{l}}|^2$ com a fração de geminamento x , para pares formados com reflexões das formas $\{02.1\}$ e $\{0.2.\bar{1}\}$, no quartzo- α

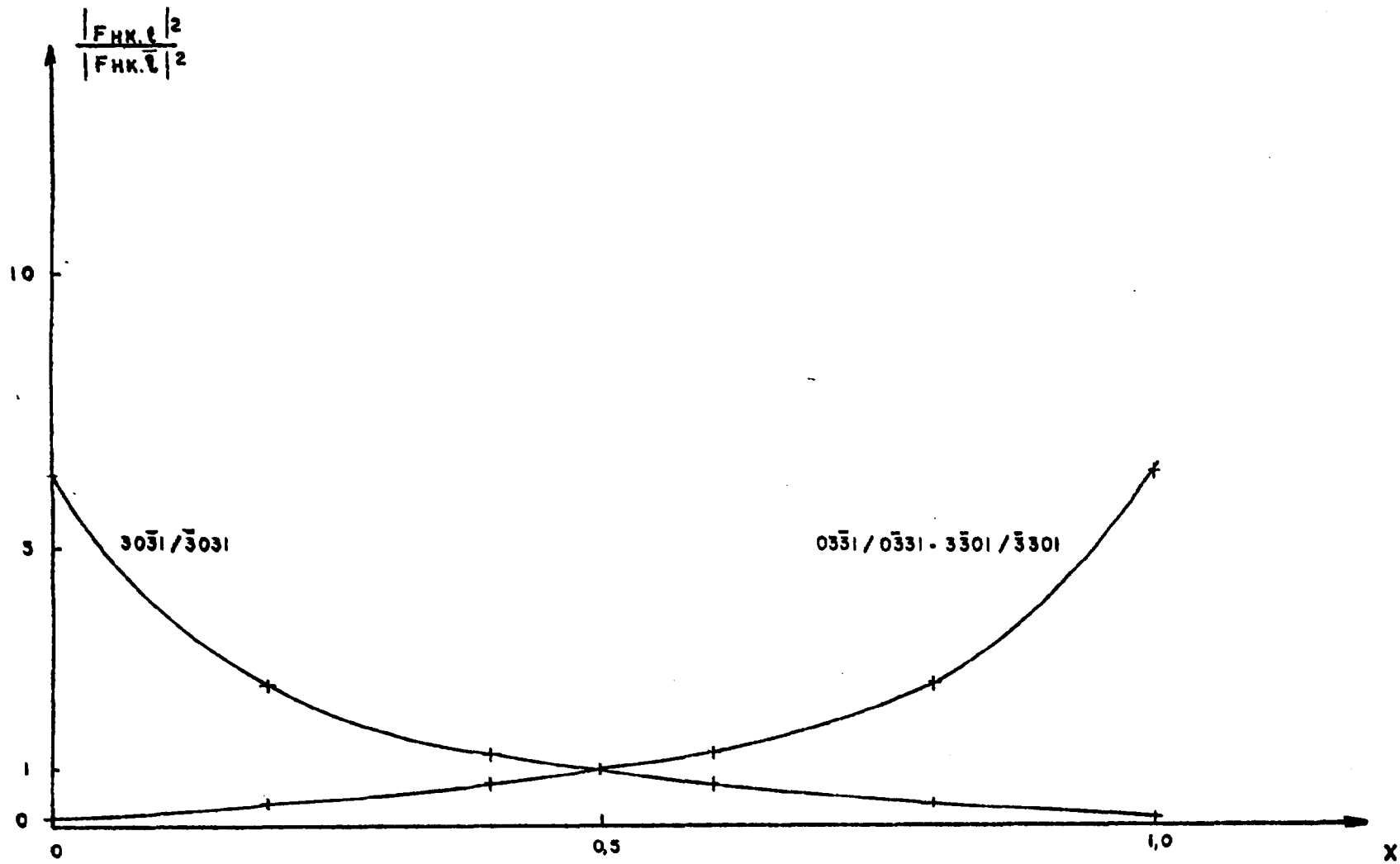


FIGURA IV.b - Curvas de difração de $\frac{|F_{hk.l}|^2}{|F_{\bar{h}\bar{k}.l}|^2}$ com a fração de geminamento x , para pares formados com reflexões das formas $\{03.l\}$ e $\{03.\bar{l}\}$, no quartzo- α

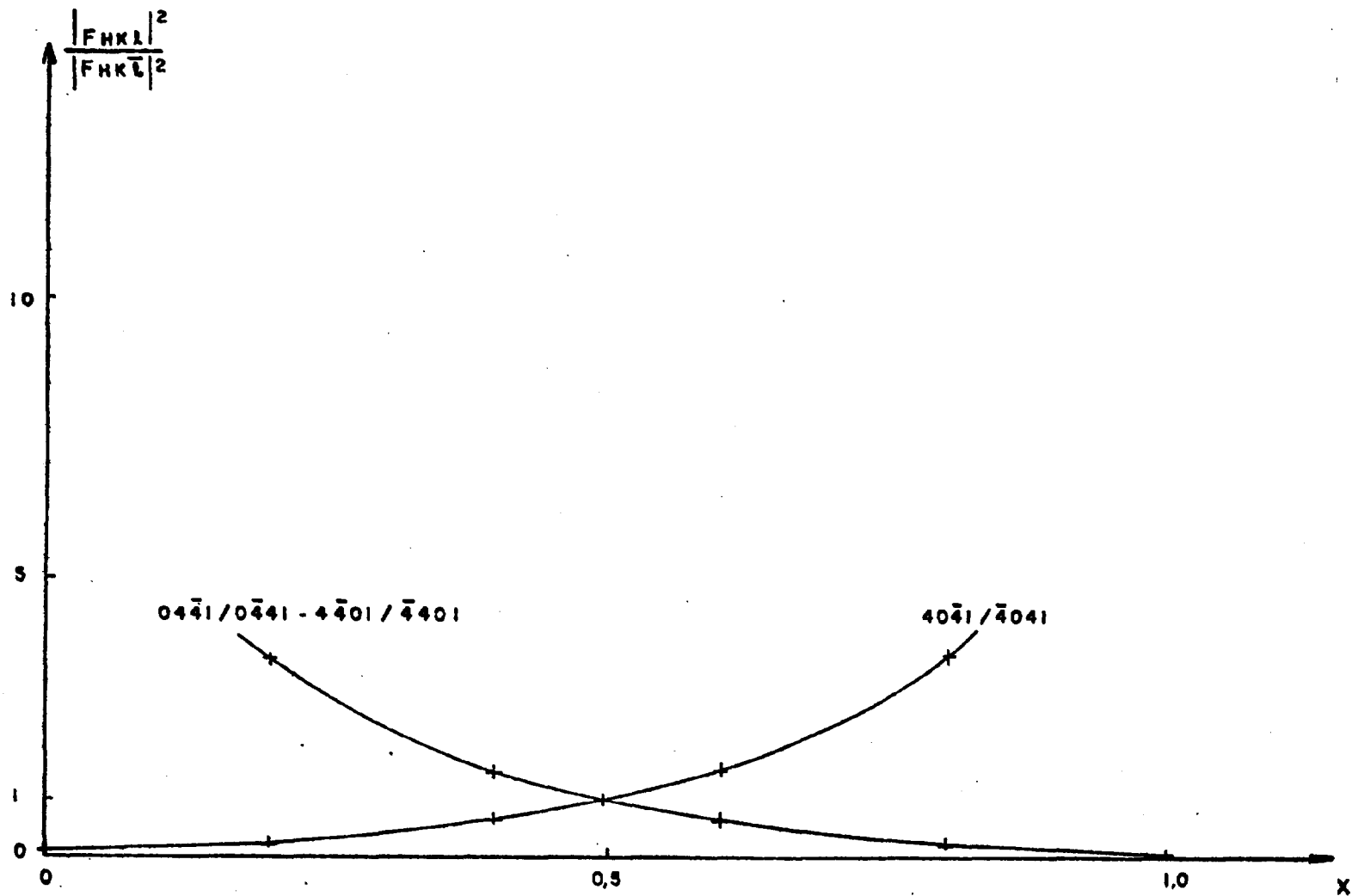


FIGURA IV.c - Curvas de difração de $|F_{hk.l}|^2 / |F_{h\bar{k}.l}|^2$ com a fração de geminação x , para pares formados com reflexões das formas $\{04.l\}$ e $\{04.\bar{l}\}$, no quartzo-

