



AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE
DE SÃO PAULO

**CRISTAIS NATURAIS COMO MONOCROMADORES,
ANALISADORES E FILTROS DE ORDENS SUPERIORES
EM DIFRAÇÃO E ESPECTROMETRIA DE NÊUTRONS**

ROBERTO STASIULEVICIUS

Tese apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Doutor em Ciências na Área de
Reatores Nucleares de Potência e
Tecnologia do Combustível Nuclear.

Orientador:
Dr. Cláudio Rodrigues

**São Paulo
1997**

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia Associada à Universidade de São Paulo

**CRISTAIS NATURAIS COMO MONOCROMADORES,
ANALISADORES E FILTROS DE ORDENS SUPERIORES EM
DIFRAÇÃO E ESPECTROMETRIA DE NÊUTRONS**

ROBERTO STASIULEVICIUS



Tese apresentada como parte dos requisitos para obtenção do Grau de Doutor em Ciências na Área de Reatores Nucleares de Potência e Tecnologia do Combustível Nuclear.

Orientador : DR. CLÁUDIO RODRIGUES

São Paulo
1997

A
minha esposa Irene e filhos
Rogério e Ronaldo (em memória).

"O brave new world.

That has such people

in't."

W. Shakespeare
The Tempest,
Act. V, Sc.1, Line 183

Este trabalho foi desenvolvido com os apoios dos Institutos de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN) e de Engenharia Nuclear (IEN), e também do Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear (CDTN), órgãos da Comissão Nacional de Energia Nuclear (CNEN), da Secretaria de Assuntos Estratégicos da Presidência da República (SAE), do Governo do Brasil. Foi muito importante a colaboração da chefia da Assessoria Técnica (SA) do CDTN, em nome do Fís. Luiz Carlos Duarte Ladeira.

AGRADECIMENTOS

A publicação deste trabalho é fruto da colaboração de várias pessoas. Eu não poderia deixar de agradecer o apoio de todos os que diretamente ou indiretamente contribuíram nos esforços dedicados para sua concretização. Embora com o risco de esquecer alguém, seria imperdoável de minha parte não agradecer àquelas pessoas que se dedicaram para fazer deste um documento de real interesse para a área da física de nêutrons e aplicações afins.

Agradeço em particular ao meu orientador Dr. Cláudio Rodrigues, pelas inúmeras sugestões, orientações e empenho dedicado para valorização deste trabalho, sem as quais o mesmo não seria concluído, além das facilidades oferecidas para usos das instalações do IPEN.

Às equipes de operações dos reatores IEA-R1, IEN-R1 e IPR-R1, venho expressar minha gratidão pelo apoio incansável dedicado a este Pesquisador, durante as longas jornadas de medidas com os instrumentos de difração de nêutrons e irradiações das amostras de cristais naturais.

Ao Dr. Carlos Benedicto Ramos Parente e Dra. Vera Lúcia Mazzocchi, responsáveis pelos experimentos com o difratômetro de nêutrons do IPEN, cujas facilidades oferecidas, informações prestadas e após várias discussões técnicas permitiram o término deste trabalho. No IEN venho agradecer ao antigo aluno e colega Dr. Dante Luiz Voi, pela participação e empenho em tornar este trabalho uma realidade.

Não poderia deixar de mencionar os nomes do Prof. Marcello Damy de Souza Santos e do colega Dr. Roberto Fulfaro, com os quais tive a honra iniciar minha atividade no campo científico, ainda na fase pioneira do antigo Instituto de Energia Atômica (IEA).

Aos doutores Mário L.S.C. Chaves e Joachim Karfunkel, do Museu de História Natural, da Universidade Federal de Minas Gerais, venho agradecer o suprimento de cristais naturais utilizados na maioria dos experimentos e também pelas efetivas discussões realizadas.

Aos colegas do Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear, os quais auxiliaram nas diversas fases de execução deste trabalho, cada um em sua especialidade técnica, conforme a seguinte ordem alfabética: Ana Paula G. Almeida (estagiária FAPEMIG); Arivaldo M. do Sacramento; Cláudia de V.S. Sabino; Cléber L. de Oliveira; Clécio Campi Murta; Fausto Carvalho Pinto; Fausto Maretti Júnior; Geraldo F. Kastner; Humberto T. Salas; Jorge H. Gerken Sobrinho; Márcio P. Fernandes; Milton Batista Franco; Otaviano F. Neves; Paulo F. Oliveira; Roberto L.L. Murta; Rubens Martins Moreira; Valter Alves Amorim ;Walter de Brito.

Agradeço também a todos os colegas e amigos que tiveram alguma participação na realização deste trabalho e que por lapso deste Autor não foram citados.

O Autor.

CRISTAIS NATURAIS COMO MONOCROMADORES, ANALISADORES E FILTROS DE ORDENS SUPERIORES EM DIFRAÇÃO E ESPECTROMETRIA DE NÊUTRONS

ROBERTO STASIULEVICIUS

RESUMO

As propriedades do nêutron têm sido largamente usadas em ciência e tecnologia nuclear, especialmente com monocromadores e filtros, nas aplicações das técnicas de difração seletiva em cristais. O principal objetivo deste trabalho é o de estudar o comportamento dos cristais naturais como monocromadores, analisadores e filtros de nêutrons. Iniciando com 350 espécies naturais relacionados na literatura especializada foram selecionados 26 tipos cristalinos, classificados em dois agrupamentos, principal (16 cristais) e outro secundário com algum potencial para ser utilizado em difração de nêutrons.

Com implementações de critérios, metodologias e técnicas especiais, foram possíveis comparações dos resultados teóricos e os experimentais obtidos nos próprios instrumentos de difração de nêutrons, isto é, dois espectrômetros de cristal e difratômetro de nêutrons, instalados anexos aos canais de experimentos dos reatores nucleares de pesquisas IEN-R1 e IEA-R1.

Aos modelos teóricos disponíveis foram incorporadas algumas benfeitorias descritas neste trabalho e que permitiram desenvolver o código REFLEXO, para cálculo da refletividade integrada de qualquer monocristal e respectiva família de planos em difração com nêutrons. A vantagem mostrada pelo uso dos cristais naturais, refere-se à possibilidade de expandir o intervalo atual das distâncias interplanares disponíveis dos cristais convencionais-artificiais, limitadas em 3,35 Å para 10 Å, cobrindo assim um amplo intervalo de energias, compreendido entre as regiões, desde a epitérmica até a subtérmica dos nêutrons.

O terceiro laboratório, do reator nuclear IPR-R1 foi usado para irradiação das amostras de cristais naturais, e aplicações dos métodos de ativação neutrônica auxiliado pela técnica do k sub-zero (k_0) e espectrometria gama, e também de outros métodos analíticos. O conhecimento preciso das impurezas contidas nas amostras naturais permite escolha do cristal, de modo a ajustar o compromisso entre a intensidade difratada e a resolução experimental do instrumento.

A principal limitação da operação dos instrumentos de difração é a contaminação de ordens superiores, produzida por nêutrons emergentes dos canais de experimentos dos reatores nucleares térmicos, limitando as medidas diretas até 1,35 Å.

CRISTAIS NATURAIS COMO MONOCROMADORES, ANALISADORES E FILTROS DE ORDENS SUPERIORES EM DIFRAÇÃO E ESPECTROMETRIA DE NÊUTRONS

ROBERTO STASIULEVICIUS

RESUMO

As propriedades do nêutron têm sido largamente usadas em ciência e tecnologia nuclear, especialmente com monocromadores e filtros, nas aplicações das técnicas de difração seletiva em cristais. O principal objetivo deste trabalho é o de estudar o comportamento dos cristais naturais como monocromadores, analisadores e filtros de nêutrons. Iniciando com 350 espécies naturais relacionados na literatura especializada foram selecionados 26 tipos cristalinos, classificados em dois agrupamentos, principal (16 cristais) e outro secundário com algum potencial para ser utilizado em difração de nêutrons.

Com implementações de critérios, metodologias e técnicas especiais, foram possíveis comparações dos resultados teóricos e os experimentais obtidos nos próprios instrumentos de difração de nêutrons, isto é, dois espectrômetros de cristal e difratômetro de nêutrons, instalados anexos aos canais de experimentos dos reatores nucleares de pesquisas IEN-R1 e IEA-R1.

Aos modelos teóricos disponíveis foram incorporadas algumas benfeitorias descritas neste trabalho e que permitiram desenvolver o código REFLEXO, para cálculo da refletividade integrada de qualquer monocristal e respectiva família de planos em difração com nêutrons. A vantagem mostrada pelo uso dos cristais naturais, refere-se à possibilidade de expandir o intervalo atual das distâncias interplanares disponíveis dos cristais convencionais-artificiais, limitadas em 3,35 Å para 10 Å, cobrindo assim um amplo intervalo de energias, compreendido entre as regiões, desde a epitérmica até a subtérmica dos nêutrons.

O terceiro laboratório, do reator nuclear IPR-R1 foi usado para irradiação das amostras de cristais naturais, e aplicações dos métodos de ativação neutrônica auxiliado pela técnica do k sub-zero (k_0) e espectrometria gama, e também de outros métodos analíticos. O conhecimento preciso das impurezas contidas nas amostras naturais permite escolha do cristal, de modo a ajustar o compromisso entre a intensidade difratada e a resolução experimental do instrumento.

A principal limitação da operação dos instrumentos de difração é a contaminação de ordens superiores, produzida por nêutrons emergentes dos canais de experimentos dos reatores nucleares térmicos, limitando as medidas diretas até 1,35 Å.

Como objetivo secundário deste trabalho, está apresentado e estabelecido um critério para seleção de filtros monocristalinos, cujos resultados teóricos foram confrontados com medidas de seções de choque totais dos filtros selecionados na região dos nêutrons térmicos, obtidas com o espectrômetro de cristal. Com base em medidas da seção de choque total de material padrão Au foi possível demonstrar o desempenho e a eficiência do uso da técnica de acoplamento, entre um cristal monocromador especial e filtro neutrônico, permitindo ampliar o intervalo de medidas diretas até o comprimento de onda de 3 Å.

A opção do emprego dos cristais naturais, com finalidade de expandir o intervalo operacional dos instrumentos de difração, está relacionada com o propósito de permitir usos dos feixes de nêutrons monocromáticos para os mais diversos fins e campos de aplicações, lembrando que o nêutron é considerado importante partícula de prova, às vezes único meio disponível, nas investigações sobre a matéria condensada.

NATURAL CRYSTALS USED AS MONOCHROMATORS, ANALYSERS AND SUPERIOR ORDER FILTERS IN NEUTRON DIFFRACTION AND SPECTROMETRY

ROBERTO STASIULEVICIUS

ABSTRACT

The ondulatory property of neutron have been largely used in nuclear science and technology specially for monochromators and filters within the application of selective diffraction techniques in crystals. The main purpose of this work is to study the behaviour of natural crystals as gratings for neutron monochromators, analyzers and filters. From the 350 naturally available specimens, 26 types of crystals have been selected and classified into two groups, one principal with priority (16 crystals) and other secondary with merits, regarding the adequacy of use as neutron diffractors. Applying special criteria, methods and techniques, have been stabilized and the theoretically available values compared with the experimental results, obtained with appropriate crystal spectrometers and neutron diffractometer, in operations at the IEN-R1 and IEA-R1 nuclear research reactors.

The theoreticals models presently available, have been improved using the recently developed computer code REFLEXO, for calculation of monocrystal integrated reflectivity. The great advantage of the use of natural crystals lies in the possibility of expanding the interplanar distances available in the artificials crystals from 3,35 Å to 10 Å, covering the neutron energy interval from the subthermal to the epithermal regions.

One third laboratory, of the IPR-R1 research nuclear reactor has been used for irradiating natural crystal samples making use of neutron activation method and sub-zero (k_0) technique with gamma spectrometry, and other analyticals conventionals methods. Acurate knowledge of the impurity content in each specimen is necessary when using natural crystals. This will help so identify adequate grating quality for good fit of the experimental arrangement and optimize diffraction intensity and the instrumental resolution.

The main limitation of the neutron spectrometers operating with diffraction is due to the superior order contamination caused by neutrons emerging from the irradiation channel of nuclear thermal reactor, wich limit direct measurements up to 1,36 Å.

As secondary purpose, this work is also dealing with the establishment criteria for selecting single crystals filters, whose theoretical results have been corroborated by measurements of total neutron cross sections with crystal spectrometer, of selected natural monocrystals filters in the thermal region. Based on direct measurements of standard total neutron cross sections performed with crystal spectrometer up to 3 Å, it has been shown that the technique of coupling special monochromator with natural filter is reliable.

The option of using natural crystals for expanding the operational range of the crystal spectrometers and diffractometers is related to the purpose of getting monochromatic neutron source for the application in several fields, as the neutron have become one of the most powerful microscopic probes or unique in condensed matter investigations and others areas.

ÍNDICE

Página

LISTAS DE FIGURAS , QUADRO, TABELAS E SÍMBOLOS.

1.	INTRODUÇÃO	1
2.	CONSIDERAÇÕES TEÓRICAS	12
2.1	Apresentação	12
2.2	Princípio de Operação da Difração de Nêutrons	13
2.3	Cristais Monocromadores	15
2.3.1	Cristal Perfeito ou Ideal	15
2.3.2	Cristal Idealmente Imperfeito	16
2.3.3	Estruturas Cristalinas	18
2.4	Fator de Estrutura Cristalina	20
2.5	Fator de Temperatura	21
2.6	Coefficiente Linear de Absorção Efetivo	23
2.7	Espalhamento Magnético	26
2.8	Refletividade dos Cristais Mosaicos	28
2.8.1	Formulações Clássicas	28
2.8.2	Potências dos Feixes Incidente e Difrato	30
2.8.3	Refletividade Integrada	32
2.9	Contaminação de Ordens Superiores	36
2.10	Filtros Monocristalinos	37
2.11	Reflexões Parasitas	38
3.	MÉTODOS EXPERIMENTAIS	39
3.1	Introdução	39

ÍNDICE

Página

LISTAS DE FIGURAS , QUADRO, TABELAS E SÍMBOLOS.

1.	INTRODUÇÃO	1
2.	CONSIDERAÇÕES TEÓRICAS	12
2.1	Apresentação	12
2.2	Princípio de Operação da Difração de Nêutrons	13
2.3	Cristais Monocromadores	15
2.3.1	Cristal Perfeito ou Ideal	15
2.3.2	Cristal Idealmente Imperfeito	16
2.3.3	Estruturas Cristalinas	18
2.4	Fator de Estrutura Cristalina	20
2.5	Fator de Temperatura	21
2.6	Coefficiente Linear de Absorção Efetivo	23
2.7	Espalhamento Magnético	26
2.8	Refletividade dos Cristais Mosaicos	28
2.8.1	Formulações Clássicas	28
2.8.2	Potências dos Feixes Incidente e Difractado	30
2.8.3	Refletividade Integrada	32
2.9	Contaminação de Ordens Superiores	36
2.10	Filtros Monocristalinos	37
2.11	Reflexões Parasitas	38
3.	MÉTODOS EXPERIMENTAIS	39
3.1	Introdução	39

	Página
3.2	Medição da Curva de Rocking 40
3.3	Método de Seleção de Monocromadores 41
3.4	Método da Transmissão 45
3.5	Medida da σ_T Contaminada 47
3.6	Eliminação das Reflexões Parasitas 50
3.6.1	Técnica para Eliminação das Reflexões Parasitas 50
3.7	Detectores de Nêutrons Térmicos 51
3.8	Métodos Para Caracterizações das Amostras 52
3.8.1	Técnica de Análise por Ativação Neutrônica com k sub-zero 52
4.	SELEÇÃO DE CRISTAIS MOSAICOS NATURAIS 58
4.1	Cristais Convencionais-Artificiais 58
4.2	Crítérios para Seleção dos Cristais Naturais 61
4.3	Considerações Quanto ao Processo de Seleção 65
4.4	Fórmula do Fator de Mérito 67
4.5	Metodologia para Cálculo de $\mathfrak{R}^0(\lambda)$ 69
4.6	Crítério para Eficiência do Filtro Monocristalino 71
5.	DESCRIÇÃO DOS EQUIPAMENTOS 73
5.1	Introdução 73
5.2	Reatores Nucleares de Pesquisa 73
5.3	Instrumentos de Difração de Nêutrons 77
5.4	Medidas Experimentais 85
5.4.1	Medidas de Espectros Emergentes dos Reatores 85
5.4.2	Medida da Curva de Rocking do Cristal 85
5.4.3	Alinhamento da Amostra no Difrátômetro de Nêutrons 86
5.4.4	Aplicação do Método de Transmissão 87
5.5	Exames das Amostras Naturais Investigadas 89

	Página
6.	CONSOLIDAÇÃO TEÓRICA 92
6.1	Considerações Gerais 92
6.2	Condições Ótimas para o Cristal Monocromador 93
6.3	Cristais Artificiais 95
6.4	Processos de Seleção de Cristais Naturais 98
6.5	Características dos Cristais Naturais Seleccionados 109
6.6	Substituições Atômicas Típicas nos Cristais Naturais 126
6.7	Cálculo de \mathcal{R}^0 127
6.8	Seleção de Filtros Monocristalinos 133
6.9	Algumas Reservas de Cristais Naturais no País 134
6.10	Acoplamento Cristal Especial & Filtro 137
7.	RESULTADOS EXPERIMENTAIS 141
7.1	Considerações Gerais 141
7.2	Distribuições Espectrais de Nêutrons 142
7.3	Aferição da Metodologia de Seleção de Cristais 147
7.4	Experimentos com Cristais Naturais 148
7.5	Desempenho dos Cristais Naturais 150
7.6	Filtros Cristalinos Naturais 172
7.7	Cristais Monocromadores Especiais 176
7.8	Acoplamento Cristal Especial e Filtro 177
7.9	Características Químicas dos Cristais Naturais 179
8.	CONCLUSÕES GERAIS 188

LISTA DE FIGURAS

	Página	
1.1	Comprovação do melhor desempenho do nêutron, com relação ao elétron e fóton, nas investigações sobre excitações da matéria condensada.	11
2.1	Representação da difração em cristal segundo a relação de Bragg.	13
2.2	Construção da esfera de Ewald no espaço recíproco para demonstração do feixe difratado, segundo a relação de Bragg.	14
2.3	Extinção primária, causando atenuação no feixe de nêutrons, em cristal perfeito ou bloco mosaico isolado.	16
2.4	Extinção secundária, causando atenuação por reflexão em dois blocos mosaicos com a mesma orientação.	17
2.5	Reflexão simétrica através de placa plana, onde o ângulo Δ representa a orientação média dos planos cristalinos.	30
3.1	Representação do feixe de nêutrons incidente não central e o correspondente refletido pelo bloco de mosaico representativo do cristal monocromador.	41
4.1	Diagrama apresentando a estratégia e conseqüências previstas no processo de seleção dos cristais naturais disponíveis, para as técnicas de difração e espectrometria de nêutrons.	64
5.1	Vista em corte do reator TRIGA Mark I IPR-R1.	76
5.2	Diagrama apresentando vista geral do espectrômetro de cristal - IPEN.	77
5.3	Vista superior do difratômetro de nêutrons - IPEN, mostrando suas partes principais.	80
5.4	Disposição esquemática das partes constituintes de um difratômetro de nêutrons.	81
5.5	Os movimentos circulares existentes no goniostato para o monocristal do difratômetro de nêutrons - IPEN.	83
5.6	Diagrama básico de detecção usado com o difratômetro de nêutrons - IPEN.	84

	Página	
6.1	Quadro consolidado para usos dos principais cristais naturais e artificiais, com suas principais famílias de planos de difração de nêutrons.	108
6.2	Representação esquemática das células unitária bimolecular e a de clivagem tetramolecular romboédrica da calcita.	111
6.3	Refletividade integrada do Ge(111), usado em reflexão simétrica, para valores $n=1, 3,4$ e 5, obtida com a aplicação do programa REFLETI I.	129
6.4	Refletividade integrada para a família de planos (111) do cristal de Al, usado por transmissão, obtido com aplicação do programa REFLETI II.	130
6.5	Resultados obtidos nas aplicações do programa REFLEXO e fórmulas de outros autores ^{[73][114]} , com uso do monocromador Al(111).	131
6.6	Refletividade integrada para a família de planos $(10\bar{1}1)$, do cristal de Calcita, segundo o programa REFLEXO.	132
6.7	Relação entre as intensidades de ordem superior e a total difratada pelo Ge(111), calculadas para $n=1,3,4$ e 5.	139
6.8	Resultado do cálculo da eficiência do filtro de quartzo em função da espessura.	140
7.1	Distribuição espectral dos nêutrons emergentes do canal de irradiação # 10 do reator IEA-R1.	144
7.2	Distribuição espectral dos nêutrons emergentes do canal de irradiação J-9 do reator Argonauta IEN-R1.	146
7.3	Curva de rocking obtida com o cristal natural calcita $(10\bar{1}1)$.	158
7.4	Curva de rocking obtida com o cristal natural berilo $(10\bar{1}0)$.	159
7.5	Curva de rocking obtida com o cristal natural hematita (0002).	160
7.6	Curva de rocking obtida com o cristal natural quartzo $(10\bar{1}0)$.	161
7.7	Curva de rocking obtida com o cristal natural magnetita (111).	162
7.8	Curva de rocking obtida com o cristal natural pirita (200).	163

	Página
7.9 Curva de rocking obtida com o cristal natural fluorita (111).	164
7.10 Curva de rocking obtida com o cristal natural halita (200).	165
7.11 Curva de rocking obtida com o cristal natural galena (200).	166
7.12 Curva de rocking obtida com o cristal natural gipso (020).	167
7.13 Curva de rocking obtida com o cristal natural moscovita (0002).	168
7.14 Curva de rocking obtida com o cristal natural lepidolita (0002).	169
7.15 Curva de rocking obtida com o cristal natural topázio (303).	170
7.16 Curva de rocking obtida com o cristal natural coríndon (0002).	171
7.17 Ajustes dos pontos experimentais medidos das σ_T para os filtros monocristalinos escolhidos.	175
7.18 Comparação das regiões operacionais dos cristais Ge- α (111) e Al- δ (111), sendo observado ganho funcional, do Ge(111) com uso do espectrômetro de cristal.	176
7.19 Resultados das medidas de seção de choque total para nêutrons do padrão Au, obtidas sobre a curva teórica (A), com uso da técnica de acoplamento cristal especial com filtro neutrônico.	178

QUADRO

7.1 Diagrama de barras contendo o resumo dos resultados obtidos com os cristais naturais e suas principais famílias de planos.	156
--	-----

LISTA DE TABELAS

	Página
5.1 Parâmetros relacionados às análises pela técnica de AN.	91
6.1 Relação dos principais cristais artificiais monoatômicos com suas melhores famílias de planos, respectivas características e parâmetros operacionais, usados em difração de nêutrons.	96-97
6.2 Resultados do processo de seleção dos 26 cristais naturais, candidatos às aplicações em difração de nêutrons.	99-100
6.3 Principais parâmetros para cálculos das potências de refletividade neutrônica dos 26 cristais selecionados.	102
6.4 Relação em ordem alfabética das possíveis opções de usos dos cristais naturais selecionados do grupo principal, junto com os resultados dos cálculos efetuados, segundo formulações usuais da literatura especializada, nas avaliações das potências das refletividades neutrônicas.	103
6.5 Relação dos cristais naturais prioritários e principais famílias de planos de difração, com seus parâmetros básicos envolvidos nos respectivos cálculos dos F_M .	105-106
6.6 Posições dos átomos e parâmetros da estrutura do cristal de barita.	109
6.7 Parâmetros cristalográficos da calcita para as células unitária e de exfoliação.	113
6.8. Posicionamento dos átomos e parâmetros do reticulado do cristal diopsídio.	115
6.9 Distribuição das posições dos átomos e parâmetros do reticulado cristalino do espodumênio.	116

	Página
6.10. Posicionamento dos átomos e parâmetros do cristal de gipso.	117
6.11. Posições dos átomos e parâmetros do cristal moscovita.	121
6.12. Posições dos átomos e parâmetros do cristal sodalita.	124
6.13. Posições dos átomos e parâmetros do cristal de topázio.	124
6.14. Posições dos átomos e parâmetros do cristal de turmalina.	125
6.15. Dados usados nas aplicações dos programas de computador REFLETI I, II e REFLEXO, para os cristais artificiais Ge (111) e Al (111) e o natural de Calcita ($10\bar{1}1$), com usos dos arranjos experimentais, dos espectrômetros de cristal instalados nos reatores IEA-R1 e IEN-R1.	128
6.16. Resultado do processo de seleção dos principais filtros neutrônicos naturais.	133
7.1. Resultados teóricos comparados com experimentais efetuados para os quatro cristais artificiais considerados padrões, com espectrômetro de cristal do IPEN.	147
7.2. Principais tipos de cristais naturais e suas melhores famílias de planos difrativos, com suas características e parâmetros básicos. Os valores calculados de F_M para cada tipo cristalino está comparado com os respectivos valores das intensidades máximas relativas, para $\lambda = 1,137 \text{ \AA}$.	149
7.3. Características principais de dez espécies do cristal calcita de diversas procedências com respectivos cálculos de F_M . Comparações com resultados dos experimentos de medidas de curvas de rocking, obtidas no difratômetro de nêutrons - IPEN.	151
7.4. Resultados das medidas de seções de choque totais para nêutrons, dos filtros cristalinos naturais selecionados, com uso do espectrômetro de cristal-IEN, e monocromador Calcita ($10\bar{1}1$).	173

	Página
7.5 Resultados dos ajustes efetuados pelo método da regressão linear, aplicados aos pontos experimentais das medidas de seções de choque totais para nêutrons, dos filtros cristalinos escolhidos.	173
7.6 Resultados das análises efetuadas com amostras de magnetita em ppm.	181
7.7 Limites de variações das análises mineralógico-petrográfico quantitativa, de frações granulométricas (100-400Mesh), de amostras de fluorita.	183

LISTA DE SÍMBOLOS (ORDEM ALFABÉTICA)

a	Aresta, constante ou abertura entre placas paralelas do colimador “Soller”.
a₀	Parâmetro cristalográfico.
a_n	Divergência angular do colimador 1 ou 2 (a ₁ ou a ₂).
A	Coefficiente angular da equação da reta.
A₀	Atividade no final da irradiação.
AN	Ativação neutrônica.
Å	Angstrom (10 ⁻⁸ cm).
b	Aresta ou amplitude de espalhamento para o nêutron.
b₀	Parâmetro cristalográfico.
b_T	Amplitude de espalhamento para o nêutron na temperatura T.
B	Parâmetro térmico isotrópico ou constante da equação da reta.
BG_a	Contagem da radiação de fundo com a amostra.
BG₀	Contagem da radiação de fundo do feixe direto.
c	Aresta.
ccc	Cúbico de corpo centrado.
cfc	Cúbico de face centrada.
c₀	Parâmetro cristalográfico.
C	Fator de correção do decaimento radioativo ocorrido durante o tempo de contagem.
C_A	Contagem obtida do feixe transmitido com a amostra.
Co	Contagem obtida do feixe direto.
C_n	Área líquida do fotopico ou relação entre intensidade de filtros neutrônicos, segundo a ordem n.

d	Distância interplanar, representada por d_{hkl} ou d_{HKIL} , segundo índices de Miller ou Miller-Bravais, ou ainda comprimento do colimador.
D	Expressão usada na fórmula para cálculo de d_{hkl} , no sistema romboédrico, ou fator de correção do decaimento ocorrido entre o final da irradiação de uma amostra no reator, e o início da contagem.
E	Energia do nêutron.
e	Vetor magnetização.
e^{-M}	Fator de correção de temperatura de Debye-Waller.
f	Parâmetro referente a posição de irradiação da amostra no reator.
FC	Cristal cubico de face centrada.
f_n	Fração das intensidades de ordens superiores sobre a incidente, conforme a ordem n.
F_{hkl}	Fator de estrutura cristalino, que pode ser representado também por: F_{HKIL} , (F_{hkl}) nuclear, magnético ou ainda resultante (F_{hkl}).
F_M	Fórmula do Fator de Mérito cristalino.
G_{hkl}	Vetor diferença, na esfera de Ewald (espaço recíproco).
h	Índice de Miller.
h'	Constante de Planck.
H	Fator de correção para o “tempo morto” do detector.
i	Intensidade do feixe de nêutrons transmitida pela amostra.
i_n	Intensidade de ordem superior n, transmitida pela amostra.
I	Intensidade do feixe de nêutrons transmitida pela amostra, ou índice de Miller-Bravais.
$I_{Exp.}$	Intensidade do feixe de nêutrons experimental.
I_0	Intensidade do feixe de nêutrons direto.
I_n	Intensidade do feixe de nêutrons de ordem superior n.
$I_0(\alpha)$	Integral de ressonância corrigida.

$I(\lambda)$	Intensidade em função do comprimento de onda.
$I(\Phi_1)$	Função transmissão através do primeiro colimador (Soller), tipo Gaussiana.
j	Índice de somatória.
$J(\gamma)$	Função do feixe monocromático refletido pelo cristal, mediante deslocamento γ .
k	Constante de Boltzman ou índice de Miller.
\mathbf{k}	Vetor onda, também representado por \mathbf{k}' .
k_0	Método k sub-zero, constante natural do isótopo investigado em análise por ativação.
l	Índice de Miler.
L	Comprimento, valor obtido na medida angular na meia-altura da curva de "rocking" ou índice de Miller-Bravais.
L'	Desvio padrão da distribuição da curva de rocking.
m	Massa do nêutron ou valor percentual de moléculas na fórmula básica.
m_a	Massa atômica.
M	Expoente do fator de temperatura isotrópico (Debye-Waller) ou massa atômica do elemento.
n	Número inteiro ou ordem de difração segundo a relação de Bragg.
n_1	Número de átomos do material componente da janela do detector de nêutrons por unidade de volume.
N_b	Número de átomos por unidade barn ($=10^{-24} \text{ cm}^2$).
N_c	Número de átomos por unidade de volume.
PG	Grafita pirolítica.
$P_0(t)$	Potência do feixe incidente em função da espessura t .
$P_H(t)$	Potência do feixe difratado em função da espessura t .
P_γ	Abundância isotópica do fotopico medido.
$P(\theta, \Delta)$	Expressão da refletividade de nêutrons de um cristal mosaico.

q	Fator de simetria de colimação.
\mathbf{q}	Vetor definido pela orientação do vetor magnetização (\mathbf{e}).
Q	Quantidade cristalográfica definida por Zachariasen.
rh	Sistema cristalino romboédrico.
R	Componente da fórmula química básica, representando os possíveis elementos.
s	Fator de periodicidade do arranjo cristalino ou fator de saturação da amostra irradiada.
$S(\Delta)$	Refletividade do cristal monocromador.
t ou t_0	Espessura ou profundidade do cristal.
$t_{1/2}$	“Meia-vida” do nuclídeo.
t_c	Tempo de contagem.
t_d	Tempo de decaimento.
t_i	Tempo de irradiação.
t_n	Transmissão através da amostra, de ordem superior n.
t_v	Tempo vivo de contagem.
t_1	Espessura da janela do detector de nêutrons.
t_2	Comprimento ativo do detector de nêutrons.
T	Temperatura absoluta do cristal.
t_w	Tempo de espera.
t_r	Movimento de translação.
TR	Terras raras.
u	Constante para posicionamento do átomo.
v	Constante para posicionamento do átomo ou velocidade do nêutron.
V_c	Volume da cela unitária.
x	Coordenada de posição atômica, espessura da amostra ou composição química.

x'	Coordenada média de posição atômica.
X	Composição na fórmula geral.
X_m	Espécie nuclear (valor ponderado).
y	Coordenada de posição atômica ou composição na fórmula geral.
y'	Coordenada média de posição atômica.
Y	Composição na fórmula geral.
Y_M	Espécie nuclear (valor ponderado).
z	Coordenada de posição atômica.
z'	Coordenada média de posição atômica.
Z	Composição na fórmula geral.
w	Massa do elemento analisado na amostra.
w_p	Massa do padrão na aplicação de análise por ativação com nêutrons.
$W(\Delta)$	Função do tipo Gaussiana, isotrópica e normalizada.

LISTA DE SÍMBOLOS (ALFABETO GREGO)

α	Ângulo cristalográfico.
α'	Divergência angular efetiva do conjunto de colimadores.
α_n^i	Divergência angular do enézimo colimador.
α_o	Característica de colimação do arranjo experimental.
β	Ângulo cristalográfico ou parâmetro angular da largura da curva de rocking, na meia altura (FWHM), relacionada diretamente com a largura de mosaico η .
γ	Ângulo cristalográfico, rotação do cristal em torno da posição de Bragg, na curva de rocking, ou constante introduzida por Holm, para a potência de refletividade neutrônica do cristal.
γ^*	Fórmula modificada de Holm, para a potência de refletividade neutrônica do cristal.
γ_0	Cosseno diretor, formado pelo feixe de nêutrons incidente e a normal à família de planos cristalino.
γ_H	Cosseno diretor, formado pelo feixe de nêutrons difratado e a normal à família de planos do cristal.
δ	Divergência angular do colimador.
δV	Elemento de volume.
Δ	Orientação média dos planos cristalinos, ou ângulo formado entre a normal de um dado bloco de mosaico individual, com a normal do bloco mosaico central ou médio.
ΔBG_I	Desvio da intensidade neutrônica de fundo com a amostra na posição.
ΔBG_O	Desvio da intensidade neutrônica de fundo do feixe direto.
ΔI	Desvio da intensidade neutrônica do feixe transmitido pela amostra.

ΔI_0	Desvio da intensidade neutrônica do feixe direto.
$\Delta\sigma_T$	Desvio na seção de choque total para nêutrons.
ε	Fórmula auxiliar de cálculo.
ξ	Fator oriundo de fórmula usado na expressão do espalhamento inelástico incoerente, na aproximação de Placzek, que considera a temperatura de Debye.
η	Largura de mosaico do cristal.
θ	Ângulo de incidência do feixe de nêutrons de Bragg, para um raio difratado ou parâmetro de movimentação angular no difratômetro de nêutrons.
Θ	Temperatura absoluta do cristal ou de Debye.
λ	Comprimento de onda associado ao nêutron pela hipótese de Broglie.
λ_0	Comprimento de onda mais provável, na distribuição Maxwelliana de nêutrons emergente de um canal de experimento do reator nuclear.
λ^*	Constante de desintegração de um nuclídeo radioativo.
μ	Coeficiente linear de absorção efetivo do material, seção de choque macroscópica total, ou ainda $\mu(\lambda)$ em função do comprimento de onda do nêutron.
μ	Deslocamento quadrático médio dos átomos.
Ξ	Eficiência do detector de radiação gama.
$\Xi(\lambda)$	Eficiência do detector de nêutrons em função do comprimento de onda.
$\Xi(\lambda/n)$	Eficiência de detecção de nêutrons com comprimento de onda dividido por n.
ρ	Densidade do material.
\mathfrak{R}	Refletividade para nêutrons pelo cristal.
\mathfrak{R}^0	Refletividade integrada para nêutrons do cristal ou $\mathfrak{R}^0(\lambda)$.

$\mathfrak{R}_o(\eta)$	Refletividade de nêutrons, em função da largura de mosaico do cristal.
\mathfrak{R}^λ	Refletividade estacionária do cristal, considerada sobre o intervalo total de comprimento de onda do nêutron.
$\mathfrak{R}^{\lambda n}$	Refletividade estacionária do cristal, considerada sobre o intervalo total de comprimento de onda do nêutron, de ordem superior n, ou também, $\mathfrak{R}^{(\lambda/n)}$.
$\mathfrak{R}^{MAX.}$	Refletividade máxima do cristal para nêutrons.
σ_A	Seção de choque microscópica de absorção do material para nêutrons.
σ_c	Seção de choque microscópica de captura do material para nêutrons.
$\sigma_{Inc.}$	Seção de choque microscópica de espalhamento incoerente para nêutrons.
$\sigma_{Inel.}$	Seção de choque microscópica de espalhamento inelástico para nêutrons.
σ_M	Seção de choque microscópica para nêutrons medida no espectrômetro de cristal.
σ_n	Seção de choque microscópica para nêutrons de ordem superior.
σ_o	Seção de choque microscópica de ativação para nêutrons térmicos, ou σ_a .
$\sigma_{Resid.}$	Seção de choque microscópica de espalhamento residual para nêutrons.
σ_T	Seção de choque microscópica total, ou em função do comprimento de onda dos nêutrons $\sigma_T(\lambda)$.
$\sigma(v)$	Seção de choque microscópica em função da velocidade do nêutron.
σ_X	Seção de choque microscópica do nuclídeo X para nêutrons.
σ_Y	Seção de choque microscópica do nuclídeo Y para nêutrons.
σ_l	Seção de choque microscópica do material da janela do detector, ou 1a. ordem.

σ_2	Seção de choque microscópica do ^{10}B para nêutrons térmicos.
Σ	Seção de choque macroscópica para nêutrons.
Σ_A	Seção de choque macroscópica de absorção (ou $\Sigma_{\text{Abs.}}$).
Σ_B	Seção de choque macroscópica de difração de Bragg, para nêutrons.
$\Sigma_{\text{Coer.}}$	Seção de choque macroscópica de espalhamento coerente para nêutrons.
Σ_{CI}	Seção de choque macroscópica de espalhamento coerente inelástico para nêutrons.
$\Sigma'_{\text{Esp.}}$	Seção de choque macroscópica dos espalhamentos parasitas, isto todos os espalhamentos com exceção do espalhamento coerente.
$\Sigma_{\text{Inc.}}$	Seção de choque macroscópica de espalhamento incoerente para nêutrons.
Σ_{IE}	Seção de choque macroscópica de espalhamento incoerente elástico para nêutrons.
Σ_{II}	Seção de choque macroscópica de espalhamento incoerente inelástico para nêutrons.
Σ_{IT}	Seção de choque macroscópica de espalhamento incoerente total.
$\Sigma_{\text{Inel.}}$	Seção de choque macroscópica de espalhamento inelástico para nêutrons.
Σ_{T}	Seção de choque macroscópica total para nêutrons.
Σ_{X}	Seção de choque macroscópica total do átomo X para nêutrons.
Σ_{Y}	Seção de choque macroscópica total do átomo Y para nêutrons.
Φ	Distribuição do fluxo de nêutrons do reator ou ângulo de giro do cristal no difratômetro de nêutrons.

Φ_e	Distribuição do fluxo de nêutrons epitérmico do reator.
Φ_o	Distribuição do fluxo de nêutrons epitérmicos, a partir de uma dada energia E, do reator.
Φ_s	Distribuição do fluxo de nêutrons térmicos do reator.
$\Phi(v)$	Distribuição do fluxo do reator, em função da velocidade dos nêutrons.
$\Phi(x)$	Função tabelada para correção da agitação térmica dos átomos, segundo temperatura de Debye.
$\Phi(\lambda)$	Distribuição do fluxo do reator, em função do comprimento de onda dos nêutrons.
$\Phi(\lambda/n)$	Fluxo de nêutrons de ordem superior n.
Φ_1	Ângulo formado entre um raio individual do nêutron incidente e o raio central.
Φ_2	Ângulo formado entre um raio individual do nêutron difratado e o raio central.
χ	Ângulo de giro do cristal no difratômetro de nêutrons, ou ângulo formado entre a normal à superfície e a direção da família de planos do cristal.
ψ	Expressão proposta por Brockhouse e outros, para avaliação da refletividade do cristal para difração de nêutrons.
\mathfrak{J}	Transmissão do feixe de nêutrons, resultante da equação da sobrevivência.
$\mathfrak{J}_{Obs.}$	Transmissão do feixe de nêutrons, resultante da equação da sobrevivência, obtida diretamente no experimento.
\mathfrak{J}_n	Transmissão do feixe de nêutrons, resultante da equação da sobrevivência, de ordem superior n.
ω	Ângulo de giro do cristal no difratômetro de nêutrons.

1. INTRODUÇÃO

O nêutron é uma partícula nuclear que apresenta propriedades inerentes e notáveis, tais como: massa em repouso com valor próximo ao do núcleo de hidrogênio; carga elétrica quase nula; momento de dipolo magnético finito; “spin” igual a $1/2$; vida-média; e comportamento ondulatório.

O nêutron como instrumento microscópico de prova permite investigação detalhada sobre a estrutura da matéria condensada, pois não interage com os elétrons periféricos constituintes do átomo; apresenta alta penetração para a maioria dos materiais, colidindo diretamente com o núcleo atômico e não demonstra dependência sistemática com a tabela dos nuclídeos. Ademais, o nêutron distingue-se pela sua grande visibilidade, ou seja a alta sensibilidade na reação nuclear para identificar alguns nuclídeos específicos leves, tais como hidrogênio, deutério, berílio e carbono ou elementos absorvedores característicos (boro, cádmio, gadolínio, etc.)^[1].

Com momento de dipolo magnético finito, o nêutron é considerado um ímã potencial, útil nas investigações sobre interações magnéticas nos sólidos, em nível de estrutura atômica. Um feixe de nêutrons com os spins alinhados é denominado polarizado, o que resulta em espalhamento nuclear dependente. Na interação do nêutron com um nuclídeo que apresenta propriedade magnética são considerados os alinhamento dos spins, paralelo ou antiparalelo. O espalhamento coerente do nêutron com o nuclídeo fornece informação sobre o comportamento correlacionado deles, enquanto que o espalhamento incoerente explica a conduta individual do nuclídeo^[2-3].

Os nêutrons térmicos estão classificados na faixa de energias compreendida entre 10 meV e 100 meV e são os mais utilizados nas aplicações e experimentos diversos. Uma das mais importantes fontes de nêutrons térmicos são os reatores nucleares^[4].

No reator nuclear do tipo térmico os nêutrons prontos são liberados no processo de fissão nuclear, segundo uma distribuição concentrada em torno do valor médio de energia igual a 1,98 MeV, os quais em seguida, passam por processos de moderação e termalização,

através de colisões sucessivas e de espalhamentos inelásticos com os núclídeos componentes do material moderador do reator, resultando outra distribuição com a forma aproximadamente Maxwelliana, abrangendo um intervalo de energias entre 0,1 meV e 1000 meV, disponíveis nos canais de experimentos e aplicações diversas.

De maneira geral, os nêutrons térmicos interagem com os núclídeos de um alvo através dos processos de absorção e espalhamento. A característica importante dos nêutrons térmicos é a de assumir um comprimento de onda associado, da mesma ordem de grandeza das distâncias interatômicas encontradas nos materiais sólidos. Em consequência, ao interagirem com o conjunto de átomos de uma família de planos cristalinos, acarretam interferências construtivas ao serem espalhados pelos núcleos vizinhos. Deste modo, os nêutrons térmicos são preferidos nas aplicações com difração, em determinações de estruturas atômicas e moleculares dos sólidos, na matéria condensada.

A energia característica do nêutron térmico é da mesma ordem de grandeza das ligações químicas dos átomos, sendo apropriado às investigações sobre vibrações de rede cristalina e também nos experimentos sobre a dinâmica molecular em geral. O nêutron é considerado uma partícula de prova importante nas investigações sobre o campo das excitações na matéria conforme ilustrado na Figura 1.1, em comparação com os desempenhos de outros provadores, como o elétron e o fóton [5-6].

Os nêutrons térmicos e subtérmicos podem, respectivamente ceder ou absorver energias nas interações, após consolidação dos processos de espalhamento no meio, e através deles é possível coletar informações essenciais aos estudos pertinentes à dinâmica da matéria condensada. Contudo, a principal característica do nêutron como instrumento de prova dinâmica em materiais não deve ser meramente na medição de variações de energias, resultantes dos processos de espalhamento mas também deve ser considerada, a possibilidade da combinação desta com o comprimento de onda associado, de modo a ampliar as investigações, também aos estudos sobre os movimentos coletivos da matéria condensada^[7].

A técnica de espalhamento de nêutrons é importante, às vezes única, em aplicações das diversas áreas de conhecimento, entre as quais: física (matéria condensada, nuclear e de reatores); química (caracterizações, estruturas moleculares complexas, polímeros e colóides);

engenharia de materiais (texturas, tensões residuais, desgastes, estudos de superfícies, cristais e de supercondutores); biologia e medicina (proteínas, estudos de DNA, membranas, tecidos e macromoléculas); aplicações industriais (desenvolvimento de processos e ensaios não-destrutivos) e outras ^[8-9].

As aplicações e os experimentos possíveis com usos dos feixes neutrônicos emergentes dos reatores nucleares requerem, em geral, empregos dos espectrômetros nos processos de seleção e análise dos nêutrons, conforme suas energias ou comprimentos de onda associados. Os espectrômetros mais comuns são aqueles que operam com as técnicas de difração seletiva com monocristais ou então, a separação por meio mecânico e análise por tempo-de-vôo dos nêutrons com instrumentos entre os quais, o seletor mecânico de velocidades (rotor) e vários tipos de "choppers". Alguns autores, preocuparam-se nas comparações entre as vantagens de usos das duas técnicas principais de monocromatização de nêutrons ^[10-12].

O assunto deste trabalho refere-se à aplicação da primeira técnica, isto é, nos usos de espectrômetro e difratômetro com cristais monocromadores de nêutrons, os quais apresentam os seguintes méritos operacionais: ótima estabilidade de calibração; boa resolução; feixe monocromático relativamente intenso e contínuo; operação nos intervalos dos nêutrons epitérmico, térmicos e subtérmicos; execução de medidas diferenciais precisas. Quanto à aplicação da segunda técnica mencionada, as referências são encontradas na literatura ^[13-15].

O primeiro autor a sugerir teoricamente a possibilidade da aplicação da difração de nêutrons foi Elsasser em 1936 e os resultados experimentais ocorreram no ano seguinte, conduzidas por dois grupos independentes de pesquisadores Von Halban & Preiswerk e Mitchell & Powers, os quais comprovaram a existência de componente coerente, proveniente do feixe de nêutrons emitido por uma fonte de Ra-Be e espalhado por material cristalino. O primeiro espectrômetro de cristal foi instalado por Zinn & Sturm, no "Argonne National Laboratory" (EUA) em 1945, montado no canal de experimento de reator nuclear.

Nas últimas décadas, diante do advento dos modernos reatores nucleares foram instalados algumas dezenas de espectrômetros de nêutrons com cristais monocromadores, em laboratórios de aplicações neutrônicas distribuídos nos diversos países.

Nos EUA, diversos equipamentos estão instalados nos laboratórios: “Argonne National Laboratory” (ANL), com emprego de fonte intensa de nêutrons; “National Institut of Standards and Technology” (NIST), em reator nuclear de 20 MW, e com usos de fontes de nêutrons subtérmicos (frios) e guias neutrônicos; “Los Alamos Neutron Science Center” (LANSCE), com acelerador linear conjugado aos experimentos de espalhamento de nêutrons; “Oak Ridge National Laboratory” (ORNL), no reator nuclear de alto fluxo HFIR, projetado para operar com dezenas de MW; “Brookhaven National Laboratory”(BNL), com o reator HFBR, empregado exclusivamente para experimentos de espalhamento e aplicações com nêutrons frios.

No Reino Unido, destacam-se as instalações de “Harwell Laboratory Neutron Scattering Instrumentation”(AERE) e “Daresbury Laboratory (Rutherford Appleton Laboratory)” em Didcot, com aplicações neutrônicas. A Alemanha possui o “Research Reactor BER II”, no “Hahn-Meitner Institut”, instalado em Berlin. A França possui o “HFR - High Flux Reactor” operando no “Institut Laue-Langevin”, em Grenoble. Na Bélgica, opera o “BR2 - Multipurpose Material Testing Reactor” (SCK/CNE), em Mol.

O Japão faz aplicações neutrônicas com uso do moderno reator “JRR-3M - Japan Research Reactor” (JAERI) instalado em Tokai, Ibaraki, com espectrômetros de nêutrons de altas resoluções, além de realizar experimentos com nêutrons frios através da fonte “KENS Laboratory for High Energy Physics”(KEK), em Tsukuba.

Os principais tipos de instrumentos instalados nos laboratórios de neutrônica, em geral são: espectrômetro de cristal de eixo único; difratômetros de nêutrons dos mais diversos tipos (convencional de dois eixos, pó, testes, “flat-cone”, 4-círculos, focalizador, membrana, Fourier, etc.); espectrômetros de 3 eixos (convencional para nêutrons térmicos, frios e de análise de polarização)^[16-25].

Algumas investigações típicas realizadas com os instrumentos de difração de nêutrons são: medida de espectro neutrônico emergente de reator nuclear; determinação da seção de choque dos materiais; estudos sobre estruturas atômicas, moleculares e magnéticas; acompanhamentos dos processos de fabricação industrial, como: controle de pureza, textura,

tensão residual, desgaste e fadiga dos materiais e componentes mecânicos; estudos sobre cinética química e metalúrgica; verificações de transição de fase e ponto crítico; investigações sobre estruturas dos líquidos, pesquisas com materiais amorfos e gases; estudos sobre transformações de ordem-desordem; ordenações de curto e longo alcances; aplicação em tecnologia de supercondutores de alta T_c ; desenvolvimentos de polímeros e micro-emulsões; pesquisas com tecidos e microcristais biológicos.

Os experimentos com difração de nêutrons no Brasil, foram iniciados pela equipe do Prof. Marcello Damy de Souza Santos, a partir do ano de 1958, após a primeira criticalidade do reator nuclear IEA-R1, pioneiro no País, no antigo Instituto de Energia Atômica (IEA), que foi sucedido pelo Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), em São Paulo, onde foram consecutivamente instalados o espectrômetro de cristal de eixo único (1959), o difratômetro de nêutrons (1967) e o espectrômetro de cristal de três eixos (1976)^[26-30]. No Instituto de Engenharia Nuclear (IEN), instalado no Rio de Janeiro, no período de 1970-77 foram montados dois espectrômetros de cristal de eixo único, junto ao reator Argonauta IEN-R1^[31-33].

Os cristais monocromadores ou analisadores são considerados partes essenciais, sensíveis e mais importantes dos espectrômetros e difratômetros de nêutrons, surgindo assim a necessidade de realização de estudos e implementações de métodos e técnicas apropriadas, para as determinações das principais características, avaliações dos desempenhos e medidas das eficiências, cujos resultados são fundamentais aos experimentos.

O cristal deve ser minuciosamente estudado com relação às suas propriedades cristalográficas, físico-químicas, mecânico-metalúrgicas e atômico-nucleares. Os exames macroscópicos e microscópicos devem ser aplicados ao cristal, de maneira a garantir a qualidade desejada visando o seu desempenho, através de refletividade conveniente, resultando intensidade neutrônica e resolução satisfatórias obtidas com os referidos instrumentos.

Os monocromadores comuns nos instrumentos de difração, geralmente são crescidos artificialmente, e a maioria são do tipo metálico, constituídos por monoelementos, com

estruturas cristalinas simples (isométrica ou hexagonal), escolhidos segundo a prioridade: grafita pirolítica (PG), Be, Cu, Pb, Al, Zn, Ge e Si. A liga ternária ferromagnética de Heusler é empregada em experimentos com magnetismo e polarização de nêutrons ^[33-34].

A principal dificuldade apresentada quanto ao uso de alguns tipos de cristais artificiais, como Ge e Si, refere-se à sua quase perfeita formação da estrutura composta de blocos cristalino (mosaico), que apresentam distribuição com largura representativa muito estreita, aproximando-se das condições ideais do cristal perfeito. A largura de mosaico cristalino estreita, em geral, não é compatível com as condições geométricas dos colimadores, que conduzem o feixe no arranjo experimental, resultando em baixa intensidade difratada de nêutrons. O tipo de cristal quase perfeito apresenta forte atenuação do feixe difratado, resultante do fenômeno de extinção primária dos nêutrons ^[35-36].

Outros problemas comuns apresentados pelos cristais artificiais são: limitações nas escolhas dos tipos e dimensões apropriadas dos espécimes; qualidade cristalina de aquisição, às vezes duvidosa; processo de fabricação demorado; dependência de pequeno número de fabricantes, geralmente do exterior; e alto custo envolvido.

Ao contrário, a periodicidade limitada dos blocos cristalino torna preferido o cristal idealmente imperfeito com maior largura de mosaico, onde predomina o fenômeno mais brando de atenuação de nêutrons, denominada de extinção secundária, que é a característica especial dos cristais naturais. Nos cristais artificiais, como Ge e Si são necessárias inclusões de quantidades mínimas de impurezas, formação de liga Ge-Si ou aplicação de processo mecânico de deformação plástica, para causarem aumentos nas intensidades difratadas ^[37-39].

Os cristais artificiais e suas respectivas famílias de planos usuais de difração estão limitados às distâncias interplanares $< 3,5 \text{ \AA}$, o que resulta em estreita região operacional do instrumento, em consequência de pequeno intervalo angular para as medidas. Com o emprego dos cristais naturais as distâncias interplanares atingem maiores valores, ampliando a região operacional do instrumento de difração. Os cristais naturais apresentam outras qualidades essenciais aos experimentos com difração de nêutrons: ótimas dimensões aos experimentos; disponibilidades em diversos formatos e famílias de planos de clivagem ou partição; escolha

voluntária das impurezas típicas e respectivas dosagens, conforme as reservas minerais localizadas; facilidade de aquisição; custo relativamente baixo.

O estudo sobre o aproveitamento dos cristais naturais em difração de nêutrons é considerado incipiente, com informações de alguns resultados de experimentos isolados, incompletos e antigos sobre o assunto. A literatura especializada não contém dados e parâmetros específicos para os cristais naturais em geral, os quais são de importância básica aos cálculos nas avaliações das respectivas potências de refletividade para difração de nêutrons. O tema de aproveitamento dos cristais naturais está disponível aos estudos e experimentos, em benefício das técnicas e aplicações em difração e espectrometria de nêutrons e raios-X.

O objetivo principal do trabalho é demonstrar a possibilidade de execução de um processo de seleção original, o aproveitamento e uso com desempenho satisfatório, de considerável número de tipos de cristais naturais como monocromadores e analisadores de nêutrons, os quais são considerados relativamente fartos em reservas minerais do País e do exterior. Os resultados pretendidos visam diminuir alguns obstáculos impostos no uso exclusivo dos cristais artificiais, permitir complementação na escolha do tipo natural e conseqüente ampliação dos intervalos operacionais, em termos de energias ou comprimentos de onda dos nêutrons nos instrumentos de difração.

No trabalho, foi desenvolvido um tratamento generalizado teórico-experimental comum aos usos dos cristais artificiais e naturais, sobretudo com maior ênfase aos últimos, em aplicações como monocromador ou analisador de nêutrons, uma vez que informações detalhadas quanto aos tipos artificiais são conhecidas na literatura especializada. A partir de relação contendo nomes de 350 cristais naturais disponíveis na literatura mineralógica, por meio de critérios, metodologias e técnicas de medidas desenvolvidos, foi possível a seleção e classificação de 26 tipos, divididos em dois agrupamentos (16 no grupo principal e 10 no secundário).

Os principais obstáculos superados no processo de seleção dos tipos cristalinos foram os seguintes: complexidade das formulações químicas; sistemas cristalinos diversos; inexistência dos parâmetros atômicos e nucleares tabelados para os cristais, essenciais aos

cálculos das refletividades neutrônicas. Quanto às duas primeiras dificuldades, a preferência foi dada ao uso dos tipos mais simples, e com relação a segunda, foram organizadas as informações, recolhidos dados disponíveis na literatura especializada e efetuados os cálculos essenciais para a maioria dos cristais classificados no grupo prioritário. A seguir, foi montado um banco de dados para os cristais naturais extensivo também, aos principais tipos artificiais, em ambos os casos com as respectivas principais famílias de planos de difração de nêutrons.

Na avaliação da potência de difração ou refletividade neutrônica dos cristais, como base inicial foram utilizadas as formulações usuais dos principais autores, em seguida foram introduzidas diversas benfeitorias estabelecendo-se uma formulação mais abrangente, denominada Fator de Mérito (F_M) cristalino, que permite classificar os diferentes tipos cristalinos e também, comparar os respectivos desempenhos das suas variedades.

Um código de computador denominado REFLEXO foi implementado para o cálculo da refletividade integrada, de qualquer tipo cristalino e respectiva família de planos, em função do comprimento de onda, para as principais ordens de difração. O código foi organizado com base estrutural nas formulações clássicas, mas foram introduzidas melhorias e modernizações no cálculo, inclusive, prevendo-se o uso de cristal com propriedade para estudo do espalhamento magnético e polarização de nêutrons.

Os experimentos principais foram executados com o difratômetro de nêutrons - IPEN, montado junto ao canal de experimento #6 do reator IEA-R1, para um total de 65 amostras representativas dos cristais naturais do grupo principal, provenientes das reservas minerais do País e do exterior, sendo obtidas 120 curvas características ("rocking"), das principais famílias de planos de difração. As finalidades dos experimentos foram: verificações dos desempenhos dos cristais naturais examinados e comparações com os resultados teóricos, obtidos segundo modelagens implementadas neste trabalho e disponíveis na literatura, com relação ao comportamento da potência de refletividade neutrônica.

Com base em dados obtidos com o espectrômetro de cristal - IPEN, instalado junto ao canal de experimento #10 do reator IEA-R1, foi comprovado um método prático teórico-experimental desenvolvido para seleção de cristais monocromadores. O método com estrutura teórica definida, permite a determinação da largura do mosaico de uma família de planos

cristalinos, obtida por meio do levantamento experimental da curva de rocking, afetada pela divergência angular efetiva dos dois colimadores do arranjo experimental. Na aferição da metodologia foram utilizados quatro cristais artificiais referenciais, cujos parâmetros operacionais foram determinados com o próprio espectrômetro de cristal - IPEN. O resultado obtido com a aplicação do método prático implementado, torna possível a escolha de melhor largura de mosaico que se adapta às divergências angulares dos colimadores disponíveis no arranjo do experimento, visando a otimização da intensidade difratada obtida em função da resolução do instrumento.

As amostras dos principais cristais naturais recolhidas em várias jazidas do País foram caracterizadas, com relação às suas impurezas típicas, com utilizações dos métodos analíticos convencionais; difração e fluorescência de raios-X ; espectrometria de energias (com fonte de ^{241}Am); análise por ativação neutrônica comparativa com espectrometria γ e aplicação do método semi-paramétrico k sub-zero; e microsonda eletrônica. Na aplicação da técnica de análise por ativação neutrônica, as amostras foram irradiadas no reator nuclear de pesquisas IPR-R1, do Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear (CDTN), localizado em Belo Horizonte. Os resultados obtidos nas determinações estão relatados neste trabalho e servem de referências nas escolhas dos tipos cristalinos naturais mais adequados aos experimentos e também, são importantes como informações adicionais para a área da mineralogia. Ademais, estão relacionadas algumas reservas importantes de cristais naturais e suas localizações no País.

O principal problema no emprego da técnica de difração de nêutrons em reatores nucleares do tipo térmico, ocorre na região de altos comprimentos de onda, onde a operação do instrumento torna-se impraticável, devido à presença significativa de contaminação de nêutrons de ordens superiores no feixe difratado, limitando a região operacional dos instrumentos de difração até $1,35 \text{ \AA}$, com usos dos monocromadores convencionais-artificiais.

O objetivo secundário, sob o enfoque do mesmo tema que visa o aproveitamento dos cristais naturais, refere-se ao estabelecimento de critério para a escolha e seleção de filtros neutrônicos monocristalinos, que são colocados nos interiores dos canais de experimentos dos reatores nucleares, para atenuar a influência da contaminação de ordens superiores e permitirem conseqüente ampliação do intervalo operacional dos instrumentos de difração.

Com o estabelecimento do critério de seleção foram escolhidos oito cristais naturais para atuarem como filtros monocristalinos, dos quais quatro deles tiveram os seus desempenhos aferidos experimentalmente, nas determinações das respectivas seções de choque total no intervalo de energias térmicas dos nêutrons, com o espectrômetro de cristal - IEN, instalado junto ao canal de experimento J-9 do reator nuclear de pesquisa IEN-R1, do Instituto de Engenharia Nuclear (IEN), localizado no Rio de Janeiro.

Ainda na parte experimental foi demonstrada a possibilidade do uso da técnica de acoplamento entre o cristal monocromador especial, isento de contaminação de segunda ordem e filtro monocristalino natural selecionado, no objetivo de ampliação do intervalo operacional, com uso do espectrômetro de cristal - IPEN, sendo realizadas medidas de seções de choque total para nêutrons do elemento padrão Au, na região dos nêutrons sub-térmicos.

Este trabalho é considerado pioneiro no assunto em tentativa de formar base para uma biblioteca de dados, parâmetros e informações sobre utilizações dos cristais naturais e de suas limitações em difração e espectrometria de nêutrons, sendo portanto de grande valia para continuidade dos estudos e experimentos sobre o tema, e também, contribuir com informações essenciais para a ciência, especialmente no interesse das áreas da física de nêutrons, mineralogia e cristalografia.

Atualmente, observa-se que é crescente o interesse dos pesquisadores especializados, no uso do nêutron como partícula microscópica de prova nas diversas áreas de aplicações. Nos últimos anos aumentou a frequência de eventos científicos realizados sobre aplicações neutrônicas e também, destaca-se o interesse atual da comunidade científica em melhorar os investimentos para fins de instalações de fontes geradoras de nêutrons mais intensas ^[40-44].

Os experimentos avançados com nêutrons frios, realizados em alguns modernos laboratórios de aplicações neutrônicas, por exemplo em KENS (KEK) - Japão, usam cristais monocromadores de mica crescidos artificialmente, o que significa abertura de excelente oportunidade e perspectiva nos empregos das variedades naturais do grupo da mica, como a moscovita e outras, relativamente bem distribuídas nas jazidas do País ^[45].

Deve ser enfatizado o recente reconhecimento da comunidade científica mundial conferida aos pesquisadores Bertram Brockhouse & Clifford Shull, especialistas da área de física neutrônica, com a concessão do Prêmio Nobel de Física do ano de 1994, relativo aos trabalhos realizados sobre determinações da estrutura da matéria condensada, com a técnica de espalhamento de nêutrons, o que constituiu em incentivo na escolha do tema deste trabalho.

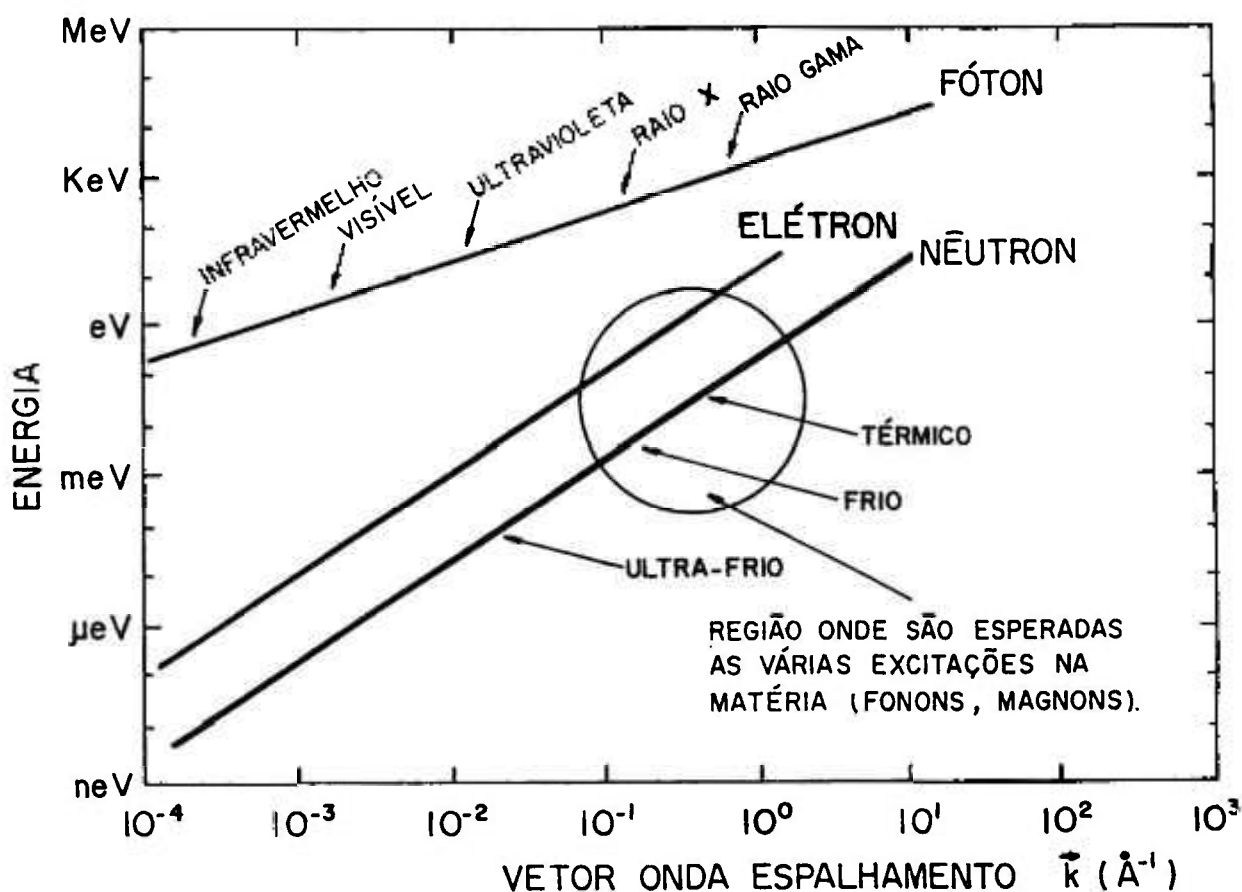


Figura 1.1 - Comprovação do melhor desempenho do nêutron, com relação ao elétron e fóton, nas investigações sobre excitações na matéria condensada. A reta de dispersão do nêutron atravessa diametralmente o círculo onde são esperadas as excitações no espalhamento inelástico, indicando que o nêutron seja considerado uma partícula ideal para provas microscópicas na matéria condensada.

2. CONSIDERAÇÕES TEÓRICAS

2.1 APRESENTAÇÃO

Neste capítulo são apresentadas as considerações teóricas básicas envolvidas com o uso da técnica da difração de nêutrons, seus problemas e limitações. O princípio de operação da técnica seletiva por difração de nêutrons em cristais monocromadores está exposto de maneira convencional e complementado com o envolvimento da teoria do espaço recíproco, conforme previsto através da relação de Bragg. Algumas considerações são apresentadas sobre o cristal perfeito ou ideal, e a modelagem assumida para o cristal idealmente imperfeito-mosaico. Com relação às estruturas dos cristais são apresentadas sete principais classes dos sistemas cristalinos e as respectivas formulações usuais.

A parte mais importante do capítulo refere-se à metodologia desenvolvida para o cálculo da refletividade do cristal mosaico, junto com as formulações usuais. Os cálculos são imprescindíveis nas avaliações das potências refletidas em difração de nêutrons pelos cristais e suas respectivas famílias de planos. Os principais componentes das formulações utilizados tiveram tratamentos e considerações especiais, entre os quais: fatores de estrutura cristalino e de temperatura, coeficiente de absorção linear efetivo e espalhamento magnético de nêutrons pelo cristal.

O fenômeno das interferentes reflexões parasitas é explicado com auxílio do conceito do espaço recíproco. O efeito ocorre nos cristais monocromadores e constitui uma técnica de aplicação importante, mas causa problema em medidas do espectro neutrônico emergente do reator nuclear, e no próximo capítulo está descrita uma técnica adotada para a sua eliminação.

A limitação da técnica de difração utilizando espectrômetros instalados em reatores nucleares térmicos, que é causada pela influência da contaminação de nêutrons de ordens superiores, e o emprego de filtro monocristalino natural são explicados detalhadamente neste capítulo.

2.2 PRINCÍPIO DE OPERAÇÃO DA DIFRAÇÃO DE NÊUTRONS

O princípio de operação da técnica de difração de nêutrons em cristais está baseada na relação de Bragg [46].

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

isto é, quando um feixe colimado de nêutrons polienergético incide sobre uma família de planos cristalinos paralelos, com distância interplanar d , no ângulo de incidência Θ , apenas são refletidos os nêutrons de comprimentos de onda $n\lambda$, com $n = 1, 2, 3, \dots$, que representa uma condição de máxima interferência construtiva no espalhamento coerente elástico pelos vários átomos das famílias de planos (h,k,l) do cristal, na direção da reflexão, que forma um ângulo 2Θ , com a direção do feixe incidente. Os valores indicados por (h,k,l) representam os índices cristalinos de Miller ou então (H, K, I, L) que são os índices de Miller-Bravais - Figura 2.1.

