



CNEN/SP

ipen Instituto de Pesquisas
Energéticas e Nucleares

AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE
DE SÃO PAULO

INIS-BR--3332

**ESTUDO DAS FASES FERRI- E PARAMAGNÉTICA
DA MAGNETITA MEDIDAS COM DIFRAÇÃO
MÚLTIPLA DE NÉUTRONS**

VERA LUCIA MAZZOCCHI

Tese apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Doutor em Tecnologia Nuclear.

Orientador: Dr. Carlos Benedicto Ramos Parente

São Paulo

1992

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

**ESTUDO DAS FASES FERRI- E PARAMAGNÉTICA DA MAGNETITA
MEDIDAS COM DIFRAÇÃO MÚLTIPLA DE NÊUTRONS**

Vera Lucia Mazzocchi

**Tese apresentada como parte
dos requisitos para obtenção
do Grau de "Doutor na Área
de Concentração em Tecnologia
Nuclear".**

Orientador: Dr. Carlos Benedicto Ramos Parente

SÃO PAULO

1992

AGRADECIMENTO ESPECIAL

Agradeço ao meu orientador, Dr. Carlos Benedicto Ramos Parente, não só pelas contínuas e valiosas discussões que tornaram possível a realização deste trabalho, como também por todo o apoio e incentivo dados durante a realização do mesmo.

AGRADECIMENTOS

Quero agradecer, muito especialmente, a Maria Aparecida H. Trezza, da Divisão de Processamento, pela valiosa colaboração na implantação e execução dos programas de análise. Seu profissionalismo e sua amizade me foram de inestimável valia nos momentos mais difíceis deste trabalho.

Agradeço a Maria do Carmo Costa Falcão da Divisão de Processamento, pelo competente apoio dado durante a utilização do SAS-gráfico, apoio que me foi dado com muito carinho e amizade.

Meus agradecimentos a Mariliana Santos Abi-ECab, da Divisão de Processamento, por me facilitar o uso do computador IBM- 4381.

Agradeço a Hércules Lopes pela sua inestimável colaboração, tanto na execução dos programas de análise quanto na feitura de gráficos empregando o SAS-gráfico.

Deixo aqui também os meus agradecimentos a todos aqueles que, direta ou indiretamente, contribuíram para a execução deste trabalho. Em particular:

- aos integrantes da Supervisão de Operação do Reator IEA-R1, Joel Alvarenga de Sousa, Roberto Frajndlich, Laurindo Massaki Nakano, José Roberto Berreta, Ítalo Salzano Júnior e José Roberto Mello, pelas operações extras do reator, sem as quais não teria sido possível a execução da parte experimental deste trabalho.

- aos integrantes do Grupo de Apoio à Pesquisa da Divisão de Processamento, Antonio Soares de Gouvêa, Emília Kazumi Nakamura, Edna Lopes e Vanda de Moraes, pelo apoio constante durante a análise de dados, em especial por terem tornado tão agradável o período prolongado em que tive de me "mudar" para o CPD.
- aos operadores do computador, João Pereira, Ednei Carlos de Mattos, Reginaldo P. da Silva, Carlos A. Garcia Filho, Calil Mohamed Farra Filho e Dionísio Furtunato da Silva, pela prestí-mosa colaboração na execução dos programas de análise.
- aos integrantes da Divisão de Desenvolvimento de Sistemas, Odete Guedes, Geni Faustino de Oliveira, Wilson Roberto de Matos, Darli Rodrigues da Silva, Wania Mara Garrido Reis, Silvio Rogério de Lucia, pela cooperação na transferência de dados do IBM 4381 para microcomputadores PC.
- aos integrantes da Divisão de Informação, Documentação e Apoio ao Usuário, em especial à Mery Piedad Zamudio Igami, pela dedi-cação na obtenção de referências bibliográficas.
- aos ex-bolsistas do grupo de difratometria de nêutrons, Sabrina Metairon, Gil Fernando Libman e André Sassine pela colaboração nas diversas fases deste trabalho. Agradeço também a Kátia Calligaris Rodrigues, bolsista do grupo, pela sua disposição em sempre ajudar em tudo que lhe é solicitado.
- aos meus pais e amigos, em especial a Sonia Lícia Baldochi e Brigitte Roxana Prequillo, por toda a amizade, carinho e com-preensão dados durante a realização deste trabalho.

ÍNDICE

PAG.

CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO.....	1
CAPÍTULO II - A DIFRAÇÃO MÚLTIPLA DE NÊUTRONS.....	6
II.1 - INTRODUÇÃO.....	6
II.2 - O FENÔMENO DE DIFRAÇÃO MÚLTIPLA.....	7
II.3 - O CÁLCULO DAS INTENSIDADES MULTIPLAMENTE DIFRATADAS.....	11
II.3.1 - O Cálculo Iterativo.....	16
II.3.2 - Soluções Aproximadas de Intensidade para o Caso de Muitos Feixes.....	22
II.3.3 - Os Coeficientes de Refletividade Linear.....	26
II.4 - ALGUMAS APLICAÇÕES DAS FÓRMULAS DE INTENSIDADE.....	36
CAPÍTULO III - OS PRINCÍPIOS DO ESPALHAMENTO MAGNÉTICO.....	44
III.1 - INTRODUÇÃO.....	44
III.2 - ESPALHAMENTO EM SUBSTÂNCIAS PARAMAGNÉTICAS.....	46
III.3 - ESPALHAMENTO EM SUBSTÂNCIAS FERROMAGNÉTICAS E ANTIFER ROMAGNÉTICAS.....	50
III.4 - O FATOR DE ESTRUTURA PARA FEIXES DE NÊUTRONS NÃO POLA RIZADOS.....	53
CAPÍTULO IV - A MAGNETITA.....	57

	<u>PAG.</u>
IV.1 - AS ESTRUTURAS CRISTALOGRÁFICA E MAGNÉTICA DA MAGNETITA.....	57
IV.2 - O FATOR DE ESTRUTURA DA MAGNETITA.....	60
IV.2.1 - O Fator de Temperatura.....	62
CAPÍTULO V - PARTE EXPERIMENTAL.....	74
V.1 - INTRODUÇÃO.....	74
V.2 - O ARRANJO EXPERIMENTAL UTILIZADO.....	74
V.3 - A ESCOLHA DA REFLEXÃO PRIMÁRIA.....	77
V.4 - O PROCESSO DE AQUECIMENTO DA AMOSTRA.....	79
V.5 - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	82
CAPÍTULO VI - ANÁLISE DOS RESULTADOS.....	85
VI.1 - MODIFICAÇÕES NO PROGRAMA MULTI.....	85
VI.2 - O MÉTODO DE REFINAMENTO DE DADOS.....	90
VI.3 - ANÁLISE DA FASE FERRIMAGNÉTICA.....	92
VI.4 - ANÁLISE DA FASE PARAMAGNÉTICA.....	105
CAPÍTULO VII - CONCLUSÕES GERAIS.....	116
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	123

**ESTUDO DAS FASES FERRI- E PARAMAGNÉTICA DA MAGNETITA
MEDIDAS COM DIFRAÇÃO MÚLTIPLA DE NÊUTRONS**

Vera Lucia Mazzocchi

RESUMO

Os parâmetros estruturais, das fases ferri- e paramagnética da magnetita, foram refinados à partir de dados de difração múltipla de nêutrons. Os diagramas experimentais de difração múltipla foram obtidos com a reflexão primária 111, de um monocristal natural desse composto na temperatura ambiente, para a fase ferrimagnética, e em 703°C, para a fase paramagnética. Os diagramas teóricos correspondentes foram calculados através do programa MULTI, que usa o método iterativo para o cálculo de intensidades em difração múltipla de nêutrons. Neste método, as intensidades são calculadas como expansões em série de Taylor, somadas até uma ordem suficiente para uma boa aproximação. Um processo passo a passo foi usado nos refinamentos, de acordo com o método de mudança de parâmetros. Parâmetros térmicos isotrópicos e anisotrópicos foram ambos usados no cálculo do fator de temperatura. Os melhores resultados, para ambas as fases, foram encontrados quando parâmetros anisotrópicos foram usados. Neste caso, os valores finais encontrados para o fator de discordância são $R = 3,00\%$, para a fase ferrimagnética, e $R = 3,32\%$, para a fase paramagnética.

**STUDY OF THE FERRI- AND PARAMAGNETIC PHASES OF MAGNETITE
MEASURED BY NEUTRON MULTIPLE DIFFRACTION**

Vera Lucia Mazzocchi

ABSTRACT

Structural parameters of the ferri- and paramagnetic phases of magnetite have been refined from neutron multiple diffraction data. Experimental multiple diffraction patterns, used in the refinement, were obtained by measuring the 111 primary reflection of a natural single crystal of this compound, at room temperature for the ferrimagnetic phase and 703°C for the paramagnetic phase. Corresponding theoretical patterns for both phases have been calculated by the program MULTI which uses the iterative method for the intensity calculations in neutron multiple diffraction. In this method intensities are calculated as Taylor series expansions summed up to a order sufficient for a good approximation. A step by step process has been used in the refinements according to the parameter-shift method. Both isotropic and anisotropic thermal parameters were used in the calculation of the temperature factor. Best results for both phases were found when anisotropic parameters were used. In this case, final values found for the discrepancy factor are $R = 3.00\%$ for the ferrimagnetic phase and $R = 3.32\%$ for the paramagnetic phase.

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

Em 1984, Mazzocchi, em um estudo das fases α e β do quartzo⁽²²⁾, utilizou a difração múltipla de nêutrons como técnica de análise estrutural: os resultados conseguidos para as duas possíveis estruturas do quartzo- β apresentaram resultados bastante satisfatórios, dentro do que se pode esperar de uma análise que não envolveu nenhum tipo de refinamento⁽²³⁾. O principal objetivo do presente trabalho é estender essa técnica ao estudo de estruturas magnéticas, aproveitando-se da bem conhecida interação magnética dos nêutrons com os momentos magnéticos dos átomos espalhadores⁽²⁾. Para essa aplicação, foi escolhida a magnetita que sofre uma transição de fase magnética em uma temperatura acima da temperatura ambiente.

A magnetita, Fe_3O_4 , em temperaturas acima de -150°C , tem estrutura cristalina do tipo spinel invertida, pertencente ao grupo espacial $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$, com os íons de Fe^{3+} ocupando as posições especiais (8a), os de Fe^{2+} e Fe^{3+} remanescentes as posições (16d), e os íons de O^{2-} as posições (32e). Quanto à sua estrutura magnética, em temperaturas menores do que aproximadamente 580°C , ela é ferrimagnética do tipo Néel A-B⁽²⁵⁾, onde A são sítios tetraédricos correspondentes às posições (8a) e B são sítios octaédricos correspondentes às posições (16d). Acima dessa temperatura a magnetita é magneticamente desordenada, tornando-se assim

paramagnética. Uma melhor descrição das fases cristalina e magnética da magnetita é feita no item IV.1.

Utilizando um monocristal natural de magnetita, foram obtidos diagramas experimentais de difração múltipla da reflexão primária 111, em temperatura ambiente (fase ferrimagnética) e em 703^oC (fase paramagnética). Esses diagramas foram comparados com diagramas teóricos, calculados com o auxílio do programa de computador MULTI, que simula diagramas de difração múltipla em casos de muitos feixes^(22,29). Neste programa, o cálculo de intensidades utiliza a aproximação em série de Taylor, proposta por Moon e Shull⁽²⁴⁾, estendida a sua validade para os casos de alta extinção secundária e alta absorção, pelo método iterativo de cálculo^(10,27). O programa permite o cálculo de intensidades, ponto a ponto, em função do ângulo azimutal ϕ . O cálculo é feito considerando-se não só as reflexões secundárias, que têm seus máximos ocorrendo em uma determinada posição azimutal, mas também aquelas que têm máximos ocorrendo próximos a esse ponto⁽²⁹⁾. Essa forma de tratamento leva a que, praticamente, todos os casos sejam considerados casos de muitos feixes, mesmo aqueles em que o diagrama não apresenta alta densidade de reflexões secundárias. Este aspecto do cálculo, devido à sua importância, é descrito em detalhes no item II.3.3. O programa MULTI, inicialmente desenvolvido para a simulação de diagramas de difração múltipla de estruturas cristalinas, foi modificado para este trabalho de forma a poder simular diagramas de estruturas magnéticas. Para isso foi introduzido no programa, o cálculo do fator de estrutura magnético. Todas as modificações feitas no programa, necessárias à execução deste trabalho,

são descritas no item VI.1. Deve ser salientado que o programa MULTI foi recentemente adaptado para simular diagramas de difração múltipla de raios-X⁽³³⁾. Em sua nova versão, MULTX, foi aplicado no estudo de camadas epitaxiais semicondutoras, com dados experimentais obtidos com difração múltipla de raios-X^(33,34).

Com os diagramas teóricos e os experimentais, foi realizado um refinamento dos parâmetros estruturais da magnetita, tanto para a fase ferrimagnética quanto para a fase paramagnética. O método de refinamento utilizado, para ambas as fases, foi o método de mudança de parâmetros, proposto por Bhuiya e Stanley⁽⁴⁾, o qual é descrito no item VI.2. De acordo com o método, cada parâmetro é refinado isoladamente, e as intensidades teóricas e experimentais comparadas ponto a ponto. O grau de discordância entre os diagramas, para um determinado conjunto de valores dos parâmetros, foi verificado por meio de um programa de computador que calcula o fator de discordância R em função do fator de escala. Foram feitos três tipos de refinamento para cada fase: o primeiro deles, considerando os parâmetros térmicos isotrópicos iguais para todas as posições atômicas na cela unitária; o segundo, considerando parâmetros térmicos isotrópicos diferentes para cada uma das posições especiais (8a), (16d) e (32e), ocupadas pelos íons constituintes da magnetita; o terceiro, considerando parâmetros térmicos anisotrópicos. A introdução de parâmetros térmicos anisotrópicos no refinamento de uma estrutura não é, em geral, um procedimento trivial. Isto tornou-se particularmente verdadeiro no caso deste trabalho onde a introdução foi feita manualmente, isto é, os parâmetros, com suas restrições devidas à

simetria cristalina, foram determinados para cada uma das posições dos equipontos correspondentes às posições especiais da magnetita. Somente depois de encontradas as leis de formação dos parâmetros, de acordo com as leis de geração das posições (8a), (16d) e (32e) no programa MULTI, tornou-se possível a introdução desses parâmetros no programa. Essas dificuldades se devem ao fato de que ainda não foi desenvolvido um programa geral de refinamento utilizando difração múltipla como método de análise estrutural que, é claro, incluísse parâmetros térmicos anisotrópicos. Uma descrição da introdução feita é apresentada no item IV.2.1. Adicionalmente ao refinamento dos parâmetros térmicos anisotrópicos, foram também refinados o parâmetro a da cela cúbica e o parâmetro x de posição do íon de oxigênio.

A principal contribuição deste trabalho consiste na aplicação da difração múltipla de nêutrons no estudo de estruturas magnéticas. A utilização de um método de refinamento de parâmetros demonstrou que os diagramas de difração múltipla são sensíveis à variação dos parâmetros estruturais. Independentemente dos resultados finais do refinamento, foi possível acompanhar a sua evolução e verificar que, como é de se esperar, a introdução de parâmetros térmicos anisotrópicos, no lugar de isotrópicos, levou a uma melhoria na concordância entre os diagramas teóricos e experimentais. Durante o refinamento com parâmetros térmicos anisotrópicos, foi também refinado o parâmetro η , largura de mosaico, explícito à estrutura. Foi constatado que este é um parâmetro importante para melhorar a concordância entre os diagramas. Finalmente, pode-se creditar como contribuição deste trabalho a determinação

dos valores dos parâmetros estruturais da fase paramagnética. Até onde se pôde constatar, não há registro desses parâmetros na literatura.

CAPÍTULO II

A DIFRAÇÃO MÚLTIPLA DE NÊUTRONS

II.1. INTRODUÇÃO

Até alguns anos atrás, a difração múltipla, seja de raios-X ou nêutrons, era mais um agente perturbador de experimentos de difração simples em monocristais do que uma técnica experimental. É bem conhecido da literatura, o fato de que as intensidades dos picos de difração simples podem ser bastante alteradas pela ocorrência de difração múltipla. Essa ocorrência depende não só de aspectos estruturais do próprio cristal, tais como distâncias interplanares e grupo espacial ao qual o cristal pertence, mas também das condições geométricas do cristal com relação ao feixe incidente. Alguns autores examinaram as condições em que ocorre difração múltipla, em diversas técnicas de difração simples, apresentando algumas soluções para se evitar o fenômeno^(7, 13, 49).