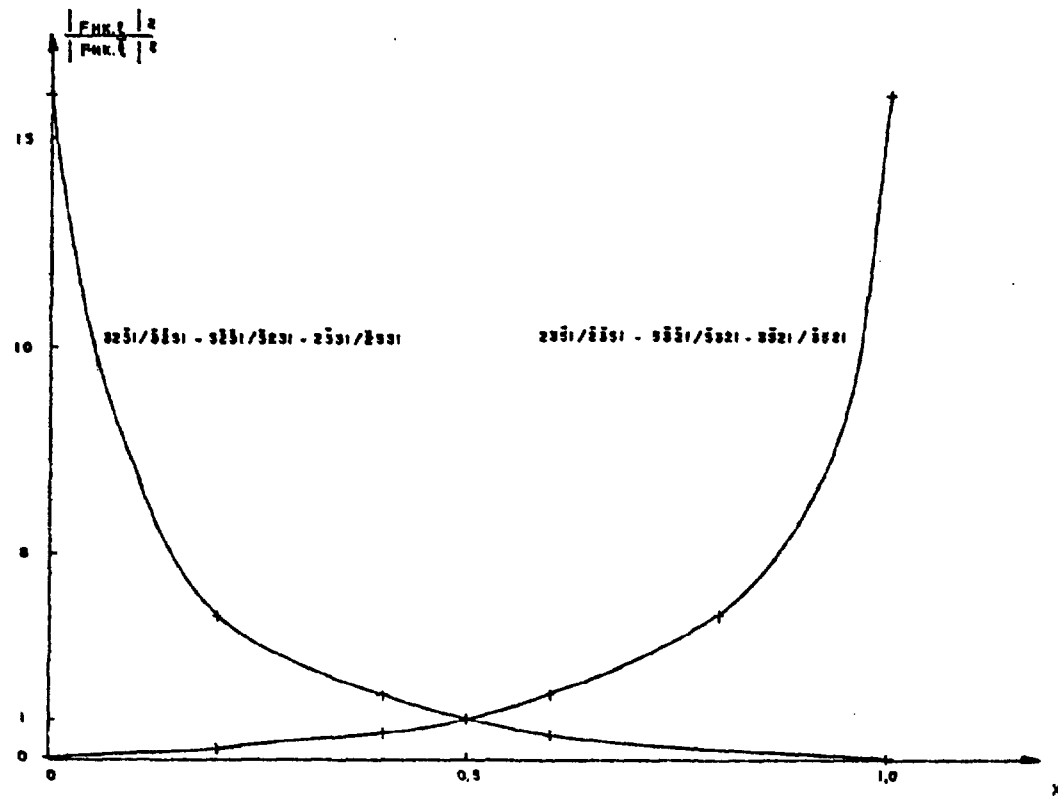


FIGURA IV.d - Curvas da variação de $|F_{hk.l}|^2 / |F_{\bar{h}\bar{k}.l}|^2$ com a fração de geminamento x , para pares formados com reflexões das formas (23.1) e (23. $\bar{1}$), no quartzo- α .

A Tabela II deste Apêndice mostra tanto as razões entre as intensidades experimentais como as frações de geminamento, encontradas para cada par de reflexões, no caso da amostra de quartzo- α natural, após a mesma ter passado pela fase β . A extinção secundária certamente era bastante intensa na amostra em questão, por ser esta de grande tamanho. Entretanto, dois aspectos devem ser aqui salientados: o primeiro é que, pelo fato das medições de intensidade, para cada reflexão de um par, terem ocorrido sem mudança na geometria da amostra no feixe, pode-se afirmar que os comprimentos médios dos feixes envolvidos eram sempre os mesmos. É claro que, como já foi mencionado para passar de uma reflexão a outra era necessário alterar o ângulo ϕ , mas, devido à amostra ter a forma cilíndrica, essa alteração não acarretava mudança na geometria com relação ao feixe. O segundo fato é que, no cristal natural, as duas reflexões de um mesmo par possuem praticamente a mesma intensidade. Como consequência desses fatos, pode-se concluir que o fator de extinção secundária era o mesmo para as reflexões de um par. Assim, a extinção secundária, embora existente, não alterava os resultados, e uma média aritmética simples pôde ser extraída de todos os valores obtidos. Desta forma, encontrou-se, para a fração de geminamento na amostra de quartzo- α natural, após a mesma ter passado pela fase β , o valor $x = 0,5$, resultado este que está de pleno acordo com a literatura⁽⁴²⁾.

As razões entre as intensidades experimentais, juntamente com as respectivas frações de geminamento, para cada par de reflexão estudada, obtidas para a amostra de quartzo- α sintético, podem ser vistas na Tabela III. As frações de geminamento apresentadas nesta Tabela foram obtidas da mesma for

TABELA II - Valores encontrados para as Frações de Geminamento correspondentes aos pares de reflexões estudadas na amostra de Quartzo- α Natural, após a mesma ter passado pela Fase- β

Reflexões	ϕ Exp	$I_{hk \cdot l}$ Exp	$I_{hk \cdot l} / I_{\bar{h}\bar{k} \cdot \bar{l}}$	X
02 $\bar{2}$ 1 0 $\bar{2}$ 21	37,3 217,3	823427 858580	0,96	0,55
20 $\bar{2}$ 1 $\bar{2}$ 021	97,3 277,3	738286 766390	0,96	0,49
2 $\bar{2}$ 01 $\bar{2}$ 201	157,3 337,3	754551 747695	1,01	0,50
03 $\bar{3}$ 1 0 $\bar{3}$ 31	37,3 217,3	819703 809202	1,01	0,50
30 $\bar{3}$ 1 $\bar{3}$ 031	97,3 277,3	727450 714611	1,02	0,50
3 $\bar{3}$ 01 $\bar{3}$ 301	157,3 337,3	713429 748149	0,95	0,48
04 $\bar{4}$ 1 0 $\bar{4}$ 41	37,0 217,0	385443 357572	1,08	0,48
40 $\bar{4}$ 1 $\bar{4}$ 041	97,0 277,0	306762 352703	0,87	0,48
4 $\bar{4}$ 01 $\bar{4}$ 401	157,0 337,0	351898 354471	0,99	0,50
23 $\bar{5}$ 1 $\bar{2}$ 351	0,85 180,68	151604 150852	1,00	0,50
32 $\bar{5}$ 1 $\bar{3}$ 251	14,02 193,93	157618 164723	0,96	0,51

continua

TABELA II - Continuação

Reflexão	ϕ_{Exp}	$I_{hk \cdot l \text{ Exp}}$	$I_{hk \cdot l} / I_{\bar{h}\bar{k} \cdot \bar{l}}$	X
$5\bar{2}\bar{3}1$ $\bar{5}231$	60,73 241,27	141587 159506	0,89	0,52
$5\bar{3}\bar{2}1$ $\bar{5}321$	73,93 254,15	144153 153600	0,94	0,48
$3\bar{5}21$ $\bar{3}5\bar{2}1$	120,73 300,90	136656 147192	0,93	0,48
$2\bar{5}31$ $\bar{2}5\bar{3}1$	133,93 314,01	141391 154462	0,92	0,52

TABELA III - Valores encontrados para as Frações de Geminação correspondentes aos pares de reflexões estudadas na amostra de Quartzo- α Sintético