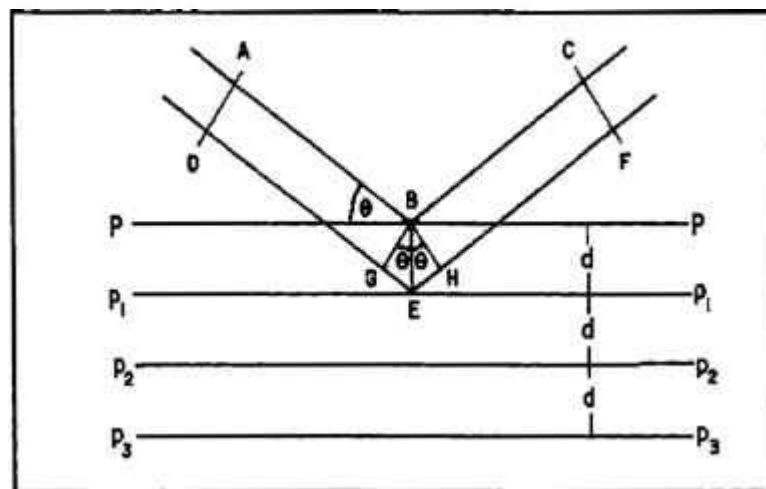


Figura 2.1 - Representação da difração em cristal segundo a relação de Bragg.

O comprimento de onda associado ao nêutron é dado pela relação de Broglie, que representa a dualidade partícula-onda:

$$\lambda = h' / m v = 0,286 / \sqrt{E(\text{eV})}, \quad (2.2)$$

em Angstrom (\AA). Ainda na expressão (2.2) h' é a constante de Planck; a massa, velocidade e energia do nêutron são representadas, respectivamente por m , v e E .

Muitos dos problemas relacionados à interação dos raios-x com cristais envolvem fatores dependentes dos recíprocos das distâncias medidas no interior da rede cristalina. Este fato levou P.P. Ewald a concepção de uma rede recíproca hipotética, relacionada com o reticulado original da estrutura cristalina, que simplifica a solução de problemas complexos oriundos da difração de partícula-onda.

No espaço recíproco, cada família de planos cristalino está representado pela sua normal, cujo comprimento é dado pelo inverso de d_{hkl} . Os pontos finais das normais constitui a rede recíproca. A construção de Ewald para comprovar a existência do feixe difratado, supõe que o vetor-onda \mathbf{k} , de cada partícula-onda incidente é representado como um vetor que termina em um ponto da rede recíproca A. Na extremidade da representação do vetor \mathbf{k} , é desenhada uma esfera com raio $|\mathbf{k}| = 2\pi / \lambda$. Então, a condição de Bragg^[47]:

$$\Delta \mathbf{k} = (\mathbf{k}' - \mathbf{k}) = \mathbf{G}, \quad (2.3)$$

é satisfeita, somente se tiver outro ponto da rede recíproca que intercepta a superfície da esfera, conforme observado na Figura 2.2.

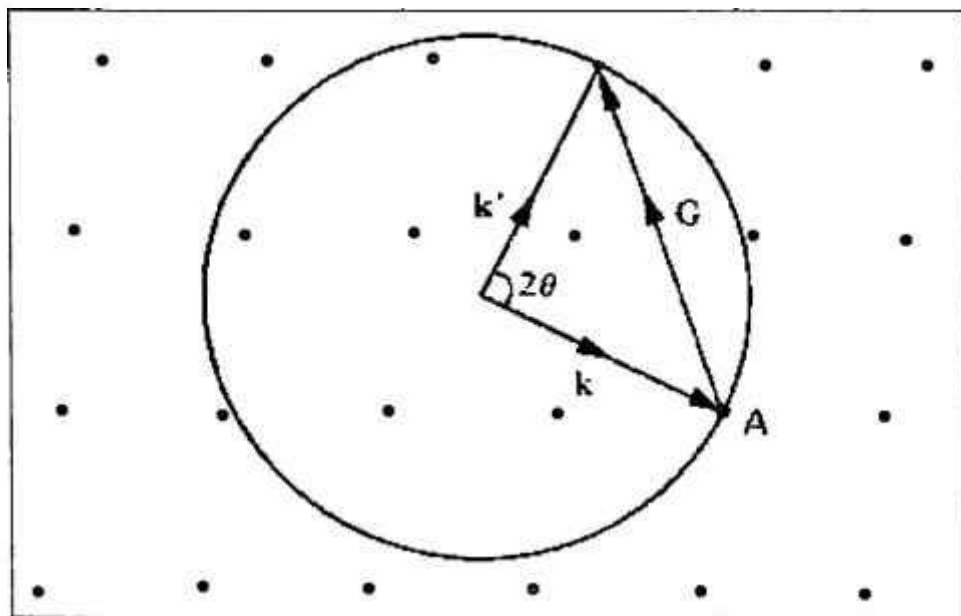


Figura 2.2 - Construção da esfera de Ewald no espaço recíproco para demonstração do feixe difratado, segundo a relação de Bragg.

Portanto, quando a combinação de λ , θ e d_{hkl} é apropriada, a condição de Bragg, que é dada por $\Delta \mathbf{k} = \mathbf{G}_{hkl}$, está satisfeita.

2.3 CRISTAIS MONOCROMADORES

2.3.1 Cristal Perfeito ou Ideal

O cristal é denominado perfeito ou ideal, quando a sua estrutura é homogeneamente regular e uniforme em todo o seu volume. A intensidade de radiação monocromática difratada por um cristal ideal de pequenas dimensões é uma quantidade igual a $Q \cdot \delta V$, quando ele gira em torno da posição de Bragg, considerando δV o elemento de volume do cristal e Q a quantidade cristalográfica definida por Zachariasen⁽⁴⁸⁾, ou seja a refletividade integrada por unidade de volume do cristal, isto é:

$$Q = \lambda^3 N_c^2 F_{hkl}^2 / \sin 2\Theta, \quad (2.4)$$

onde N_c é o número de células unitárias por unidade de volume e F_{hkl} é o fator de estrutura da família de planos cristalinos.

Admitindo que o cristal seja composto por blocos com dimensões relativamente grandes, para que a difração seja produzida por um número considerável de planos da família (h,k,l), a intensidade integrada, na realidade assumirá um valor menor do que $Q \cdot \delta V$. No caso específico dos nêutrons, ocorre que cada bloco difrativo contribui para o espalhamento total, com o valor da ordem de 10^{-4} vezes o da amplitude da onda incidente. Supondo a absorção de nêutrons desprezível, para algumas centenas de planos de difração no bloco, a amplitude resultante será ao redor de alguns percentos. O bloco é considerado uniformemente atingido pelo feixe incidente, com intensidade constante durante a sua penetração no cristal^[48-52].

Com o aumento de planos de difração, a situação muda-se, de maneira a não ser possível considerar que a onda incidente mantenha sua amplitude inalterada, enquanto penetra no

bloco. Considerando vários milhares de planos subseqüentes, a atenuação sofrida pelo feixe incidente impede que a fórmula $Q \cdot \delta V$ continue válida. Para espessuras $>10^{-4}$ cm, um número maior de planos terá contribuição mínima no cômputo da intensidade integrada difratada pelo cristal. Esta atenuação ocorrida no cristal perfeito é conhecida como fenômeno de “extinção primária”. Portanto, em um cristal ideal, a extinção primária de uma frente de onda se propagando, ao penetrar no cristal não absorvedor de nêutrons, é considerada como componentes repetidamente, na mesma direção, mas com fases opostas, conforme representado na Figura 2.3.

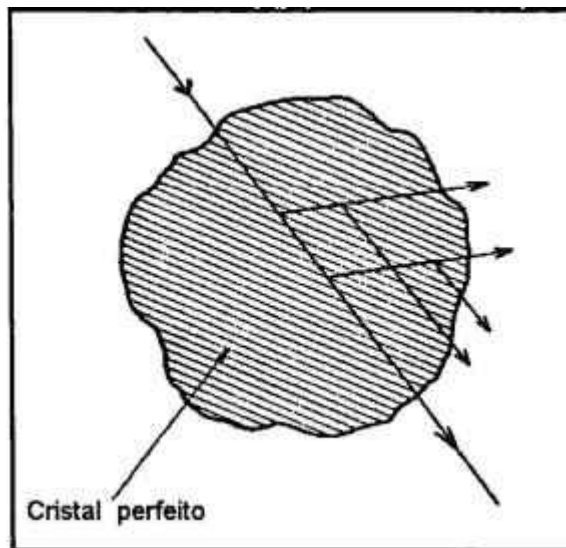


Figura 2.3 - Extinção primária, causando atenuação no feixe de nêutrons difratado, em cristal perfeito ou bloco mosaico isolado. A potência do feixe incidente diminui muito com a sua penetração. As partes mais profunda do cristal contribuem menos, do que da superfície. As amplitudes das ondas espalhadas são somadas para obter o espalhamento em todo o cristal.

2.3.2 Cristal Idealmente Imperfeito

O fenômeno da extinção primária só ocorre em cristais cujos planos cristalinos se sucedem em seqüência perfeita e regular. Os cristais reais, principalmente os naturais, raramente se aproximam da perfeição, sendo mais comum os casos em que os deslocamentos na rede provocam a fragmentação do cristal em blocos menores microscópicos, não mantendo entre si um perfeito alinhamento. Os blocos menores são considerados cristais perfeitos, com dimensões tais que neles

pode ou não ocorrer o fenômeno da extinção primária. Estes cristais constituídos por blocos, na forma descrita, são denominados imperfeitos e no caso da extinção primária ser considerada desprezível, eles são denominados “idealmente imperfeitos”. E ainda, no caso dos cristais manterem certa regularidade são conhecidos como “cristais mosaico idealmente imperfeitos”^[51-52].

Quando um feixe de nêutrons incide sobre um cristal mosaico para difração, também ocorre a atenuação da intensidade inicial incidente mediante a penetração, causada pela presença de blocos que também, estão em posições adequadas para difratar o feixe incidente. Quanto mais o feixe penetra no cristal, mais blocos encontram-se em posições de Bragg, de tal forma que ele sofre uma atenuação considerável se o cristal for espesso. Portanto, tal como no caso da extinção primária, o feixe é atenuado por processos de absorção e espalhamento nos átomos que constituem o material cristalino, recebendo o fenômeno a denominação de “extinção secundária”^[51-52] - Figura 2.4.

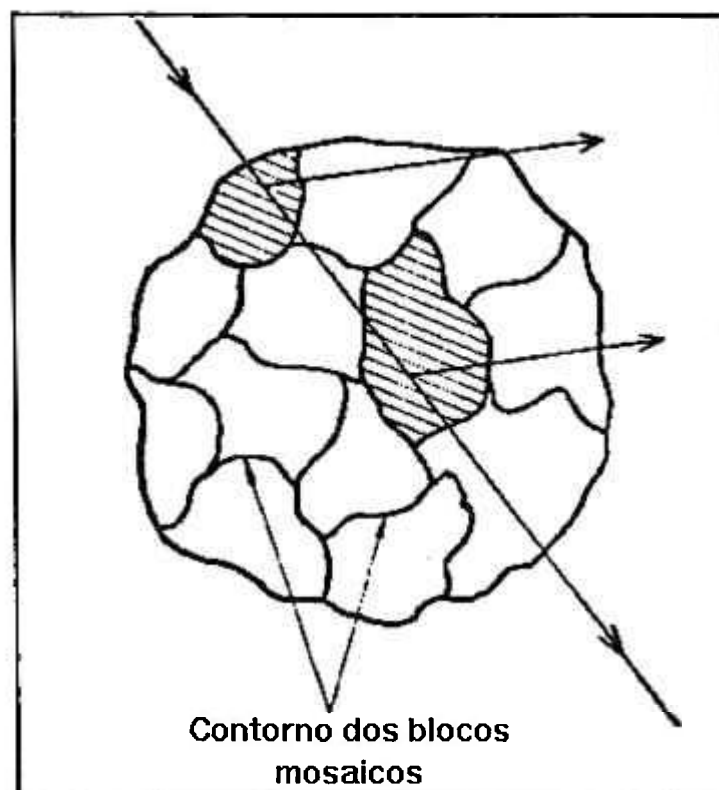


Figura 2.4 - Extinção secundária, causando atenuação por reflexão em dois blocos mosaicos com a mesma orientação. Como não existe coerência entre os blocos mosaico, as intensidades difratadas são apenas somadas.

Quando os blocos mosaicos são grandes demais, podem ocorrer ambos os tipos de extinções. Os cristais reais são considerados idealmente imperfeitos, desde que tenham blocos mosaico com dimensões até a ordem de 10^{-4} cm. De maneira geral, os cristais monocromadores usados em difração de nêutrons têm blocos suficientemente pequenos, tal que a extinção primária seja considerada desprezível. A redução da intensidade do feixe de nêutrons em seu interior é dependente da distribuição angular $W(\Delta)$ relativa aos posicionamentos das normais aos blocos, atribuindo-se uma função do tipo Gaussiana isotrópica e normalizada, representada pela expressão:

$$W(\Delta) = (1/\eta\sqrt{2\pi}) \cdot \exp. -(\Delta^2/2\eta^2), \quad (2.5)$$

onde Δ representa o desvio angular das normais, com relação à direção média da distribuição, sendo que a largura de mosaico do cristal η é dada pela fórmula^[51-52]:

$$\eta = \beta / 2 \sqrt{2 \ln 2}, \quad (2.6)$$

e β denominado de parâmetro da largura na meia altura da curva experimental (FWHM).

2.3.3 Estruturas Cristalinas

Em uma substância cristalina, as partículas componentes estão dispostas de maneira ordenada caracterizada pelos mecanismos de repetição do arranjo básico interno. O retículo é definido pelas três direções e distâncias características entre os átomos. Coube a Bravais demonstrar que, geométricamente, são possíveis no máximo 14 tipos de retículos espaciais. A unidade mais simples do retículo é um paralelepípedo conhecido como cela unitária, caracterizada pelos comprimentos das arestas (a,b,c) e pelos ângulos formados (α, β, γ). Na grande variedade das substâncias cristalinas existem muitos tipos de redes e celas unitárias, limitadas por sete principais classes de sistemas cristalinos: isométrico ou cúbico ($a = b = c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$); hexagonal ($a = b \neq c, \alpha = \beta = 90^\circ$ e $\gamma = 120^\circ$), romboédrico ($a = b \neq c, \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$); tetragonal ($a = b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$); ortorrômbico ($a \neq b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$); monoclinico ($a \neq b \neq c, \alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$); triclinico ($a; b; c; \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$).

Os átomos, íons ou grupos iônicos estão agregados geometricamente, definindo os retículos de Bravais, resultando no máximo 230 possíveis modos de arranjos conhecidos como grupos espaciais. A distância interplanar d_{hkl} , isto é a distância entre os planos do cristal é calculada conforme o sistema cristalino adotado, e no caso do isométrico é dada pela fórmula^[53]:

$$d_{hkl} = s \cdot a_0 / \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}, \quad (2.7)$$

onde s representa a periodicidade do arranjo cristalino, determinado conforme o tipo de reticulado, segundo as seguintes opções:

- (a) Simples $\Rightarrow s = 1$;
- (b) Corpo Centrado \Rightarrow quando os índices (h,k,l) são ímpares, ou somente um deles é ímpar, o valor de $s = 1/2$, caso contrário $s = 1$;
- (c) Face Centrada \Rightarrow quando um ou dois índices são ímpar (es) , $s = 1/2$, caso contrário $s = 1$.

No sistema romboédrico de face centrada, a distância interplanar é dada pela expressão:

$$d_{hkl} = s \cdot a_0 \cdot D \quad (2.8)$$

com

$$D = \sqrt{1 + 2\cos^3\alpha - 3\cos^2\alpha} / \sqrt{(h+k+l)\sin^2\alpha + 2(hk+hl+kl)(\cos^2\alpha - \cos\alpha)},$$

onde $s=1$ para os índices todos ímpares e $s= 1/2$ no caso de serem pares, e α é o ângulo cristalográfico formado.

No sistema hexagonal é usual a seguinte fórmula:

$$1/d_{hkl}^2 = [4(h^2 + hk + l^2)/3 a_0^2 + (l^2/c_0^2)], \quad (2.9)$$

As fórmulas apresentadas são aplicadas neste trabalho, enquanto que a lista geral das expressões para os demais sistemas cristalinos é encontrada na literatura especializada⁽⁵⁴⁻⁵⁵⁾.

2.4 FATOR DE ESTRUTURA CRISTALINA

O fator de estrutura cristalino representado por F_{hkl} é calculado com base na seguinte expressão^[56-57]:

$$F_{hkl} = \sum_{\text{átomos}} b \cdot \exp [2\pi i (h \cdot x/a + k \cdot y/b + l \cdot z/c)], \quad (2.10)$$

onde b é a amplitude de espalhamento coerente do átomo ligado e que está relacionada com o parâmetro teórico determinado e verificado experimentalmente, através da seção de choque de espalhamento coerente, dada pela fórmula:

$$\sigma_{\text{Coer.}} = 4\pi b^2. \quad (2.11)$$

Em geral F_{hkl} não é uma grandeza real para todos os valores de (hkl) . Quando o grupo espacial possui centro de simetria e a origem das coordenadas situa-se nele, o valor é sempre real. Ao contrário, quando a cela unitária não possui centro de simetria, a parte imaginária nem sempre é nula.

Quando se usa um cristal monocromador de nêutrons é importante conhecer F_{hkl} pelas seguintes razões:

(a) O valor de F_{hkl} permite reconhecer, se o máximo da difração obtida experimentalmente em determinada posição angular, corresponde realmente à família de planos (hkl) , considerando a distância interplanar d_{hkl} , ou plano (nh, nk, nl) com d_{hkl} / n , sendo n um número inteiro.

(b) Supondo que não ocorra extinção total, o valor de F_{hkl} permite identificar, se uma dada família de planos tem refletividade neutrônica suficiente para o experimento, uma vez que o quadrado do fator de estrutura é diretamente proporcional à intensidade difratada.

2.5 FATOR DE TEMPERATURA

O valor de F_{hkl} como apresentado na equação (2.10) considera uma estrutura ordenada com os átomos nas posições bem definidas, situação que não se altera com o tempo. Na realidade, os átomos têm movimentos devido à temperatura que estão submetidos causando agitação térmica, sendo que as distâncias entre eles variam com o tempo e portanto, tais átomos não espalharão exatamente em fase resultando em valor de F_{hkl} menor do que o calculado^[57].

A correção para o efeito de temperatura é feita pela redução do valor b de cada átomo, considerada a correção pelo termo de Debye-Waller, de uso familiar na literatura especializada. A amplitude de espalhamento, na temperatura absoluta T do cristal, considerando o valor característico de Debye (Θ), é dada por^[57-59]:

$$b_T = b \cdot \exp(-M). \quad (2.12)$$

Na equação (2.12), o termo $\exp(-M)$ é chamado de fator de temperatura isotrópico, sendo que M pode simplesmente ser escrito como:

$$M = B \left(\frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2} \right).$$

Na realidade a constante B é denominada parâmetro térmico isotrópico, representada pela expressão:

$$B = 8\pi^2 \bar{\mu}^2$$

onde $\bar{\mu}$ representa o deslocamento quadrático médio dos átomos, com relação às suas posições médias, na direção perpendicular à família de planos difrativos de distância interplanar d_{hkl} .

As quantidades para B não podem ser facilmente calculadas teoricamente, devido à dependência de fórmula complexa envolvendo o relacionamento da temperatura com as forças interatômicas.

No caso de cristais cúbicos constituídos por um só tipo de átomo, pode ser aplicada a aproximação:

$$B = (6 h^2 / m_a k \Theta) [(\Phi(x) / x) + (1/4)],$$

sendo h e k , respectivamente as constantes de Planck e Boltzmann; m_a é a massa do átomo e Θ é a temperatura absoluta do cristal. A função $\Phi(x)$ encontra-se na tabela “ International Tables for X-Ray Crystallography, da International Union Crystallography” (The Kynoch Press. Birmingham. England, 1976, v.12) e outras similares.

Como os valores de B e de M não são facilmente calculados, para estruturas mais complexas do que a cúbica monoatômica, podem ser usadas algumas aproximações para correções das intensidades pelo fator de temperatura.

Aos cristais constituídos por mais de um tipo de átomo mas que pertençam ao sistema cúbico, considera-se como primeira aproximação o mesmo valor de B para todos os átomos. Uma outra melhor aproximação é usar na expressão de M, valores diferentes de B para cada tipo de átomo da cela unitária. Por conseguinte, a modelagem pode ser estendida para outros sistemas cristalinos, evidentemente sujeitos às aproximações e as propagações dos erros.

2.6 COEFICIENTE LINEAR DE ABSORÇÃO EFETIVO

O coeficiente linear de absorção efetivo (μ) é oriundo da definição da equação da sobrevivência, relativa à incidência do feixe de radiação monocromática, que atravessa certa espessura x do alvo, sendo a relação da transmissão dada por^[60]:

$$I/I_0 = e^{-\mu x}, \quad (2.13)$$

onde:

I_0 = intensidade do feixe direto de radiação monocromática;

I = intensidade do feixe transmitido na amostra;

μ = coeficiente linear de absorção efetivo característico do material da amostra;

x = espessura da amostra.

No presente caso, o coeficiente linear de absorção efetivo deve incluir todas as interações nucleares possíveis, sob a incidência do feixe monocromático neutrônico, com exceção do espalhamento coerente elástico de Bragg, as quais são capazes de suprimirem os nêutrons do feixe.

Portanto, μ representa a seção de choque macroscópica total (Σ_T) do cristal, a menos do espalhamento coerente elástico^[61], isto é:

$$\mu = \Sigma_T = \Sigma_{Abs.} + \Sigma'_{Esp.} \quad (2.14)$$

O termo $\Sigma_{Abs.}$ é igual a $N_c \sigma_A$, onde σ_A é a seção de choque microscópica de absorção, que é proporcional a $E^{-1/2}$ na região de nêutrons térmicos. Com a exclusão do espalhamento coerente

elástico, no termo Σ'_{Esp} devem constar todos os outros tipos de seções de choque macroscópicas de espalhamento^[61], ou sejam:

Σ_{IE} - seção de choque macroscópica de espalhamento incoerente elástica,

Σ_{CI} - seção de choque macroscópica de espalhamento coerente inelástica e

Σ_{II} - seção de choque macroscópica de espalhamento incoerente inelástica.

A eq. (2.14) pode agora ser apresentada na forma:

$$\mu = N_c \sigma_A + \Sigma_{\text{IE}} + \Sigma_{\text{CI}} + \Sigma_{\text{II}} . \quad (2.15)$$

As duas últimas seções de choque da eq. (2.15) são fortemente dependentes da energia do nêutron, mas o valor é relativamente constante. No intervalo de energias compreendidas entre 0,001 eV a 1 eV, a soma pode ser aproximada de modo razoável por $N_c \sigma_{\text{inc}}$, onde σ_{inc} é a seção de choque microscópica de espalhamento incoerente, podendo reescrever a equação na forma^[62]:

$$\mu \approx N_c \sigma_A + N_c \sigma_{\text{inc}} + \Sigma_{\text{CI}} . \quad (2.16)$$

A aproximação realizada não introduz erro significativo ao valor de μ , pois na maioria dos elementos constituintes dos cristais selecionados o valor de σ_{inc} é mínimo ou quase nulo e portanto, a contribuição $N_c \sigma_{\text{inc}}$ para o valor de μ é muito baixa no intervalo de energias de interesse aos experimentos.

O termo remanescente Σ_{CI} pode ser calculado, a partir da seção de choque microscópica de captura (σ_c) do material componente do cristal, por meio do uso da “Aproximação Incoerente

de Placzek^[61-62], no intervalo de energias estudado, com boa concordância dos resultados esperados nos experimentos, representada pela seguinte expressão:

$$\Sigma_{CI} = (\sigma_c / \sigma_i) \cdot \Sigma_{II} ,$$

que pode ser transformada na forma:

$$\Sigma_{CI} = (\sigma_c / \sigma_i) [\Sigma_{IT} - \Sigma_{IE}] ,$$

onde, o termo Σ_{IT} é a seção de choque macroscópica incoerente total e usando a expressão Σ_{IE} adotada pela maioria dos autores^[62], a equação pode ser colocada na forma final:

$$\Sigma_{CI} = N_c \sigma_c [1 - (1 - e)^{\xi} / \xi] . \quad (2.17)$$

Substituindo o valor encontrado através da eq. (2.17) em (2.16), resulta:

$$\mu(\lambda) = N_c \{ \sigma_A + \sigma_i + \sigma_c [1 - (1 - e)^{\xi} / \xi] , \quad (2.18)$$

onde:

λ e a função das respectivas seções de choque, e

$$\xi = (24 E m / k \Theta m_a) [1/4 + (T / \Theta)^2 \cdot \Lambda (\Theta / T)] .$$

Portanto, o termo μ passa a depender dos valores das seções de choque de absorção, captura e do espalhamento incoerente, em função da variação de λ no intervalo de operação do instrumento de difração de nêutrons, isto é $\mu(\lambda)$

2.7 ESPALHAMENTO MAGNÉTICO

De maneira geral, o espalhamento de nêutrons pelos átomos é um processo nuclear, contudo, nos átomos e íons que possuem subníveis 3d ou 4s incompletos de elétrons, ocorre espalhamento adicional de origem magnética. Os elétrons desemparelhados dos referidos subníveis são os responsáveis pela existência de momento magnético no átomo ou íon, o qual, ao interagir com o momento magnético do nêutron resulta em espalhamento magnético^[57].

O espalhamento magnético do nêutron é análogo ao espalhamento de raios-X, uma vez que ambos são produzidos pelos elétrons dos átomos. Com os raios-X, todos os elétrons contribuem para o espalhamento e no caso dos nêutrons, somente os elétrons responsáveis pelas propriedades magnéticas dos átomos são os envolvidos. O espalhamento magnético de nêutron é dependente do fator de forma de maneira mais acentuada do que no caso dos raios-X^[63].

No estudo do espalhamento de nêutrons, os fatores de estruturas nuclear e magnético são fundamentais. Às vezes para o cristal e dada família de planos, o fator de estrutura para o espalhamento nuclear é considerado desprezível, enquanto que o fator de estrutura para o espalhamento magnético seja mais alto e dominante.

Quando um feixe de nêutrons não polarizado incide em um plano cristalino com propriedades magnéticas, a intensidade difratada ou espalhamento coerente é proporcional a F_{MD}^2 resultante, que inclui a contribuição do espalhamento nuclear e também magnético. Na parte nuclear, a somatória é estendida a todos os átomos da estrutura, enquanto que na parte magnética, a contribuição está limitada apenas aos átomos que possuem momento magnético.

Considerando o caso mais usual, onde o feixe de nêutrons contém todas as direções de spins, o termo de interferência nuclear-magnética tende a zero, e o quadrado do fator de estrutura para a reflexão (hkl) é dado pela soma de 2 termos que representam, respectivamente o fator de estrutura nuclear e o magnético ⁽⁶⁴⁻⁶⁵⁾:

$$(F_{hkl})^2 = (F_{hkl})^2_{\text{Nuclear}} + \mathbf{q}^2 (F_{hkl})^2_{\text{Magnético}} \quad (2.19)$$

A característica essencial da equação (2.19) é que não há coerência entre o espalhamento nuclear e o magnético com nêutrons não polarizados, resultando apenas a soma de duas componentes.

O vetor \mathbf{q} é definido conforme a orientação do vetor magnetização (\mathbf{e}) no interior do cristal, com relação ao vetor-onda espalhamento \mathbf{k} , segundo a relação:

$$\mathbf{q}^2 = 1 - (\mathbf{e} \cdot \mathbf{k})^2.$$

Note-se que, em cada um dos termos da eq. (2.19) deve ser acrescentada a correção para a agitação térmica dos átomos, por meio do fator de Debye-Waller.

2.8 REFLETIVIDADE DOS CRISTAIS MOSAICOS

2.8.1 Formulações Clássicas

Os pesquisadores Bacon & Lowde^[49-50] efetuaram estudo detalhado sobre a influência da extinção secundária nos cristais reais, em atenção particular aos cristais mosaicos virtualmente não absorvedores de nêutrons, com base na teoria geral de difração de raios-X introduzida por Zachariasen^[48]. Considerando a distribuição de mosaico $W(\Delta)$ em $\Delta = 0$, para um cristal idealmente imperfeito não absorvedor de nêutrons, a refletividade máxima calculada é dada por^[66]:

$$\mathfrak{R}^{\text{Max.}} = [1/\sqrt{(2\pi)}] \cdot (Q \cdot t_0 / \eta \cdot \text{sen}\theta) / \{1 + [1/\sqrt{(2\pi)}] \cdot (Q \cdot t_0 / \eta \cdot \text{sen}\theta)\}, \quad (2.20)$$

onde t_0 é a espessura do cristal. Esta expressão vem sendo utilizada com freqüência como critério de seleção geral de cristais monocromadores convencionais e na realidade representa o máximo de refletividade do feixe monocromático difratado^[67].

A refletividade integrada \mathfrak{R}^θ é considerada para rotação angular do cristal mosaico em torno do eixo vertical, representado pelo intervalo angular sobre o qual o cristal reflete totalmente o feixe neutrônico monocromático, dado pela expressão^[66]:

$$\mathfrak{R}^\theta \cong 0,96 (\eta \cdot Q \cdot t_0 / \text{sen}\theta)^{1/2}, \quad (2.21)$$

e de maneira similar em função do comprimento de onda, tem-se a expressão:

$$\mathfrak{R}^\lambda \cong \mathfrak{R}^\theta \cdot \lambda \cdot \text{cotg}\theta, \quad (2.22)$$

que se refere a um monocromador estacionário submetido a um feixe policromático, considerado totalmente refletido sobre um dado intervalo de comprimento de onda^[66]. Quanto a um tratamento geral para as reflexões integradas por um cristal idealmente imperfeito, Bacon & Lowde remodelaram as equações de Zachariasen nas formas integrais sob as respectivas curvas de difração, com relação aos métodos de reflexão (Bragg) e de transmissão (Laue) do feixe policromático, cujos resultados serviram de suporte, para outros autores desenvolverem seus modelos de cálculos, os quais estão apresentados com maiores detalhes no ítem (2.8.2.) deste capítulo.

A seção de choque do espalhamento de Bragg, pode ser avaliada pela expressão⁽⁶⁷⁾:

$$\Sigma_B \cong 0,94 (Q / \beta), \quad (2.23)$$

onde o parâmetro refletividade Q proposto por Zachariassen, depende sobretudo do fator de estrutura por unidade de volume do cristal. Um critério prático para escolher um bom monocromador é que o valor de Q seja o mais elevado possível.

A eficiência do cristal monocromador deve ser determinada através das propriedades de absorção e espalhamento do nêutron, segundo os átomos constituintes do espécime. Um cristal monocromador eficiente deve possuir Σ_B bem maior do que os outros processos parasitas competitivos (absorção e demais espalhamentos). E ainda, em consequência para avaliação do bom cristal monocromador pode ser calculado o caminho livre médio, que é dado pelo inverso do valor de Σ_B ⁽⁶⁷⁻⁶⁸⁾.

A constante prática adimensional γ para avaliação da potência de refletividade do cristal monocromador de nêutrons, quanto maior for o seu valor, foi introduzida por Holm⁽⁶⁹⁾, é a seguinte:

$$\gamma = (8 \cdot d_{hkl}^3 \cdot t_o \cdot N_c^2 \cdot F_{hkl}^2) / (\sqrt{2\pi} \cdot \eta \cdot n^3). \quad (2.24)$$

Uma fórmula vetorial que permite a avaliação da potência de refletividade do cristal monocromador, foi introduzida por Maier-Leibnitz, e representada na forma⁽⁷⁰⁾:

$$\Delta_o \mathbf{k} / d_{hkl} = (4 \pi F_{hkl}^2 \cdot d_{hkl}^2) / V_c^2 \quad (\text{\AA} \cdot \text{cm}^{-1}), \quad (2.25)$$

onde V_c é o volume da cela unitária. Quanto maior for o valor obtido na expressão, melhor será a refletividade integrada do cristal, segundo a família de planos escolhida.

Considerando o fenômeno de extinção desprezível, Brockhouse, Witt e Hallman propuseram para a seleção dos melhores cristais, a expressão seguinte⁽⁷¹⁾

$$\Psi = (\lambda^3 \cdot F_{hkl} \cdot N_c^2 \cdot L) / \text{sen } \theta, \quad (2.26)$$

onde L está relacionado com a dimensão máxima possível, que remove fracamente os nêutrons do feixe de por meio dos processos parasitas. O maior valor obtido na expressão de Ψ indica melhor desempenho da refletividade do cristal monocromador.

2.8.2 Potências dos Feixes Incidente e Difrato

Os blocos de mosaico, com orientações aleatórias, espalham nêutrons independentemente, sem relacionamento entre as fases. Conseqüentemente, pode-se tratar diretamente com as potências dos feixes incidente $P_0(t)$ e difratado $P_H(t)$, considerando a espessura t_0 do cristal. A variação da intensidade depende da profundidade de penetração no cristal, em função das combinações dos tipos de fenômenos de extinção e de absorção. Quando a perda de potência do feixe de nêutrons dentro dos blocos é pequena, o cristal é considerado idealmente imperfeito, sendo a variação real no interior do cristal aproximada por uma curva monótona, para a qual uma equação diferencial pode ser proposta e resolvida. As equações diferenciais acopladas, que descrevem o comportamento P_0 e P_H são então propostas, ao atravessarem uma camada de espessura dt do cristal mosaico considerando, inicialmente o caso da reflexão simétrica de uma placa de cristal mosaico^[52], conforme a Figura 2.5.

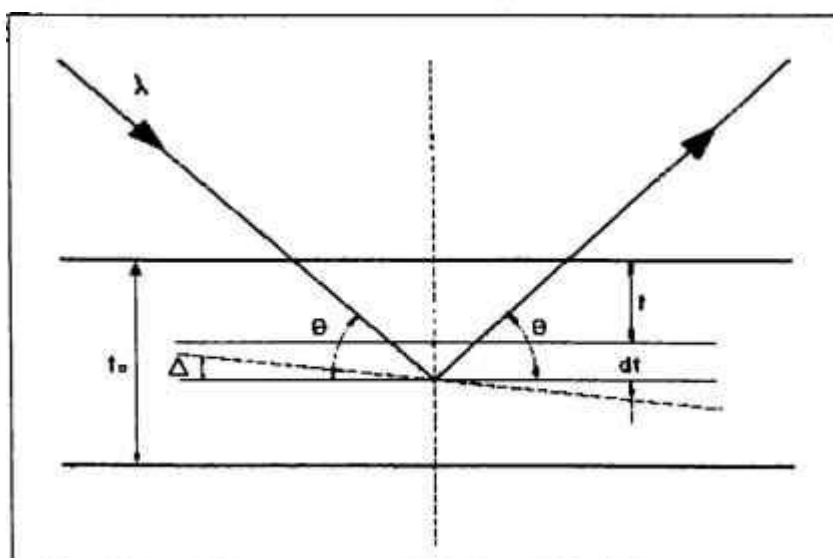


Figura 2.5 - Reflexão simétrica através de placa plana, onde o ângulo Δ representa a orientação média dos planos cristalinos.

Supondo um feixe paralelo de nêutrons monoenergéticos incidente sobre planos refletorés formando um certo ângulo com relação à face do cristal, define-se γ_0 e γ_H , respectivamente, como cossenos diretores, com relação à normal da superfície do cristal, dos feixes incidentes e difratado. Note-se que quando a reflexão é simétrica os valores γ_0 e γ_H são iguais.

Por meio de uma camada de espessura dt do cristal, o caminho percorrido pelos feixes incidente e difratado é dt/γ_0 e ambos perdem potências decorrentes da difração e a absorção nessa distância. No caso da difração, a potência perdida por um feixe será ganha pelo outro feixe.

A fração dos blocos mosaicos em posições de difratar o feixe é $W(\Delta)d\Delta$, o que significa que a refletividade por unidade de caminho será^[52].

$$S(\Delta) \cdot d\Delta = Q \cdot W(\Delta) \cdot d\Delta. \quad (2.27)$$

Levando-se em conta o valor de μ , a variação de $P_0(\Delta, t)$ e de $P_H(\Delta, t)$, ao atravessar uma camada dt na profundidade t , para o caso da reflexão simétrica, será dada pelas equações diferenciais:

$$dP_0(\Delta, t) = \{-\mu [P_0(\Delta, t)/\gamma_0] - S[P_0(\Delta, t)/\gamma_0] + S[P_H(\Delta, t)/\gamma_0]\} dt \quad (2.28)$$

$$dP_H(\Delta, t) = \{\mu [P_H(\Delta, t)/\gamma_0] + S[P_H(\Delta, t)/\gamma_0] - S[P_0(\Delta, t)/\gamma_0]\} dt \quad (2.29)$$

Os dois primeiros termos, do segundo membro de cada equação representam o decréscimo da potência devido à absorção e à difração. O terceiro termo representa o aumento da potência devido a contribuição do feixe difratado⁽⁷²⁾, evidentemente com os sinais trocados no caso da equação (2.29).

2.8.3 Refletividade Integrada

Quando se aplica o método da reflexão simétrica, a um cristal que sofre rotação em torno de um feixe paralelo e monoenergético, a solução do sistema de equações diferenciais proposto, contém duas constantes arbitrárias, que são determinadas por condições de contorno.

Uma condição de contorno foi assumida conhecendo-se a potência do feixe na face do cristal, isto é $P_o(t) = P_o(0)$, em $t = 0$. A segunda condição de contorno é obtida, considerando que o feixe difratado é produzido no interior da placa cristalina e, por conseguinte, deve emergir por uma superfície da placa e anular-se na outra superfície, isto é $P(t) = 0$, em $t = t_o$, para o caso do cristal que monocromatiza nêutrons pelo método da reflexão.

O principal interesse do cálculo é a determinação do comportamento da razão entre as potências dos feixes difratado e incidente na face do cristal, isto é $P_H(0) / P_o(0)$, em função de Δ . Esta razão denomina-se $P(\theta, \Delta)$, que representa a refletividade dos blocos mosaico com deslocamento angular Δ relativo à orientação média, para os nêutrons monoenergéticos caracterizados pelo ângulo de Bragg θ . A expressão resultante da refletividade para o caso de reflexão é a seguinte ^{[52][72]}:

$$P(\theta, \Delta) = P_H(\Delta, t_o) / P_o(\Delta, 0) = a / (1+a) + \sqrt{1+2a} \cdot \coth [A \sqrt{1+2a}], \quad (2.30)$$

com $a = S / \mu$ e $A = \mu \cdot t_o / \gamma_o$.

A integral da relação $P(\theta, \Delta)$ sobre todos os valores de Δ , é denominada refletividade integrada de um cristal idealmente imperfeito, definida por Bacon & Lowde^[49-50] como:

$$\mathfrak{R}^\theta = \int P(\theta, \Delta) \cdot d\Delta. \quad (2.31)$$

O valor \mathfrak{R}^θ corresponde ao caso em que o ângulo de incidência entre o monocromador e o feixe monocromático paralelo é variado, por meio da rotação do cristal em torno do eixo vertical; observando-se, que não foi considerado o efeito da colimação finita do feixe.

A medida experimental da intensidade difratada pelo cristal em função do comprimento de onda e respectiva energia, é realizada com o espectrômetro de cristal de único eixo, da seguinte maneira: o feixe policromático de nêutrons emergentes do reator, depois de passar pelo primeiro colimador, incide sobre o monocromador mantido fixo no ângulo de Bragg, sendo difratado pelo cristal, com largura de mosaico η e atravessa o segundo colimador para atingir o detector fixado no ângulo 2θ .

Para o caso da reflexão simétrica, a expressão da refletividade integrada calculada para uso do espectrômetro de cristal é a seguinte ^[52]:

$$\mathfrak{R}^\theta = \int (D' \cdot F' / H + I' \cdot J) \cdot d\Delta, \quad (2.32)$$

onde:

$$D' = 4 N_c^2 \cdot F_{hkl}^2 \cdot d_{hkl}^3 \cdot \sin^2 \theta / \sqrt{2\pi} \cdot \mu \cdot \eta \cdot n^3 \cdot \cos \theta ;$$

$$F' = e^{-\left(\frac{1}{\alpha'^2} + \frac{1}{2\eta^2}\right) \cdot \Delta^2} ; \quad H = 1 + D \cdot e^{-\frac{\Delta^2}{2\eta^2}}$$

$$I' = \left(1 + 2D \cdot e^{-(\Delta^2/2\eta^2)}\right)^{1/2} ; \quad J = \coth [A (1 + D.H)^{1/2}],$$

e α' representa a divergência angular efetiva do conjunto de colimadores do experimento.

No caso geral de aplicação do método de transmissão para a mesma placa cristalina considerada de espessura t_0 , o valor χ representa o ângulo residual formado entre a normal à superfície e à família de planos cristalinos sob consideração. Neste caso, os cossenos diretores são representados, respectivamente, por:

$$\gamma_0 = \cos(\theta - \chi) \quad \text{e} \quad \gamma_H = \cos(\theta + \chi).$$

Considerando a espessura dt , a trajetória percorrida pelo feixe de nêutrons incidente é $dt / \cos(\theta - \chi)$ e para o feixe refletido é $dt / \cos(\theta + \chi)$. Assume-se que o cristal seja orientado azimutalmente, de tal maneira que não ocorra o espalhamento múltiplo; isto é, tanto o feixe incidente como o espalhado não podem ser difratados por mais de uma família de planos cristalinos.

Aplicando-se o mesmo raciocínio usado no caso da reflexão simétrica, agora no caso da transmissão assimétrica, as equações diferenciais acopladas podem ser integradas e resolvidas com base nas mesmas condições de contorno, obtendo-se para a refletividade a expressão ⁽⁷³⁾:

$$P(\theta, \Delta) = P_H(\Delta, t_0) / P_O(\Delta, 0) = [(S/\gamma_0) \cdot \varepsilon] \cdot \exp \{-[\mu + (S/\Gamma)t_0] \cdot \sinh(\varepsilon t_0)\}, \quad (2.33)$$

onde:

$$\varepsilon = \left(\left[(\mu + S^2)/G^2 \right] + \left[S^2/\gamma_0 \cdot \gamma_H \right] \right)^{1/2},$$

e

$$1/\Gamma = 1/2 (1/\gamma_0 + 1/\gamma_H); \quad 1/G = 1/2 (1/\gamma_0 - 1/\gamma_H)$$

A fim de simplificar o cálculo da refletividade, ε pode ser aproximado por S/Γ . Esta aproximação é válida para a condição^[73]:

$$\Gamma^2/G^2 (2\mu/S + \mu^2/S^2) \leq 1.$$

Nestas condições $\Gamma / G \leq 1$, e portanto para os planos cristalinos com pequena absorção de nêutrons, tem-se^[74]:

$$P(\theta, \Delta) = (\Gamma / 2 \gamma_0) \cdot \exp(-\mu \cdot t_0 / \Gamma) \sum_{j=1}^{\infty} (-1)^{j+1} \cdot (C)^j / j! \cdot \exp(-j \cdot \Delta^2 / 2 \eta^2), \quad (2.34)$$

com

$$C = 2 \cdot Q \cdot t_0 / \sqrt{2\pi} \cdot \eta \cdot \Gamma.$$

No caso de medidas com o espectrômetro de cristal, para o levantamento do espectro emergente do reator estão incluídas a refletividade do cristal em função do comprimento de onda (\mathfrak{R}^λ) e a função resolução do instrumento. Considerando $\Phi(\lambda)$, o fluxo de nêutrons por unidade de intervalo de comprimento de onda, então o número de nêutrons que atravessa o segundo colimador por unidade de área e atinge o detector na unidade de tempo é dado por $\Phi(\lambda) \cdot \mathfrak{R}^\lambda$. Nestas condições, a intensidade observada com o espectrômetro de cristal por unidade de tempo em função de λ é dada por^[52].

$$I(\lambda) = \Phi(\lambda) \cdot \mathfrak{R}^\lambda \cdot \Xi(\lambda), \quad (2.35)$$

considerando:

$$\mathfrak{R}^\lambda \approx \mathfrak{R}^0 (2d_{hkl} \cdot \cos\theta / n), \text{ e}$$

$$\Xi(\lambda) = \text{eficiência do detector de nêutrons.}$$

2.9 CONTAMINAÇÃO DE ORDENS SUPERIORES

A contaminação de nêutrons de ordens superiores e a presença de outros tipos de radiações são inerentes à técnica de difração, quando utilizados feixes emergentes dos canais de irradiação dos reatores, simultaneamente com a representativa da primeira ordem. Na relação de Bragg, o valor $n=1$ refere-se à primeira ordem, enquanto que os valores $n = 2,3,\dots,\text{etc.}$, são as indesejáveis ordens superiores.

Por conseguinte, o feixe difratado pelo cristal é constituído pelos nêutrons com λ , $\lambda/2$, $\lambda/3,\dots$, etc., correspondentes às energias E , $4E$, $9E,\dots$, etc. As intensidades relativas de cada λ do nêutron dependem do espectro incidente no cristal monocromador e das características da família de planos cristalinos utilizados para a difração^[75].

Quando o espectro de nêutrons incidente no cristal monocromador contém a maioria de λ pequenos, obviamente a contaminação de ordem superior é muito séria e em casos desfavoráveis superará até a intensidade devida à difração de primeira ordem.

A operação do instrumento de difração em λ maiores do que ao correspondente do valor de máximo do espectro, exige cuidados especiais, tais como a escolha adequada do monocromador e uso de filtro neutrônico eficiente para atenuar o problema da contaminação de ordens superiores.

Por outro lado, a contaminação de ordens superiores é abrandada por alguns mecanismos. O coeficiente linear de absorção efetivo tende a discriminar os nêutrons de λ menor. A refletividade integrada de nêutrons pelo monocromador é reduzida, com o aumento da ordem de reflexão. O fator de estrutura cristalino colabora efetivamente para a redução das contaminações de ordens superiores^[52].

2.10 FILTROS MONOCRISTALINOS

O filtro monocristalino devidamente escolhido pode minimizar o problema decorrente da contaminação de ordem superior. Para a finalidade deve possuir alta transmissão para nêutrons com comprimento de onda desejado λ e baixa transmissão para os indesejáveis $\lambda/2$, $\lambda/3$, etc. Várias espécies cristalinas possuem esta e outras propriedades recomendadas, uma vez que as seções de choque totais aumentam bruscamente no intervalo de λ compreendido entre 0,2 a 2,0 Å, e permanecendo baixa para nêutrons ≥ 2 Å.

Não obstante, com uso do filtro monocristalino, além da obtenção do feixe filtrado, é também eliminada a radiação gama inerente ao feixe primário, proveniente do canal de experimento do reator. A principal razão da ocorrência do degrau de Bragg, na curva da seção de choque do material filtrante em função de λ , deve-se ao fato de que o espalhamento coerente elástico seja limitado à condição^{[52][76]}:

$$\lambda \leq 2 d_{hkl} \cdot \text{sen} \theta , \quad (2.36)$$

resultando o denominado “cut off” na posição $\lambda = 2 d_{hkl}$, para cada família de planos cristalinos.

De maneira geral, na região epitérmica dos nêutrons, a seção de choque total para materiais filtrantes cristalinos é da ordem de alguns barns, enquanto que na região abaixo do degrau, o valor é reduzido para a ordem de alguns décimos de barn, resultando em fator até 10 vezes menor. Na região de λ acima do cut-off, as principais interações dos nêutrons com os materiais são: absorção proporcional a λ ; espalhamento incoerente, resultante do spin nuclear na presença dos diversos núclídeos; espalhamento coerente inelástico, dependente da temperatura do cristal e da população de fonons de baixa frequência; espalhamento residual com as dependências de λ , orientação e perfeição do cristal.

2.11 REFLEXÕES PARASITAS

Em medidas de taxas de contagens em função de λ do nêutron sempre acontecem as detecções das chamadas reflexões parasitas de Bragg. Estas reflexões parasitas são flutuações na taxa de contagem, em forma de picos invertidos, que ocorrem devido à presença de nêutrons difratados por planos cristalinos diferentes dos usados para obtenção do feixe monocromático principal, ou ainda, quando um cristal está em posição de difratar um feixe de radiação incidente com dado λ , segundo determinada família de planos; nas mesmas condições, podem ocorrer outros feixes difratados simultaneamente, junto com o principal, resultantes do fenômeno da difração múltipla^[77].

A difração múltipla pode ocorrer de forma acidental, caso onde é considerada um agente interferente ao experimento de difração simples em monocristais, ou também de forma sistemática, através da rotação do cristal em torno do vetor de espalhamento de uma reflexão de Bragg, neste caso é de grande utilidade e aproveitada como técnica moderna e avançada em difração para diversas aplicações neutrônicas^[78].

O fenômeno das reflexões parasitas pode ser explicado por meio do conceito de espaço recíproco, ao qual se aplica a modelagem de Ewald para a difração, considerando a esfera de raio igual a $2\pi/\lambda$ da radiação incidente, com centro sobre a origem do vetor-onda do feixe incidente. A difração múltipla ocorre quando dois ou mais pontos da rede recíproca encontram-se ao mesmo tempo sobre a superfície da esfera. Em vista da situação surgirão feixes difratados cujos sentidos são os mesmos dos vetores com origens no centro da esfera de reflexão e extremidades nesses pontos. Esta é a condição para a ocorrência das difrações parasitas, que podem diminuir ou aumentar a intensidade na direção do feixe^[52].

Com a finalidade de solucionar o problema causado pelas reflexões parasitas, em medidas dos espectros dos reatores, com o espectrômetro de cristal de único-eixo, no próximo capítulo é apresentada uma técnica simples, para supressão das contaminações^[79].

3. MÉTODOS EXPERIMENTAIS

3.1 INTRODUÇÃO

Em contraste com os cristais monocromadores utilizados em difração de raios-X, os espécimes empregados nos instrumentos de difração de nêutrons são de maior tamanho, aproveitando-se das dimensões disponíveis usuais nos canais de experimento dos reatores nucleares. Os espécimes são selecionados levando-se em conta os aspectos relativos às respectivas qualidades, desempenhos e limitações, de modo a se adequarem aos quesitos exigidos pelo arranjo experimental. Nos experimentos de espectrometria de nêutrons, com o uso da técnica de difração seletiva em cristais ocorrem problemas peculiares, entre os quais a contaminação de nêutrons de ordens superiores e reflexões parasitas mencionados nos capítulos anteriores e que devem ser solucionados no decorrer das medidas^{[34][75]}.

Com objetivo de verificar o desempenho dos monocromadores e filtros de altas ordens com o espectrômetro de cristal de único eixo ou difratômetro de nêutrons, são obtidas as respectivas curvas de rocking, cujos resultados analisados, em função do método implementado neste capítulo, que permite a compatibilização da largura de mosaico da família de planos do cristal escolhido com relação às divergências angulares dos colimadores nos experimentos.

Em vista da importância e utilização, é apresentada uma técnica de medida de seção de choque total para nêutrons por transmissão para os materiais, com melhorias introduzidas a fim de obter resultados precisos, como correções para impurezas na amostra e para a eficiência do detector proporcional a gás, operado de modo frontal ao feixe monocromático de nêutrons incidentes e avaliação do erro experimental^[75].

As reflexões parasitas, comumente detectadas nos levantamentos espectrais emergentes dos canais ou tubos de experimento dos reatores é eliminada com aplicação de técnica descrita^[79].

Nas aplicações dos métodos de caracterizações dos cristais naturais, foi importante a atuação da técnica de ativação neutrônica junto com a metodologia aplicada do k sub-zero (k_0) com espectrometria γ que também é apresentada neste capítulo^[80].

3.2 MEDIÇÃO DA CURVA DE ROCKING

A formação da estrutura cristalina contendo os blocos mosaico e imperfeições agregadas e a possível presença de impurezas, caracterizam a forma e a largura da curva de rocking obtida para um dado cristal monocromador de nêutrons. As difrações de Bragg de um cristal mosaico para λ fixo devem resultar em distribuição aproximadamente Gaussiana, com largura angular desde alguns minutos para cristal próximo da perfeição até vários graus. Os monocromadores usuais em difração de nêutrons operam na faixa de algumas dezenas de minuto de arco ^[81].

A possibilidade do alargamento da curva distribuição de rocking, com o aumento substancial da intensidade difratada constitui uma certa vantagem, em prejuízo da resolução do instrumento, que representa em contrapartida a desvantagem para o experimento. Portanto, diante da situação apresentada, surge a necessidade de se obter ótimo compromisso entre a largura de mosaico cristalino e as divergências angulares dos colimadores, a fim de resultar intensidade difratada e resolução satisfatórias para o experimento específico. Note-se que nos cristais convencionais-artificiais, as imperfeições são deliberadamente produzidas através de técnicas conhecidas, de maneira a permitir o controle das larguras dos mosaicos cristalinos ^[82].

A curva de rocking para o cristal monocromador devidamente alinhado e em sua posição de Bragg é obtida no instrumento de difração, por meio da rotação do espécime em torno do seu eixo vertical na mesa goniométrica de sustentação do cristal, com medida simultânea ou varredura da intensidade do feixe monocromático emergente, mantendo-se fixo o suporte do detector no ângulo 2θ . Geralmente, a curva é obtida em posição de máxima intensidade com relação ao espectro emergente do reator ^[75].

A medida da curva de rocking pode ser efetuada simplesmente com uso do espectrômetro de cristal de único eixo, que leva em consideração apenas as divergências angulares de dois colimadores, ou então com o difratômetro de nêutrons, que envolve o uso de três colimadores. A distribuição obtida através do giro do plano cristalino em torno do eixo vertical, pode ser observada diretamente em registrador linear gráfico, tela de vídeo ou então os pontos experimentais são lançados manualmente ^[83].

3.3 MÉTODO DE SELEÇÃO DE MONOCROMADORES

Com a finalidade de selecionar cristais monocromadores para instrumentos que operam com difração de nêutrons, recomenda-se um teste inicial prático, com uso do espectrômetro de cristal de único eixo instalado na saída do feixe emergente do reator. Os nêutrons provenientes do reator passam pelo primeiro colimador, são difratados pelo cristal em ângulo 2θ escolhido, atravessam o segundo colimador até atingirem o detector principal, quando então são contados. Para cada espécime é medida a curva de rocking relativa a família de planos escolhida ^{[75][83]}.

A função intensidade que corresponde à distribuição representada pela curva de rocking será dependente das divergências angulares dos colimadores e da largura de mosaico do cristal em exame. A forma física adotada para os colimadores é a do tipo Soller, formado com placas paralelas e planas, de preferência com depósito eletrolítico de cádmio na superfície.

Uma expressão foi calculada para a curva de rocking do cristal sem considerar o efeito da extinção e desprezando-se os efeitos das divergências angulares vertical e da reflexão total nas paredes dos colimadores. No cálculo foi considerada uma geometria plana, com um ângulo de Bragg, para um raio incidente não central e refletido por um bloco mosaico também não central ^[83], conforme mostrado na Figura 3.1.

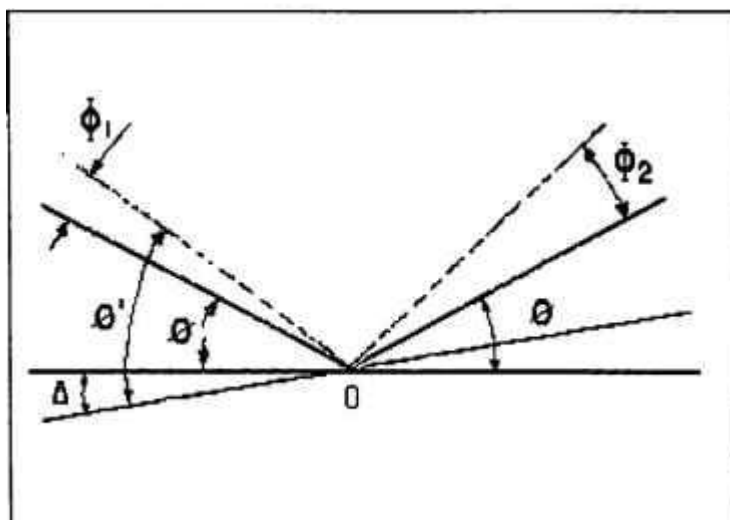


Figura 3.1 - Representação do feixe de nêutrons incidente não central e o correspondente refletido pelo bloco de mosaico representativo do cristal monocromador.

A composição do ângulo Θ' é dada através da seguinte adição:

$$\Theta' = \Theta + \Phi_1 + \Delta, \quad (3.1)$$

onde:

Θ = ângulo de Bragg para um raio refletido de um bloco mosaico central;

Φ_1 = ângulo entre o raio individual incidente e o raio central incidente;

Δ = ângulo entre o bloco mosaico individual e o bloco mosaico central;

Φ_2 = ângulo entre o raio individual refletido e o raio central refletido.

Define-se:

$$\delta = \Theta' - \Theta$$

$$\Theta' = \Theta + \Phi_1 + \Delta = \Theta + \Phi_2 - \Delta \quad \therefore$$

$$\delta = \Phi_1 + \Delta \quad ; \quad \delta = \Phi_2 - \Delta$$

$$\Phi_1 = \delta - \Delta \quad ; \quad \Phi_2 = \delta + \Delta.$$

Seja a função transmissão do primeiro colimador do tipo Gaussiana, dada por:

$$I(\Phi_1) = I_0 \cdot e^{-\left(\frac{\Phi_1}{\alpha_1}\right)^2}, \quad (3.2)$$

com α_1 representado pela expressão:

$$\alpha_1 = a_1 / 2 (\ln 2)^{1/2}, \quad (3.3)$$

onde a_1 é a divergência angular do primeiro colimador.

E analogamente, para o segundo colimador, a transmissão é dada por:

$$A(\Phi_2) = I(\Phi_1) \cdot e^{-\left(\frac{\Phi_2}{\alpha_2}\right)^2} \quad (3.4)$$

O cristal é composto de blocos mosaicos, cada um individualmente perfeito, mas orientados em uma distribuição sobre uma posição média. Considera-se que as projeções no plano horizontal das normais a um dado conjunto de planos cristalinos tenham uma distribuição Gaussiana, da forma:

$$W(\Delta) = \mathfrak{R}_0(\eta) \cdot e^{-\left(\frac{\Delta}{\eta}\right)^2} \quad (3.5)$$

A probabilidade de um nêutron atravessar o primeiro colimador, ser difratado pelo cristal e passar pelo segundo colimador até ser detectado é dada por:

$$I(\Phi_1) W(\Delta) A(\Phi_2) = I_0 \mathfrak{R}_0 \cdot \exp - [(\delta - \Delta / \alpha_1)^2 + (\Delta / \eta)^2 + (\delta + \Delta / \alpha_1)^2] \quad (3.6)$$

Ao se efetuar a curva de rocking, o cristal sofre um giro em torno de sua posição de Bragg; para obter a intensidade do feixe monocromático, substitui-se Δ por $\Delta + \gamma$ e integra-se sobre os limites δ e Δ , resultando a equação:

$$J(\gamma) = I_0 \mathfrak{R}_0(\eta) \iint \exp - [(\delta - \Delta + \gamma / \alpha_1)^2 + (\Delta + \gamma / \eta)^2 + (\delta + \Delta + \gamma / \alpha_2)^2] d\Delta d\delta, \quad (3.7)$$

que representa a função do feixe monocromático refletido pelo cristal, quando é efetuado o rocking, isto é, os deslocamentos γ . Integrando a equação (3.7), tem-se^[83]:

$$J(\gamma) = [(\alpha_1 \alpha_2 \eta \pi) / (\alpha_1 + \alpha_2 + 4 \eta^2)]^{1/2} \exp.[4 \gamma^2 / (\alpha_1 + \alpha_2 + 4 \eta^2)] \quad (3.8)$$

O desvio padrão da distribuição representada pela equação (3.8) é da forma:

$$L' = \{ [(\alpha_1^2 + \alpha_2^2) / 4] + \eta^2 \}^{1/2} \quad (3.9)$$

Os parâmetros α e η são expressos, respectivamente, em termos dos desvios padrões das distribuições dos colimadores e do mosaico cristalino, conforme as equações (2.60 e (3.3).

Substituindo os α_i e η na expressão (3.9), fica:

$$L' = 1/2 (2\ln 2)^{1/2} \cdot [(a_1^2 + a_2^2) / 4 + \beta^2]^{1/2}. \quad (3.10)$$

sendo a_1 e a_2 , respectivamente as divergências angulares do primeiro e segundo colimadores.

Na expressão (3.10), define-se:

$$L = [(a_1^2 + a_2^2) / 4 + \beta^2]^{1/2}, \quad (3.11)$$

de modo a satisfazer a relação:

$$L' = L / 2 \sqrt{2 \ln 2} . \quad (3.12)$$

O valor L representa a largura total na meia altura da distribuição obtida no experimento da determinação da curva de rocking, com uso do espectrômetro de cristal. Portanto, conhecendo-se os valores de L e as divergências angulares dos dois colimadores é possível a determinação de β e conseqüentemente, da largura de mosaico do cristal com uso da equação (2.6). Além disso, a equação (3.11) permite que o coeficiente da função seja máximo, de modo a permitir um sistema monocromador de boa intensidade difratada e adequada resolução, por meio da otimização dos parâmetros a_i e β escolhidos para realização do experimento. Como regra geral, é sempre preferível que os colimadores tenham divergências iguais, ficando a opção de escolha para o valor de β .

No caso do difratômetro de nêutrons são envolvidos três colimadores e duas larguras de mosaico, isto é do cristal monocromador e do espécime cristalino em exame. O primeiro colimador está colocado no canal de irradiação do reator, o segundo depois do feixe monocromático entre o cristal monocromador e o espécime em investigação e o terceiro antes do detector^[84]. Quanto ao caso do espectrômetro de cristal contendo três-eixos, o cálculo é complexo, com envolvimento das divergências angulares de quatro colimadores e três larguras de mosaicos^[85].

3.4 MÉTODO DA TRANSMISSÃO

Quando um feixe de nêutrons monoenergéticos atravessa certa espessura de material, o número de nêutrons removidos é proporcional à seção de choque total σ_T . A determinação de σ_T para nêutrons com dado λ é feita observando a atenuação do feixe por amostra com espessura x . Considerando a espessura diferencial dx contendo N_c átomos por unidade de volume, a fração do fluxo de nêutrons $d\Phi/\Phi$ removida do feixe por uma amostra é dada por^[75]:

$$d\Phi / \Phi = -N_c \sigma_T dx. \quad (3.13)$$

Integrando-se a Eq. (3.13) obtém-se:

$$\Phi = \Phi_0 \cdot \exp. -(N_c \sigma_T x), \quad (3.14)$$

onde Φ_0 é o fluxo de nêutrons incidente no material e Φ é o fluxo após a distância x .

A razão entre o fluxo no ponto x e o fluxo inicial é denominada transmissão (Φ / Φ_0) para a espessura dada, representada pela expressão:

$$\mathfrak{T} = \exp. -(N_c \sigma_T x),$$

da qual obtém-se:

$$\sigma_T = (N_c \cdot x)^{-1} \cdot \ln \mathfrak{T}^{-1}. \quad (3.15)$$

A determinação de σ_T com uso da Eq. (3.15) denomina-se aplicação do método da transmissão, obtida registrando-se as intensidades medidas por intermédio do detector de nêutrons, com e sem presença de amostra no feixe. A Eq. (3.15) pode ser representada na forma final:

$$\sigma_T(E) = (1 / N_b) \cdot \ln \mathfrak{T} (E)^{-1}, \quad (3.16)$$

onde N_b refere-se ao número de átomos por unidade barn da amostra, isto é: $N_b = N_c \cdot x \cdot 10^{-24}$ (átomos / barn), onde N_c representa o número de átomos / cm^3 e x a espessura da amostra em cm; o fator 10^{-24} é devido a transformação de cm^2 em unidade barn.

Embora o princípio do método da transmissão seja simples, são necessários cuidados especiais para obtenção de resultados precisos. A transmissão deve ser escolhida de modo a causar mínimo erro na medida de σ_T . O erro estatístico obtido em cada medida deve ser inferior a 1%. A influência da flutuação inerente da potência do reator é minimizada durante o experimento, com uso do sistema de monitoração e também, efetuados ciclos programados de medidas ^{[75][86]}.

No caso de material composto, por exemplo de duas espécies nucleares X e Y contendo N_x e N_y átomos por unidade de volume de cada tipo, sendo σ_x e σ_y respectivamente, a seção de choque de cada um dos núcleos, as probabilidades parciais e total, por unidade de caminho (seção de choque macroscópica) do nêutron ao interagir com os núcleos são ^[87]:

$$\begin{aligned}\Sigma_x &= N_x \sigma_x \\ \Sigma_y &= N_y \sigma_y \\ \Sigma_T &= \Sigma_x + \Sigma_y.\end{aligned}\tag{3.17}$$

Se os núcleos estão representados por átomos ligados na molécula, a seção de choque equivalente é obtida dividindo-se a seção de choque da mistura pelo número de moléculas por unidade de volume, resultando para o composto de forma molecular $X_m \cdot Y_n$, a relação ^[87] :

$$\sigma_T = m \sigma_x + n \sigma_y.\tag{3.18}$$

As equações (3.17) e (3.18) baseiam-se na hipótese dos núcleos X e Y atuarem independentemente um do outro quando interagem com nêutrons. Estas equações somente são válidas para o caso da energia do nêutron incidente ser maior que o da ligação química. Neste caso, a molécula é separada quando o nêutron é espalhado por um dos átomos e o fato dos núcleos serem ligados para formação da molécula pode ser ignorado. A seção de choque para o tipo mencionado de ligação é aplicada ao núcleo livre.

Quando a energia do nêutron incidente é comparável com a da ligação química dos átomos na molécula, a seção de choque do material é diferente da correspondente para os núcleos livres. Observa-se que a σ_T medida é a soma das seções de choque parciais, de todos os tipos de interações entre os nêutrons incidentes e o material da amostra ^[87].

3.5 MEDIDA DE σ_T CONTAMINADA

Quando a medida da σ_T é feita em λ elevados, isto é após o máximo do espectro de nêutrons do reator, ocorrem as interferências de contaminações de ordens superiores^[52]. A transmissão de nêutrons observada no experimento para dado λ é a seguinte:

$$\mathfrak{T}_{\text{Obs.}} = i / I,$$

onde I é a intensidade incidente e i a transmitida. O valor de I será igual a somatória das intensidades de várias ordens, isto é: $I = \sum_{n=1}^m I_n$, onde $m=1, 2, \dots, \text{etc.}$

Analogamente, a intensidade i transmitida pela amostra é dada por: $i = \sum_{n=1}^m i_n$.

O valor da transmissão \mathfrak{T} para cada ordem n , isto é em cada múltiplo λ , é dada por:

$$\mathfrak{T}_n = i_n / I_n = e^{-N_b \cdot \sigma_n}, \quad (3.19)$$

onde σ_n representa a seção de choque para o comprimento de onda λ/n .

Através do conjunto de equações estabelecidas, é possível escrever:

$$\mathfrak{T}_{\text{Obs.}} = \sum_{n=1}^m I_n / I \cdot \mathfrak{T}_n. \quad (3.20)$$

Definindo $f_n = I_n / I$, que representa as frações das intensidades de ordens superiores sobre a intensidade incidente na amostras e recompondo a equação (3.20) tem-se:

$$\mathfrak{T}_{\text{Obs.}} = \sum_{n=1}^m f_n \mathfrak{T}_n \quad (3.21)$$

Considerando a região dos λ menores onde a contaminação é desprezível, tem-se apenas a reflexão de primeira ordem dominando a intensidade incidente, isto é $I \equiv I_1$ ou $f_n = 1$. Nestas condições o valor observado $\mathfrak{T}_{\text{Obs.}}$ coincide com a transmissão não contaminada \mathfrak{T}_1 e a seção de choque é determinada diretamente da medida, através da equação:

$$\sigma_1 = \ln \mathfrak{T}_1^{-1} / N_b \quad (3.22)$$

No caso em que as transmissões de ordens superiores \mathfrak{T}_N sejam medidas diretamente nas regiões de λ baixos, onde a contaminação é desprezível e se os valores de f_n são conhecidos, então para as medidas de $\mathfrak{T}_{\text{Obs.}}$ em regiões de λ , em que a intensidade incidente I é contaminada, pode-se obter o valor \mathfrak{T}_1 , por meio da relação:

$$\mathfrak{T}_1 = f_n^{-1} \left(\mathfrak{T}_{\text{Obs.}} - \sum_{n=2}^m f_n \mathfrak{T}_n \right), \quad (3.23)$$

que permite a determinação da seção de choque σ_1 correta ou então, utilizando uma curva de seção de choque bem conhecida como referencial, por exemplo do padrão ouro, torna-se possível o cálculo da transmissão \mathfrak{T}_n e ainda conhecendo-se as frações f_n pode-se estimar qual será a seção de choque obtida experimentalmente:

$$\sigma_M = 1 / N_b \cdot \ln \left(\sum_{n=1}^m f_n \cdot \mathfrak{T}_n \right)^{-1}. \quad (3.24)$$

O conhecimento das frações f_n é básico para a correção da seção de choque medida em regiões de λ onde a transmissão do feixe incidente na amostra é contaminada por nêutrons de ordens superiores.