O progresso no entendimento da difração múltipla tem gerado várias tentativas no sentido de se aplicar o fenômeno como técnica de análise em cristalografia. Em função disto, particular atenção tem sido dada ao cálculo das intensidades multiplamente difratadas. Em 1984, foi escrito o primeiro livro sobre difração múltipla, por S.-L. Chang⁽¹⁰⁾, onde é apresentado um histórico da evolução do fenômeno, bem como de suas aplicações. O livro de Chang é uma fonte para todas as publicações sobre difração

múltipla anteriores a 1984. Por este motivo, faremos somente um breve resumo desta literatura, e em seguida, procuraremos dar maiores detalhes dos trabalhos publicados posteriormente que estejam mais diretamente relacionados com este trabalho. Resta ainda salientar que, como será visto mais adiante, toda a teoria de cálculo de intensidades multiplamente difratadas, utilizada neste trabalho, foi desenvolvida à partir da teoria cinemática de difração simples, em um cristal mosaico. A literatura aqui citada limita-se, portanto, a trabalhos relacionados com esta teoria.

II.2. O FENÔMENO DE DIFRAÇÃO MÚLTIPLA

Quando um cristal está em posição de difratar um feixe de radiação incidente, segundo determinada família de planos cristalinos, é bem provável que haja outras famílias de planos nas mesmas condições, de forma que outros feixes difratados ocorrerão simultaneamente com o primeiro. Neste caso ocorre a chamada difração múltipla, que foi observada pela primeira vez em 1920 por Wagner⁽⁴⁵⁾.

A difração múltipla ocorre de forma acidental, caso onde é considerada um agente perturbador de experimentos de difração simples em monocristais. Ou de forma sistemática, através do giro do cristal ao redor do vetor de espalhamento de uma reflexão de Bragg⁽³⁰⁾, caso em que pode ser estudada e/ou aproveitada como técnica em cristalografia. Utilizando o conceito de espaço recíproco, ao qual se aplica a formulação de Ewald para o fenômeno de difração, e considerando uma esfera de raio igual ao inverso do comprimento de onda da radiação incidente com centro sobre o vetor

do feixe incidente que passa pela origem, a difração múltipla ocorre quando dois ou mais pontos da rede recíproca, além da origem, encontram-se simultaneamente sobre a superfície da esfera. Nesta situação surgirão feixes difratados cujos sentidos são os mesmos dos vetores com origens no centro da esfera e extremidades nesses pontos. A esfera definida acima é chamada de esfera de reflexão ou de Ewald. Uma visualização do fenômeno pode ser feita em se utilizando da Figura II.1. Nesta figura, onde está representado um caso de difração simples, o feixe incidente é difratado pelo ponto 1 da rede. Ao se girar o cristal em torno do vetor de espalhamento, que tem origem no ponto 0 e extremidade no ponto 1, um ponto 2 da rede recíproca poderá interceptar a superfície da esfera de reflexão, ocasião em que poderá surgir um segundo feixe difratado por este ponto. Esta situação é mostrada na Figura II.2., que corresponde ao caso mais simples de difração múltipla, ou seja, um caso de três feixes. Outros pontos da rede recíproca, os quais representam famílias de planos da rede direta, poderiam interceptar a esfera simultaneamente com o ponto 2, situação em que se teria o caso de n feixes, onde n representa o número de pontos sobre a superfície da esfera, incluindo a origem. A reflexão produzida pelo ponto 1 é chamada de reflexão primária e o feixe correspondente de feixe primário. Os outros feixes simultaneamente difratados com o feixe primário são chamados de feixes secundários, e as reflexões correspondentes de reflexões secundárias.

Em difração simples, onde só existem o feixe incidente e um difratado, há transferência de potência do feixe incidente para o feixe difratado. Da mesma forma, o feixe difratado, por se en-

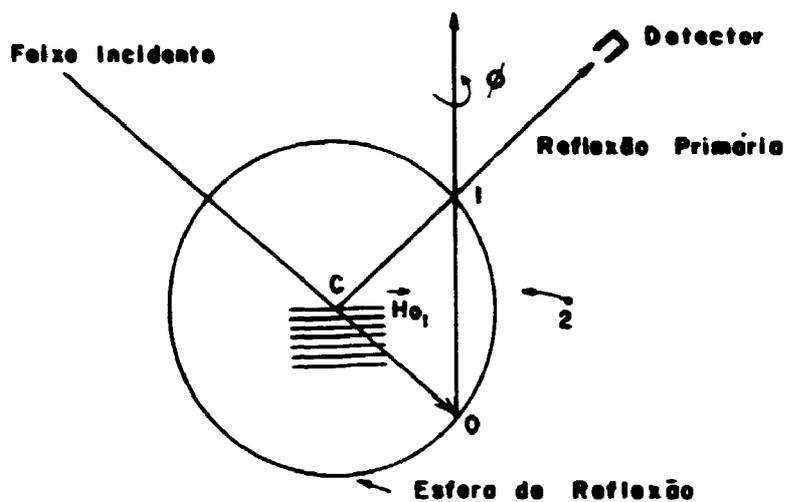


FIGURA II.1 - Representação, no espaço recíproco, de um caso de difração simples.

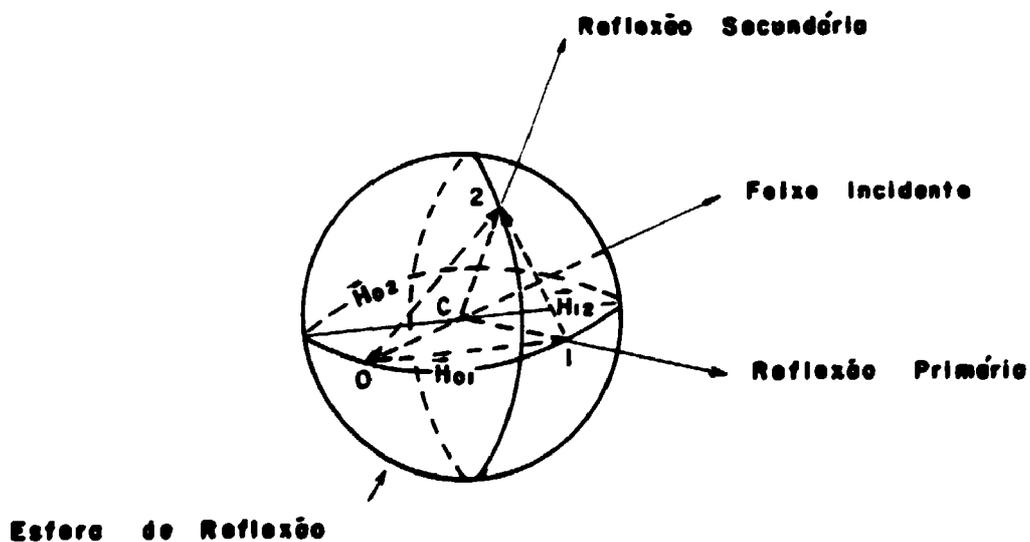


FIGURA II.2 - Representação, no espaço recíproco, de um caso de difração múltipla.

contrar em condição de difratar na direção do feixe incidente, devolve parte de sua potência para o mesmo. Por este motivo, os dois feixes formam um sistema acoplado de transferência de potência. Em difração múltipla, o mesmo ocorre entre os diversos pares de feixes existentes. Em um caso geral de n feixes envolvidos, haverá $n(n-1)$ trocas de potência, a menos dos processos correspondentes a reflexões proibidas onde, obviamente, não haverá transferência de potência.

Em experimentos de difração múltipla, geralmente o que se mede é a intensidade da reflexão primária, a qual sofre alterações quando uma ou mais reflexões secundárias estão presentes no processo. Essas alterações na intensidade do feixe primário dependem do tipo de reflexão primária utilizada, de acordo com o seguinte:

- quando a reflexão primária for permitida pelo grupo espacial, ao qual o cristal pertence, o feixe incidente transferirá menos potência ao primário do que no caso de difração simples, uma vez que ele também transferirá potência aos feixes secundários, em competição com o primário; além disso, o próprio feixe primário transfere potência não só ao feixe incidente (como em difração simples), mas também aos feixes secundários. Por estes motivos, as variações na intensidade do feixe primário serão, comumente, negativas. O diagrama obtido para o feixe primário é chamado, neste caso, de "Aufhellung".
- quando a reflexão primária for uma reflexão proibida pelo grupo espacial, não haverá troca de potência entre o feixe primário e o incidente, ocorrendo somente entre o primário e os

secundários, o que resulta no surgimento de picos positivos sobre a radiação de fundo. Assim, neste caso, as variações na intensidade do feixe primário serão positivas, sendo o diagrama obtido para esse feixe chamado de "Umweganregung", ou simplesmente "Umweg".

Existe um tipo de diagrama que resulta de uma reflexão primária permitida, porém de pouca intensidade. Neste diagrama, as variações de intensidade podem ser tanto positivas quanto negativas. É, por assim dizer, um diagrama misto "Aufhellung-Umweganregung".

Deve-se acrescentar que, no caso em que a reflexão primária é proibida pela rede de Bravais, não há ocorrência de difração múltipla.

II.3. O CÁLCULO DAS INTENSIDADES MULTIPLAMENTE DIFRATADAS

Uma vez conseguida uma forma sistemática para a obtenção dos diagramas de difração múltipla, tornou-se necessário fazer a identificação dos índices das reflexões secundárias que produzem o fenômeno para, em seguida, partir para o cálculo das intensidades multiplamente difratadas.

O problema da indexação dos picos de difração múltipla foi resolvido analiticamente em 1962 por Cole, Chambers e Dunn⁽¹¹⁾. Posteriormente, em 1982, Han e Chang⁽¹⁷⁾ apresentaram um novo método de indexação que, segundo os autores, facilitava o processo experimental para a determinação direta das fases das reflexões de raios-X, importante na determinação de estruturas

mais complicadas⁽⁶⁾.

O primeiro tratamento teórico, para explicar as trocas de potências entre os diversos feixes envolvidos no fenômeno de difração múltipla de nêutrons em cristais mosaicos, foi apresentado por Moon e Shull⁽²⁴⁾ em 1964. Esses autores desenvolveram um sistema de equações diferenciais de 2a. ordem, cujas soluções, que correspondem às intensidades dos feixes envolvidos, foram calculadas por expansão em série de Taylor, retendo termos até a 2a. ordem, para o caso de 3 feixes. Este tratamento foi baseado na teoria proposta por Zachariasen⁽⁴⁸⁾ em 1945, para o caso de difração simples de raios-X, e na extensão dessa teoria apresentada por Bacon e Lowde⁽³⁾ em 1948, para o caso de difração simples de nêutrons. Em 1969, Caticha-Ellis⁽⁹⁾ apresentou as soluções aproximadas, retendo termos até 2a. ordem, no caso de n feixes, e retendo termos até 3a. ordem, no caso de 3 feixes. Apresentou também a solução exata nos casos de 2 feixes (difração simples), e de 3 feixes. Em 1972, Imakuma⁽¹⁸⁾ calculou, por meio de computador, a solução exata dada por Caticha-Ellis, para o caso de 4 feixes.

As soluções aproximadas propostas por Moon e Shull⁽²⁴⁾, ou a extensão dessas soluções, proposta por Caticha-Ellis⁽⁹⁾, para o caso de muitos feixes, devido ao fato de reterem termos até 2a. ou 3a. ordem, podem ser aplicadas somente em cristais com baixa extinção secundária e baixa absorção efetiva, o que implica em que se deva ter⁽²⁴⁾:

$$\begin{aligned} \bar{Q}_{ij} \cdot l_i &\ll 1 \\ e & \\ \mu \cdot l_i &\ll 1 \end{aligned} \tag{2.1}$$

onde \bar{Q}_{ij} são os coeficientes de refletividade linear para a transferência de potência de um feixe i para um feixe j , l_i é o comprimento médio do feixe dentro do cristal e μ é o coeficiente de absorção linear efetivo do cristal. Em difratometria de nêutrons, para que as relações (2.1) sejam válidas, é necessário o uso de cristais com pequenas dimensões, o que, por sua vez, produz feixes difratados com pouca intensidade, fato que pode inviabilizar a realização de um experimento. Desta forma, a necessidade do uso de cristais com dimensões maiores faz com que as soluções, na forma de expansões em série de Taylor, só sejam válidas se contiverem termos de ordens mais altas. Esta última necessidade, acrescida ao fato de que os termos vão se tornando cada vez mais complexos e extensos com o aumento da ordem da expansão, levaram Parente e Caticha-Ellis⁽²⁷⁾, à determinação do termo geral da série. Com o termo geral tornou-se possível, com o uso de um computador, o cálculo iterativo até uma ordem m qualquer. Estes autores aplicaram o termo geral no estudo de um monocristal de alumínio⁽²⁸⁾, em casos de até 4 feixes. Em 1983, Cardoso⁽⁸⁾ aplicou o cálculo de intensidades por expansão em série de Taylor, no estudo da concentração e localização de impurezas, em cristais de silício dopado com ouro e de silício dopado com antimônio. Nesse estudo, o autor utilizou aproximações de 2a. e 3a. ordem, escolhendo casos de 3 feixes. Uma confirmação dos resultados obtidos com essas aproximações, foi feita pelo autor utilizando o termo geral da série.

Em 1984, Mazzocchi⁽²²⁾, no trabalho referente ao estudo das fases α e β do quartzo com difração múltipla de

nêutrons, apresentou um programa de computador, ao qual posteriormente foi dado o nome de MULTI, desenvolvido por Parente, Mazzocchi e Pimentel⁽²⁹⁾, que simula diagramas de difração múltipla de nêutrons tanto em casos de baixa como de alta densidade de reflexões, bem como de alta extinção secundária e/ou alta absorção. Para isso, foram deduzidas soluções aproximadas de intensidade para casos de muitos feixes, empregando a fórmula de recorrência⁽²⁷⁾. No programa, o cálculo de intensidades é feito levando-se em consideração as interações entre todos os feixes envolvidos no fenômeno. O cálculo iterativo, bem como as soluções aproximadas para um caso de muitos feixes, utilizadas em MULTI, encontram-se nos itens II.3.1 e II.3.2, respectivamente.

Em 1985, Soejima, Okazaki e Matsumoto⁽³⁸⁾ baseando-se na teoria cinemática desenvolvida para difração múltipla, de raios-X e nêutrons, apresentaram um programa de computador para a simulação de diagramas obtidos com varreduras ϕ e λ , aplicando-o a dados disponíveis na literatura. Segundo os autores, os diagramas calculados estão em boa concordância com os experimentais, o que mostra a validade dessa teoria quando aplicada ao cálculo das intensidades multiplamente difratadas, em cristais mosaicos. Em 1986, Rossmanith⁽³¹⁾ também aplicou a teoria cinemática para o cálculo de diagramas do tipo "Umweganregung", calculados para a reflexão proibida 00.3 do zinco, com comprimento de onda da radiação $\text{CuK}_{\alpha 1}$ e $\text{CuK}_{\alpha 2}$. Esses diagramas, calculados pelo programa UMWEG, foram comparados com um diagrama experimental obtido com a radiação CuK_{α} . Segundo a autora, uma excelente concordância entre o diagrama teórico e o experimental foi encontrada, quando fatores

de Lorentz foram levados em consideração. Deve-se mencionar que, em ambos os trabalhos mencionados neste parágrafo, a intensidade devida à interação de n feixes foi aproximada através da soma dos efeitos de interações de 3 feixes, formados pelo feixe incidente, primário e cada um dos feixes secundários. Entretanto, esta aproximação despreza as interações entre feixes secundários, embora essas interações envolvam, em geral, refletividades da mesma ordem de grandeza que aquelas envolvidas em uma interação de 3 feixes. Assim, é razoável concluir que, com o intuito de se obter uma melhor aproximação, as interações entre os diversos feixes secundários não podem ser desprezadas nos cálculos das intensidades multiplamente difratadas. Em 1989, Salles da Costa⁽³³⁾ estudou a influência de alguns fatores como polarização, largura de mosaico e comprimento médio dos feixes, nas intensidades de raios-X multiplamente difratadas por camadas epitaxiais do semicondutor arseneto de gálio, crescidas em substrato de silício puro (GaAs/Si). Nesse estudo, a autora utilizou um programa de simulação de diagramas de difração múltipla de raios-X, MULTX⁽³⁴⁾, implementado à partir do programa MULTI. Nas duas referências acima citadas, são apresentados diagramas experimentais e calculados do GaAs, do Si e do GaAs/Si. Em 1991, Salles da Costa, Cardoso, Mazzocchi e Parente⁽³⁵⁾ utilizaram o programa MULTX para analisar camadas heteroepitaxiais semicondutoras. No trabalho desses autores, foram estudadas as camadas ternárias de InGaAs crescidas em substrato de arseneto de gálio (InGaAs/GaAs). Segundo os autores, a concordância encontrada entre os diagramas experimentais e simulados é bastante satisfatória.