Reflexão	ϕ_{Exp}	$I_{hk.l} Exp$	$I_{hk.l} / I_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}}$	X
02 $\bar{2}$ 1	23,29	38357	0,40	0,75
0 $\bar{2}$ 21	203,29	95784		
20 $\bar{2}$ 1	83,29	102421	2,12	0,71
$\bar{2}$ 021	263,29	48368		
$\bar{2}$ 201	143,29	36722	0,32	0,81
$\bar{2}$ 201	323,29	114880		
03 $\bar{3}$ 1	22,45	97421	2,23	0,77
0 $\bar{3}$ 31	202,45	43718		
30 $\bar{3}$ 1	82,45	65029	0,63	0,63
$\bar{3}$ 031	262,45	103018		
3 $\bar{3}$ 01	142,45	91442	1,37	0,61
$\bar{3}$ 301	322,45	66863		
04 $\bar{4}$ 1	22,44	11238	0,15	0,93
0 $\bar{4}$ 41	202,44	73576		
40 $\bar{4}$ 1	82,44	71716	4,43	0,85
$\bar{4}$ 041	262,44	16187		
$\bar{4}$ 401	142,44	10642	0,14	0,93
$\bar{4}$ 401	322,44	77730		
23 $\bar{5}$ 1	46,05	31199	3,74	0,81
$\bar{2}$ 351	226,05	8335		
32 $\bar{5}$ 1	59,10	9370	0,24	0,82
$\bar{3}$ 251	239,10	38635		
5 $\bar{2}$ 31	106,05	9286	0,22	0,82
$\bar{5}$ 231	286,05	41388		

continua

TABELA III - Continuação

Reflexão	ϕ_{Exp}	$I_{hk.l} Exp$	$I_{hk.l} / I_{\bar{hk}.l}$	X
$\bar{5}\bar{3}21$	119,10	39071	3,63	0,81
$\bar{5}321$	299,10	10772		
$\bar{3}\bar{5}21$	166,05	34720	3,91	0,82
$\bar{3}521$	346,05	8869		
$\bar{2}\bar{5}31$	179,10	9291	0,24	0,81
$\bar{2}531$	358,10	37950		

ma que no caso da amostra natural. Entretanto, no que se refere ao cálculo da fração de geminamento, este não pôde ser feito da mesma forma empregada para o cristal natural. Os motivos são expostos a seguir. Os comprimentos médios dos feixes, no interior do cristal, dependem da reflexão considerada, uma vez que, neste caso, a amostra é um prisma reto. Por este motivo, foram escolhidos pares de reflexões que se encontram a 180° uma da outra, com relação ao ângulo ϕ , caso em que a geometria da amostra no feixe não se altera e, portanto, os comprimentos médios dos feixes são os mesmos, nas duas reflexões de um mesmo par. Contudo, o cuidado que se teve em manter a geometria da amostra no feixe, não é suficiente para corrigir o efeito da extinção nos pares de reflexões. É sabido que, quanto maior a intensidade de uma reflexão, mais ela estará afetada pela extinção secundária. Dessa forma, uma vez que as intensidades das reflexões de um mesmo par são bem diferentes, a influência da extinção será maior nos pares de reflexões com maior intensidade. Assim, dividindo a Tabela III em quatro conjuntos de reflexões, cada um dos quais constituídos, respectivamente, pelos pares pertencentes às formas $\{02.1\}$ e $\{02.\bar{1}\}$, $\{03.1\}$ e $\{03.\bar{1}\}$, $\{04.1\}$ e $\{04.\bar{1}\}$, $\{23.1\}$ e $\{23.\bar{1}\}$, pode-se verificar que os maiores flutuações dos valores obtidos para x , correspondem aos conjuntos constituídos por pares de reflexões com maior intensidade. Por este motivo, para o cálculo da fração de geminamento nesta amostra, foi extraída a média aritmética simples somente dos valores obtidos com as reflexões das formas $\{23.1\}$ e $\{23.\bar{1}\}$, onde são observadas as menores intensidades e, de fato, menores flutuações dos valores de x . O resultado encontrado para a fração de geminamento na amostra de quartzo-sintético foi, desta forma, $x = 0,18$.

APÊNDICE II

DETERMINAÇÃO DO COEFICIENTE DE ABSORÇÃO LINEAR EFETIVO PELO MÉTODO DA TRANSMISSÃO DE NÊUTRONS

O MÉTODO DA TRANSMISSÃO

Considerando um feixe monocromático de nêutrons, colimado, incidindo em uma amostra, a diminuição fracional em intensidade dI/I_0 desse feixe ao passar através de uma camada de espessura dx , devido aos diversos tipos de interações dos nêutrons incidentes com os núcleos alvos, é igual a:

$$\frac{dI}{I_0} = -\sigma_t \cdot n \cdot dx \quad (1)$$

onde I_0 é a intensidade inicial do feixe de nêutrons, σ_t é a secção de choque total de cada núcleo e n é o número de núcleos por cm^3 . De (1) tem-se que:

$$I = I_0 \cdot \exp(-\sigma_t \cdot n \cdot x) \quad \text{ou} \quad (2)$$
$$\ln \frac{I}{I_0} = -\sigma_t \cdot n \cdot x$$

onde I é a intensidade depois do feixe ter passado através da amostra de espessura x .

Conseqüentemente, a secção de choque total por núcleo, em cm^2 , pode ser calculada dos resultados das medições de transmissão. Para isso, a eq. (2) é reescrita na forma:

$$\sigma_t = -\frac{1}{n \cdot x} \ln \frac{I}{I_0} = \frac{1}{n \cdot x} \ln \frac{I_0}{I} \quad (3)$$

sendo a transmissão $T = I/I_0$.

Como o número de átomos por cm^3 (n) é dado por $\rho \cdot N/M$, onde M é o peso atômico do elemento que constitui a amostra, ρ é a densidade volumétrica da amostra e N é o número de Avogadro, a eq. (3) pode ser reescrita como:

$$\sigma_t = \frac{M}{\rho \cdot N \cdot x} \ln \frac{1}{T} \quad (4)$$

Uma vez que o coeficiente de absorção linear está relacionado com a transmissão pela expressão bastante conhecida,

$$I = I_0 \cdot \exp(-\mu \cdot x) \quad \text{ou} \quad \ln \frac{I_0}{I} = \mu \cdot x \quad (5)$$

onde todas as variáveis já foram definidas, comparando (5) com (2), verifica-se que:

$$\mu = n \cdot \sigma_t = \frac{\rho \cdot N}{M} \sigma_t \quad (6)$$

onde σ_t é a secção de choque total medida por transmissão.

A secção de choque total assim obtida é a soma das secções de choque parciais devido a todos os tipos de interações entre os nêutrons incidentes e o material amostra. Assim, a secção de choque total por transmissão é dada por:

$$\sigma_t = \sigma_{\text{abs}} + \sigma_{\text{el}}^{\text{coe}} + \sigma_{\text{inel}}^{\text{coe}} + \sigma_{\text{el}}^{\text{inco}} + \sigma_{\text{inel}}^{\text{inco}} + \sigma_{\text{mag}} \quad (7)$$

onde os termos referem-se, na ordem em que aparecem em (7), às secções de choque devido a absorção, ao espalhamento coerente elástico, ao espalhamento coerente inelástico, ao espalhamento incoerente elástico, ao espalhamento incoerente inelástico e ao espalhamento magnético.

Uma vez que o espalhamento magnético ocorre devido à interação entre os momentos magnéticos dos átomos espalhadores e do nêutron, a secção de choque para espalhamento magnético só tem significado quando os elementos que constituem a amostra possuem momento magnético. No caso do quartzo, esta secção de choque é nula.

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL E RESULTADOS OBTIDOS

Como estamos interessados na determinação do coeficiente de absorção linear efetivo, devemos medir a secção de choque total da amostra a menos da secção de choque devido ao espalhamento de Bragg.

Inicialmente, pensamos em fazer medições diretamente no monocristal de quartzo natural, utilizado na obtenção dos diagramas, posicionando-o no goniostato de forma a não se obter difração. Entretanto, isto não foi possível, devido à existência de grande número de reflexões permitidas no quartzo pelo grupo espacial, tornando virtualmente impossível achar uma posição em que não estivesse ocorrendo difração.

Por este motivo, para as medições de transmissão, foi utilizado pó de sílica vítrea, pois sendo um material amorfo, não poderia ocorrer o espalhamento de Bragg. Desta forma, a secção de choque total medida era devido a todos os tipos de interações nêutron-núcleo, a menos do espalhamento coerente de Bragg. Além disso, para a energia dos nêutrons utilizados, as secções de choque envolvidas não dependem da estrutura ser definida ou não.