Com a finalidade do cálculo das frações de intensidades de ordens superiores, na intensidade total difratada pelo cristal e considerando somente as cinco primeiras ordens, a equação que representa a intensidade observada no experimento pode ser escrita sob a forma:

$$I(\lambda) = I_1(\lambda) + \sum_{n=2}^5 I_n(\lambda), \quad (3.25)$$

onde:

$$I_n(\lambda) = \phi(\lambda/n) \cdot \mathfrak{R}^{\lambda^n} \Xi(\lambda), \quad (3.26)$$

sendo \mathfrak{R}^{λ^n} a refletividade do cristal de ordem n ; o fator $\Xi(\lambda/n)$ representa a eficiência do detector para nêutrons com λ/n .

Em face ao limite superior do intervalo de λ estabelecido em 3\AA , com $2 \leq n \leq 5$, observa-se que todos os λ/n do intervalo pertencem à região de baixo valor onde a contaminação de ordem superior é desprezível e portanto a intensidade correspondente a refletida (I_{exp}) refere-se a primeira ordem ($n=1$). Nessas condições, pode-se determinar todos os fluxos $\Phi(\lambda/n)$ através da equação (3.26) e escreve-se:

$$\Phi(\lambda/n) = I_{\text{exp}}(\lambda/n) / [\mathfrak{R}^{(\lambda/n)}_1 \cdot \Xi(\lambda/n)], \quad (3.27)$$

onde $\mathfrak{R}^{(\lambda/n)}_1$ representa a refletividade de primeira ordem no comprimento de onda λ/n , resultando a expressão:

$$I_n(\lambda) = I_{\text{exp}}(\lambda/n) \cdot \mathfrak{R}^{\lambda^n} / \mathfrak{R}^{(\lambda/n)}_1. \quad (3.28)$$

Através da equação (3.28) pode-se calcular todos $I_n(\lambda)$ para $n = 2$, até 5. Por meio das intensidades determinadas e ainda de posse da medida da incidente contaminada obtém-se os f_n . Para a determinação de $I_1(\lambda)$, deve-se ainda recorrer a equação (3.25) e escrever:

$$I_1(\lambda) = I(\lambda) - \sum_{n=2}^5 I_{\text{exp}}(\lambda/n) \cdot \mathfrak{R}^{\lambda^n} / \mathfrak{R}^{(\lambda/n)}_1. \quad (3.29)$$

Este artifício torna-se necessário porque, para $n=1$, o valor de λ pertence a região contaminada, não sendo possível determinação direta do fluxo de nêutrons. A determinação dos valores f_n em função de λ é obtida através de medida da contagem por unidade de tempo em função do λ para todo intervalo considerado. A medida é efetuada no intervalo operacional completo em termos de λ , a fim de satisfazer as equações expostas e obter o $I(\lambda)$ experimental.

Os valores de f_n são úteis na correção da medida de σ_T contaminada e determinação precisa das espessuras adequadas dos filtros cristalinos, para supressão da contaminação de ordem superior em função de λ .

3.6 ELIMINAÇÃO DAS REFLEXÕES PARASITAS

No levantamento das taxas de contagens do feixe difratado com uso do espectrômetro de cristal em função de λ para a determinação do espectro neutrônico característico do canal de experimento do reator, pode ocorrer flutuação exagerada das contagens em alguns pontos das medidas principalmente, causando depressão na forma de pico invertido resultante das reflexões parasitas^[79].

3.6.1 Técnica para Eliminação das Reflexões Parasitas

Uma técnica adotada para resolver o problema das reflexões parasitas em levantamento espectral é a de efetuar a rotação do cristal em pequeno ângulo, com relação ao eixo perpendicular à família de planos primários utilizados no experimento, evitando-se ou excluindo desse modo que um outro ponto do retículo recíproco também, coincida com a superfície da esfera de difração proposta por Ewald.

Após efetuada a pequena rotação sobre o ângulo azimutal, um novo ponto da taxa de contagem é medido no mesmo λ , que deve voltar a seqüência normal de captação dos dados, ao ponto anteriormente obtido e contíguo ao pico invertido detectado^{[52][61][79]}.

3.7 DETECTORES DE NÊUTRONS TÉRMICOS

O contador de nêutrons térmicos utilizado no experimento como detector principal é o tipo proporcional a gás, sendo os mais comuns o de trifluoreto de boro (BF_3) ou ^3He . No sistema secundário para monitoração da potência do reator é usada uma câmara de fissão.

Os detectores BF_3 são, normalmente enriquecidos a 96% em ^{10}B . A reação $^{10}\text{B}(n, \alpha)^7\text{Li}$ é considerada a mais comum para a conversão dos nêutrons térmicos diretamente em partículas α . Uma consideração importante nas aplicações dos BF_3 é a sua habilidade em discriminar os raios γ , que ocorrem com alta intensidade junto aos feixes de nêutrons emergentes dos reatores nucleares^[88]. A eficiência de detecção do BF_3 para nêutrons incidentes ao longo do eixo do tubo cilíndrico do contador é dada pela expressão^[52]:

$$\Xi(\lambda) = \exp - (n_1 \sigma_1 t_1 + n_2 \sigma_2 t_2) [1 - \exp(-n_2 \sigma_2 t_2)], \quad (3.32)$$

onde:

$n_1 \sigma_1$ = seção de choque microscópica de absorção do material da janela do detector;

t_1 = espessura da janela do detector;

n_2 = número de átomos de ^{10}B por unidade de volume;

σ_2 = seção de choque microscópica para a reação (n, α) do ^{10}B em função de λ ;

t_2 = comprimento ativo do detector.

O detector gasoso ^3He é usado com mais frequência para detecção na região de nêutrons de λ altos. A vantagem do uso do ^3He em substituição ao BF_3 , refere-se ao comportamento da seção de choque microscópica para a reação $^3\text{He}(n, p)$ ser significativamente maior, na região dos λ mais elevados^[90-92].

As câmaras de fissão com enriquecimento em ^{235}U , geralmente entre 20-93%, são adequadas para monitoração na região dos nêutrons térmicos, decorrente da considerável seção de choque microscópica do nuclídeo ^{235}U e também da alta energia liberada através processo da fissão nuclear (≈ 210 MeV), resultando alto sinal eletrônico de saída, várias ordens de grandezas maiores do que outros tipos de radiações competitivas, permitindo assim discriminar os raios γ inerentes do feixe.

3.8 MÉTODOS PARA CARACTERIZAÇÕES DAS AMOSTRAS

As aplicações dos vários métodos para caracterizações dos cristais naturais são importantes aos experimentos com a técnica de difração de nêutrons e também, contribuem com informações para o campo da mineralogia. As técnicas disponíveis no CDTN para caracterizações das amostras naturais são: difração e fluorescência de raios-X; espectrometria de energias com ^{241}Am ; ativação neutrônica; microsonda eletrônica. A técnica de ativação neutrônica foi considerada a mais importante usada neste trabalho e foi complementada com o método do k sub-zero (k_0).

3.8.1 Técnica de Análise por Ativação Neutrônica com k sub-zero

A análise por ativação neutrônica (AN) é uma técnica tradicional para as determinações da composição química elementar e de possíveis presenças de elementos químicos que atuam como impurezas, mediante a irradiação de amostras com nêutrons. Esta técnica foi implementada na década de trinta. Com o advento dos reatores nucleares de pesquisa na segunda metade da década de quarenta e o desenvolvimento da espectrometria gama através dos detectores de iodeto de sódio no início dos anos cinquenta, ocorreu grande avanço da teoria e da possibilidade do uso da técnica AN para medidas de elementos traços em amostras diversas.

O desenvolvimento dos detectores semicondutores de alta resolução, nas décadas de sessenta e setenta, tornou possível a análise instrumental simultânea de até trinta elementos químicos. Finalmente, os recentes avanços em automatização e da informática nas últimas décadas tornou possível o uso da AN instrumental de forma sistemática, em estudos e pesquisas nas várias áreas de aplicações.

Entre as características mais importantes da técnica de AN destacam-se: grande variedade de elementos analisáveis; capacidade de análise multielementar simultânea; baixa possibilidade de contaminação da amostra ou perdas durante a determinação; grande sensibilidade e ampla faixa de

trabalho; complementação de outros métodos; aumento na capacidade de análise multielementar combinada com a sensibilidade e especificidade; diminuição do tempo de análise; e diminuição do custo analítico.

A aplicação da técnica de AN é feita mediante a indução de radioatividade artificial emitida pela amostra analisada, após submetida a irradiação com nêutrons de um reator nuclear e posterior análise da radiação excitada, no caso os raios γ , e identificação dos nuclídeos constituintes. No método convencional de AN a amostra e padrões são processados simultaneamente e a análise é efetuada através de critério comparativo entre as respectivas intensidades aferidas dos fotopicos característicos dos nuclídeos formados.

A técnica de AN convencional tem sensibilidade da ordem de ppb para grande variedade elementos. A condição inicial exigida para aplicação da técnica refere-se aos elementos de interesse que permitem uma reação típica e que resulte um nuclídeo excitado, cujas radiações induzidas devem ser examinadas por sistemas de detecções específicos de raios γ . O elemento em investigação deve ter abundância adequada do isótopo característico para a reação (n,γ) , assim como razoável seção de choque de ativação para nêutrons. As energias dos fótons emitidos pelos nuclídeos devem estar no intervalo suscetível para detecção .

As energias dos raios- γ e meias-vidas dos nuclídeos envolvidos são parâmetros importantes, principalmente, para a identificação das possíveis interferências na matriz devidas às impurezas. E ainda, dependendo da complexidade da matriz analisada e da disponibilidade dos equipamentos, o exame pode ser simplesmente instrumental não-destrutivo, ou então na forma destrutiva, com o emprego de processos de separações química, antes ou depois da irradiação da amostra.

A equação fundamental da análise por ativação neutrônica apresenta a forma geral^[93] :

$$A_0 = (0,6023 \cdot \% \cdot w / M) \cdot \left[\int \sigma_a(v) \cdot \Phi(v) \cdot dv \right] s, \quad (3.31)$$

com:

- A_0 = atividade obtida no final da irradiação;
 M = massa atômica do elemento;
 $\%$ = abundância isotópica;
 w = massa do elemento analisado constituinte na amostra;
 v = velocidade do nêutron incidente;
 σ_a = seção de choque de ativação do isótopo de interesse;
 ϕ = distribuição assumida para o fluxo de nêutrons do reator;
 s = fator de saturação = $1 - \exp(-\lambda * t_i)$;
 $\lambda *$ = constante de desintegração do nuclídeo resultante;
 t_i = tempo de irradiação da amostra.

Na aplicação da técnica ocorre proporcionalidade limitada direta entre a atividade obtida no final da irradiação e a massa do elemento presente na amostra, o que é a base dos métodos absolutos de análise por ativação. As constantes $\lambda *$, M e $\%$, e os fatores experimentais A_0 e t_i , são possíveis de serem determinados com razoável precisão e exatidão.

O parâmetro mais difícil de avaliar na equação de ativação é a integral que representa a taxa de reação e a produção do nuclídeo em estudo. A dificuldade em avaliar este parâmetro tem induzido à preferência, nas últimas décadas de utilização da AN, tal que os métodos comparativos tenham sido preferidos. Irradiando com reprodutibilidade de tempo e de posição no reator as amostras e padrões, pode-se escrever duas vezes a equação (3.33), sendo uma para amostra e outra para o padrão. Dividindo membro a membro, obtém-se uma relação direta independente da integral dada por^[93]:

$$w_x = w_p \cdot [(A_0)_x / (A_0)_p], \quad (3.32)$$

onde os índices x e p, respectivamente referem-se a amostra e ao padrão.

A demanda crescente por análises multielementares tem incrementado, estudos que buscam métodos absolutos de análise. Estes métodos requerem um conjunto arbitrariamente selecionado de valores de constantes nucleares, introduzindo assim as correspondentes incertezas nos resultados.

Uma situação intermediária entre os métodos absoluto e comparativo, são os métodos denominados “mono-standard” e “bi-standard”, a partir dos quais resultou o k sub-zero ou k_0 . Este método foi desenvolvido no período de 1975 a 1991, principalmente no “Institute for Nuclear Sciences da Rijksuniversiteit” de Ghent na Bélgica, e surge como excelente alternativa que combina as vantagens dos métodos absoluto e comparativo, eliminando ao mesmo tempo várias desvantagens características de cada um. Ainda que, o método comparativo seja intrinsecamente exato, se torna pouco prático para análises multielementares de grande número de amostras, de modo que os métodos mono-standards e em particular o método k_0 tem adquirido grande popularidade nos últimos anos^[94].

A atividade no tempo zero para um nuclídeo com esquema simples de desintegração e meia-vida curta, se comparada ao tempo de contagem, junto a outros com atividade maior e meias vida significativas é calculada por^[95]:

$$A_0 = C_n.C.D.H / \Xi . P_\gamma , \quad (3.33)$$

onde C_n é a área líquida do fotopico γ ; P_γ é a abundância absoluta do fotopico medido, constante natural do isótopo em estudo; Ξ é a eficiência do detector na energia medida. O fator C corrige o decaimento radioativo ocorrido durante o tempo de contagem; o fator D corrige o decaimento ocorrido entre o final da irradiação e o início das contagens; e o fator H faz a correção para o tempo morto, característico do detector usado. Os fatores de correção de tempo são calculados a partir das equações:

$$C = \lambda * / [1 - \exp(- \lambda * t_v)] , \quad D = \exp(- \lambda * t_d) \quad e \quad H = t_r / t_v , \quad (3.34)$$

sendo: t_v o tempo vivo do detector; t_d é o tempo de decaimento e t_r é o tempo real de contagem. A equação H tem validade, apenas, quando o decaimento é desprezível durante o tempo de contagem.

A eficiência é determinada para cada energia de interesse, calibrando-se o detector com uma fonte padrão polienergética que emite fótons e com os valores de P_γ bem conhecidos.

A integral da equação (3.31) não é possível de resolver por soluções analíticas, entretanto ela pode ser solucionada através de convenções baseadas nas propriedades de $\sigma(v)$ e $\Phi(v)$, determinadas de forma experimental as quais levam a obtenção de resultados aceitáveis.

O método k_0 combina a simplicidade experimental dos métodos absolutos por ativação neutrônica com a exatidão dos métodos comparativos. A expressão fundamental do método k_0 , utilizando a convenção modificada de Högdahl, que expressa a atividade da amostra no tempo de decaimento zero, para um isótopo qualquer irradiado durante o t_i é a seguinte^[93-95]:

$$[(C_n CDH / \Xi P_\lambda)] = \{0,6023 (\omega \% / M) [\Phi_s \Phi_0 + \Phi_e I_0(\alpha)]s\}, \quad (3.35)$$

onde:

- Φ_s = distribuição do fluxo de nêutrons térmico;
- Φ_0 = distribuição do fluxo de nêutrons epitérmico a partir de uma dada energia (E);
- Φ_e = distribuição do fluxo de nêutrons epitérmico
- σ_0 = seção de choque de ativação para $v_n = v_0 = 2200 \text{ m.s}^{-1}$;
- $I_0(\alpha)$ = integral de ressonância corrigida, incluído α .

Dividindo-se ambos os termos da Eq. (3.36) por $\Phi_e \sigma_0$ obtém-se:

$$(1 / \Phi_e \sigma_0) = (C_n CDH / \Xi P_\gamma) = [0,6023 (\omega \% / M) F s], \quad (3.36)$$

onde se define:

$$F = f + Q_0(\alpha), \quad f = \Phi_s / \Phi_e \quad \text{e} \quad Q_0(\alpha) = I_0(\alpha) / \sigma_0(\alpha). \quad (3.37)$$

Os parâmetros f e α são propriedades da posição de irradiação utilizada e podem ser determinados experimentalmente, com exatidão e precisão adequadas. O parâmetro $Q_0(\alpha)$ é uma

propriedade característica de cada isótopo irradiado. O fator Ξ indica que é necessário medir a eficiência relativa do detector, de modo que a incerteza na atividade absoluta da fonte de calibração não cause erros na análise por ativação neutrônica. Os fatores C, D, H, e a massa padrão são determinados com exatidão. O valor de P_γ depende das determinações precisas resultantes de aplicação da espectrometria gama.

Quando irradia-se, simultaneamente em mesma posição a amostra em investigação com massa w, e a da amostra padrão exatamente conhecida por w^* de um dado elemento utilizado, as equações para o padrão e i-ésimo elemento existente na amostra podem ser escritas:

$$(1 / \Phi_e \sigma_0^*) [(C_n^* C^* D^* H^*) / (\Xi^* P_{\gamma^*})] = [0,6023 (w^* \%^* / M) F^* s^*], \quad (3.38)$$

$$(1 / \Phi_e \sigma_{0i}) [(C_{n,i} C_i D_i H_i) / (\Xi_i P_{\gamma,i})] = [0,6023 (w_i \%_i / M_i) F_i s_i].$$

Combinando ambas as equações, resulta que a massa do i-ésimo elemento presente na amostra é calculada por:

$$w_i = [(w^*/k_0)(C_{n,i}/C^*)(\Xi^*/\Xi_i)(F^*/F_i)(s^*/s_i)(C_i/C^*)(D_i/D^*)(H_i/H^*)], \quad (3.39)$$

com

$$k_0 = (M^* \%_i \cdot P_{\gamma,i} \cdot \sigma_{0,i}) / (M_i \%^* \cdot P_{\gamma^*} \cdot \sigma_0^*). \quad (3.40)$$

Esta é a equação fundamental do método k_0 . O valor k_0 é considerado uma constante natural do isótopo em investigação, sendo calculada a partir de seus componentes. Para 91 isótopos de interesse, os valores de k_0 têm sido medidos por diversos laboratórios do exterior e estão disponíveis na literatura, com valores recomendados e incertezas $< 2\%$. Para outros 21 isótopos as incertezas estão na faixa $< 5\%$ ^[93-95].

4. SELEÇÃO DE CRISTAIS MOSAICOS NATURAIS

4.1 CRISTAIS CONVENCIONAIS-ARTIFICIAIS

Os cristais mosaicos mais utilizados nos laboratórios de difração de nêutrons são os de estruturas cristalinas simples, isométrica ou hexagonal, formados geralmente de monoelementos metálicos crescidos artificialmente, conforme a seguinte ordem de preferência: Grafita Pirolítica (PG), Berílio (Be), Germânio (Ge), Silício (Si), Cobre (Cu), Alumínio (Al), Chumbo (Pb) e Zinco (Zn). Nos experimentos de espalhamento magnético e de polarização de nêutrons é usada a liga ferromagnética de Heusler.

A PG não é exatamente um cristal, apenas possui orientação altamente preferencial para os planos com índices (0001), de maneira similar a um monocristal, portanto todos os outros planos (H,K,I,L) estão alinhados aleatoriamente e aumentam as interferências nas linhas de difração, tal como ocorrem com os espécimes policristalinos. Os monocromadores PG têm sido fabricados pela “Union Carbide Corporation”, por processo de decomposição pirolítica de vapores carbonáceos seguida do recozimento sob pressão, portanto um processo diferente dos convencionais de crescimento de cristal. As dimensões das amostras são de porte pequeno, obtidas com processo dispendioso de fabricação e de qualidade duvidosa. Os espécimes de PG qualificados são mais usados em difração de raios-X do que com nêutrons, os quais exigem maiores dimensões dos espécimes monocromadores^[96].

A principal especificação da PG que evidencia a qualidade do espécime refere-se ao grau de alinhamento do eixo-z, controlada por meio de aquisições das curvas de rocking, para duas principais famílias de planos, isto é (0002) e (0004), comumente utilizados em difração, conforme o intervalo de operação ou angular das medidas. O cristal PG fornece um considerável ganho na refletividade neutrônica, com relação aos demais cristais crescidos artificialmente com vantagem de possuir mínima ou nenhuma contaminação de nêutrons indesejáveis de ordens superiores no feixe difratado, além do mais exibe outras qualidades positivas para a difração de nêutrons, seguintes:

(a) Não sendo propriamente um cristal está ausente o espalhamento múltiplo, isto é, a produção de reflexões simultâneas, em um ou mais planos do reticulado cristalino. Este problema é sério e afeta a maioria dos demais cristais convencionais-artificiais;

(b) A alta refletividade para nêutrons permite o uso de cristais finos, o que efetivamente reduz a radiação de fundo resultante do espalhamento incoerente de nêutrons;

(c) Os blocos mosaico que constituem a PG são pequenos, resultando em desprezível efeito da extinção primária;

(d) O espalhamento de raios- γ pelo espécime é menor do que para os outros cristais metálicos artificiais, resultante do seu baixo número atômico.

Além do tamanho reduzido, qualidade duvidosa e alto custo envolvido, outra desvantagem do uso da PG refere-se ao baixo intervalo angular das medidas, sendo indicado para usos com altos λ , preferencialmente acima de 0,8 Å, pois abaixo deste valor pode ocorrer a contribuição do espalhamento difuso de nêutrons.

O Be é considerado um soberbo cristal monocromador em vista de suas propriedades nucleares, destacando-se a alta refletividade para nêutrons, além de permitir aplicações em vários intervalos de operações dos instrumentos, resultante das possibilidades de usos de várias famílias de planos de difração. Os indicativos de que o Be é um excelente cristal para a difração de nêutrons são os seguintes: amplitude razoável de espalhamento coerente; alto valor da constante cristalográfica Q ; seção de choque de absorção de nêutrons baixa; alta temperatura de Debye; volume pequeno da cela unitária [97].

A PG e o Be são considerados os melhores monocromadores artificiais para nêutrons, porém ocorre competitividade entre os dois, não obstante, as preferências de usos sejam diferentes, conforme o intervalo operacional desejado no instrumento de difração. De modo geral o Be é indicado para operações em baixos λ , enquanto a PG é recomendada para altos λ [98-99].

Nos experimentos realizados em altos λ , outras opções, porém com refletividades bem inferiores que PG ou Be são os cristais semicondutores Ge e Si, os quais possuem retículo cristalino isométrico de face centrada (cfc) do tipo diamante e com fator de estrutura teoricamente nulo para reflexões de segunda ordem das famílias de planos, quando ocorrer a condição $(h+k+l) = 4m+2$ com $m = \pm 0,1,2,\dots$, não existindo a componente $\lambda/2$ difratada. Os usos das famílias de planos (111) ou (311) são preferenciais, e portanto oferecem excelentes possibilidades para os experimentos com nêutrons sub-térmicos. Existe o impedimento de uso dos cristais Ge ou Si de perfeita estrutura cristalina, devido a estreita largura de mosaico da curva de rocking incompatível com as divergências angulares dos colimadores do arranjo experimental, resultando em baixa intensidade difratada.

Apesar das refletividades dos cristais artificiais de Ge e Si serem relativamente baixas e com larguras de mosaico estreitas demais, eles são tratados por meio de processo de compressão mecânica para obtenção de deformação plástica uniforme e conseqüente alargamento do mosaico, com aumento na intensidade difratada e perda na resolução instrumental. A preferência de uso recai para o Ge na aplicação do processo de deformação plástica porque o Si necessita tratamento com temperatura maior^[100-101].

Na aplicação do processo de deformação plástica por compressão mecânica, a espessura do cristal é reduzida em alguns percento e também pode ser curvado para uso com feixe neutrônico focalizado. Outros métodos conhecidos para melhorar as intensidades refletidas pelos cristais monocromadores estão apresentados no capítulo 6.2.

O cristal metálico Cu em termos de refletividade neutrônica, disponibilidade e condições operacionais é preferido aos demais listados e pode apresentar grande dimensão, com a vantagem de baixa σ_A para nêutrons. O aumento da refletividade neutrônica para o cristal de Cu é obtido como nos cristais metálicos semicondutores, por deformação plástica-mecânica. O cristal Cu(220) é utilizado no intervalo angular de baixos λ , como ocorre com o Be. Os demais cristais Al, Pb e Zn são comuns, pois apresentam boas refletividades e σ_A mínimas, sendo indicados para experimentos de rotina na região de nêutrons térmicos, isto é $\lambda \leq 1,3 \text{ \AA}$, limitada pela influência da contaminação de ordens superiores^[102-103].

As ligas de Heusler usadas nos experimentos com magnetismo, são compostos intermetálicos sintetizados a partir de 3 ou 4 elementos (ternária ou quaternária) sem alteração da estrutura. No caso mais usual da liga ternária, a composição química segue a fórmula geral X_2YZ , onde $X = \text{Co, Ni, Cu, Pd e Au}$; $Y = \text{Mn, Sc, Ti, Zr, Hf, Nb, V, Ta e Cr}$; $Z = \text{Al, Ga, Ge, In, Sn, Si e Sb}$.

As ligas de Heusler mais utilizadas em experimentos de difração são Cu_2MnAl (111) e Cu_2MnSn (111). Estas ligas estão ordenadas isométricamente com estrutura L2, em sua maioria ferromagnéticas, cujas propriedades da liga estão relacionadas com a estrutura química e a ordem magnética dos átomos de Mn contidos no reticulado cristalino^[33].

4.2 CRITÉRIOS PARA SELEÇÃO DOS CRISTAIS NATURAIS

Com o objetivo de escolher os cristais na natureza capazes de monocromatizar, analisar e filtrar nêutrons, com utilizações dos instrumentos de difração, partiu-se de relação preliminar contendo cerca de 350 espécies cristalinas, disponíveis na literatura, com base na classificação habitual, seguinte: elementos nativos; sulfetos, sulfossais, arseniats, teluriats e seleniats; óxidos e hidróxidos; halóides, carbonatos, nitratos e boratos; sulfatos, cromatos, fosfatos e vanadatos; tungstos e molibdatos; silicatos. Na lista inicial, foram consideradas as seguintes premissas: origem preferencial no País; simplicidade na composição química; estado físico compatível; agregações preferenciais; tamanhos disponíveis; dificuldades para aquisição^[104-113].

No processo preliminar de seleção foram considerados acessíveis uma centena de cristais naturais, como candidatos possíveis para uso em difração de nêutrons. Em seguida efetivou-se uma seleção minuciosa, composta por quatro etapas, com intuito final de relacionar e classificar 26 tipos cristalinos, em dois agrupamentos prioritários. Observa-se que cada tipo de cristal selecionado pode possuir variedades e compostos semelhantes. Os critérios e respectivos requisitos implementados estão apresentados a seguir:

A) Características e Limites Gerais

- Análises das propriedades físico-química, mecânico-metalúrgica e cristalográfica.
- Estabilidade às influências dos agentes externos e aplicáveis nos experimentos.
- Preferência para espécies com geometria definida (planos de clivagens e partições).
- Dimensões apropriadas para os experimentos com difração de nêutrons.
- Facilidade e custo de aquisição acessíveis.

B) Análises das Propriedades Macroscópicas - Atômicas

- Composição preferencial por átomos leves.
- Volume mínimo da cela unitária.
- Valor alto para os F_{hkl} das principais famílias de planos de difração de nêutrons.
- Valores d_{hkl} das principais famílias de planos compreendidos no intervalo entre 0,5-10 Å.
- Valor da temperatura de Debye (Θ) elevada para o material do cristal.
- Quantidade mínima de impureza, defeito, inclusões (sólida, fluida ou gasosa).
- Constituição do cristal com blocos mosaico com dimensões <5000 Å.
- Valor elevado para $\Sigma_{Coer.}$ ou Σ_{Bragg} e relativamente menores para Σ_A e demais espalhamentos neutrônicos parasitas $\Sigma_{Inc.}$, $\Sigma_{Incl.}$, $\Sigma_{Resid.}$, etc.
- Valores adequados obtidos segundo formulações usuais nos cálculos das refletividades neutrônicas.

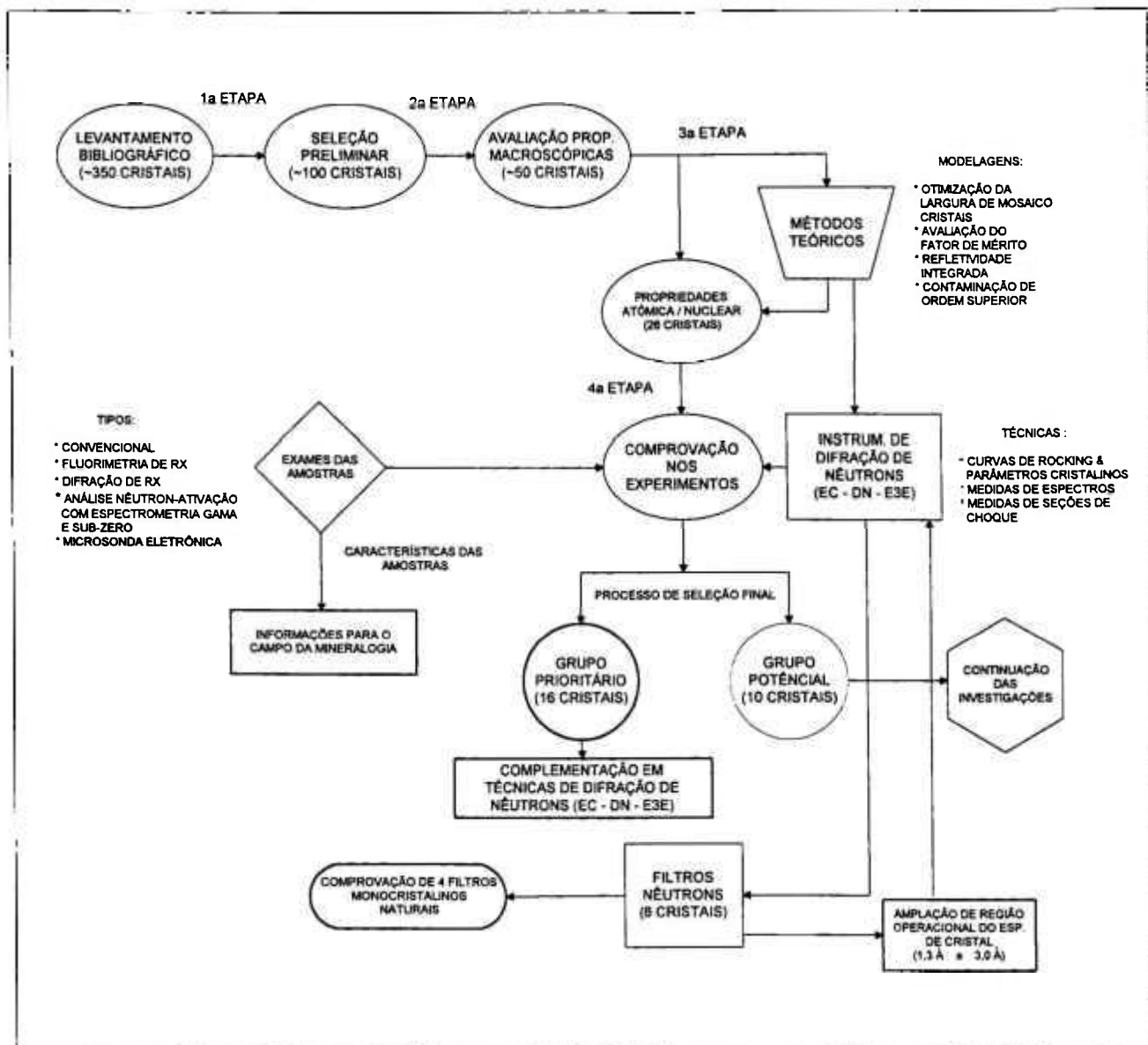
C) Análises das Propriedades Microscópicas - Nucleares

- Valor alto da $\sigma_{Coer.}$ e bem menores para σ_A e demais espalhamentos parasitas.
- As impurezas substituidoras deverão possuir as respectivas σ_A , compatíveis com os elementos primários substituídos.
- Posicionamento conveniente do degrau de Bragg em função de λ , referente a família de planos do cristal, na região operacional onde ocorrem as interferências de ordens superiores.

D) Aplicação Experimental (Espectrômetro de Cristal ou Difratorômetro de Nêutrons)

- Disponibilidade de várias famílias de planos de difração de nêutrons.
- Curva de rocking próxima da distribuição Gaussiana.
- Ausência de picos satélites ou geminação, resultantes de má formação cristalina.
- Intensidades máxima e integrada compatíveis com as previsões teóricas.
- Larguras de mosaico compreendidas na faixa entre 10' e 60' de arco.
- Radiação de fundo baixa, medida simetricamente, em ambos os lados da curva de rocking.
- Reprodutibilidade das condições experimentais.
- Aceitação da aplicação de técnicas usuais para aumento da intensidade difratada.

A seguir é apresentada a Figura 4.1 demonstrativa da estratégia adotada neste trabalho para aplicação do processo de seleção dos cristais naturais prioritários e capazes para usos com a técnica seletiva de difração. Note-se que o objetivo principal do trabalho refere-se ao uso dos cristais naturais como monocromador e analisador e a segunda etapa visa o emprego deles para a filtragem dos nêutrons contaminantes, acoplados aos instrumentos que operam com difração de nêutrons.



Legenda:

EC - Espectrômetro de cristal; DN - Difrator de Nêutrons; E3E - Espectrômetro de cristal de 3-eixos.

Figura 4.1 - Diagrama apresentando a estratégia e conseqüências previstas no processo de seleção dos cristais naturais disponíveis, para as técnicas de difração e espectrometria de nêutrons.

4.3 CONSIDERAÇÕES QUANTO AO PROCESSO DE SELEÇÃO

O estado geral do cristal obviamente deve ser bom do ponto de vista cristalino, físico-químico, mecânico-metalúrgico, isento de tensões aplicadas desiguais e quando pertinente, permitir tratamentos superficiais uniformes. Nas análises das propriedades cristalográficas dos espécimes, devem ainda ser considerados: simplicidade do sistema; classe cristalina; clivagem e partição; tenacidade; fratura; hábito cristalino; parâmetros das redes. Em particular, quanto à simplicidade do sistema cristalino há preferência pelas formações isométrica, hexagonal e romboédrica.

Alguns cuidados especiais com os sistemas de baixa simetria devem ser tomados, onde prevalecem as reflexões de nêutrons decorrentes das existências de famílias de planos inclinados, com relação aos planos principais de difração, resultando ao mesmo tempo que ocorrem as reflexões primárias, também aparecem as interferentes secundárias com λ próximos.

Nas análises das propriedades físico-química, mecânica e metalúrgica, os espécimes são observados quanto aos seguintes aspectos: densidade; ponto de fusão; temperaturas críticas; coeficiente de dilatação térmica; ligação química; impurezas; defeitos, inclusões sólidas, líquidas e gasosas; estabilidade aos agentes externos e aplicados aos experimentos. Em particular, deve ser considerado o efeito da dilatação volumétrica em função da temperatura do espécime, resultando na alteração do valor de d_{hkl} , com variações angulares das difrações neutrônicas e dos respectivos λ .

As imperfeições cristalinas tais como defeitos puntiformes de Schottky, Frenkel e intersticiais são evitados nos cristais. As inclusões podem ser admitidas no interior do cristal, mas não próximas à superfície. As impurezas substituidoras dos elementos principais são tratadas como parasitas e absorvedoras de nêutrons, porém úteis às vezes quando necessárias, para resultarem no alargamento da estrutura de mosaico do cristal. Com a escolha conveniente dos cristais naturais em relação às suas origens, muitos dos defeitos cristalinos apontados podem ser evitados.

A estabilidade física dos cristais refere-se à sua sensibilidade, principalmente quanto ao calor e umidade aplicadas, respectivamente, sugerindo a conveniência do uso de materiais com alto ponto de fusão e não higroscópicos. O cristal higroscópico pode ser usado protegido por fina camada de material quase transparente aos nêutrons, como por exemplo o Al ou ainda folha-de-flandres.

Os espécimes selecionados devem ser receptivos às aplicações quanto aos agentes experimentais tais como: temperatura, pressão, campo-magnético e ultra-som.

A disponibilidade dos espécimes selecionados em tamanhos apropriados aos experimentos de difração de nêutrons e os custos envolvidos trazem algumas restrições, principalmente, aos materiais raros e gemas, os quais devem ser evitados no processo seletivo, pois em sua maioria possuem formação cristalográfica quase perfeita, porém sem impedimento quanto ao uso de variedade com qualidade inferior e largura de mosaico maior, dependendo do experimento.

O volume da cela unitária deve ser mínimo para que o número de átomos ou de moléculas por unidade de volume seja máximo.

O fator F_{hkl} refere-se à densidade da população de átomos da família de planos cristalinos considerado que assume as relações das fases, nas interações entre as ondas espalhadas pelos vários núcleos presentes na cela unitária do cristal, e portanto o valor deve ser o maior possível no cristal.

O valor da temperatura de Debye do material cristalino deve ser alta, a fim de neutralizar a influência do movimento de agitação térmica dos átomos componentes.

O cristal selecionado deve possuir várias famílias de planos de difração, com d_{hkl} compreendidas até 10 Å.

A curva de rocking deve apresentar o valor de η da ordem de algumas dezenas de minuto de arco, ou melhor compatível com o arranjo experimental escolhido e a resolução pretendida no experimento.

4.4 FÓRMULA DO FATOR DE MÉRITO

No Capítulo 2, em (2.8.1) estão apresentadas diversas formulações utilizadas nas avaliações preliminares do potencial ou do desempenho de difração de nêutrons por um cristal monocromador ou analisador, destacando-se a fórmula da constante adimensional γ proposta por Holm^[69], apresentada em (2.24) que avalia a refletividade neutrônica de uma dada família de plano do cristal. Quanto maior for o valor da constante prática adimensional γ , maior é a potência de refletividade prevista para nêutrons para dada família de planos (h,k,l) do cristal estudado.

A fórmula de Holm é considerada a mais representativa de todas as outras apresentadas em (2.8.1), por motivo do envolvimento da maioria dos parâmetros cristalográficos e atômicos característicos do monocristal, com suas respectivas famílias de planos de difração de nêutrons. Utilizando a fórmula de Holm, com as expressões de Bragg (2.1), largura de mosaico do cristal (2.6) e ainda incluindo o fator de temperatura agregado diretamente a F_{hkl} , resulta a expressão:

$$\gamma^* = [3,758. d_{hkl}^2 . \lambda . t_0 . N_c^2 (e^{-M} . F_{hkl})^2 / \beta . n^2 \text{ sen } \theta] . \quad (4.1)$$

A nova fórmula (4.1) é mais completa, pois agora depende também de λ e diretamente do valor de β medido experimentalmente no cristal, além da correção para temperatura junto ao F_{hkl} por meio do fator de Debye-Waller. Entretanto, observa-se que a fórmula (4.1) permanece ainda na dependência, apenas de parâmetros relativos às propriedades geométrica, cristalográfica e atômica do material cristalino.

A contribuição deste trabalho visa considerar também as propriedades nucleares do material cristalino, as quais são de importância fundamental. Os cristais naturais em geral, possuem composições bem mais complexas do que os convencionais-artificiais, que incluem elementos mais absorvedores e espalhadores de nêutrons, isto é com maiores seções de choque de absorção e de espalhamento de nêutrons, este último por processos parasitas. Portanto, é recomendada a aplicação de um fator corretivo, definido pela razão entre a seção de choque macroscópica de espalhamento coerente elástico ($\Sigma_{Coer.}$), com a somatória da seção de choque macroscópica de absorção (Σ_A) e os demais espalhamentos parasitas ($\Sigma_{Paras.}$). A nova expressão é denominada de Fator de Mérito (F_M) cristalino, seguinte:

$$F_M = \gamma * . [\Sigma_{Coer.} / (\Sigma_A + \Sigma_{Paras.})], \quad (4.2)$$

sendo que o valor da $\Sigma_{Paras.}$ representa a seguinte somatória:

$$\Sigma_{Paras.} = \Sigma_{Inc.} + \Sigma_{Inel.} + \Sigma_{Resid.}, \quad (4.3)$$

onde:

$\Sigma_{Inc.}$ = seção de choque macroscópica de espalhamento incoerente,

$\Sigma_{Inel.}$ = seção de choque macroscópica de espalhamento inelástico e

$\Sigma_{Resid.}$ = seção de choque macroscópica de espalhamento residual.

Além dos principais parâmetros cristalográficos e atômicos que governam a difração de nêutrons em cristais, a expressão F_M inclui a dependência de parâmetros nucleares do material cristalino, com a consideração de que o valor da seção de choque de espalhamento coerente elástico, isto é que envolve as difrações de Bragg, deve ser bem maior do que a somatória das seções de choque de absorção e dos demais espalhamentos parasitas competitivos.

Nas comparações das refletividade neutrônica entre os diversos tipos de cristais naturais, o mesmo valor de β é adotado para todos, enquanto que nas avaliações efetuadas entre as variedades de um mesmo tipo, o valor de β varia dependendo da qualidade cristalina, obtido diretamente no levantamento experimental da respectiva curva de rocking. A variedade mais representativa de um tipo cristalino é escolhida, mediante o valor de β que melhor se ajusta às condições geométricas impostas pelos colimadores envolvidos, de modo a satisfazer o compromisso entre a adequada intensidade difratada e a resolução pretendida no experimento.

Neste trabalho, a implementação da fórmula F_M é importante, porque serve de etapa classificatória final do processo de seleção dos cristais naturais, e que antecede a comprovação experimental nos próprios instrumentos de difração. Um cálculo mais rigoroso para avaliação da refletividade integrada em função de λ , para um cristal e dada família de planos, com utilização do espectrômetro de cristal de único-eixo, está apresentado a seguir.

4.5 METODOLOGIA PARA CÁLCULO DE $\mathfrak{R}^\theta(\lambda)$

Para o cálculo da refletividade integrada em função do comprimento de onda, ou seja $\mathfrak{R}^\theta(\lambda)$, para o cristal monocromador com dada família de planos de difração de nêutrons, com uso do espectrômetro de cristal de único eixo, com base nas expressões usuais dos autores Dietrich-Als Nielsen^[73], Fulfaro^[52], Fulfaro & Outros^[74] e Popovici & Gelberg^[114], é usada a seguinte expressão:

$$\mathfrak{R}^\theta(\lambda) = 0,532 (\Gamma \alpha_0 / 2\gamma_0) \cdot \exp. -[\mu \cdot t_0 / \Gamma] \times \sum_{j=1}^{\infty} (-1)^{j+1} / j! (1,879 \cdot Q \cdot t_0 / \Gamma \cdot \alpha_0)^j \cdot [(\beta / \alpha_0)^{1-j} / (j+q^2 \beta^2 / \alpha_0^2)^{1/2}], \quad (4.4)$$

Com as exceções dos termos α_0 e q , definidos a seguir, os demais componentes da fórmula (4.4) foram definidos em (2.8.3).

A contribuição deste trabalho foi no sentido de generalizar as utilizações dos termos μ e do F_{hkl} envolvidos na equação (4.4), mediante as substituições efetuadas segundo as formulações demonstradas no Capítulo 2, respectivamente em (2.6) e (2.7), isto é, nas expressões deduzidas para μ e F_{hkl}^* .

Na equação (2.18), o valor de μ passa a ser função de λ , isto é, $\mu(\lambda)$. Enquanto que ao valor Q acrescentou-se a correção para a temperatura através do fator de Debye-Waller, que foi agregado diretamente ao valor resultante do fator de estrutura dado pela equação (2.19) e portanto, transformando-se na expressão Q^* . Com as melhorias efetuadas, as expressões (2.18) e (2.4) passam as seguintes formas:

$$\mu(\lambda) = N_c \{ \sigma_A(\lambda) + \sigma_{Inc}(\lambda) + \sigma_c(\lambda) [1 - (1 - e^{-\xi}) / \xi] \}, \quad (4.5)$$

$$Q^* = \lambda^3 \cdot N_c^2 \cdot \{ (e^{-2M}) [(F_{hkl})^2_{Nuclear} + q^2 (F_{hkl})^2_{Magnético}] / \text{sen} 2\theta \}. \quad (4.6)$$

Além das inclusões descritas, a equação (4.4) faz considerações sobre o efeito da simetria do sistema de colimação. Os valores α_0 e q descrevem as características da simetria de colimação do sistema, envolvendo dependência entre as divergências angulares efetivas dos dois colimadores, respectivamente em funções de α_1 e α_2 , representados pelas seguintes expressões^[114-115]:

$$\alpha_0 = \alpha_1 \cdot \alpha_2 / (\alpha_1^2 + \alpha_2^2)^{1/2} \quad e \quad (4.7)$$

$$q = 2 \alpha_1 \cdot \alpha_2 / (\alpha_1^2 + \alpha_2^2). \quad (4.8)$$

O significado do valor α_0 representa a largura na meia altura da função angular de transmissão associada ao sistema colimador. Com colimadores idênticos, o efeito da extinção secundária não influencia a resolução instrumental^[114]. O valor de q descreve a característica da simetria do sistema de colimação, resultando os casos limites seguintes: $q = 1$ indica simetria plena e $q = 0$ representa absoluta assimetria de colimação.

Para o cálculo de $\mathfrak{R}^\theta(\lambda)$, foram implementados dois códigos de computador próprios, denominados REFLETI II^[115] e REFLEXO, ambos em linguagem FORTRAN e C⁺⁺. O resultado obtido através do código REFLEXO, permite avaliar a refletividade integrada de uma dada família de planos (h,k,l) de qualquer cristal mosaico, em função de λ para as cinco primeiras ordens de difrações.

Ao código REFLEXO foi incorporado uma biblioteca de dados, contendo o conjunto dos parâmetros utilizados nas avaliações de refletividades neutrônicas, dos melhores cristais naturais e artificiais monocromadores e respectivas principais famílias de planos de difração, o que permite dar maior flexibilidade ao usuário, na escolha conveniente, que atenda aos objetivo e condições impostas ao experimento.

4.6 CRITÉRIO PARA EFICIÊNCIA DO FILTRO MONOCRISTALINO

Diversos métodos são utilizados para atenuar as conseqüências decorrentes das interferências das contaminações de ordens superiores nos cristais monocromadores e analisadores de nêutrons, entre os quais estão: detectores apropriados; monocromadores especiais; filtros absorvedores, ressonantes e monocristalinos; seletor mecânico de velocidades; correções teóricas, etc ^[116].

No contexto do tema deste trabalho foi incluído um critério de seleção de filtros de cristais naturais, os quais podem ser introduzidos no canal de experimento do reator, com objetivo de eliminação da contaminação de ordens superiores nas medidas com difração de nêutrons ^[117-119].

No estabelecimento de critério para seleção de filtros monocristalinos de nêutrons é dada preferência ao tratamento com seção de choque microscópica, em lugar de macroscópica como usado com os cristais monocromadores ou analisadores, resultante da disponibilidade de valores tabelados para alguns filtros específicos e também, pela facilidade disponível para execução das medidas de σ_T das amostras em investigação, com o espectrômetro de cristal de único eixo - IEN.

A seção de choque microscópica efetiva total (σ_T) do filtro monocristalino é uma somatória das diversas contribuições:

σ_A - seção de choque microscópica de absorção, normalmente proporcional a λ ;

$\sigma_{Coer.}$ - seção de choque microscópica de espalhamento coerente, que governa as difrações de Bragg, que é uma função da amplitude de espalhamento b ;

$\sigma_{Inel.}$ - seção de choque microscópica para espalhamento inelástico, dependente sobretudo da temperatura do cristal;

$\sigma_{\text{Inc.}}$ - seção de choque microscópica para espalhamento incoerente, que geralmente decresce em função de λ ;

$\sigma_{\text{Resid.}}$ - seção de choque de espalhamento residual dependente de λ , e das características de perfeição e orientação da família de planos cristalinos.

Excluindo a $\sigma_{\text{Coer.}}$, e considerando as influências de cada uma das seções de choque parciais de absorção e espalhamentos parasitas, com relação a seção de choque total total (σ_T) foi elaborada uma equação, que representa o desempenho do filtro, para um monocristal e dada família de planos, seguinte^[118-119]:

$$\delta = (\sigma_A + \sigma_{\text{Inc.}} + \sigma_{\text{Inel.}} + \sigma_{\text{Resid.}}) / \sigma_T, \quad (4.9)$$

isto é, quanto menor o valor de δ , corresponderá melhor desempenho do filtro cristalino.

O valor de σ_A refere-se aos valores tabelados para os nêutrons térmicos, enquanto σ_T é o valor médio tomado no intervalo de energias entre 1 eV e 10 eV. O valor de $\sigma_{\text{Inc.}}$ é considerado constante na região operacional, portanto independente de λ cristalino. A relação entre a bem conhecida $\sigma_{\text{Coer.}}$ com as $\sigma_{\text{Inel.}}$ e $\sigma_{\text{Resid.}}$ são mais complexas e portanto, são requeridas medidas diretas das transmissões neutrônicas em função de λ para determinação do desempenho do filtro^[118].

A melhor eficiência teórica do filtro será obtida se as contribuições $\sigma_{\text{Inel.}}$ e $\sigma_{\text{Resid.}}$ são substancialmente reduzidas, isto é com usos de cristais bem formados, perfeitos, orientados e resfriados a baixa temperatura, para eliminar a influência da população de fonons, particularmente aqueles de baixa frequência, obtendo-se o valor mínimo absoluto de δ .

Além disso, o filtro contribui no sentido da redução de intensidade devida aos raios- γ , que é inerente ao feixe principal de nêutrons emergente do canal de experimento do reator nuclear, e portanto reduzindo o risco radiológico para o operador.

5. DESCRIÇÃO DOS EQUIPAMENTOS

5.1 INTRODUÇÃO

Nos experimentos deste trabalho foram solicitadas irradiações em três reatores de pesquisa do País: IEA-R1 (2 MW), IEN-R1 (170 W) e IPR-R1 (100 kW), respectivamente, dos Institutos de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN/CNEN-SP) e de Engenharia Nuclear (IEN/CNEN-RJ), e do Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear (CDTN/CNEN-MG)^[120].

Os instrumentos de difração usados foram dois espectrômetros de cristal de único eixo, respectivamente instalados no IEA-R1 e IEN-R1 e o difratômetro de nêutrons no IEA-R1, os quais estão descritos, inclusive com as instrumentações associadas para os controles, contagens dos nêutrons e os sistemas para aquisições de dados.

A título de aferição da metodologia desenvolvida e também para operações usuais dos instrumentos de difração foram utilizados cinco cristais artificiais monocromadores, cujas principais características estão expostas. As técnicas de medidas nucleares implementadas estão descritas com detalhes. As amostras de cristais naturais selecionadas foram caracterizados com aplicações de várias técnicas, cujos principais equipamentos utilizados nos exames estão apresentados neste capítulo.

5.2 REATORES NUCLEARES DE PESQUISA

A principal fonte de nêutrons utilizada neste trabalho foi o reator IEA-R1 do IPEN, que é do tipo piscina aberta, projetado e construído sob a responsabilidade da firma Babcox & Wilcox (EUA), de acordo com as especificações técnicas fornecidas pela antiga Comissão de Energia Atômica, do também antigo Conselho Nacional de Pesquisa (CNPq). É um reator semelhante ao que opera na Universidade de Michigan. O elemento combustível é do tipo MTR com enriquecimentos a 19,75%

e 93% de ^{235}U . A grafita é usada como refletor principal. E a piscina contém água leve desmineralizada, que atua com as seguintes finalidades: refletor secundário, moderador, refrigerante e blindagem biológica às radiações. A potência máxima de rotina do reator usada foi de 2MW, durante várias dezenas de horas na semana. O fluxo máximo de nêutrons térmicos é de $1,5 \times 10^{13} \text{ n.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$. Entre os principais dispositivos para irradiações do reator IEA-R1 estão os canais horizontais para experimentos (“beam-holes”), dispostos nas formas radiais e tangencial ao núcleo. O IEA-R1 foi usado, entre suas outras atividades, para as medidas principais efetuadas com espectrômetro de cristal e difratômetro de nêutrons [121].

O segundo reator usado foi o Argonauta IEN-R1 do IEN, construído com total participação da indústria nacional, com base no projeto do reator “Argonne’s Nuclear Assembly for University Training”, destinado principalmente à pesquisa fundamental e treinamento. A potência máxima do reator é de 10 kW, com um fluxo de nêutrons térmicos de $1,5 \times 10^{11} \text{ n.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$, mas durante os experimentos foi utilizada apenas a potência de 170 W.

O reator IEN-R1 está basicamente montado envolto em cubo de grafita, com abertura em seu topo superior, para conter o arranjo cilíndrico que suporta o núcleo do reator. O elemento combustível é constituído por 17 placas de alumínio contendo U_3O_8 com ^{235}U a 19,75%, misturado com pó de alumínio e o refletor principal do reator é a grafita. Quando o reator opera, o refrigerante constituído por água leve preenche o espaço vazio entre as placas dos elementos combustíveis, em anel concêntrico montado no interior do refletor de grafita. As finalidades da água leve desmineralizada colocada no núcleo durante a operação do reator são: refletor secundário, moderador e refrigerante. No núcleo do reator os elementos combustíveis podem formar várias geometrias do tipo anelar. O espaço não ocupado por elemento combustível no núcleo do reator é completado com paralelepípedos de grafita, segundo a geometria anelar.

Os feixes neutrônicos para os experimentos com o reator IEN-R1 são obtidos através de três canais de experimento, dispostos nas três faces laterais do reator, os quais são utilizados após as retiradas dos respectivos arranjos retangulares de grafita e na quarta lateral está localizado um tanque com água desmineralizada para experimentos e como blindagem. O reator Argonauta foi operado, especialmente para obtenção das medidas do espectro neutrônico emergente e complementares de

seção de choque para os filtros de cristais naturais com o espectrômetro de cristal respectivamente, usando os monocromadores Al (111) e cristal natural selecionado de calcita ($10 \bar{1} 1$)^[122].

O terceiro reator IPR-R1 usado nas irradiações de amostras de cristais naturais para análise por ativação neutrônica foi do tipo TRIGA Mark I (“Training Research Isotope General Atomic”), considerado um dos reatores mais populares do mundo ocidental, fabricado pela Gulf General Atomic. O IPR-R1 tem o seu núcleo submerso em um tanque de alumínio, contendo 19000 l de água leve desmineralizada, localizado abaixo do nível do solo sob 7 m de profundidade e com 2 m de diâmetro.

Os elementos combustíveis do IPR-R1 são cilíndricos, encamisados com alumínio ou aço inoxidável, composto de uma liga de urânio enriquecido a 19,75% em ^{235}U e hidreto de zircônio (moderador principal). Os elementos combustíveis estão dispostos em reticulado circular com a base suportada no fundo do poço. Os elementos falsos de grafita estão distribuídos na periferia do retículo que acolhe o núcleo do reator e representam os refletores principais. O refletor secundário é outro arranjo de grafita que envolve o núcleo. A água leve desmineralizada atua como: refletor auxiliar, moderador, refrigerante e blindagem biológica.

O principal dispositivo para irradiação de amostras do IPR-R1 é a mesa giratória, com capacidade de aceitar 80 receptáculos, cada um com volume de 10 cm^3 . A potência máxima de operação em rotina é de 100 kW durante várias horas por dia, com um fluxo máximo de nêutrons térmicos de $4,4 \times 10^{12} \text{ n.cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ^[123].

A Figura 5.1 apresenta vista em corte do reator IPR-R1, destacando os principais componentes, inclusive o dispositivo de irradiação de amostras, denominado mesa giratória.

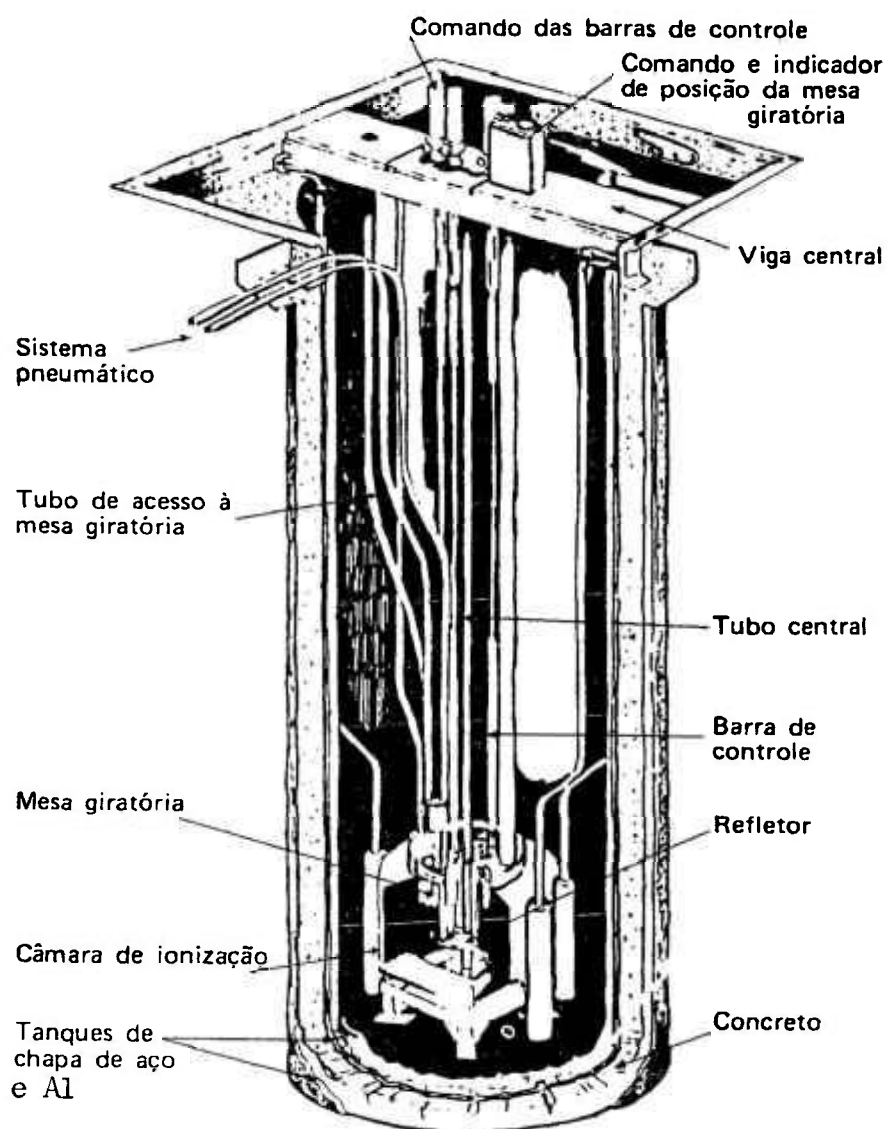


Figura 5.1 - Vista em corte do reator TRIGA Mark-I IPR-R1.

5.3 INSTRUMENTOS DE DIFRAÇÃO DE NÊUTRONS

O espectrômetro de cristal de único eixo do IPEN ^[124] foi montado junto à saída do canal de experimento # 10 do reator IEA-R1, que possui 15,18 cm de diâmetro por 2,80 m de comprimento. A Figura 5.2, exibe o esquema geral do arranjo experimental do espectrômetro de cristal. O feixe de nêutrons emergente do reator após atravessar o primeiro colimador, instalado no próprio canal de experimento, incide no monocristal fixado no centro da mesa do espectrômetro. A seguir o feixe de nêutrons difratado pelo cristal é transmitido pela amostra em investigação, atravessa o segundo colimador até ser contado pelo detector principal situado na extremidade do braço do espectrômetro, envolto por uma blindagem. A distância que os nêutrons percorrem desde o núcleo do reator até o detector é de 4,60 m.

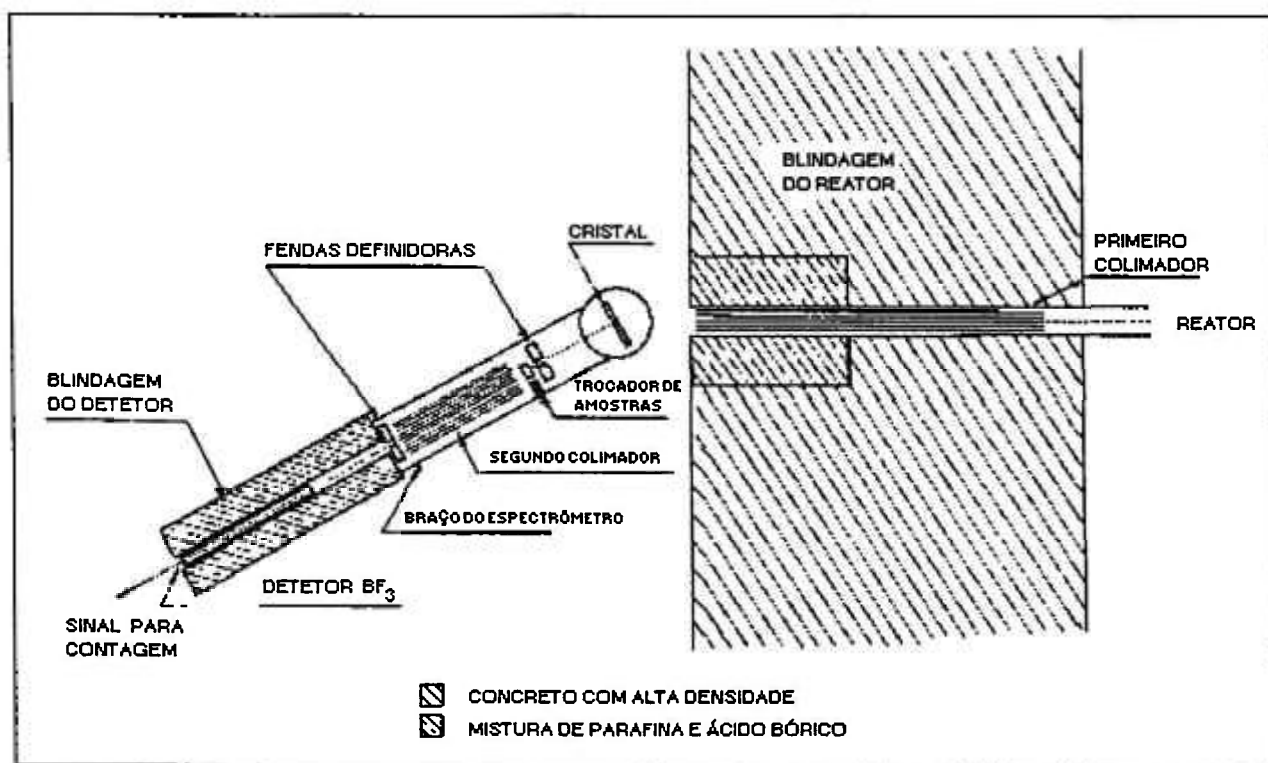


Figura 5.2 - Diagrama apresentando vista geral do espectrômetro de cristal-IPEN

As diferentes energias dos nêutrons são obtidas variando-se o ângulo do cristal em relação à direção do feixe incidente. A relação de movimento angular entre o braço e a mesa do cristal é fixa de 2:1, isto é, quando o ângulo do cristal é θ a posição do braço é 2θ , a fim de que o feixe difratado

sempre encontre o detector. O instrumento é constituído de mesa de apoio do cristal e do braço que sustenta o segundo colimador, e a blindagem contendo coaxialmente o detector. A mesa é assentada sobre um eixo-suporte vertical de aço, que também suporta o braço, instalado perpendicularmente ao referido eixo. O eixo vertical está apoiado em pedestal de ferro que sustenta todo o conjunto instrumental.

O sistema de ajuste do cristal para o seu alinhamento no feixe proveniente do canal de experimento do reator possui cinco graus de liberdade e está apoiado sobre a mesa do cristal. O braço e a mesa podem ser movimentados nas formas independente ou engrenada na relação 2:1, de modo a manter a relação de Bragg. Os movimentos são comandados à distância por um sistema de controle remoto por servomecanismos (motores tipo "selsyn") e as posições angulares são observadas em escala Vernier com precisão de $0,005^\circ$.

A blindagem do detetor está apoiada na extremidade do braço, sendo constituída por cilindro com 20 cm de diâmetro e 71 cm de comprimento, contendo em seu interior mistura de parafina e ácido bórico, ambos de uso industrial. O braço possui 1,20 m de comprimento e além do segundo colimador com a blindagem e o detector, suporta ainda o definidor do feixe incidente na amostra, construído com mistura de araldite, carbeto de boro, intercalados com folhas de cádmio, para eliminação dos nêutrons térmicos e rápidos. A fim de absorver a maior parte do feixe de nêutrons e raios gama que atravessam diretamente o cristal é usada uma caixa cúbica ("beam catcher") com 1,5 m de aresta, contendo abertura central para recepção do feixe, preenchida com parafina e ácido bórico. Atrás do beam-catcher foi montada uma parede com 40 cm de espessura composta por tijolos de concreto de barita para blindagem da radiação gama inerente no feixe direto do reator.

Os cristais monocromadores usados nos espectrômetros de cristal foram adquiridos da firma Semi-Elements Incorporated (USA) e estão descritos a seguir. O cristal de Ge (111) tem a forma de disco com 7,62 cm de diâmetro e 1,51 cm de espessura, com a família de planos (111) orientada paralela à face e difrata os nêutrons pelo método da reflexão. O Al- Θ (111) significa um monocristal de alumínio identificado por Θ , com a forma de placa com dimensões (7,62 x 7,62 x 1,27) cm e difrata pelo método de transmissão, com a família de planos formando um ângulo de 20° com a face principal. O Al- δ (111) significa outro monocristal de alumínio identificado por δ , com a forma de placa espessa, com dimensões (3"x4"x1/2"), tendo a família de planos (111) paralelas às faces maiores 3"x4", preparado para difratar por reflexão.

Os cristais de Cu- α (111) e Pb- α (111) são placas com dimensões iguais de (3"x3"x1/2") e com as famílias de planos (111) paralelas às faces maiores 3"x3", preparados para difratarem por reflexão ^[83].

O arranjo do espectrômetro de cristal-IPEN é constituído por dois colimadores do tipo Soller, com divergência angular dada pela relação: $\delta = \arctg (a / d)$, onde a é abertura das placas paralelas do colimador e d o comprimento. O primeiro colimador está inserido no canal de experimento do reator, constituído por 19 tubos de aço inoxidável paralelos em forma de feixe. Cada tubo tem 0,575 cm de diâmetro interno e paredes com espessura 0,11 cm e comprimento de 100 cm, resultando o valor $\delta_1 = 0,2526^\circ$. O segundo colimador consiste em 21 lâminas de aço revestidas por depósito eletrolítico de cádmio nas superfícies com 42 cm de comprimento, colocadas igualmente espaçadas na distância de 0,18 cm, com o valor $\delta_2 = 0,2454^\circ$.

O feixe de nêutrons é detectado pelo contador a gás de trifluoreto de boro enriquecido a 96% com o isótopo ^{10}B e pressão de 60 cm de Hg, modelo G-10-20 da Nancy Wood, com 2,54 cm de diâmetro e 50,5 cm de comprimento ativo. O detector está envolvido por uma folha de Cd com 1 mm de espessura e abertura frontal para recepção do feixe difratado. O tempo de medida para o detector principal é condicionado à contagem fixada e observada por um contador-monitor similar ao principal, a fim de minimizar a flutuação de potência durante a operação do reator. Os dois sistemas de contagens são independentes, constituídos pelos equipamentos convencionais: alta-tensão e polarização, pré-amplificador, discriminador, escalímetro, medidores de tempo e razão de contagens, todos de marca RIDL. Ambos os escalímetros foram conectados a uma impressora Hewlett-Packard. Ao atingir o valor fixado no escalímetro-monitor, a impressora automaticamente registra a contagem observada pelo detector principal, o tempo de medida e o valor fixado da contagem de monitoração.

O espectrômetro de cristal do IEN ^[125-126] foi construído usando uma mesa de fresa como base de apoio de duas vigas de ferro do tipo I para sustentação do trocador de amostra, o segundo colimador e a blindagem que contém o detector proporcional de nêutrons. Sobre a mesa de fresa está posicionada uma outra, goniométrica projetada e construída especialmente para apoio, alinhamento e orientação do cristal, com quatro graus de liberdade. O contador para o sistema monitoração é do mesmo tipo do principal BF_3 , instalado na proximidade de saída do feixe, no canal de experimento do reator.

No espectrômetro de cristal do IEN, a detecção de nêutrons foi realizada de maneira similar ao espectrômetro de cristal do IPEN, porém com instrumentação principal fabricada no próprio IEN, complementados por outros da EGG&ORTEC. O comando da variação angular do braço do espectrômetro é efetuado por meio de microcomputador TK-90X. As divergências angulares dos dois colimadores foram para cada um de 1° de arco. O espectrômetro está instalado no canal de experimento J-9 do reator IEN-R1 e os cristais principais usados foram o $\text{Al-}\Theta(111)$ do IPEN e o natural de calcita ($10\bar{1}1$) escolhido com corte de Fankuchen.

A descrição do difratômetro de nêutrons foi feita por Parente^[51] e Mazzocchi^[127]. A vista de topo do arranjo experimental e o esquema de operação do difratômetro de nêutrons do IPEN, estão representadas na Figura 5.3. O primeiro colimador do tipo Soller está colocado no interior do canal de experimento #6 do reator IEA-R1, constituído por uma caixa de latão com comprimento de 155 cm, com canaletas nas duas faces horizontais internas e separação de $1/4''$. Nestas canaletas estão colocadas 7 placas delgadas de bronze fosforoso de 100 cm de comprimento. O feixe formado na saída do colimador tem área de $2'' \times 2''$ e divergência angular horizontal de $20'$ de arco.