II.3.1. O CÁLCULO ITERATIVO

Conforme já mencionado, Moon e Shull⁽²⁴⁾, em 1964, propuseram um sistema de equações diferenciais de 2a. ordem, cujas soluções correspondem às intensidades dos feixes envolvidos em um fenômeno de difração múltipla. Essas equações, que descrevem as variações de potência em uma camada dx a uma profundidade x , em uma placa monocristalina, podem ser escritas na seguinte forma concisa⁽²⁷⁾:

$$P_i^{(1)}(x) = s_i \sum_{j \neq i} \frac{P_j(x)}{\gamma_j} \bar{Q}_{ji} - s_i P_i(x) \frac{A_i}{\gamma_i} \quad (2.2)$$

onde

$$P_i^{(1)}(x) = \frac{dP_i(x)}{dx}$$

$$s_i = \begin{cases} +1 & \text{para feixes transmitidos} \\ -1 & \text{para feixes refletidos} \end{cases}$$

$$e \quad A_i = \mu + \sum_{j \neq i} \bar{Q}_{ij}$$

Na eq.(2.2), os símbolos P_i , P_j , s_i , μ , \bar{Q}_{ij} e γ_i são, respectivamente, a potência do feixe i , a potência de um feixe $j \neq i$, o sinal do feixe i caracterizando o seu tipo (transmitido ou refletido), o coeficiente de absorção linear, a refletividade linear entre os feixes i e j e o cosseno diretor do feixe i com relação à normal à superfície do cristal. Os índices i e j referem-se a todos os feixes envolvidos no fenômeno, inclusive os feixes incidente e primário. A refletividade linear para uma inte-

ração $i \rightarrow j$ é dada por:

$$\bar{Q}_{ij} = Q_{ij} W(\Delta\theta_{ij}) \quad (2.3)$$

onde Q_{ij} é a refletividade integrada por unidade de volume de um pequeno cristalito e $W(\Delta\theta_{ij})$ é a função distribuição mosaico, sendo $\Delta\theta_{ij}$ o desvio no ângulo de Bragg θ_{ij} na meia altura da distribuição mosaico. As expressões usuais para Q e W encontradas na literatura são válidas somente para uma particular rotação dos planos refletores, como ocorre no método equatorial de feixe normal. Neste método, os planos refletores são paralelos ao eixo de rotação, o qual é perpendicular tanto ao feixe incidente como ao feixe difratado. Zachariasen⁽⁴⁸⁾, no desenvolvimento de sua teoria para difração de raios-X em cristais, deduziu uma fórmula de intensidade integrada para o método do cristal girante, supondo uma rotação arbitrária dos planos difratantes ao redor de um eixo que forma um ângulo constante com o feixe incidente. No caso de um experimento de difração múltipla, o cristal gira ao redor do vetor de espalhamento da reflexão primária e os planos produzindo reflexões secundárias são submetidos a rotações arbitrárias ao redor desse vetor. Para levar em conta as rotações arbitrárias dos planos secundários, Moon e Shull⁽²⁴⁾ usaram a fórmula da intensidade integrada de Zachariasen para escrever Q no caso de difração de nêutrons:

$$Q_{ij} = \frac{\lambda^3 \cdot N_c^2 \cdot F_{ij}^2}{\text{sen } 2\theta_{ij}} \cdot \frac{1}{K_{ij}^E} \quad (2.4)$$

Na fórmula acima, λ é o comprimento de onda do feixe de nêutrons

incidente, N_c é o número de celas unitárias por unidade de volume, F_{ij} e θ_{ij} são, respectivamente, o fator de estrutura e o ângulo de Bragg para a reflexão $i \rightarrow j$, isto é, para as reflexões dos planos cristalográficos com índices de Miller dados por $h_j - h_i$, $k_j - k_i$, $l_j - l_i$. K_{ij}^ϵ é o fator geométrico que relaciona $\Delta\theta_{ij}$ com $\Delta\epsilon$, sendo $\Delta\epsilon$ um pequeno desvio angular devido à rotação ao redor de um eixo arbitrário ϵ . Em termos de um experimento de difração múltipla, $\Delta\epsilon$ corresponde ao desvio do ângulo azimutal da posição onde a interação $i \rightarrow j$ está em seu máximo. A relação entre $\Delta\theta_{ij}$ e $\Delta\epsilon$ é dada por:

$$\Delta\theta_{ij} = \frac{(\text{sen}\phi \cdot \text{cos}\lambda \cdot \text{cos}\xi)_{ij}}{\text{sen}2\theta_{ij}} \Delta\epsilon = K_{ij}^\epsilon \Delta\epsilon$$

onde λ é o ângulo formado pela direção do feixe i e sua projeção sobre o plano perpendicular ao eixo de rotação, ξ é o ângulo equivalente a λ para o feixe j , ϕ é o ângulo entre as duas projeções e, como já mencionado, θ_{ij} é o ângulo de Bragg para a interação $i \rightarrow j$. A distribuição mosaico $W(\Delta\theta_{ij})$ é, no caso de nêutrons, assumida como tendo uma forma gaussiana; em termos de uma rotação arbitrária ϵ , a distribuição gaussiana normalizada é dada por:

$$W(\Delta\epsilon) = \frac{K_{ij}^\epsilon}{(2\pi)^{1/2} \cdot \eta} \exp \left[\frac{-(K_{ij}^\epsilon \cdot \Delta\epsilon)^2}{2\eta^2} \right]$$

onde η é a largura mosaico do cristal.

Moon e Shull⁽²⁴⁾ propuseram também uma expansão em série de Taylor de $P_1(x)$ em torno do ponto $x=0$, como uma solução

aproximada para a intensidade do feixe primário. Eles deduziram uma fórmula analítica para a expansão, retendo termos até a 2a. ordem. Entretanto, como já apontado no item anterior, a fórmula é válida somente nos limites de baixa extinção secundária e baixa absorção. Posteriormente, Parente e Caticha-Ellis⁽²⁷⁾ derivaram uma fórmula de recorrência para a expansão em série de Taylor até uma ordem m qualquer. Na formulação apresentada pelos autores, a expansão, generalizada para um feixe i qualquer, pode ser escrita como:

$$P_i(x) = P_i(0) + P_i^{(1)}(0) x + P_i^{(2)}(0) \frac{x^2}{2!} + \dots + P_i^{(m)}(0) \frac{x^m}{m!} + \dots \quad (2.5)$$

onde o termo geral é dado por:

$$\frac{1}{m!} x^m P_i^{(m)}(0) = \frac{1}{m!} \sum_k P_k(0) Y_{ki}^{(m)} \quad (2.6)$$

No termo geral acima, $P_i^{(m)}(0)$ é a m-ésima derivada da potência $P_i(x)$ calculada em $x=0$, isto é,

$$P_i^{(m)}(0) = \left. \frac{d^m P_i(x)}{dx^m} \right|_{x=0} .$$

$P_k(0)$ é a potência de um feixe k no ponto $x=0$ e o coeficiente $Y_{ki}^{(m)}$ é calculado do coeficiente de ordem (m-1) por:

$$Y_{ki}^{(m)} = \sum_j X_{kj} Y_{ji}^{(m-1)} \quad (2.7)$$

onde,

$$X_{kj} = s_j \bar{Q}_{kj} \frac{x}{\gamma_k} \quad (\text{para } k \neq j)$$

$$X_{jj} = -s_j A_j \frac{x}{\gamma_j} \quad (\text{para } k=j)$$

Deve-se ressaltar que na formulação original, o símbolo $\gamma_{ki}^{(m)}$ aparece como ${}^{(m)}X_{ki}$. A substituição foi feita para evitar confusão com o símbolo X_{ki} . Além disso, a eq. (2.6) acima inclui o fator numérico $1/m!$, o qual foi omitido na equação original. A razão $x/\gamma_i = l_i$ corresponde ao comprimento médio do feixe i , ao atravessar uma camada cristalina de espessura x em uma placa infinita de espessura T . Como o que se deseja, em geral, é a potência total do feixe i , x é feito igual à espessura T da placa. No caso de raios-X incidindo em uma placa espessa, o comprimento médio do feixe é limitado pela absorção⁽⁹⁾. Com nêutrons, entretanto, a absorção é geralmente desprezível e os comprimentos médios são limitados pela espessura da placa, a não ser que os feixes sejam paralelos às suas faces. Assim, para uma placa cristalina com absorção desprezível, $l_i = T/\gamma_i$, $\gamma_i \neq 0$. Se um feixe é paralelo ou forma um pequeno ângulo com as faces do cristal, isto é, se $\gamma_i \neq 0$, l_i é dependente ou das dimensões das faces, ou da absorção. Para um cristal com forma diferente, ou mesmo para uma placa que não pode ser considerada como satisfazendo às condições acima, os comprimentos médios são definidos geralmente levando-se em consideração todas as dimensões do cristal⁽²⁷⁾.

A eq. (2.7) é a fórmula de recorrência que permite o cálculo dos sucessivos termos da expansão em série de Taylor, por

um modo iterativo, isto é, o termo da m -ésima ordem é calculado assim que o $(m-1)$ -ésimo termo é obtido. Como implícito na formulação acima, os feixes difratados envolvidos no fenômeno podem ser de qualquer tipo e em qualquer número. Os coeficientes para o termo de 1ª. ordem ($m=1$) são calculados à partir dos coeficientes de ordem zero, definidos por:

$$y_{ki}^{(0)} = \begin{cases} 0 & (\text{para } k \neq i) \\ 1 & (\text{para } k=i) \end{cases} \quad (2.8)$$

A soma dos termos sucessivos na eq. (2.5), obtidos calculando-se iterativamente o termo geral apresentado na eq. (2.6), até uma ordem qualquer, fornece a intensidade aproximada $P_i(x)$ para o feixe i . Se for utilizado um computador, a fórmula de recorrência permite o cálculo de aproximações com centenas de termos. Deve-se ressaltar aqui que, tanto para os casos envolvendo alta extinção secundária e/ou alta absorção, pode ser obtida uma boa aproximação, com umas poucas dezenas de termos. Um exemplo pode ser encontrado em um trabalho de Parente e Caticha-Ellis⁽²⁸⁾, onde foi medida a intensidade primária 111 do alumínio, com um monocristal na forma de placa quadrada. Os autores, utilizando a fórmula de recorrência, calcularam as intensidades em 4 casos de interação diferentes, comparando-os com alguns resultados experimentais. Apesar da alta extinção secundária presente nas intensidades medidas, um máximo de 14 termos revelou ser mais do que suficiente para uma boa aproximação entre as intensidades calculadas e experimentais, nos 4 casos considerados no trabalho.

Com base na teoria acima, Parente, Mazzocchi e Pimentel⁽²⁹⁾ derivaram soluções de intensidade apropriadas para o caso de muitos feixes, as quais são apresentadas no próximo item. Devido ao emprego da fórmula de recorrência, essas soluções são também apropriadas para serem usadas em casos que envolvam alta extinção secundária e/ou alta absorção. Um tratamento adequado das refletividades envolvidas, conforme pode ser visto no item II.3.3, permite a aplicação das soluções em casos em que os muitos feixes não são realmente simultâneos, mas sim vizinhos próximos.

II.3.2. SOLUÇÕES APROXIMADAS DE INTENSIDADE PARA O CASO DE MUITOS FEIXES

As soluções aproximadas de intensidade são deduzidas usando o termo geral da expansão em série de Taylor, no caso de n feixes difratados em uma placa cristalina de espessura T .

A expansão (2.5) escrita para $x = T$ torna-se igual a:

$$P_i(T) = P_i(0) + P_i^{(1)}(0)T + P_i^{(2)}(0)\frac{T^2}{2!} + \dots + P_i^{(m)}(0)\frac{T^m}{m!} + \dots \quad (2.9)$$

Os termos da expansão (2.9) podem ser encontrados utilizando as equações (2.6) e (2.7), obtendo-se, após manipulações e simplificações algébricas apropriadas:

$$\begin{aligned}
R'_i = & R_0 \left(Y_{0i}^{(1)} + \frac{Y_{0i}^{(2)}}{2!} + \dots + \frac{Y_{0i}^{(m)}}{m!} + \dots \right) + R_1 \left(Y_{1i}^{(1)} + \frac{Y_{1i}^{(2)}}{2!} + \right. \\
& + \dots + \left. \frac{Y_{1i}^{(m)}}{m!} + \dots \right) + R_2 \left(Y_{2i}^{(1)} + \frac{Y_{2i}^{(2)}}{2!} + \dots + \frac{Y_{2i}^{(m)}}{m!} + \dots \right) + \\
& + \dots + R_i \left(1 + \frac{Y_{ii}^{(1)}}{2!} + \frac{Y_{ii}^{(2)}}{2!} + \dots + \frac{Y_{ii}^{(m)}}{m!} + \dots \right) + \dots + \\
& + R_{(n-1)} \left(Y_{(n-1)i}^{(1)} + \frac{Y_{(n-1)i}^{(2)}}{2!} + \dots + \frac{Y_{(n-1)i}^{(m)}}{m!} + \dots \right) \quad (2.10)
\end{aligned}$$

onde $R'_i = P_i(T)/P_0(0)$ e $R_i = P_i(0)/P_0(0)$. Na eq. (2.10), os índices 0 e 1 indicam, respectivamente, os feixes incidente e primário; os outros índices indicam feixes secundários. $P_0(0)$ é a potência do feixe incidente que é, obviamente, diferente de zero e, em geral, de valor desconhecido. Por esta razão, os dois membros desta equação são divididos por $P_0(0)$. Para uma maior simplificação, os seus coeficientes podem ser representados por:

$$\sum_m \frac{Y_{ji}^{(m)}}{m!} = C_{ji} \quad (\text{para } j \neq i) \quad e$$

$$1 + \sum_m \frac{Y_{ii}^{(m)}}{m!} = C_{ii} \quad (\text{para } j = i)$$

e a eq. (2.10) reescrita como:

$$R'_i = C_{0i}R_0 + C_{1i}R_1 + C_{2i}R_2 + \dots + C_{ii}R_i + \dots + C_{(n-1)i}R_{(n-1)} \quad (2.10.a)$$

onde os coeficientes C_{0i} , C_{1i} , ..., C_{ii} , ..., $C_{(n-1)i}$ podem ser determinados usando, em forma iterativa, a eq. (2.7).

Para resolver a eq. (2.10.a) torna-se necessário aplicar as condições de contorno para as potências difratadas dos feixes envolvidos, inclusive para o feixe i . Essas condições de contorno na superfície de entrada ($x=0$) e na superfície de saída ($x=T$) da placa cristalina são, de acordo com Caticha-Ellis⁽⁹⁾ e em termos das razões R_j ,

$$\begin{aligned} R_j &\neq 0 \text{ e } R'_j = 0, \text{ quando } j \text{ é um feixe refletido;} \\ R_j &= 0 \text{ e } R'_j \neq 0, \text{ quando } j \text{ é um feixe transmitido.} \end{aligned} \quad (2.11)$$

Dependendo do tipo do feixe i , a eq. (2.10.a), após a aplicação das condições de contorno (2.11) somente para esse feixe, é reduzida a uma das seguintes equações:

$$R_i = - \frac{\sum_{\substack{j=0 \\ j \neq i}}^{n-1} R_j C_{ji}}{C_{ii}} \quad \text{para um feixe } i \text{ refletido} \quad (2.12)$$

$$R'_i = \sum_{\substack{j=0 \\ j \neq i}}^{n-1} R_j C_{ji} \quad \text{para um feixe } i \text{ transmitido} \quad (2.13)$$

Na aplicação das equações acima, para calcular a intensidade de um feixe i , as condições de contorno devem ser estendidas para os outros feixes. As razões de potência R_j correspondentes a todos os

feixes transmitidos, são então zeradas. Entretanto, esses feixes contribuem para a potência do feixe i através dos coeficientes C_{ji} , C_{ii} incluído. Deve ser notado que, embora o feixe incidente seja sempre transmitido, conforme já mencionado, $R_0 = 1$.