Uma vez medida a transmissão na sílica vítrea, pode-se determinar experimentalmente o valor de μ . Em seguida, foi feita uma correção, em termos de densidade, para o monocristal de quartzo natural.

Para fazer uma análise através de medições por transmissão, foi utilizado um porta-amostra de alumínio com forma cilíndrica, tendo internamente as dimensões 4,5 cm de diâmetro e 2,6 cm de altura, colocado em um suporte constituído de duas placas de lucite de dimensões iguais a 9 cm x 9 cm x 1 cm, distanciadas de aproximadamente 5,7 cm uma da outra e externamente revestidas por duas placas de cádmio de 9 cm x 9 cm x 0,1 cm. Cada uma das placas do suporte continha, em seu centro, um orifício de cerca de 2,5 cm de diâmetro, que permitia a passagem do feixe de nêutrons. Finalmente, as duas placas eram unidas por pinos de cobre. Desta forma, o porta-amostra, que se posicionava no meio das duas placas, ficava centrado com os orifícios das mesmas, de forma que os nêutrons passavam no sentido do eixo do cilindro.

Inicialmente, foi feita a medição da intensidade do feixe direto (I_0), e a medição da intensidade do feixe com porta-amostra vazio (I). Para efeito de uma melhor estatística, o processo foi repetido por cinco vezes, e tirada uma média aritmética dos resultados. Desta forma, obteve-se respectivamente para I_0 e I , valores iguais a 744.806 e 727.646 contagens em 30 segundos. Assim, de acordo com (5), a transmissão do porta-amostra é igual a:

$$\frac{727.646}{744.806} = \exp(-\mu_{pa} \times pa) \quad (5.a)$$

Uma vez repetido o procedimento experimental , agora para a medição da transmissão do porta-amostra com amostra, obteve-se respectivamente para as intensidades do feixe direto (I_0), e do feixe com porta amostra + amostra (I), valores iguais a 744.260 e 523.144 contagens em 30 segundos. Assim, de acordo com (5), a transmissão do porta-amostra com amostra é igual a:

$$\frac{523.144}{744.260} = \exp(-\mu_a x_a - \mu_{pa} x_{pa}) \quad (5.b)$$

Substituindo-se (5.a) em (5.b), e considerando-se a espessura da amostra como sendo igual à altura do cilindro na sua parte interna (2,6 cm), encontra-se para o coeficiente de absorção linear da sílica (μ_s) o valor igual a $0,1266 \text{ cm}^{-1}$.

CORREÇÃO DE DENSIDADE DO VALOR DE μ OBTIDO EXPERIMENTALMENTE

Como já foi dito anteriormente, o valor de μ obtido para a amostra de sílica vítrea deve ser corrigido, em termos de densidade, para se chegar ao valor de μ no caso do monocristal de quartzo natural.

Pela relação (6):

$$\mu_M = n_M \cdot \sigma_t$$

isto é, o coeficiente de absorção linear efetivo do monocristal é igual ao produto do número de átomos por cm^3 do monocristal pela secção de choque total, medida através da transmissão. Deve-se notar que, neste caso, a secção de choque total não deve incluir a secção de choque devido ao espalhamento de Bragg

(espalhamento coerente elástico). Em caso contrário, não se poderia utilizar a expressão acima, na forma em que é feito a seguir.

Já para a sílica vítrea, temos:

$$\mu_s = n_s \cdot \sigma_t$$

onde μ_s é o coeficiente de absorção linear efetivo da sílica (na forma vítrea) e n_s é o número de átomos por cm^3 contido na amostra. Neste caso, pelo fato de que a sílica vítrea não tem, obviamente, estrutura, a secção de choque total σ_t não inclui também o espalhamento de Bragg.

Dividindo-se μ_M por μ_s , tem-se que:

$$\mu_M = \mu_s \cdot \frac{\rho_M}{\rho_s} \quad (8)$$

onde ρ_M e ρ_s são respectivamente, a densidade do monocristal de quartzo natural e da sílica na forma vítrea.

Sabendo-se que:

- a massa de sílica contida no porta-amostra (m_s) = 50,8 g
- o diâmetro do porta-amostra = 4,5 cm
- a espessura do porta-amostra = 2,6 cm
- a massa do monocristal de quartzo (m_M) = 292,0 g
- o diâmetro do monocristal de quartzo = 5,0 cm
- a altura do monocristal de quartzo = 5,0 cm

pode-se facilmente determinar os valores de ρ_s e ρ_M , uma vez que $\rho_s = m_s/v_s$ e $\rho_M = m_M/v_M$; logo, $\rho_s = 1,23 \text{ g/cm}^3$ e $\rho_M = 2,97 \text{ g/cm}^3$.

Assim, substituindo-se os valores de ρ_s , ρ_M e

ν_s na relação (8), encontra-se para o coeficiente de absorção linear efetivo do monocristal de quartzo natural (ν_M), o valor igual a $0,30 \text{ cm}^{-1}$.

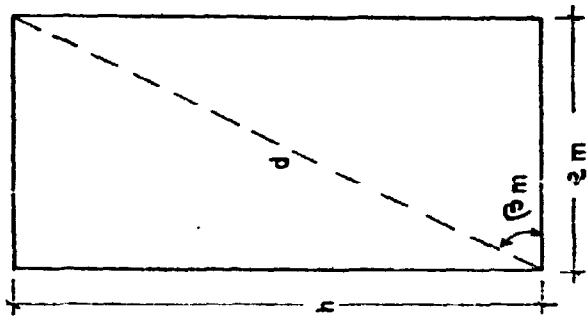
APÊNDICE III

CÁLCULO DOS COMPRIMENTOS MÉDIOS DOS FEIXES

EM UM CRISTAL CILÍNDRICO

O cálculo de intensidades, em difração múltipla, requer o conhecimento dos comprimentos médios dos diversos feixes envolvidos no fenômeno. No caso de uma placa, esses comprimentos médios são facilmente calculados⁽²⁶⁾. Entretanto, no caso de um cristal de outra forma, este cálculo torna-se mais complicado. É o caso do cristal utilizado neste trabalho. Como já foi mencionado, o cristal de quartzo, utilizado nas medições de difração múltipla, tinha a forma cilíndrica. Por este motivo, tornou-se necessário calcular os comprimentos médios dos feixes dentro do cristal, considerando o ângulo que esses feixes formam com o eixo do cilindro. No que segue, são deduzidas as fórmulas que levam a esse cálculo, as quais, após serem convertidas em subrotina, foram introduzidas no programa geral de cálculo da intensidade teórica em difração múltipla.

Vamos considerar um cilindro de altura h e raio R e dividi-lo em $2n$ partes, por meio de planos paralelos entre si, igualmente distanciados, e paralelos ao eixo do cilindro, conforme mostra a figura I. Por facilidade de cálculo, vamos na realidade dividir apenas metade do cilindro. Devido à própria simetria cilíndrica, o que se passa em uma metade é o mesmo que se passa na outra. Desta forma, sendo n o número de paralelogramos definidos pelos planos na metade do cilindro, pode-se estabelecer uma ordem para esses paralelogramos nessa metade, a



- 2 5 6
: : :
E E - - E
| | |

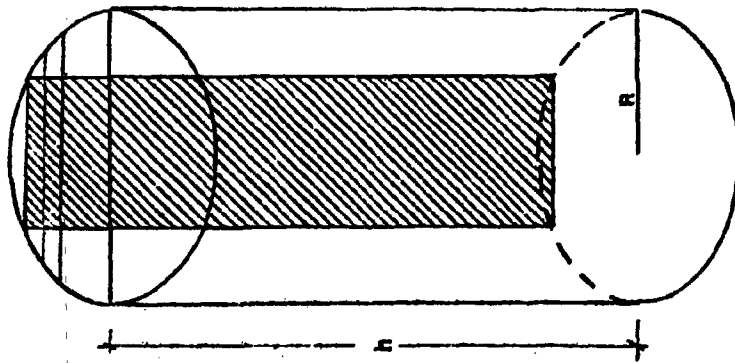


FIGURA I

qual será designada por n e variará de 1 a n . Convencionando-se que o paralelogramo mais distante do centro tem ordem $m=1$, o central, evidentemente, terá ordem $m = n$. Verifica-se de imediato, que os paralelogramos têm mesma altura (h) e largura variável, a qual chamaremos de e_m . Na figura, β_m é o ângulo que a diagonal do m -ésimo paralelogramo forma com o lado de comprimento e_m .