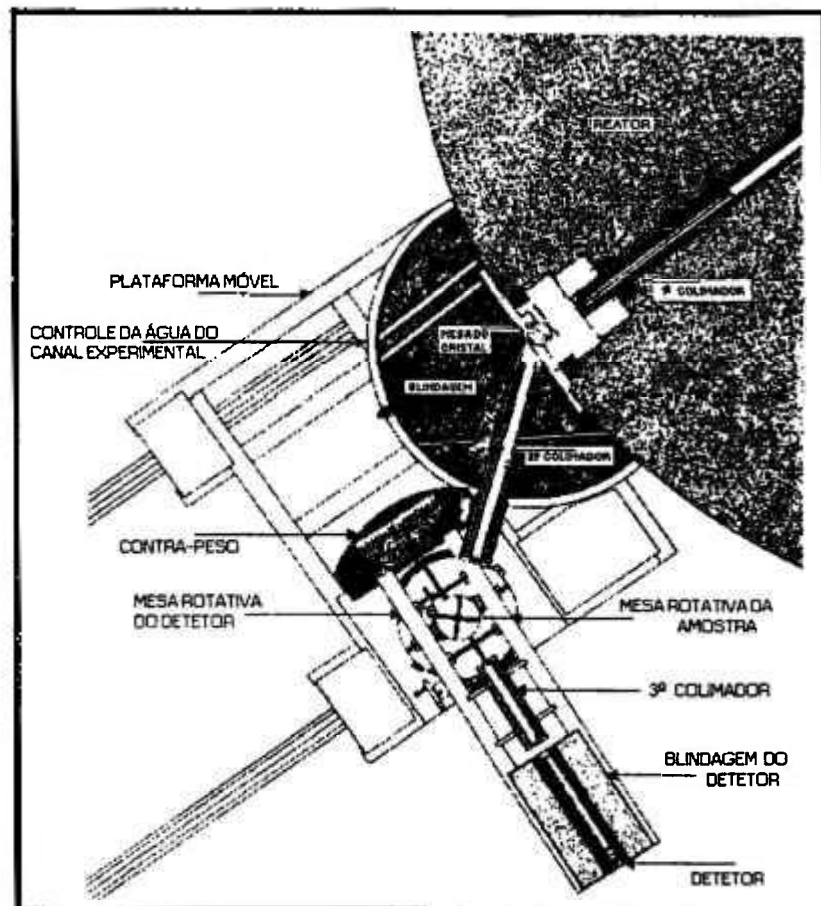


Figura 5.3 - Vista superior do difratômetro de nêutrons- IPEN, mostrando suas partes principais.

Com exceção do primeiro colimador e do sistema monocromador independente, todo o conjunto está apoiado em uma plataforma que se desloca sobre trilhos presos ao piso do salão de experimentos, permitindo livre acesso ao monocromador e ao primeiro colimador. Os trilhos têm o comprimento de 5 m. A blindagem para o feixe direto encontra-se em frente ao canal de irradiação e está apoiada na plataforma móvel com a forma de metade de cilindro com 160 cm de diâmetro, construída com chapa de aço de 1/2", contendo em seu interior pedaços de ferro e de aço e 400 l de óleo mineral. O segundo colimador é semelhante ao primeiro, mas com seu corpo imerso em concreto de barita formado por um retângulo, com comprimento de 73 cm. As placas internas são também em número de 7 formadas com bronze fosforoso, com saída de 2"x 2" e divergência angular horizontal de 27' de arco. O terceiro colimador é introduzido e ajustado de acordo com a conveniência do tipo de experimento^[127].

A Figura 5.4 mostra a disposição esquemática das principais partes constituintes de um difratômetro de nêutrons típico.

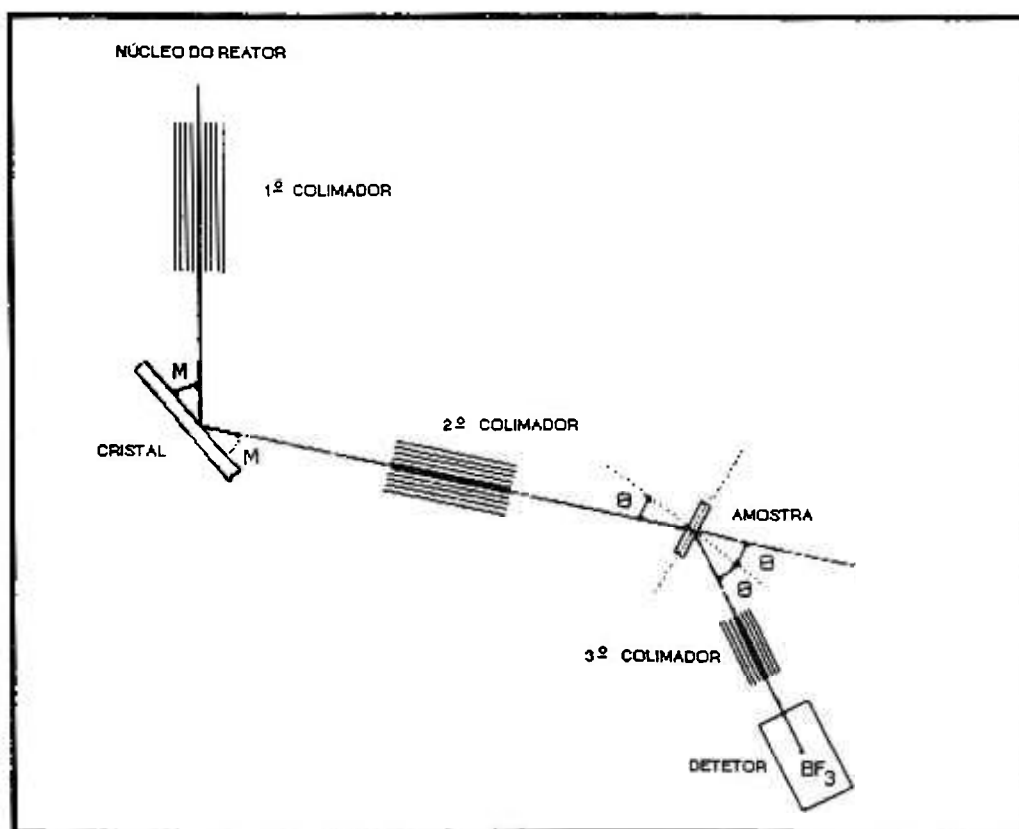


Figura 5.4 - Disposição esquemática das partes constituintes de um difratômetro de nêutrons.

O difratômetro é representado pelo arranjo mecânico que girando em torno da amostra, possibilita a detecção das intensidades difratadas por ela, sendo constituído pelo detector de nêutrons e sua blindagem, junto com o terceiro colimador e pela mesa de amostras que gira independentemente do detector. Os movimentos giratórios são executados por 2 mesas de fresa de marca TROYKE, uma delas tem 9" de diâmetro e precisão angular de 15" de arco, que serve ao giro angular ômega (ω) da amostra e a outra com 25" de diâmetro e precisão angular de 15" de arco. Esta última suporta duas vigas de aço com formato I com 6" de altura. As vigas servem de apoio ao terceiro colimador, o detector e a sua blindagem, além de um contrapeso para o conjunto.

A blindagem do detector montada na extremidade do braço do difratômetro é constituída de duas partes: uma camada atenuadora com cilindro vazio de ferro, preenchido com carbeto de boro (B_4C) para blindagem de nêutrons rápidos e outra envolvente, composta por uma mistura de parafina, borax & ácido bórico. O detector de nêutrons é de trifluoreto de boro (BF_3) com 96% de enriquecimento de ^{10}B e pressão de 60 cm de Hg, de marca Reuters-Stokes.

A parte principal do difratômetro de nêutrons é o sistema monocromador constituído do monocristal selecionado e a cabeça goniométrica para sua orientação. A blindagem do monocristal foi montada junto à parede externa da blindagem do reator. O monocristal foi posicionado na saída do canal de experimento após o primeiro colimador, controlado por um sistema à distância para ajuste com os movimentos: rotação de 360° em torno do cristal, nos dois sentidos, balanceio (rotação parcial em torno de um eixo horizontal) e deslissamento (translação da mesa, onde o cristal está apoiado). Os outros movimentos possíveis são de ajuste da base do conjunto e regulagem da altura da mesa do cristal, os quais são realizados de maneira independente do sistema de controle remoto. O cristal usado como monocromador principal apresenta a forma de placa de Cu (220) com dimensão de 3"x 3"x 1/2" e $d_{220} = 1,2781 \text{ \AA}$, correspondente ao feixe monocromático de $\lambda = 1,137 \text{ \AA}$ na posição angular $2\theta = 18,33^\circ$.

Como sistema de operação do difratômetro entende-se o conjunto de servo-mecanismos para movimentação e posicionamento angular do conjunto amostra e detector, incluindo o circuito elétrico de controle que permite a automatização dos movimentos. O goniostato que substitui a mesa de amostras é do tipo especial com 5 círculos, isto é eixos de rotações designados por: θ , ω , χ , Φ e Σ , representados na Figura 5.5. Os dois primeiros são os mesmos do difratômetro e os outros são do

próprio goniostato. Com exceção de Σ que é usado em difração múltipla, os outros eixos são normalmente encontrados em goniostatos dos difratômetros de quatro círculos.

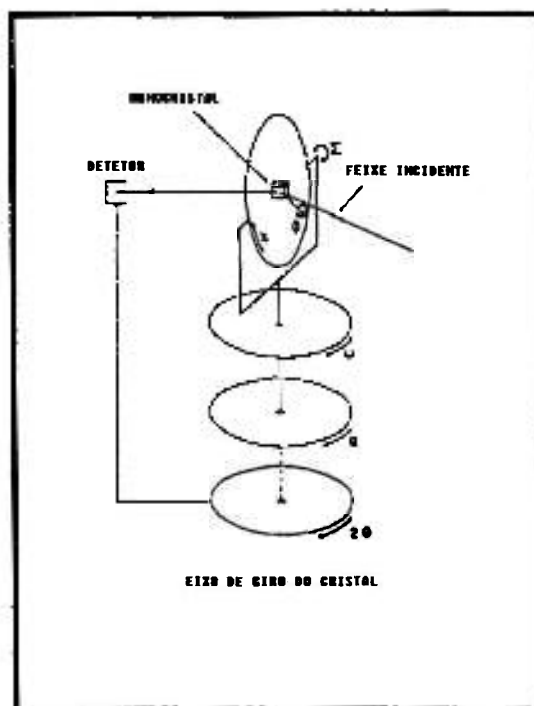


Figura 5.5 - Os movimentos circulares existentes no goniostato para o monocristal do difratômetro de nêutrons do IPEN.

Todos os movimentos angulares do difratômetro são controlados por microcomputador CCE compatível com a linha Apple, que permite não só a movimentação dos eixos de rotação mas também a aquisição dos dados. O uso de um programa de computador denominado DIFRAT em linguagem BASIC, permite a escolha dos eixos a serem acionados, bem como as aplicações dos passos e intervalos das varreduras angulares de cada um desses eixos. Após o término de cada contagem efetuada em posições determinadas na programação, é realizada a leitura pelo computador das respectivas contagens detectadas através dos contadores de nêutrons. As medidas são feitas em tempo selecionado ou variável definido pelo valor da contagem fixada no canal de monitoração. A saída de dados do computador pode ser feita por uma impressora e através de diskete.

O sistema eletrônico de contagem é composto por 2 canais independentes de medidas de nêutrons. No canal principal está ligado ao contador principal de trifluoreto de boro e o outro composto por uma câmara de fissão que monitora a saída do feixe do reator, colocado junto ao segundo colimador. Cada um dos canais é constituído por: alta-tensão-polarização; pré-amplificador; amplificador; discriminador; escalímetro; medidor de razão de contagem. Os instrumentos eletrônicos

foram construídos no próprio IPEN e também complementares, adquiridos das firmas ORTEC e RIDL. Na Figura 5.6 é observado o diagrama geral dos sistemas de controle, detecção de nêutrons e de captação dos dados nos experimentos.

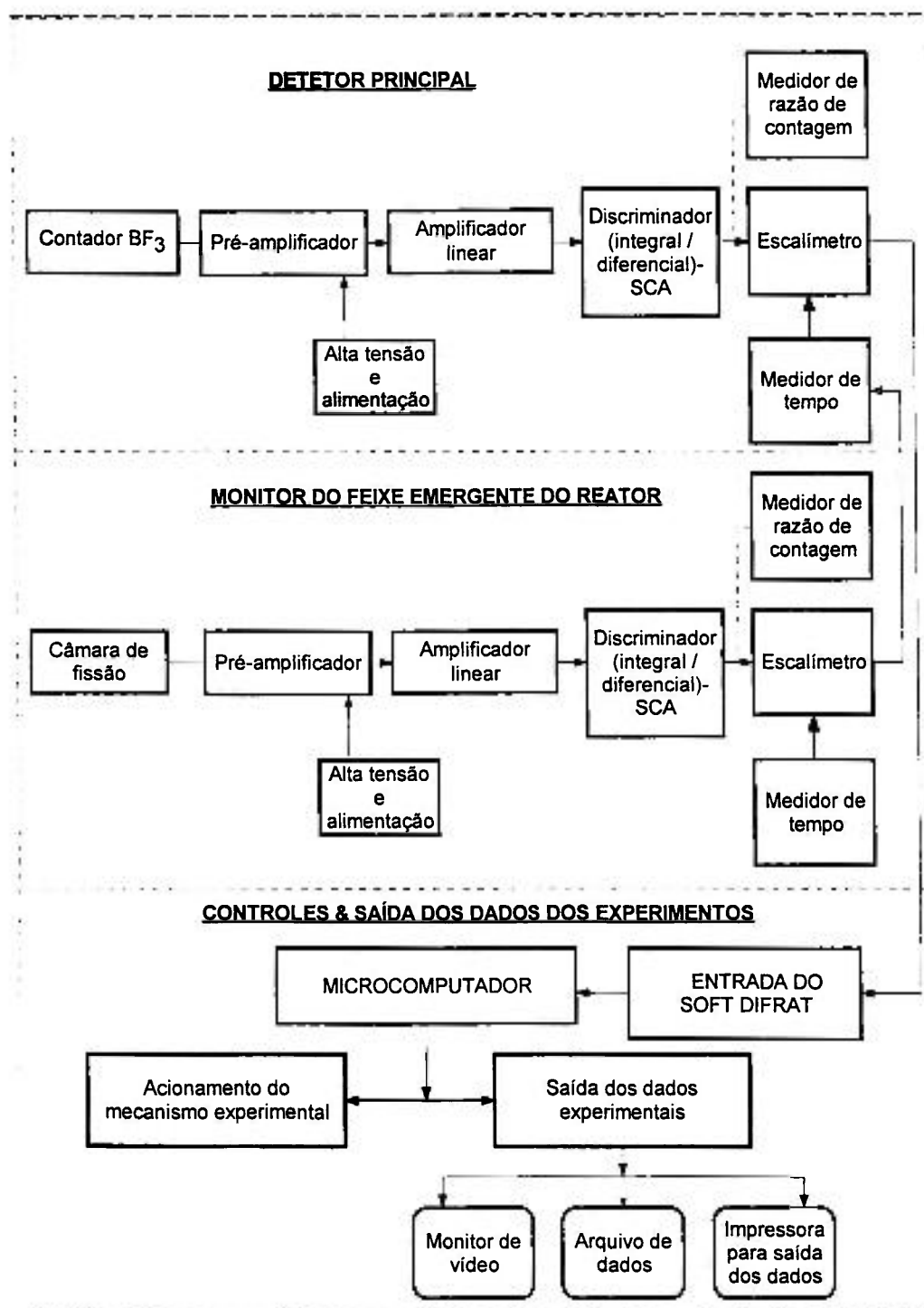


Figura 5.6 - Diagrama básico de detecção usado com o difratômetro de nêutrons - IPEN.

5.4 MEDIDAS EXPERIMENTAIS

5.4.1 Medidas de Espectros Emergentes dos Reatores

Os espectros emergentes dos canais de experimentos # 06 e J-9 respectivamente, dos reatores IEA-R1 e IEN-R1 foram levantados com usos dos espectrômetros de cristal. No levantamento do espectro é feita a varredura completa em 2θ através das medidas das razões de contagens e da radiação de fundo. Para a obtenção das intensidades, o cristal monocromador é ajustado em sua posição de máxima refletividade, em condição privilegiada no máximo da distribuição espectral.

A medida da radiação de fundo é feita com o afastamento do cristal em cerca de 2° da sua posição de maior refletividade e efetuado o levantamento completo 2θ , tal como realizado na medida da intensidade principal. Os tempos das contagens são escolhidos durante as medidas, de tal forma que seja minimizado o erro estatístico. As reflexões parasitas são eliminadas por meio do procedimento experimental exposto no Cap.3.6. Os dados experimentais são tratados em função de λ , com as devidas correções para a contaminação de ordens superiores, tempo morto e eficiência do detector.

5.4.2 Medida da Curva de Rocking do Cristal

A curva de rocking do monocromador é obtida com o uso do espectrômetro de cristal ou com o difratômetro de nêutrons. Com o espectrômetro de cristal, o braço permanece fixo em 2θ de preferência no máximo da distribuição espectral e o cristal fica exposto ao feixe incidente policromático. Na posição, o cristal é orientado e ajustado com relação à família de planos difrativos pretendidos, até a obtenção da máxima intensidade com o detector principal. A seguir, por meio de sistema de servo-mecanismos é efetuada a rotação do cristal em torno do seu eixo vertical, com aquisição simultânea das respectivas taxas de contagens durante a varredura angular. O valor encontrado para a largura angular total na meia altura está relacionado com o mosaico cristalino. A forma e a área sob a curva obtida relaciona-se com a refletividade integrada e a qualidade do cristal. O máximo da intensidade obtida é o referencial da eficiência do monocromador para aplicação com a técnica de difração de nêutrons.

5.4.3 Alinhamento da Amostra no Difratorômetro de Nêutrons

Com o uso do difratômetro de nêutrons - IPEN para obtenção de curva de rocking, o feixe emergente através do segundo colimador é monocromático, fixado em λ conforme descrito em (5.3), incide sob o cristal em investigação. O cristal com a respectiva família de planos de difração devem ser ajustados na mesa goniométrica, usando-se as facilidades servo-mecânicas do conjunto, descrita a seguir.

O experimento de difração consiste essencialmente em colocar a amostra ou monocristal, em posição de difratar segundo a família de planos cristalinos previamente escolhida (hkl). O primeiro passo consiste no alinhamento do cristal a ser examinado, a fim de colocá-lo em condições de difratar o feixe incidente. O cristal é posicionado na cabeça goniométrica fixada no eixo Φ do goniostato de cinco círculos. De início, o detector principal de nêutrons é posicionado no máximo da reflexão primária escolhida, permitida pelo grupo espacial por meio do respectivo ângulo de espalhamento 2θ calculado pela relação de Bragg, segundo a expressão:

$$\theta = \arcsen [1,137 (\text{Å}) / 2 d_{hkl}].$$

A seguir é efetuada a centralização do cristal no feixe por meio da movimentação da cabeça goniométrica ao longo do eixo Φ . Os procedimentos para alinhamento são os seguintes^[127]: através das curvas de rocking em $\Phi = 0^\circ$ e $\phi = 180^\circ$, obtém-se as respectivas posições angulares $\omega(0^\circ)$ e $\omega(180^\circ)$, correspondentes aos máximos das intensidades dessas curvas, podendo-se determinar o valor médio ω . Em seguida, repete-se o mesmo processo, para $\Phi = 90^\circ$ e $\Phi = 270^\circ$, determinando-se, novamente o valor médio ω . Posicionando o eixo ω , no valor médio, orienta-se o cristal por meio dos arcos da cabeça goniométrica, correspondentes às posições de $\Phi = 0^\circ$ e 180° e $\Phi = 90^\circ$ e 270° , de modo a obter o máximo de difração, tanto em $\Phi = 0^\circ$ (ou 180°) como em $\Phi = 90^\circ$ (ou 270°). Visando melhor posicionamento do detector é obtida uma curva de intensidade em 2θ , determinando-se o ângulo de espalhamento experimental, em lugar de usar seu valor teórico.

Considera-se alinhado o cristal quando as intensidades máximas nas quatro posições de Φ , ocorrerem em posições angulares ω , que não se desviem mais do que $0,05^\circ$. Na realidade, o processo do alinhamento corresponde em permitir coincidência da direção do vetor de espalhamento da reflexão primária, com a direção da bissetriz do ângulo formado pelos feixes incidente e o difratado. A direção do vetor espalhamento coincide na rede direta com a normal à família de planos da difração primária. A curva de rocking do cristal é obtida no difratômetro através da variação do ângulo ω .

5.4.4 Aplicação do Método de Transmissão

O método da transmissão foi aplicado em medidas de σ_T para nêutrons efetuadas com os espectrômetros de cristal do IPEN e IEN, com os materiais padrões, respectivamente ouro e grafita e para os cristais escolhidos como filtros neutrônicos. O método da transmissão foi exposto em 3.4, mas na prática são propostas algumas recomendações. A expressão do inverso da transmissão, envolve as taxas de contagens obtidas, representada pela fórmula:

$$I_0 / I = (C_0 - BG_0) / (C_a - BG_a), \quad (5.1)$$

onde:

C_0 = feixe direto incidente, isto é sem a amostra;

C_a = feixe transmitido pela amostra;

BG_0 = radiação de fundo obtida com o feixe direto

BG_a = radiação de fundo obtida com a colocação da amostra.

A técnica de medida da radiação de fundo é efetuada tal como no levantamento espectral, mas com o cristal monocromador deslocado em 2° de arco da posição de máxima intensidade. O ideal é a realização de medidas simétrica em $\pm 2^\circ$, com relação ao máximo de intensidade em cada 2θ e depois usar o valor médio das contagens. Note-se, que a radiação de fundo é constituída por nêutrons espalhados incoerentemente no cristal, com adição da radiação local decorrente da operação e demais experimentos realizados com o reator.

A seção de choque total para nêutrons medida pelo método da transmissão conforme a equação (3.16) é colocada sob a forma prática:

$$\sigma_T(\lambda) = (1/N_b) \cdot \ln(C_0 - BG_0 / C_a - BG_a), \quad (5.2)$$

Os valores das contagens fixados no monitor para C_0 , C_a , BG_0 e BG_a são previstos segundo as respectivas taxas de contagens, de maneira a amenizar o erro estatístico cometido em cada medição. Em princípio, desde que seja possível, assume-se que a contagem acumulada com o detector principal seja sempre maior que 10^4 , resultando um desvio $\leq 1\%$ em cada medição. As medidas são repetidas em ciclos planejados de modo a minimizar a interferência da flutuação inerente da potência do reator.

O cálculo da propagação do erro estatístico decorrente da medida de $\sigma_T(E)$ é obtido por meio das aplicações das fórmulas:

$$\Delta I_0 = [(\Delta C_0)^2 + (\Delta BG_0)^2]^{1/2} \quad \text{e} \quad \Delta I = [(\Delta C_a)^2 + (\Delta BG_a)^2]^{1/2}. \quad (5.3)$$

A partir dos cálculos dos desvios cometidos em I_0 e I , determina-se o erro propagado na medida de σ_T , dado por:

$$\Delta \sigma_T(\lambda) = (1/N_b) [(\Delta I_0 / I_0)^2 + (\Delta I / I)^2]^{1/2}. \quad (5.4)$$

Ao efetuar-se o cálculo da $\sigma_T(\lambda)$ para um dado material é usado o programa de computador SECHOQUE em linguagem Fortran, que realiza todas as operações de cálculos e respectivas correções, inclusive para as impurezas presentes na amostra, resultando uma tabela final com as seguintes colunas: ângulo 2θ ; energia (eV); inverso da transmissão; σ_T (barn); $\Delta \sigma_T$ (barn).

5.5 EXAMES DAS AMOSTRAS NATURAIS INVESTIGADAS

No trabalho foram efetuados exames em 120 espécimes, dos quais 70% com os instrumentos espectrômetros de cristal e difratômetro de nêutrons, em determinações de qualidade e parâmetros cristalinos, atômicos e nucleares. As demais amostras representativas dos espécimes investigados foram analisadas qualitativa e quantitativamente, com aplicações das seguintes técnicas: química convencional; ativação neutrônica (AN) convencional e paramétrica k_0 , difração e fluorescência de raios-X; espectrometria de energia (^{241}Am); microsonda eletrônica.

As amostras dos minerais em estado natural foram preparadas para as análises química com redução da granulometria por britagem, moagem e diminuição de volume por quarteações sucessivas. A fração pulverizada final da amostra com aproximadamente 30 g apresentou granulometria inferior a 0,10 mm, na ocasião do encaminhamento ao laboratório para exame específico.

A técnica analítica AN é considerada a mais importante na determinação de elementos traços em diversas matrizes dos cristais naturais. O reator IPR-R1 possui uma mesa giratória de irradiação de amostras apropriada para AN, instalada junto ao núcleo do reator, que consiste em 40 posições disponível e cada uma pode aceitar até dois recipientes contendo amostras para irradiação. Durante a irradiação a mesa gira em torno do núcleo do reator com velocidade constante no tempo, de modo a garantir fluxo de nêutrons uniforme.

Com o emprego da técnica AN através do reator IPR-R1 operando na potência de 100 kW, as amostras dos cristais naturais são colocadas em tubos próprios de irradiação de poliestireno e introduzidas nas respectivas posições da mesa giratória, onde o fluxo de nêutrons térmicos é $6,6 \times 10^{11} \text{ n.cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$. O detector de raios γ usado é o tipo Ge hiperpuro (HPGe), alimentado por tensão através de "bias", acoplado com placa-interface a um microcomputador 486, com monitoração de vídeo e impressora. A resolução do detector é de 0,58 keV, para energia padrão de 122 keV do ^{57}Co .

Os isótopos normalmente analisados como rotina da técnica AN no reator IPR-R1 estão exibidos na Tabela 5.1, que mostra a atividade de saturação A_{ψ} , que é uma constante proporcional a seção de choque de ativação, a abundância isotópica e ao fluxo de nêutrons térmicos, sendo inversamente proporcional à massa atômica do nuclídeo de interesse.

Nos exames efetuados com o emprego da técnica de difração de raios-X, foi utilizado o equipamento RIGAKU, que permitiu obter para as amostras de cristais naturais as seguintes informações básicas: parâmetros cristalinos; fases; formação dos blocos mosaico; composição e presença de impurezas.

Os métodos aplicados de espectrometria de energias e por fluorescência de raios-X permitiram análises rotineiras de vários cristais naturais em determinações das concentrações, aplicáveis a partir do fluor com níveis até 100 ppm. A precisão de análise para os constituintes das amostras, em concentrações maiores alcança 2%. O espectrômetro empregado em espectrometria de energia foi o KEVEX e para fluorescência de raios-X foi utilizado o RIGAKU Seqüencial, modelo GEIGERFLEX 3064 M. Algumas amostras têm documentação fotomicrográfica preparada para melhor diferenciar as características apresentadas pelos seus componentes.

Os equipamentos analíticos usados são dos laboratórios do CDTN, onde foram concentrados os exames para caracterizações das amostras de cristais naturais. Os resultados obtidos nos exames serviram ainda, para identificar presenças de impurezas características conforme a reserva mineral fornecedora dos espécimes e avaliação da absorção de nêutrons resultantes dos principais nuclídeos presentes.

Tabela 5.1 - Parâmetros relacionados às análises pela técnica de AN.

Isotopo	Saturação (A_{ψ}) (Bq/g)	$t_{1/2}$	t_i	t_w	t_c	E (keV)
Na-24	$9,1 \times 10^9$	15 h	30 min	12 h	5 min	1368,4
Al-28	$3,4 \times 10^9$	2,31 min	1 min	1 min	2 min	1779
Cl-38	$1,1 \times 10^9$	37,2 min	5 min	5 min	10 min	1642
K-42	$9,7 \times 10^8$	12,4 h	30 min	12 h	10 min	1524,7
Sc-46	$2,3 \times 10^{11}$	83,9 d	4 h	30 d	60 min	889,4
Ti-51	$7,6 \times 10^7$	5,8 min	1 min	1 min	1 min	320
V-52	$3,8 \times 10^{10}$	3,8 min	1 min	1 min	2 min	1434,4
Cr-51	$5,4 \times 10^9$	27,8 d	16 h	30 d	60 min	320
Mn-56	$9,6 \times 10^{10}$	2,6 h	30 min	3 h	10 min	846,9
Fe-59	$9,6 \times 10^8$	2,6 a	16 h	30 d	60 min	1098,6
Co-60	$2,5 \times 10^{11}$	5,3 a	8 h	30 d	60 min	1332,4
Zn-65	$2,4 \times 10^9$	245 d	8 h	30 d	60 min	1115,4
Ga-72	$1,08 \times 10^{10}$	14,1 h	30 min	12 h	15 min	834,1
As-76	$2,3 \times 10^{10}$	26,5 h	4 h	48 h	30 min	559,2
Se-75	$2,4 \times 10^9$	120,4 d	8 h	30 d	60 min	136
Br-82	$6,4 \times 10^9$	35,3 h	30 min	24 h	15 min	776,6
Sb-122	$1,2 \times 10^{10}$	2,8 d	4 h	24 h	30 min	564
Cs-134	$9,4 \times 10^{10}$	2,1 a	4 h	30 d	60 min	604,7
Ba-139	$7,2 \times 10^8$	82,9 min	60 min	120 m	15 min	165,8
La-140	$2,3 \times 10^{10}$	40,2 h	30 min	24 h	15 min	486,8
Ce-139	$1,04 \times 10^7$	140 d	4 h	30 d	60 min	165,8
Nd-147	$6,5 \times 10^8$	11,1 d	4 h	7 d	60 min	91,4
Sm-155	$3,2 \times 10^9$	23 min	5 min	5 min	5 min	104,2
Eu-152m	$4,1 \times 10^{12}$	9,3 h	1 min	12 h	10 min	842
Gd-161	$4,2 \times 10^8$	3,7 min	1 min	1 min	2 min	360,4
Dy-165 m	$1,2 \times 10^{12}$	1,3 min	1 min	1 min	1 min	94,6
Ho-166	$1,5 \times 10^{11}$	26,9 h	5 min	24 h	15 min	80,6
Hf-181	$9,7 \times 10^9$	42,5 d	30 min	72 h	30 min	482,2
Ta-182	$4,6 \times 10^{10}$	115 d	30 min	15 d	30 min	1121,1
W-185	$1,2 \times 10^9$	75 d	2 h	20 d	30 min	125,5
Au-198	$1,99 \times 10^{11}$	64,7 d	5 min	48 h	10 min	411,8
Hg-203	$2,9 \times 10^9$	46,9 d	16 h	30 d	60 min	279,1
Th-233	$1,3 \times 10^{10}$	22,2 min	5 min	10 min	10 min	86,6
U-239	$4,6 \times 10^8$	23,5 min	5 min	5 min	5 min	74,7

Legenda: $t_{1/2}$ = meia vida; t_i = tempo de irradiação; t_w = tempo de espera; t_c = tempo de contagem

6. CONSOLIDAÇÃO TEÓRICA

6.1 Considerações Gerais

Neste capítulo, as condições adequadas para o cristal monocromador e analisador de nêutrons foram estabelecidas e também, são apresentados os resultados teóricos consolidados obtidos através das aplicações dos critérios, fórmulas usuais e metodologia implementada para seleção e avaliações das potências de refletividade dos cristais naturais. Em ordem de mérito, foram selecionados 26 tipos de cristais naturais, separados em dois agrupamentos prioritários para aplicações com as técnicas de difração e espectrometria de nêutrons. As características e os principais parâmetros usados nas avaliações das refletividades são apresentadas para os principais cristais artificiais e naturais selecionados.

O levantamento dos dados e parâmetros usados nas avaliações das refletividades dos cristais, contribuíram para formação de um banco de dados próprio. A classificação prévia dos cristais naturais foi decidida através dos critérios estabelecidos e aplicação da metodologia F_M . Estão relacionadas algumas regiões do País, produtoras dos cristais naturais selecionados. As principais impurezas típicas substituidoras dos cristais escolhidos são descritas.

Com base nos modelos de vários autores e com introdução de melhorias nas formulações, para os cálculos da refletividade integrada pelos métodos da reflexão e transmissão foram aplicados os programas de computador REFLETI (I e II) e implementado o código REFLEXO. Os programas permitem os cálculos das refletividades integradas para os cristais monocromadores e analisadores, com suas principais famílias de planos de difração.

Os códigos REFLETI I e II foram reativados em cálculos de $\mathfrak{R}^\theta(\lambda)$ e aplicados em dois cristais artificiais de Ge (111) e Al (111), respectivamente, com usos dos métodos de reflexão (Bragg) e de transmissão (Laue). Com base de sustentação nos dois programas reativados, foi desenvolvido um código de computador moderno denominado REFLEXO, que é usado indistintamente nos casos Bragg ou Laue, acoplado a um banco de dados contendo os principais

parâmetros dos cristais artificiais e naturais, especialmente montado para a realização deste trabalho. O código REFLEXO foi testado com cristal artificial referencial de Al (111), para em seguida ser aplicado a um tipo cristalino natural selecionado de Calcita ($10\bar{1}1$).

As recomendações propostas para a seleção de filtros cristalinos foram aplicadas, resultando na seleção de oito cristais naturais. Por último, está apresentada a teoria adotada para aplicação da técnica de acoplamento cristal-especial e filtro monocristalino, com emprego do monocromador Ge (111) e do Quartzo (0001) natural selecionado.

6.2 CONDIÇÕES ÓTIMAS PARA O CRISTAL MONOCROMADOR

Baseado nos critérios de seleção de monocromadores e analisadores detalhados nos capítulos anteriores, estão apresentadas a seguir, as condições operacionais adotadas para o bom desempenho dos cristais de difração de nêutrons^[128].

Os cristais devem possuir planos de difração com alta refletividade para nêutrons e distâncias interplanares compreendidas na faixa entre 0,5 Å e 10 Å, para permitir adequado levantamento angular 2θ das medidas no caso do espectrômetro de cristal, ou escolha de posição favorável para obtenção do feixe monocromático com o difratômetro de nêutrons.

O volume da cela unitária deve ser mínimo, com presença de maior quantidade possível de átomos espalhadores. Os fatores de estruturas nuclear e magnético das principais famílias de planos considerados devem ser altos. É desejável, que o material constituinte cristalino tenha alta temperatura de Debye, a fim de atenuar o problema de espalhamento de nêutrons devido à agitação térmica dos átomos ou moléculas no meio.

O fator de amplitude de espalhamento coerente deve ser alto, de modo a limitar a penetração do feixe no interior do cristal, minimizando a atenuação de nêutrons pelo processo de absorção no meio, isto é, a seção de choque de espalhamento coerente ou de Bragg deve ser elevada, enquanto que as seções de choque de absorção e demais espalhamentos parasitas sejam mínimas.

Os cristais mais usados são aqueles de composição química e estrutura cristalina simples e dotados de propriedades capazes de suportarem as condições agressivas do meio ambiente ou impostas aos experimentos.

A microestrutura cristalina inclui os defeitos puntiformes e as discordâncias. Os defeitos puntiformes são indesejáveis, enquanto que o modelo padrão de discordâncias adotado é o do cristal idealmente imperfeito. As inclusões sólidas, fluidas ou gasosas nos espécimes cristalinos e presenças de impurezas devem ser evitadas.

As impurezas podem ser admitidas, eventualmente no interesse do experimento, quando se torna necessário o alargamento da curva de rocking, desde que tenham valores das seções de choque de absorção e espalhamentos parasitas compatíveis com os demais átomos componentes do cristal.

A curva de rocking deve ter a forma próxima de uma Gaussiana, com largura de mosaico ajustada às condições do arranjo experimental, condição essencial para o bom entrosamento entre a intensidade difratada e a resolução instrumental. A simetria da curva de rocking deve ser perfeita, livre das influências de planos satélites ou geminações.

No caso de cristal com largura de mosaico estreita demais, em relação às divergências angulares do sistema de colimação do experimento, o cristal pode ser tratado com técnica apropriada que resulte no alargamento do mosaico cristalino e, conseqüentemente obtenção de um feixe difratado mais intenso.

As técnicas aplicadas nos cristais para melhorar as intensidades difratadas são conhecidas na literatura especializada, entre as quais têm-se: deformação mecânico-plástica^[38]; focalização do cristal^[129]; corte especial (Fankuchen)^[130]; justaposição de vários microcristais^[125]; aumento de temperatura^[131]; aplicações de campo magnético^[64] e ultra-som^[68]; adição de impurezas; formação de liga especial^[36-37]; inclusão sólida; dano causado pela radiação; etc.

No caso específico de cristal natural, a sua variedade pode ser escolhida conforme as impurezas substituidoras típicas da jazida localizada sejam aceitáveis para às condições experimentais impostas. A escolha conveniente do cristal, evidentemente deve levar em conta outros aspectos como: forma, dimensão e qualidade cristalina; disponibilidade; custo envolvido para

obtenção. Os cristais selecionados devem ter dimensões máximas dos blocos de mosaico $\leq 5000 \text{ \AA}$, de modo a evitar o domínio da extinção primária sobre a secundária.

Um ponto adicional na seleção do monocromador ou analisador é a mínima presença da contaminação de nêutrons de ordens superiores no feixe difratado. Vários cristais naturais como o diamante e a fluorita apresentam estruturas próprias, com alguns pontos da rede cristalina não ocupados, adaptados ao retículo isométrico, onde cada átomo e seus quatro vizinhos mais próximos encontram-se exatamente dentro de um cubo. Algumas famílias de planos dos citados cristais possuem fatores de estruturas teoricamente nulos para difração de segunda ordem, propriedade esta que pode ser aproveitada, tal como ocorre com os cristais semicondutores artificiais de Ge e Si.

6.3 CRISTAIS ARTIFICIAIS

A difração de nêutrons está limitada a cerca de uma dúzia de tipos de cristais convencionais-artificiais como monocromadores e analisadores, mencionados nos capítulos anteriores. Com interesse no emprego de alguns cristais artificiais para aferição da metodologia e técnicas implementadas neste trabalho foi preparada a Tabela 6.1, que exhibe uma relação dos principais cristais artificiais com suas principais famílias de planos e respectivas características e parâmetros operacionais. Observa-se na Tabela 6.1 a limitação operacional imposta aos instrumentos definida pela condição $0,5\text{\AA} \leq d_{hkl} \leq 3,35 \text{ \AA}$, comprometendo os levantamentos nos intervalos angulares dos experimentos, com a utilização exclusiva dos cristais artificiais.

Com o espectrômetro de cristal - IPEN foram usados para os testes preliminares quatro tipos de cristais artificiais; Al, Cu, Ge e Pb, no total de cinco monocromadores considerados referenciais descritos no Capítulo 5.3, os quais contribuíram no reconhecimento prévio das condições experimentais e serviram para comprovar a metodologia de seleção dos tipos naturais. A Tabela 6.1, ainda inclui os resultados obtidos com aplicação da fórmula F_M para avaliações das potências de refletividades neutrônicas dos cristais artificiais.

Tabela 6.1 - Relação dos principais cristais artificiais monoatômicos com suas melhores famílias de planos, respectivas características e parâmetros operacionais, usados em difração de nêutrons.

CRISTAL	SISTEMA CRISTALINO	GRUPO ESPACIAL	DENSIDADE (g.cm ⁻³)	PLANOS (hkl) ou (HKIL)	d _{hkl} (Å)	V _c (10 ⁻²⁴ cm ⁻³)	N _c (10 ²² cm ⁻³)	MASSA ATÔMICA (10 ⁻²² g)	b (10 ⁻¹² cm)	F ² _{hkl} (10 ⁻²⁴ cm ²)	TEMP. DEBYE Θ (K)
Alumínio - Al	Isométrico (cfc)	Fm3m	2,699	(111)	2,3376	66,3746	1,5066	0,442	0,3499	1,9033	398
Alumínio - Al	Isométrico (cfc)	Fm3m	2,699	(200)	2,0245	66,3746	1,5066	0,442	0,3499	1,9033	398
Alumínio - Al	Isométrico (cfc)	Fm3m	2,699	(220)	1,4315	66,3746	1,5066	0,442	0,3499	1,9033	398
Berílio - Be	Hexagonal	P6 ₃ /mme	1,845	(0002)	1,7917	16,2082	6,1697	1,4946	0,7790	2,4274	925
Berílio - Be	Hexagonal	P6 ₃ /mme	1,845	(1000)	1,9794	16,2082	6,1697	1,4946	0,7790	0,6068	925
Berílio - Be	Hexagonal	P6 ₃ /mme	1,845	(10 $\bar{1}$ 1)	1,7326	16,2082	6,1697	1,4946	0,7790	1,8205	925
Berílio - Be	Hexagonal	P6 ₃ /mme	1,845	(12 $\bar{3}$ 1)	0,7323	16,2082	6,1697	1,4946	0,7790	1,8205	925
Berílio - Be	Hexagonal	P6 ₃ /mme	1,845	(4000)	0,4949	16,2082	6,1697	1,4946	0,7790	2,4274	925
Chumbo - Pb	Isométrico(cfc)	Fm3m	11,342	(111)	2,8582	121,32	0,8243	3,4402	0,9401	14,1406	89
Chumbo - Pb	Isométrico (cfc)	Fm3m	11,342	(200)	2,4553	121,32	0,8243	3,4402	0,9401	14,1406	89
Chumbo - Pb	Isométrico (cfc)	Fm3m	11,342	(220)	1,7503	121,32	0,8243	3,4402	0,9401	14,1406	89
Cobre - Cu	Isométrico (cfc)	Fm3m	8,9331	(111)	2,0871	47,242	2,1168	1,0552	0,7718	9,5308	281
Cobre - Cu	Isométrico (cfc)	Fm3m	8,9331	(200)	1,8075	47,242	2,1168	1,0552	0,7718	9,5308	281
Cobre - Cu	Isométrico (cfc)	Fm3m	8,9331	(220)	1,2781	47,242	2,1168	1,0552	0,7718	9,5308	281

Tabela 6.1(cont.) - Relação dos principais cristais artificiais monoatômicos com suas melhores famílias de planos, respectivas características e parâmetros usados em difração de nêutrons.

CRISTAL	SISTEMA CRISTALINO	GRUPO ESPACIAL	DENSIDADE (g.cm ⁻³)	PLANOS (hkl) ou (HKIL)	d _{hkl} (Å)	V _c (10 ⁻²⁴ cm ⁻³)	N _c (10 ²² cm ⁻³)	MASSA ATÔMICA (10 ⁻²² g)	b (10 ⁻¹² cm)	F ² _{hkl} (10 ⁻²⁴ cm ²)	TEMP. DEBYE Θ (K)
Germânio - Ge	Isométrico (diam.)	Fd3m	5,41	(111)	3,2603	180,0750	0,5553	1,2058	0,8193	21,4800	374
Germânio - Ge	Isométrico (diam.)	Fd3m	5,41	(311)	1,7026	180,0750	0,5553	1,2058	0,8193	21,4800	374
Germânio - Ge	Isométrico (diam.)	Fd3m	5,41	(220)	2,0000	180,0750	0,5553	1,2058	0,8193	42,9602	374
Germânio - Ge	Isométrico (diam.)	Fd3m	5,41	(400)	1,4140	180,0750	0,5553	1,2058	0,8193	42,9602	374
Grafita - PG	Hexagonal	P6/mcc	2,267	(0002)	3,3542	35,189	2,8418	0,1994	0,6648	6,9950	1020
Grafita - PG	Hexagonal	P6/mcc	2,267	(0004)	1,6775	35,189	2,8418	0,1994	0,6648	6,9950	1020
Silício - Si	Isométrico (diam.)	Fd3m	2,3296	(111)	3,1351	160,15	0,6244	0,4664	0,4149	5,5085	645
Silício - Si	Isométrico (diam.)	Fd3m	2,3296	(333)	1,040	160,15	0,6244	0,4664	0,4149	5,5085	645
Silício - Si	Isométrico (diam.)	Fd3m	2,3296	(555)	0,630	160,15	0,6244	0,4664	0,4149	11,0171	645
Silício - Si	Isométrico (diam.)	Fd3m	2,3296	(311)	1,6374	160,15	0,6244	0,4664	0,4149	5,5085	645
Zinco - Zn	Hexagonal	P6 ₃ /mmc	7,133	(0002)	2,473	15,2161	6,5720	1,0859	0,5680	1,2905	235

6.4 PROCESSO DE SELEÇÃO DE CRISTAIS NATURAIS

Com aplicação dos critérios expostos no Capítulo 4.2 e considerando às condições estabelecidas em (6.2) foi consolidada uma lista distinguindo 26 tipos de cristais naturais selecionados, conforme as três primeiras etapas do processo de seleção.

Com o emprego do critério de mérito, foi dada maior ênfase aos seguintes aspectos seletivos: propriedades físico-química, mecânico-metalúrgica e cristalográfica; estabilidade ao meio ambiente e aos agentes físicos aplicados nos experimentos; facilidade de obtenção com qualidade, dimensão desejada e razoável custo envolvido; volume da cela unitária; fatores de estrutura dos principais planos disponíveis para difração; temperatura de Debye; disponibilidade de várias famílias de planos para os experimentos; limitação das contaminações de ordens superiores; valores das diversas seções de choque dos cristais envolvidos para nêutrons.

A Tabela 6.2 mostra os resultados obtidos no processo de pré-classificação dos 26 tipos cristalinos selecionados candidatos às aplicações como monocromadores e analisadores de difração de nêutrons, decorrente do emprego dos três primeiros estágios do processo de seleção dos cristais naturais.

Na Tabela 6.2, os resultados do processo de seleção estão apresentados na ordem alfabética dos 26 cristais naturais selecionados, contendo nas colunas verticais os seguintes dados: nome do cristal; fórmula química; cristalografia; grupo espacial; parâmetros da rede cristalina.

Tabela 6.2 - Resultados do processo de seleção dos 26 cristais naturais, candidatos às aplicações em difração de nêutrons.

No.	CRISTAL	FÓRMULA QUÍMICA	SIST. CRISTALINO	GRUPO ESPACIAL	PARÂMETROS CRISTALINOS (Å)
1	Barita	BaSO ₄	Ortorrômbico (barita)	Pnma	a ₀ =8.878 ; b ₀ =5.450 ; c ₀ =7.152
2	Berilo	Be ₃ Al ₂ (Si ₃ O ₈)	Hexagonal (berilo)	P6/mmc	a ₀ =9.215 ; c ₀ =9.192
3	Calcita	CaCO ₃	Trigonal-R (calcita)	R3c	a ₀ =4.9899 ; c ₀ =17.064
4	Corindon	Al ₂ O ₃	Trigonal-R (corindon)	R3c	a ₀ =4.7591 ; c ₀ =12.9894
5	Diamante	C	Isométrico (diamante)	Fd3m	a ₀ =3.5670
6	Diopsídio	CaMg(SiO ₄) ₃ (Si ₂ O ₆)	Monoclínico (diopsídio)	C2/c	a ₀ =9.743 ; b ₀ =8.923 ; c ₀ =5.251 ; β ₀ =105.93°
7	Espodumênio	LiAl(Si ₂ O ₆)	Monoclínico (diopsídio)	C2/c	a ₀ =9.451 ; b ₀ =8.387 ; c ₀ =5.208 ; β ₀ =110.07°
8	Fluorita	CaF ₂	Isométrico (fluorita)	Fm3m	a ₀ =5.4638
9	Galena	PbS	Isométrico (halita)	Fm3m	a ₀ =5.9360
10	Gipso	CaSO ₄ ·2H ₂ O	Monoclínico	C2/c	a ₀ =5.68 ; b ₀ =15.18 ; c ₀ =6.29 ; β ₀ =113.83°
11	Grafita	C	Hexagonal (grafita)	P6/mcc	a ₀ = 2,4612 ; c ₀ = 6,7079
12	Granada	A ₃ B ₂ (SiO ₄) ₃	Isométrico (granada)	la3d	a ₀ =11.851

A = Ca, Mg, Fe ou Mn
 B = Al, Fe, Ti ou Cr

Tabela 6.2 (Cont.) - Resultados do processo de seleção dos 26 cristais naturais, candidatos às aplicações em difração de nêutrons.

No.	CRISTAL	FÓRMULA QUÍMICA	SIST. CRISTALINO	GRUPO ESPACIAL	PARÂMETROS CRISTALINOS (Å)
13	Halita	NaCl	Isométrico (halita)	Fm3m	$a_0=5.6402$
14	Hematita	Fe ₂ O ₃	Trigonal-R (coríndon)	R3c	$a_0=5.0329 ; c_0=13.7492$
15	Lepidolita	K ₂ Al ₃ Li ₃ [AlSi ₃ O ₁₀](OH,F) ₄	Monoclínico (mica)	C2/c	$a_0=9.2 ; b_0=5.3 ; c_0=20.0 ; \beta_0=98.00^\circ$
16	Magnetita	Fe ₃ O ₄	Isométrico (espinel)	P3 ₁ ,21	$a_0=8.3940$
17	Moscovita	KAl ₂ (AlSi ₃ O ₁₀)(OH) ₈	Monoclínico (mica)	C2/c	$a_0=5.203 ; b_0=8.995 ; c_0=20.030 ; \beta_0=94.47^\circ$
18	Periclásio	MgO	Isométrico (halita)	Fm3m	$a_0=4.2117$
19	Pirita	FeS ₂	Isométrico (pirita)	Pa3	$a_0=5.4175$
20	Quartzo	SiO ₂	Trigonal-R	P3 ₁ ,21	$a_0=4.91304 ; c_0=5.40463$
21	Rutilio	TiO ₂	Tetragonal	P4 ₂ /mnm	$a_0=4.5937 ; c_0=2.9618$
22	Scheelita	CaWO ₄	Tetragonal (sheelita)	I4 ₁ /a	$a_0=5.242 ; c_0=11.372$
23	Silvita	KCl	Isométrico (halita)	Fm3m	$a_0=6.2931$
24	Sodalita	Na ₄ (AlSiO ₄) ₃ Cl	Isométrico (sodalita)	P43m	$a_0=8.87$
25	Topázio	Al ₂ (SiO ₄)(F,OH) ₂	Ortorrômbico	Pmna	$a_0=8.394 ; b_0=8.792 ; c_0=4.649$
26	Turmalina	XY ₃ Al ₆ (CO ₃) ₃ (Si ₆ O ₁₈)(OH) ₄	Hexagonal (turmalina)	R3m	$a_0=15.95 ; c_0=7.24$

X = Na ou Ca

Y = Al, Fe, Li ou Mg

Na Tabela 6.3 estão apresentados os parâmetros atômicos característicos dos 26 cristais naturais escolhidos, a saber: principal plano cristalino; volume da cela unitária, dureza; densidade e temperatura de Debye. Estes parâmetros são importantes para avaliação preliminar dos cristais candidatos a monocromadores de nêutrons.

Com base nos valores dos parâmetros apresentados nas Tabelas 6.2 e 6.3, foi possível concluir a terceira etapa do processo de seleção, isto é, a separação em dois agrupamentos de cristais: o principal contendo 16 tipos cristalinos e secundário com 10 restantes.

No grupo principal ocupam as duas primeiras posições o diamante e a grafita, portanto dois cristais considerados, respectivamente raro e escasso na natureza, em tamanhos adequados para difração de nêutrons. O diamante é considerado, a partir do quarto estágio do processo de seleção, apenas como referencial.

No quarto estágio do processo de seleção foram considerados 15 cristais naturais do grupo prioritário, correspondendo a um total de 21 principais famílias de planos estudadas como opções para usos como monocromadores ou analisadores em difração de nêutrons. Na Tabela 6.4 estão relacionados, por ordem alfabética os cristais e famílias de planos de difração do grupo prioritário, contendo nas colunas verticais, as respectivas distâncias interplanares e os resultados obtidos mediante as formulações usuais encontradas na literatura, segundo a seguinte ordem de autores e fórmulas: Q - Zachariasen (2.3.1); γ - Holm (2.24); $\Delta_0 k/d$ - Maier-Leibnitz (2.25); Σ_B - Riste e Stedman (2.23); R^{Max} e R^θ - Bacon e Lowde (2.20 e 2.21).

Considerando os resultados mostrados na Tabela 6.4, observa-se que os valores calculados através das fórmulas dos autores referenciados não permitiu obter convergência comum, para as potências de refletividades envolvidas, no caso específico dos cristais naturais, a fim de consolidar a classificação dos tipos cristalinos, permitindo apenas notar a tendência média.

Diante do problema exposto, surgiu a necessidade de implantação de uma fórmula mais abrangente que inclui também, os parâmetros nucleares, através de relação lógica entre as diversas seções de choque do material cristalino, que se constitui na característica mais importante da F_M desenvolvida neste trabalho, para atendimento do caso geral, contendo também os cristais naturais, considerados mais complexos e alguns deles absorvedores de nêutrons.

Tabela 6.3 - Principais parâmetros para cálculos das potência de refletividade neutrônica dos 26 cristais naturais selecionados.

	CRISTAL	FAMÍLIA DE PLANOS	$V_c (10^{-24} \text{ cm}^3)$	DUREZA	DENSIDADE (g.cm^{-3})	TEMP. DEBYE (K)
1	Barita	(001)	346,05	3	4,480	500
2	Berilo	(0001)	675,98	7,75	2,641	1440
3	Calcita	(10 $\bar{1}$ 1)	121,90	3	2,7100	475
4	Corindon	(10 $\bar{1}$ 1) e (0001)	129,75	9	3,9869	810
5	Diamante	(111)	45,39	10	3,5155	1860
6	Diopsídio	(110)	438,97	5,75	3,277	480
7	Espodumênio	(110)	387,70	6,5	3,188	430
8	Fluorita	(111)	163,41	4	3,1792	472
9	Galena	(100)	209,16	2,5	7,5973	194
10	Gipso	(010)	496,10	1,75	2,305	297
11	Grafita	(0001)	35,189	1,5	2,267	1800
12	Granada	(110)	1664,43	7	3,595	510
13	Halita	(100)	179,43	2	2,1634	281
14	Hematita	(0001)	301,61	6,5	5,2749	660
15	Lepidolita	(0001)	965,70	3,25	2,698	260
16	Magnetita	(111)	591,43	5,5	5,2003	510
17	Moscovita	(0001)	934,57	2,25	2,831	270
18	Periclásio	(100)	74,71	5,75	3,5837	350
19	Pirita	(100)	159,00	6,25	5,0116	645
20	Quartzo	(10 $\bar{1}$ 1)	113,01	7	2,6483	350
21	Rutilio	(110)	65,500	6,25	4,2453	758
22	Scheelita	(101)	312,49	4,75	6,120	650
23	Silvita	(100)	249,23	2	1,9868	270
24	Sodalita	(110)	697,846	5,5	2,30	450
25	Topázio	(001)	343,10	8	3,563	510
26	Turmalina	(0001)	1591,30	7,25	3,297	550

Tabela 6.4 - Relação em ordem alfabética das possíveis opções de usos dos cristais naturais selecionados do grupo principal, junto com os resultados dos cálculos efetuados, segundo fórmulas usuais da literatura especializada, nas avaliações das potências das refletividades neutrônicas. Note-se, não convergência comum dos resultados, a fim de uma classificação.

CRISTAL & PLANO	d_{hkl} ou d_{HKIL} (Å)	Q $\times 10^{-3}$ (cm^{-1})	γ ($\eta=0,003706$ rd)	Δ_0 k/d $\times 10^{-2}$ Å $^{-1}/\text{cm}$	Σ_B $\times 10^{-1}$ (cm^{-1})	R^{Max} $\times 10^{-1}$ ($\lambda=1,137$ Å)	R^\ominus $\times 10^{-3}$ (rd) ($\lambda=1,137$ Å)
Berilo (10 $\bar{1}0$)	7,9804	0,8389	35,501	6,4912	0,9036	5,5903	6,3419
Calcita (10 $\bar{1}1$)	3,0348	13,3371	80,381	38,5648	14,3660	8,8459	15,5936
Calcita (10 $\bar{1}4$)	1,0330	5,3409	3,170	4,4777	5,7530	5,1094	5,7572
Diamante (111)	2,0594	1,9021	51,651	36,5968	80,4880	8,8120	15,3440
Fluorita (111)	3,1545	0,5986	3,904	18,0534	0,6448	2,6339	3,3681
Fluorita (200)	2,7319	0,8894	4,325	23,1025	0,9580	3,1511	3,8206
Fluorita (220)	1,9318	4,1241	9,798	74,0117	4,4423	6,0137	6,9182
Galena (002)	2,7680	2,1448	12,353	6,0733	2,3103	5,4657	6,1841
Gipso (020)	7,5900	0,7395	28,301	5,4409	0,7966	5,1523	5,8068
Halita (200)	2,8138	3,2206	16,637	8,6272	3,4671	6,3181	7,3785
Hematita (0002)	6,8746	7,2171	226,442	48,0633	7,7739	9,0380	17,2646
Lepidolita (0002)	9,9903	0,0416	2,779	0,4059	0,0450	0,7344	1,5858
Magnetita (111)	4,8463	4,4530	69,191	20,8362	4,7966	8,0340	11,3863
Magnetita (220)	2,9677	0,9115	5,249	2,5808	0,9818	3,3873	4,3128
Moscovita (0002)	9,9614	0,0635	4,197	0,6148	0,0684	1,0718	1,9494
Periclásio (200)	2,1059	11,1521	31,724	21,9814	12,0125	8,1642	11,8782
Pirita (200)	2,7088	2,4162	11,548	6,2206	2,6026	5,5344	6,2707
Quartzo (10 $\bar{1}0$)	4,2550	1,7787	21,261	7,2909	1,9158	5,8901	6,7430
Quartzo (10 $\bar{1}1$)	3,3440	1,7388	12,765	5,5700	1,8730	5,2406	5,9105
Quartzo (1120)	2,4560	0,6023	2,355	1,3989	0,6488	2,1903	2,9829
Silvita (200)	3,7419	2,2265	20,527	8,0046	2,3983	6,1205	7,0747

A classificação dos cristais naturais do grupo prioritário foi efetuada com os resultados obtidos mediante à aplicação da fórmula F_M , considerando-se para todos a mesma largura da curva de distribuição na meia altura, com valor de $\beta = 0,0087$ rd.

A Tabela 6.5 apresenta a relação por ordem alfabética dos cristais naturais prioritários e suas respectivas famílias de planos de difração, com os parâmetros básicos usados nos cálculos dos respectivos F_M . Os valores obtidos com o uso da fórmula F_M refletem valores mais representativos das refletividades neutrônicas dos cristais naturais do grupo prioritário, com alguma semelhança aos resultados obtidos com aplicação da fórmula γ de Holm (2.24), evidentemente com influência da correção efetuada através do fator que relaciona os parâmetros nucleares característicos dos materiais cristalinos, com o valor $\Sigma_{Coer.}$ dominante, sobre Σ_A adicionada aos demais processos de espalhamento parasita, representado por $\Sigma_{Paras.}$.

A observação importante na Tabela 6.5 encontra-se na coluna correspondente a d_{hkl} , onde prevalece ampliação do intervalo operacional obtido com o advento dos cristais naturais, com valores na faixa de 1,033 Å a 9,967 Å, ampliando o limite superior de 3,3542 Å, relativo aos usos dos cristais artificiais.

Os resultados teóricos obtidos através da consolidação da Tabela 6.5, servem para comparação com os resultados experimentais, obtidos com cristais naturais prioritários e respectivas famílias de planos de difração selecionados, nos levantamentos das curvas de rocking por meio do difratômetro de nêutrons, de maneira a consolidar uma classificação final.

Para efeito de classificação do grupo prioritário foram considerados 14 cristais naturais, uma vez que o diamante é um referencial e a grafita foi excluída, em vista da similaridade com a PG. Os demais 10 cristais naturais foram colocados em grupo secundário, com alguma potência a ser explorada para aplicações com técnicas de difração de nêutrons, segundo a relação alfabética: barita; corindon; diopsídio; espodumênio; granada; rutilio; scheelita; sodalita; topázio; turmalina.

Tabela 6.5 - Relação dos cristais naturais prioritários e principais famílias de planos de difração, com seus parâmetros básicos envolvidos nos respectivos cálculos dos F_M .

CRISTAL & PLANOS	d_{hkl} (Å)	F_{hkl}^2 (FD) ($\times 10^{-24}$) cm^2	V_c^2 ($\times 10^{-24}$) cm^6	$\text{sen } \theta$ ($\lambda=1,137\text{Å}$)	$\sigma_{\text{Coer.}}/\sigma_a + \sigma_{\text{Esp.}}$	F_M ($\beta=0,0087$)	Ordem Pré-classificatória
Berilo ($10\bar{1}0$)	7,9804	35,951	45,6950	0,0712	52,62	1811,18	5
Calcita ($10\bar{1}1$)	3,0348	47,466	1,4860	0,1873	40,58	3119,39	3
Calcita ($10\bar{1}4$)	1,0330	33,866	1,4860	0,5503	40,58	87,65	11
Diamante (111)	2,0594	14,002	0,2060	0,2761	1471,66	75216,54	2 (Ref.)
Fluorita (111)	3,1545	3,802	2,6703	0,1802	5,36	31,07	16
Fluorita (200)	2,7319	6,464	2,6703	0,2081	5,36	34,03	15
Fluorita (220)	1,9318	40,843	2,6703	0,2943	5,36	76,58	12
Galena (002)	2,7680	23,401	4,3748	0,2054	5,31	51,88	13
Gipso (020)	7,590	18,182	24,6120	0,0749	0,34	9,46	18
Grafita (0002)	3,3511	6,853	0,1238	0,1697	1471,66	263853,92	1 (Ref.)
Halita (200)	2,8138	26,620	3,2195	0,2020	0,34	5,39	21

CRISTAL & PLANOS	d_{hkl} (Å)	F_{hkl}^2 (FD) ($\times 10^{-24}$) cm^2	V_c^2 ($\times 10^{-24}$) cm^6	$\text{sen } \theta$ ($\lambda=1,137\text{Å}$)	$\sigma_{\text{Coer.}}/\sigma_a + \sigma_{\text{Esp.}}$	F_M ($\beta=0,0087$)	Ordem Pré- classificatória
Halita (220)	1,9896	18,9692	3,2195	0,2857	0,34	1,36	22
Halita (240)	1,2584	10,624	3,2195	0,4518	0,34	0,12	24
Hematita (0002)	6,8746	73,584	9,0969	0,0827	5,76	1303,20	6
Lepidolita (0002)	9,9903	2,867	93,2580	0,0569	0,50	1,32	23
Magnetita (111)	4,8463	242,336	34,9790	0,1173	5,55	376,79	9
Magnetita (220)	2,9677	78,302	34,9790	0,1916	5,55	27,97	17
Moscovita (0002)	9,9614	4,378	87,342	0,0571	1,30	5,55	20
Periclásio (200)	2,1059	21,531	0,5582	0,2700	61,54	1908,97	4
Pirita (200)	2,7088	17,037	2,5281	0,2099	3,33	38,40	14
Quartzo (10 $\bar{1}$ 0)	4,2550	3,928	1,2770	0,1336	48,38	986,95	7
Quartzo (10 $\bar{1}$ 1)	3,3440	4,864	1,2770	0,1700	48,38	593,14	8
Quartzo (11 $\bar{2}$ 0)	2,4560	2,241	1,2770	0,2315	48,38	108,26	10
Silvita (200)	3,7419	27,677	6,2116	0,1519	0,33	6,63	19

A Figura 6.1 representa um quadro consolidado, formado com dados e parâmetros da literatura e cálculos realizados, contendo o total de 27 cristais e suas principais famílias de difração, sendo 19 naturais propostos neste trabalho e 9 convencionais-artificiais, em função das respectivas distâncias interplanares possíveis, para aplicações em difração de nêutrons.

É observado na Figura 6.1, maior amplitude do intervalo operacional disponível para os instrumentos que operam com difração de nêutrons, mediante a complementação oriunda da introdução dos cristais naturais, resultante do propósito principal deste trabalho, compreendendo desde a região epitérmica e de ressonâncias nucleares até a sub-térmica dos nêutrons, completando-se assim o vazio existente no intervalo entre 3,35 Å a 10 Å.

O conjunto proposto, formado por 61 famílias de planos de cristais naturais e artificiais, com distâncias interplanares compreendidas no intervalo entre 0,5 Å a 10 Å, permite atender a maioria dos experimentos de difração e espectrometria de nêutrons, porém sem esquecer as limitações para aplicação desta técnica, como as contaminações de ordens superiores, cuja atenuação de seus efeitos é o objetivo secundário deste trabalho.

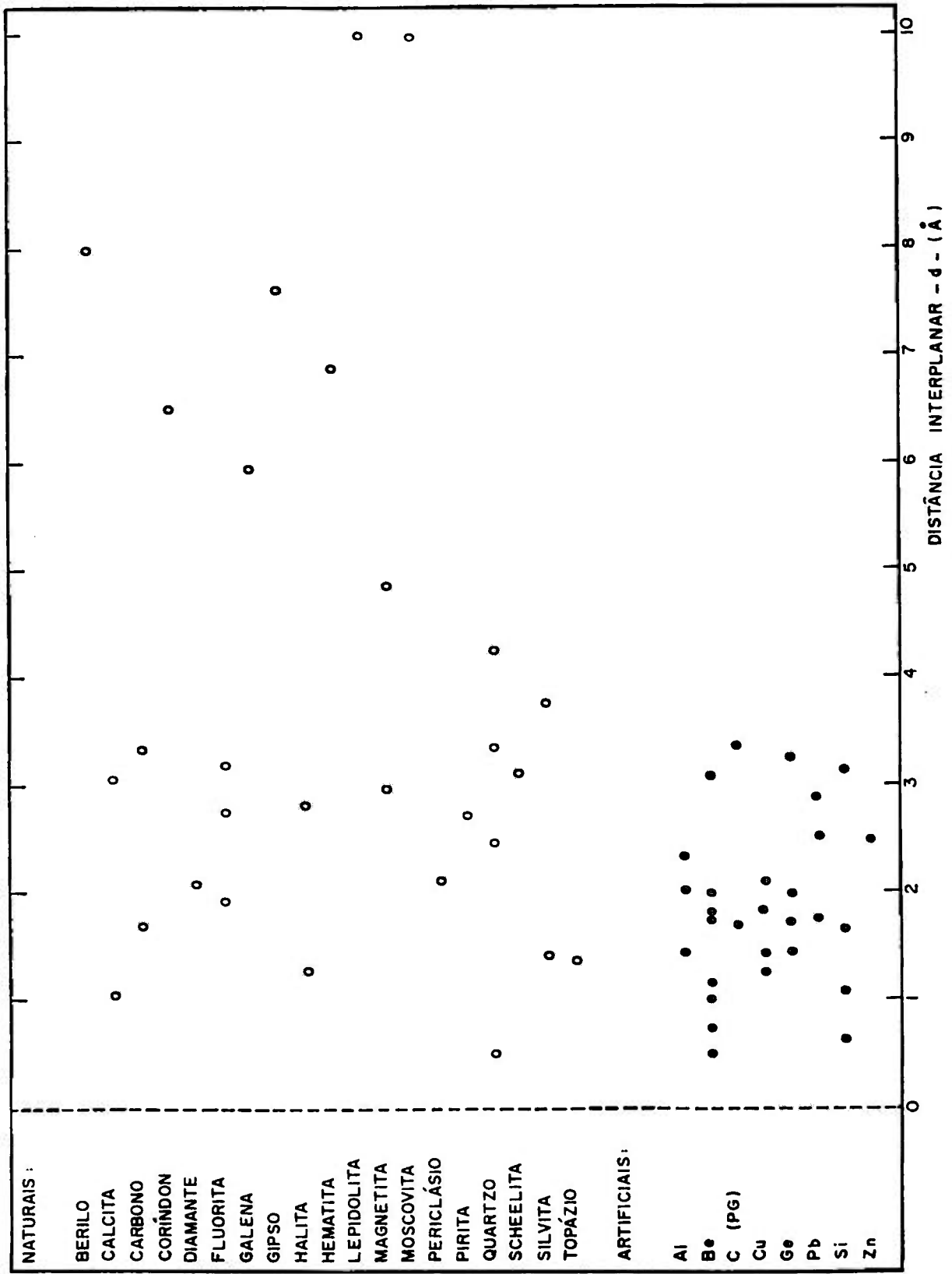


Figura 6.1 - Quadro consolidado para usos dos principais cristais naturais e artificiais, com suas principais famílias de planos de difração de nêutrons.