As razões de potência R_j correspondentes aos feixes refletidos, podem ser determinadas aplicando-se a eq. (2.12). Um conjunto de equações lineares com um máximo de $(n-2)$ equações é então obtido. O sistema formado pode ser representado na forma matricial por:

$$\begin{pmatrix} C_{11} & C_{21} & \dots & C_{(n-1)1} \\ C_{12} & C_{22} & \dots & C_{(n-1)2} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ C_{1(i-1)} & C_{2(i-1)} & \dots & C_{(n-1)(i-1)} \\ C_{1(i+1)} & C_{2(i+1)} & \dots & C_{(n-1)(i+1)} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ C_{1(n-1)} & C_{2(n-1)} & \dots & C_{(n-1)(n-1)} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} R_1 \\ R_2 \\ \vdots \\ R_{(i-1)} \\ R_{(i+1)} \\ \vdots \\ R_{(n-1)} \end{pmatrix} = - \begin{pmatrix} C_{01} \\ C_{02} \\ \vdots \\ C_{0(i-1)} \\ C_{0(i+1)} \\ \vdots \\ C_{0(n-1)} \end{pmatrix} \quad (2.14)$$

O sistema (2.14) pode ser facilmente resolvido se o número de equações for pequeno. Para um número grande, pode ser usada uma das muitas subrotinas disponíveis nas bibliotecas dos computadores. Finalmente, substituindo-se os R_j , encontrados ao se resolver (2.14), na equação apropriada (2.12) ou (2.13), é obtida a solução aproximada para a potência do feixe i .

II.3.3. OS COEFICIENTES DE REFLETIVIDADE LINEAR

Mazzocchi, em seu trabalho de mestrado⁽²²⁾, fez considerações sobre os coeficientes de refletividade linear, principalmente no que diz respeito às desigualdades $\bar{Q}_{ij} \neq \bar{Q}_{ji}$, que ocorrem quando os feixes i e j não são realmente simultâneos. Devido à sua importância, o tema é rerepresentado com maiores detalhes, incluindo uma explicação que demonstra a validade das desigualdades $\bar{Q}_{ij} \neq \bar{Q}_{ji}$ propostas.

A transferência de potência entre dois feixes quaisquer i e j depende da refletividade linear \bar{Q}_{ij} , a qual é uma função de $\Delta\theta_{ij}$, conforme definido no item II.3.1. De acordo com a definição de $\Delta\epsilon$ e sua relação com $\Delta\theta_{ij}$, este último desvio angular é uma função do ângulo azimutal ϕ . Assim, para uma interação particular $i \rightarrow j$, a refletividade \bar{Q}_{ij} , como uma função de ϕ , aumenta de zero a um máximo que ocorre em um ângulo correspondente ao ponto onde o máximo da distribuição mosaico toca a esfera de Ewald. Após este ponto, a refletividade diminui do máximo até zero. De acordo com a definição de \bar{Q}_{ij} dada pela eq. (2.3), uma curva de refletividade tem a mesma forma da função distribuição mosaico. Sua largura, embora aumentada pelo efeito do fator geométrico, é da mesma ordem de grandeza que a largura de mosaico do cristal, geralmente da ordem de décimos de grau. Por esta razão, em um diagrama de difração múltipla de alta densidade, onde as reflexões secundárias ocorrem com um estreito espaçamento entre elas, todas as reflexões nas vizinhanças de um certo valor de ϕ contribuem para a intensidade correspondente àquele ponto. A Figura II.3 mostra algumas curvas de refletividade linear, obtidas dos dados de saída do pro-

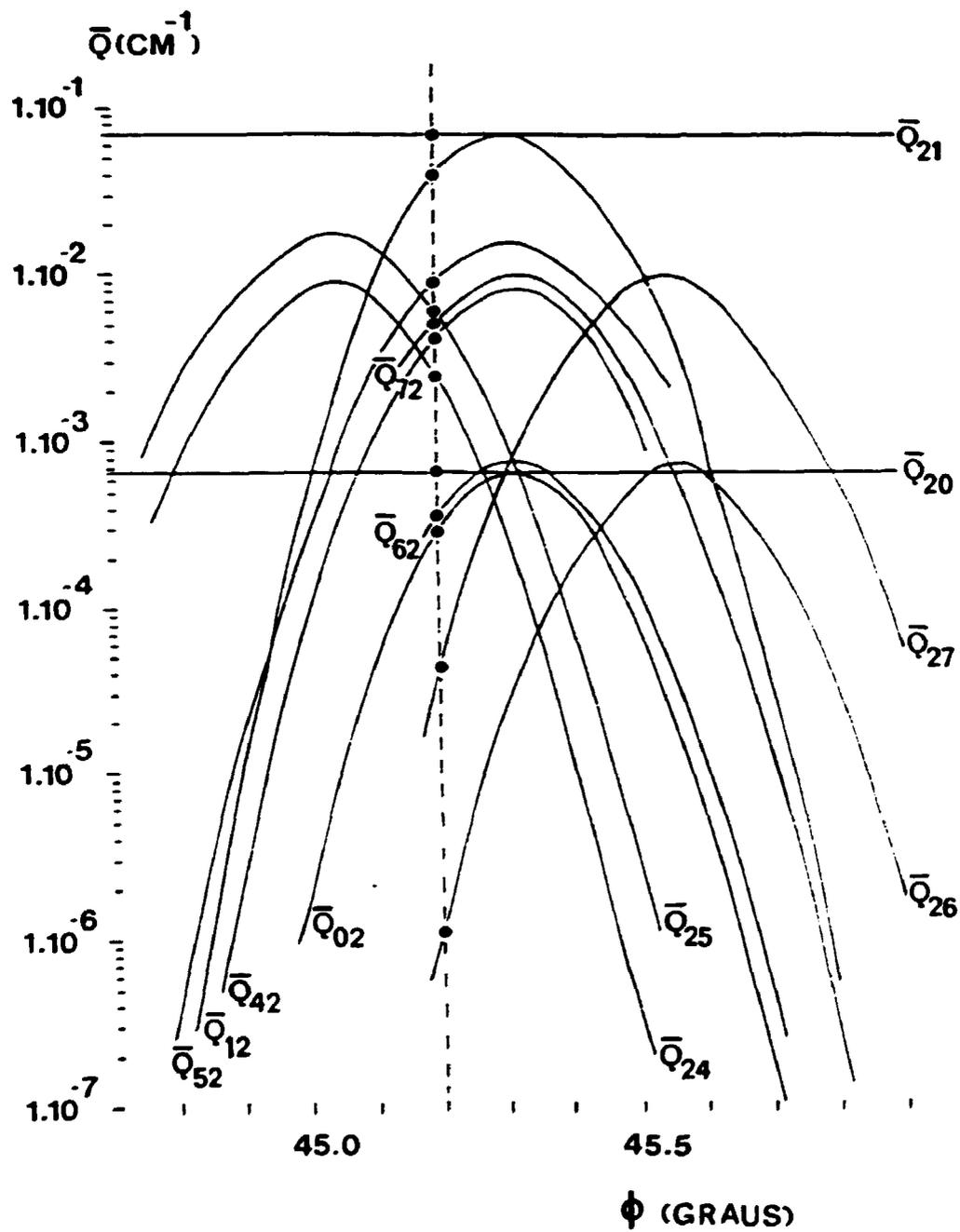


FIGURA II.3 - Curvas de refletividade das interações entre um feixe secundário e seus vizinhos, em um intervalo angular de ϕ , correspondente ao diagrama de difração múltipla do quartzo- β ⁽²³⁾.

grama MULTI, durante o cálculo de intensidades em uma amostra de quartzo- β ⁽²³⁾. Nos cálculos, a função gaussiana foi assumida para a distribuição mosaico. As curvas correspondem às interações entre um feixe secundário de índice 2, e seus vizinhos, incluindo o feixe incidente (0) e o feixe primário (1), em um particular intervalo de ϕ . A correspondência entre os índices e as reflexões no quartzo- β é a seguinte: (índice)1/00.1(reflexão), 2/ $\bar{2}$ 2.0, 3/ $\bar{2}$ 2.1, 4/ $\bar{1}$ 6. $\bar{3}$, 5/ $\bar{1}$ 6.4, 6/41. $\bar{3}$ e 7/41.4. Para uma melhor visualização do desenho, foi adotada a escala logarítmica para \bar{Q} e algumas curvas não foram completamente traçadas. Embora esta escala não mostre a costumeira forma gaussiana das curvas, como seria mostrado em uma escala linear, ela permite uma melhor diferenciação entre as curvas, particularmente nas regiões onde os valores de \bar{Q} são muito pequenos. Para ilustrar as observações feitas acima, os valores assumidos pelas refletividades \bar{Q}_{2j} e \bar{Q}_{j2} em $\phi=45,2^\circ$, estão indicados por pontos na linha vertical tracejada. Na realidade, mais do que os doze valores indicados na Figura II.3 devem ser considerados no cálculo da intensidade deste ponto. De fato, cada um dos oito feixes do exemplo interagem com seus sete feixes vizinhos. Assim, para n feixes ocorrem n(n-1) interações. São, portanto, 56 interações para o caso particular mostrado na Figura II.3. Uma interação só pode ser desprezada se ela corresponder a uma reflexão proibida, ou se não possuir valor significativo no particular valor do ângulo ϕ . Na Figura II.3, o primeiro caso é verificado para as interações 2 \neq 3, onde \bar{Q}_{23} e \bar{Q}_{32} são iguais a zero para qualquer valor de ϕ . O segundo caso pode ser verificado para as refletividades \bar{Q}_{26} e \bar{Q}_{27} , uma vez que em $\phi=45,2^\circ$ elas são, res-

pectivamente, um fator cerca de 10^{-5} e 10^{-4} vezes menores do que a refletividade \bar{Q}_{21} .

Se a lei de Friedel for válida, a refletividade para uma transferência de potência do feixe i para o feixe j é a mesma daquela do feixe j para o feixe i , desde que ambos os pontos da rede recíproca atravessem a superfície da esfera de Ewald ao mesmo tempo e nas mesmas condições geométricas. Isto é verdade mesmo para um valor de ϕ fora do máximo do pico de difração múltipla. Entretanto, se uma ou ambas as condições acima não forem preenchidas, a refletividade para uma interação $i \rightarrow j$ pode ser muito diferente da refletividade da interação inversa $j \rightarrow i$. Nesta situação, para um dado valor de ϕ , a taxa de transferência de potência de um feixe para outro pode ser muito diferente da taxa da transferência inversa. Na Figura II.3, por exemplo, as refletividades \bar{Q}_{21} e \bar{Q}_{12} têm comportamentos completamente diferentes. Devido ao fato do ponto da rede recíproca correspondente à reflexão primária estar permanentemente na superfície da esfera de Ewald, a refletividade \bar{Q}_{21} é constante e máxima para qualquer valor de ϕ . Por outro lado, o ponto da rede recíproca correspondente à reflexão secundária atravessa a esfera de Ewald durante a rotação do ângulo ϕ , e a refletividade \bar{Q}_{12} atinge um máximo em $\phi \approx 45,3^\circ$. Somente neste valor de ϕ , $\bar{Q}_{21} = \bar{Q}_{12}$; em qualquer outro valor, $\bar{Q}_{21} > \bar{Q}_{12}$. O mesmo ocorre para as refletividades \bar{Q}_{20} e \bar{Q}_{02} .

As Figuras II.4a e II.4b foram preparadas com o intuito de auxiliar o entendimento da aparente violação da lei de Friedel mencionada acima, particularizada para as reflexões \bar{Q}_{20} e \bar{Q}_{02} . Essas figuras representam um cristal mosaico em duas posições

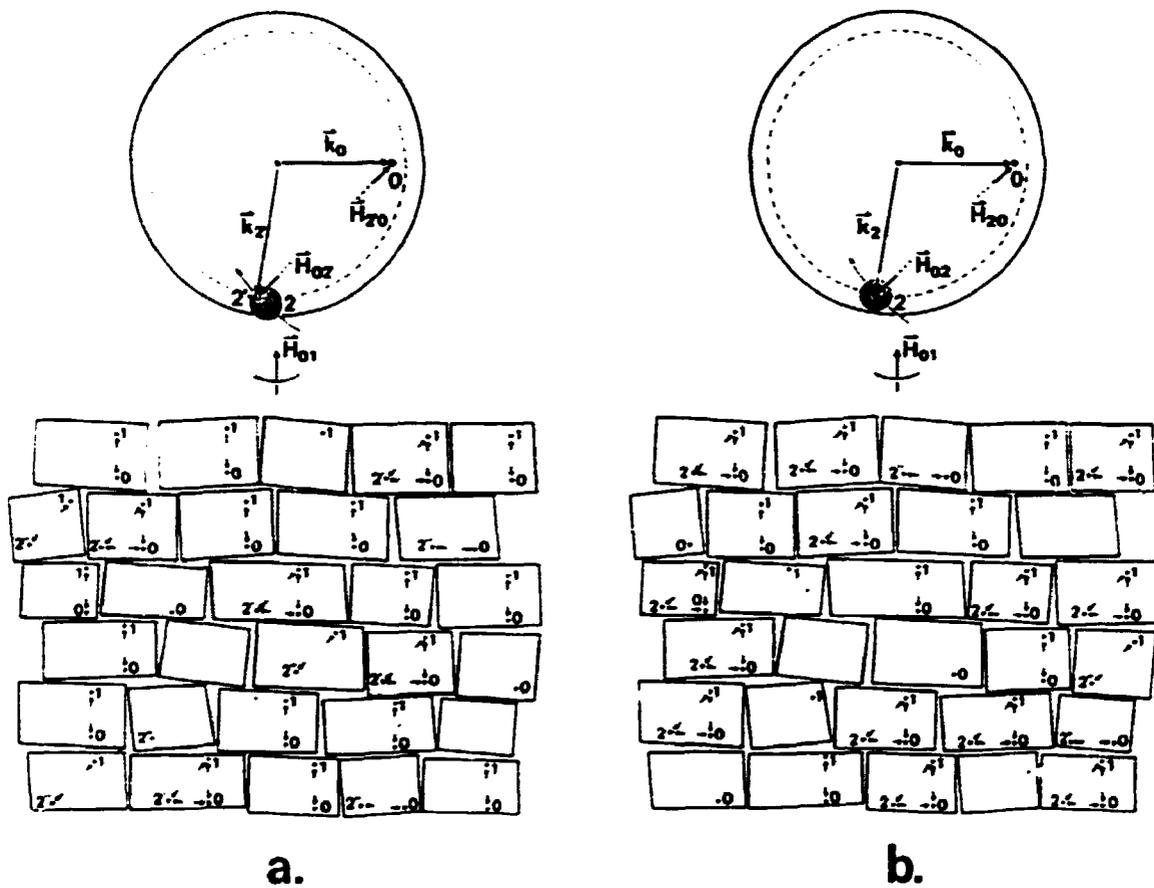


FIGURA II.4 - Representações simplificadas de um monocristal mosaico, nos espaços real e recíproco, em duas posições angulares azimutais diferentes (figuras a e b). Elas são usadas no texto para explicar uma aparente violação da lei de Friedel, expressa por $\bar{Q}_{ij} \neq \bar{Q}_{ji}$.

angulares diferentes, que resultam de uma rotação ao redor do vetor de espalhamento de uma reflexão primária. Na parte superior de cada figura, uma vista bidimensional simplificada do espaço recíproco mostra a esfera de Ewald associada com o feixe incidente, um ponto 0 correspondente à origem da rede recíproca do cristal e um ponto 2 capaz de produzir uma reflexão secundária. Assume-se que o vetor da rede recíproca para a reflexão primária, \vec{H}_{01} , é perpendicular às figuras através do ponto 0. Para maior clareza do desenho, o ponto 1 da rede recíproca, bem como \vec{H}_{01} e \vec{H}_{10} , não são indicados nesta parte da figura. Deve ser notado que os pontos 0 e 1 jazem permanentemente sobre a superfície da esfera, independentemente da extensão da rotação. Isto corresponde à condição previamente estabelecida para a ocorrência sistemática de picos, positivos ou negativos, de difração múltipla em um diagrama Renninger⁽³⁰⁾. Na Figura II.4a, o ponto 2 da rede recíproca está suficientemente próximo da esfera de Ewald, de forma a permitir que a distribuição mosaico toque a sua superfície. Este fato é representado por pequenos círculos concêntricos com o ponto 2, interceptando a superfície no nível indicado pela circunferência tracejada. O ponto 2' é um ponto da rede recíproca na intersecção, a uma distância exata do ponto 0 tal que as interações $0 \rightleftharpoons 2'$ se tornem efetivas. $\vec{H}_{02'}$ e $\vec{H}_{2'0}$ são os correspondentes vetores da rede recíproca; \vec{k}_0 e \vec{k}_2 , são os vetores de onda ao longo dos feixes incidente e secundário, respectivamente. Na Figura II.4b, o máximo da distribuição está interceptando a superfície da esfera. Conseqüentemente, o ponto 2 está na posição anteriormente ocupada pelo ponto 2'. Os vetores de onda e da rede recíproca, correspon-

dentes às interações $0 \neq 2$, estão convenientemente indicados na figura. Na parte inferior de cada figura, uma pequena região do cristal mosaico é representada pelos seus blocos mosaicos individuais. Uma vez que o cristal mosaico está orientado para produzir o máximo da reflexão primária, a maioria dos blocos está em posição para difratar $0 \rightarrow 1$. Esses blocos são aqueles, nas figuras, com interações $0 \neq 1$ claramente indicadas. Em concordância com o fato de que na Figura II.4a a intersecção não está no máximo da distribuição mosaico, somente uns poucos blocos exibem interações $0 \neq 2'$. Deve ser notado que $2'$ também pode estar interagindo com o ponto 1. Neste caso, ocorre a chamada interação de 3 feixes, o que também aparece claramente indicado em uns poucos blocos da figura. Um ponto da rede recíproca na intersecção, diferente de $2'$, está indicado por $2''$. Este ponto está ou interagindo com o ponto 1, ou sozinho. Diferentemente da Figura II.4a, a Figura II.4b tem um grande número de blocos exibindo interações $0 \neq 2$. Isto é devido ao fato de que a intersecção está no máximo da distribuição mosaico. O ponto $2''$ nesta figura tem o mesmo significado da figura anterior. Uma vez que os blocos mosaicos são cristais perfeitos, eles produzem, individualmente, curvas intrínsecas de difração muito estreitas. Devido a este fato, um ponto da rede recíproca que aparece em um bloco de uma das figuras não aparecerá no mesmo bloco da outra figura, a menos que o desvio angular entre as duas posições seja muito pequeno. Obviamente, um bloco contendo simultaneamente os pontos 0 e 1 é uma exceção, pois como visto anteriormente, tal bloco está contribuindo para a intensidade da reflexão primária, e esta condição não muda, mesmo em um giro com-

pleto do cristal.