1. CÁLCULO DA LARGURA e_m DE UM PARALELOGRAMO DE ORDEM m QUALQUER

Vamos considerar a divisão do cilindro de tal forma que a distância entre os paralelogramos seja dada pela expressão:

$$x = \frac{R}{n} \quad (1)$$

A largura e_m de um paralelogramo de ordem m , determina um segmento de círculo na base do cilindro. Como é fácil de deduzir da figura II,

$$Y = R - mx \quad (2)$$

Substituindo-se (1) em (2), vem:

$$Y = R - m \frac{R}{n} \quad (2.a)$$

Ainda, na figura II, tem-se que:

$$e_m = 2R \operatorname{sen}(\theta/2) \quad (3)$$

$$\cos(\theta/2) = \frac{Y}{R} \quad (4)$$

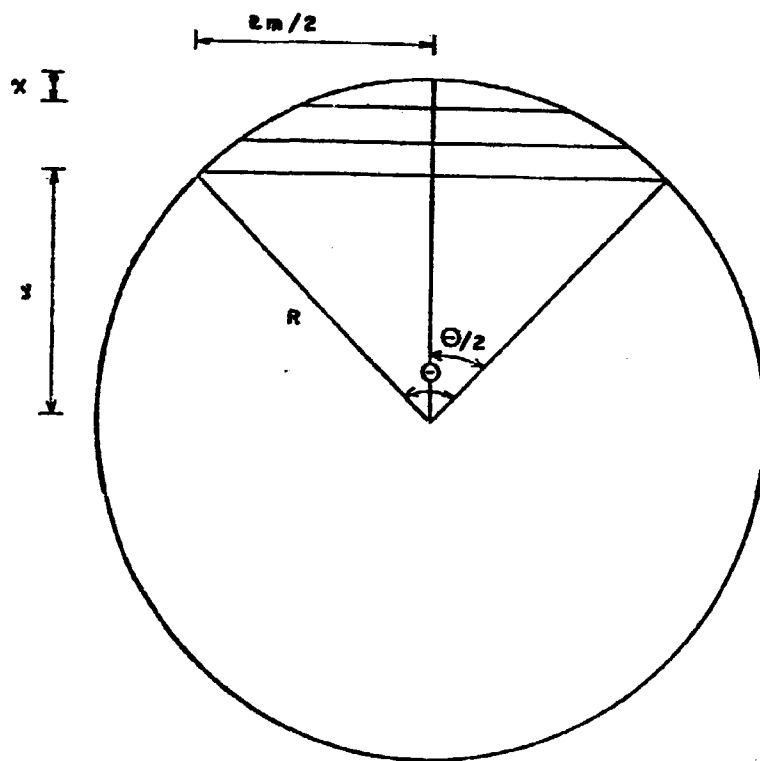


FIGURA II

Elevando-se a relação (4) ao quadrado e substituindo-se $\cos^2(\theta/2)$ por $(1 - \operatorname{sen}^2 \theta/2)$, vem que:

$$\operatorname{sen}^2 (\theta/2) = 1 - \frac{y^2}{R^2} \quad (5)$$

Substituindo-se a relação (2.a) em (5), chega-se a:

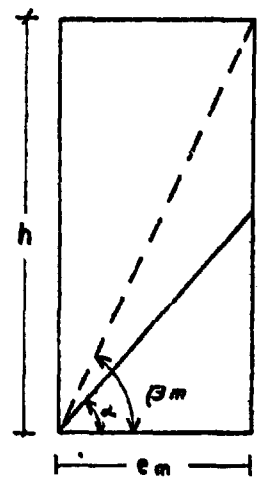
$$\operatorname{sen} (\theta/2) = \sqrt{\frac{2m}{n} - \frac{m^2}{n^2}} \quad (6)$$

Substituindo-se a relação (6) em (3) tem-se, finalmente,

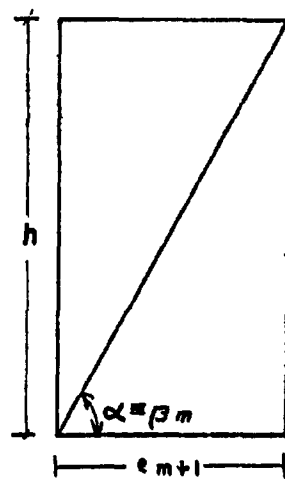
$$e_m = 2R \sqrt{\frac{2m}{n} - \frac{m^2}{n^2}} \quad (7)$$

É fácil de ver que, para o paralelogramo central, onde $m = n$, $e_m = 2R$, ou seja, igual ao diâmetro da base do cilindro.

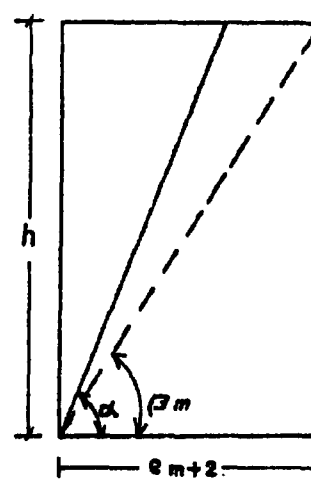
Vamos agora considerar um feixe atravessando o cilindro com inclinação tal que esse feixe forme um ângulo α com os lados e_m dos paralelogramos definidos. Três casos distintos resultam da comparação do ângulo α com o ângulo β_m , os quais são mostrados na figura III, ocorrendo em paralelogramos consecutivos m , $m + 1$ e $m + 2$, somente para fins de ilustração. É importante notar que os três casos podem, ou não, ocorrer si multaneamente. O caso b só ocorre acidentalmente, em um único paralelogramo, se ele for o central, ou então em dois quaisquer, posicionados simetricamente, com relação ao paralelogramo central, nas duas metades em que foi dividido o cilindro. Na realidade, deve-se considerar seis possibilidades de ocorrência: a; c; a e b; c e b; a e c; a, b e c.



CASO a: $\alpha < \beta_m$



CASO b: $\alpha = \beta_m$



CASO c: $\alpha > \beta_m$

FIGURA III

Conforme pode ser visto na figura III, β_m é variável, dependendo o seu valor da ordem m do paralelogramo considerado. Assim, como é o caso de e_m , o ângulo β_m deve ser conhecido para se poder calcular os comprimentos dos raios que atravessam um determinado paralelogramo.

2. CÁLCULO DO ÂNGULO β_m :

Considerando um paralelogramo de ordem m qualquer, tem-se, de acordo com a figura I,

$$\cos \beta_m = \frac{e_m}{d} \quad (8)$$

Por outro lado,

$$d^2 = h^2 + e_m^2 \quad (9)$$

Substituindo-se (9) em (8), resulta que:

$$\beta_m = \arccos \left(\frac{e_m}{\sqrt{h^2 + e_m^2}} \right) \quad (10)$$

Uma vez encontradas as expressões que permitem calcular e_m e β_m , vamos determinar, para cada um dos casos acima citados, separadamente, a expressão para a soma dos comprimentos dos raios atravessando um paralelogramo. Calculando essas somas, para os $2n - 1$ paralelogramos, torna-se possível obter o comprimento médio do feixe de inclinação α .

3. CÁLCULO DAS SOMAS DOS COMPRIMENTOS DOS RAIOS EM UM PARALELOGRAMO

Caso a:

Conforme indica a figura III, o caso a é definido por $\alpha < \beta_m$. Para o cálculo da soma dos comprimentos dos raios em um paralelogramo, vamos inicialmente definir três regiões, as quais estão indicadas na figura IV, e calcular a soma desses comprimentos em cada região. Deve-se notar que a região 1 é equivalente à região 3 e portanto, os comprimentos dos raios nessas duas regiões serão iguais.