6.5 CARACTERÍSTICAS DOS CRISTAIS NATURAIS SELECIONADOS

As principais características e parâmetros dos cristais naturais selecionados foram obtidas nas fontes bibliográficas tradicionais, respectivamente do “Dana’s System of Mineralogy” (Palache) ^[138] e no “Crystals Structures” (Wyckoff) ^[139]. Alguns dados complementares foram recolhidos da “International Tables for X-Ray Crystallography” (IUC) ^[140], do “The Crystalline State” (Bragg) ^[128] e outros autores referenciados. As informações estão apresentadas a seguir, por ordem nominal alfabética dos cristais naturais:

O mineral barita tem estrutura ortorrômbica; bipiramidal. Os cristais são usualmente tabulares, paralelamente à base, muitas vezes configuradas em losangos devido a presença de um prisma vertical. Usualmente, estão presentes prismas de primeira e de segunda ordens com cristais complexos. A clivagem {001} é considerada perfeita e a {210} menos perfeita ^[138]. As posições e os parâmetros dos átomos na barita estão representados na Tabela 6.6 ^[139].

Tabela 6.6 - Posições dos átomos e parâmetros da estrutura do cristal de barita.

Átomo	Posição	x	y	z
Ba	(4c)	0,1844	¼	0,1587
S	(4c)	0,064	¼	0,690
O(1)	(4c)	-0,092	¼	0,612
O(2)	(4c)	0,187	¼	0,543
O(3)	(8d)	0,079	0,034	0,813

O berilo apresenta uma estrutura hexagonal e um hábito fortemente prismático. Encontra-se freqüentemente, estriado e entalhado verticalmente. Usualmente, as formas comuns consistem em {10 $\bar{1}$ 0}, com base {0001}, com cristais de tamanhos consideráveis e faces corroídas. O cristal é usado como gema, sendo a variedade esmeralda uma das pedras preciosas de maior valor, existindo

outras como água-marinha, morganita, etc.^[138] O cristal se apresenta com a cela hexagonal-bimolecular, com as seguintes coordenadas^[139]:

$$\begin{aligned}
 (4c) &= \pm (1/3, 2/3, 1/4; 2/3, 1/3, 1/4); \\
 (6f) &= \pm (1/2, 1/2, 3/4; 1/2, 0, 3/4; 0, 1/2, 3/4); \\
 (12l) &= \pm (u, v, 0; u-v, u, 0; v, v-u, 0; v, u, 1/2; u, u-v, 1/2; v-u, v, 1/2); \\
 (24m) &= \pm (x, y, z; y, y-x, z; x-y, x, z; x, y, z; y, y-x, z; x-y, x, z; y, x, z \pm 1/2; \\
 &\quad x, x-y, z+1/2; y-x, y, z+1/2; y, x, z+1/2; x, y-x, z+1/2; x-y, y, z+1/2);
 \end{aligned}$$

sendo: $u = 0,282$ e $v = 0,154$.

O grupo da calcita, na realidade é composto de cinco membros: calcita (CaCO_3); magnesita (MgCO_3); siderita (FeCO_3); rodocrosita (MnCO_3); smithsonita (ZnCO_3); todas do tipo isoestrutural derivado da estrutura básica do cloreto de sódio (halita). O cristal de calcita apresenta uma forma romboédrica de face centrada, com hábito escalenoidal exibindo uma clivagem perfeita $\{10\bar{1}1\}$. A sua estrutura é semelhante à de um cristal isométrico, que foi comprimido ou estendido, ao longo de uma das diagonais. Os cristais são extremamente variados nos hábitos, muitas vezes complexos, apresentando mais de 300 formas distintas, sendo os mais importantes: prismático, romboédrico e escalenoédrico^[138]. Cada íon de carbonato CO_3^{2-} tem três átomos de O localizados nos vértices de um triângulo equilátero, cujo centro contém o átomo de C. O plano dos quatro átomos formadores da molécula é normal ao eixo trigonal, e a distância C - O = 1,25 Å.

No cristal de calcita é importante a distinção entre duas unidades estruturais, a cela unitária contendo duas moléculas e a cela de exfoliação contendo quatro moléculas^[141-142]. A cela unitária é a menor unidade estrutural, e a cela de exfoliação representa a menor unidade cujas faces são paralelas aos planos de exfoliação do monocristal, com volume equivalente exatamente ao dobro da outra - Figura 6.2.

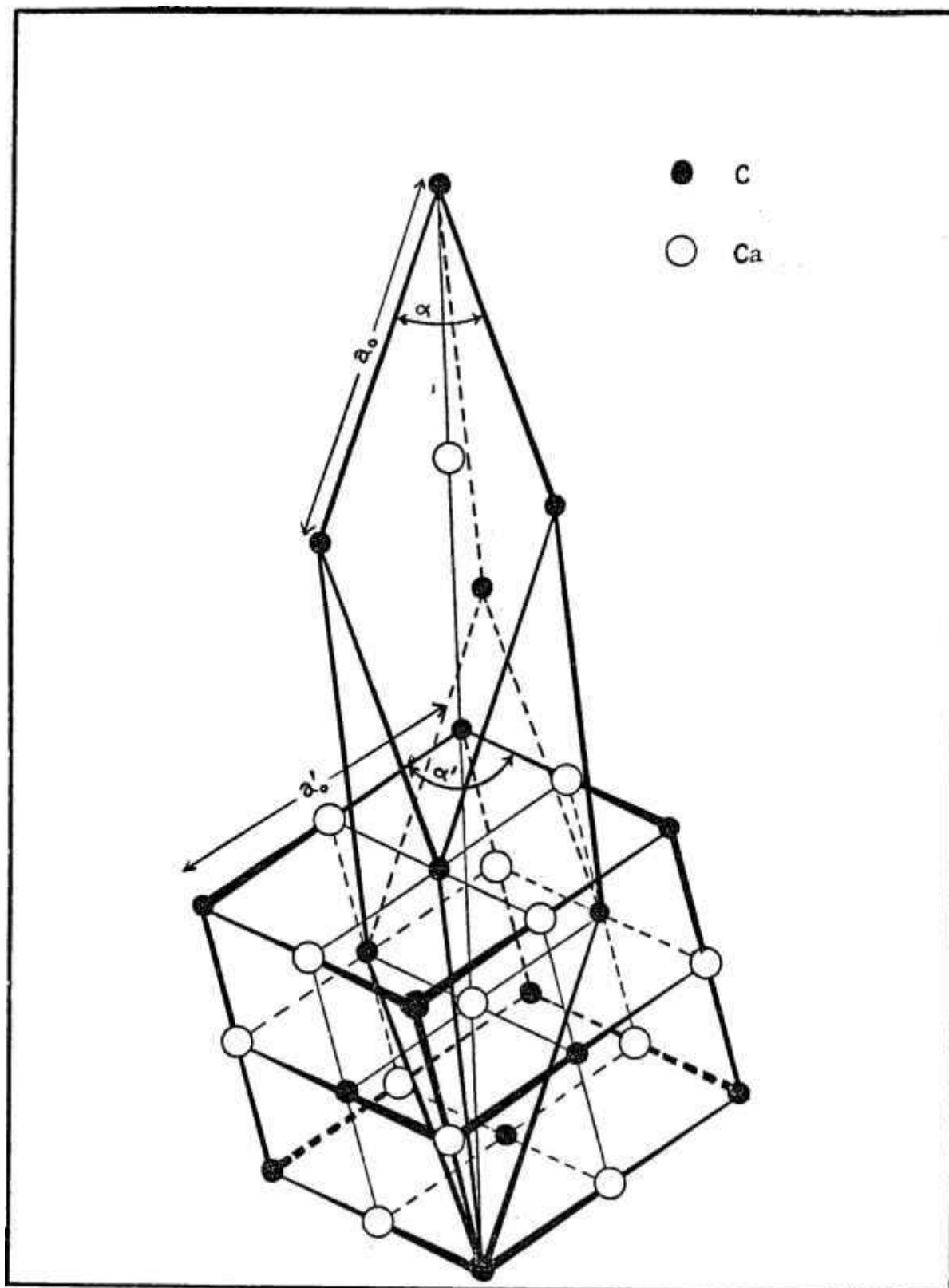


Figura 6.2 - Representação esquemática das células unitária bimolecular e a de clivagem tetramolecular romboédrica da calcita.

Na realidade, a calcita consiste essencialmente em duas estruturas interpenetrantes do tipo romboedro de face e corpo centrado. Algumas famílias de planos baseadas no romboedro com vértice-carbono, são repetidas na distância interplanar média por planos paralelos idênticos, com referência ao romboedro com vértice-cálcio, surgindo a necessidade de inclusão de um fator periodicidade s .

As famílias de planos que representam o cristal de calcita podem por conveniência se referirem aos tipos de eixos romboédrico ou hexagonal, respectivamente definidos pelos índices de Miller (h,k,l) ou de Miller-Bravais (H,K,I,L), que estão assim relacionados^[141]:

$$H = h - k ; K = k - l ; L = h + k + l ; H + K + I = 0, \quad (6. 1)$$

recordando que, com a troca dos eixos e reindexando os planos torna-se sempre conveniente, referir-se sempre a um cristal romboédrico com eixos hexagonais, sendo que a nova cela unitária não será mais uma cela primitiva

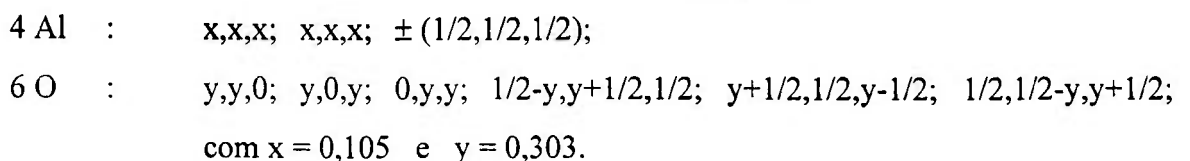
O plano (100) paralelo ao de clivagem ($10\bar{1}1$) no reticulado romboédrico simples tem o valor de $d_{100} = 6,0696 \text{ \AA}$. Considerando o caso do sistema com face centrada existe um plano idêntico, situado no meio da distância entre cada par de planos (100), cujo espaçamento efetivo é exatamente a metade do anterior. O nêutron visualizará somente a família de planos (200) com $d_{200} = 3,0348 \text{ \AA}$, e não a família de planos representada por (100), onde ocorre o fenômeno de extinção completa ($F_{100}^2 = 0$). O valor menor de d_{hkl} se refere a difração de primeira ordem, da família de planos (200), ao invés de (100), devendo ser considerado $s = \frac{1}{2}$ e $F_{200}^2 = 49,62 \times 10^{-12} \text{ cm}^2$ ^[141-142].

Na calcita o máximo de difração ocorre em (nh, 0, 0), sendo n um número inteiro e as reflexões neutrônicas sempre são possíveis quando todos os índices de Miller, forem pares ou ímpares. Na Tabela 6.7 estão apresentadas as dimensões lineares e angulares das coordenadas fracionárias das posições dos átomos para cada uma das duas unidades de cela considerada^[141-142].

Tabela 6.7 - Parâmetros cristalográficos da calcita para as celas unitária e de exfoliação.

Célula Unitária	
	$a_0 = 6,361 \text{ \AA} ; \alpha' = 46^\circ 6' ; u = 0,243 ;$
Ca:	$1/4, 1/4, 1/4 ; 3/4 ; 3/4 ; 3/4 ;$
C:	$0, 0, 0 ; 1/2, 1/2, 1/2 ;$
O:	$u, u, 0 ; u, 0, u ; 0, u, u ; 1/2-u, 1/2+u, 1/2 ; 1/2+u, 1/2, 1/2-u ; 1/2, 1/2-u, 1/2+u.$
Célula de Exfoliação	
	$a_0 = 6,412 \text{ \AA} ; \alpha = 105^\circ 55' ; u = 0,1215 ;$
Ca:	$0, 0, 1/2 ; 0, 1/2, 0 ; 1/2, 0, 0 ; 1/2, 1/2, 1/2 ;$
C:	$0, 0, 0 ; 1/2, 1/2, 0 ; 1/2, 0, 1/2 ; 0, 1/2, 1/2 ;$
O:	$u, u, 0 ; u, 0, u ; 0, u, u ; 1/2+u, 1/2, u ; 1/2-u, 1/2+u, 0 ; 1/2, 1/2-u, u ; u, 1/2, 1/2-u ;$ $u, 1/2+u, 1/2 ; 0, 1/2-u, 1/2+u ; 1/2+u, 0, 1/2-u ; 1/2-u, u, 1/2 ; 1/2, u, 1/2+u.$

O coríndon apresenta a estrutura hexagonal-R; escalenoédrica. O cristal é usualmente prismático no hábito ou em pirâmide hexagonal pontiaguda, muitas vezes arredondadas sob a forma de um barril quase sempre com estriações, apresentando partições $\{0001\}$ e $\{10\bar{1}1\}$. Alguns cristais mais perfeitos são usados como gemas, nas variedades safira ou rubi^[138]. A estrutura do coríndon possui duas moléculas na cela unitária, com as seguintes coordenadas^[139]:



O diamante é um mineral formado de C puro, a mais dura e brilhante das pedras preciosas, dotado de excelentes propriedades gerais para atuar como melhor monocromador natural de nêutrons, sendo descartado pelos seguintes motivos: alto custo e difícil aquisição; dimensões

mínimas; elevada perfeição cristalina^[138]. O diamante é considerado apenas como referencial aos cálculos efetuados, nas avaliações das refletividades neutrônicas dos demais cristais, mas pode servir de monocromador para difração de raios-X.

O cristal possui uma simetria translacional isométrica de face centrada (cfc) e para cada ponto do retículo de Bravais tem a base de dois átomos, um localizado na coordenada (0,0,0) e outro em (1/4,1/4, 1/4), podendo ser observado como resultado da fusão de dois reticulados cfc, dispostos cada um por 1/4 da distância da diagonal cúbica. Os dois reticulados compostos com o mesmo tipo de átomo, isto é, cada um encontra quatro tetraedros em arranjos próximos e 12 vizinhos envoltórios^[143-144].

O mineral diamante é de aparência octaédrica, mas pode ocorrer na forma isométrica ou dodecaédrica, com {111} bem desenvolvido e a clivagem {111} considerada perfeita. A cela unitária cúbica com estrutura do diamante possui 8 átomos nas seguintes posições espaciais:

$$(8a): \quad 0,0,0; \quad 0,1/2,1/2; \quad 1/2,0,1/2; \quad 1/2,1/2,0; \quad 1/4,1/4,1/4; \quad 1/4,3/4,3/4; \quad 3/4,1/4,3/4; \\ 3/4,3/4,1/4;$$

ou representado simplesmente:

$$(8a): \quad 0,0,0; \quad 1/4,1/4,1/4; \quad \text{cfc.}$$

Os fatores de estruturas do diamante, segundo suas famílias de planos são dados pelas expressões^[52]:

$$F_{hkl}^2 = 0, \quad \text{para } (h+k+l) = 4m+2;$$

$$F_{hkl}^2 = 32b^2, \quad \text{“ “ } 4m \pm 1; \quad (6.2)$$

$$F_{hkl}^2 = 64b^2, \quad \text{“ “ } 4m, \quad \text{onde } m = 0, 1, 2, \dots$$

O diopsídio pertence ao agrupamento dos inosilicatos formados por cadeias contendo o tetraedro SiO₄ em formas alternadas, com estrutura monoclinica; prismática. O mineral apresenta-se com cristais prismáticos mostrando seção transversal com oito lados ou quadrada. A clivagem

prismática é imperfeita e com frequência apresenta partição paralela a {100}. Note-se que as variedades transparentes do diopsídio são usadas como gemas^[138]. No diopsídio existem quatro moléculas na cela unitária, com os átomos nas posições^[139]:

$$(4e) : \pm(0,u,1/4; 1/2,u+1/2,1/4);$$

$$(8f) : \pm(x,y,z; x,y,z+1/2; x+1/2,y+1/2,z; x+1/2,1/2-y,z+1/2);$$

e os parâmetros estabelecidos, com relação aos eixos coordenados estão dispostos na Tabela 6.8.

Tabela 6.8 - Posicionamento dos átomos e parâmetros do reticulado do cristal diopsídio.

Átomo	Posição	x	y	z
Ca	(4e)	0	-0,306	¼
Mg	(4e)	0	0,084	¼
Si	(8f)	0,211	0,407	0,236
O (1)	(8f)	0,375	0,419	0,139
O (2)	(8f)	0,142	0,253	0,318
O (3)	(8f)	0,145	0,481	0,000

O espodumênio pertence ao agrupamento dos inosilicatos, com cristalografia monoclinica; prismática. Os cristais prismáticos, com frequência são achatados, paralelamente a {100}, estriados no sentido vertical. A clivagem {100} é perfeita com ocorrência de partição bem desenvolvida a {100}.

O espodumênio é usado como gema, em suas variedades hiddenita e kunzita. A estrutura mais simples para a cadeia de silicatos paralela ao eixo c_0 é construída sobre o tetraedro SiO_2 com preenchimento dos dois vértices opostos^[138]. A distribuição atômica e os parâmetros representativos adotados segundo seu grupo espacial característico, estão mostrados na Tabela 6.9^[139].

Tabela 6.9 - Distribuição das posições dos átomos e parâmetros do reticulado cristalino do espodumênio.

Átomo	Posição	x	y	z
Li	(4e)	0	-0,31	¼
Al	(4e)	0	0,09	¼
Si	(8f)	0,21	0,41	¼
O(1)	(8f)	0,39	0,41	0,14
O(2)	(8f)	0,13	0,25	0,32
O(3)	(8f)	0,14	0,49	0,00

A fluorita é um cristal iônico com cristalografia isométrica, usualmente encontrada nas formas de cristais cúbicos e octaédricos suscetíveis de clivagem {111} perfeita. Este tipo de cristal pertence ao grupo cristalográfico RX, onde cada átomo R representado pelo Ca está contido no centro de oito átomos de F situados nos vértices de um cubo^[138]. A estrutura do cristal envolve quatro moléculas por cela unitária. O íon Ca^{2+} ocupa uma posição semelhante ao Na no sistema isométrico pacote fechado da halita (NaCl), nominalmente (0,0,0); e os oito átomos de F estão, respectivamente nas posições: $\pm (\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$, isto é, com os átomos de suas quatro moléculas por unidade de célula dispostos nas respectivas posições do grupo espacial^[145]:

R : (4a) 000, cfc.

X : (8c) $\pm \frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}$; cfc.

Os principais planos da fluorita para difração de nêutrons são (111), (200) e (220), e que possuem F_{hkl}^2 , respectivamente iguais a $16b_{\text{Ca}}^2$, $16(b_{\text{Ca}} - 2b_{\text{F}})^2$ e $16(b_{\text{Ca}} + 2b_{\text{F}})^2$. A fluorita apresenta propriedade altamente refratária em temperaturas próximas da ambiental e tem a facilidade de incorporação de elementos lantanídeos em sua composição, no estado de oxidação trivalente é favorecida pelo fato desses íons possuírem raios atômicos comparáveis ao do Ca^{2+} , e portanto os íons de terras raras (TR^{3+}) penetram no cristal substituindo o Ca^{2+} . Em vista da diferença de valência entre os dois íons ocorre uma compensação de carga, principalmente por meio de inclusões de íons F^- intersticiais.

O cristal galena possui cristalografia isométrica; hexaocáédrica. A sua forma mais comum é a cúbica e tem um tipo de estrutura semelhante a da halita que está descrita mais adiante, com átomos de Pb na posição do Na e o S em lugar do Cl, apresentando uma clivagem perfeita em {001}. As expressões dos fatores de estruturas para as famílias de planos são semelhantes às da halita^[138].

O gipso tem cristalografia monoclinica; prismática. Os cristais são de hábitos prismáticos; paralelamente ao pinacóide lateral; configurados em losango, com arestas biseladas pelas faces {110} e {111}, sendo raras as outras formas. Os geminados são comuns, tendo como plano do geminado o pinacóide frontal e a clivagem ocorre nas quatro direções, perfeita em {010}, produzindo lâminas delgadas {100}, com superfície concóide {011} e fratura fibrosa. A cela unitária do gipso contém quatro moléculas.^[138] A Tabela 6.10 apresenta o posicionamento dos átomos e os parâmetros do cristal de gipso^[139].

Figura 6.10 - Posicionamento dos átomos e parâmetros do cristal de gipso.

Átomos	Posição	Coordenadas & Parâmetros
4Ca	(4e)	$\pm(0,u,1/4; 1/2,u-1/2,3/4;)$ $u = 0,42;$
4S	(4e)	Idem $u = -0,0782;$
8O (1)	(8f)	$\pm(x,y,z; x,y,z+1/2;)$ $x=0,9665; y=0,1352; z=0,5506;$
8O (2)	(8f)	$x=0,7602; y=0,020; z=0,6735;$
8O (3)	(8f)	$x=0,3797; y=0,1831; z=0,4500;$
8H (1)	(8f)	$x=0,236; y=0,165; z=0,4890;$
8H (2)	(8f)	$x=0,410; y=0,246; z=0,4880.$

A grafita apresenta-se com cristalografia hexagonal; bipiramidal-dihexagonal. Em cristais tabulares de contorno hexagonal, com plano basal bem desenvolvido e raras as faces distintas de outras formas. As marcas triangulares na base é o resultado do deslizamento ao longo de uma pirâmide de segunda ordem indeterminada.

Usualmente, a grafita ocorre sob a forma de massas laminadas ou escamosas comumente associadas em rochas metamórficas, podendo ser no entanto, radiadas ou granulosas com clivagem

perfeita {0001} e brilho metálico, algumas vezes terroso, opaco. Existe a possibilidade da grafita natural ser encontrada em placas grandes na rocha, mas geralmente ocorre disseminada em pequenas escamas em quantidade suficiente para formar uma proporção considerável da rocha. Os depósitos mais produtivos de grafita encontram-se em outros países^[138]. Os quatro átomos representativos da grafita estão dispostos em dois conjuntos de posições espaciais, representados por^[139]:

$$(2a) : 0,0,u; \quad 0,0,u+1/2; \quad u \leq 0,01.$$

$$(2b) : 1/3,2/3,v; \quad 2/3,1/3, v+1/2; \quad v \leq 0,05.$$

A estrutura de planos é formada por hexágonos de átomos de C largamente espaçados, paralelos entre si, dispostos ao longo do eixo c_0 . Nos planos a distância entre os átomos C - C = 11,42 Å. Da mesma forma que o diamante, a grafita é considerada apenas como referencial aos cálculos, uma vez que é muito utilizada em difração de nêutrons em sua forma artificial PG.

O grupo das granadas inclui uma série de subespécies que se cristalizam na classe hexaocôedrica do sistema isométrico, sendo semelhante no hábito cristalino, com a fórmula geral básica $R^{2+}_3 M^{3+}_2(SiO_4)_3$, onde M = Al, Fe ou Cr e R = Ca, Fe, Mg ou Mn, portanto compostos complexos. As subespécies levam distintos nomes familiares na literatura mineralógica^[138]. Geralmente, a cela unitária contém oito moléculas e no grupo espacial os átomos ocupam as seguintes posições^[139]:

$$R^{2+} : (24c) \quad \pm(1/8,0,1/4; \quad 5/8,0,1/4;); \quad tr; \quad ccc;$$

$$R^{3+} : (16a) \quad 0,0,0; \quad 1/4,1/4,1/4; \quad cfc; \quad ccc;$$

$$Si : (24d) \quad \pm(3/8,0,1/4; \quad 7/8,0,1/4;); \quad tr; \quad ccc;$$

$$O : (96h) \quad \pm(x,y,z; \quad x+1/2,1/2-y,z; \quad x,y+1/2,1/2-z; \quad 1/2-x,y,z+1/2; \quad y+1/4,x+1/4,z+1/4; \\ y+3/4,1/4-x,3/4-z; \quad 3/4-y,x+3/4,1/4-z; \quad 1/4-y,3/4-x,z+3/4); \quad tr; \quad ccc.$$

A classe química dos haletos é caracterizada pela dominante eletronegatividade dos íons halogênicos (Cl^- , Br^- , F^- e I^-). Estes íons são grandes e tem carga negativa, sendo facilmente polarizados. Quando os íons combinam com cátions, também de tamanhos grandes, fracamente polarizados e de baixa valência, ambos cátions e ânions assumem as formas de corpos perfeitamente esféricos. O pacote formado por estas unidades esféricas leva a formação de estruturas com máxima

simetria possível. Os íons são ligados a seis vizinhos mais próximos no octaédro de coordenação. Muitos haletos e sulfetos do tipo XZ cristalizam com a estrutura da halita (NaCl) e ligação iônica^[138]. Na cela unitária, a estrutura da halita contém quatro átomos de Na e de Cl, segundo as coordenadas^[139]:

Na: (4a) 0,0,0; 1/2,1/2,0; 1/2,0,1/2; 0,1/2,1/2;

Cl: (4b) 1/2,1/2,1/2; 1/2,0,0; 0,1/2,0; 0,0,1/2;

e o comportamento semelhante ao reticulado cfc. Os fatores de estruturas, são dados por^[55-56]:

$$\begin{aligned} F_{hkl}^2 &= 0, \text{ para as famílias de planos com valores dos índices de Miller mistos;} \\ F_{hkl}^2 &= 16 (b_{Na} + b_{Cl}), \text{ se } (h+k+l) \text{ é par;} \\ F_{hkl}^2 &= 16 (b_{Na} - b_{Cl}), \text{ se } (h+k+l) \text{ é ímpar.} \end{aligned} \quad (6.3)$$

Nos experimentos com difração de nêutrons, usando-se halita são usuais famílias de planos (200), (220) e (224).

O cristal de hematita possui a cristalografia hexagonal-R, escalenoédrica-hexagonal. Os cristais ocorrem usualmente tabulares entre espessos e delgados, também na forma laminada, com destaque especial a variedade denominada especularita (diamante negro), que é preferencialmente usada nos experimentos com difração de nêutrons. A especularita apresenta a partição $\{0001\}$ e $\{10\bar{1}1\}$ com ângulos quase cúbico^[138]. Considerando a simetria romboédrica, cada cela unitária da hematita tem duas moléculas em seu arranjo e os átomos estão nas seguintes posições^[139]:

Fe : (4c) $\pm (u,u,u)$; ccc, com $u = 0,355$.

O : (6e) $\pm (u, 1/2-u, 1/4; 1/2-u, 1/4, u; 1/4, u, 1/2-u)$, com $u = 0,550$.

Na cela hexamolecular referente aos eixos hexagonais, a hematita tem os seus átomos nas seguintes posições^[139]:

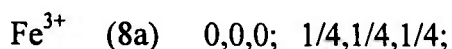
Fe : (12c) $\pm (0,0,u; 0,0, u+1/2)$; rh, com $u = 0,355$

O : (18e) $\pm (v,0,1/4; 0,v,1/4; v,v,1/4)$; rh, com $v = 0,300$,

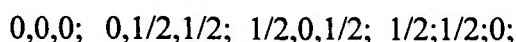
neste arranjo, cada átomo de Fe tem como vizinhos seis átomos de O e a distância média entre Fe - O é de 2,06 Å.

A lepidolita é um cristal componente dos filossilicatos do grupo da mica, similar a moscovita descrita a seguir, e que possui complexa formulação básica, comumente denominada de mica de lítio, com aspecto usual em forma de placa ou prisma, apresentando contorno hexagonal com clivagem em {0001}^[138].

Segundo Mazzocchi^[57], a magnetita tem composição do tipo $A^{2+}B^{3+}_2O^{2-}_4$, com estrutura cristalina tipo espinel invertida. Frequentemente, ocorre na natureza com cristais do tipo octaédrico, e mais raramente em dodecaedros, sendo raras as outras formas. A rede cristalina da magnetita é cfc com oito unidades de Fe_3O_4 por célula unitária. Na estrutura espinel normal os íons A^{2+} ocupam posições espaciais (8a), os íons B^{3+} os lugares (16d) e os íons de O as disposições (32e), do grupo espacial. A inversão na estrutura espinel da magnetita é devida ao fato, de que metade dos íons férricos Fe^{3+} ocupam as posições (8a) e os íons ferrosos Fe^{2+} , juntamente com os férricos remanescentes ocupam as posições (16d). A magnetita é representada por $Fe^{3+}(Fe^{2+}Fe^{3+})O^{2-}_4$ em sua estrutura, considerando a origem 43m, os íons Fe^{3+} ocupam as seguintes posições espaciais^[125]:

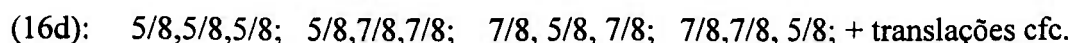


adicionadas às coordenadas das posições equivalentes:

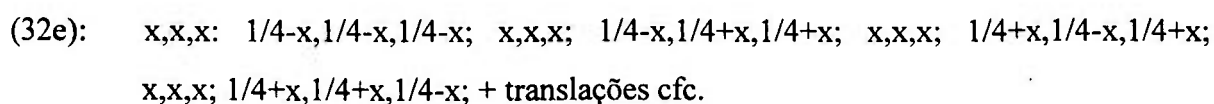


correspondentes às translações dos centros das faces (cfc).

Os íons Fe^{2+} e Fe^{3+} , com igual número estão distribuídos ao acaso, em:



O íon O^{2-} ocupa as seguintes posições:



Na estrutura espinel ideal o valor $x = 3/8$, os íons O^{2-} estão distribuídos em empacotamento cúbico compacto. Em estrutura espinel invertida, o valor de x excede um pouco os $3/8$, causando distorção no empacotamento denso dos íons O^{2-} . A magnetita tem uma estrutura do tipo Néel A-B, onde A são os sítios tetraédricos, correspondentes às posições (8a) e B são os sítios octaédricos localizados nas posições (16d). Os íons nos sítios A estão acoplados aos íons nos sítios B, em uma posição antiferromagnética. Com o predomínio de íons de Fe no sítio B, a resultante, não é nula, caracterizando, uma estrutura ferromagnética.

Em alta temperatura ($\geq 580^\circ\text{C}$) a magnetita se torna magneticamente desordenada, em estado paramagnético. O espalhamento de nêutrons coerente experimentado por um feixe de nêutrons não polarizado incidente na magnetita é proporcional a F_{hkl}^2 resultante, que inclui por sua vez as contribuições dos espalhamentos nuclear e magnético. A somatória da parte nuclear leva em conta todos os átomos da estrutura, enquanto que, na parte magnética é limitada aos átomos com momento angular com valor de $q^2 = 0,375$.

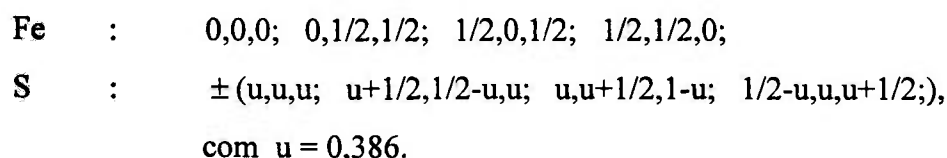
A moscovita é um filossilicato e o principal componente do grupo da mica. A moscovita é também denominada de mica potássica e apresenta uma clivagem perfeita podendo ser decomposta em camadas representadas por lâminas finas, elásticas e flexíveis, com várias colorações e tonalidades, variando entre o acastanhado e o preto^[138]. As posições e os parâmetros atômicos básicos da moscovita estão exibidas na Tabela 6.11^[139].

Tabela 6.11 - Posições dos átomos e parâmetros do cristal moscovita.

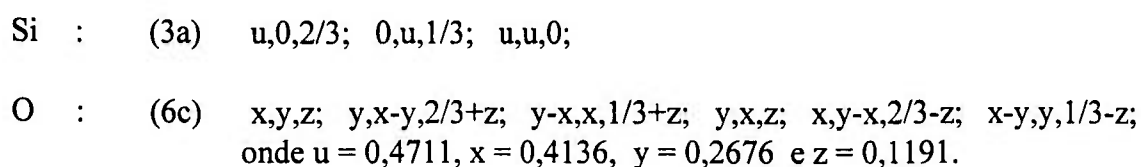
Átomos	Posição	x	y	z
K	(4e)	0	0,1016	¼
Al	(8f)	0,2484	0,0871	0,0016
(Si,Al) (1)	(8f)	0,4625	0,9242	0,1372
(Si,Al) (2)	(8f)	0,4593	0,2550	0,1365
O (1)	(8f)	0,2629	0,3713	0,1674
O (2)	(8f)	0,2450	0,8020	0,1620
O (3)	(8f)	0,4080	0,0960	0,1680
O (4)	(8f)	0,4650	0,9450	0,0527
O (5)	(8f)	0,4250	0,2600	0,0542
OH	(8f)	0,4530	0,5580	0,0520

O periclásio é um cristal isométrico com estrutura semelhante a da halita. As camadas contínuas octaédricas podem ser identificadas em estrutura paralela a $\{111\}$. Cada átomo de O está sombreado sob seis octaedros Mg-O. O periclásio é importante para a difração de nêutrons, quando encontrado com razoáveis dimensões, infelizmente ocorre com mais frequência em tamanhos pequenos^[138].

A piritita tem cristalografia isométrica; diploédrica e que usualmente ocorre em cristais. As formas mais comuns são: cubos com faces usualmente estriadas: o peritoedro e octoedro. A estrutura da piritita é um tipo modificado da estrutura da halita. Os pares de elementos de S estão juntos ao longo dos eixos ternários e cada um do par, está ligado a três átomos de Fe, de modo que cada Fe está cercado por seis átomos de S^[138]. A cela unitária contém quatro moléculas, com as seguintes coordenadas^[139]:

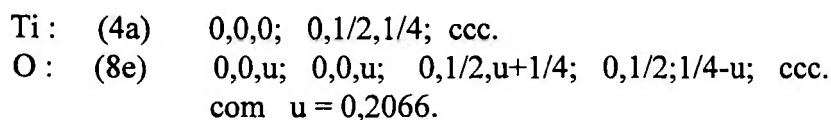


De acordo com Mazzocchi^[127], o chamado quartzo- α de baixa temperatura é o estado polimórfico da sílica, termodinamicamente estável à pressão atmosférica em temperaturas abaixo de 573 °C, com cristalografia hexagonal e que apresenta-se com grandes variedades cristalinas. Normalmente, são encontrados em formas de cristais prismáticos com tamanhos consideráveis, contendo as faces estriadas na forma horizontal, em geral terminadas por uma combinação de romboedros positivo e negativo, os quais são freqüentemente bem desenvolvidos para mostrar a forma de uma bipirâmide hexagonal^[138]. O cristal de quartzo possui três moléculas na célula unitária hexagonal. Os átomos estão dispostos de acordo com o par enantiomórfico do seu grupo espacial, nas respectivas posições^[139].



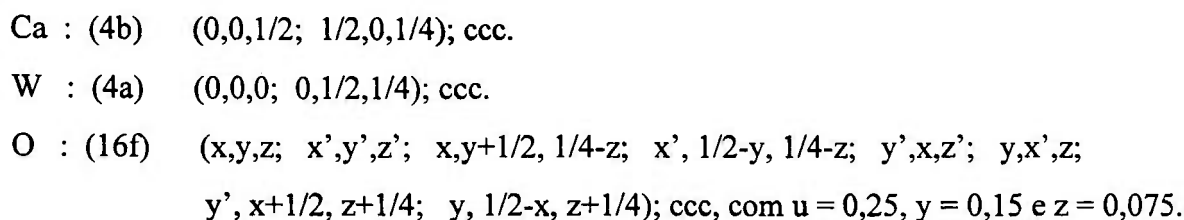
O tetraedro dos átomos de O sobre o átomo de Si é sempre regular, com Si-O = 1,61Å e tem na vizinhança dois átomos de Si. Cada átomo de O tem seis outros átomos de O adjacentes, em distâncias entre 2,60Å - 2,67Å.

O rutílio é um óxido do tipo OX_2 , com cristalografia tetragonal e apresenta-se em cristais prismáticos com terminações comuns, em pirâmide com estrias verticais nas faces do prisma, com clivagem $\{110\}$ distinta^[138]. Na cela unitária existem quatro moléculas, cujas posições e parâmetros, considerando seu grupo espacial são os seguintes^[139]:



As distâncias entre um átomo de Ti e seus seis octaedros coordenados por O vizinho, estão na faixa entre 1,91-1,95 Å.

A scheelita tem o seu arranjo atômico baseado na ligação metal-oxigênio, com forma tetraedral, sendo que a cela primária tem quatro moléculas em seu interior e os átomos estão situados nas seguintes posições^[139]:



A silvita apresenta, usualmente, a combinação de cubo-octaedro e clivagem $\{010\}$, com estrutura cristalina e algumas propriedades semelhante a da halita. Como a silvita é mais escassa e apresenta propriedades similares para difração de nêutrons tal como a halita, a preferência para os experimentos é dado à última, considerada relativamente mais acessível nas minas e depósitos de sal^[138].

A sodalita apresenta cristalografia isométrica, hexatetraédrica, com cristais dodecaedros. O cristal mostra clivagem $\{011\}$ e a cela unitária cúbica é bimolecular. A sua estrutura originalmente proposta é do tipo P43n, mas outra estrutura P43m é a que representa melhor o mineral^[138]. A distribuição atômica e os parâmetros adotados, segundo o grupo espacial mais representativo é mostrada na Tabela 6.12^[139].

Tabela 6.12 - Posições dos átomos e parâmetros do cristal sodalita.

Átomos	Posições	Coordenadas e Parâmetros Cristalográficos
C	(1a)	0,0,0;
C	(1b)	1/2,1/2,1/2;
(Al e Si)	(12h)	$\pm(u,0,1/2; u,1/2,0); tr;$ com $u = 0,25;$
O(1)	(12i)	$u,u,v; u,u,v; u,u,v; u,u,v; tr;$ com $u = 0,147$ e $v = 0,445;$
O(2)	(12i)	com $u = 0,660$ e $v = -0,056;$
Na(1)	(4e)	$u,u,u; u,u,u; u,u,u; u,u,u;$ com $u = 0,175;$
Na(2)	(4e)	$u = 0,675.$

O topázio pertence ao agrupamento dos neosilicatos com cristalografia ortorrômbica; bipiramidal. Ocorre como cristais prismáticos, terminados por bipirâmides, com prismas de primeira e segunda ordens e pinacóide basal, muitas vezes modificados. Geralmente, as faces do prisma vertical são estriadas e apresenta clivagem perfeita em $\{001\}$. As variedades coloridas são, geralmente usadas como gemas. Os átomos de alumínio estão coordenados octaédricamente, quatro deles envolvidos pelo tetraedro SiO_4 e outros dois por $(\text{OH},\text{F})^{[138]}$. As posições e parâmetros dos átomos no topázio estão dados na Tabela 6.13 ^[139].

Tabela 6.13 - Posições dos átomos e parâmetros do cristal de topázio.

Átomo	Posição	x	y	z
Si	(4c)	0,39784(6)	0,94049(3)	¼
O(1)	(4c)	0,79608(14)	0,53208(8)	¼
O(2)	(4c)	0,45691(16)	0,75625(7)	¼
Al	(8d)	0,90354(5)	0,13102(3)	0,08236(3)
F	(8d)	0,90176(10)	0,75258(5)	0,05720(7)
O(3)	(8d)	0,78931(9)	0,01058(5)	0,90788(6)

A turmalina tem composição química complexa com cristalografia hexagonal. Os cristais são geralmente prismáticos, do tipo trigonal dominante e outro de segunda ordem subordinado. Os espécimes terminam, comumente por um pédio, com pirâmides trigonais positiva e negativa baixas. Algumas variedades da turmalina são consideradas gemas^[138]. As posições e parâmetros dos átomos na turmalina estão exibidos na Tabela 6.14^[139].

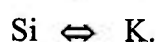
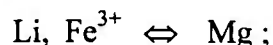
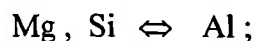
Tabela 6.14 - Posições dos átomos e parâmetros do cristal turmalina.

Átomo	Posição	x	y	z
Na	(3a)	0	0	0,8576(10)
Mg	(9b)	0,0635(5)	0,1270(5)	0,4618(7)
Si	(18c)	0,1898(3)	0,1922(3)	0,0900
Al	(18c)	0,2615(3)	0,2976(3)	0,4762(6)
B	(9b)	0,2206(15)	0,1103(8)	0,6362(20)
O(1)	(3a)	0	0	0,3117(22)
O(2)	(9a)	0,1218(10)	0,0609(5)	0,6113(13)
O(3)	(9b)	0,1340(5)	0,2680(10)	0,5755(14)
O(4)	(9b)	0,1870(10)	0,0935(5)	0,0176(14)
O(5)	(9b)	0,0906(5)	0,1812(10)	0,0012(12)
O(6)	(18c)	0,1866(7)	0,1952(6)	0,3111(9)
O(7)	(18c)	0,2851(6)	0,2844(7)	0,0090(10)
O(8)	(18c)	0,2698(7)	0,2085(7)	0,6455(11)

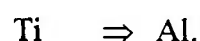
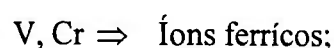
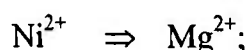
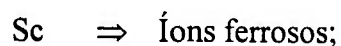
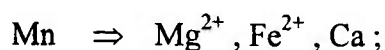
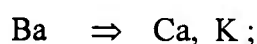
6.6 SUBSTITUIÇÕES ATÔMICAS TÍPICAS NOS CRISTAIS NATURAIS

A possibilidade de substituição isomórfica nos cristais naturais, depende sobretudo das dimensões atômicas do que do estado de valência ^[128]. O caso mais simples ocorre quando os íons são iguais, tanto nas cargas quanto nas dimensões, é o caso do Mg^{2+} e Fe^{2+} , que são prontamente intercambiáveis. É fato conhecido que as trocas isomórficas de Na por Ca, e vice-versa, são mais freqüentes do que Na por K, uma vez que Na^+ e Ca^{2+} possuem raios iônicos da mesma grandeza, enquanto que o K^+ é consideravelmente maior. De modo similar, o Li^+ substitui Mg^{2+} , considerado íon de pequeno porte.

As intertrocas dos íons de diferentes valências estão sempre sujeitas ao atendimento da regra geral de balanço das cargas positiva e negativa. Algumas séries isomórficas são representadas por intertrocas típicas, como:



Existe um limite de extensão para que as substituições tomem lugar, presumivelmente, estabelecido pelo critério de que um tipo alternativo de estrutura torna-se mais estável. Como exemplo, a estabilidade da estrutura para o grupo da mica necessita pelo menos dois átomos de Si, em cada uma das quatro posições tetraedrais. Outros exemplos de substituições isomórficas são observados nas descrições das estruturas minerais, destacando-se, as composições complexas e variáveis da turmalina e do grupo da granada. Algumas trocas de íons mais comuns que ocorrem nos minerais são:



6.7 CÁLCULO DE \mathfrak{R}^θ

A refletividade integrada em função de λ foi calculada para três monocristais, dois artificiais-referenciais de Ge- α (111) e Al- Θ (111) e o principal natural de Calcita ($10\bar{1}1$), com o uso do espectrômetro de cristal, envolvendo três programas distintos, a saber: REFLETI I e II, respectivamente nos métodos de reflexão e transmissão e o implementado REFLEXO, que atende ambos os casos.

Na Tabela 6.15, estão expostos os dados e parâmetros usados nos cálculos dos programas e as Figuras 6.3 e 6.4 exibem os resultados das aplicações dos programas REFLETI I e REFLETI II, respectivamente para os cristais artificiais Ge- α (111) e Al- Θ (111).

O programa REFLEXO é versátil e aplica a linguagem Fortran 77 e C⁺⁺. O código está acoplado ao banco de dados montado e foi elaborado com quatro módulos independentes. A Sub-rotina (1) especifica as condições do sistema operacional usada para identificação da operação, dados iniciais e os controles da execução do programa. A Sub-rotina (2) calcula $\mathfrak{R}^\theta(\lambda)$, com base na teoria e equações apresentadas por Dietrich & Als-Nielsen^[73]. A sub-rotina (3) calcula $\mathfrak{R}^{\theta'}(\lambda)$ com base nos trabalhos de Fulfaro & outros, com melhorias introduzidas neste trabalho^[74]. A Sub-rotina (4) calcula $\mathfrak{R}^\theta(\lambda)$ com base na equação de Popovici & Gelberg^[114], com ênfase na incorporação do relacionamento entre β e a simetria adotada pelo conjunto dos colimadores do arranjo experimental.

A estrutura final do programa REFLEXO tornou-se prática para a entrada dos dados, servindo para o cálculo da refletividade de qualquer cristal monocromador e respectivo conjunto de famílias de planos, para as difrações de nêutrons das cinco primeiras ordens e disponibilidade para usos de 61 famílias de planos de difração, dos quais 26 são correspondentes aos cristais naturais selecionados e os demais 25 são relativos aos cristais convencionais-artificiais usuais, conforme exibido na Figura 6.1. A Figura 6.5 mostra comparação dos resultados obtidos com o programa REFLEXO, considerando os modelos citados para o cristal referencial de Al- θ (111). A Figura 6.6 representa a aplicação do programa REFLEXO com o cristal de Calcita ($10\bar{1}1$), considerado o melhor tipo representativo dos cristais naturais.

Tabela 6.15- Dados usados nas aplicações dos programas de computador REFLETI I, II e REFLEXO, para os cristais artificiais Ge(111) e Al(111) e o natural de calcita ($10\bar{1}1$), com usos dos arranjos experimentais, dos espectrômetros de cristal instalados nos reatores IEA-R1 e IEN-R1.

DADOS & UNIDADES	Ge(111) - REFLETI-I (IEA-R1)	Al(111) - REFLETI II (IEN-R1)	Calcita ($10\bar{1}1$) - REFLEXO - (IEA-R1)
Massa atômica (g) ($\times 10^{-23}$)	12,058	4,420	0,1662
N_c (cm^{-3}) ($\times 10^{22}$)	5,553	1,5066	0,820
d (Å)	3,2603	2,3376	3,0348
t_0 (cm)	1,510	1,270	1,0
b (cm) ($\times 10^{-12}$)	0,840	0,350	0,560
T (K)	295	295	295
Θ (K)	370	428	475
α_1 (rd)	0,2526	0,04	0,2526
α_2 (rd)	0,2454	0,06	0,2454
α_e (rd)	0,352	0,05	0,352
β (rd) ($\times 10^{-3}$)	3,462	2,950	8,727
$(F_{hkl})^2$ (cm^2) ($\times 10^{-24}$)	21,48	1,903	45,620

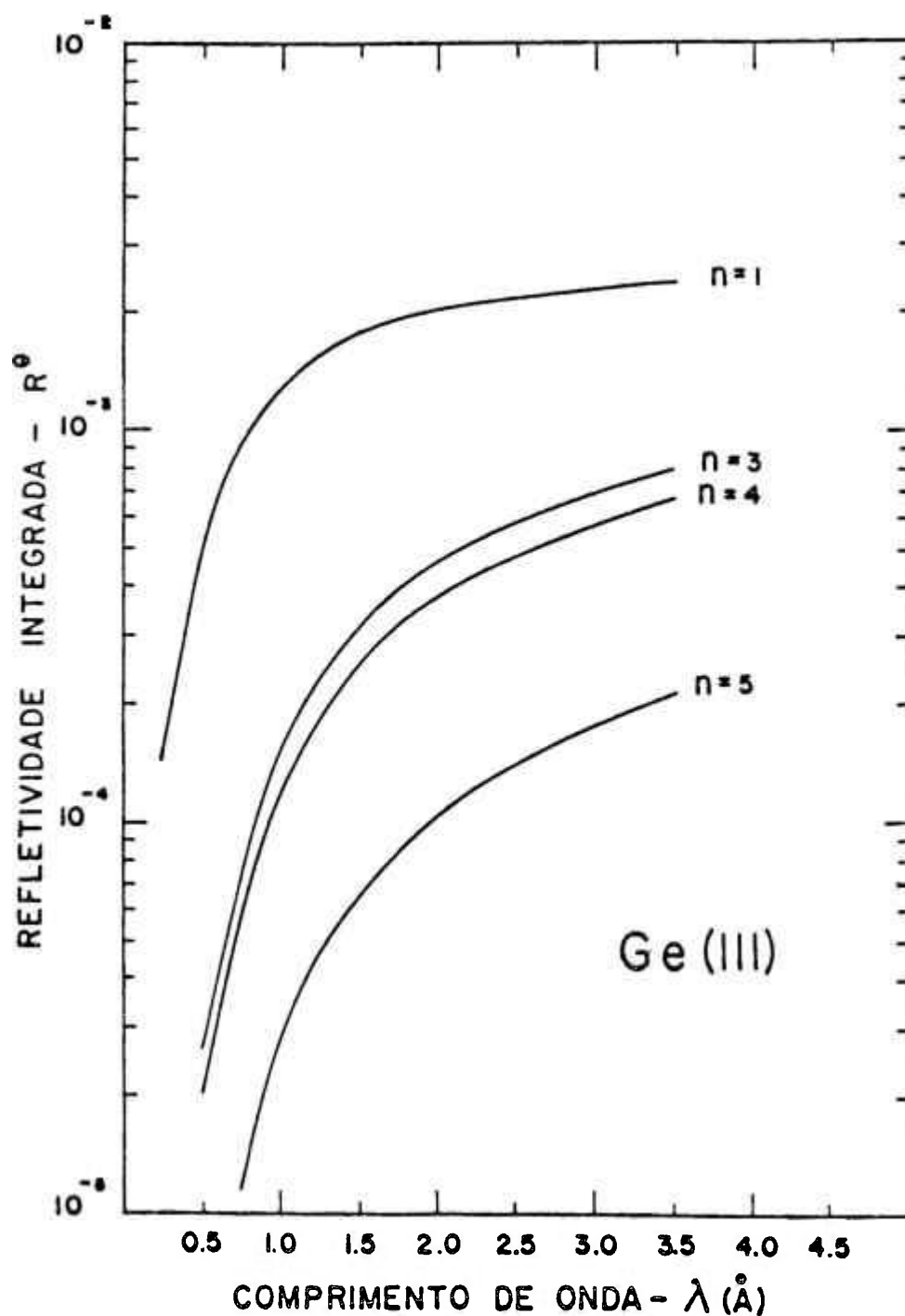


Figura 6.3 - Refletividade integrada do Ge(111), usado em reflexão simétrica, para valores $n = 1, 3, 4$ e 5 , obtida com a aplicação do programa REFLETI I.

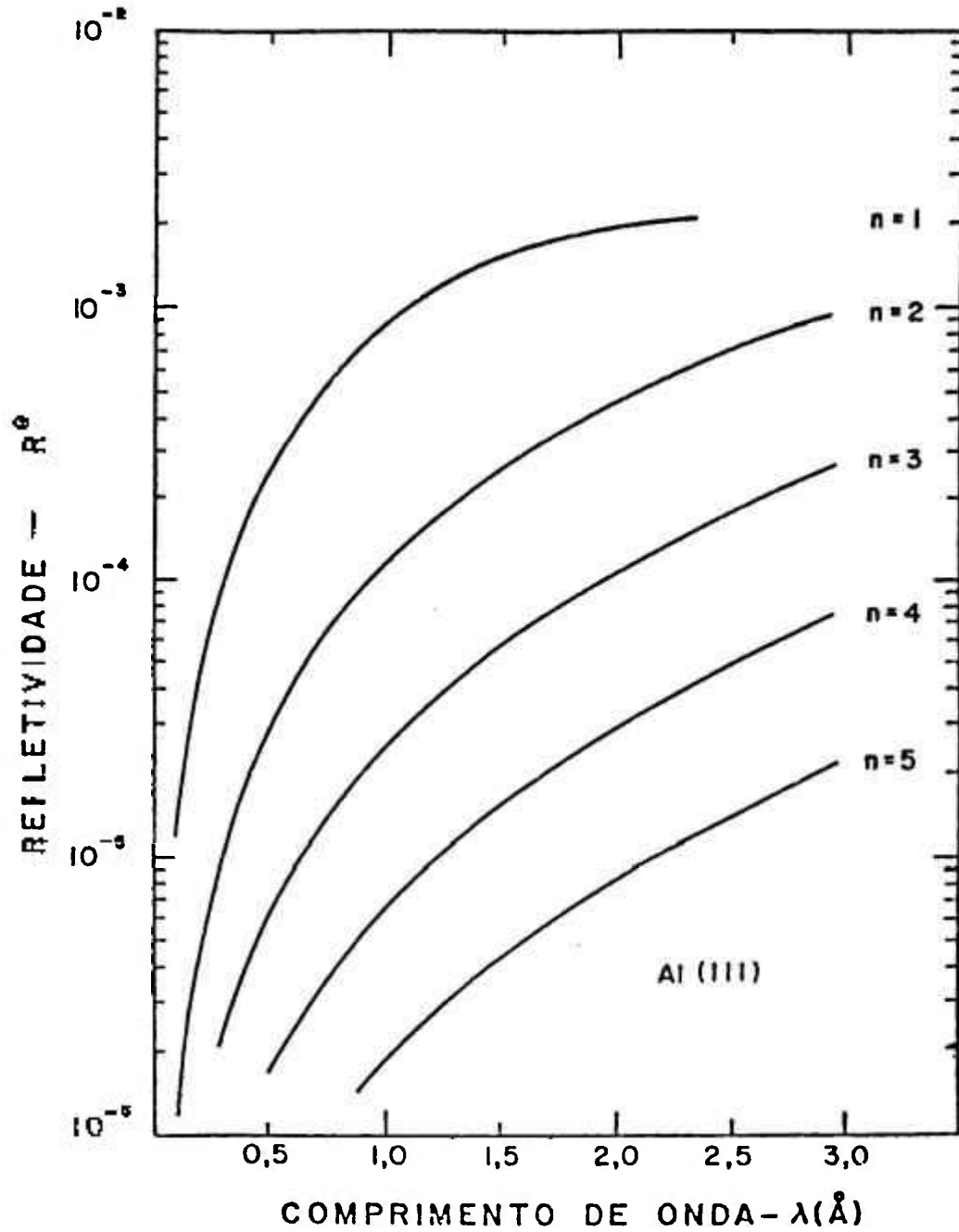


Figura 6.4 - Refletividade integrada para a família de planos (111) do cristal de Al, usado por transmissão, obtida com a aplicação do programa REFLETI II.

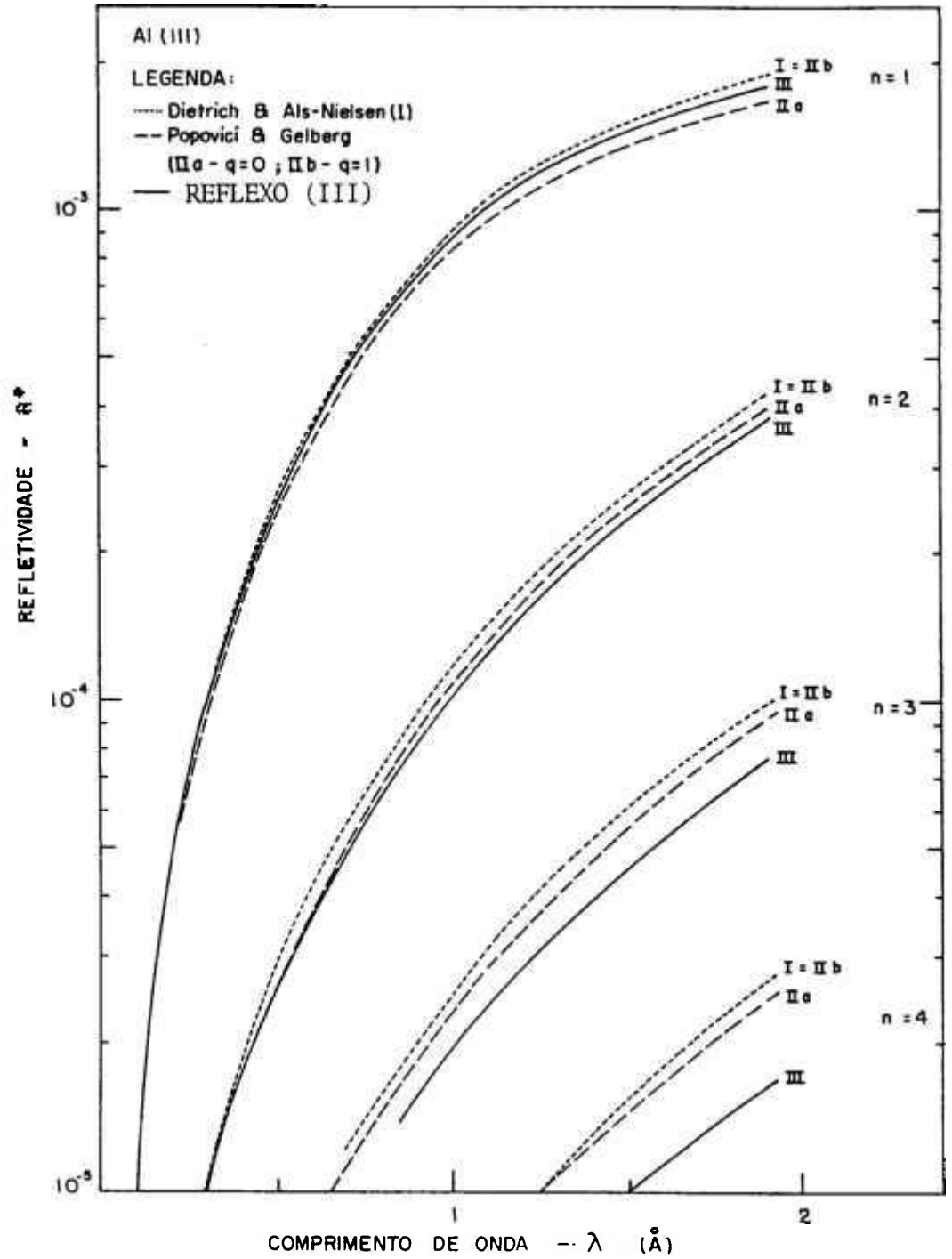


Figura 6.5 - Resultados obtidos nas aplicações do programa REFLEZO e fórmulas de outros autores [73] [114], com uso do monocromador Al(111).

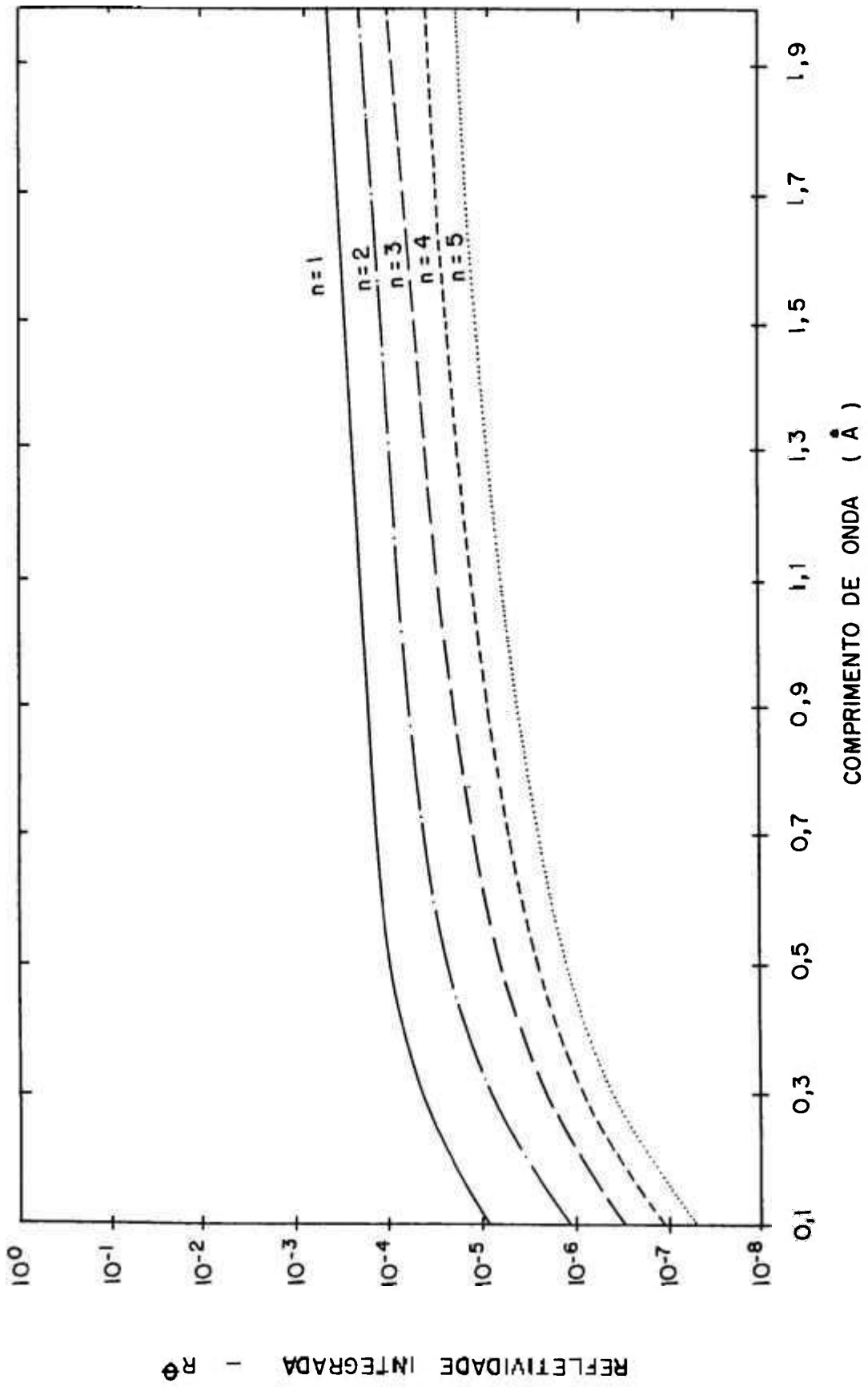


Figura 6.6 - Refletividade integrada para a família de planos $(10\bar{1}1)$ do cristal de Calcita, segundo o programa REFLEXO.

6.8 SELEÇÃO DOS FILTROS MONOCRISTALINOS

As recomendações propostas para o processo de seleção de filtros monocristalinos são apresentadas a seguir:

(a) Usos de cristais com as seguintes características: alta pureza, boa qualidade, orientados e com dimensões apropriadas aos experimentos;

b) A σ_A do material cristalino deve ser baixa na região dos nêutrons com energias térmicas e a σ_T elevada na região de nêutrons epitérmicos. A condição mais importante que deve ser satisfeita é $\sigma_{Coer.} > \sigma_{Inc.}$ na região dos nêutrons térmicos.

c) A temperatura de Debye deve ser alta para o material cristalino, afim de redução dos nêutrons espalhados resultante dos movimentos de agitação térmica dos átomos no meio.

d) A melhor eficiência obtida com filtro ocorre através do resfriamento do monocristal à baixa temperatura, isto é quando as contribuições das $\sigma_{Inel.}$ e $\sigma_{Resid.}$ são consideradas desprezíveis.

Os valores calculados, através da fórmula (4.9) para o valor de δ , dos monocristais naturais selecionados, com propriedades para filtros neutrônicos estão exibidos na Tabela 6.16.

Tabela 6.16 - Resultado do processo de seleção dos principais filtros neutrônicos naturais.

Classificação	Material	Fórmula	δ
1	Diamante	C	0,00177
2	Grafita	C	0,00177
3	Óxido de Berílio	BeO	0,00600
4	Quartzo	SiO ₂	0,02053
5	Calcita	CaCO ₃	0,02205
6	Periclásio	MgO	0,02690
7	Fluorita	CaF ₂	0,02998
8	Coríndon ou Safira	Al ₂ O ₃	0,04886

Os três primeiros cristais classificados e o periclásio têm problemas comuns, isto é, a indisponibilidade de espécimes perfeitos com dimensões apropriadas e dispendiosos. Os demais cristais classificados estão disponíveis na natureza nas formas e características exigidas para filtros neutrônicos, os quais foram experimentados com medidas de σ_T efetuadas com o espectrômetro de cristal - IEN.

6.9 ALGUMAS RESERVAS DE CRISTAIS NATURAIS NO PAÍS ^[108-112]

O estado de Minas Gerais é o maior produtor nacional de diamante, podendo ser individualizados dois grandes distritos diamantíferos, em Diamantina e Coromandel. Quanto à grafita, o estado de Minas Gerais detém 99,9% das reservas do País, principalmente distribuídos nos municípios de Pedra Azul, Itapeçerica, Arcos, Mateus Leme e São Francisco de Paula. O restante das reservas de grafita provêm do município de Itanhém, no estado da Bahia.

A calcita é relativamente bem distribuída nos diversos estados do País, com ênfase a Minas Gerais, nas Formações de Sete Lagoas e Matosinhos, Gandarela, Lagoa do Jacaré (Serra da Saudade) e Baurú (Uberaba e Prata), e ainda em Corinto e Montes Claros. No Rio de Janeiro existe ocorrência importante em Cantagalo. No Ceará, a calcita ocorre em reserva descoberta pela antiga NUCLEBRÁS S.A., contendo como impureza ou agregado composto de urânio.

O berilo tem grande ocorrência em Minas Gerais, principalmente na Província Pegmatítica Oriental, em Galiléia, Itinga, São José da Safira, Governador Valadares, Teófilo Otoni e Araçuaí, onde foram obtidos os espécimes variados em tamanho e qualidade.

Os compostos de ferro, hematita e magnetita são oriundos de Minas Gerais, em particular do Quadrilátero Ferrífero, Formação da Gandarela e do Grupo Itabira (Cauê). A magnetita vanadífera, isto é que contém o V como impureza ocorre na Fazenda Guicari, em Manacás, localizada na Bahia. O estado do Pará tem ótimas perspectivas com abundância de minérios de Fe, oriundos das reservas da Serra de Carajás.

O Brasil é considerado o maior fornecedor mundial de quartzo, com produção predominante em Minas Gerais, com reservas distribuídas nos locais: Belo Horizonte; Montes Claros; Jequitinhonha; Província Pegmatítica Oriental (Galiléia, Itinga, São José da Safira e Padre Paraíso); Curvelo; Uberlândia; Diamantina; Conceição do Mato Dentro.

A fluorita é encontrada com 56% da reserva nacional concentradas nas rochas sedimentares do Grupo Itararé, em Santa Catarina, enquanto que 29% estão localizadas no Paraná, em reservas como Mato Preto e das Mineradoras Del Rey e Nossa Senhora do Carmo, sendo o restante fornecido pelo Rio de Janeiro e outros estados. A fluorita ocorre também em pequenas quantidades em outros estados como: Bahia, Ceará, Rio Grande do Norte e Rio Grande do Sul. O estado de Minas Gerais não possui propriamente reserva de fluorita, existindo apenas várias ocorrências relacionadas aos carbonatos do Grupo Bambuí e outras consideradas mais escassas nos locais: Quadrilátero Ferrífero; Montalvânia, Itaracambi (Fabião); Janurária; Formoso; Vazante; Sabará; Serro.

As ocorrências de bons cristais de diopsídio, halita, gipso, periclásio, silvita e sodalita são relativamente escassos nas jazidas do País. Os cristais de halita e de gipso examinados neste trabalho foram provenientes do exterior, respectivamente da Alemanha (Asse Mine Salt) e do norte do México.

As principais reservas de galena no País concentram-se nos estados da Bahia (Mina Boqueira); Minas Gerais (Faixas de Vazante e Paracatú), Paraná-São Paulo (Vale da Ribeira) e no Rio Grande do Sul. As amostras utilizadas no trabalho foram provenientes dos estados do Rio de Janeiro e de Minas Gerais.

As maiores reservas brasileiras de minerais do grupo da mica (moscovita, lepidolita, etc.) encontram-se localizadas em Minas Gerais, as quais são exploradas nos pegmatitos predominantes na região nordeste, que contém um grande potencial com inúmeras ocorrências e distribuições de pequenos depósitos, nas localidades: Galiléia; Raul Soares; Santa Maria de Itabira; Espera Feliz; Chalé; Abre-Campo; Coraci; Cataguases; São José da Safira.

O estado de Minas Gerais contribui com a maior parte da produção de topázio e turmalina do País. As jazidas de topázio ocorrem nas localidades: sinclinais de Ouro Preto e Sabará (Virgem da Lapa, Capão do Lana; Vermelhão; Rodrigo Silva) e na Província Pegmatita Oriental. Alguns estados brasileiros, como a Bahia, Goiás, Mato Grosso e outros, também produzem topázios em escala bem menor.

A turmalina é produzida no estado de Minas Gerais, principalmente nos seguintes locais: Nova Era, Governador Valadares e Teófilo Otoni.

A scheelita tem sua maior ocorrência em cerca de 73% da produção nacional, localizada no estado do Rio Grande do Norte, nos locais da cidade de Currais Novos (Jazidas Brejui, Barra Verde, Boca de Casa e Zangarelho).