Se considerarmos os blocos mosaicos como monocristais individuais, os pontos 2 e 2' são uma mesma entidade, uma vez que eles são pontos equivalentes na rede recíproca dos blocos. Este ponto foi indicado diferentemente nas figuras somente para distinguir pontos interagindo com o ponto 0, os quais estão dentro ou fora do máximo da distribuição mosaico. Já que não há necessidade desta distinção no que segue, os pontos 2 e 2' serão generalizados como ponto 2. Separando as interações $0 \neq 2$ em uma direção direta $0 \rightarrow 2$ e uma reversa $2 \rightarrow 0$, algumas conclusões podem ser feitas à partir de uma cuidadosa observação das figuras. Na direção reversa, a taxa de transferência de potência é máxima, não importa que figura está sendo observada ou, de uma forma mais geral, que posição angular é assumida pelo cristal. Esta afirmação é facilmente verificada em se observando que, em ambas as figuras, todos os blocos que têm o ponto 2 têm também as interações $2 \rightarrow 0$ ocorrendo. Esta é, aliás, a condição anteriormente usada para definir o ponto 2. Embora o número de tais blocos seja muito menor na Figura II.4a, em ambas as figuras todos eles estão contribuindo para a interação na direção reversa. Isto faz com que a taxa de transferência de potência nessa direção seja máxima e, além disso, constante. Deve ser entendido que a potência transferida na interação depende da intensidade do feixe secundário, a qual varia conforme o máximo da distribuição mosaico se aproxima ou se afasta da superfície da esfera. A intensidade do feixe secundário depende de sua interação com todos os outros feixes que ocorrem simultaneamente. Em resumo, potência é transferida do feixe secundário

para o feixe incidente em uma taxa máxima e constante, embora a transferência varie de acordo com a variação da intensidade do feixe secundário.

Para a direção direta, a situação é bem diferente. A maioria dos blocos que contêm o ponto 0 também contêm o ponto 1. Como visto anteriormente, tais blocos estão em maior número, permanecendo sempre os mesmos durante a rotação do cristal. Exceto para umas poucas ocorrências ocasionais de blocos com o ponto 0 sem a presença do ponto 1, o número de blocos contendo o ponto 0 permanece inalterado. Então, observando a Figura II.4a é facilmente verificado que, do número total de blocos contendo o ponto 0, somente uns poucos têm interações $0 \rightarrow 2$ ocorrendo. Por outro lado na Figura II.4b, o número de tais blocos é significativamente maior do que na Figura II.4a. Isto expressa o fato de que o máximo da distribuição mosaico está tocando a esfera de Ewald. Fica fácil agora entender porque, diferentemente da direção reversa, a taxa de transferência de potência na direção direta varia com o giro do cristal. Neste caso, potência é transferida do feixe incidente para o secundário em uma taxa que é função da posição do ponto 2 com relação à superfície da esfera de Ewald. E a taxa de transferência de potência tem a mesma forma que a distribuição mosaico. Deve ainda ser notado que, na Figura II.3, o máximo valor assumido por \bar{Q}_{02} é igual a \bar{Q}_{20} , correspondendo à situação descrita na Figura II.4b. Similarmente ao feixe secundário, a intensidade do feixe incidente depende das várias interações $0 \neq j$ que ocorrem simultaneamente. A potência transferida ao feixe secundário é também dependente da variação da intensidade do feixe incidente.

Uma situação um pouco diferente ocorre com as refletividades correspondentes às interações entre dois feixes secundários não simultâneos como, por exemplo, o feixe 2 e o feixe 6 na Figura II.3. A curva de refletividade para a interação 2→6 tem seu máximo em $\phi=45,6^{\circ}$, enquanto que, para a interação 6→2, o valor máximo é o mesmo mas ocorre em $\phi=45,3^{\circ}$. Por esta razão, suas refletividades nunca assumem valores iguais, exceto quando elas se interceptam em um ângulo cerca da metade dos dois máximos. Deve ser notado que o real valor deste ângulo depende do fator geométrico que afeta cada curva. Pode ser facilmente entendido que, durante o giro do cristal, dois pontos da rede recíproca podem atravessar a superfície da esfera de Ewald com diferentes inclinações, resultando em diferentes larguras para as curvas. Conseqüentemente, a intersecção ocorre em um ângulo que não está no meio caminho entre os dois máximos. Somente no caso de larguras iguais, a intersecção ocorrerá exatamente na metade dos dois máximos. Tais interações não usuais entre feixes secundários ocorrerem, em geral, quando o diagrama exibe uma alta densidade de reflexões secundárias. Deve ser mencionado que, mesmo em um diagrama de difração múltipla de baixa densidade, interações deste tipo podem ocorrer em umas poucas regiões onde a densidade de reflexões secundárias aumenta. Não vale a pena demonstrar aqui as afirmações acima. Elas poderiam ser demonstradas seguindo raciocínios similares àqueles usados nas Figuras II.4a e II.4b, desde que modificações apropriadas sejam introduzidas nas figuras.

Após os comentários feitos acima, tem-se a impressão que \bar{Q}_{ij} nunca é igual a \bar{Q}_{ji} , exceto em uns poucos valores particu-

lares de ϕ . Certamente isto não é verdade. Para se ter $\bar{Q}_{ij} = \bar{Q}_{ji}$, em qualquer valor de ϕ , é suficiente que dois pontos da rede recíproca, correspondentes a feixes secundários, sejam realmente simultâneos e tenham o mesmo fator geométrico. Neste caso, somente uma curva representa ambas as refletividades. Não há exemplo deste caso representado na Figura II.3.

II.4. ALGUMAS APLICAÇÕES DAS FÓRMULAS DE INTENSIDADE

Neste item, as soluções aproximadas apresentadas no item II.3.2 são aplicadas em alguns casos particulares de n -feixes, com o intuito de recair em fórmulas analíticas apresentadas na literatura. Para isso, utilizaremos a fórmula de recorrência (2.7), e as equações (2.12) e (2.13), dependendo do tipo assumido para o feixe primário. Um cuidado particular deve ser tomado com os sinais s_i , com os valores dos termos de ordem zero (2.8) e com a aplicação das condições de contorno (2.11).

1o. caso: Cálculo da intensidade do feixe primário, em uma aproximação de 2a. ordem, quando o feixe primário e todos os feixes secundários são transmitidos.

Neste caso, a eq. (2.13) fica reduzida a:

$$R_{1,n}^{(2)'} = C_{01} = \sum_{m=1}^2 \frac{Y_{01}^{(m)}}{m!} = Y_{01}^{(1)} + \frac{Y_{01}^{(2)}}{2!} \quad (2.15)$$

Nesta equação, o termo de primeira ordem é dado por:

$$Y_{01}^{(1)} = \sum_{j=0}^{n-1} X_{0j} Y_{j1}^{(0)} = X_{00} Y_{01}^{(0)} + X_{01} Y_{11}^{(0)} + X_{02} Y_{21}^{(0)} + \dots + X_{0(n-1)} Y_{(n-1)1}^{(0)} = X_{01} = \bar{Q}_{01} l_0 \quad (2.16)$$

e o de segunda ordem por:

$$\begin{aligned}
 Y_{01}^{(2)} &= \sum_{j=0}^{n-1} X_{0j} Y_{j1}^{(1)} = \sum_{j=0}^{n-1} X_{0j} \left(\sum_{k=0}^{n-1} X_{jk} Y_{k1}^{(0)} \right) = \\
 &= X_{00} (X_{00} Y_{01}^{(0)} + X_{01} Y_{11}^{(0)} + X_{02} Y_{21}^{(0)} + \dots + X_{0(n-1)} Y_{(n-1)1}^{(0)}) + \\
 &+ X_{01} (X_{10} Y_{01}^{(0)} + X_{11} Y_{11}^{(0)} + X_{12} Y_{21}^{(0)} + \dots + X_{1(n-1)} Y_{(n-1)1}^{(0)}) + \\
 &+ X_{02} (X_{20} Y_{01}^{(0)} + X_{21} Y_{11}^{(0)} + X_{22} Y_{21}^{(0)} + \dots + X_{2(n-1)} Y_{(n-1)1}^{(0)}) + \\
 &\vdots \\
 &+ X_{0(n-1)} (X_{(n-1)0} Y_{01}^{(0)} + X_{(n-1)1} Y_{11}^{(0)} + X_{(n-1)2} Y_{21}^{(0)} + \dots + \\
 &+ X_{(n-1)(n-1)} Y_{(n-1)1}^{(0)})
 \end{aligned}$$

Usando as definições (2.8) para o termo de ordem zero, $Y_{01}^{(2)}$ torna-se:

$$\begin{aligned}
 Y_{01}^{(2)} &= X_{00} X_{01} + X_{01} X_{11} + \sum_{j=2}^{n-1} X_{0j} X_{j1} = \\
 &= -A_{01} \bar{Q}_{01}^1 + \bar{Q}_{01}^1 (-A_{11}) + \sum_{j=2}^{n-1} \bar{Q}_{0j}^1 \bar{Q}_{j1}^1 \quad (2.17)
 \end{aligned}$$

Substituindo as expressões (2.16) e (2.17) na eq. (2.15), após algumas manipulações algébricas, onde A_0 e A_1 foram substituídos pelas suas formas explícitas encontradas no item II.3.1, resulta:

$$\begin{aligned}
 R_{1,n}^{(2)'} &= \bar{Q}_{01}^1 - \frac{1}{2} \bar{Q}_{01}^1 \left[\mu_{10} + \mu_{11} + \bar{Q}_{01}^1 + \bar{Q}_{10}^1 + \right. \\
 &\left. + \sum_{j=2}^{n-1} (\bar{Q}_{0j}^1 + \bar{Q}_{j1}^1) \right] + \frac{1}{2} \sum_{j=2}^{n-1} \bar{Q}_{0j}^1 \bar{Q}_{j1}^1 \quad (2.18)
 \end{aligned}$$

A menos do fato dos símbolos usados serem diferentes, a eq. (2.18) é idêntica à eq. (7), deduzida por Moon e Shull⁽²⁴⁾ para o mesmo caso.

2o. caso: Cálculo da intensidade do feixe primário, em uma aproximação de 2a. ordem, quando o feixe primário é refletido e todos os feixes secundários são transmitidos.

Neste caso, devemos aplicar a eq. (2.12). De forma similar ao 1o. caso, esta equação fica reduzida a:

$$R_{1,n}^{(2)} = - \frac{C_{01}}{C_{11}} \quad (2.19)$$

O coeficiente C_{01} pode ser deduzido de uma maneira direta, uma vez que ele é diferente do C_{01} definido na eq. (2.18) somente pelo sinal s_1 , que agora é igual a -1 . Desta forma, usando os símbolos apropriados para este caso, C_{01} pode ser escrito como:

$$C_{01} = -\bar{Q}_{01}^{10} + \frac{1}{2} \bar{Q}_{01}^{10} (A_0^{10} - A_1^{11}) - \frac{1}{2} \sum_{j=2}^{n-1} \bar{Q}_{0j}^{10} \bar{Q}_{j1}^{1j}$$

Por outro lado, C_{11} pode ser calculado por:

$$C_{11} = 1 + \sum_{m=1}^2 \frac{Y_{11}^{(m)}}{m!} = 1 + Y_{11}^{(1)} + \frac{Y_{11}^{(2)}}{2!}$$

onde

$$Y_{11}^{(1)} = \sum_{j=0}^{n-1} X_{1j} Y_{j1}^{(0)} = X_{11} = A_1^{11} \quad e$$

$$\begin{aligned}
Y_{11}^{(2)} &= \sum_{j=0}^{n-1} X_{1j} Y_{j1}^{(1)} = X_{10} Y_{01}^{(1)} + X_{11} Y_{11}^{(1)} + \sum_{j=2}^{n-1} X_{1j} Y_{j1}^{(1)} = \\
&= X_{10} Y_{01}^{(1)} + X_{11} Y_{11}^{(1)} + \sum_{j=2}^{n-1} X_{1j} \left(\sum_{k=0}^{n-1} X_{jk} Y_{k1}^{(0)} \right)
\end{aligned}$$

$Y_{01}^{(1)}$ no primeiro termo da soma, é dado pela eq. (2.16) do caso anterior. Cuidado deve ser tomado somente com a mudança do sinal introduzido por s_1 . $Y_{11}^{(1)}$, no segundo termo, pode ser encontrado umas poucas linhas acima como o segundo termo em C_{11} . Então, $Y_{11}^{(2)}$ pode ser escrito:

$$\begin{aligned}
Y_{11}^{(2)} &= X_{10} X_{01} + X_{11} X_{11} + \sum_{j=2}^{n-1} X_{1j} X_{j1} = \\
&= -\bar{Q}_{10}^{11} \bar{Q}_{01}^{10} + A_{11}^{2,2} - \sum_{j=2}^{n-1} \bar{Q}_{1j}^{11} \bar{Q}_{j1}^{1j}
\end{aligned} \tag{2.20}$$

e C_{11} resulta:

$$C_{11} = 1 + A_{11}^{11} - \frac{1}{2} (\bar{Q}_{10}^{11} \bar{Q}_{01}^{10} - A_{11}^{2,2} + \sum_{j=2}^{n-1} \bar{Q}_{1j}^{11} \bar{Q}_{j1}^{1j})$$

Finalmente, substituindo C_{01} e C_{11} na eq. (2.19), tem-se que:

$$R_{1,n}^{(2)} = \frac{\bar{Q}_{01}^{10} - \frac{1}{2} \bar{Q}_{01}^{10} (A_{01}^{10} - A_{11}^{11}) + \frac{1}{2} \sum_{j=2}^{n-1} \bar{Q}_{0j}^{10} \bar{Q}_{j1}^{1j}}{1 + A_{11}^{11} - \frac{1}{2} (\bar{Q}_{10}^{11} \bar{Q}_{01}^{10} - A_{11}^{2,2} + \sum_{j=2}^{n-1} \bar{Q}_{1j}^{11} \bar{Q}_{j1}^{1j})}$$

Particularizando para um caso de três feixes e supondo $\bar{Q}_{01} = \bar{Q}_{10}$ e $\bar{Q}_{12} = \bar{Q}_{21}$, a equação acima reduz-se a:

$$R_{1,3}^{(2)} = \frac{\bar{Q}_{01}^{10} - \frac{1}{2} \bar{Q}_{01}^{10} (A_{00}^{10} - A_{11}^{11}) + \frac{1}{2} \bar{Q}_{02}^{10} \bar{Q}_{21}^{12}}{1 + A_{11}^{11} - \frac{1}{2} (\bar{Q}_{01}^{21} \bar{Q}_{10}^{10} - A_{11}^{22} + \bar{Q}_{12}^{21} \bar{Q}_{12}^{12})}$$

que é idêntica à eq. (17) deduzida por Caticha-Ellis⁽⁹⁾ para este caso particular.