Vamos definir o número n' de raios que atravessam a região 1, de forma que a distância entre dois raios consecutivos seja igual à distância x que separa os paralelogramos de ordem m (figura IV.a). Esta providência visa estabelecer uma mesma densidade de raios para todo o cristal. Sendo assim, o número n' de raios é definido por:

$$n' = \frac{H}{x} \quad (11)$$

onde H é calculado pela relação:

$$H = e_m \operatorname{sen} \alpha \quad (12)$$

Através da figura IV.a, verifica-se que para o i -ésimo raio que atravessa a região 1 do paralelogramos m , o comprimento $l_{i1,m}$ é dado por:

$$l_{i1,m} = a_1 + a_2$$

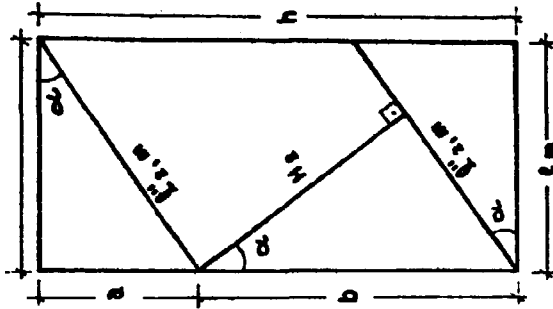


FIGURA IV.b

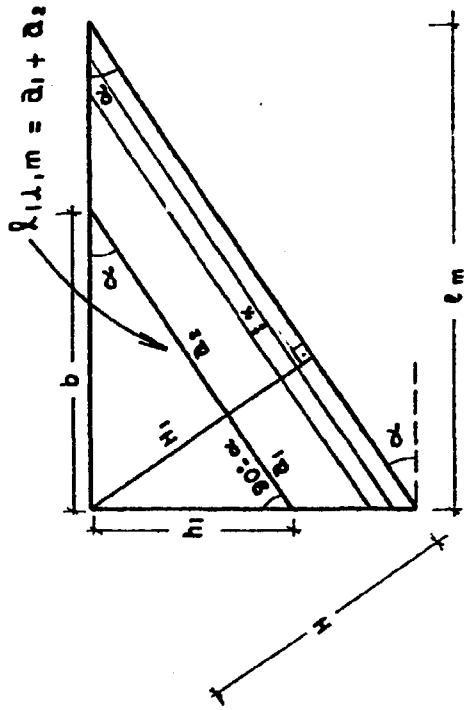


FIGURA IV.a

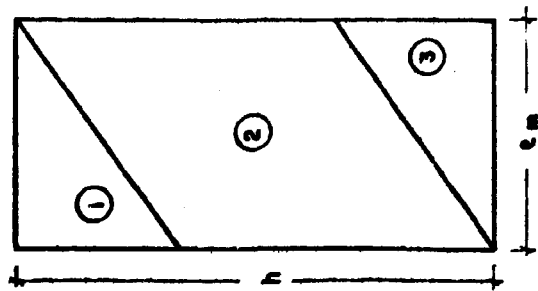


FIGURA IV

sendo $a_1 = h_1 \operatorname{sen} \alpha$ e $a_2 = b \operatorname{coss} \alpha$, $t_{11,m}$ pode ser escrito como:

$$t_{11,m} = h_1 \operatorname{sen} \alpha + b \operatorname{coss} \alpha \quad (13)$$

Ainda na figura IV.a, levando-se em conta o triângulo de lados h_1 , H_1 e a_1 , tem-se que:

$$h_1^2 = H_1^2 + a_1^2 = H_1^2 + h_1^2 \operatorname{sen}^2 \alpha$$

de onde resulta

$$h_1 = \frac{H_1}{\operatorname{coss} \alpha} \quad (14)$$

Da mesma forma, para o triângulo retângulo de lados b , H_1 e a_2 , tem-se que:

$$b = \frac{H_1}{\operatorname{sen} \alpha} \quad (15)$$

Quanto à distância H_1 , esta é dada por:

$$H_1 = H \left(1 - \frac{1}{n'} \right) \quad (16)$$

Dessa forma, substituindo-se as relações (12), (14), (15) e (16) em (13), verifica-se que o comprimento de um raio i que atravessa a região 1 (ou a região 3) de um paralelogramo m , é dado por:

$$t_{11,m} = t_{13,m} = \frac{e_m}{\operatorname{coss} \alpha} \left(1 - \frac{1}{n'} \right) \quad (17)$$

Portanto, a soma dos comprimentos dos raios em toda a região 1 (ou região 3), será:

$$l_{1,m} = l_{3,m} = \sum_{i=1}^{n'} l_{i1,m} \quad (18)$$

Na região 2, todos os raios possuem o mesmo comprimento e portanto, conforme mostra a figura IV.b, o comprimento de qualquer raio pertencente a esta região, será dado por:

$$l''_{2,m} = \frac{e_m}{\cos \alpha} \quad (19)$$

Da mesma forma que na região 1, vamos definir o número n'' de raios que atravessam a região 2, de forma que:

$$n'' = \frac{H_2}{x} \quad (20)$$

Ainda na figura IV.b, verifica-se que:

$$b = h - a \quad (21)$$

onde

$$a = l''_{2,m} \operatorname{sena} \quad (22)$$

Assim, substituindo-se as relações (19) e (22) em (21), tem-se que:

$$b = h - \frac{e_m}{\cos \alpha} \operatorname{sena} \quad (23)$$

Por outro lado, da mesma figura verifica-se que:

$$H_2 = b \cdot \cos \alpha \quad (24)$$

Substituindo-se a relação (23) em (24), chega-se a:

$$H_2 = H \cos \alpha - e_m \operatorname{sena} \quad (25)$$

Portanto, a soma dos comprimentos dos n'' raios na região 2, será:

$$l_{2,m} = n'' \cdot l''_{2,m} \quad (26)$$

onde n'' , H_2 e $l''_{2,m}$ são respectivamente, dados pelas relações (20), (25) e (19).

Caso b:

Conforme está indicado na figura III, o caso b é definido por $\alpha \equiv \beta_m$. Como no caso anterior, pode-se também definir três regiões, conforme mostrado na figura V, somente que a região 2 reduz-se a apenas um raio.

Comparando as figura IV.b e V, pode-se notar que as regiões 1 e 3, nessas figuras, diferem apenas por ter o lado a da figura IV.b, particularizado para h , na figura V. Entretanto, a relação (17), que dá o comprimento do raio que atravessa essas regiões, no caso a, só depende de e_m e do ângulo α . Sendo assim, é possível utilizar a relação (18) para o cálculo da soma dos comprimentos dos raios, nas regiões 1 e 3 do caso b. No que se refere à região 2, como esta fica reduzida a um raio apenas (figura V), o comprimento desse raio é igual ao comprimento da diagonal do paralelogramo, ou seja,

$$l_{2,m} = \frac{e_m}{\cos \alpha} = \frac{h}{\sin \alpha} = \sqrt{h^2 + e_m^2} \quad (27)$$

Caso c:

Como pode ser visto na figura III, o caso c é

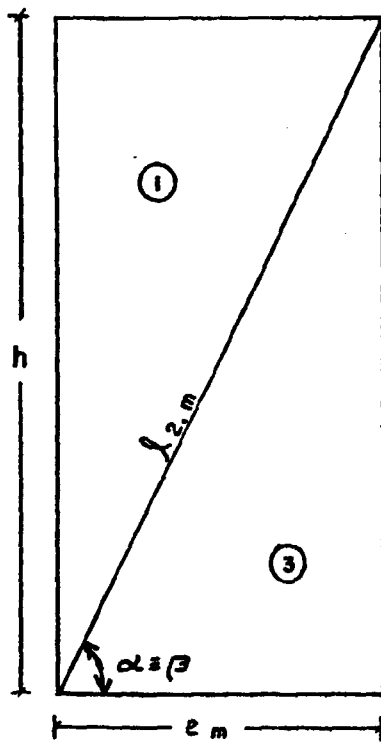


FIGURA V

definido por $\alpha > \beta_m$. Para o cálculo da soma dos comprimentos dos raios em um paralelogramo, vamos, da mesma forma que nos casos anteriores, dividi-lo em três regiões (figura VI) e definir o número de raios que atravessam cada uma das regiões, visando sempre estabelecer uma mesma densidade de raios para todo o cristal. Desta forma, o número de raios que atravessam a região 1 (equivalente à região 3) será dado pela relação (11), onde H, neste caso, de acordo com a figura VI.a, é dado por:

$$H = h \cos \alpha \quad (28)$$

Comparando-se as figuras VI.a e IV.a, verifica-se facilmente que $l_{11,m}$, h_1 , b e H_1 são dados pelas relações (13), (14), (15) e (16), respectivamente, encontrados para o caso a. Desta forma, substituindo-se as relações (14), (15), (16) e (28) em (13), verifica-se que, neste caso, o comprimento do i-ésimo raio, que atravessa tanto a região 1 como a região 3, será dado por:

$$l_{11,m} = l_{31,m} = \frac{h}{\text{sena}} \left(1 - \frac{i}{n'} \right) \quad (29)$$

Assim, a soma dos n' raios em toda a região 1 (ou região 3) será dado pela relação (18), onde os $l_{11,m}$ são, neste caso, dados pela relação (29).