O rutilio é encontrado na Paraíba, em Mataraca que detém as maiores reservas do País, com destaques as jazidas descobertas em Campo Alegre e Lourdes, ambas na Bahia. Em Minas Gerais não existe reservas conhecidas de rutilio, apesar de existência de grande faixa territorial na região leste, propícia a ocorrência do Ti e do minério.

O coríndon tem ocorrências razoáveis em alguns estados brasileiros, com interesse particular em sua variedade safira, entre os quais destacam-se: Minas Gerais (Conceição do Mato Dentro; São Domingos do Prata; Monte Carmelho; Ubá), a região norte da Bahia e recentemente Goiás.

O estado de Minas Gerais é o maior produtor de espodumênio do País destacando-se atualmente, a região de Araçuaí-Itinga onde operam as Mineradoras Arqueana Minérios e Metais e a Companhia Brasileira de Lítio. Com relação às quantidades de espodumênio-gema, nas variedades de hiddenita e kunzita, no estado de Minas Gerais, destacam-se também: Córrego de Urucum (Município de Galiléia); Fazenda Anglo ou Rio Urupuca (Município de Água Boa); Lavra da Kunzita (Vila de Barra do Cuité-Município de Conselheiro Pena); Lavra do Jairo (Resplendor); etc.

Quanto aos cristais do grupo granada são encontrados no estado de Minas Gerais, principalmente, nos municípios: Araçuaí; Conselheiro Pena; Resplendor; Minas Nova.

6.10 ACOPLAMENTO CRISTAL ESPECIAL & FILTRO

O cristal considerado especial é aquele que tem a contaminação de segunda ordem teoricamente proibida, para algumas famílias de planos de difração, no presente caso será considerado o Ge (111). A técnica de acoplamento cristal especial e filtro monocristalino mostra-se adequado para uso com instrumentos de difração neutrônica.

A intensidade de uma ordem qualquer de difração de nêutrons, transmitida no filtro é dada pela expressão:

$$I'_n = I_n \cdot \mathfrak{T}_n, \quad (6.4)$$

onde I_n é a intensidade incidente e \mathfrak{T}_n é a transmissão do filtro, com a intensidade total do feixe filtrado, dado por:

$$I' = I'_1 + I'_3 + I'_4 + I'_5 .$$

A equação pode ser escrita na forma:

$$I'/I'_1 = 1 + \sum_{n=1}^m I'_n/I'_1 = 1 + \sum_{n=1}^m C_n, \quad (6.5)$$

O valor de C_n representa a relação entre cada intensidade filtrada de ordem superior e a intensidade de primeira ordem, isto é:

$$C_n = I'_n/I'_1 = (I'_n/I_1) \cdot (\mathfrak{T}_n/\mathfrak{T}_1) = (f_n/f_1) (\mathfrak{T}_n/\mathfrak{T}_1) .$$

Em vista das equações apresentadas, observa-se que o filtro é tanto mais eficiente quando a relação I'/I'_1 aproxima-se do valor unitário, ou seja, quando a somatória dos C_n for próxima de zero.

No item (3.5) foi definido f_n , como sendo a razão entre as intensidades de ordens superiores sobre a intensidade total incidente na amostra (I_n / I), e f_1 é a intensidade de primeira ordem. As relações f_n / f_1 , para o cálculo dos C_n em dado λ são calculadas por meio das $\mathfrak{R}^\theta(\lambda)$ relativas às ordens $n=1, 3, 4$ e 5 , para o cristal Ge (111), entre $1,5\text{\AA} - 3\text{\AA}$, conforme mostrado na Figura 6.7.

As transmissões \mathfrak{T}_n são obtidas por:

$$\mathfrak{T}_n = \exp. - (N_c \cdot \sigma_T \cdot x),$$

onde a σ_T é considerada na energia dos nêutrons térmicos e x representa a espessura do filtro.

O monocristal de quartzo possui as condições propostas para filtro cristalino, ressaltando que a σ_T aumenta bruscamente no intervalo entre $0,2$ a 2\AA , permanecendo baixa para nêutrons com λ maiores do que 2\AA . [146]

Com base em medidas de transmissões efetuadas para o cristal de quartzo (0001), com uso do espectrômetro de cristal-IPEN, foi possível para cada λ , otimizar a espessura do filtro de modo que a influência dos nêutrons de terceira ordem (f_3 / f_1 ou C_3) sejam no máximo $0,02$ e que os valores C_4 e C_5 sejam considerados menores do que $0,01$, deste modo a eficiência do filtro de quartzo torna-se apenas uma função da espessura conforme mostrado na Figura 6.8.

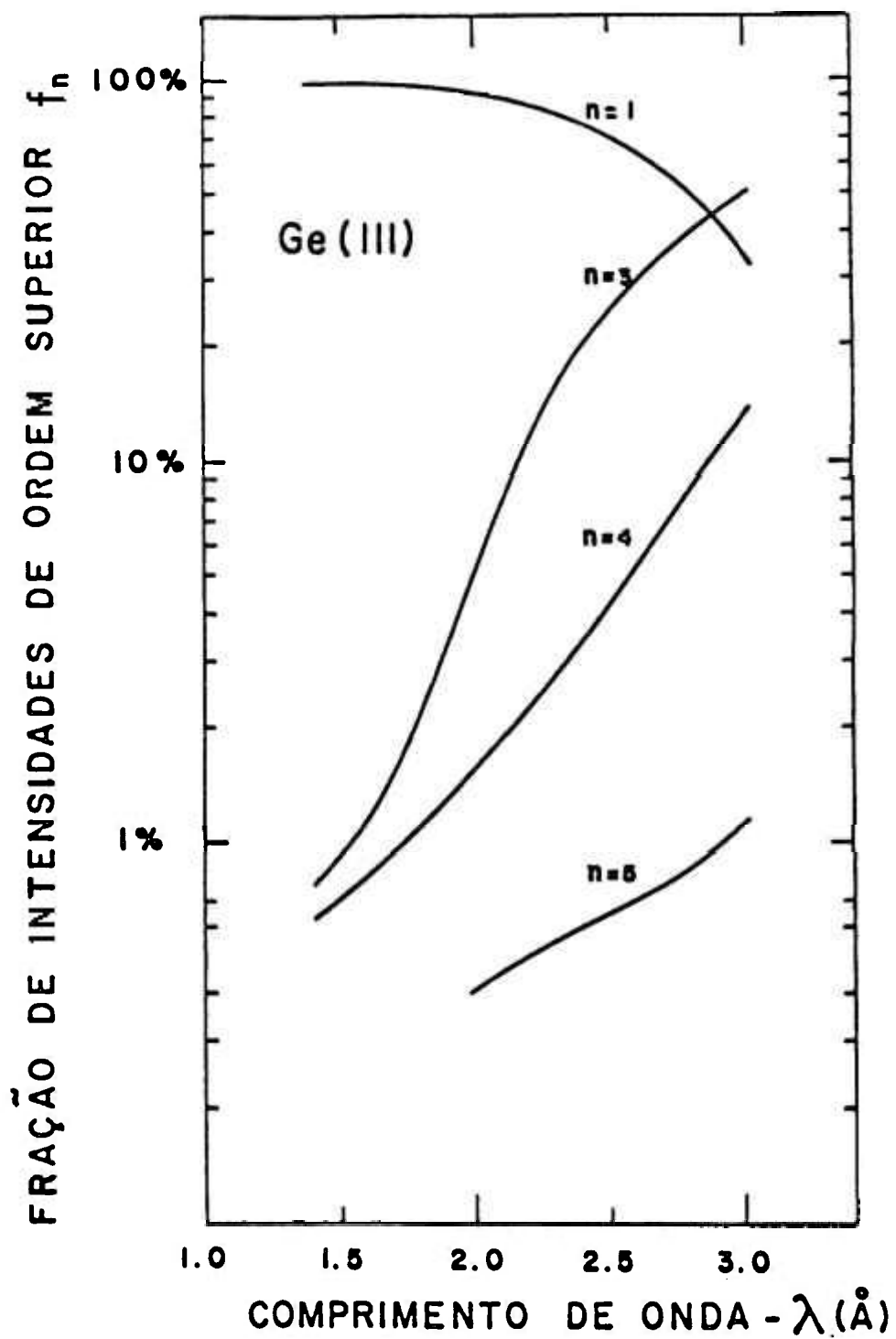


Figura 6.7 - Relação entre as intensidades de ordem superior e a total, difratada pelo Ge(111), calculadas para $n=1$, 3, 4 e 5.

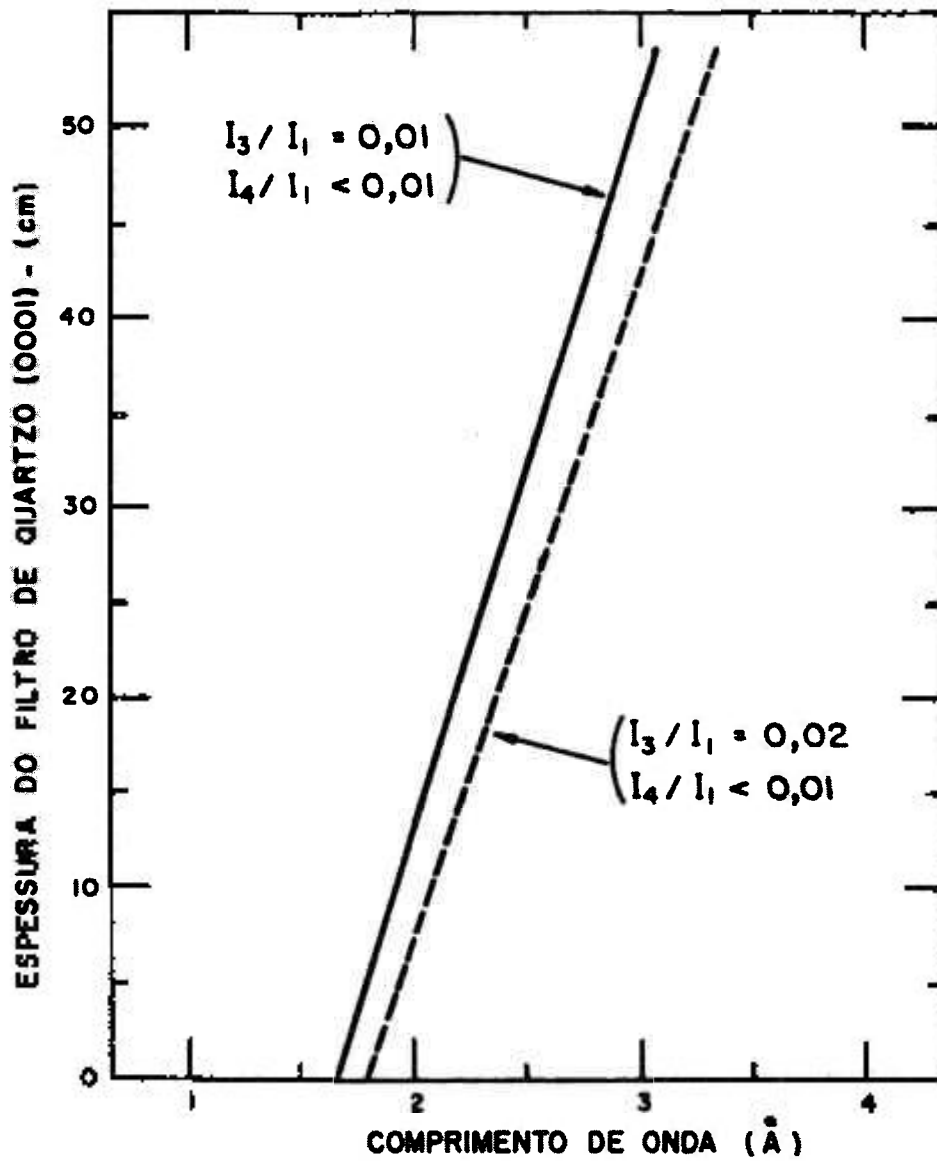


Figura 6.8 - Resultado do cálculo da eficiência do filtro de quartzo em função da espessura.

7. RESULTADOS EXPERIMENTAIS

7.1 CONSIDERAÇÕES GERAIS

Nos capítulos anteriores foram expostos e detalhados os critérios, metodologias e técnicas experimentais propostas com o objetivo principal de efetuar a seleção e avaliação dos desempenhos dos cristais naturais selecionados para usos em difração de nêutrons e como meta secundária o aproveitamento dos cristais para atuarem como filtros cristalinos neutrônicos. Neste capítulo são apresentados os resultados dos experimentos realizados com intuito de demonstração da validade das bases teóricas propostas.

Os cristais artificiais usados nos experimentos auxiliares serviram de ponto de partida e de apoio, a fim de permitir aferição preliminar da validade dos critérios, metodologias e técnicas propostas no trabalho e em seguida a efetivação das medidas comprobatórias, visando classificação final dos tipos de cristais naturais selecionados diretamente com os próprios instrumentos de difração de nêutrons.

Nos experimentos com feixes emergentes dos reatores nucleares foram importantes os conhecimentos das distribuições espectrais junto aos canais de experimentos do IEA-R1 e IEN-R1, para os quais foram levantados os dados experimentais com os respectivos espectrômetros de cristal e a seguir procedidos os ajustes teóricos obtendo-se as expressões e curvas representativas.

Os espectrômetros de cristal foram empregados em medida de σ_T de padrões, cristais e levantamentos de algumas curvas de rocking. O difratômetro de nêutrons foi especificamente usado em determinações de 120 curvas de rocking, de amostras representativas de 14 cristais naturais com suas melhores famílias de planos de difração de nêutrons, cujos principais resultados obtidos estão apresentados.

Como meta secundária do trabalho com uso do espectrômetro de cristal-IEN foram efetuadas medidas de $\sigma_T(\lambda)$ para nêutrons compreendidos na faixa de energias térmicas dos cristais propostos para filtragens de ordens superiores, com finalidade de verificação do critério específico adotado para testar a eficiência dos filtros. A comprovação final foi efetivada através do método de

regressão linear, aplicado aos pontos experimentais obtidos, e foram avaliados os coeficientes angulares das retas ajustadas, cujas maiores inclinações determinaram os cristais com melhores efetividades.

As principais amostras recolhidas em várias partes do País e no exterior usadas no trabalho foram caracterizadas com aplicações das análises convencionais e especiais, cujos resultados estão relatados neste capítulo.

7.2 DISTRIBUIÇÕES ESPECTRAIS DE NÊUTRONS

O fluxo de nêutrons emergente do canal de experimento do reator por unidade de intervalo de λ é calculado a partir da intensidade de primeira ordem de difração no cristal, através da expressão:

$$\Phi(\lambda) = I_1(\lambda) / \mathfrak{R}^\lambda \Xi(\lambda), \quad (7.1)$$

e os pontos experimentais são colocados em gráfico linear em função de λ .

O feixe de nêutrons térmicos que emerge do canal de experimento do reator é representado por uma função distribuição Maxwelliana, do tipo: ^[12]:

$$\Phi(\lambda) = 2 J(E/kT) [\exp.-(E/kT)] / \lambda, \quad (7.2)$$

onde: o produto $\Phi(\lambda) d\lambda$ é o número de nêutrons que atravessa na unidade de tempo, o intervalo compreendido entre λ e $\lambda + d\lambda$; a energia E corresponde ao respectivo λ ; T é a temperatura absoluta (K) associada à distribuição.

O espectro de nêutrons térmicos emergente do canal de experimento do reator não é exatamente descrito por uma distribuição Maxwelliana, mas controlada pela temperatura efetiva do

moderador. A temperatura efetiva associada é mais elevada e corresponde nos reatores térmicos a uma distribuição deslocada para energias mais altas (ou menores λ) [147].

As várias causas que contribuem para o deslocamento do máximo da distribuição são: presença no meio moderador de núclídeos absorvedores de nêutrons caracterizados por um comportamento da σ_a do tipo $1/v$; processo de moderação incompleta do nêutron, mediante a quantidade de moderador disponível entre o núcleo do reator e a saída do canal de experimento; presença de quantidade remanescente de nêutrons, ainda sob processo de moderação e que contribui na formação do espectro $1/E$. A modificação imprimida à forma do espectro não é drástica, mas desloca o máximo da distribuição no sentido de menor λ , isto é, energias mais altas.

À distribuição do espectro emergente do canal de experimento do reator pode ser ajustada a uma equação do tipo^[52]:

$$\Phi(\lambda) = K \cdot \lambda^{-a} \cdot \exp[-(\lambda_0 / \lambda)^2], \quad (7.3)$$

isto é, aos pontos experimentais do espectro no intervalo das energias térmicas. A seguir são efetuados os ajustes dos parâmetros envolvidos com auxílio de programa de computador com o método dos mínimos quadrado.

A distribuição espectral dos nêutrons emergentes do canal de experimento # 10 do reator IEA operando a 2 MW, foi medida com usos do espectrômetro de cristal e Ge (111), por meio do método de reflexão. Aos pontos experimentais levantados na varredura 2θ foram descontadas as respectivas taxas de radiações de fundo, obtendo-se a expressão:

$$\Phi(\lambda) = 101,88 \cdot \lambda^{-4,61} \cdot \exp[-(1,64 / \lambda)^2]. \quad (7.4)$$

A Figura 7.1 apresenta o espectro de nêutrons disponível no canal de experimento #10 do reator IEA-R1, descrito através da equação (7.4). Observa-se que na região de baixos λ são detectados os nêutrons em processo de moderação, causando o efeito característico $1/E$.

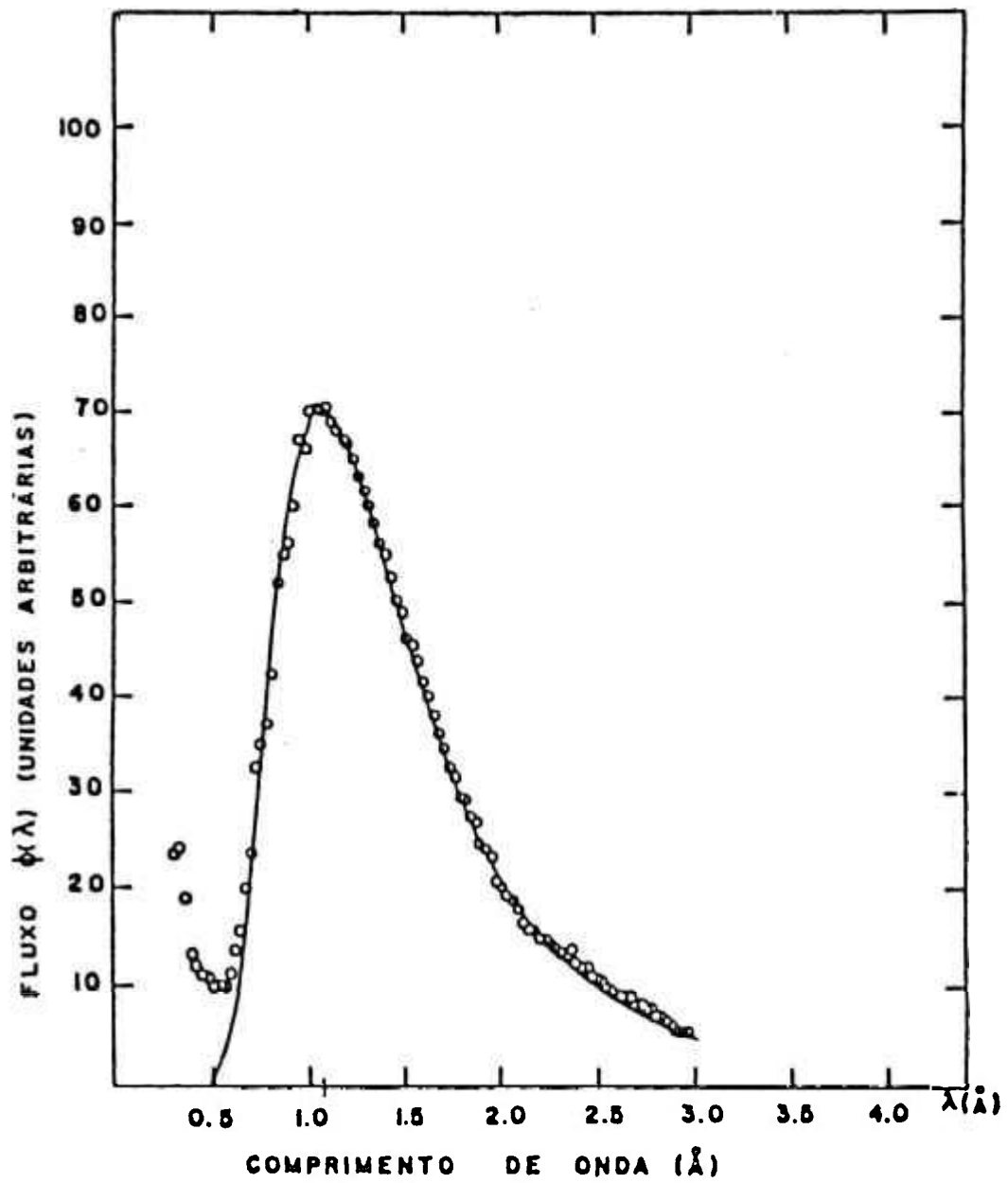


Figura 7.1 - Distribuição espectral dos nêutrons emergentes do canal de irradiação # 10 do reator IEA-R1.

O comprimento de onda mais provável determinado na distribuição espectral dos nêutrons emergentes do canal de experimento # 10 do reator IEA-R1 é de $\lambda_0 = (1,64 \pm 0,02) \text{ \AA}$, correspondendo a temperatura efetiva associada de $(351 \pm 8) \text{ K}$. Observa-se que a temperatura média assumida do moderador do reator IEA-R1 foi de 306° K , portanto uma diferença de 45° K considerada normal e de mesma ordem de grandeza das comparações efetuadas com resultados obtidos em outros reatores semelhantes^[147-148].

De modo similar, foi levantada a distribuição espectral emergente do canal de experimento J-9 do reator IEN-R1, operando na potência de 170 W com o espectrômetro de cristal usando o monocromador de Al- θ (111), resultando através do ajuste dos parâmetros aos pontos obtidos, a seguinte expressão:

$$\Phi(\lambda) = 137. \lambda^{-5,3}. \exp [-5/2 (1/\lambda)^2], \quad (7.5)$$

onde $\lambda_0 = (1,00 \pm 0,02) \text{ \AA}$, é o mais provável e a temperatura efetiva associada da distribuição foi de $(380 \pm 20) \text{ K}$.

Na Figura 7.2 pode ser observada a curva calculada descrevendo os pontos experimentais do fluxo de nêutrons no intervalo entre 0,7 e 1,9 \AA . Esta curva apresenta o espectro emergente na saída do canal de experimento # J-9, instalado junto à coluna térmica de grafita do reator Argonauta IEN-R1.

Observa-se que, durante as medidas, o moderador do reator IEN-R1 foi refrigerado e mantido sob a temperatura de 293° K . A diferença de 87° K encontrada, também está de acordo com os valores geralmente obtidos com medidas análogas efetuadas neste tipo de reator, pois uma maior diferença é esperada resultante da pequena quantidade de moderador, ocupando o espaço entre o núcleo e a saída do canal de experimento do reator.

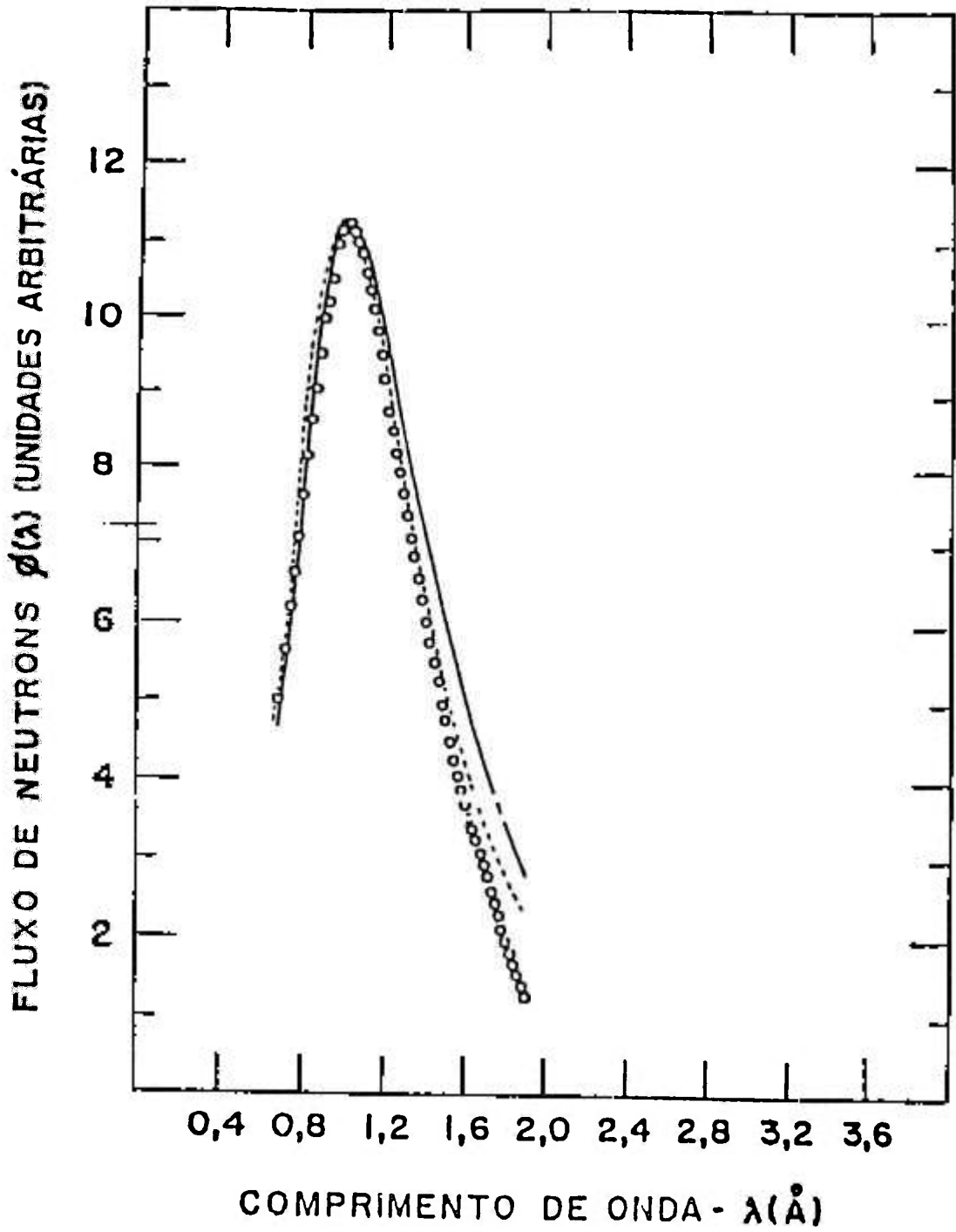


Figura 7.2 - Distribuição espectral dos nêutrons emergentes do canal de irradiação J-9 do reator Argonauta IEN-R1.

7.3 AFERIÇÃO DA METODOLOGIA DE SELEÇÃO DE CRISTAIS

Com a finalidade de comprovar o desempenho da fórmula F_M na seleção de cristais mosaicos em função da refletividade neutrônica foram usados quatro cristais artificiais aferidores, a saber: Al- Θ (111), Al- δ (111), Cu- α (111) e Pb- α (111) com o espectrômetro de cristal e o reator IEA-R1 operando a 2 MW. As medidas das curvas de rocking foram efetuadas no canal de experimento # 10 com fluxo de nêutrons térmicos emergentes de $6,2 \times 10^6 \text{ n.cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$.

A Tabela 7.1 relaciona para os cristais examinados, os resultados dos cálculos de refletividades segundo às aplicações das formulações usuais e também os obtidos com aplicação da fórmula F_M . Os valores teóricos foram comparados com as respectivas intensidades relativas máximas das curvas de rocking. A última linha da Tabela 7.1 representa a intensidade máxima relativa experimental.

Observa-se na Tabela 7.1 a não convergência dos valores calculados por intermédio das formulações usuais. Ao contrário, os resultados obtidos por meio da fórmula F_M apresenta razoável concordância com os valores experimentais, garantindo a confiabilidade na aplicação da expressão ao processo de classificação dos cristais naturais.

Tabela 7.1 - Resultados teóricos comparados com experimentais efetuados para os quatro cristais artificiais considerados padrões, com o espectrômetro de cristal do IPEN.

Cristal	Al- Θ (111)	Al- δ (111)	Cu- α (111)	Pb- α (111)
η (rd) $\times 10^{-3}$	1,19	0,97	1,88	4,83
Q (cm^{-1}) $\times 10^{-3}$	1,04	1,04	11,02	2,85
$\Delta_0 k/d$ ($\text{Å} \cdot \text{cm}^{-1}$) $\times 10^{-2}$	2,97	2,97	23,11	9,81
R^{MAX} $\times 10^{-1}$	6,73	8,34	9,23	7,55
R° (rd) $\times 10^{-3}$	3,20	3,30	15,80	4,70
Σ_B (cm^{-1}) $\times 10^{-1}$	3,53	4,33	23,64	2,37
F_M	86,90	212,57	152,89	25,17
Intensidade Relativa	9,9 \pm 0,2	17,7 \pm 0,4	16,9 \pm 0,4	9,8 \pm 0,2

7.4 EXPERIMENTOS COM CRISTAIS NATURAIS

O agrupamento prioritário dos cristais naturais selecionados contém 16 tipos classificados conforme apresentado na Tabela 6.5, onde o diamante e a grafita são considerados em princípio os melhores cristais naturais para a difração de nêutrons, entretanto esbarram em dificuldades para aquisições dos espécimes com dimensões satisfatórias aos experimentos, e portanto, estes cristais servem apenas como referenciais para fins de comparações entre os parâmetros cristalinos e dos resultados obtidos nos cálculos das refletividades.

Na Tabela 6.5 estão relacionados também os cristais de silvita e periclásio, ambos relativamente escassos com dimensões razoáveis. Quanto aos demais, ou seja doze cristais pertencentes ao grupo prioritário, com suas respectivas principais famílias de planos de difração de nêutrons, tiveram os seus desempenhos avaliados através das curvas de rocking obtidas com o difratômetro de nêutrons. Ainda, foram examinados os cristais coríndon e topázio, representativos do grupo secundário.

Cada tipo cristalino foi representado por suas principais variedades oriundas de diversas regiões do País, com relevante participação das amostras de Minas Gerais e também com algumas provenientes do exterior. O total de 58 amostras de cristais naturais foram consideradas aptas segundo os critérios estabelecidos dentre mais de centena de amostras recolhidas, as quais foram experimentadas com o difratômetro de nêutrons obtendo-se 126 curvas de rocking, distinguindo-se a melhor curva representativa para cada tipo examinado.

A Tabela 7.2 exhibe a consolidação do processo classificatório contendo identificação e parâmetros dos tipos cristalinos do grupo prioritário utilizados e os respectivos cálculos do F_M . Observa-se na Tabela 7.2 razoável adequação entre os valores teóricos e das intensidades máximas relativas, obtidas para os cristais naturais com melhores desempenhos nos experimentos.

As pequenas discordâncias verificadas na Tabela 7.2 para alguns cristais dos níveis médio-inferior, são explicadas pelas interferências de impurezas, moderadamente absorvedoras de nêutrons, características das amostras de fluorita (111) e galena (200).

Tabela 7.2 - Principais tipos de cristais naturais e suas melhores famílias de planos difrativos, com suas características e parâmetros básicos. Os valores calculados de F_M , para cada tipo cristalino está comparado com os respectivos valores das intensidades máximas relativas, para $\lambda = 1,137 \text{ \AA}$.

ORDEM	CRISTAL & PLANOS	IDENTIDADE & ORIGEM	VOLUME (cm ³)	d (Å)	β (x10 ⁻³) rd	F _M	Intensidade Relativa
1	Calcita (10 $\bar{1}$ 1)	Calc.RJ07/09- RJ-Cantagalo	17,66	3,0348	4,487	6083,75	9,96±0,09
2	Hematita (0002)	Hem.P2.02-MG-Itabira	3,04	6,8746	5,881	1929,43	8,78±0,09
3	Berilo (1010)	Beril.MC.1.02-MG - Almenara	17,03	7,9804	7,850	1746,46	7,57±0,08
4	Quartzo (10 $\bar{1}$ 0)	Quartil.02-MG-Araçuaí	32,77	4,2550	8,80	978,72	4,25±0,07
5	Magnetita (111)	Mag.G.1.11-MG-Nova Lima	15,53	4,8463	10,41	315,96	3,98±0,07
6	Pirita (200)	Pirita.1.01-MG - Ouro Preto	6,54	2,7088	5,75	58,31	2,73±0,07
7	Fluorita (111)	Fluor.1.06-Argentina (norte)	7,96	3,1545	5,64	31,91	1,52±0,06
8	Galena (200)	Gal.3MC0-MG-Paracatu	4,20	2,7680	15,70	28,83	1,10±0,06
9	Halita (200)	NaCl.1.06-Alemanha ("Asse Salt Mine")	47,06	2,8138	6,77	6,95	2,25±0,07
10	Gipso (020)	Gipso.2.02 México (norte)	18,11	7,590	16,25	5,08	1,73±0,06
11	Moscovita (0002)	Mica.S.04-RJ-Muriaé	18,05	9,9614	11,74	4,12	0,17±0,01
12	Lepidolita (0002)	Lepid.2.02-MG-Teófilo Ottoni	86,40	9,9903	25,91	0,42	0,02±0,01

7.5 DESEMPENHO DOS CRISTAIS NATURAIS

O cristal natural de calcita ($10\bar{1}1$) demonstrou ser acessível e de ótimo desempenho entre os cristais naturais, sendo examinadas doze amostras de várias procedências. Nos experimentos foram comparadas dez amostras de calcita, das quais a metade delas são semelhantes ao cristal quase perfeito, transparente e incolor. A outra metade das amostras apresentaram-se com características marcantes de opacidade, com colorações variando desde o branco-gelo ou cinza, até o amarelo escuro, caracterizadas por impurezas e origens diversas.

A Tabela 7.3 mostra as principais características das dez amostras de calcita e os resultados dos experimentos efetuados, onde seis amostras apresentaram os valores médios de medidas diretas de β e intensidade máxima relativa, respectivamente, 0,00226 rd. e 1,63 contg./cm³. As outras três amostras apresentaram valores médios de 0,00625 rd. e 2,73 contg./cm³. O ganho observado na intensidade de fator 1,68 entre os dois grupos de espécimes, deve-se ao aumento de fator 2,77 entre as respectivas larguras de mosaico, que comprova a possibilidade experimental de obtenção de maior refletividade neutrônica, com perda controlada de qualidade cristalina, evidentemente com prejuízo da resolução instrumental. O fato evidenciado demonstra que é possível a escolha do espécime conveniente de calcita para atender ao compromisso ótimo entre a intensidade e a resolução do experimento, na operação do instrumento de difração.

O desempenho da família de planos ($10\bar{1}1$) da calcita é considerado ideal para uso geral nos experimentos de difração e espectrometria de nêutrons, inclusive em reatores nucleares de baixo fluxo neutrônico. Na Tabela 7.3, em última posição da lista está apresentado o espécime calcita do tipo opaco-gelo preparado com corte especial (Fankushen) de $\approx 9^\circ$ de arco, tomado como base a face principal e de clivagem ($10\bar{1}1$), que resultou em aumento de fator cinco na intensidade difratada. O cristal de calcita é versátil, capaz de atender a maioria dos experimentos de difração e de espectrometria de nêutrons e apresenta condição para substituição ou complementação de atuação dos principais cristais artificiais, na família de planos caracterizada por $d_{(10\bar{1}1)} = 3,0348 \text{ \AA}$. A única objeção quanto ao uso do cristal calcita ($10\bar{1}1$) deve-se a influência das contaminações de ordens superiores, restringindo as medidas diretas até o limite de $\lambda = 1,30 \text{ \AA}$. As jazidas de calcita são razoáveis e estão bem distribuídas em quase todas as regiões do País.

Tabela 7.3 - Características principais de dez espécies do cristal calcita de diversas procedências com respectivos cálculos de F_M . Comparações com resultados dos experimentos de medidas de curvas de rocking, obtidas no difratômetro de nêutrons - IPEN.

IDENTIDADE	ORIGEM	CARACTERÍSTICAS PRINCIPAIS.	PARÂM. DE MOSAICO- β ($\times 10^{-2}$) rd	F_M	INTENSIDADE MÁXIMA RELATIVA
CA.CO.3.5.03	MG - Sete Lagoas	Transparente/incolor/limpida	1,1492	2369,88	1,79 \pm 0,02
CA.CO.3.6.03	SP-São Paulo	Transparente/incolor/semi-limpida.	1,1539	2360,21	1,59 \pm 0,02
CALL.MC.01	MG-Matosinhos	Transparente/turva/laranja	1,2646	2153,63	2,46 \pm 0,02
CA.CO3.1.03	SP-São Paulo	Transparente/incolor/semi-limpida.	1,2763	2133,75	2,41 \pm 0,02
CALC.PG.01	CE-Itataia	Transparente/incolor/limpida/perfeita	1,30	2095,12	1,43 \pm 0,02
CALC.F/M.02/MC-J	MG-Pedro Leopoldo	Opaca/branca/leitosa/irregular	1,3329	2043,29	0,77 \pm 0,01
CAL.ITAA.01	CE-Itataia	Opaca/amarela/agregados	3,1814	856,03	2,45 \pm 0,02
CA.CO.3.02.01	SP-São Paulo	Opaca/branca-gelo/irregular	3,2215	845,40	2,10 \pm 0,02
CA.CO.3.03.02	CE-Itataia	Opaca/amarelo claro/agregados/irregular	3,9468	690,04	3,65 \pm 0,03
CA.CO.3.04.05	SP-São Paulo	Opaca/cinzenta/irregular/corte de Fankushen	4,0151	678,30	8,07 \pm 0,07

Apresentando característica de formação cristalina semelhante à calcita, vem como segunda opção o cristal berilo ($10\bar{1}0$) com suas variedades, desde os espécimes transparentes e gemas até as formas translúcidas ou opacas e cristais de grandes proporções, com diversas colorações variando desde incolor, branco ou azul claro (água marinha), róseo (morganita) até o verde pálido ou escuro da esmeralda. A vantagem do uso do berilo deve-se à disponibilidade de variedades e suas apreciáveis dimensões e também, de permitir escolha conveniente de β no interesse do experimento com λ elevado. Em quatro amostras de berilo ($10\bar{1}0$) examinadas, os valores de medidas diretas de β mostraram-se compatíveis, compreendidos na faixa $35,79'$ a $37,50'$ de arco com espécimes semi-transparentes, entretanto todas apresentaram intensidades inferiores às amostras principais de calcita ($10\bar{1}1$). Os espécimes de berilo podem ser encontrados em diversas jazidas no nordeste de Minas Gerais.

A hematita (0002) foi representada nos experimentos por quatro amostras obtidas na mina Cauê de Itabira em Minas Gerais, todas com a forma de especularita opaca, brilho e coloração preta. Este tipo de cristal foi escolhido para os experimentos dentre outras variedades da hematita porque é mais estável, enquanto as outras apresentam variações na composição química até a resultante forma terrosa. Os resultados obtidos para as quatro amostras de especularita foram da mesma ordem de grandeza, com β centrado entre $19,97'$ e $20,64'$ de arco, caracterizando a forma de cristal quase perfeito. Este tipo de cristal pode aceitar um tratamento superficial para aumento da intensidade de difração, porém mesmo na sua forma original com baixo valor de β é considerado excelente opção entre os melhores cristais naturais classificados, principalmente para atuação em experimentos com nêutrons sub-térmicos, em vista do alto valor $d_{0002} = 6,875 \text{ \AA}$ e obtenção de ótima resolução experimental.

O cristal magnetita (111) foi representado nos experimentos por quatro amostras, três delas procedentes do Sinclinal da Gandarela e de Nova Lima, regiões próximas de Belo Horizonte, em Minas Gerais e outra do sul da Bahia. As amostras apresentaram características semelhantes: hábito octaédrico; brilho metálico fraco; opaca; coloração marron-preta; tamanhos razoáveis para os experimentos de difração de nêutrons ($\approx 3\text{-}6\text{cm}^2$). Os valores experimentais de β ficaram distribuídos entre $18,66'$ e $30,26'$ de arco, indicativos de impurezas nas amostras. As intensidades obtidas com o plano principal (111), (200) e (220) da magnetita são consideradas razoáveis e ainda acrescentam-se as propriedades disponíveis para experimento com espalhamento magnético de

nêutrons. A magnetita é indicada para substituição do cristal convencional da liga de Heusler, nos experimentos com aplicações de magnetismo e polarização de nêutrons.

O cristal quartzo apresenta alta pureza e desempenho razoável quando usadas as famílias de planos $(10\bar{1}0)$ e $(10\bar{1}1)$ para nêutrons térmicos, ou outros planos com menores valores de d_{HKIL} para a região de nêutrons epitérmicos e das ressonâncias nucleares. Nos experimentos foram testadas cinco amostras representativas deste tipo cristalino, sendo quatro incolores e uma enfumaçada, todas provenientes da região nordeste do estado de Minas Gerais. Os valores de β ficaram compreendidos na faixa de $18,31'$ a $30,26'$, com a maioria entre $18'$ a $24'$. A intensidade de nêutrons difratados pelas amostras de alta pureza de quartzo é considerada regular, entretanto um aumento de refletividade neutrônica com este tipo de cristal é obtido na escolha conveniente de amostra com maior valor de β ou também com aplicações de técnicas especiais, entre as quais: focalização do feixe ou ultra-som. A aplicação de ultra-som para melhorar a refletividade neutrônica do quartzo foi investigada por pesquisadores da antiga Tchecoslováquia, mas não consta nenhuma publicação sobre o assunto, apenas a informação de pauta de discussão realizada sobre o assunto em conferência promovida pela IAEA^[68].

A halita foi representada nos experimentos por seis amostras com perfeitas formas geométricas de longos paralelepípedos, translúcidos e incolores, provenientes de mina de sal "Asse Salt Mine" da República Federal da Alemanha. Em vista dos exemplares serem quase perfeitos os valores de β ficaram compreendidos entre $20,50'$ e $23,27'$, indicativo de razoável pureza que é característica deste tipo cristalino. Os cristais testados apresentaram intensidades em nível considerado bom para a difração de nêutrons. A vantagem da halita, assim como a silvita, as quais apresentam propriedades semelhantes, está na disponibilidade das famílias de planos (200) considerada principal e também (220) e (222) , conforme o valor desejado de d_{hkl} mais conveniente, para operação instrumental desde nêutrons epitérmicos até os térmicos, com baixa incidência de contaminação de ordem superior. Ademais, a halita e silvita são cristais do tipo iônico, isométrico simples e de uso fácil, porém são higroscópicos e necessitam apenas de alguns cuidados de proteção física.

A pirita com a família de planos (200) foi representada por quatro amostras com formatos cúbicos irregulares, opacas, com brilho metálico e coloração variável entre o amarelo do latão pálido até o preto acastanhado, sendo duas delas provenientes de Ouro Preto e as outras de

Diamantina e do sul da Bahia. Os valores de β variaram em amplo intervalo angular, desde 15,8'(amostra de Ouro Preto) até 462,3'(Bahia), com refletividade neutrônica considerada em nível regular. Algumas variedades deste tipo de cristal, às vezes, são formados por vários domínios cristalinos que aumentam consideravelmente as larguras de mosaico, com perda do interesse para às aplicações em difração de nêutrons.

Dois dúzia de cristais de fluorita foram examinadas e caracterizadas, sendo a maioria delas translúcidas, com colorações verde pálido e púrpurea, apresentando clivagem octaédrica. As amostras, em sua maioria foram provenientes do Paraná. A amostra considerada principal foi proveniente da região norte da Argentina. Todas as amostras de fluorita se aproximaram da forma quase perfeita e com valores de $\beta \leq 25'$ de arco. A amostra principal usada com a família de planos (111) apresentou valor de $\beta = 19,39'$ de arco, com intensidade difratada em nível inferior. A vantagem no uso do monocristal fluorita (111) é que este tipo de estrutura apresenta mínima contaminação de segunda ordem, podendo substituir os cristais semicondutores de Ge (111) e Si (111). Os espécimes de fluorita podem ser escolhidos com maiores valores de β a fim de obtenção de razoável intensidade. Este tipo cristalino é capaz de possuir diversas impurezas, inclusive algumas moderadamente absorvedoras de nêutrons e impróprias aos experimentos, como por exemplo os compostos de terras raras. Outras famílias de planos usuais da fluorita são (200) e (220), as quais são usados de acordo com o interesse operacional do instrumento.

Nos experimentos foram testados três cristais de gipso (020), todos com hábitos prismáticos, tabulares, configurados em losango. As duas amostras principais foram provenientes de mesma origem, região norte do México, próximo à fronteira com os E.U.A., se apresentaram nas formas de placas transparentes, límpidas, incolores e delgadas. As amostras de gipso tiveram o valor de β compreendido na faixa entre 55,86' e 56,21', com curvas caracterizadas por presenças de planos geminados com baixa intensidade de difração, entretanto com alta interferência da radiação de fundo, devido ao elevado espalhamento de nêutrons pelo cristal. A terceira amostra oriunda da região nordeste do País, opaca, coloração branca-gelo, espessa em forma prismática com superfície fibrosa, foi testada e apresentou o valor de $\beta = 102'$ de arco, com intensidade difratada mínima, da ordem do dobro da radiação de fundo.

O principal problema para uso do gipso em difração de nêutrons deve-se a presença de moléculas de água na estrutura cristalina, responsável por absorção e espalhamento parasita do

nêutron, com conseqüente emissão de alto espalhamento de fundo característico do cristal. Ainda com altos valores de β e pobre intensidade refletida, o gipso (020) ainda é considerado um cristal útil diante das necessidades experimentais, principalmente para aplicações com nêutrons subtérmicos, em consideração ao valor de $d_{020} = 7,591 \text{ \AA}$.

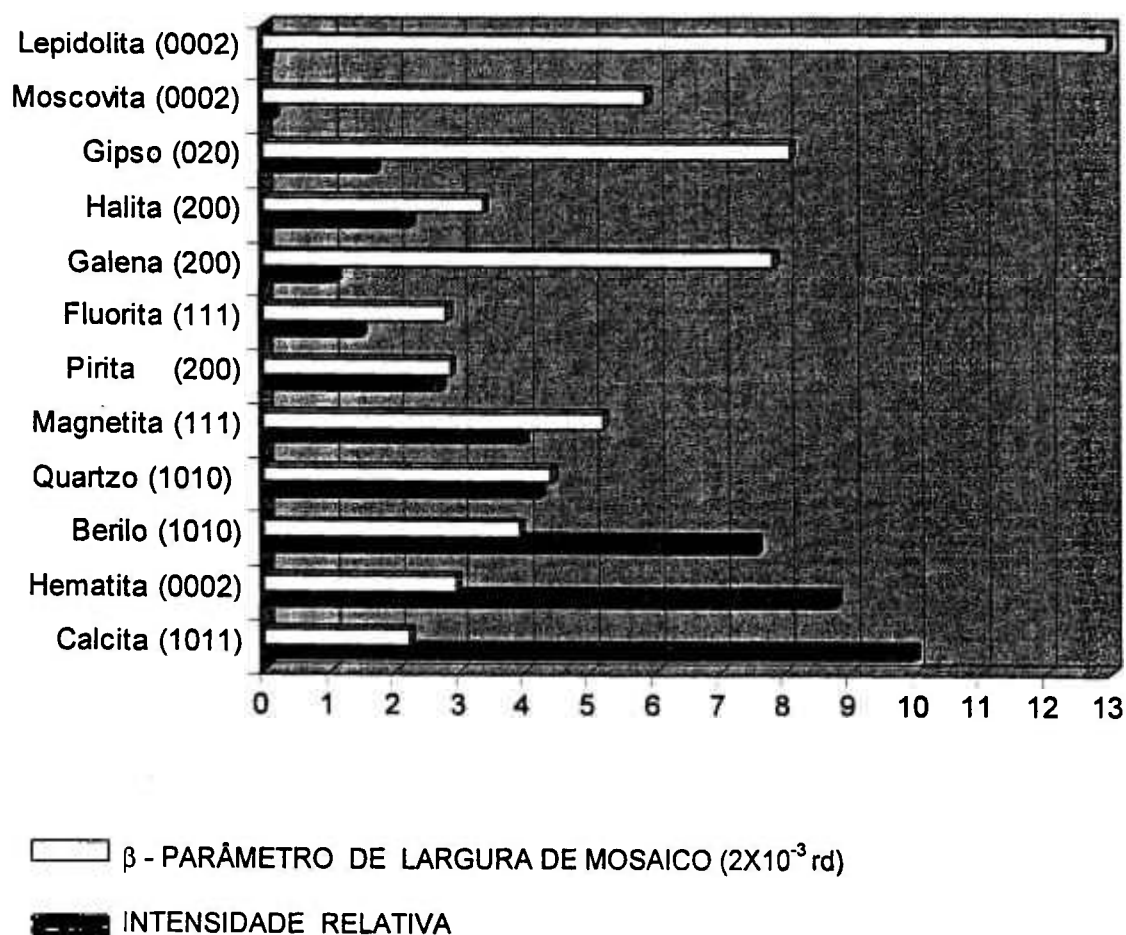
A galena foi representada por cinco espécimes, todas mostrando as mesmas características comuns, a saber: geometria cúbica irregular; clivagem perfeita {001}; opaca; brilho metálico; coloração cinza-chumbo. A amostra principal foi originária da região de Vazante, do Estado de Minas Gerais e outras duas secundárias provenientes da região norte do Rio de Janeiro. As amostras examinadas de galena na família de planos (002) apresentaram valores de β altos, na faixa compreendida entre $184,05'$ a $259,08'$, notando-se presença de interferência de planos geminados e baixa qualidade cristalina. A intensidade difratada pela galena (002) é considerada de nível inferior, devido a aceitação pelo cristal de impurezas características com elevados valores de σ_A . Apesar disso, a galena possui a vantagem de pertencer ao sistema isométrico simples com estrutura cristalina semelhante a halita, sendo de fácil uso nos instrumentos de difração de nêutrons.

Uma dúzia de amostras do grupo da mica foram examinadas, entre as quais as variedades moscovita e a lepidolita, ambas orientadas com as famílias de planos (0002), pois são cristais comuns e bem distribuídos na natureza, oriundas dos estados de Minas Gerais, São Paulo e do Rio de Janeiro. O cristal principal de moscovita examinado foi proveniente do norte do Estado do Rio de Janeiro, se apresentou na forma geométrica bem desenvolvida e com face em losângo, na complementação da placa regular hexagonal, com 25 cm^2 de área e espessura de $0,85 \text{ cm}$, na coloração amarelo-âmbar. Esta amostra apresentou melhor curva de rocking com valor $\beta = 40,38'$ de arco, típica dos cristais caracterizados pelo alto valor $d_{\text{HKIL}} = 9,961 \text{ \AA}$, ideal para experimentos com nêutrons frios, porém com intensidade baixa. As demais amostras de moscovita, todas com grandes dimensões e várias colorações, desde o amarelo-âmbar característico até o preto, apresentaram valores maiores de β e intensidades menores, e de mesma ordem de grandeza.

Foram examinadas quatro amostras de lepidolita (0002), com tamanhos gigantes (área de $\approx 50 \text{ cm}^2$) e espessuras variáveis entre 1 a 3 cm , todas com bases hexagonais quase perfeitas. As amostras são caracterizadas pela clivagem micácea, com a coloração purpúrea. As duas melhores amostras com espessuras em torno de $1,5 \text{ cm}$, apresentaram respectivamente, valores de β no

intervalo entre 75,77' e 94,85' de arco, porém com menores intensidades de nêutrons, consideradas em nível inferior. A absorção de nêutrons na lepidolita deve-se, principalmente ao componente Li do minério. As amostras de lepidolita foram provenientes da região de Teófilo Otoni, de Minas Gerais

O Quadro 7.1 mostra o diagrama de barras contendo, os resultados obtidos com os cristais naturais e suas principais famílias de planos, em funções de intensidades relativas e dos parâmetros β medidos diretamente na curva de rocking, com o difratômetro de nêutrons - IPEN.



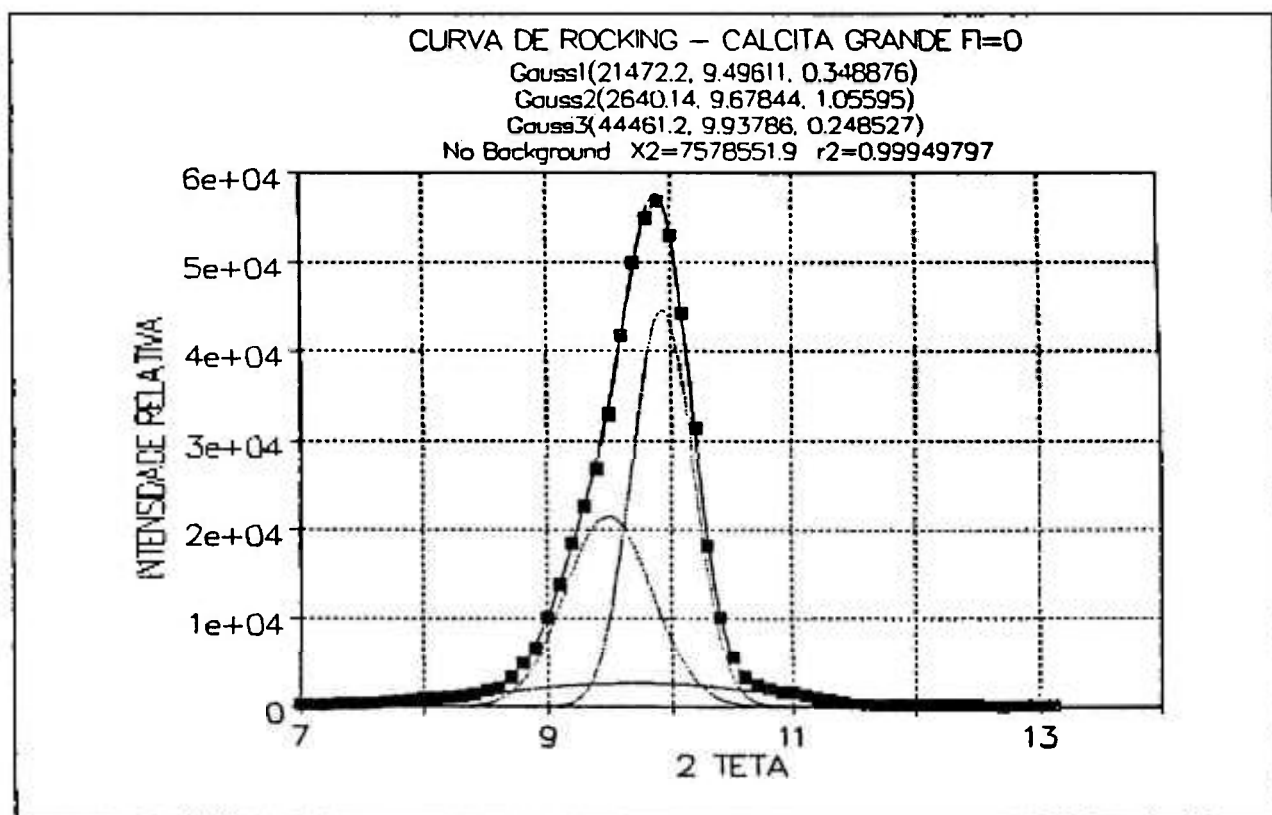
Quadro 7.1 – Diagrama de barras contendo o resumo dos resultados obtidos com os cristais naturais e suas principais família de planos.

Alguns indícios de difração de nêutrons foram detectados para dois tipos de cristais pertencentes ao grupo secundário, respectivamente topázio (303) e coríndon (0001). A amostra de topázio foi do tipo gema transparente e incolor, com área de $\approx 48 \text{ cm}^2$ e espessura de 2,1 cm, de procedência da região nordeste Padre Paraíso, de Minas Gerais. O resultado do experimento mostrou uma curva de rocking, com razoável forma Gaussiana e estreita, porém mínima intensidade de nêutrons. A amostra de coríndon (0001) usada foi opaca, levemente azulada, com área $\approx 8,2 \text{ cm}^2$ e espessura de 2,4 cm, proveniente de Goiás. O resultado obtido mostrou uma larga curva de rocking com aparência Gaussiana, com intensidade difratada próxima da radiação de fundo. A variedade do coríndon denominada safira é muito utilizada para a filtragem de nêutrons.

Em ordem de prioridade, os demais cristais pertencentes ao grupo secundário: scheelita; turmalina; barita; rutilio; dipsídio; granada; sodalita e espodumênio, não foram examinados neste trabalho. Em particular, o cristal de scheelita (101) com $d_{hkl} = 4,76 \text{ \AA}$ é indicado para usos com nêutrons térmicos e subtérmicos.

Com a finalidade de comprovar a metodologia aplicada, nas Figuras 7.3 a 7.16 são exibidas curvas de rocking representativas de 14 cristais naturais e seus principais planos, obtidas com o difratômetro de nêutrons-IPEN. Uma dúzia das curvas representam os cristais naturais selecionados do grupo principal e outras duas curvas referem-se aos cristais do grupo secundário.

Aos pontos experimentais obtidos no levantamento da curva de rocking de cada cristal foi aplicado o programa matemático de computador denominado PEAKFIT. Este programa permite o ajuste por mínimo quadrado dos pontos experimentais obtendo-se a curva resultante e, quando pertinente é decomposta em distribuições Gaussianas, com os respectivos dados e parâmetros de cálculos. A curva contínua ajustada aos pontos experimentais, no levantamento da curva de rocking de cada cristal e respectiva família principal de planos selecionadas, representa a composição final da convolução de uma ou mais Gaussianas, as quais estão também exibidas em curvas interrompidas nas figuras. Abaixo das curvas estão registrados os dados do experimento e parâmetros envolvidos, áreas, amplitudes e centróides de cada Gaussiana componente. Note-se que cada valor de β obtido está influenciado pela convolução das divergências angulares dos três colimadores e largura de mosaico do cristal monocromador de Cu (220), correspondendo a um valor resultante de $8'$ de arco.



CURVA DE ROCKING – CALCITA GRANDE FI=0 Nov 22,1995 10:16 AM
 62 Active X-Y Points
 X: 2 TETA Mean: 10.05 SD: 1.8041618553
 Y: INTENSIDADE RELATIVA Mean: 8618.7096774 SD: 15731.269636
 File Source: CAC0302.PRN
 Curve-Fit Std Error= 378.142228 r2= 0.999497971

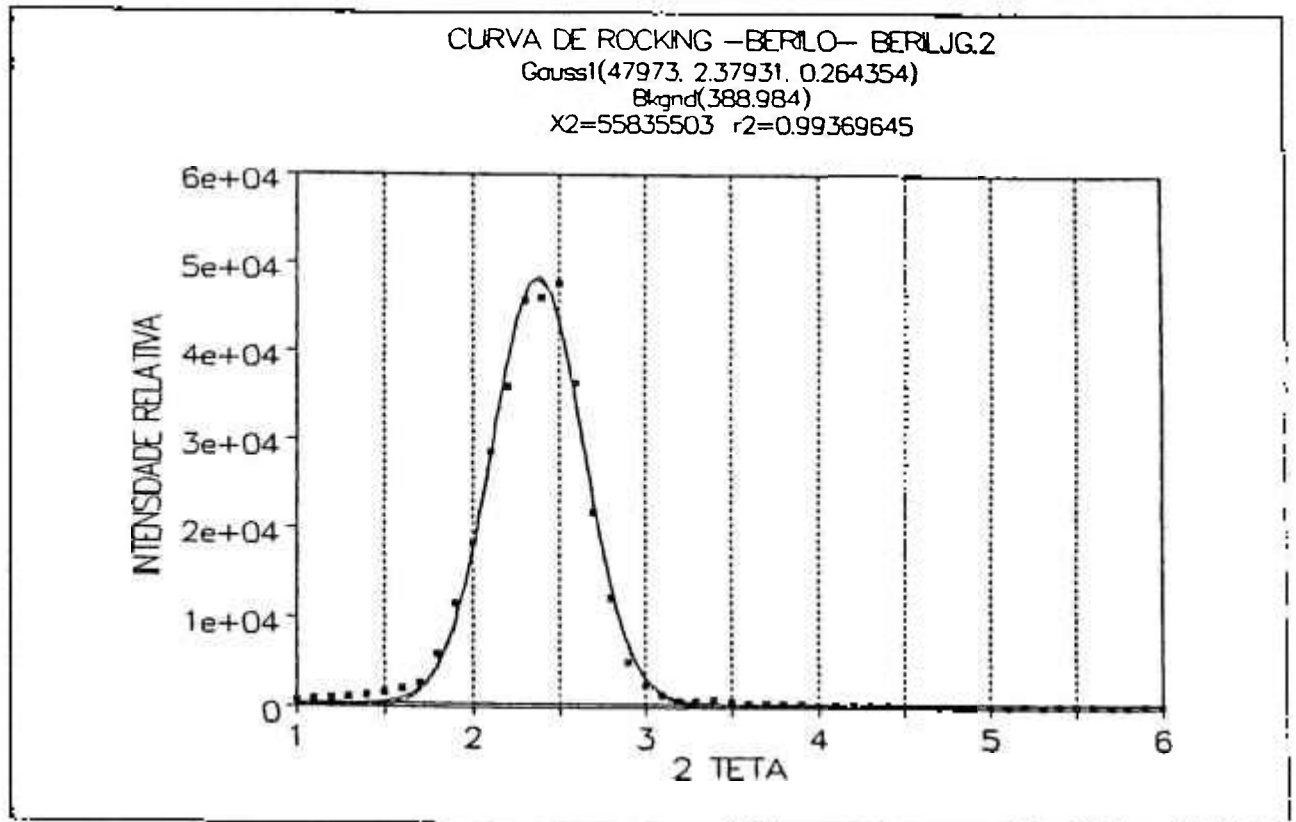
Curve-Fit Coefficients

Peak#	Type	Ampl	Ctr	Wid1	Wid2	Wid3
1	Gaussian	2.147e+04	9.4961061	0.3488757		
2	Gaussian	2640.1363	9.678442	1.0559516		
3	Gaussian	4.446e+04	9.9378634	0.2485274		

Measured Values

Peak#	Type	PkAmpl	PkCtr	Wid@HM	Area	%Area
1	Gaussian	2.147e+04	9.4961061	0.8215392	1.878e+04	35.15066
2	Gaussian	2640.1363	9.678442	2.4865754	6944.8283	13.000388
3	Gaussian	4.446e+04	9.9378634	0.5852361	2.77e+04	51.848952
Total					5.342e+04	100

Figura 7.3 - Curva de rocking obtida com o cristal natural calcita (10 $\bar{1}$ 1).



CURVA DE ROCKING -BERILO- BERILJG.2 Mar 22, 1996 4:02 PM
 51 Active X-Y Points
 X: 2 TETA Mean: 3.5 SD: 1.4866068747
 Y: INTENSIDADE RELATIVA Mean: 6622.0588235 SD: 13309.981712
 File Source: BERILJG2.PRN
 Curve-Fit Std Error= 1089.94927 r2= 0.993696446

Background Coefficients [y=a+bx+cx²+dx³]

Background	a	b	c	d
Order= 0	388.98447			

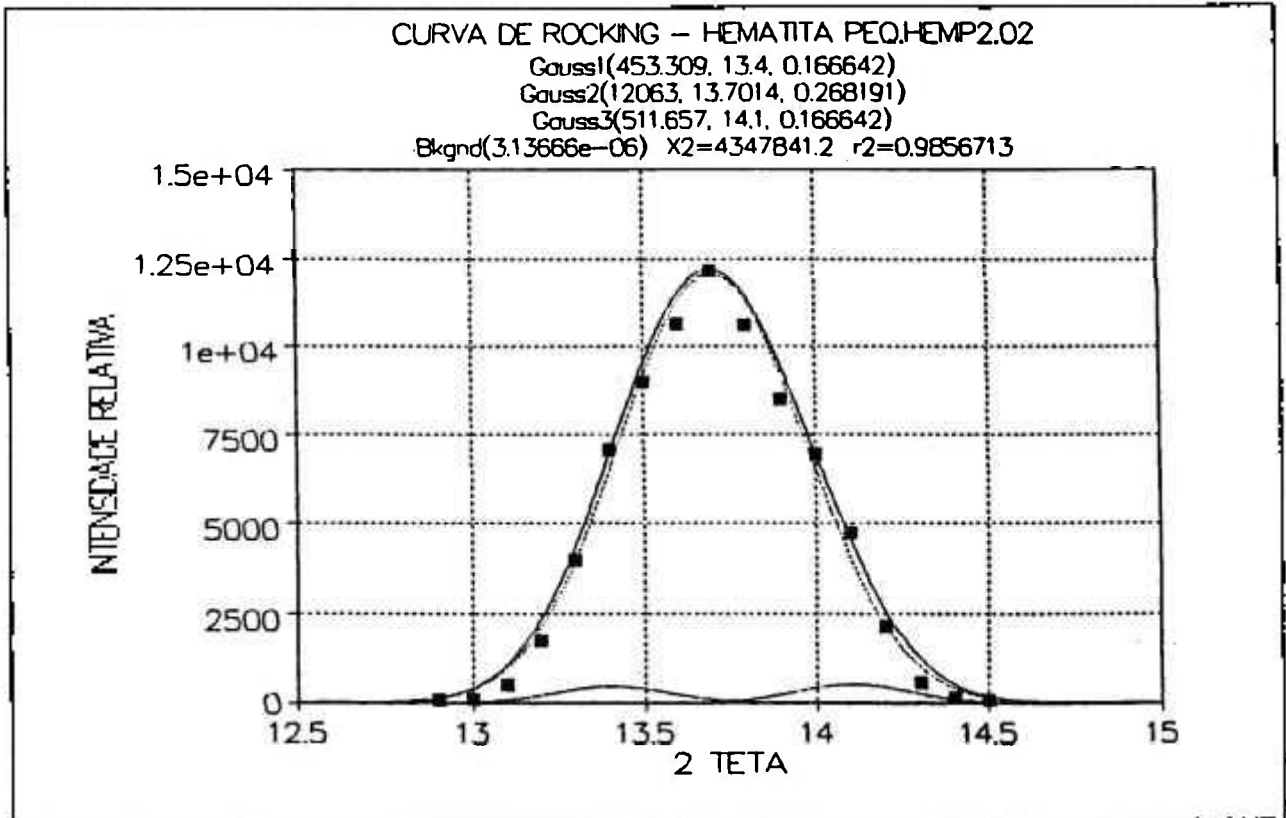
Curve-Fit Coefficients

Peak#	Type	Ampl	Ctr	Wid1	Wid2	Wid3
1	Gaussian	4.797e+04	2.3793119	0.2643541		

Measured Values

Peak#	Type	PkAmpl	PkCtr	Wid@HM	Area	%Area
1	Gaussian	4.797e+04	2.3793119	0.6225062	3.179e+04	100

Figura 7.4 - Curva de rocking obtida com o cristal natural berilo (10 $\bar{1}0$).