3o. caso: Cálculo da intensidade do feixe primário, em uma aproximação de 3a. ordem, quando o feixe primário é refletido e todos os feixes secundários são transmitidos.

Para encontrar a solução analítica para este caso, basta somente adicionar os termos de 3a. ordem na solução encontrada no 2o. caso. Assim, o coeficiente C_{01} será agora dado por:

$$C_{01} = Y_{01}^{(1)} + \frac{1}{2!} Y_{01}^{(2)} + \frac{1}{3!} Y_{01}^{(3)}$$

onde somente $Y_{01}^{(3)}$ deve ser obtido. Ele é dado por:

$$Y_{01}^{(3)} = \sum_{j=0}^{n-1} X_{0j} Y_{j1}^{(2)} = X_{00} Y_{01}^{(2)} + X_{01} Y_{11}^{(2)} + \sum_{j=2}^{n-1} X_{0j} Y_{j1}^{(2)}$$

Na somatória acima, $Y_{01}^{(2)}$ e $Y_{11}^{(2)}$ nos primeiros dois termos já foram dados pelas equações (2.17) e (2.20), respectivamente. Uma vez que o feixe primário é, neste caso, refletido, os sinais na eq. (2.17) devem ser apropriadamente alterados. O restante da somatória pode ser obtido como segue:

$$\begin{aligned} \sum_{j=2}^{n-1} X_{0j} Y_{j1}^{(2)} &= \sum_{j=2}^{n-1} X_{0j} \left(\sum_{k=0}^{n-1} X_{jk} Y_{k1}^{(1)} \right) = \\ &= \sum_{j=2}^{n-1} X_{0j} \left[\sum_{k=0}^{n-1} X_{jk} \left(\sum_{l=0}^{n-1} X_{kl} Y_{l1}^{(0)} \right) \right] = \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= \sum_{j=2}^{n-1} X_{0j} \left(\sum_{k=0}^{n-1} X_{jk} X_{k1} \right) = \\
&= \sum_{j=2}^{n-1} X_{0j} X_{j1} X_{11} + \sum_{j=2}^{n-1} X_{0j} X_{jj} X_{j1} + \sum_{j=2}^{n-1} X_{0j} \left(\sum_{\substack{k=0 \\ k \neq 1, j}}^{n-1} X_{jk} X_{k1} \right) = \\
&= -A_{11} \sum_{j=2}^{n-1} \bar{Q}_{0j}^1 \bar{Q}_{j1}^1 + \sum_{j=2}^{n-1} A_{jj} \bar{Q}_{0j}^1 \bar{Q}_{j1}^1 + \\
&- \sum_{j=2}^{n-1} \bar{Q}_{0j}^1 \left(\sum_{\substack{k=0 \\ k \neq 1, j}}^{n-1} \bar{Q}_{jk}^1 \bar{Q}_{k1}^1 \right)
\end{aligned}$$

Agora é possível escrever $-C_{01}$. Entretanto, para simplificar, este coeficiente será escrito diretamente como o numerador da solução $R_{1,n}^{(3)}$. Por outro lado, o denominador C_{11} pode ser obtido de uma forma similar a C_{01} . Ele é dado por:

$$C_{11} = 1 + Y_{11}^{(1)} + \frac{1}{2!} Y_{11}^{(2)} + \frac{1}{3!} Y_{11}^{(3)}$$

Da mesma forma que em C_{01} , falta somente o termo de 3a. ordem:

$$Y_{11}^{(3)} = X_{10} Y_{01}^{(2)} + X_{11} Y_{11}^{(2)} + \sum_{j=2}^{n-1} X_{1j} Y_{j1}^{(2)}$$

onde, novamente, somente a parte restante da soma deve ser deduzida:

$$\begin{aligned}
\sum_{j=2}^{n-1} X_{1j} Y_{j1}^{(2)} &= -A_{11} \sum_{j=2}^{n-1} \bar{Q}_{1j}^1 \bar{Q}_{j1}^1 + \sum_{j=2}^{n-1} A_{jj} \bar{Q}_{1j}^1 \bar{Q}_{j1}^1 + \\
&- \sum_{j=2}^{n-1} \bar{Q}_{1j}^1 \left(\sum_{\substack{k=0 \\ k \neq 1, j}}^{n-1} \bar{Q}_{jk}^1 \bar{Q}_{k1}^1 \right)
\end{aligned}$$

Finalmente, a solução pode ser escrita como:

$$R_{1,n}^{(3)} = \frac{N_n}{D_n}$$

onde

$$\begin{aligned} N_n = & \bar{Q}_{01^1 0} + \frac{1}{2} \left[\bar{Q}_{01^1 0} (A_{11^1} - A_{01^0}) + \sum_{j=2}^{n-1} \bar{Q}_{0j^1 0} \bar{Q}_{j1^1 j} \right] + \\ & + \frac{1}{6} \left[A_{00^0}^2 \bar{Q}_{01^1 0} - A_{01^0} A_{11^1} \bar{Q}_{01^1 0} - A_{01^0} \sum_{j=2}^{n-1} \bar{Q}_{0j^1 0} \bar{Q}_{j1^1 j} + \right. \\ & - \bar{Q}_{01^1 0}^2 \bar{Q}_{10^1 1} + A_{11^1}^2 \bar{Q}_{01^1 0} - \bar{Q}_{01^1 0} \sum_{j=2}^{n-1} \bar{Q}_{1j^1 1} \bar{Q}_{j1^1 j} + \\ & + A_{11^1} \sum_{j=2}^{n-1} \bar{Q}_{0j^1 0} \bar{Q}_{j1^1 j} - \sum_{j=2}^{n-1} A_{j1^1} \bar{Q}_{0j^1 0} \bar{Q}_{j1^1 j} + \\ & \left. + \sum_{j=2}^{n-1} \bar{Q}_{0j^1 0} \left(\sum_{\substack{k=0 \\ k \neq 1, j}}^{n-1} \bar{Q}_{jk^1 j} \bar{Q}_{k1^1 k} \right) \right] \end{aligned}$$

e

$$\begin{aligned} D_n = & 1 + A_{11^1} + \frac{1}{2} \left[-\bar{Q}_{10^1 1} \bar{Q}_{01^1 0} + A_{11^1}^2 - \sum_{j=2}^{n-1} \bar{Q}_{1j^1 1} \bar{Q}_{j1^1 j} \right] + \\ & + \frac{1}{6} \left[\bar{Q}_{01^1 0} \bar{Q}_{10^1 1} (A_{01^0} - 2A_{11^1}) + A_{11^1}^3 + \right. \\ & - 2A_{11^1} \sum_{j=2}^{n-1} \bar{Q}_{1j^1 1} \bar{Q}_{j1^1 j} - \bar{Q}_{10^1 1} \sum_{j=2}^{n-1} \bar{Q}_{0j^1 0} \bar{Q}_{j1^1 j} + \\ & \left. + \sum_{j=2}^{n-1} A_{j1^1} \bar{Q}_{1j^1 1} \bar{Q}_{j1^1 j} - \sum_{j=2}^{n-1} \bar{Q}_{1j^1 1} \left(\sum_{\substack{k=0 \\ k \neq 1, j}}^{n-1} \bar{Q}_{jk^1 j} \bar{Q}_{k1^1 k} \right) \right] \end{aligned}$$

Particularizando para um caso de 3 feixes, onde

$\bar{Q}_{ij} = \bar{Q}_{ji}$, resulta que:

$$R_{1,3}^{(3)} = \frac{N_3}{D_3}$$

onde

$$\begin{aligned} N_3 = & \bar{Q}_{01^1 0} + \frac{1}{2} \left[\bar{Q}_{01^1 0} (A_{1^1 1^1} - A_{0^1 0^1}) + \bar{Q}_{02^1 0} \bar{Q}_{21^1 2} \right] + \\ & + \frac{1}{6} \left[A_{0^1 0^1}^{2,2} \bar{Q}_{01^1 0} - A_{0^1 0^1} A_{1^1 1^1} \bar{Q}_{01^1 0} - A_{0^1 0^1} \bar{Q}_{02^1 0} \bar{Q}_{21^1 2} + \right. \\ & - \bar{Q}_{01^1 0^1}^{3,2,1} + A_{1^1 1^1}^{2,2} \bar{Q}_{01^1 0} - \bar{Q}_{01^1 0} \bar{Q}_{12^1 1^1 2} + A_{1^1 1^1} \bar{Q}_{02^1 0} \bar{Q}_{21^1 2} + \\ & \left. - A_{2^1 2^1} \bar{Q}_{02^1 0} \bar{Q}_{21^1 2} + \bar{Q}_{02^1 0^1 2} \bar{Q}_{01^1 0} \right] \end{aligned}$$

e

$$\begin{aligned} D_3 = & 1 + A_{1^1 1^1} + \frac{1}{2} \left[- \bar{Q}_{01^1 0^1 1} + A_{1^1 1^1}^{2,2} - \bar{Q}_{12^1 1^1 2} \right] + \\ & + \frac{1}{6} \left[\bar{Q}_{01^1 0^1 1} (A_{0^1 0^1} - 2A_{1^1 1^1}) + A_{1^1 1^1}^{3,3} - 2A_{1^1 1^1} \bar{Q}_{12^1 1^1 2} + \right. \\ & \left. - 2\bar{Q}_{02^1 0} \bar{Q}_{10^1 1} \bar{Q}_{21^1 2} + A_{2^1 2^1} \bar{Q}_{12^1 1^1 2} \right] \end{aligned}$$

As fórmulas acima para N_3 e D_3 são, respectivamente, idênticas às fórmulas (21) e (21') deduzidas por Caticha-Ellis⁽⁹⁾ para este caso particular. N_3 , neste trabalho, e N na solução original, diferem pelo sinal no primeiro produto triplo de 3a. ordem, ou seja $A_{0^1 0^1}^{2,2} \bar{Q}_{01^1 0}$. Como pode ser verificado na dedução de N_3 o sinal deste produto é +.

CAPÍTULO III

OS PRINCÍPIOS DO ESPALHAMENTO MAGNÉTICO

III.1. INTRODUÇÃO

O espalhamento de nêutrons pelos átomos é, de um modo geral, um processo puramente nuclear; porém, no caso de átomos e ions que possuam subníveis 3d ou 4s incompletos, ocorre um espalhamento adicional, de origem magnética. São os elétrons desemparelhados desses subníveis que dão surgimento a um momento magnético no átomo ou ion, o qual, ao interagir com o momento magnético do nêutron, produz o espalhamento magnético. Alguns dos átomos e ions magnéticos pertencentes à 1a. série de elementos de transição, são mostrados na Tabela III.1⁽²⁾, que fornece as estruturas das suas camadas eletrônicas, bem como um esquema do emparelhamento de elétrons nos subníveis 3d e 4s. A última coluna dá o número de elétrons desemparelhados. Além dos átomos e ions pertencentes ao grupo dos elementos de transição, há também aqueles pertencentes ao grupo das terras raras, que possuem momento magnético devido a desemparelhamento eletrônico no subnível 4f.

O espalhamento magnético de nêutrons é análogo ao espalhamento de raios-X, no sentido de que ambos são produzidos pelos elétrons do átomo: no caso de espalhamento de raios-X, todos os elétrons do átomo contribuem para o espalhamento enquanto que, no caso de espalhamento de nêutrons, somente os elétrons responsáveis pelas propriedades magnéticas do átomo estão envolvi-

TABELA III.1 - Configurações e organizações eletrônicas dos subníveis 3d e 4s de alguns ions e átomos magnéticos, em seus estados livres.

Ele- m. n- to	Z	L			M			N 4s	emparelhamento de elétrons					no. de e- de- sempa- relha- dos	
		1s	2s	2p	3s	3p	3d		3d			4s			
V	23	2	2	6	2	6	3	2	↓	↓	↓	-	-	↓↑	3
V ²⁺		2	2	6	2	6	3	-	↓	↓	↓	-	-	—	3
Cr	24	2	2	6	2	6	5	1	↓	↓	↓	↓	↓	↓	6
Cr ²⁺		2	2	6	2	6	4	-	↓	↓	↓	↓	-	—	4
Cr ³⁺		2	2	6	2	6	3	-	↓	↓	↓	-	-	—	3
Mn	25	2	2	6	2	6	5	2	↓	↓	↓	↓	↓	↓↑	5
Mn ²⁺		2	2	6	2	6	5	-	↓	↓	↓	↓	↓	—	5
Mn ³⁺		2	2	6	2	6	4	-	↓	↓	↓	↓	-	—	4
Mn ⁴⁺		2	2	6	2	6	3	-	↓	↓	↓	-	-	—	3
Fe	26	2	2	6	2	6	6	2	↓↑	↓	↓	↓	↓	↓↑	4
Fe ²⁺		2	2	6	2	6	6	-	↓↑	↓	↓	↓	↓	—	4
Fe ³⁺		2	2	6	2	6	5	-	↓	↓	↓	↓	↓	—	5
Co	27	2	2	6	2	6	7	2	↓↑	↓↑	↓	↓	↓	↓↑	3
Co ²⁺		2	2	6	2	6	7	-	↓↑	↓↑	↓	↓	↓	—	3
Ni	28	2	2	6	2	6	8	2	↓↑	↓↑	↓↑	↓	↓	↓↑	2
Ni ²⁺		2	2	6	2	6	8	-	↓↑	↓↑	↓↑	↓	↓	—	2
Cu	29	2	2	6	2	6	10	1	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓	1
Cu ²⁺		2	2	6	2	6	9	-	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓	—	1

dos no fenômeno. Uma vez que esses elétrons estão distribuídos sobre um volume do espaço, com dimensões lineares de mesma ordem de grandeza que o comprimento de onda do nêutron neles incidente, o espalhamento magnético de nêutrons assim como o espalhamento de raios-X, é dependente de um fator de forma. Entretanto, o fator de forma magnético não é idêntico ao fator de forma eletrônico de um átomo para o espalhamento de raios-X. Isto porque no caso de espalhamento magnético, somente uns poucos orbitais eletrônicos, de camadas mais externas do átomo, contribuem para o momento magnético, e conseqüentemente, para o fator de forma do espalhamento magnético de nêutrons. Por este motivo, sua influência sobre o espalhamento magnético de nêutrons é mais acentuada do que a influência do fator de forma eletrônico de um átomo, sobre o espalhamento de raios-X.

O espalhamento magnético foi discutido pela primeira vez em 1936 por Bloch⁽⁵⁾, que estava particularmente interessado em materiais ferromagnéticos. Posteriormente, em 1939, Halpern e Johnson⁽¹⁵⁾ mostraram que este tipo de espalhamento era mais facilmente explicado por meio de estudos feitos com materiais paramagnéticos.

III.2. ESPALHAMENTO EM SUBSTÂNCIAS PARAMAGNÉTICAS

Em uma substância paramagnética, os momentos magnéticos dos átomos estão orientados ao acaso. Halpern e Johnson⁽¹⁵⁾ mostraram que para íons paramagnéticos orientados totalmente ao acaso, que possuem somente momento angular spin, a secção de choque diferencial de espalhamento magnético, por unida-

de de ângulo sólido e por átomo, é dada por:

$$d\sigma_{\text{pm}} = \frac{2}{3} S(S+1) \left[\frac{e^2 \gamma}{mc^2} \right]^2 f^2 \quad (3.1)$$

onde m e e são, respectivamente, a massa e a carga do elétron, c é a velocidade da luz, S é o número quântico spin do átomo espalhador, γ é o momento magnético do nêutron e f é a amplitude do fator de forma. A partir da eq. (3.1) pode-se obter a secção de choque total para o espalhamento paramagnético, a qual será então dada por:

$$\sigma_{\text{pm}} = \frac{8\pi}{3} S(S+1) \left[\frac{e^2 \gamma}{mc^2} \right]^2 \overline{f^2}$$

onde $\overline{f^2}$ é o fator de forma integral, que é o valor médio de f^2 quando este é integrado sobre todas as direcções do espaço. Quando o acoplamento dos spins entre os íons for desprezível, o espalhamento será inteiramente elástico e $\overline{f^2}$ torna-se uma função de $1/R_0 \lambda$, onde R_0 é o raio mais provável do íon paramagnético e λ é o comprimento de onda do nêutron.