No que se refere à região 2, assim como no caso a, neste também todos os raios possuem o mesmo comprimento. De acordo com a figura VI.b, o comprimento de qualquer raio pertencente a essa região, é dado por:

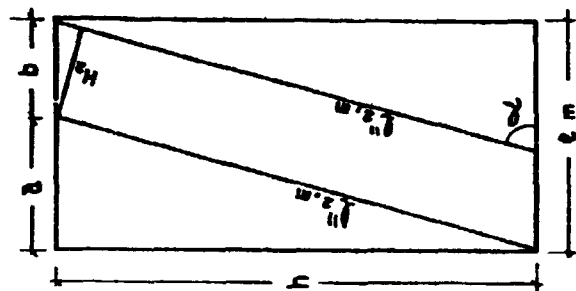


FIGURA VI.b

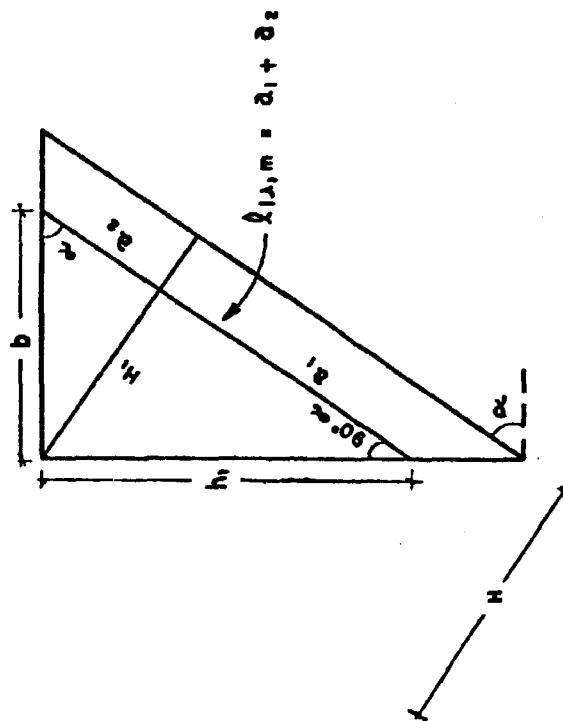


FIGURA VI.a

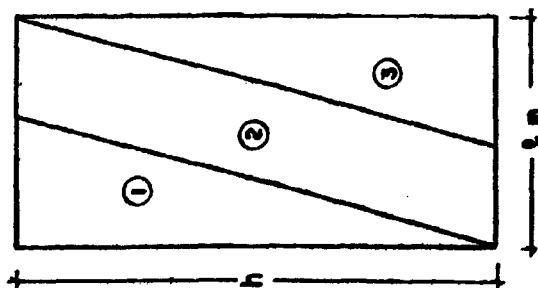


FIGURA VI

$$l''_{2,m} = \frac{h}{\text{sena}} \quad (30)$$

Por meio da figura VI.b, verifica-se que:

$$b = e_m - a \quad (31)$$

onde

$$a = l''_{2,m} \text{ cosa} \quad (32)$$

Substituindo-se as relações (30) e (32) em (31), tem-se que:

$$b = e_m - \frac{h}{\text{sena}} \text{ cosa} \quad (33)$$

O número de raios que atravessam essa região será dado pela relação (20), onde, neste caso, H_2 é dado por:

$$H_2 = b \text{ sena} \quad (34)$$

Substituindo-se a relação (33) em (34), tem-se:

$$H_2 = e_m \text{ sena} - h \text{ cosa} \quad (35)$$

Portanto, a soma dos comprimentos dos n'' raios pertencentes à região 2 será dada pela relação (26), onde n'' , H_2 e $l''_{2,m}$ são, respectivamente, dados pelas relações (20), (35) e (30).

4. CÁLCULO DA SOMA DOS COMPRIMENTOS DOS RAIOS EM UM PARALELOGRAMO QUALQUER

Para um paralelogramo de ordem m qualquer, a so

ma dos comprimentos dos raios pertencentes a esse paralelogramo será dada por:

$$l_m = 2l_{1,m} + l_{2,m} \quad (36)$$

e o número total de raios por:

$$n_{\pi} = 2n' + n'' \quad (37)$$

onde $l_{1,m}$, $l_{2,m}$, n' e n'' dependem do caso em que o paralelogramo considerado se inclui: a, b ou c.

Uma vez calculada a soma dos comprimentos dos raios de um paralelogramo de ordem m , assim como o número de raios pertencentes a esse paralelogramo, pode-se partir para o cálculo do comprimento médio de um determinado feixe em todo o cristal.

5. CÁLCULO DO COMPRIMENTO MÉDIO DE UM FEIXE NO CRISTAL

A soma dos comprimentos dos raios em todo o cristal é dada por:

$$l = l_n + 2 \sum_{m=1}^{n-1} l_m \quad (38)$$

onde n é o número de paralelogramos na metade do cristal, l_m , conforme já definido, é a soma dos comprimentos dos raios em um paralelogramo de ordem m , dada pela relação (36) e l_n é a soma dos comprimentos dos raios no paralelogramo central do cilindro.

O número total de raios em todo o cilindro será:

$$N = n_n + 2 \sum_{m=1}^{n-1} n_m \quad (39)$$

onde n_m é o número de raios em um paralelogramo de ordem m , da do pela relação (37), e n_n é o número de raios no paralelogramo central.

Finalmente, o comprimento médio de um feixe no cristal corresponde à média dos comprimentos dos raios que formam esse feixe, em todo o cristal, ou seja,

$$\bar{l} = \frac{l}{N} \quad (40)$$

onde l e N são, respectivamente, dados pelas relações (38) e (39).

Para o cálculo do comprimento médio de um determinado feixe, é necessário, portanto, identificar o caso a , b ou c em que se situa cada um dos paralelogramos definidos no processo de divisão do cristal, a fim de se utilizar as fórmulas adequadas a cada caso.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ARNOLD, H. Z. Kristallogr., 117, 5467, 1962 apud WRIGHT, A.F. & LEHMANN, M.S. The structure of quartz at 25 and 590°C determined by neutron diffraction. J. Solid State Chem., 36: 371-80, 1981.
2. BACON, G.E. & LOWDE, R.D. Secondary extinction and neutron crystallography. Acta Crystallogr., 1: 303-14, 1948.
3. BACON, G.E. Neutron diffraction. 3ed. Oxford, Clarendon, 1975.
4. BECKER, P. & COPPENS, P. Extinction within the limit of validity of the darwin transfer equations. 1. General formalism for primary and secondary extinction and their application to spherical crystals. Acta Crystallogr., A30: 129-47, 1974.
5. BREWSTER Trans. Roy. Soc. Edinburgh, 9: 139, 1823 apud DANA, J.D. & DANA, E.S. The system of mineralogy, v.3: silica minerals. 7ed. New York, Wiley, 1962.
6. BRILL, R.; HERMANN, C.; PETERS, C. Ann. Physik, 41: 233, 1942 apud SMITH, G.S. & ALEXANDER, L.E. Refinement of the atomic parameters of α -quartz. Acta Crystallogr., 16: 462-71, 1963.
7. BRILL, R.; HERMANN, C.; PETERS, C. Naturwiss., 27: 676, 1939 apud SMITH, G.S. & ALEXANDER, L.E. Refinement of the atomic parameters of α -quartz. Acta Crystallogr., 16: 462-71, 1963.