CURVA DE ROCKING – HEMATITA PEQ. HEMP2.02 Nov 22, 1995 10:57 AM
 17 Active X-Y Points
 X: 2 TETA Mean: 13.7 SD: 0.5049752469
 Y: INTENSIDADE RELATIVA Mean: 4628.4117647 SD: 4354.8529691
 File Source: HEMP22.PRN
 Curve-Fit Std Error= 788.111773 r2= 0.985671303

Background Coefficients [y=a+bx+cx²+dx³]

Background	a	b	c	d
Order= 0	3.137e-06			

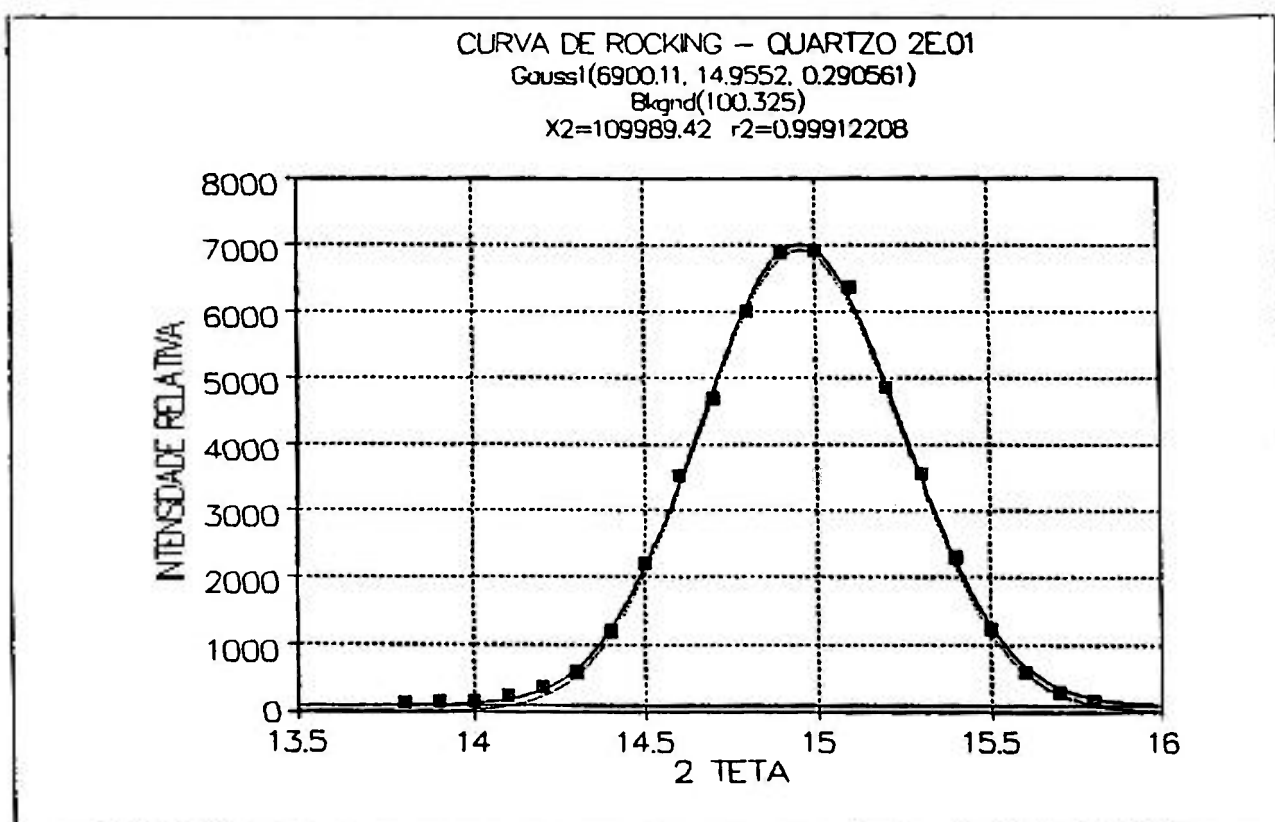
Curve-Fit Coefficients

Peak#	Type	Ampl	Ctr	Wid1	Wid2	Wid3
1	Gaussian	453.30904	13.4	0.1666418		
2	Gaussian	1.206e+04	13.701447	0.268191		
3	Gaussian	511.65652	14.1	0.1666418		

Measured Values

Peak#	Type	PkAmpl	PkCtr	Wid@HM	Area	%Area
1	Gaussian	453.30904	13.4	0.3924095	189.09595	2.2279798
2	Gaussian	1.206e+04	13.701447	0.6315409	8086.2586	95.274493
3	Gaussian	511.65652	14.1	0.3924107	211.97332	2.4975272
Total					8487.3279	100

Figura 7.5 - Curva de rocking obtida com o cristal natural hematita (0002).



CURVA DE ROCKING - QUARTZO 2E.01

Nov 22, 1995 11:37 AM

21 Active X-Y Points

X: 2 TETA

Mean: 14.8

SD: 0.6204836823

Y: INTENSIDADE RELATIVA

Mean: 2491.047619

SD: 2502.8383383

File Source: QUART2E1.PRN

Curve-Fit Std Error= 80.4360982

r2= 0.999122079

Background Coefficients [y=a+bx+cx²+dx³]

Background

Order= 0

a 100.32537

b

c

d

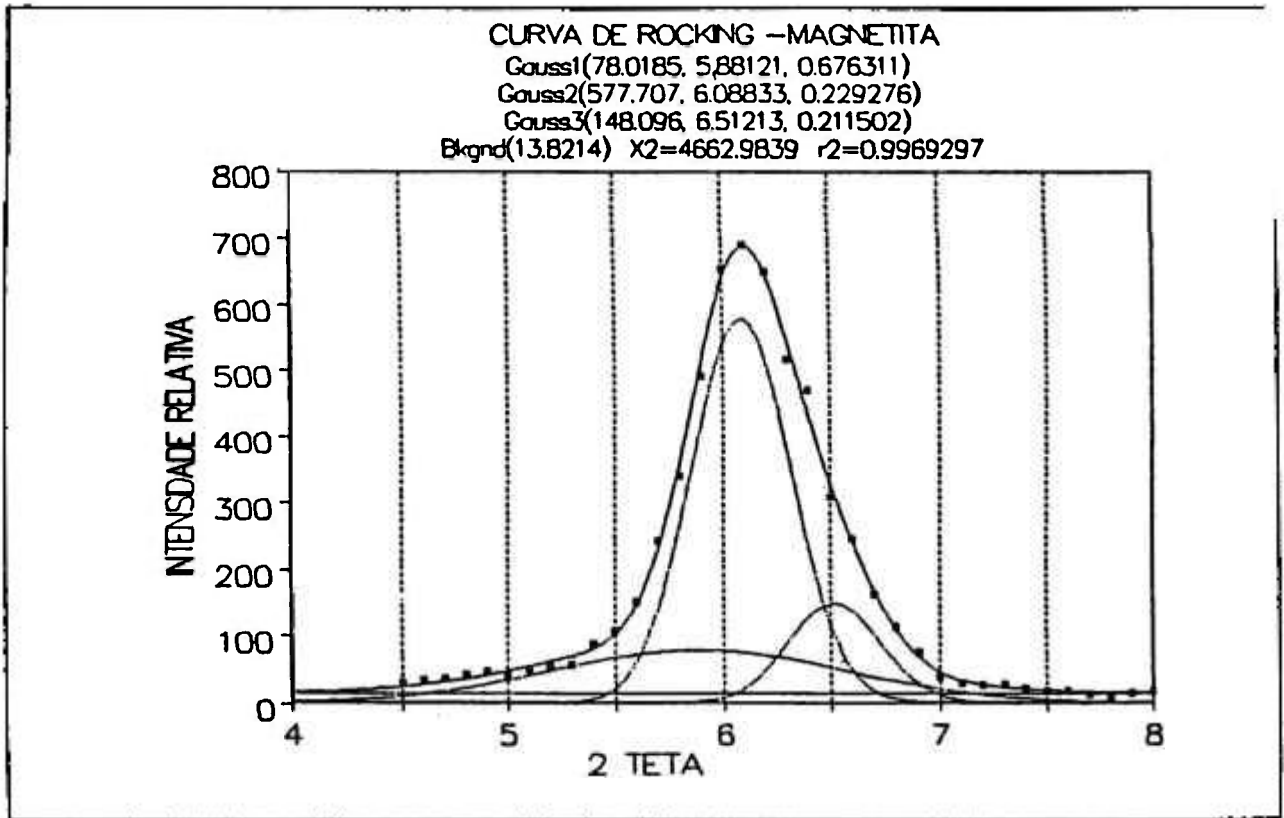
Curve-Fit Coefficients

Peak#	Type	Ampl	Ctr	Wid1	Wid2	Wid3
1	Gaussian	6900.1054	14.955242	0.2905612		

Measured Values

Peak#	Type	PkAmpl	PkCtr	Wid@HM	Area	%Area
1	Gaussian	6900.1054	14.955242	0.6842176	5016.2135	100

Figura 7.6 - Curva de rocking obtida com o cristal natural quartzo (10 $\bar{1}$ 0).



CURVA DE ROCKING -MAGNETITA

Dec 4, 1995 10:30 AM

36 Active X-Y Points

X: 2 TETA (GRAUS)

Mean: 6.25

SD: 1.0535653753

Y: INTENSIDADE RELATIVA

Mean: 163.94444444

SD: 208.30882904

File Source: MAGNET.PRN

Curve-Fit Std Error= 13.3919951

r2= 0.996929702

Background Coefficients [y=a+bx+cx²+dx³]

Background

a

b

c

d

Order= 0

13.821371

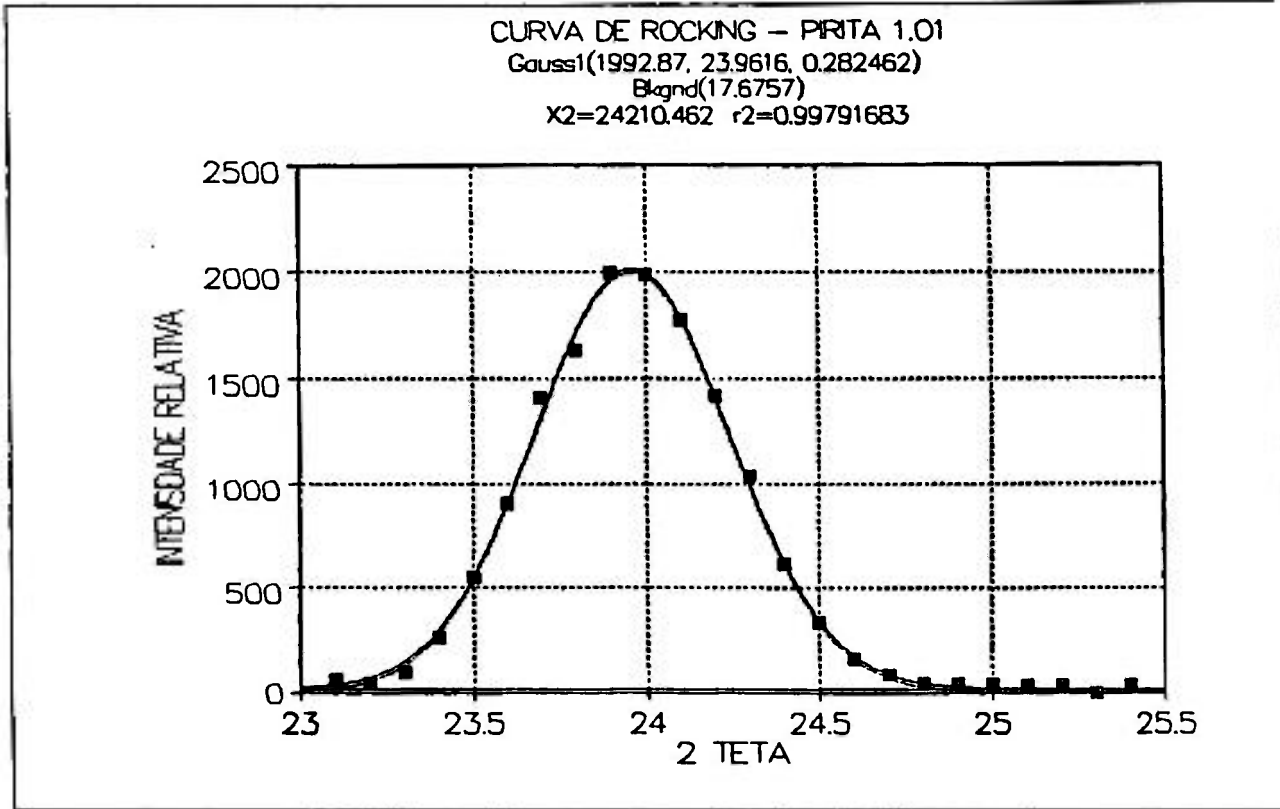
Curve-Fit Coefficients

Peak#	Type	Ampl	Ctr	Wid1	Wid2	Wid3
1	Gaussian	78.018517	5.8812119	0.6763115		
2	Gaussian	577.70729	6.0883253	0.2292763		
3	Gaussian	148.09622	6.5121254	0.2115017		

Measured Values

Peak#	Type	PkAmp1	PkCtr	Wid@HM	Area	%Area
1	Gaussian	78.018517	5.8812119	1.5925911	129.4277	23.969993
2	Gaussian	577.70729	6.0883253	0.5399043	332.0154	61.489207
3	Gaussian	148.09622	6.5121254	0.4980479	78.514103	14.540801
Total					539.95721	100

Figura 7.7 - Curva de rocking obtida com o cristal natural magnetita (111).



CURVA DE ROCKING - PIRITA 1.01 Nov 22, 1995 11:25 AM
 24 Active X-Y Points
 X: 2 TETA Mean: 24.25 SD: 0.7071067812
 Y: INTENSIDADE RELATIVA Mean: 605.25 SD: 710.84488921
 File Source: PIRITA11.PRN
 Curve-Fit Std Error= 34.7925723 r2= 0.997916826

Background Coefficients [y=a+bx+cx^2+dx^3]
 Background a b c d
 Order= 0 17.675712

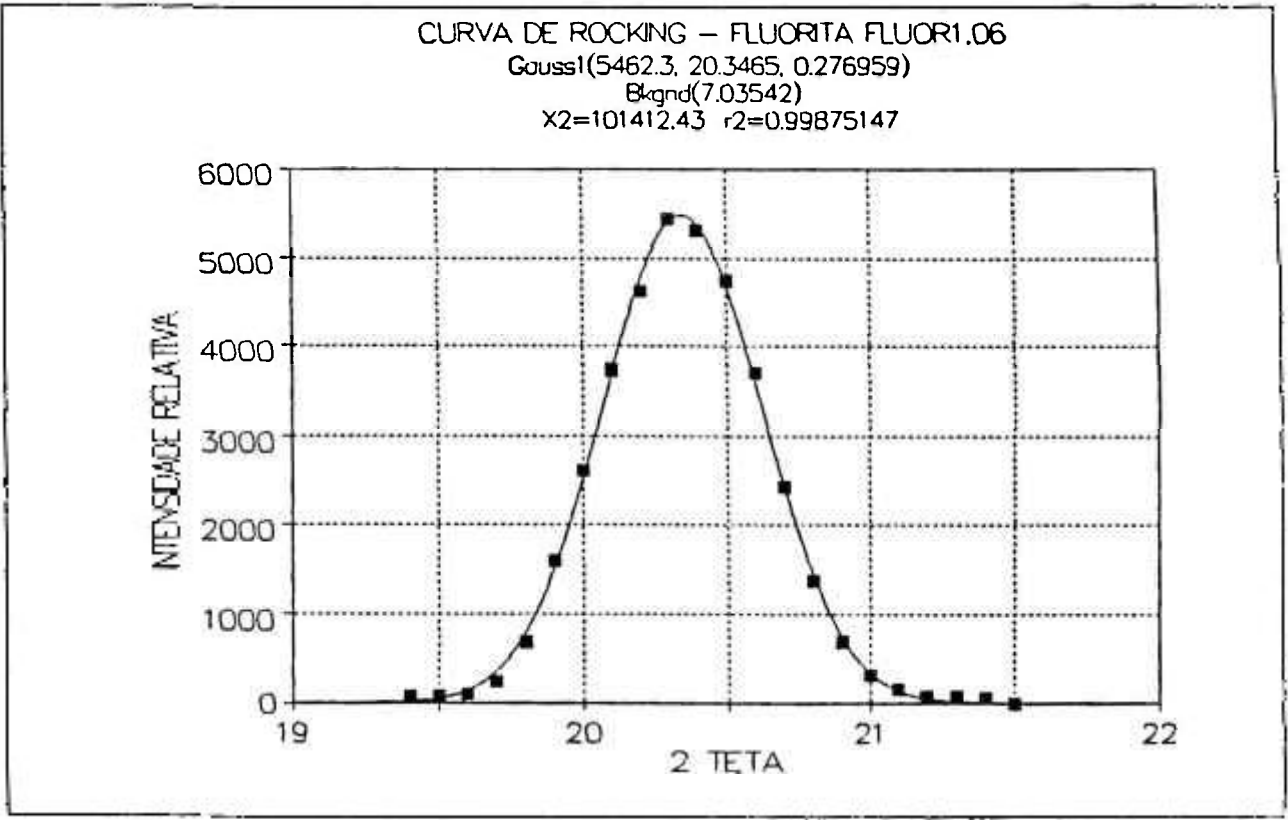
Curve-Fit Coefficients

Peak#	Type	Ampl	Ctr	Wid1	Wid2	Wid3
1	Gaussian	1992.8738	23.961604	0.2824621		

Measured Values

Peak#	Type	PkAmpl	PkCtr	Wid@HM	Area	%Area
1	Gaussian	1992.8738	23.961604	0.6651457	1409.3964	100

Figura 7.8 - Curva de rocking obtida com o cristal natural pirita (200).



CURVA DE ROCKING - FLUORITA FLUOR1.06 Nov 22, 1995 10:39 AM
 22 Active X-Y Points
 X: 2 TETA Mean: 20.45 SD: 0.649358658
 Y: INTENSIDADE RELATIVA Mean: 1730.4545455 SD: 1966.6898157
 File Source: FLUOR16.PRN
 Curve-Fit Std Error= 75.0601343 r2= 0.998751467

Background Coefficients [y=a+bx+cx^2+dx^3]
 Background a b c d
 Order= 0 7.03542

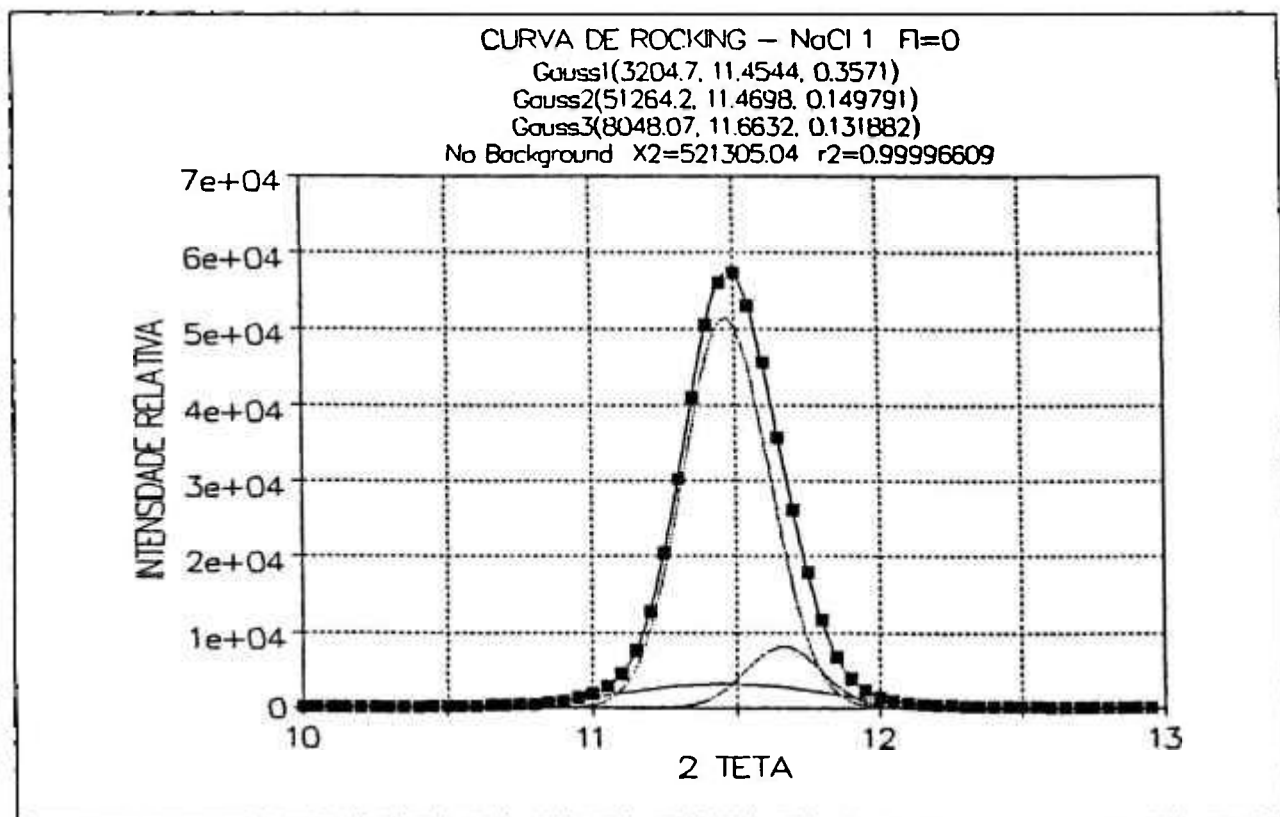
Curve-Fit Coefficients

Peak#	Type	Ampl	Ctr	Wid1	Wid2	Wid3
1	Gaussian	5462.3037	20.346474	0.2769588		

Measured Values

Peak#	Type	PkAmpl	PkCtr	Wid@HM	Area	%Area
1	Gaussian	5462.3037	20.346474	0.6521878	3790.8495	100

Figura 7.9 - Curva de rocking obtida com o cristal natural fluorita (111).



CURVA DE ROCKING - NaCl 1 FI=0 Nov 22, 1995 11:11 AM
 60 Active X-Y Points
 X: 2 TETA Mean: 11.475 SD: 0.8732124598
 Y: INTENSIDADE RELATIVA Mean: 8292.216667 SD: 16141.477345
 File Source: NACL0103.PRN
 Curve-Fit Std Error= 101.102263 r2= 0.999966088

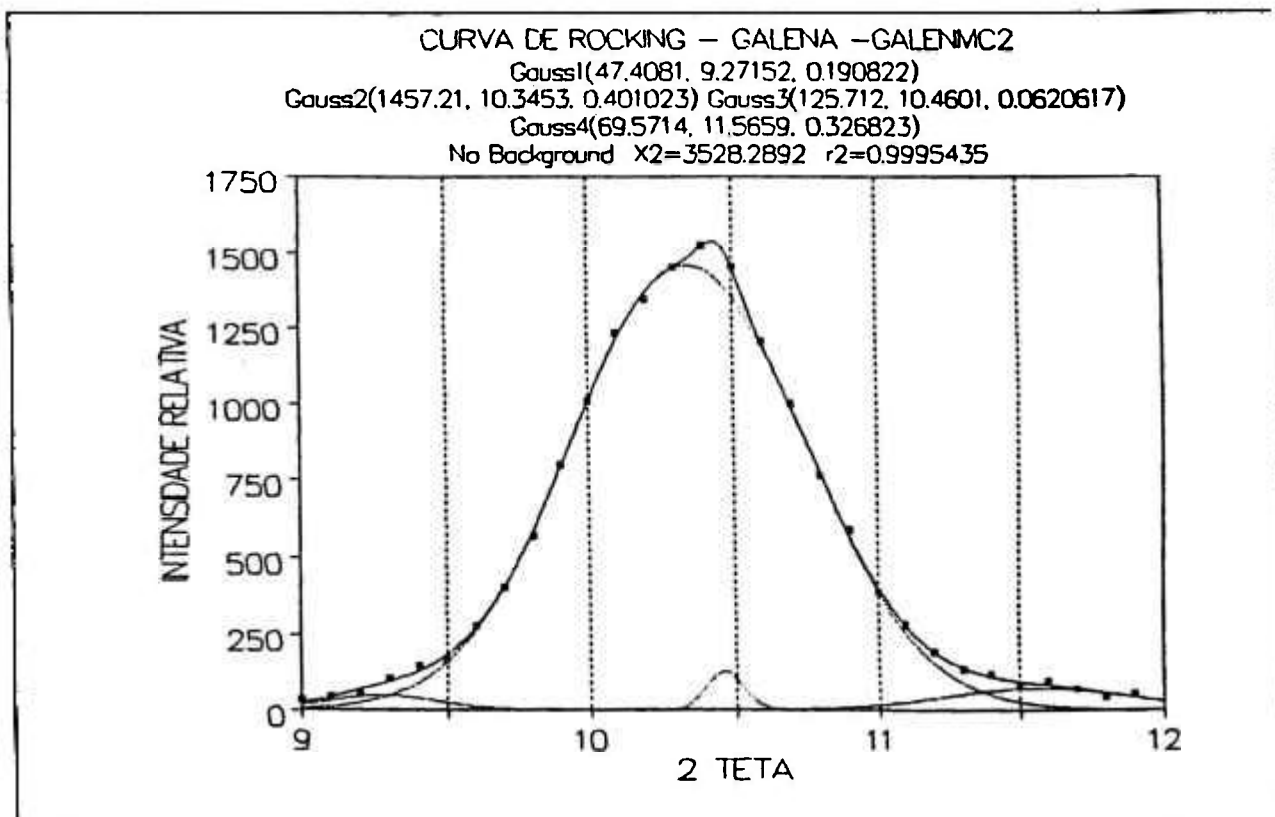
Curve-Fit Coefficients

Peak#	Type	Ampl	Ctr	Wid1	Wid2	Wid3
1	Gaussian	3204.7	11.454443	0.3571005		
2	Gaussian	5.126e+04	11.469827	0.1497908		
3	Gaussian	8048.0665	11.663166	0.1318822		

Measured Values

Peak#	Type	PkAmpl	PkCtr	Wid@HM	Area	%Area
1	Gaussian	3204.7	11.454443	0.8409071	2868.4782	11.577093
2	Gaussian	5.126e+04	11.469827	0.3527298	1.925e+04	77.685106
3	Gaussian	8048.0665	11.663166	0.3105583	2660.5255	10.737802
Total					2.478e+04	100

Figura 7.10 - Curva de rocking obtida com o cristal natural halita (200).



CURVA DE ROCKING - GALENA -GALENMC2

Mar 22, 1996 3:20 PM

30 Active X-Y Points

X: 2 TETA

Mean: 10.45

SD: 0.8803408431

Y: INTENSIDADE RELATIVA Mean: 518.7

SD: 516.25255447

File Source: GALENMC2.PRN

Curve-Fit Std Error= 14.0005739

r2= 0.999543499

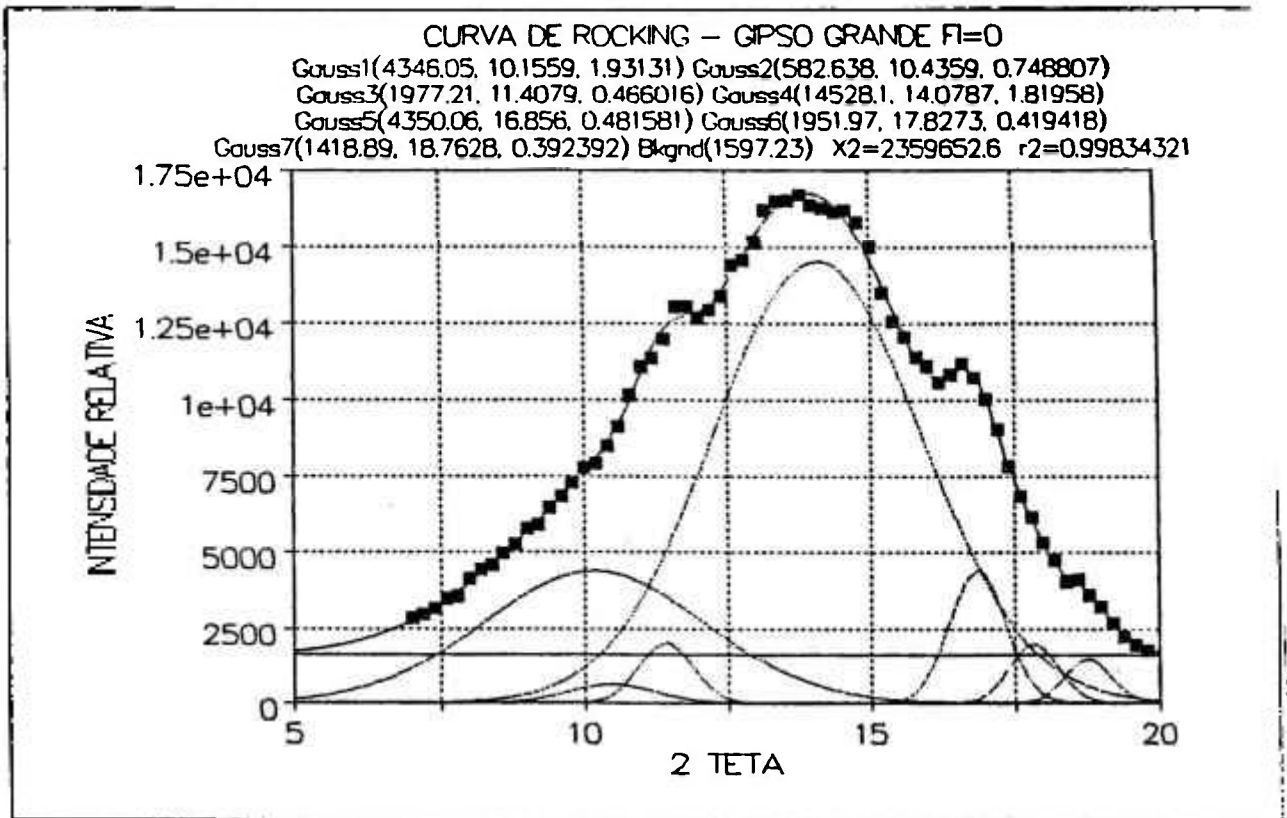
Curve-Fit Coefficients

Peak#	Type	Ampl	Ctr	Wid1	Wid2	Wid3
1	Gaussian	47.408112	9.2715248	0.1908223		
2	Gaussian	1457.2148	10.345347	0.4010232		
3	Gaussian	125.71208	10.460079	0.0620617		
4	Gaussian	69.571389	11.565899	0.3268228		

Measured Values

Peak#	Type	PkAmpl	PkCtr	Wid@HM	Area	%Area
1	Gaussian	47.408112	9.2715248	0.4493517	20.921569	1.3472673
2	Gaussian	1457.2148	10.345347	0.9443366	1464.1554	94.285892
3	Gaussian	125.71208	10.460079	0.1461431	19.556465	1.25936
4	Gaussian	69.571389	11.565899	0.7696078	48.255726	3.1074804
Total					1552.8892	100

Figura 7.11 - Curva de rocking obtida com o cristal natural galena (200).



CURVA DE ROCKING - GIPSO GRANDE FI=0 Nov 22, 1995 10:49 AM
 65 Active X-Y Points
 X: 2 TETA Mean: 13.4 SD: 3.7815340802
 Y: INTENSIDADE RELATIVA Mean: 9165.6615385 SD: 4717.376079
 File Source: GIPSO2.PRN
 Curve-Fit Std Error= 234.255504 r2= 0.998343211

Background Coefficients [y=a+bx+cx^2+dx^3]
 Background a b c d
 Order= 0 1597.2329

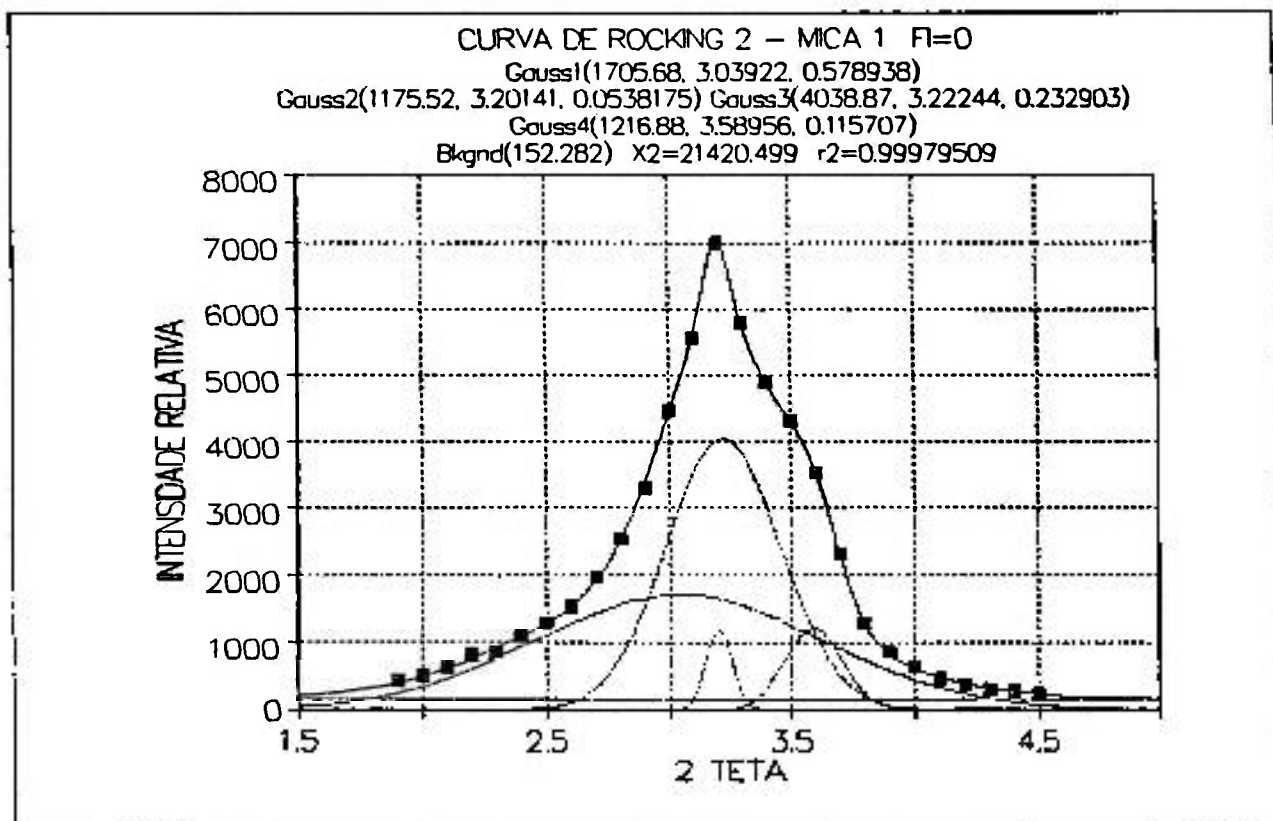
Curve-Fit Coefficients

Peak#	Type	Ampl	Ctr	Wid1	Wid2	Wid3
1	Gaussian	4346.0524	10.155932	1.9313083		
2	Gaussian	582.63802	10.435938	0.7488067		
3	Gaussian	1977.2066	11.407863	0.4660164		
4	Gaussian	1.453e+04	14.078656	1.8195775		
5	Gaussian	4350.0605	16.856008	0.481581		
6	Gaussian	1951.9674	17.827339	0.4194177		
7	Gaussian	1418.8902	18.762769	0.3923924		

Measured Values

Peak#	Type	PkAmpl	PkCtr	Wid@HM	Area	%Area
1	Gaussian	4346.0524	10.155932	4.5478826	1.998e+04	20.31655
2	Gaussian	582.63802	10.435938	1.7633044	1093.5975	1.1129109
3	Gaussian	1977.2066	11.407863	1.0973834	2309.6367	2.350426
4	Gaussian	1.453e+04	14.078656	4.284777	6.62e+04	67.373416
5	Gaussian	4350.0605	16.856008	1.1340362	5251.1545	5.3438924
6	Gaussian	1951.9674	17.827339	0.9876523	2052.1479	2.0883898

Figura 7.12 - Curva de rocking obtida com o cristal natural gipso (020).



CURVA DE ROCKING 2 - MICA 1 FI=0 Nov 22, 1995 11:07 AM
 27 Active X-Y Points
 X: 2 TETA Mean: 3.2 SD: 0.7937253933
 Y: INTENSIDADE RELATIVA Mean: 2109.8518519 SD: 2005.156424
 File Source: MICAS18.PRN
 Curve-Fit Std Error= 39.1156701 r2= 0.999795092

Background Coefficients [$y=a+bx+cx^2+dx^3$]

Background	a	b	c	d
Order= 0	152.28197			

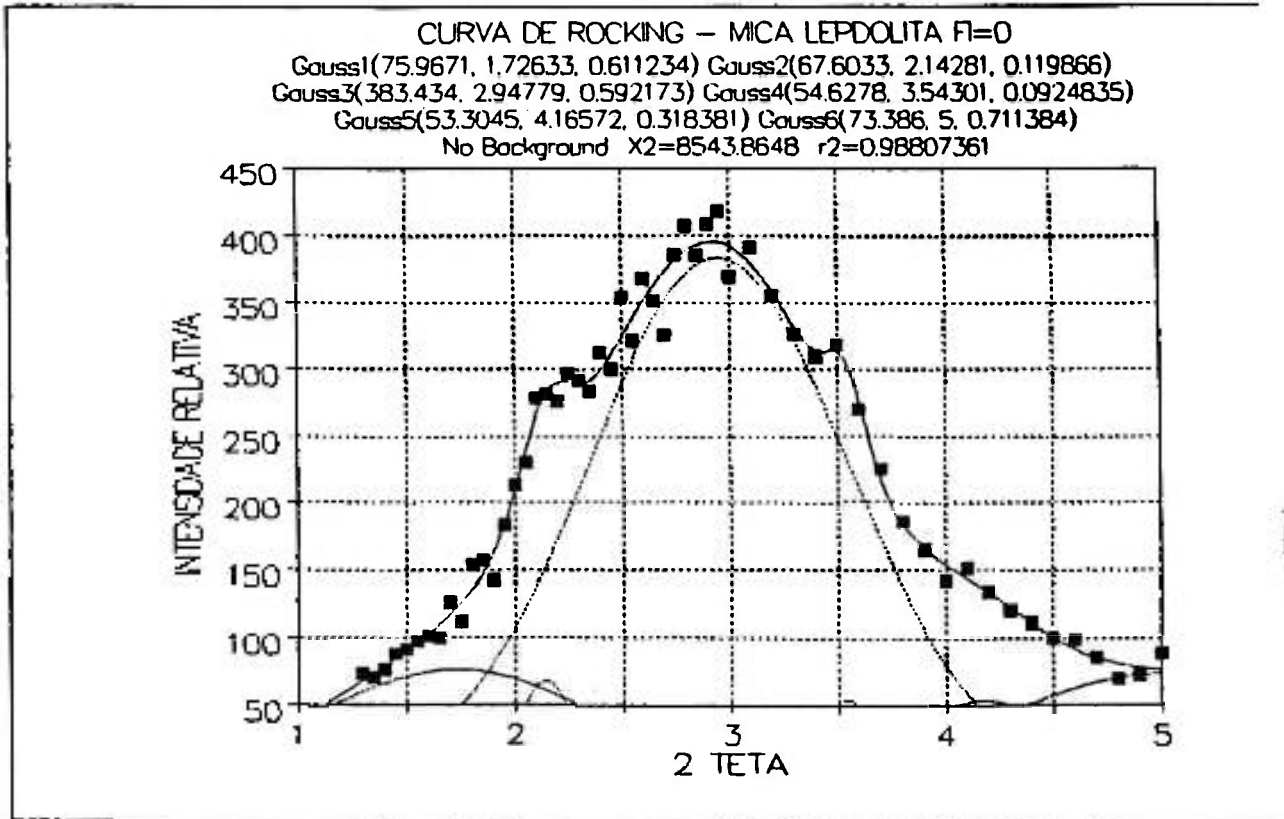
Curve-Fit Coefficients

Peak#	Type	Ampl	Ctr	Wid1	Wid2	Wid3
1	Gaussian	1705.6795	3.0392156	0.5789381		
2	Gaussian	1175.5195	3.2014081	0.0538175		
3	Gaussian	4038.8688	3.2224377	0.2329032		
4	Gaussian	1216.8777	3.5895627	0.1157073		

Measured Values

Peak#	Type	PkAmpl	PkCtr	Wid@HM	Area	%Area
1	Gaussian	1705.6795	3.0392156	1.3632948	2400.0995	45.546883
2	Gaussian	1175.5195	3.2014081	0.1267302	158.57818	3.009351
3	Gaussian	4038.8688	3.2224377	0.548445	2357.8992	44.746045
4	Gaussian	1216.8777	3.5895627	0.2724696	352.93734	6.6977207
Total					5269.5142	100

Figura 7.13 - Curva de rocking obtida com o cristal natural moscovita (0002).



CURVA DE ROCKING - MICA LEPDOLITA FI=0 Nov 22,1995 11:01 AM
 55 Active X-Y Points
 X: 2 TETA Mean: 2.8409090909 SD: 1.0673648283
 Y: INTENSIDADE RELATIVA Mean: 220.58181818 SD: 115.17968103
 File Source: MICA234.PRN
 Curve-Fit Std Error= 15.1958963 r2= 0.988073614

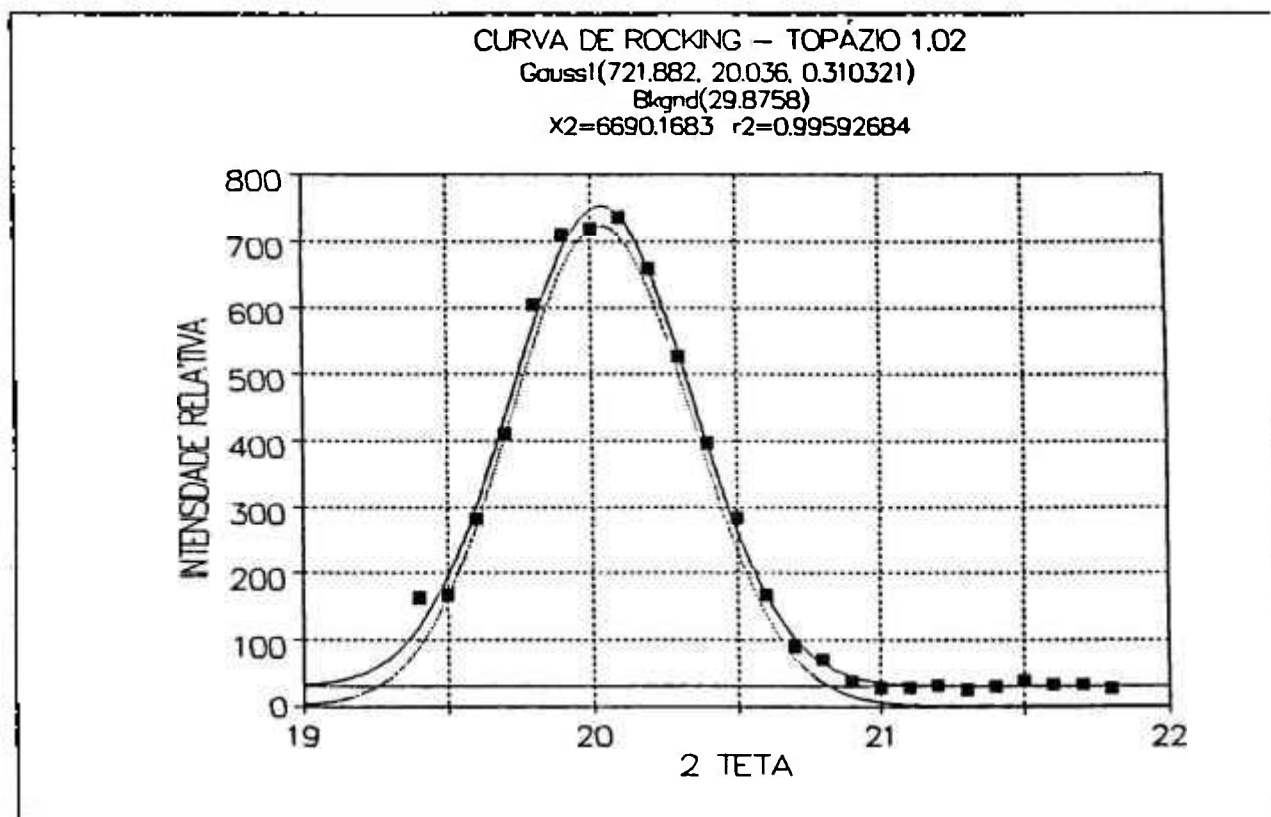
Curve-Fit Coefficients

Peak#	Type	Ampl	Ctr	Wid1	Wid2	Wid3
1	Gaussian	75.967077	1.7263332	0.611234		
2	Gaussian	67.603276	2.1428135	0.1198663		
3	Gaussian	383.43444	2.9477913	0.5921732		
4	Gaussian	54.627799	3.5430135	0.0924835		
5	Gaussian	53.304467	4.1657197	0.3183807		
6	Gaussian	73.38604	4.9999999	0.7113842		

Measured Values

Peak#	Type	PkAmpl	PkCtr	Wid@HM	Area	%Area
1	Gaussian	75.967077	1.7263332	1.4393459	88.138265	11.067545
2	Gaussian	67.603276	2.1428135	0.2822635	20.312105	2.5505964
3	Gaussian	383.43444	2.9477913	1.3944611	567.46902	71.257236
4	Gaussian	54.627799	3.5430135	0.217782	12.663918	1.5902116
5	Gaussian	53.304467	4.1657197	0.7497289	42.353461	5.3183353
6	Gaussian	73.38604	4.9999999	1.6751812	65.430107	8.2160758
Total					796.36688	100

Figura 7.14 - Curva de rocking obtida com o cristal natural lepidolita (0002).



CURVA DE ROCKING – TOPAZIO 1.02

Nov 22, 1995 11:41 AM

25 Active X-Y Points

X: 2 TETA

Mean: 20.6

SD: 0.7359800722

Y: INTENSIDADE RELATIVA

Mean: 251.52

SD: 261.60579759

File Source: TOPAZ12.PRN

Curve-Fit Std Error= 17.8487938

r2= 0.995926844

Background Coefficients [$y=a+bx+cx^2+dx^3$]

Background

Order	a	b	c	d
0	29.875814			

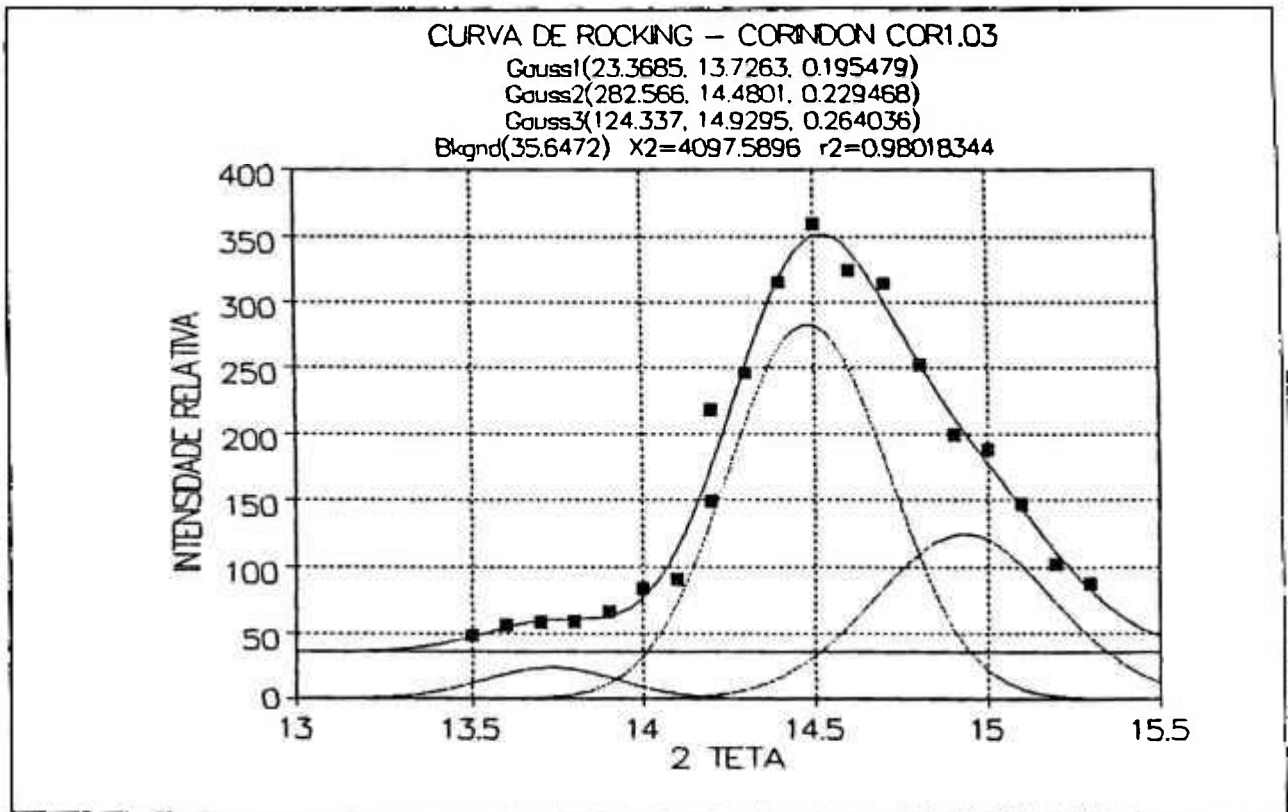
Curve-Fit Coefficients

Peak#	Type	Ampl	Ctr	Wid1	Wid2	Wid3
1	Gaussian	721.88186	20.036016	0.310321		

Measured Values

Peak#	Type	PkAmpl	PkCtr	Wid@HM	Area	%Area
1	Gaussian	721.88186	20.036016	0.7307495	550.17723	100

Figura 7.15 - Curva de rocking obtida com o cristal natural topázio (303).



CURVA DE ROCKING - CORINDON COR1.03

Nov 22, 1995 10:38 AM

20 Active X-Y Points

X: 2 TETA

Mean: 14.39

SD: 0.5495452666

Y: INTENSIDADE RELATIVA

Mean: 168

SD: 104.32136583

File Source: COR103.PRN

Curve-Fit Std Error= 20.2425039

r2= 0.980183437

Background Coefficients [y=a+bx+cx²+dx³]

Background	a	b	c	d
Order= 0	35.647152			

Curve-Fit Coefficients

Peak#	Type	Ampl	Ctr	Wid1	Wid2	Wid3
1	Gaussian	23.368539	13.726316	0.1954789		
2	Gaussian	282.56594	14.480091	0.2294684		
3	Gaussian	124.33668	14.929542	0.2640356		

Measured Values

Peak#	Type	PkAmpl	PkCtr	Wid@HM	Area	%Area
1	Gaussian	23.368539	13.726316	0.4603165	10.036492	4.0434109
2	Gaussian	282.56594	14.480091	0.5403558	162.4991	65.466161
3	Gaussian	124.33668	14.929542	0.6217554	75.682869	30.490428
Total					248.21846	100

Figura 7.16 - Curva de rocking obtida com o cristal natural corindon (0002).

Por meio de processo seletivo e cálculo da eficiência do filtro cristalino com base nos resultados da Tabela 6.16, foram escolhidos para os experimentos, cristais naturais: calcita, fluorita, quartzo e coríndon, por serem os mais comuns e acessíveis, além das qualidades: alta pureza, orientação com forma definida e dimensão adequada.

Na ausência de dados e parâmetros nucleares para os citados cristais foram efetuadas medidas de σ_T , por meio do método de transmissão na região dos nêutrons térmicos, com uso do espectrômetro de cristal - IEN.

A inovação introduzida no experimento com o espectrômetro de cristal - IEN, foi o uso do próprio cristal natural de calcita ($10\bar{1}1$) em substituição ao artificial PG (0002). O monocromador PG (0002) apresentou valor pequeno de β incompatível com as divergências angulares dos colimadores e conseqüente baixa intensidade de nêutrons difratado. A utilização do cristal natural melhorou de modo significativo a intensidade difratada, com o espectrômetro de cristal instalado no reator Argonauta IEN-R1, operando com apenas 170 W de potência.

Os resultados das $\sigma_T(\lambda)$ obtidas para os cristais: calcita ($10\bar{1}1$), coríndon (0001), fluorita (111) e quartzo ($10\bar{1}0$) estão apresentados na Tabela 7.4, calculados através de programa de computador denominado SECHOQUE para as $\sigma_T(\lambda)$, com os respectivos erros experimentais.

Aos pontos experimentais das $\sigma_T(\lambda)$ para os quatro cristais foram ajustadas retas por meio do método de regressão linear e também, obtidos os respectivos parâmetros dos coeficientes angulares. A Tabela 7.5 exhibe os parâmetros calculados para as quatro retas ajustadas.

Tabela 7.4 - Resultados das medidas de seções de choque totais para nêutrons, dos filtros cristalinos naturais selecionados, com uso do espectrômetro de cristal - IEN, e monocromador de calcita ($10\bar{1}1$).

λ (Å)	SEÇÕES DE CHOQUE TOTAIS PARA NÊUTRONS (Barn)			
	Calcita ($10\bar{1}1$)	Coríndon (0001)	Fluorita (111)	Quartzo ($10\bar{1}1$)
0,634	$18,6 \pm 1,8$	$16,7 \pm 1,6$	$9,6 \pm 0,9$	$8,7 \pm 0,8$
0,792	$21,5 \pm 1,2$	$12,7 \pm 0,7$	$8,4 \pm 0,5$	$5,3 \pm 0,5$
0,939	$15,4 \pm 0,7$	$13,2 \pm 0,6$	$8,8 \pm 0,4$	$5,9 \pm 0,3$
1,158	$10,6 \pm 0,4$	$14,0 \pm 0,5$	$9,3 \pm 0,3$	$5,4 \pm 0,2$
1,314	$4,5 \pm 0,2$	$12,6 \pm 0,4$	$6,9 \pm 0,2$	$2,4 \pm 0,1$
1,571	$4,3 \pm 0,1$	$12,4 \pm 0,3$	$5,1 \pm 0,1$	$2,3 \pm 0,1$

Tabela 7.5 - Resultados dos ajustes efetuados pelo método da regressão linear, aplicados aos pontos experimentais das medidas de seções de choque totais para nêutrons, dos filtros cristalinos escolhidos.

Ordem	Monocristal & Plano	Coefficiente Angular(A) (Módulo)	Constante (B)
1º	Calcita ($10\bar{1}1$)	$19,58 \pm 3,36$	$33,39 \pm 2,82$
2º	Quartzo ($10\bar{1}1$)	$6,30 \pm 1,47$	$11,71 \pm 1,14$
3º	Fluorita (111)	$4,16 \pm 1,28$	$12,46 \pm 0,99$
4º	Córidon (0001)	$3,09 \pm 1,78$	$16,91 \pm 1,38$

A Figura 7. 17 exhibe a disposição das quatro retas ajustadas aos pontos experimentais das $\sigma_T(\lambda)$, para os quatro filtros examinados. Os melhores filtros neutrônicos, isto é com maiores inclinações das retas consideradas estão representados pelos coeficientes angulares resultantes dos ajustes efetuados aos pontos experimentais das respectivas $\sigma_T(\lambda)$.

No processo classificatório dos filtros cristalinos naturais escolhidos, levou-se em conta as recomendações mencionadas em (6.8), cujos resultados são mostrados nas Tabelas 7.4 e 7.5, confirmando-se o posicionamento obtido e apresentado na Tabela 6.16.

Observa-se que os valores de δ para o quartzo ($10\bar{1}0$) e calcita ($10\bar{1}1$) são próximos, com maior coeficiente angular em módulo para o último, entretanto o comportamento da $\sigma_T(\lambda)$ do quartzo ($10\bar{1}1$) é mais conveniente em termos de transparência aos nêutrons, com a vantagem de serem encontrados ótimos espécimes acessíveis, orientados, com elevada pureza e fáceis de serem obtidos nas reservas minerais do País.

À aplicação do método teórico associado às medidas experimentais de $\sigma_T(\lambda)$ e demais considerações sobre as propriedades cristalográficas, contribuíram para consolidação do processo de classificação dos filtros neutrônicos, conforme a preferência pela seguinte ordem: quartzo ($10\bar{1}0$), calcita ($10\bar{1}1$); fluorita (111) e coríndon (0001).

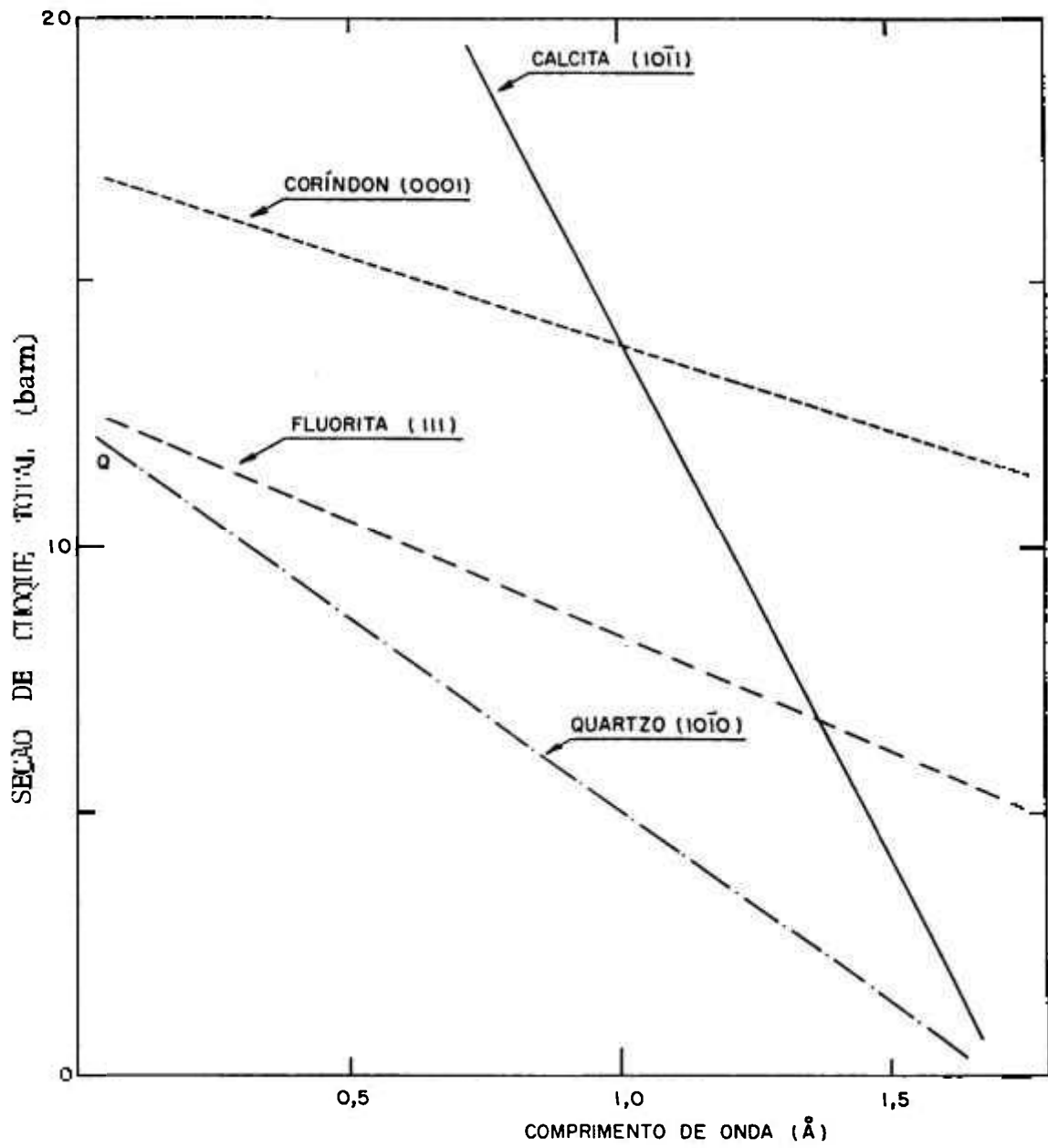


Figura 7.17 - Ajuste dos pontos experimentais medidos das σ_T para os filtros monocristalinos escolhidos.

7.7 CRISTAIS MONOCROMADORES ESPECIAIS

Os cristais artificiais Ge e Si, e também os naturais diamante, fluorita, etc., quando usados em famílias de planos convenientes são considerados especiais para a difração de nêutrons em região de altos λ ($\geq 1,30 \text{ \AA}$), pois os valores dos respectivos F_{hkl} são nulos, sendo teoricamente proibida a contaminação de segunda ordem.

Com uso do espectrômetro de cristal - IPEN efetuou-se medidas de $\sigma_T(\lambda)$ do padrão Au, usando-se cristais monocromadores artificiais Al (111) e Ge (111), cujos resultados comparativos foram colocados em gráfico mostrado na Figura 7.18, onde se observa nítida vantagem operacional, quanto a utilização do cristal especial de Ge (111) com relação ao usual Al (111), ampliando a região operacional de $1,36 \text{ \AA}$ até $1,71 \text{ \AA}$.

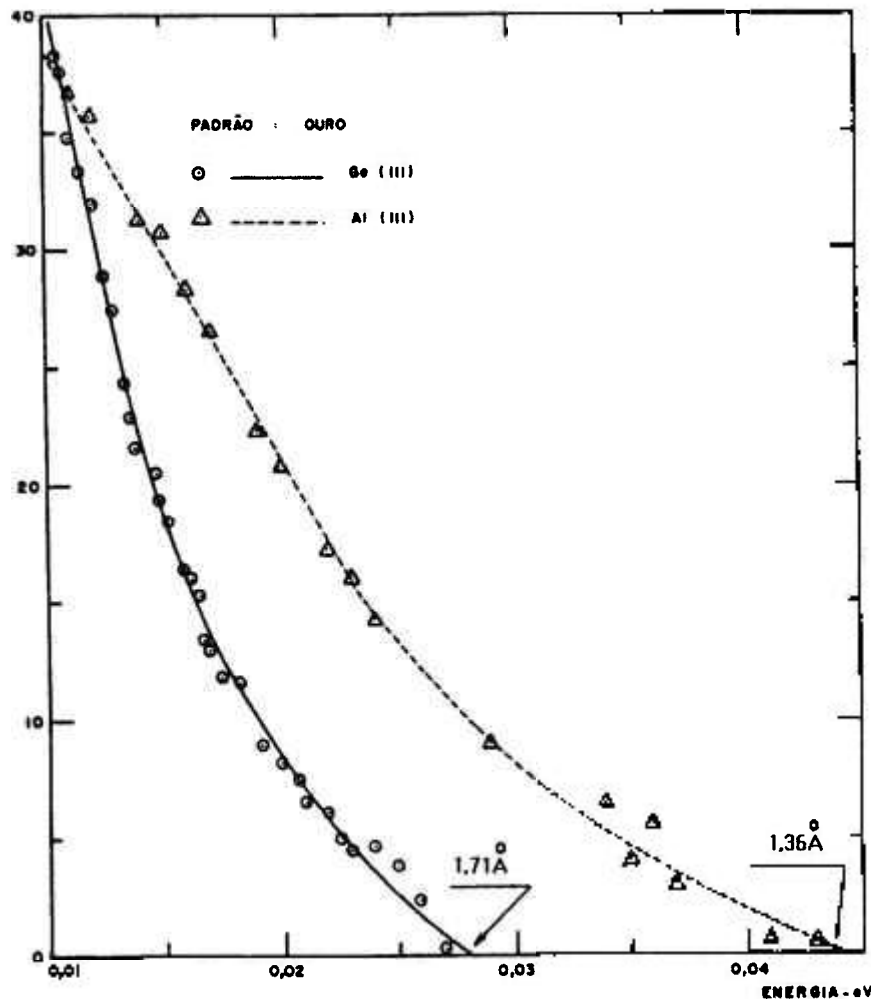


Figura 7.18 - Comparação das regiões operacionais dos cristais Ge (111) e Al (111), sendo observado ganho funcional do Ge (111) com uso do espectrômetro de cristal.

7.8 ACOPLAMENTO CRISTAL ESPECIAL E FILTRO

Na aplicação da técnica de acoplamento entre cristal especial com uso do Ge (111) e filtro monocristalino natural de quartzo (0001) foram efetuadas medidas de $\sigma_T(\lambda)$ do padrão Au, com o espectrômetro de cristal-IPEN até 3Å. As peças de quartzo (0001) foram preparadas na forma de oito blocos cilíndricos regulares, com diâmetro e espessura de 5 cm. Nos experimentos, os blocos com as espessuras previamente calculadas foram introduzidos em série no canal de irradiação #10 do reator IEA-R1, nas medidas de σ_T em função do aumento de λ . Uma vez conhecida a variação da $\sigma_T(\lambda)$ do quartzo^[108], a eficiência do filtro foi considerada função da espessura, conforme (6.10).

O Au foi usado como padrão das medidas, uma vez que o comportamento da $\sigma_T(\lambda)$ na região das energias térmicas é bem conhecida na literatura, por meio da expressão^[52]:

$$\sigma_T(\lambda) = \{54,59\lambda - 0,94 + [(1,7/\lambda) + 7,3]\} \quad (7.6)$$

onde os dois primeiros termos, após a igualdade representam a variação da σ_A em valores de λ elevados, isto é afastado da região onde ocorrem as ressonâncias nucleares e o termo $(1,7/\lambda)$ leva em conta a contribuição da ressonância do nuclídeo ^{198}Au , com o máximo centrado na energia de 4,906 eV. O último termo da expressão (7.6) leva em conta a influência da $\sigma_{\text{Coer.}}$.

O valor de $\sigma_T(\lambda)$ segundo a equação (7.6) foi calculado no intervalo de λ entre 0,5 Å e 3,0 Å representado na Figura 7.20, pela curva teórica identificada pela letra A, na qual estão superpostos os valores experimentais e também, os pontos medidos e corrigidos. A curva B é a previsão teórica da contaminação com os pontos experimentais obtidos sem correções.

O resultado alcançado no experimento demonstra plena concordância entre os valores teórico e experimental, destacando sobretudo, a eficiência da otimização efetuada para as espessuras dos filtros de quartzo (0001) em função de λ . O monocristal de quartzo (0001) atende plenamente às principais propriedades propostas para um bom filtro monocristalino e sua eficiência torna-se melhor, quando usado um espécie puro, perfeito, orientado e de preferência em baixa temperatura, por exemplo refrigerado com Ni_2 líquido. Além disso, o quartzo atua como redutor de raios γ inerentes ao feixe emergente do reator nuclear, em benefício à proteção radiológica do operador^[149].

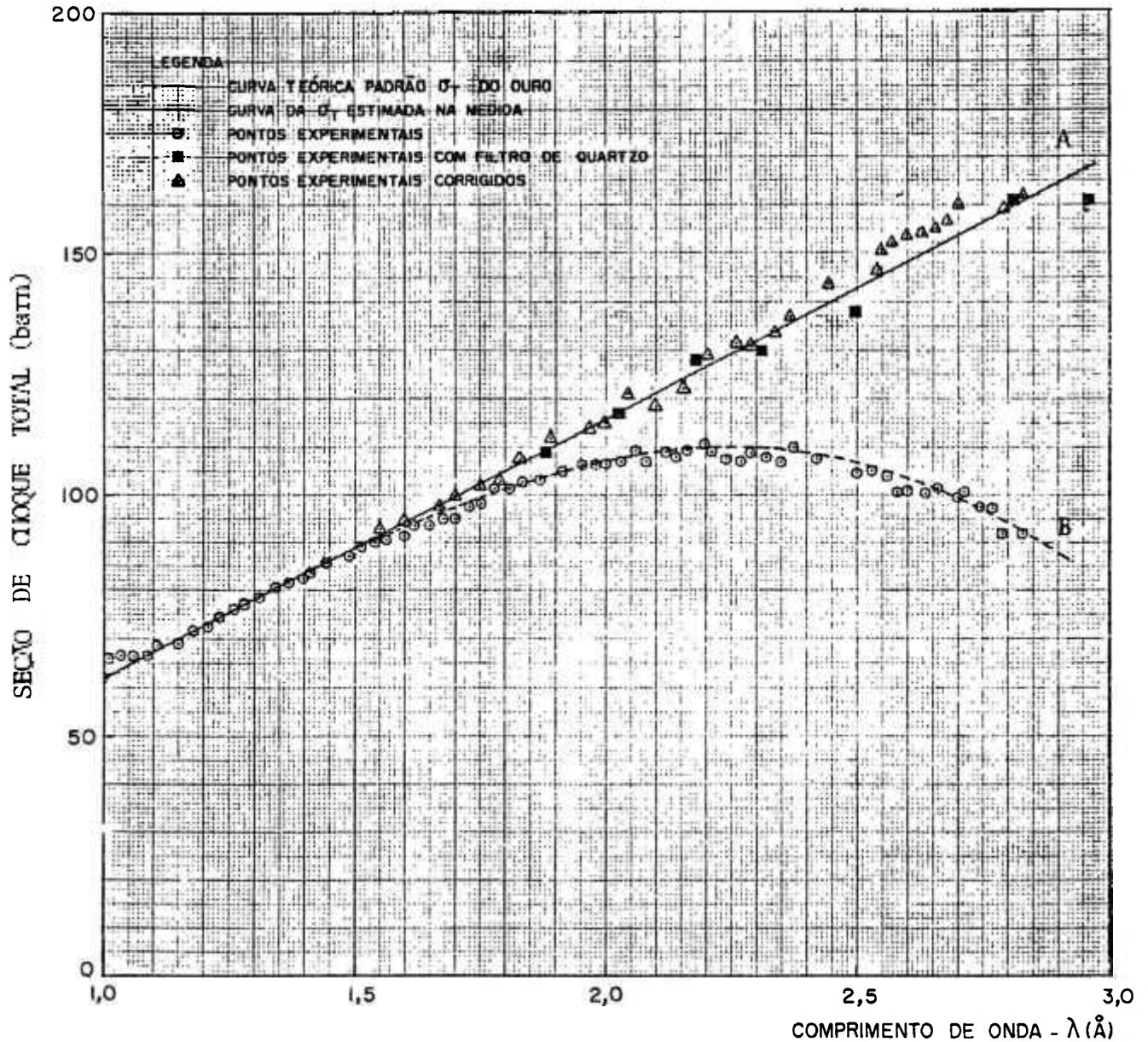


Figura 7.19 - Resultados das medidas de seção de choque total para nêutrons do padrão Au, obtidas sobre a curva teórica (A), com o uso da técnica de acoplamento cristal especial com o filtro neutrônico. Na curva (A) estão colocados também, os pontos corrigidos. A curva (B) considera o efeito das contaminações de ordens superiores, onde são colocados os pontos experimentais obtidos com medidas diretas. O cristal especial usado foi o Ge (111) e o filtro neutrônico usado foi o quartzo (0001).