Quando um átomo ou íon possui tanto momento angular spin como momento angular orbital, estes momentos se unem para dar um momento angular resultante total, de acordo com o acoplamento Russell-Saunders⁽³²⁾. Os vários vetores \vec{l} dos elétrons, que caracterizam seus movimentos em torno do núcleo atômico, combinam-se para formar um vetor resultante L ; de forma similar, os vários vetores \vec{S} dos elétrons, que caracterizam seus movimentos em torno de seus próprios eixos, combinam-se para formar um vetor

$\rightarrow \rightarrow \rightarrow$
 resultante S. L e S, por sua vez, combinam-se para formar um vetor
 \rightarrow
 resultante J, que representa o momento angular total de todo o
 átomo. Para um átomo com um número quântico spin resultante S, o
 momento magnético spin será:

$$\mu_S = 2 \sqrt{S(S+1)} \mu_B$$

onde μ_B é o magneton de Bohr. Se o número quântico orbital resul-
 tante é L, então o momento magnético orbital é:

$$\mu_L = \sqrt{L(L+1)} \mu_B$$

Os momentos angulares spin e orbital são então combinados, re-
 sultando um momento angular total, caracterizado pelo número
 quântico J, que pode assumir os valores (L+S), (L+S-1), (L+S-2),
 ... , (L-S+2), (L-S+1), (L-S), e o momento paramagnético resultan-
 te será:

$$\mu_J = g \sqrt{J(J+1)} \mu_B \quad (3.2)$$

onde g é o fator de Landé dado por:

$$g = 1 + \frac{J(J+1)+S(S+1)-L(L+1)}{2J(J+1)} \quad (3.3)$$

O cálculo do momento magnético total parece uma sim-
 ples aplicação das fórmulas (3.2) e (3.3). Entretanto, como os
 valores de J, L e S são conhecidos somente para átomos isolados é,
 em geral, impossível calcular o valor de μ_J para os átomos de um
 sólido, a menos que certas hipóteses simplificadoras sejam feitas.
 Uma dessas hipóteses é que o momento orbital seja "abafado", isto

é, não exista contribuição orbital para o momento, tal que $J = S$. Esta condição resulta da ação do campo elétrico, chamado campo cristalino, produzido pelos átomos ou íons circundantes no sólido, sobre o átomo ou íon considerado. Este campo, cuja simetria é a mesma do cristal, faz com que órbitas eletrônicas que são circulares em um átomo isolado, sejam deformadas pelos campos elétricos dos átomos adjacentes, obedecendo à simetria do cristal. O acoplamento órbita-rede cristalina é bastante forte. Já o acoplamento spin-órbita é relativamente fraco. Como consequência destes fatos, ao ser aplicado um campo magnético sobre um cristal, somente os spins estão suficientemente livres para se orientar na direção do campo. O resultado é que somente os spins contribuem para o processo de magnetização e para o momento magnético resultante na amostra. O "abafamento" do momento magnético orbital pode ser completo ou parcial.

Se por um lado é impossível calcular o valor de μ_J para os átomos de um sólido, por outro é possível de se medir g . Tais medidas são de grande importância pois elas podem mostrar que fração do momento magnético total, que também pode ser medido, é devida ao spin e que fração é devida ao movimento orbital.

Uma vez que, em um material paramagnético, as direções dos momentos magnéticos variam ao acaso, de átomo para átomo, o espalhamento paramagnético será totalmente incoerente, não havendo contribuição magnética aos picos de difração de Bragg. O espalhamento magnético é distribuído ao longo da radiação de fundo do diagrama de difração, diminuindo com o aumento do ângulo θ , devido à influência do fator de forma f .

III.3. ESPALHAMENTO EM SUBSTÂNCIAS FERROMAGNÉTICAS E ANTIFERROMAGNÉTICAS

No caso de materiais antiferromagnéticos e ferromagnéticos, os momentos magnéticos dos íons individuais estão orientados de forma definida na estrutura. Em um material ferromagnético, todos os momentos em um único domínio estão paralelamente orientados, enquanto que em um material antiferromagnético, os domínios dos átomos podem ser considerados estando em duas sub-redes: todos os átomos situados em uma sub-rede possuem seus momentos magnéticos paralelos a uma dada direção, enquanto que aqueles situados na outra sub-rede são anti-paralelos. Nestes dois casos, a eq. (3.1) que dá a secção de choque diferencial para o espalhamento magnético, por unidade de ângulo sólido e por átomo, é substituída por:

$$d\sigma_m = q^2 S^2 \left[\frac{e^2 \gamma}{mc^2} \right]^2 f^2 \quad (3.4)$$

onde \vec{q} é o vetor de interação magnética definido por:

$$\vec{q} = \vec{\epsilon} (\vec{\epsilon} \cdot \vec{K}) - \vec{K}$$

sendo \vec{K} um vetor unitário na direção do spin magnético atômico e $\vec{\epsilon}$, o chamado vetor de espalhamento, que é um vetor unitário na direção perpendicular aos planos refletoras efetivos. Segue, da definição que \vec{q} está no plano de $\vec{\epsilon}$ e \vec{K} e é perpendicular a $\vec{\epsilon}$, sendo $q = \sin \alpha$, onde α é o ângulo entre $\vec{\epsilon}$ e \vec{K} .

Na eq. (3.4), o aparecimento do fator q^2 e a substituição de $S(S+1)$ por S^2 , são conseqüências do alinhamento rígido dos momentos magnéticos.

O fato dessas estruturas possuírem momentos magnéticos definidos é de grande importância, uma vez que isso implica em coerência entre os nêutrons espalhados por vários átomos ou íons individuais. Os átomos podem ser considerados como tendo uma amplitude de espalhamento magnético, usualmente representada pelo símbolo p , de forma que:

$$p = \left[\frac{e^2 \gamma}{mc^2} \right] S f = 0,54 S f \cdot 10^{-12} \text{ cm} \quad (3.5)$$

Então p é comparável com a amplitude de espalhamento nuclear b , o que causa um aumento dos picos de difração, dependendo da estrutura magnética dos domínios. Os valores de p serão diferentes, para diferentes estados de valência de um átomo, como por exemplo, para o Fe^{2+} e Fe^{3+} , para os quais os valores de S são, respectivamente, 2 e 5/2. A eq.(3.5) pode ser reescrita como:

$$p = \left[\frac{e^2 \gamma}{2mc^2} \right] 2S f$$

onde o fator $2S$, para um átomo sem momento orbital, é igual ao momento magnético expresso em magnetons de Bohr.

Para átomos onde tanto o momento angular spin quanto o momento angular orbital devem ser considerados, o valor de $2S$ deve ser substituído pelo valor do momento magnético resultante

no átomo, isto é, gJ , onde g é o fator de Landé dado pela eq. (3.3). Neste caso tem-se que:

$$p = \left[\frac{e^2 \gamma}{2mc^2} \right] g J f$$

A secção de choque diferencial para espalhamento, no caso de sistemas magnéticos onde todos os momentos magnéticos estão alinhados paralela ou antiparalelamente a uma única direcção, isto é, em um material ferro- ou antiferromagnético de domínio único, é dada por:

$$d\sigma = b^2 + 2bp \vec{\lambda} \cdot \vec{q} + p^2 q^2 \quad (3.6)$$

onde $\vec{\lambda}$ é um vetor unitário na direcção do spin do nêutron incidente. Se o feixe de nêutrons incidente não for polarizado, $\vec{\lambda}$ pode assumir qualquer direcção, e o segundo termo da eq. (3.6) tende a zero. Neste caso, a secção de choque diferencial de espalhamento será dada por:

$$d\sigma = b^2 + p^2 q^2 \quad (3.7)$$

Para um melhor entendimento do fenómeno, é necessário examinar a interacção entre o espalhamento nuclear e o magnético, o estado de polarização dos nêutrons incidentes e também as variações de polarização que podem ocorrer durante o processo de espalhamento, como é o caso de materiais helimagnéticos, onde a direcção dos momentos magnéticos segue uma espiral helicoidal. Assim, pode-se pensar na secção de choque como consistindo de 5 termos independentes:

$d\sigma$ = espalhamento nuclear + espalhamento nuclear incoerente +
coerente devido a spins e isótopos

+ termo de interferência + espalhamento puramente +
nuclear-magnética magnético

+ termo dependente da polarização
em estruturas mais complicadas.

III.4. O FATOR DE ESTRUTURA PARA FEIXES DE NÊUTRONS NÃO POLARIZADOS

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⁽²⁾:

$$F_{hkl}^2 = \sum_n b_n \cdot \exp [2\pi i (hx_n/a + ky_n/b + lz_n/c)]^2 + \\ + \sum_n \vec{q}_n \cdot p_n \cdot \exp [2\pi i (hx_n/a + ky_n/b + lz_n/c)]^2 \quad (3.8)$$

Uma característica essencial desta equação é que não há coerência entre o espalhamento nuclear e o magnético com nêutrons não polarizados, resultando na soma de duas componentes. Deve-se salientar que, na eq. (3.8), deve ser acrescentado o fator de temperatura para cada termo.

No caso de uma estrutura ferromagnética, o vetor \vec{q}_n que aparece na eq. (3.8), é o mesmo para todos os átomos da cela unitária. Como consequência, os picos referentes ao espalhamento coerente magnético ocorrerão exatamente na mesma posição angular dos picos referentes ao espalhamento coerente nuclear; assim,

estes últimos serão aumentados por uma contribuição magnética.

Já para uma estrutura antiferromagnética, como os momentos magnéticos são alternadamente para cima e para baixo, os valores de p serão alternadamente +ve e -ve, o que faz com que a cela unitária magnética seja o dobro da cela química na direção y , conforme mostra a figura III.1b. Dessa forma, no difratograma de um material deste tipo, para qualquer ângulo determinado pelos índices (hkl) , onde há reflexão de origem nuclear, os valores de p_n serão alternadamente +ve e -ve (soma nula) e não haverá contribuição magnética. Entretanto, aparecerão reflexões extras, de origem puramente magnética, em valores de $\sin\theta$ que são iguais à metade daqueles esperados para a estrutura química. Assim, por exemplo, em lugar da reflexão de mais baixo ângulo ser indexada como (100) , ela será indexada como $(1/2\ 0\ 0)$, pois no lugar do difratograma estar sendo indexado em termos de uma cela unitária de extremidade AB , do ponto de vista magnético o comprimento da cela unitária na direção y é AC , sendo $AC=2AB$. Esta duplicação da cela unitária é uma característica fundamental da estrutura antiferromagnética. A figura III.2 mostra uma comparação entre difratogramas obtidos com material ferromagnético e antiferromagnético.

Em materiais antiferromagnéticos, o valor da intensidade magnética decresce com o aumento da temperatura, sendo igual a zero acima da temperatura de Néel, onde a ordem antiferromagnética desaparece. Para materiais ferromagnéticos, a intensidade magnética diminuirá da mesma forma, tornando-se zero acima da temperatura de Curie; porém, neste último caso, o efeito é muito menos notável, já que a intensidade nuclear permanece praticamente

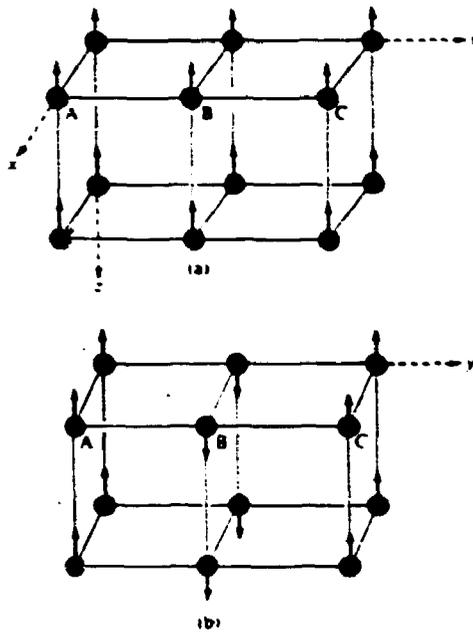


FIGURA III.1 - Diagramas de uma estrutura a) ferromagnética e b) antiferromagnética. As setas indicam as direções dos momentos magnéticos.

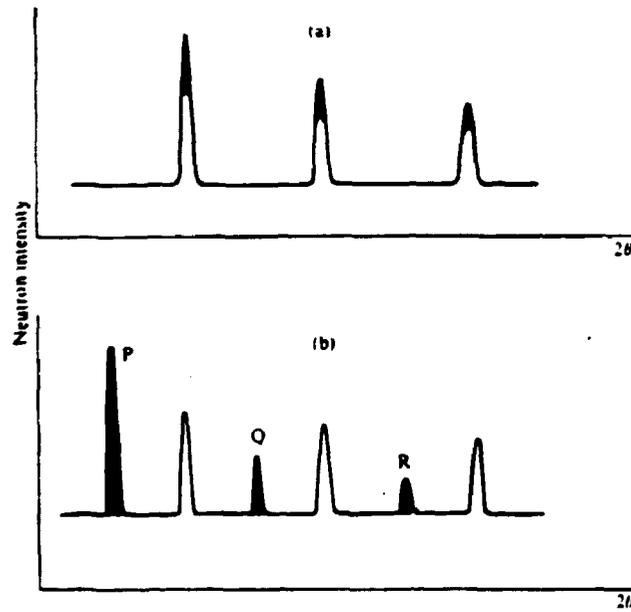


FIGURA III.2 - Contribuição do espalhamento magnético para os diagramas obtidos com um material a) ferromagnético e b) antiferromagnético.

inalterada nestas posições.

CAPÍTULO IV

A MAGNETITA

IV.1. AS ESTRUTURAS CRISTALOGRÁFICA E MAGNÉTICA DA MAGNETITA

A magnetita, Fe_3O_4 , é um composto do tipo $\text{A}^{2+}\text{B}_2^{3+}\text{O}_4^{2-}$, com estrutura cristalina do tipo spinel invertida⁽⁴⁶⁾. Sua rede de Bravais é cúbica de faces centradas e sua estrutura está de acordo com o grupo espacial $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$, com 8 unidades de Fe_3O_4 por cela unitária. Em uma estrutura spinel normal os íons A^{2+} ocupam as posições especiais (8a), os íons B^{3+} as posições (16d) e os íons de oxigênio O^{2-} as posições (32e), do grupo espacial. De acordo com Verwey e de Boer⁽⁴¹⁾, a inversão na estrutura spinel da magnetita é devida a 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 pode então ser representada por $\text{Fe}^{3+}(\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+})\text{O}_4^{2-}$. Na sua estrutura, considerando a origem em $\bar{4}3\text{m}$, os íons ocupam as seguintes posições especiais:

Fe^{3+} em (8a):

0, 0, 0 ; 1/4, 1/4, 1/4

somadas às coordenadas das posições equivalentes:

0, 0, 0 ; 0, 1/2, 1/2 ; 1/2, 0, 1/2 ; 1/2, 1/2, 0

correspondentes às translações dos centros das faces (translações F.C.).

Fe^{2+} e Fe^{3+} , em igual número e distribuídos ao acaso, em (16d):

5/8, 5/8, 5/8 ; 5/8, 7/8, 7/8 ; 7/8, 5/8, 7/8 ; 7/8, 7/8, 5/8

+ translações F.C.

e O^{2-} em (32e):

x, x, x ; 1/4-x, 1/4-x, 1/4-x ; x, \bar{x} , \bar{x} ; 1/4-x, 1/4+x, 1/4+x;

\bar{x} , x, \bar{x} ; 1/4+x, 1/4-x, 1/4+x ; \bar{x} , \bar{x} , x ; 1/4+x, 1/4+x, 1/4-x

+ translações F.C.

Em uma estrutura spinel ideal, x é igual a 3/8 (0,375), de forma que os íons O^{2-} formem exatamente um empacotamento cúbico compacto. Na estrutura spinel invertida da magnetita, bem como de outras estruturas do tipo spinel, x excede um pouco 3/8, causando uma distorção no empacotamento compacto dos íons O^{2-} (43).