8. CARDOSO, L.P. Difração múltipla de raios-x no estudo de impurezas em cristais. Campinas, 1983. (Tese de Doutorado, Instituto de Física, UNICAMP).
9. CATICHA-ELLIS, S. Simultaneous reflections and the mosaic spread in a crystal plate. Acta Crystallogr., A25: 666-73, 1969.
10. CATTI, M. & FERRARIS, G. Twinning by merohedry and x-ray crystal structure. Acta Crystallogr., A32: 163-5, 1976.
11. COLE, C.; CHAMBERS, F.W.; DUNN, H.M. Simultaneous diffraction: indexing umweganregung peaks in simple cases. Acta Crystallogr., 15: 138-44, 1962.
12. CRUICKSHANK, D.W.J. Anisotropic parameters. Acta Crystallogr., 19: 153, 1965.
13. DANA, J.D. & DANA, E.S. The system of mineralogy, v.3 : silica minerals. 7ed. New York, Wiley, 1962.
14. DONNAY, J.D.H. & LE PAGE, Y. Acta Crystallogr., A34: 584, 1978 apud LAGER, G.A.; JORGENSEN, J.D.; ROTELLA, F.J. Crystal structure and thermal expansion of α -quartz SiO_2 at low temperatures. J. Appl. Phys., 53: 6751-6, 1982.
15. FRONDEL, C. Secondary Dauphiné twinning in quartz. Am. Mineral., 30: 447-68, 1945.
16. HAN, F. & CHANG, S. A novel method for indexing multiple diffraction peaks. J. Appl. Crystallogr., 15: 570-1, 1982.

17. HAÜY Traité de minéralogie, Paris, 1801 apud DANA, J. D. & DANA, E.S. The system of mineralogy, v.3 : silica minerals. 7ed. New York, Wiley, 1962.
18. HERSCHEL Trans. Cambridge Phil. Soc., 1: 43, 1821 apud DANA, J.D. & DANA, E.S. The system of mineralogy, v.3: silica minerals. 7ed. New York, Wiley, 1962.
19. IMAKUMA, K. Difração múltipla de raios-x em monocristais de "LiF" irradiados. São Paulo, 1972. (Tese de Douto ramento, Instituto de Física, USP).
20. INTERNATIONAL UNION OF CRYSTALLOGRAPHY. International tables for x-ray crystallography. Birmingham, Kynoch, 1967. v.1,2.
21. LAGER, G.A.; JORGENSEN, J.D.; ROTELLA, F.J. Crystal structure and thermal expansion of α -quartz SiO_2 at low temperatures. J. Appl. Phys., 53: 6751-756, 1982.
22. LE PAGE, Y. & DONNAY, G. Refinement of the crystal structure of low-quartz. Acta Crystallogr., B32: 2456-9, 1976.
23. LE PAGE, Y. & GABE, E.J. Inhomogeneous mosaicity in extinction correction. J. Appl. Crystallogr., 11: 254-56, 1978.
24. LE PAGE, Y.; CALVERT, L.D.; GABE, E.J. Parameter variation in low-quartz between 94 and 298K. J. Phys. Chem. Solids, 41: 721-5, 1980.

25. LEYDOLT (1855); LIEBISCH: Phys. Krist., Leipzig, 1896; Heide: Zs. Kr., 66, 239 (1927); Lewis: Treatise on Cryst., Cambridge, 1899; Ivanov and Shafranovsky: Mem. Soc. Russe Min., 67, 435 (1938) apud DANA, J.A. & DANA, E.S. The system of mineralogy, v.3: silica minerals. 7ed. New York, Wiley, 1962.
26. MOON, R.M. & SHULL, C.G. The effects of simultaneous reflections of single-crystal neutron diffraction intensities. Acta Crystallogr., 17: 805-12, 1964.
27. PARENTE, C.B.R. Difração múltipla de nêutrons em um cristal de alumínio. São Paulo, 1972. (Tese de Doutoramento, Instituto de Física, USP).
28. PARENTE, C.B.R. & CATICHA-ELLIS, S. Multiple scattering of x-rays and neutrons. 1. A recurrence formula for the Taylor series expansion in the calculation of intensities. Japan J. Appl. Phys., 13: 1501-5, 1974.
29. PARENTE, C.B.R. & CATICHA-ELLIS, S. Multiple scattering of x-rays and neutrons. 2. Neutron multiple scattering by an aluminum single crystal. Japan J. Appl. Phys., 13: 1506-13, 1974.
30. RENNINGER, M. Umweganregung eine bisher unbeachtete wechselwirkungserscheinung bei raumgriherinterferenzen. Z. Phys., 106: 141-76, 1937.
31. ROSE, G. Abh. Ak. Wiss. Berlin, 217, 1846 apud DANA, J. D. & DANA, E.S. The system of mineralogy, v.3: silica minerals. 7ed. New York, Wiley, 1962.

32. SMITH, G.S. & ALEXANDER, L. Refinement of the atomic parameters of α -quartz. Acta Crystallogr., 16: 462-71, 1963.
33. TAYLOR, T.I. & HAVENS JR., W.W. Neutron spectroscopy and neutron interactions in chemical analysis, v.3: physical methods in chemical analysis. New York, Academic, 1956.
34. THOMAS, L.A. & WOOSTER, W.A. Piezocrescence. The growth of Dauphiné twinning in quartz under stress. Proc. Royal Soc. London, A208: 43-62, 1951 apud YOUNG, R.A. Mechanism of the phase transition in quartz. Washington, D.C. Air Force Office of Scientific Research, 1962. (AFOSR-2569). (Final report).
35. THORNLEY, F.R. & NELMES, R.J. Highly anisotropic extinction. Acta Crystallogr., A30: 748-57, 1974.
36. TSINZERLING, E.V. Artificial stabilization of the quartz lattice. Doklay Akad. Nauk. SSSR, 95: 529-30, 1954 apud YOUNG, R. Mechanism of the phase transition in quartz. Washington, D.C., Air Force Office of Scientific Research, 1962. (AFOSR-2569). (Final Report).
37. VAN TENDERLOO, G.; VAN LANDUYT, J.; AMELINCKX, S. The $\alpha \rightarrow \beta$ phase transition in quartz and AlPO_4 , as studied by electron microscopy and diffraction. Phys. Status Solidi, A33: 723-35, 1976.
38. WAGNER, E. Phys. Zs., 21: 632, 1920 apud RENNINGER, M. Umweganregung, eine bisher unbeachtete wechselwirkungserscheinung bei raumgitterinterferenzen. Z. Phys., 106: 141-76, 1937.

39. WEBER Schweiz. Min. Pet. Mitt., 3: 113, 1923 apud DANA, J.D. & DANA, E.S. The system of mineralogy, v.3: silica minerals. 7ed. New York, Wiley, 1962.
40. WEI, P. Z. Kristallogr., 92: 355, 1935 apud SMITH, G.S. & ALEXANDER, L.E. Refinement of the atomic parameters of α -quartz. Acta Crystallogr., 16: 462-71, 1963.
41. WEISS Mitt. Ges. Naturforsch. Freunde Mag. Berlin, 7: 163, 1816 apud DANA, J.D. & DANA, E.S. The system of mineralogy, v.3: silica minerals. 7ed. New York, 1962.
42. WRIGHT, A.F. & LEHMANN, M.S. The structure of quartz at 25 and 590°C determined by neutron diffraction. J. Solid State Chem., 36: 371-80, 1981.
43. WYCKOFF, R.W.G. Crystal structures. 2ed. New York, Wiley, 1965. v.1.
44. YOUNG, R.A. Mechanism of the phase transition in quartz. Washington, D.C. Air Force Office of Scientific Research, 1962. (AFOSR-2569). (Final Report).
45. YOUNG, R.A. & POST, B. Electron density and thermal effects in alpha quartz. Acta Crystallogr., 15: 337-46, 1962.
46. ZACHARIASEN, W.H. Theory of x-ray diffraction in crystals. New York, Dover, 1945.
47. ZACHARIASEN, W.H. & PLETTINGER, H.A. Extinction in quartz. Acta Crystallogr., 18: 710-14, 1965.