7.9 CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS DOS CRISTAIS NATURAIS

Ao cristal artificial pode ser adicionado impureza em quantidade definida a fim de obtenção de maiores larguras de mosaico e intensidades difratadas, enquanto que os espécimes naturais têm a vantagem de possuírem elementos típicos de impurezas, permitindo assim uma escolha conveniente da quantidade de elemento desejado, de acordo com as características próprias das jazidas. É importante o conhecimento das características químicas dos cristais naturais relacionados com suas reservas localizadas, para a escolha conveniente do monocromador adequado a uma dada proposta de experimento.

Os cristais naturais apresentam trocas comuns de íons e elementos típicos, os quais foram detectados nas amostras representativas deste estudo, principalmente com auxílio da técnica AN e método k_0 , além da utilização de outros tipos de exames: química convencional, microsonda eletrônica, fluorescência e difração de raios-X, cujos resultados obtidos nos laboratórios de irradiação e analíticos do CDTN estão detalhados a seguir.

Embora o diamante seja considerado de elevada pureza, apresentando excepcional estrutura unida de átomos de C e ligações fortes, não é absolutamente um sólido compacto, pois apresenta ocupado apenas 34% de seu volume na cela unitária. Com a finalidade de identificar alguns traços de impurezas foram irradiados no reator IPR-R1, um total de 25 amostras de diamante, todas provenientes de Minas Gerais e examinadas pela técnica convencional AN, com interesse apenas na identificação qualitativa dos traços, sendo detectadas as presenças dos seguintes elementos: Br; Ce; Cr; Co; Eu; Fe; K; La; Mn; Sc; Th; Yb; W^[150].

Uma dúzia das principais amostras de calcita de diversas procedências foram examinadas pelos métodos AN complementadas pelo método k_0 , fluorescência e difração de raios-X. As amostras de calcita examinadas se apresentaram, desde o tipo quase perfeito incolor-transparente, até as formas opacas com variadas colorações e foram provenientes dos estados: Minas Gerais, Rio de Janeiro, São Paulo, Bahia e Ceará (Itataia). Observou-se que o íon Ca^{2+} é freqüentemente substituído por Mn^{2+} em quantidade apreciável entre 150-2400 ppm, na forma do composto MnO , com possibilidade da extensão da série parcial até a rodocrosita, smithosinita ou siderita. O Mg em sua forma de MgO pode substituir o Ca em pequenas quantidades ($\leq 2\%$) e entre 2 a 16% sob a forma de MgCO_3 .

Na calcita, os compostos SrO e FeO ou Fe₂O₃ podem ocorrer em quantidades razoáveis, respectivamente, nas faixas de 0,05-0,61% e de 0,02-0,25%. Nas análises efetuadas, foram marcantes as presenças dos elementos: Al (100-180 ppm), Na (100-160 ppm) e Sr (500-6100 ppm) e observados traços de Sc até 3,2 ppm, além de indícios de K.

Em particular nas amostras de calcita provenientes de Itataia (Ceará) foi encontrado U, da ordem de 20 ppm e traços de elementos das terras-raras (La, Ce e Eu). Os exames de cristalinidade efetuados para três amostras de calcita representativas de alta pureza [incolor-transparente], mais comum e de pureza média [opaca, semi-transparente e coloração gelo] e com muita impureza [opaca, coloração branca a amarela escura], considerando o quartzo hialino como padrão referencial contendo 100% de cristalinidade, resultaram valores compreendidos na faixa entre 85-87%.

Em três amostras representativas de berilo, procedentes da Província Pegmatítica Oriental, em Minas Gerais, todos com coloração verde, sendo duas com verde-forte e translúcidos e outra com verde-suave e opaco, foram submetidas às técnicas de AN, k_0 e raios-X, confirmando as presenças de Na, Rb e Cs no intervalo entre 0,5 a 5%, os quais são capazes de reduzir o percentual de BeO. Nas amostras translúcidas examinadas foram observados canais verticais e intersticiais, os quais são capazes de acumular inclusões líquidas de H₂O, ou gasosas contendo CO₂ e outros materiais.

A variedade especularita da hematita usada nos experimentos é considerada substância pura nas temperaturas ordinárias, entretanto os exames de três amostras procedentes da Formação Cauê (Grupo Itabira) de Minas Gerais, com utilização da técnica de AN permitiram detecção de traços de Mn e Ti, este último, como indicativo da presença de solução sólida remanescentes do tipo ilmenita (FeTiO₃), provavelmente ocorrida em condição de alta temperatura.

Quatro amostras de magnetita, todas procedentes de Minas Gerais (Formação Gandarela, Grupo Nova Lima, Formação Cauê e Pegmatito Galiléia) foram examinadas com a técnica de AN, k_0 e de raios-X, permitindo consolidar os resultados constantes da Tabela 7.6.

Tabela 7.6 - Resultados das análises efetuadas com amostras de magnetita em ppm.

ELEMENTOS	TÉCNICAS DE AN E k_0 (Gandarela e Nova Lima)	DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X	
		(Galiléia)	(Cauê)
Al	500 - 2400	600	90
Ca	-----	200	600
Co	0,78	-----	-----
Cr	170	120	160
La	1,90	-----	-----
Mn	220 - 400	190	300
Na	90 - 120	-----	-----
Si	-----	1400	1900
Sc	1,6 - 14	-----	-----
Ti	4100	200	7800
U	15	-----	-----
V	50 - 3000	-----	-----
W	2,9 - 5,8	-----	-----

Com base na fórmula iônica da magnetita $Fe^{3+}(Fe^{2+}, Fe^{3+})_2O_4$, a presença de Mn^{2+} substitui o Fe^{2+} , enquanto que os íons de Al, Cr, Mn^{3+} e Ti^{4+} substituem o Fe^{3+} , com possibilidade dos componentes do grupo principal incorporarem presenças extensivas de soluções sólidas, entre os vários membros da cadeia, desde a magnetita até a magnésioferrita $[Fe^{3+}(Mg^{2+}, Fe^{3+})]_2O_4$, a jacobsita $[Fe^{3+}(Mn^{2+}, Fe^{3+})]_2O_4$ ou ainda ulvoespínélio $[Fe^{2+}(Fe^{2+}, Ti^{4+})]_2O_4$. Nas amostras de magnetita é comum a existência de traços de ilmenita ou hematita e que foram comprovados com os resultados das análises por difração de raios-X.

O quartzo é considerado um composto químico simples de elevada pureza, com demonstração da manutenção de propriedades físico-químicas constantes, entretanto, mesmos nos cristais mais perfeitos e com várias origens, ocorrem traços dos elementos: Al; Ba; Cr; Cu; Fe; K; Mn; Na; Pb; Ti; U; V; e W.

Com a finalidade de efetuar confirmação experimental, foi escolhida amostra representativa da variedade de quartzo-ametista, procedente de Araçuaí, de Minas Gerais, examinada com a técnica do k_0 , resultando as seguintes impurezas: Al (1300 ± 30 ppm); Cr (410 ± 10 ppm); Mn (28 ± 1 ppm); Na (250 ± 10 ppm); V ($5,8 \pm 0,1$ ppm); W (30 ± 1 ppm). Com uso de difração de raios-X, os compostos encontrados em três outras amostras de ametista procedentes de Minas Gerais (São José da Safira e Buenópolis) foram: Fe_2O_3 ($\approx 0,94-1,20\%$); Al_2O_3 ($\approx 0,4-0,62\%$); CaO ($\approx 0,07-0,10\%$); K_2O ($\approx 0,07-0,34\%$); MgO ($\approx 0 - 0,53\%$); TiO_2 ($\approx 0,02-0,04\%$).

O quartzo admite ainda inclusões sólidas como rutilio, turmalina, hematita, ilmenita e mica, e também fluidas e gasosas, isto é porções de paleofluidos aprisionados nas formações minerais e rochas, entre os quais a H_2O e o CO_2 , mas também podem ocorrer várias outras espécies orgânicas e inorgânicas detectadas, como por exemplo: Ca^{2+} , Fe^{2+} , Mg^{2+} e Na^+ , que podem ocupar até 15% do volume, com comprimento entre 3 a 40 μm ^[151-152].

A halita, a exemplo da silvita apresenta alta pureza, mas contendo traços que resultam tonalidades diferentes da incolor e transparência característica. No caso da halita podem ocorrer as presenças de sulfatos e cloretos de Ca e Mg, enquanto a silvita pode conter também a solução sólida de NaCl.

Vários elementos ocorrem normalmente associados às piritas, entre os quais: Ag; As; Au; Co; Cu; Mn; Ni; P; Sb; Zn. Os exames de AN para três amostras de pirita procedentes de Ouro Preto, mostraram presenças marcantes das impurezas Cu, Co, Ni e Mn. O Ni ocorre em quantidades consideráveis, inclusive com possibilidade de formação da série completa de solução sólida, da pirita até a bravoíta $(\text{Ni,Fe})\text{S}_2$. A quantidade mínima de Pt pode ocorrer nas denominadas piritas niquelíferas.

A pirita pode ser encontrada em rico concentrado contendo até 320 ppm de Au, às vezes como principal impureza e uma menor quantidade como liga metálica ($\text{Au}_{0,5} + \text{Ag}_{0,5}$), parcialmente ligada ao composto principal. Em particular, a natureza do reticulado ocupado pelo Au na pirita foi discutido por Wagner e outros ^[153]. É importante destacar, que a pirita como a maior parte dos sulfetos é instável na zona supergênica, onde com a presença de H_2O resulta em decomposição, nas formas de sulfato ferroso e ácido sulfúrico.

No CDTN foram efetuados estudos mineralógico-petrográficos com frações granulométricas de amostras de cristais de fluorita, procedentes do Paraná (Mineradoras Del Rey e Nossa Senhora do Carmo), que permitiu resumir a Tabela 7.7, da qual resultaram basicamente as seguintes conclusões.

Tabela 7.7 - Limites de variações das análises mineralógico-petrográfica quantitativa, de frações granulométricas (100 - 400 Mesh) de amostras de fluorita.

COMPOSIÇÃO	VARIAÇÃO (%)
FLUORITA (CaF ₂)	92,7 - 97,9
LIMONITA (Fe ₂ O ₃ . n H ₂ O)/GOETHITA (α FeO.OH)	0,04 - 3,82
QUARTZO (SiO ₂)	0,07 - 2,61
BARITA (BaSO ₄)	0,14 - 2,73
CARBONATO [Ca(Mg,Fe,Mn) (CO ₃) ₂ / (Dolomita ou Calcita) CaCO ₃]	0,35 - 1,06
OUTROS	0,85 - 2,86
TERRAS RARAS:	
La ₂ O ₃	0,020 - 0,230
Ce ₂ O ₃	0,001 - 0,073
Pr ₆ O ₁₁	0,001 - 0,010
Nd ₂ O ₃	0,002 - 0,033
Outras Terras Raras	< 0,002

a) O teor de CaF_2 nas amostras variaram entre 92,7-97,9 %, dependendo das respectivas origens;

(b) Como principais contaminantes ocorrem o quartzo cristalino, barita e limonita/goethita nas formas inclusões e impregnações, estas provenientes em sua maior parte de alteração da bastinaesita;

(c) Outros contaminantes com teores consideráveis são: florencita e a estrocianita encontrados normalmente como finas inclusões;

(d) Os dados obtidos por espectrometria de energia com ^{241}Am , permitiram determinar teores significativos de compostos de terras raras, contendo Ce, Pr, La e Nd. Note-se que a presença dos átomos de Y e Ce podem substituir diretamente o Ca na fluorita.

A amostra representativa de fluorita procedente de Minas Gerais foi examinada com aplicação do método k_0 , sendo detectados os seguintes componentes: Ba (50000 ± 500 ppm); Al (240 ± 5 ppm); Na (220 ± 5 ppm); Mn (20 ± 1 ppm); W ($11 \pm 0,2$ ppm).

Os exames de três amostras de galena procedentes de Minas Gerais (Faixas de Vazante e Paracatú) e do Paraná (Vale da Ribeira) foram examinadas com a técnica do k_0 e também por difração e fluorescência de raios-X, resultando as impurezas: Ag (170 ± 4 ppm); Al (120 ± 2 ppm); Cu (100 ± 2 ppm); Mn ($4,2 \pm 0,1$ ppm); Na (140 ± 2 ppm); Si (120 ± 2 ppm); Sb (130 ± 2 ppm); e V ($0,6 \pm 0,01$ ppm). As presenças de Ag, Cu e Sb, ocorrem respectivamente, nas formas de argentita (Ag_2S) e tetraedrita ($\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$). O Se é capaz de substituir o S, inclusive permitindo formação de série completa do tipo PbS - PbSe. Existe a possibilidade de ocorrer traço de anglesita (PbSO_4) e também indícios de Bi, Cd e Zn. Observa-se que o Cd é absorvedor de nêutrons térmicos.

O gipso quando transparente e incolor é considerado de alta pureza e uma possível variação na sua coloração com presença de vários matizes são explicadas pelos traços responsáveis. As inclusões das moléculas de H_2O na estrutura cristalina do gipso é um problema sério para a difração de nêutrons, pois resulta no espalhamento parasita pelo cristal e alta radiação de fundo no experimento.

No grupo da mica, os cristais moscovita e lepidolita podem permitir substituições iônicas limitadas entre os diferentes componentes, os quais apresentam complexas formulações químicas. Os elementos Cs, Na, Rb e Sc podem substituir o K, conforme detecções efetuadas por AN em amostras de moscovita e lepidolita, procedentes da região nordeste do estado de Minas Gerais. O átomo de Al é freqüentemente substituído pelos elementos: Cr; Fe; Li; Mg; Mn; Ti; U. O íon de F⁻ pode ser trocado pela hidroxila (OH)⁻.

Na moscovita o K é o principal componente do grupo, daí o nome de mica-potássica, que por sua vez carrega pequenas quantidades de Ca; F; Fe; Li; Mg; Mn; Na; Ti. Nas placas cristalina de moscovita convenientemente tratadas com processo químico é possível observar através de microscópio traços de produtos de fissão nuclear resultantes da presença do material fértil U no minério.

A lepidolita, também chamada mica de lítio é considerada fonte desse elemento. O nuclídeo ⁶Li pode induzir reação nuclear do tipo (n,α) quando atingido por nêutrons térmicos, com liberação de ³H e energia de 4,78 MeV. As liberações de ³H e de partículas α podem induzirem sérios danos na estrutura cristalina.

Um total de doze amostras de topázio com diversas procedências, principalmente de Minas Gerais (Província Pegmatita Oriental e Ouro Preto) e dos estados de Goiás e Rondônia, foram estudadas através das técnicas de AN, k₀ e raios-X, destacando-se as presenças dos seguintes elementos: Cr (≤ 350 ± 4 ppm); Co (≤ 210 ± 17 ppb); Fe (≤ 350 ± 5 ppm); Mn (≤ 9 ± 0,1 ppm); Na (≤ 160 ± 5); Sc (145 ± 5 ppb). No topázio, foram ainda detectados traços dos elementos Al, Ca, Ce e Eu. Uma característica comum do topázio é a substituição da hidroxila (OH)⁻ por F⁻.

A amostra principal do coríndon procedente de reserva localizada em Goiás, foi examinada através do método k₀, destacando-se as presenças dos seguintes elementos: Cr (56 ± 1 ppm); Mn (26 ± 0,5 ppm); Na (2600 ± 50 ppm); W (8 ± 0,2 ppm). Em outra amostra de coríndon procedente da Bahia, com aplicação da técnica qualitativa de AN foram encontrados traços de Cr, Fe e Ti. A variedade safira do coríndon possui aplicação, especialmente como filtro neutrônico.

Na scheelita, geralmente ocorre a substituição do W por Mb em quantidades até $\leq 0,01\%$, mas com possibilidade de completar uma série completa até a powelita (CaMoO_4). O Na sempre está presente como impureza na scheelita até $\leq 0,01\%$ e em quantidades menores aparecem o Al, Si e Sr. Eventualmente, ocorrem traços de Cr, Cu, Mg e Mn em quantidades $\leq 0,001\%$. O cristal de scheelita, geralmente contém impurezas com baixos valores de σ_A , apresenta possibilidade de aproveitamento como monocromador de nêutrons^[154].

O periclásio é um óxido simples do tipo OX originado de contatos metamórficos, rico na presença de Mg, resultante da reação química $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2 \rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{MgO} + \text{CO}_2$. A forma MgO é obtida com excepcional pureza, mas geralmente com cristais de dimensões limitadas. O periclásio, quando usado com tamanho apropriado apresenta razoável desempenho em difração de nêutrons, como monocromador, analisador ou filtro de nêutrons.

O total de vinte amostras de cristais de espodumênio, em suas principais variedades kunzita (lilás) e hiddenita (verde-claro) foram examinadas por AN, em sua maioria procedentes da Província Pegmatítica Oriental de Minas Gerais e duas outras obtidas no Espírito Santo e da ilha de Madagascar (África).

Nos exames efetuados com espodumênio foi destacada a presença significativa e dominante da impureza Mn, em quantidades variáveis entre 0,01 e 0,13%, independentemente das variedades kunzita ou hiddenita analisadas e também foram detectados traços de Cr, Fe, Na e Sc^[155]. O espodumênio possui em sua composição átomos de Li, o qual pode sofrer reação nuclear com nêutrons térmicos.

Na barita, o Sr normalmente substitui o Ba, podendo ocorrer uma série completa até a celestita (SrSO_4) e eventualmente uma pequena quantidade de Pb, por sua vez pode substituir o Ba. A utilização da barita com técnicas de difração de nêutrons é ainda indefinida.

A turmalina é um silicato de alumínio complexo em sua composição e com presença de várias impurezas características. A presença de boro como componente da turmalina resulta em absorção de nêutrons térmicos, em prejuízo de sua refletividade neutrônica.

O rutilio é encontrado com mínima quantidade de impureza. O dipsídio apresenta-se, normalmente como gema e não é um absorvedor de nêutrons. A possibilidade de uso da sodalita como monocromador de nêutrons deve-se a simplicidade de sua estrutura cristalina e também, de ser material de baixo poder de absorção de nêutrons. O grupo de cristais componentes da granada é extremamente complexo.

8. CONCLUSÕES GERAIS

O principal objetivo do trabalho foi alcançado com a seleção e classificação final de 16 cristais naturais do grupo principal para utilizações como monocromadores e analisadores, em instrumentos que operam com a técnica seletiva por difração e espectrometria de nêutrons. O processo de seleção foi comprovado usando um conjunto de critérios, metodologias, modelagens, regras de compromissos e técnicas apropriadas de medidas.

As fórmulas usuais para avaliação da refletividade neutrônica do cristal mosaico foram testadas inicialmente com cristais artificiais-padrões, e depois aplicadas aos naturais. Com usos das fórmulas usuais foi demonstrado que os resultados obtidos não convergiram para uma classificação comum dos cristais, tornando-se necessária a introdução de uma fórmula mais completa, especialmente para atender aos cristais naturais, considerados quimicamente mais complexos e absorvedores de nêutrons.

A nova fórmula do Fator de Mérito (F_M) cristalino, implementada mostrou-se eficiente na avaliação da potência de refletividade do cristal, e seu desempenho foi verificado, inicialmente com usos dos cristais convencionais-naturais (padrões), e a seguir aplicadas aos naturais. As melhorias introduzidas com aplicação da nova expressão foram evidentes, oriundas principalmente do fator de correção nuclear introduzido. A fórmula F_M tem a vantagem de permitir a seleção indistinta de cristais naturais ou artificiais, assim como participa da comparação da qualidade cristalográfica dos espécimes ou variedades do mesmo tipo cristalino.

A viabilidade para utilizações dos cristais naturais foi demonstrada em definitivo, com a efetivação de experimentos comprobatórios para os desempenhos de 14 cristais mosaicos naturais e respectivas famílias principais, através de medidas de curvas de rocking e de $\sigma(\lambda)$, com os mesmos instrumentos que operam com o princípio da difração de nêutrons, ou sejam dois espectrômetros de cristal (IPEN e IEN) e o difratômetro de nêutrons - IPEN, com precisão de medida de largura angular de $\pm 2 \times 10^{-4}$ rd.

O trabalho foi realizado de maneira abrangente envolvendo os principais cristais naturais, considerado precursor na área, uma vez que apenas são conhecidas algumas aplicações isoladas sobre o assunto, abordadas de maneira geral, com ausência da maioria dos dados e parâmetros na literatura especializada, para os cálculos das potências das refletividades neutrônicas dos cristais estudados.

A dificuldade da ausência de dados para os cristais naturais foi superada, após levantamento bibliográfico e execuções dos cálculos dos principais parâmetros, usados nos cálculos das refletividades, o que permitiu a montagem de um arquivo completo, contendo informações sobre os parâmetros cristalográficos, físico-químicos e atômico-nucleares, envolvendo 61 opções para usos dos cristais naturais e artificiais e de suas principais famílias de planos de difração.

Os cristais naturais selecionados e suas principais famílias de planos de difração de nêutrons, servem para substituírem ou complementarem as atuações dos convencionais-artificiais, principalmente na ampliação dos intervalos operacionais dos espectrômetro e difratômetro de nêutrons. A limitação das medidas angulares nos instrumentos de difração, com usos dos cristais artificiais convencionais usuais é imposta pelo valor limite $d_{hkl} \leq 3,4 \text{ \AA}$, enquanto que com a introdução dos cristais naturais é alcançado até 10 \AA , propiciando maior cobertura dos intervalos operacionais dos espectrômetros e difratômetros de nêutrons.

Ao contrário do que ocorre em dopar os cristais artificiais, os espécimes naturais apresentam impurezas inerentes em quantidades características, dependendo das suas origens regionais nas reservas mineralógicas. É possível proceder uma escolha conveniente, a fim de adequação às condições geométricas do arranjo experimental, de modo a permitir compatibilização entre os valores da largura de mosaico cristalina e as divergências angulares dos colimadores, com a finalidade de otimização da intensidade difratada de nêutrons e a resolução instrumental.

Os resultados apresentados nos exames analíticos das amostras representativas dos espécimes naturais, principalmente efetuadas com o método de ativação de nêutrons e k sub-zero contribuíram, não somente para o reconhecimento das principais impurezas predominantes, nas avaliações dos desempenhos dos monocromadores e analisadores, mas também como informações adicionais para identificações dos cristais, segundo as reservas minerais localizadas.

Com a utilização do espectrômetro de cristal - IPEN foi desenvolvido um método prático para análise da curva de rocking do cristal, na determinação prática da largura de mosaico característica da amostra cristalina, a fim de permitir o ajuste de seu valor com relação às divergências angulares dos colimadores usados no experimento.

Uma metodologia mais abrangente foi introduzida no cálculo da refletividade integrada $\mathfrak{R}^{\theta}(\lambda)$, para as cinco primeiras ordens do cristal mosaico e família de planos escolhida para difração de nêutrons, calculada através do código REFLEXO, o qual incorporou o arquivo de dados implementado. Na formulação básica do cálculo $\mathfrak{R}^{\theta}(\lambda)$ da refletividade integrada foram adicionadas as seguintes melhorias: reposicionamento do fator de Debye (e^{-M}); considerada a dependência da intensidade do feixe monocromático sobre η e simetria usada no arranjo de colimação; o μ passou a ser função de λ ; o valor F_{hkl} ficou dependente, também da interação magnética do nêutron. O código REFLEXO mostrou comportamento satisfatório com cristal convencional aferido de Al (111) e permitiu o cálculo para o natural de calcita ($10\bar{1}1$).

O cristal de calcita foi considerado o monocromador natural principal disponível e versátil, com ótima potência de refletividade para nêutrons. A calcita possui vantagem da disponibilidade de 300 formas semelhantes, encontradas na natureza em volumes adequados, permitindo a escolha de cristal desde quase perfeito, incolor e transparente, até as formas coloridas e opacas, com larguras de mosaicos variáveis, desde dezena até centena de minuto de arco, para ajustes às condições geométricas dos experimentos.

A calcita ($10\bar{1}1$) é preferencialmente indicada aos experimentos com nêutrons térmicos e com reatores nucleares de baixa potência, demonstrado através do bom desempenho verificado no espectrômetro de cristal - IEN, instalado junto ao reator Argonauta. Os resultados obtidos com doze amostras de calcita de diversas procedências, forneceram informações importantes para o estudo sobre o mosaico cristalino.

O berilo ($10\bar{1}0$) possui característica semelhante a calcita e junto com a hematita (0002), completam o grupo de cristais naturais monocromadores e analisadores acessíveis e de primeira linha.

O berilo é encontrado na natureza mais facilmente em suas variedades comuns, com amplo intervalo de largura de mosaico, desde a forma quase perfeita, transparente e colorida até a translúcida ou opaca, permitindo escolha adequada do cristal ideal ao experimento com nêutrons subtérmicos.

A hematita na variedade especial para a difração de nêutrons, especularita é relativamente mais rara na natureza, caracterizada por estreita largura de mosaico de dezenas de minuto de arco, para usos com nêutrons subtérmicos e ótimas intensidade e resolução.

A magnetita apresenta boa intensidade de difração para nêutrons nos planos (111) e (220), caracterizados pelas excelentes propriedades de interações nuclear e magnética, as quais contribuem para aumento do fator de estrutura total, servindo para experimentos com magnetismo e nêutrons polarizados, com boa resolução. Os cristais são encontrados na faixa de larguras de mosaico da ordem dezenas de minuto de arco.

Os cristais das ferritas naturais constituem campo aberto para investigações com experimentos de magnetismo e podem complementar a atuação da magnetita. As ferritas cristalizam com estruturas do tipo espinélio invertida, tal como a magnetita e têm difrações de Bragg, para as quais a intensidade magnética é considerada mais forte que a proveniente da interação nuclear. As diversas espécies de ferritas podem ser escolhidas com momentos magnéticos colineares, magnetização finita e com pequena anisotropia, permitindo inclusive, manipulação rápida ou pulsada na direção da magnetização^[64].

O quartzo ($10\bar{1}0$) e ($10\bar{1}1$) na forma de cristal quase perfeito apresenta refletividade neutrônica apenas regular, resultante da estreita largura de mosaico cristalino, da ordem de dezenas de minuto de arco, indicado para operar com nêutrons térmicos, porém existe a possibilidade de utilizações de outras famílias de planos como ($11\bar{2}0$), recomendados para atuarem na região dos nêutrons epitérmicos ou ressonantes.

Os cristais de halita e silvita apresentam propriedades semelhantes, com intensidades razoáveis difratadas pelas famílias de planos (200), (220) e (224), pois estes tipos quando puros aproximam-se da forma quase perfeita com largura de mosaico da ordem de dezena de minuto de arco. Os cristais são higroscópicos e dependem de cuidados especiais no uso e conservação. Em particular a silvita é mais rara, sendo substituída pela halita.

A pirita (200) apresenta uma refletividade neutrônica regular, apesar de ser encontrada com amplo intervalo de larguras de mosaico, desde dezenas até várias centenas de minuto de arco, conforme suas origens e dependendo das impurezas características, considerada moderadamente absorvedora de nêutrons. A pirita apresenta a vantagem principal de ser um cristal isométrico de uso fácil para a difração de nêutrons térmicos, mas tem o problema de degradação por processos químicos naturais.

A fluorita (111) tem nível de intensidade considerado abaixo do regular para os experimentos, entretanto estão disponíveis algumas variedades com impurezas características, que possuem maiores larguras de mosaicos, da ordem de algumas dezenas de minuto de arco. A fluorita é indicada para substituir os cristais semicondutores artificiais de Ge e Si, pois as reflexões de segunda ordem são inibidas para algumas famílias de planos, neste tipo de estrutura cristalina. A fluorita (200) possui intensidade maior, sendo indicada para atuar com nêutrons epitérmicos.

O gipso (020) destaca-se pela elevada largura de mosaico, desde algumas dezenas até centenas de minuto de arco, destinado aos experimentos com nêutrons de λ altos, mas com baixa intensidade de nêutrons e pobre resolução experimental. Este tipo de cristal exibe intensa radiação de fundo resultante do alto espalhamento de nêutrons, por causa das moléculas de água componentes da estrutura cristalina, contudo trata-se de uma opção para experimento na região de nêutrons subtérmicos.

A galena (200) é facilmente manuseada, e possui intensidade difratada em nível inferior de nêutrons difratados, encontrada com grande largura de mosaico, desde dezenas até várias centenas de minuto de arco, sendo indicada para operar com nêutrons térmicos. A maioria das amostras de galena apresentam-se impurezas absorvedoras de nêutrons e domínios de mosaicos.

No grupo da mica destacam-se a moscovita e a lepidolita usadas na família de planos (0002), com baixas intensidades de nêutrons difratados, curvas de rocking irregulares e amplas larguras de mosaicos típicas, desde algumas dezena até várias centena de minuto de arco. Estes minerais apresentam em sua composição materiais moderadamente absorvedores de nêutrons como U e Li, inclusive capazes de sofrerem reações de fissão ou nucleares com os nêutrons, causando danos na estrutura cristalina, além de possuírem composições química e impurezas complexas.

Os espécimes do grupo mica, como moscovita e lepidolita podem ser encontrados com grandes dimensões em formas de placas flexíveis, dotadas de altas distâncias interplanares das principais famílias de planos cristalinos, próximas de 10 Å, as quais são consideradas ideais para experimentos com nêutrons frios. Entre a moscovita e a lepidolita, a preferência de uso em difração de nêutrons recai ao primeiro tipo, que possui intensidade difratada maior, apresenta menor largura de mosaico, sendo ajustável às condições experimentais.

Os dois cristais do grupo secundário examinados, o coríndon (0001) e o topázio (303), demonstraram nos experimentos níveis de refletividades desprezíveis, próximos da radiação de fundo. O coríndon apresenta-se na natureza desde a sua forma quase perfeita até com variedades com amplas larguras de mosaico, e o topázio é encontrado na forma de gema e estreita largura de mosaico. O coríndon em sua forma de gema tem a variedade safira indicada, especialmente como filtro cristalino, enquanto que o topázio (303) demonstra alguma potência como monocromador de nêutrons. Quanto aos demais cristais naturais do grupo secundário destaca-se a scheelita (101), que apresenta alguma possibilidade como monocromador de nêutrons.

As principais técnicas mencionadas em (6.2) para aumentarem as intensidades neutrônicas difratadas pelos cristais naturais são sintetizadas a seguir. A técnica de corte especial (Fankuchen) é especialmente indicada para os cristais calcita, berilo e quartzo. A focalização com usos de pequenos cristais justapostos é recomendada para o diamante e cristais quase perfeitos como as gemas. Aos cristais formados por placas delgadas, como a moscovita ou a lepidolita são aplicadas técnicas de focalização ou encurvamento. Os tipos cristalinos como hematita, pirita e galena podem usufruir de técnicas mecânicas para deformações plásticas ou então tratamento de superfície.

Os cristais de magnetita, quartzo e fluorita gozam de propriedades físicas, as quais permitem aplicações, respectivamente, das técnicas de campo magnético, ultra-som e gradiente de temperatura^[131]. Muitos cristais como berilo, moscovita, lepidolita, turmalina e espodumênio são sensíveis às reações nucleares ou de fissão, devida aos elementos constituintes como: B, Be, Li e U, causando danos na estrutura cristalina. As presenças marcantes de impurezas e inclusões, podem ser controlados por métodos de caracterizações disponíveis, em benefício de melhores intensidades neutrônicas difratadas nos cristais naturais.

Quanto ao objetivo secundário do trabalho, foram selecionados de acordo com os critérios estabelecidos oito filtros de cristais naturais e quatro deles tiveram comprovação experimental com o espectrômetro de cristal-IEN, segundo a ordem de prioridade: quartzo ($10\bar{1}0$), calcita ($10\bar{1}1$), fluorita (111) e coríndon (0001). O método δ aplicado mostrou ser eficiente ao processo de seleção dos filtros, comprovado por medidas de $\sigma_T(\lambda)$ e resultante análise do comportamento das retas ajustadas aos pontos experimentais, pelo método da regressão linear.

A opção pela correção teórica em medidas efetuadas no espectrômetro de cristal, sob interferências de ordens superiores é efetivada quando a percentagem das contaminações não seja muito grande. Com o uso do cristal especial as correções são feitas até 15% de contaminação. A correção teórica foi aplicada aos levantamentos dos espectros emergentes dos reatores IEA-R1 e IEN-R1. Para obtenção de medidas com melhor precisão na região de grande contaminação de ordens superiores, foram propostas espessuras otimizadas do filtro cristalino de quartzo (0001).

O cristal especial de Ge (111), quando acoplado ao filtro monocristalino de quartzo (0001), usando o espectrômetro de cristal-IPEN, mostrou-se eficiente para realizações de medidas diretas de σ_T no intervalo de comprimento de onda até 3 Å, aumentando o limite anterior de 1,36Å.

Os empregos dos métodos e técnicas implementados neste trabalho com adoção dos espécimes naturais aos convencionais-artificiais permitiram destacar o uso do espectrômetro de cristal, quando auxiliado por métodos, técnicas e meios convenientes como um dos instrumentos mais apropriado para obtenção de feixe de nêutrons monocromáticos em regiões de energias epitérmica, térmica e subtérmica, isto é no intervalo $0,07 \text{ \AA} < \lambda < 3 \text{ \AA}$.

No desenvolvimento do trabalho foi considerado fundamental o uso do difratômetro de nêutrons-IPEN, nos experimentos para obtenções das curvas de rocking das famílias de planos cristalinos, que permitiram comprovar o desempenho dos cristais naturais, mediante o processo de seleção e metodologia propostos.

A ampliação do intervalo operacional dos instrumentos de difração visou obtenção de feixe de nêutrons monocromáticos em faixas de energias, desde a epitérmica até a subtérmica, para aplicações nas diversas áreas do conhecimento, recordando que o nêutron é considerado uma partícula essencial para as aplicações nos diversos ramos do conhecimento, às vezes tornando-se o único meio experimental disponível.

O trabalho realizado é considerado pioneiro na área e contribuiu de modo eficaz ao desenvolvimento da ciência, nos ramos da física de nêutrons e da matéria condensada, cristalografia e mineralogia, com as implementações de amplo conjunto de critérios, metodologias, técnicas experimentais, arquivo de dados & parâmetros e códigos, para escolha conveniente de cristais artificiais ou naturais aos experimentos, ou eventual substituição de importação de alguns deles.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] SCHOFIED, P. The Neutron and its Applications. Conference Series, Number, 64. The Institute of Physics, London, 1983, 520 p.
- [2] IZUMI, M. Neutrons as a Probe-an Overview. Proceedings of the Fifth International Symposium on Advanced Nuclear Energy Research - Neutron as Microscopic Probes. JAERI-M 93-228, Vol.1 (JAERI-CONF 2), Ibaraki, Japan, 1993, pp.: 8-15.
- [3] IYENGAR, P.K. Development in Neutrons Scattering Techniques for Solid State Research. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, A 225, 1987, pp.: 253-261.
- [4] LOVESEY, S.M. Theory of Neutron Scattering Techniques from Condensed Matter. Vol. 1. Oxford Science Publications, Clarindon Press, Oxford, 1987, pp.: 2-44, 329 p.
- [5] DATE, M. Expectation for Neutrons as Microscopic Probes. Proceedings of the Fifth International Symposium on Advanced Nuclear Energy Research, JAERI-M 93-228, Vol. 1, JAERI-CONF2, Japan, 1993, pp.: 3-7.
- [6] KOESTER, L.; STEYERL, A. Neutron Physics. Springer Tracts in Modern Physics, Vol. 80, Springer-Verlag, 1977, pp.: 57-130.
- [7] HUTCHINGS, M.T.; WINDSOR, C.G. Methods of Experimental Physics. Vol. 23, Part C. Academic Press, New York, 1987, pp.: 405 - 482.
- [8] STASIULEVICIUS, R.; RODRIGUES, C. Uso do Nêutron como Partícula de Prova nas Diversas Áreas de Investigações. Anais do III Encontro de Aplicações Nucleares. Vol. 2, Águas de Lindóia, São Paulo, 1995, pp.: 918-922.
- [9] ZEYHER, A. Neutron Scattering: Revealing the Structure of Matter. Nuclear News. Vol. 39, 12, November 1996, pp.: 32-37.
- [10] GOULD, F.T. The Neutron Spectrometer for Subthermal Neutrons and Metallic Hydrides in the 4-11,5 Å Range. Columbia University, CU-179, Oct. 1, 1958, 175 p.
- [11] BACON, G.E. Neutron Physics. The Wykeham Science Series. Number 2, London, U.K., 1969, pp.: 70-89, 140 p.
- [12] HUGHES, D.J. Pile Neutron Research. Addison Wesley Publishing Company, 1953, pp.: 243-254.
- [13] HERDADE, S.B.; AMARAL, L.Q. do; RODRIGUES, C.; VINHAS, L.A. Experimental Study of a Curved Slit Slow-Neutron Chopper and Time-of-Flight Spectrometer. Instituto de Energia Atômica. Publicação No. 136, São Paulo, 1967, 74 p.

- [14] BIANCHINI, F.G.; ABREU, M.A.N. de; AMARAL, L.Q. do; MARTINS, O.W. IEA Neutron Velocity Selector Theory and Calibration. Instituto de Energia Atômica. Publicação IEA No. 78, São Paulo, 1964, 21 p.
- [15] AMARAL, L.Q. do; VINHAS, L.A.; RODRIGUES, C.; HERDADE, S.B. Certain Aspects of the Calibration and Resolution of Slow Neutron Spectrometer. Instituto de Energia Atômica. Publicação IEA No. 175, São Paulo, 1968, 22 p.
- [16] HARWELL LABORATORY. AERE-Harwell Laboratory. Didcot, U.K., 1990, 28p.
- [17] HANS-MEÏTNER INSTITUT. Instrumentation at the Upgrade Research Reactor BER II. Hahn-Meitner Institut. Berlin, 1991, 26 p.
- [18] ILL. Guide to Research Institut Max Von Lauer-Paul Langevin. Grenoble, France, 1988, 28 p.
- [19] SCJ/CEN. Reactor Performance Irradiation Experience BR2 Multipurpose Material Testing Reactor. SCJ/CEN, Mol, Belgium, 1990.
- [20] SMITH, R. I.; HULL, S. User Guide for the POLARIS Powder Diffraction at ISIS. DRAL-Daresbury Laboratory. RAL Report - 94-115, Didcot, U.K., 1994, 22 p.
- [21] MORI, Y.; FUCHIZAKI, K. FUNAHASHI, S.; MINIKAWA, N.; SHIMOJOYO, Y.; ISHIDA, A. The High Resolution Neutron Powder Diffractometer at JRR-3M. Proceedings of Fourth International Symposium on Advanced Nuclear Energy Research - Role and Direction of Material Science in Nuclear Technology. Japan, 1993, pp.: 280-284.
- [22] SCHEFFER, J.; FISCHER, P. ; HEER, H.; ISACSON, A.; KOCH, M.; THUT, R. A Versatile Double-Axis Multicounter Neutron Power Diffractometer. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, A 228, 1990, pp.: 477-485.
- [23] PITSCHOVIUS, L. Performance of the Three-Axis Neutron Spectrometer Using Horizontally and Vertically Focusing Monochromators. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section A, 338 (1), 1994, pp.: 136-146.
- [24] AKSENOV, V.L.; BALAGUROV, A.M.; SIMKIN, V.G. The New Fourier Diffractometer at the IBR-2 Reactor: Design and First Results. Report JINR-E-13-92-456, Dubna, 1992, 10p.
- [25] ROBERTSON, T.; GRAAF, H.A.; MICHAELSEN, R.; VORDERWISCH, C. Neutron Scattering. Instrumentation at the Research Reactor BER II. May 1996, 55 p.
- [26] ZIMMERMAN, R.L.; AMARAL, L.Q.; FULFARO, R.; MATTOS, M.C.; ABREU, M.A.N.; STASIULEVICIUS, R. Neutron Cross Sections of Pr, Yb, Lu, Er, Ho and Tm. Proceedings of Nuclear Data for Reactors Conference. Paper CN-23/129, International Atomic Energy Agency, Vienna, Austria, 1967, pp.: 53-59.
- [27] STASIULEVICIUS, R. Alguns Efeitos que Influenciam a Medida de uma Ressonância Nuclear. Anais do IX Encontro Nacional de Física de Reatores e Termo-Hidráulica, Caxambú, Minas Gerais, 1993, pp.: 142-146.

- [28] PARENTE, C.B.R.; MAZZOCCHI, V.L.; RODRIGUÊS, K.C. Caracterização de Materiais no Difratorômetro de Nêutrons do IPEN-CNEN/SP. Anais do 11^o Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais, 2, 1994, 1423.
- [29] BALDOCHI, S.N. Síntese e Crescimento de Cristais de BaLiF₃ Puros e Dopados com Pb. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (CNEN/IPEN). Tese de Doutorado. São Paulo, 1993, 136 p.
- [30] RODRIGUÊS, K.C. Orientação de um Ferrofluido sob um Campo Magnético. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. Dissertação de Mestrado. São Paulo, 1994, 126 p.
- [31] VOI, D.L. Estudo da Estrutura e da Dinâmica Moleculares da Baquelite Através da Medida da Seção de Choque para Nêutrons. Instituto de Engenharia Nuclear (CNEN/IEN). Publicação IEN No. 36, Rio de Janeiro, 1992, 44 p.
- [32] FULFARO, R.; VINHAS, L.A.; FUHRMANN, C.; LIGUORI, R.; PARENTE, C.B.R. Projeto, Construção e Características de um Espectrômetro de Cristal de 3-Eixos para Nêutrons. Instituto de Energia Atômica. Publicação IEA No. 477/COURP-AFN 061, São Paulo, 1977, 10 p.
- [33] SAXENA, R.N.; VASCONCELOS, M.B.A.; GERALDO, L.P. Relatórios das Atividades do Departamento de Física e Química Nucleares, do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (CNEN/IPEN), dos Biênios 1989/90, 1991/1992 e 1993/94. 3 Vol. São Paulo, 143 p.; 159 p.; 171 p.
- [34] STASIULEVICIUS, R.; ANDRADE, A.P.A.; RODRIGUES, C. Cristais Mosaicos Monocromadores de Nêutrons Térmicos. Anais do V Congresso Geral de Energia Nuclear, Vol. 2, Rio de Janeiro, 1994, pp.: 489-492.
- [35] KRIVOGLAZ, M.A. X-Ray and Neutron Diffraction in Non Ideal Crystals. Springer, 1992, 465p.
- [36] AXE, J.D.; CHEUNG, S.; COX, D.E.; PASSELL, L.; VOGHT, T.; BAR-ZIV, S. Composite Germanium Monochromators for High Resolution Neutron Powder Diffraction Applications. Journal of Nuclear Research, Vol. 2(3), 1994, pp.: 85-94.
- [37] MAGERL, A.; HOLM, C. Growth of Si₉Ge₁ Single Crystals and their Application in High Resolution Neutron Spectroscopy. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, A290, 1990, pp.: 414-418.
- [38] DYAMOND, R.R. ; BROCHOUSE, B.N. The Reflectivity of Neutrons by Distorted Copper Crystals. Instrumentation for Neutron Inelastic Scattering Research. Proceedings of a Panel. International Atomic Energy Agency, Vienna, Austria, 1970, pp.: 105-115.
- [39] REKVELDT, M.T. Bent Perfect Si Crystals as Neutron Reflector. Nuclear Instrumentation and Methods in Physics Research. Vol 215(3), Oct. 1983, pp.: 521-527.

- [40] JAERI. Proceedings of the Fifth International Symposium on Advanced Nuclear Energy Research - Neutrons as Microscopic Probes. Report JAERI-M-93-228, Vol. 1, JAERI-CONF2, Ibaraki, Japan, 1993, 202 p.
- [41] IAEA. Neutron Scattering in the Nineties. Proceedings of a Conference Held at Jülich. International Atomic Energy Agency, Vienna, Austria, 1985, 119 p.
- [42] IAEA. Use of Neutron Beam for Low and Medium Flux Research Reactors: R & D Programmes in Material Science. International Atomic Energy Agency. Report of an Advisory Group Meeting Held in Vienna, Austria, 1995, 144 p.
- [43] FUNAHASHI, S. Utilization of Thermal and Cold Neutron Beam for Material Science. Proceedings of the Fourth International Symposium on Advanced Nuclear Energy Research - Roles and Direction of Material Science in Nuclear Technology, Japan, 1993, pp.: 224-228.
- [44] UTSURO, M.; KAWABATA, Y. Recent Developments in Very Low Energy Neutron Technology. Kyoto University. Research Reactor Instrumentation, Jun 1993. Nippon Genshiryoku Gakkai-Shi, Japan, Vol. 35(6), pp.: 493-500.
- [45] INOUE, K.; KANAYA, T.; KIYANAGI, Y.; IKEDA, S.; SHIBATA, K.; IWASA, H.; KAMIYAMA, T.; WATANABE, N.; IZUMI, Y. A High-Resolution Neutron Spectrometer Using Mica Analyzers and Pulse Cold Source. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, A 309, 1991, pp.: 294 - 302.
- [46] BLAKEMORE, W.H. Solid State Physics. Edition by W.B. Saunders Company, 1969, pp.: 59-63, 391 p.
- [47] GIACOVAZZO, C. Fundamentals of Crystallography. International Union of Crystallography (IUCr) - Texts on Crystallography-2, Oxford Science Publications, 1994, 654 p.
- [48] ZACHARIASEN, W.H. Theory of X-Ray Diffraction in Crystals. Dover Publications Inc., New York, 1967, 255 p.
- [49] BACON, G.E. Neutron Diffraction, 2 nd. Edition. Oxford University Press, 1962, 426 p.
- [50] BACON, G.E.; LOWDE, R.D. Secondary Extinction and Neutron Crystallography, Acta Crystallographica, 1, 1948, pp.: 303-314.
- [51] PARENTE, C.B.R. Difração Múltipla de Nêutrons em um Cristal de Alumínio. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo, Instituto de Física. São Paulo, 1972, 1340 p.
- [52] FULFARO, R. Estudo das Reflexões de Ordens Superiores em Cristais Monocromadores de Nêutrons. Tese de Doutorado. Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 1970, 117 p.
- [53] HOLM, M.W. Reflectivity of Calcite for Thermal Neutrons. Phillips Petroleum Co. Atomic Energy Division. Report IDO-16237, Idaho Falls, Sept. 1955, 14 p.

- [54] TAYLOR, A. X-Ray Metallography, John Wiley & Sons, Incorporation Publication, 1961, 993 p.
- [55] GUINER, A. Théorie et Technique de la Radiocristallographie. Troisième Edition. Dunod, Paris, France, pp.: 114-125, 740 p.
- [56] CULLITY, B.D. Elements of X-Ray Diffraction. Addison-Wesley Publishing Company Inc., 1967, pp.: 104-123, 514 p.
- [57] MAZZOCCHI, V.L. Estudos das Fases Ferri e Paramagnética da Magnetita Medidas com Difração Múltipla de Nêutrons. Tese de Doutorado. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, Brasil, 1994, 128 p.
- [58] BUERGER, M.J. Crystal-Structure Analysis. John Wiley & Sons, Inc., 1960, pp.: 231-233, 668 p.
- [59] HOLM, M.W. Debye Characteristic Temperatures Table and Bibliography. Phillips Petroleum Company. Report IDO-16399, Idaho Falls, 1957, 29 p.
- [60] SEMAT, H.; ALBRIGHT, J. Introduction to Atomic and Nuclear Physics. Fifth Edition. Holt, Reinhardt and Winston, Incorporation, 1972, pp.: 134-136.
- [61] JONES, I.R. The LPTR Single-Crystal Neutron Spectrometer and Reactor Spectrum Measurements. University of California. Report UCRL-7611, 1963, 56 p.
- [62] VINHAS, L.A.; HERDADE, S.B.; RODRIGUES, C.; AMARAL, L.Q. Medida da Seção de Choque Total do Ferro Policristalino para Nêutrons Lentos. Instituto de Energia Atômica. Publicação IEA No. 152, São Paulo, 1967, pp.: 83-89.
- [63] ARNDT, V.W.; WILLIS, B.T.M. Single Crystal Diffractometry. Cambridge at the University Press, 1966, 331 p.
- [64] CYWINSKI, R. Magnetically Pulsed Crystal Monochromator on a Pulsed Neutron Source. Nuclear Instrumentation and Methods in Physics Research, A 228, 1985, pp.: 411-421.
- [65] SHULL, C.G.; WOLLAN, E.Q.; KOEHLER, W.C. Neutron Scattering and Polarization by Ferromagnetic Materials. Physical Review, Vol 84, No. 5, 1951, pp.: 912 -921.
- [66] RISTE, T.; OTNES, K. Oriented Graphite as a Neutron Monochromator. Nuclear Instruments and Methods, No. 75, 1969, pp.: 197 -202.
- [67] STEDMAN, R.; ALMQVIST, L.; RAUNIO, G.; NILSSON, G. New Crystal Spectrometer for Neutrons. The Review of Scientific Instruments, Vol. 40(2), 1969, pp.: 249-255.
- [68] RISTE, T. Oriented Graphite as a Neutron Monochromator. Instrumentation for Neutron Inelastic Scattering Research. Proceedings of a Panel. International Atomic Energy Agency, Vienna, Austria, 1970, pp.: 91-104.

- [69] HOLM, M.W. The Reflectivity of NaCl and Be Crystals for Slow Neutrons. Phillips Petroleum Company-Atomic Energy Division. Report IDO-16115 (1st. Rev.), Idaho Falls, 1955, 29 p.
- [70] MAIER-LEIBNITZ, H. New Instrumentation, with Special Reference to the High Flux Reactor ILL. Neutron Inelastic Scattering Symposium, International Atomic Energy Agency. Paper IAEA-SM-115/F-1, 1972, pp.: 681-695.
- [71] BROCKHOUSE, B.N.; WIT, G.A. de; HALLMAN, E.D. Neutron Crystal Spectrometers. Neutron Scattering. International Atomic Energy Agency Proceedings, Vol. II, Vienna, Austria, 1968, pp.: 259-270.
- [72] SEARS, V.F. Bragg Reflection in Mosaic Crystals: 1. General Solution of Darwin Equations. 2. Neutron Monochromator Properties. Acta Crystallographica, Section A 53, Part 1, Jan. 1, 1997, pp.: 35-54.
- [73] DIETRICH, O.W.; ALS-NIELSEN, J. The Effect of Experimental Resolution on Crystal Reflectivity and Secondary Extinction in Neutron Diffraction. Acta Crystallographica, 18, 1965, pp.:184-188.
- [74] FULFARO, R.; FIGUEIREDO NETO, A.M.; STASIULEVICIUS, R.; VINHAS, L.A. Medida do Espectro de Nêutrons Térmicos do Reator Argonauta do IEN, Usando um Espectrômetro de Cristal. Instituto de Energia Atômica, Publicação No. 397, São Paulo, Brasil, 1975, 19 p.
- [75] STASIULEVICIUS, R. Desenvolvimento de Técnicas de Medidas de Seção de Choque Total para Nêutrons com Espectrômetro de Cristal. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Coordenação de Pós-Graduação em Engenharia-Programa de Engenharia Nuclear, Rio de Janeiro, 1972, 115 p.
- [76] BECKURTS, K.H.; WIRTZ, K. Neutron Physics. Springer-Verlag, Germany, 1964, pp.: 50-51.
- [77] MOON, R.M. and SHULL. C.G. The Effect of Simultaneous Reflections on Single-Crystal Neutron Diffraction Intensities. Acta Crystallographica, 17, 1964, pp.: 805-812.
- [78] PARENTE, C.B.R.; MAZZOCCHI, V.L.; PIMENTEL, F.J.F. Aproximate Intensity Solutions for the Multiple Diffraction of Neutron in a Many-Beam Case. Journal of Applied Crystallography, Vol. 27, 1994, pp.: 463-474.
- [79] BLINOWSKI, K.; SOSNOWSKI, J. Nuclear Instruments and Methods, V. 10, 1961, pp.: 289-294.
- [80] OIEA. Taller Regional sobre Aplicaciones del Metodo del k-Sub Cero y Outros Metodos Parametricos de Analises por Ativacion Neutronica, Lima, Peru, 1995, 230 p.
- [81] LEBHAFSHY, H.A.; PFEIFFER, H.G.; WINSLOW, E.H.; ZEMANY, P.D. X-Ray, Electrons and Analytical Chemistry - Spectrochemical Analysis with X - Rays. Willey-Interscience, John Wiley & Sons, Inc., 1972, pp.: 207-209.

- [82] DYAMOND, R.R.; BROCKHOUSE, B. N. The Reflectivity of Neutrons by Distorted Copper Crystals. Instrumentation for Neutron Inelastic Scattering Research. Proceedings of a Panel. International Atomic Energy Agency, Vienna, Austria, 1970, pp.:105-115.
- [83] WENZEL, R.; FULFARO, R.; STASIULEVICIUS, R. Determinação Experimental de Parâmetros Cristalinos dos Monocromadores de Nêutrons. Instituto de Energia Atômica. Publicação IEA No. 152, São Paulo, Brasil, 1967, pp.: 9 - 19.
- [84] CAGLIOTTI, G.; PAOLETTI, A.; RICCI, F.P. On Resolution and Luminosity of a Neutron Diffraction Spectrometry for Single Crystal Analysis. Nuclear Instruments and Methods, 9, 1960, pp.: 195-198.
- [85] CAGLIOTTI, G.; TOCCHETTI, D. Resolution and Luminosity of a Triple Axis Crystal Spectrometer in Experiments of Elastic Neutron Diffraction. Nuclear Instruments and Methods, 32, 1965, pp.: 181-189.
- [86] SEARS, V.F. Optimum Sample Thickness for Total Cross Section Measurements. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Vol 213 (2/3), Letter-to-Editor 064200, 1983, pp.: 561-562.
- [87] LAMARSH, J.R. Nuclear Reactor Theory. Addison-Wesley Publishing Company, Inc., 1966, pp.: 22, 585p.
- [88] KNOLL, G.F. Radiation Detection. Second Edition. John Wiley & Sons, 1989, pp.: 481-498, 754 p.
- [89] PRICE, W.J. Nuclear Radiation Detection. Second Edition. Mc. Graw-Hill Book Company, 1964, pp. 311-325, 430p.
- [90] CHANG MAO, C.; MIN, T.; ZHENG, W. Study of Detection Efficiency of Slow Neutron Proportional. Nuclear Detection Technology, Vol. 12 (12), 1992, pp.: 263-271.
- [91] DIETZ, E. Neutron Response of an ^3He proportional Counter Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section A, Vol. 332(3), 1993, pp.: 521-528.
- [92] DIETZ,E.; MATZKE, M.; SOSAT, W.; URBACH, C.; WEYRAUCH, M. Neutron Response of an ^3He Proportional Counter. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. Section A, V. 332(3), 1993, pp.: 521-528.
- [93] SABINO, C.V.; ROSSI, E.H.M.; KASTNER, G.F.; FRANCO, M.B. Estudo de Parâmetros Relativos ao Reator TRIGA IPR-R1, visando à Aplicação da Técnica de Ativação Neutrônica k_0 . Anais do VI Congresso de Energia Nuclear, Rio de Janeiro, Brasil, 1996, 6 p.
- [94] DE CORTE, F. The k_0 Standardization Method - A Move to the Optimization of Neutron Activation Analysis. Ph.D. Thesis. University of Genty., Belgium, 1987, 464 p.

- [95] ROSSI, E.H.M. Evaluación y Estandartización del Análisis por Activación Neutrónica según el Método del k-Sub Cero en el Reactor Nuclear RP-10. Universidade Peruana Cayetano Heredia, Peru, 1995.
- [96] REYNOLDS, W.M. Physical Properties of Graphite. Elsevier Material Science Serie, Elsevier Publishing Co. Ltda, Amsterdam, Holland, 1968.
- [97] JÖNSSON, S. Beryllium Wurschmaterial Für Neutronenmonochromatoren. Springer-Verlag. Naturwissenschaften, 69, 1982, pp.483-490.
- [98] MANÃZ DÍAZ, L. Estudio de um Monocromador de Berilio para Neutron. Anales de Física, Tomo LXIV, Madrid, España, 1967, pp.: 81-91.
- [99] MIRKIN, L.I. Handbook of X-Ray Analysis of Polycrystalline Materials. Consultants Bureau, New York, 1964, 731 p.
- [100] BARRET, C.S. Germanium as a Neutron Monochromator. The Review of Scientific Instruments, Vol. 34, Number 8, 1963, pp.: 847-848.
- [101] REKVELDT, M.T. Bent Perfect Si Crystals as Neutron Reflectors. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Vol. 215 (3), 1983, pp.: 521-527.
- [102] TURBERFIELD, K.C. Neutron Monochromator Studies at A.E.R.E. Atomic Energy Research Establishment, Report AERE-R-5647, Harwell, Berkshire, U.K., 1968, 24 p.
- [103] DORNER, B. Measurements of Absolute Reflectivities of Mosaic Crystals and Their Wavelength Dependence. Journal of Appl. Cryst. 4, 1971, pp.: 185-190.
- [104] KLEIN, C.; HURLBUT JR., C.S. Manual of Mineralogy (after James D. Dana), John Wiley & Sons, Inc., 1994, 681 p.
- [105] DANA, J.D. ; HURLBUT JR., C.S.; Manual de Mineralogia, 2 Vol. Tradução do Prof. Rui R. Franco. Ao Livro Técnico S.A., Rio de Janeiro, 1970, 642 p.
- [106] LIDE, D.R. Handbook of Chemistry and Physics, 77 st. Edition, CRC Press, 1997.
- [107] CORRENS, J. Introduction to Mineralogy, Crystallography and Petrology, Second Edition, Springer-Verlag, New York Inc., 1969, 484 p.
- [108] ABREU, S.F. Recursos Minerais do Brasil, 2 Vol. Editora Edgar Blücher, 1973, 754 p.
- [109] SCHOBENHAUS, C. Geologia do Brasil. República Federativa do Brasil. Ministério das Minas e Energia. Departamento Nacional da Produção Mineral, Brasília, 1984, 501 p.
- [110] DNPM. Principais Depósitos Minerais do Brasil, 4 Vol. Departamento Nacional da Produção Mineral (DNPM), 1986, 501 p.

- [111] DNPM. Sumário Mineral. Vol. 13. República Federativa do Brasil. Ministério das Minas e Energia. Departamento Nacional da Produção Mineral, Brasília, 1993, 86 p.
- [112] ALECRIM, J.D. Recursos Minerais do Estado de Minas Gerais, Metais Minas Gerais - METAMIG, Secretaria de Estado da Indústria, Comércio e Turismo, Governo do Estado de Minas Gerais, Belo Horizonte, 1982, 300 p.
- [113] LEINZ, V.; SOUZA CAMPOS, J.E. Guia para Determinações de Minerais. 8a. Edição. Companhia Editora Nacional, 1979, 149 p.
- [114] POPOVICI, N.; GELBERG, D. On Optical Properties of the Neutron Crystal Spectrometer. Nuclear Instruments and Methods, 40, 1966, pp.: 77-83.
- [115] SACRAMENTO, A.M.; STASIULEVICIUS, R. Refletividade de Cristais Monocromadores de Nêutrons Térmicos - Código REFLETI II. Anais do V Congresso Geral de Energia Nuclear, Rio de Janeiro, 1994.
- [116] BJERRUM MØLLER, H; SHORE, F.J.; SAILOR, V.L. Neutron Spectrometer for Producing Pure Monochromatic Beams in Thermal Region. The Review of Scientific Instruments, V. 32(6), June 1961, pp.: 654-658.
- [117] POSTMA, H. Filters, Shieldings and Targets. Advanced Course on Nuclear Physics with Thermal Neutrons. Institut For Atomenergi. Kjeller Report KR-64, Kjeller, Norway, September, 1963, XXX1-6.
- [118] NIEMAN, H.F.; TENNANT, D.C.; DOLLING, G. Single Crystal Filters for Neutron Spectrometry. Review of Scientific Instruments, 51(10), 1980, pp.: 1299-1303.
- [119] TENNANT, D.C. Performance of a Cooled Sapphire and Beryllium Assembly for Filtering of Thermal Neutrons. Review of Scientific Instruments, 59, 1988, pp.: 380-381.
- [120] IAEA. Directory of Nuclear Research Reactors. International Atomic Energy Agency (IAEA), Vienna, Austria, 1995, 869 p.
- [121] SOUZA SANTOS, M.D.; TOLEDO, P.S. The Brazilian Reactor. Proceedings of the 2nd International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, Paper/2274, Vol. 10, United Nations, Geneva, Switzerland, 1958, pp.: 259-264.
- [122] NÓBREGA, J.A.W. Manual do Reator Argonauta. Instituto de Engenharia Nuclear. Publicação IEN-PE-66-2, Rio de Janeiro, Brasil, 1966, 52 p.
- [123] MARETTI JR., F.; STASIULEVICIUS, R. Desempenho do Reator TRIGA do CDTN, em seus 30 Anos de Operação. Anais do IV Congresso Geral de Energia Nuclear, Vol.1, Rio de Janeiro, Brasil, 1992, pp.: 695-706.
- [124] AMARAL, L.Q.; ABREU, M.; BIANCHINI, F.G.; MATTOS, M.C. Total Neutron Cross Sections of Praseodymium, Ytterbium, Lutetium and Erbium. Instituto de Energia Atômica. Publicação IEA No. 86, São Paulo, Brasil, 1963, 12 p.

- [125] MAURO, S.F.; STASIULEVICIUS, R. Espectrometria de Nêutrons no Reator Argonauta. Resumos da XXIII - Reunião Anual da Sociedade Brasileira para o Progresso da Ciência, B-113, Curitiba, Paraná, 1971, p 32.
- [126] VOI, D.L. Medidas de Seções de Choque Total para Nêutrons com o Espectrômetro de Cristal do IEN. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Coordenação dos Cursos de Pós-Graduação em Engenharia. Programa de Engenharia Nuclear. Rio de Janeiro, 1978, 118 p.
- [127] MAZZOCCHI, V.L. Estudo das fases α e β do Quartzo com Difração Múltipla. Dissertação de Mestrado. Instituto de Pesquisas Energeticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1984, 202 p.
- [128] BRAGG, L.; CLARINGBULL, G.F. The Crystalline State. Vol. IV - Crystal Structures of Minerals. Cornell University Press, Ithaca, New York, 1965, pp.: 399 p.
- [129] SANCHEZ DEL RIO, M.; GRUEBEL, G.; ALS-NIELSEN, J.; NIELSEN, M. Focusing Characteristics of Diamond Crystal X- Ray Monochromators. An Experimental and Theoretical Comparison. The Review of Scientific Instruments, V. 66 (11), 1995, pp.: 5148-5152.
- [130] CURTISS, L.F. Introduction to Neutron Physics. D. Van Nostrand Company Inc., 1968, p. 265 (380 p).
- [131] KNAPP, G.S.; SMITHER, R.K. High Resolution Monochromator System Using Thermal Gradient Induced Variable Bragg Spacing. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, A 246, 1986, pp.: 365-367.
- [132] CODATA. The Adjustment of the Fundamental Constants. Bulletin N^o 63. Report of CODAT. Task Group on Fundamental Physics Constants, Pergamon Press, November, 1986, 36 p.
- [133] DOMANUS, J.C. Practical Neutron Radiography. Kluwer Academic Publishers. The Netherlands, 1992, pp.: 35-50.
- [134] LAMARSH, J.R. Introduction to Nuclear Engineering. Addison-Wesley Publishing Company, Inc., 1975, 626 p.
- [135] GLASSTONE, S.; SESONSKE, A. Nuclear Reactor Engineering - Reactor Design Basics. Fourth Edition. Chapman & Hall-ITP-An International Thomson Publishing Company, 1994, 486 p.
- [136] MUGHABGHAB, S. F.; DIVADEENAM, M.; HOLDEN, N.E. Neutron Resonance Parameters and Thermal Cross Sections, Part A: Z = 1 - 60, Academic Press, 1981, 98 p.
- [137] HUGHES, D.J; HARVEY, J.A. Neutron Cross Sections, Brokhaven National Laboratory, BNL-325, United State Atomic Energy Commission. Mc-Graw Hill Book Company, Inc., 1955, 328 p.

- [138] PALACHE, C.; BERMAN, H.; FRONDEL, C. Dana's System of Mineralogy. Seventh Edition, 3 Vol, 1962, 1459 p.
- [139] WYCKOFF, R.W.G. Crystals Structures. Second Edition, 4 Vol. Interscience Publishers, 2602 p..
- [140] IUC. International Tables for X-Ray Crystallography. 3 Vol. The International Union of Crystallography. The Kynoch Press, Birmingham, England, 1969.
- [141] HOLM, M.W. Reflectivity of Calcite for Thermal Neutrons. Phillips Petroleum Company, Idaho, U.S. Energy Commission. Report IDO-16237, 1955, 14 p.
- [142] MANÁZ DÍAZ, L.; ENRÍQUES DE SALAMANCA, M.; CRUZ PAREDES, M. Empleo de un Cristal de Calcita como Monocromador de Neutrones. Anales de Física y Química, Madrid, España, T.63(A), Nos. 7 y 8, 1967, pp.211 - 216.
- [143] ASHCROFT, N.W. and MERMIN, N.D. Solid State Physics. Saunder College Publishing, 1976, 826 p.
- [144] KITTEL, C. Introduction to Solid State Physics. Seventh Edition. John Wiley & Sons, Inc., 1996, 673 p.
- [145] POLONIO, J.B. The X-Ray Reflection Efficiencies of Planes (111) in Germanium, Silicon and Fluorite Analyzing Crystals. Experimental Data. Junta del Energia Nuclear - Report J.E.N-142-DQ/I44, Madrid, España, 1964, 8p.
- [146] ABREU, M.A.N. Utilization of Single Crystals as Filters for Obtaining Thermal Neutrons Beams. Instituto de Energia Atômica, Publicação IEA-125, São Paulo, 1966, 15 p.
- [147] DOMENICI, M.; ZUCCA, T. Misuri Spettrali e di Temperatura Neutronica Mediante Spettrometro a Cristallo. Centro Richerche Nucleari, Report SORIN-44, 1964, 31 p.
- [148] HOLMRY, D.S.; SKOLD, K.; PILCHER, E.; LARSON, K.E. A Slow Neutron Chopper Time-of-Flight Spectrometer at the Reactor R2 in Sweden. Nuclear Instruments and Methods, 27, 1964, pp. 61-68.
- [149] BROCKHOUSE, B.N. Crystal Filter to Produce Thermal Neutron Beams from Reactors. The Review of Scientific Instruments, V. 30, Number 1, 1959, pp.: 136-137.
- [150] CHAVES, M.L.S.C.; KARFUNKEL, J.; BANKO, A.; STASIULEVICIUS, R.; SVISERO, D.P. Diamante de Capa Verde: Frequência, Distribuição e Possíveis Origens dos Depósitos Diamantíferos de Minas Gerais. Boletim do Instituto de Geociências-26, Universidade de São Paulo, 1996, 16 p.
- [151] ALVES, J.V. Estudo das Inclusões Fluidas em Veios de Quartzo da Mina de Ouro de São Bento, Santa Barbara, MG. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Minas Gerais. Departamento de Geologia. Belo Horizonte, 1995, 128 p.

- [152] JAVIER RIOS, F. A Jazida de Wolframita de Pedra Preta Granito Musa, Amazônia Oriental (PA): Estudo dos Fluidos Mineralizantes e Isótopos Estáveis de Oxigênio em Veios Hidrotermais. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Pará. Centro de Geociências, 1995, 204 p.
- [153] WAGNER, F.E.; FRIEDL, J.; SAWICK, J.A.; HARRIS, D.C. Möessbauer Investigation of a Gold-Bearing Pyrite-Rich Concentrates. Proceedings of the International Conference on the Applications of the Möessbauer Effect (ICAME'93), Vancouver, Canada, 1994; Hyperfine Interactions, V. 91 (1-4), 1994, pp.: 619-624.
- [154] GOMES, C. Técnicas Analíticas Instrumentais Aplicadas à Geologia. Edição Pró-Minério. Secretaria de Estado da Indústria, Comércio, Ciência e Tecnologia. Governo do Estado de São Paulo. Editora Edgar Blücher Ltda., 1984, p.19, 218 p.
- [155] STASIULEVICIUS, R. e FRANCO, R.R. Alguns Resultados Obtidos em Amostras de Espodumênio-LiAl(SiO₃)₂ Expostas às Radiações. Anais da XXI Reunião da Sociedade Brasileira para o Progresso da Ciência. Revista Ciência e Cultura, 21, 1969, pp.: 213-214.