A magnetita, entre -163°C e -153°C , a exata temperatura dependendo da pureza da amostra, sofre uma transição de fase a qual é acompanhada por notáveis alterações nas suas propriedades físicas (16). Essas alterações foram estudadas por diversos autores, durante várias décadas. Em particular, em 1941, Verwey e Haayman (42), estudando a condutividade eletrônica na magnetita, em temperaturas acima, na transição e abaixo dela, concluíram que o aumento de resistividade que ocorre neste óxido, abaixo da transição, era muito provavelmente devido a uma ordenação dos íons de ferro, nos sítios octaédricos. Alguns anos depois, em 1947, Verwey, Haayman e Romeijn (44), estudando as relações entre a condutividade eletrônica e o arranjo dos cátions na estrutura cristalina de alguns óxidos com estrutura spinel,

confirmaram a ordenação dos ions, na fase de baixa temperatura da magnetita. Com a ordem, a simetria não poderá mais ser cúbica, segundo esses autores. Sugeriram, então, uma cela tetragonal onde os ions de uma espécie ficassem em camadas, paralelas ao plano xy, formadas por fileiras desses ions, contínuas e paralelas entre si, orientadas na direção x+y. Os ions da outra espécie estariam em camadas alternadas com as primeiras, em fileiras orientadas em uma direção perpendicular à anterior. As camadas alternar-se-iam em $z=1/8$ e $z=5/8$. Na verdade, a modificação cúbica proposta por Verwey e co-autores não poderia ter simetria tetragonal perfeita, devido à disposição dos ions de ferro. De fato, o potencial repulsivo entre os ions ferrosos é menor do que entre os ions férricos, levando a que a distância entre os ions ferrosos seja menor do que entre os ions férricos. Portanto, as diagonais da base têm dimensões diferentes. Estudos subseqüentes da estrutura dessa fase, levaram a uma certa controvérsia se a simetria seria efetivamente romboédrica ou ortorrômbica, prevalecendo esta última, de acordo com Abrahams e Calhoun⁽¹⁾. Para estes autores, a cela ortorrômbica, com grupo espacial Imma, tem o eixo c coincidente com o eixo c da cela cúbica, enquanto que os eixos a e b são metade das diagonais da base da modificação cúbica.

A estrutura magnética da magnetita é do tipo Néel A-B⁽²⁵⁾, onde A são os sítios tetraédricos, correspondentes às posições (8a) e B são os sítios octaédricos, correspondentes às posições (16d). Os ions nos sítios A estão acoplados aos ions nos sítios B, em uma disposição antiferromagnética. Devido ao maior número de ions de ferro nos sítios B, a resultante não é nula.

caracterizando, portanto, uma estrutura ferrimagnética⁽²⁾. A estrutura magnética da magnetita foi estudada por Shull, Wollan e Koehler⁽³⁷⁾, com difração de nêutrons em amostras policristalinas, confirmando a estrutura ferrimagnética. Estes autores obtiveram também diagramas de difração de nêutrons da fase de baixa temperatura. Esses diagramas mostraram que a estrutura antiferromagnética básica é mantida em baixas temperaturas. Não ocorre, portanto, nenhuma transição de fase magnética quando os íons Fe^{2+} e Fe^{3+} são ordenados, na fase estrutural de baixa temperatura. Acima de aproximadamente $580^{\circ}C$, a magnetita se torna magneticamente desordenada, passando assim ao estado paramagnético.

IV.2. O FATOR DE ESTRUTURA DA MAGNETITA

De acordo com os itens III.3. e III.4., a intensidade do espalhamento coerente, experimentado por um feixe de nêutrons não polarizado incidente em uma amostra com estrutura magnética, é proporcional a um fator de estrutura F ao quadrado, que inclui tanto uma contribuição do espalhamento nuclear quanto uma do espalhamento magnético. A somatória na parte nuclear é estendida a todos os átomos da estrutura enquanto que, na parte magnética, ela é limitada aos átomos com momento magnético.

No caso mais geral, em que não se pode definir um único domínio magnético na amostra, q^2 , que aparece na eq. (3.7), é simplesmente igual a $2/3$. Este é o caso da magnetita, onde os momentos magnéticos formam domínios de acordo com as seis possíveis orientações $\{001\}$. Assim, levando-se em conta os parti-

culares átomos e ions da magnetita, a eq. (3.8) pode ser escrita como:

$$\begin{aligned}
 F_{hkl}^2 = & \sum_{\substack{8a \\ 16d}} b_{Fe} \cdot \exp [2\pi i/a (hx_n + ky_n + lz_n)] + \\
 & + \sum_{32e} b_o \cdot \exp [2\pi i/a (hx_n + ky_n + lz_n)]^2 + \\
 & + 2/3 \sum_{16d} \bar{p}_{Fe} \cdot \exp [2\pi i/a (hx_n + ky_n + lz_n)] + \\
 & - \sum_{8a} p_{Fe^{3+}} \cdot \exp [2\pi i/a (hx_n + ky_n + lz_n)]^2 \quad (4.1)
 \end{aligned}$$

Na equação acima, a é o parâmetro da rede cúbica da magnetita, b_{Fe} e b_o são, respectivamente, a amplitude de espalhamento nuclear do ferro e do oxigênio, $p_{Fe^{3+}}$ é a amplitude de espalhamento magnético do ion Fe^{3+} e \bar{p}_{Fe} é o valor médio entre $p_{Fe^{3+}}$ e $p_{Fe^{2+}}$, este último a amplitude de espalhamento do Fe^{2+} , uma vez que os ions ocupam as posições (16d) aleatoriamente e em igual número. A diferença entre as somatórias de contribuição magnética se deve ao postulado de que os ions nos sítios A estão acoplados antiferromagneticamente com os ions nos sítios B. Por este motivo, foi atribuído o sinal negativo à somatória envolvendo $p_{Fe^{3+}}$.

O fator de estrutura, como formulado na eq. (4.1) supõe uma estrutura bem ordenada, com átomos em posições bem definidas, situação essa que não se altera com o tempo. Na realidade, os átomos têm movimentos devidos à temperatura, o que faz com que as distâncias entre eles variem com o tempo, e que tais átomos não espalhem exatamente em fase, ocasionando um valor menor para o fator de estrutura do que o calculado pela expressão acima. A cor-

reção para esse efeito é conseguida pela redução da amplitude de espalhamento b , de cada átomo, por um fator chamado de fator de temperatura.

IV.2.1. O FATOR DE TEMPERATURA

A amplitude de espalhamento de um dado átomo, na temperatura T do cristal, é dada por:

$$b_T = b \exp(-M) \quad (4.2)$$

onde

$$M = 8\pi^2 \overline{u^2} \frac{\text{sen}^2 \theta}{\lambda^2} = 2\pi^2 \frac{\overline{u^2}}{d^2}$$

sendo $\overline{u^2}$ o deslocamento quadrático médio dos átomos, com relação às suas posições médias, em uma direção perpendicular aos planos refletoras de distância interplanar d . θ o ângulo de Bragg dos planos refletoras e λ o comprimento de onda da radiação incidente. Este tratamento é uma aproximação, uma vez que cada átomo deveria ter seu próprio valor de M e este, sua própria dependência da orientação dos planos refletoras. Na expressão (4.2) acima, $\exp(-M)$ na aproximação feita é chamada de fator de temperatura isotrópico, onde M pode ser escrito simplificadamente como sendo⁽²⁰⁾:

$$M = B \frac{\text{sen}^2 \theta}{\lambda^2} \quad (4.3)$$

A constante B é o chamado parâmetro térmico isotrópico e $\text{sen}^2 \theta / \lambda^2$ dá a dependência do fator de temperatura do ângulo de espalhamento

e do comprimento de onda da radiação incidente. As quantidades $B=8\pi^2 \overline{u^2}$ não podem ser facilmente calculadas teoricamente, uma vez que $\overline{u^2}$ depende, em uma forma complicada, da temperatura e das forças interatômicas. No caso de cristais cúbicos constituídos por um só tipo de átomo, B pode ser aproximado por:

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

sendo h e K as constantes de Planck e Boltzmann, respectivamente, m_a a massa do átomo, θ a temperatura característica do cristal e x a razão entre a temperatura característica e a temperatura absoluta do cristal. A função

$$\phi(x) = \frac{1}{x} \int_0^x \frac{\xi}{e^{\xi}-1} d\xi$$

encontra-se tabelada para uma série de valores de x ⁽²⁰⁾.

Uma vez que o valor de B, e conseqüentemente de M, não pode ser facilmente calculado, para estruturas mais complexas do que a cúbica monoatômica, várias aproximações podem ser usadas para a correção das intensidades pelo fator de temperatura. Por exemplo, para cristais constituídos por mais de um tipo de átomo, mas que pertençam ainda ao sistema cúbico, pode-se tomar, como uma primeira aproximação, o mesmo valor de B para todos os átomos. Uma melhor aproximação consiste em se usar a eq. (4.3), com valores de B diferentes para cada tipo de átomo da cela unitária. Nesses dois casos, o fator de estrutura ao quadrado da magnetita dado pela

eq. (4.1), pode ser reescrito como sendo:

$$\begin{aligned}
 F_{hkl}^2 = & \left\{ \sum_{\substack{8a \\ 16d}} b_{Fe} \cdot \exp [2\pi i/a (hx_n + ky_n + lz_n)] + \right. \\
 & + \sum_{32e} b_o \cdot \exp [2\pi i/a (hx_n + ky_n + lz_n)] \left. \right\} \cdot \exp [-B \text{sen}^2 \theta / \lambda^2]^2 + \\
 & + 2/3 \left\{ \sum_{16d} \bar{p}_{Fe} \cdot \exp [2\pi i/a (hx_n + ky_n + lz_n)] + \right. \\
 & - \sum_{8a} p_{Fe} \left. \right\} \cdot \exp [2\pi i/a (hx_n + ky_n + lz_n)] \cdot \exp [-B \text{sen}^2 \theta / \lambda^2]^2 \quad (4.4)
 \end{aligned}$$

quando um só fator de temperatura isotrópico é considerado e,

$$\begin{aligned}
 F_{hkl}^2 = & \sum_{8a} b_{Fe} \cdot \exp [2\pi i/a (hx_n + ky_n + lz_n)] \cdot \exp [-B_a^n \text{sen}^2 \theta / \lambda^2] + \\
 & + \sum_{16d} b_{Fe} \cdot \exp [2\pi i/a (hx_n + ky_n + lz_n)] \cdot \exp [-B_d^n \text{sen}^2 \theta / \lambda^2] + \\
 & + \sum_{32e} b_o \cdot \exp [2\pi i/a (hx_n + ky_n + lz_n)] \cdot \exp [-B_e^n \text{sen}^2 \theta / \lambda^2]^2 + \\
 & + 2/3 \sum_{16d} \bar{p}_{Fe} \cdot \exp [2\pi i/a (hx_n + ky_n + lz_n)] \cdot \exp [-B_d^n \text{sen}^2 \theta / \lambda^2] + \\
 & - \sum_{8a} p_{Fe} \left. \right\} \cdot \exp [2\pi i/a (hx_n + ky_n + lz_n)] \cdot \exp [-B_a^n \text{sen}^2 \theta / \lambda^2]^2 \quad (4.5)
 \end{aligned}$$

quando fatores de temperatura isotrópicos diferentes para as posições (8a), (16d) e (32e) são considerados.

Para estruturas onde o efeito da temperatura não pode ser bem representado por parâmetros térmicos isotrópicos, o melhor é descrever o movimento térmico de cada átomo cristalograficamente diferente na cela unitária, por seis parâmetros. São os chamados parâmetros térmicos anisotrópicos, os quais podem ser

determinados à partir de intensidades difratadas, por meio de um dos vários métodos de refinamento de estruturas. Neste caso, considerando um campo potencial harmônico anisotrópico, o fator de temperatura de um átomo n pertencente a uma dada estrutura, quando referido aos eixos da rede recíproca do cristal, toma a forma⁽²¹⁾:

$$\exp [-(\beta_{11}^n h^2 + \beta_{22}^n k^2 + \beta_{33}^n l^2 + 2\beta_{12}^n hk + 2\beta_{13}^n hl + 2\beta_{23}^n kl)] \quad (4.6)$$

onde h, k, l são os índices de Miller da reflexão considerada e os β_{ij} são os parâmetros térmicos anisotrópicos acima citados.

De acordo com Cruickshank⁽¹²⁾, o fator de temperatura tem um significado físico mais evidente quando escrito em função dos elementos de um tensor de amplitude quadrática média \vec{U}_{ij} , ou em termos do parâmetro B_{ij} , análogo ao parâmetro térmico isotrópico B . Isto porque os β_{ij} não podem dar uma idéia imediata do grau de anisotropia. Já os \vec{U}_{ij} são diretamente relacionados com o deslocamento quadrático médio de um átomo particular, na direção especificada por um vetor unitário $\vec{l} = (l_1, l_2, l_3)$. As relações são estabelecidas por meio da expressão⁽²¹⁾:

$$\overline{u^2} = \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 U_{ij} l_i l_j$$

A expressão (4.6) pode então ser reescrita, considerando os eixos cristalográficos da rede direta do cristal:

$$\exp [-2\pi^2 (h^2 a^{*2} U_{11}^n + k^2 b^{*2} U_{22}^n + l^2 c^{*2} U_{33}^n + 2hka^* b^* U_{12}^n + 2hla^* c^* U_{13}^n + 2klb^* c^* U_{23}^n)] \quad (4.7)$$

Comparando as expressões (4.6) e (4.7) tem-se que:

$$U_{ii}^n = \frac{\beta_{ii}^n}{2\pi^2 x_i^{*2}} \quad e \quad U_{ij}^n = U_{ji}^n = \frac{\beta_{ij}^n}{2\pi^2 x_i^* x_j^*}$$

onde os x_1^* , x_2^* , x_3^* são os parâmetros da cela unitária na rede recíproca. No sistema cúbico, $x_1^* = x_2^* = x_3^* = a^* = 1/a$, onde a é o parâmetro da cela unitária na rede direta. Com relação aos parâmetros B_{ij} , a eq. (4.6) pode ser reescrita como:

$$\exp \left[-1/4(h^2 a^{*2} B_{11}^n + k^2 b^{*2} B_{22}^n + l^2 c^{*2} B_{33}^n + 2hka^* b^* B_{12}^n + 2hla^* c^* B_{13}^n + 2klb^* c^* B_{23}^n) \right] \quad (4.8)$$

Comparando as expressões (4.6) e (4.8) tem-se que:

$$B_{ii}^n = \frac{4\beta_{ii}^n}{x_i^{*2}} \quad e \quad B_{ij}^n = B_{ji}^n = \frac{4\beta_{ij}^n}{x_i^* x_j^*}$$

A anisotropia na vibração térmica de um átomo, define um "elipsóide de vibração térmica" que, na sua forma mais geral, tem os seus três eixos todos diferentes entre si, com direções não guardando nenhuma relação com os eixos cristalográficos. No entanto, a simetria existente na rede pode impor certas restrições aos eixos e suas direções. É o caso, por exemplo, de um átomo sobre um eixo de ordem 2. O elipsóide associado a este átomo deve ter um dos seus eixos coincidente com o eixo de simetria. Se o átomo está sobre um eixo de ordem 4, o elipsóide reduz-se a um esferóide, ou elipsóide de revolução, com

eixo único também coincidente com o eixo de simetria. Quando a vibração térmica é anisotrópica, o fator de temperatura não pode ser tomado fora das somatórias do fator de estrutura, uma vez que os n elipsóides térmicos não têm seus eixos paralelos uns aos outros, mas estão em orientações relativas, determinadas pela simetria do grupo espacial. As correlações existentes, entre os parâmetros térmicos anisotrópicos e a simetria da rede, tornam o processo de introdução do fator de temperatura anisotrópico no fator de estrutura, um processo não trivial. É necessário, portanto, estabelecer inicialmente restrições aos parâmetros de um determinado átomo e, em seguida, determinar os parâmetros dos outros átomos do equiponto, levando em conta os eixos de simetria que geram as posições atômicas.

Para a magnetita, as restrições impostas aos parâmetros térmicos devem estar de acordo com a simetria pontual das posições especiais, do grupo espacial $Fd\bar{3}m$, ocupadas pelos seus íons constituintes. A Tabela 5.5A conjugada com a Tabela 5.5B, ambas encontradas no volume IV das Tabelas Internacionais⁽¹⁹⁾, fornecem as restrições. Utilizando os símbolos da expressão (4.6), pode-se resumir essas informações conforme mostrado na Tabela IV.1.

Os parâmetros, definidos de acordo com a Tabela IV.1, valem para os íons localizados em posições iniciais x , y , z . Para encontrar os parâmetros dos demais íons dos equipontos (8a), (16d) e (32e), é necessário utilizar as relações de simetria obtidas por Trueblood⁽⁴⁰⁾. As tabelas que fornecem essas relações,

dão os parâmetros β'_{11} , β'_{22} , β'_{33} , β'_{12} , β'_{13} , β'_{23} de uma posição x' , y' , z' à partir dos parâmetros β_{11} , β_{22} , β_{33} , β_{12} , β_{13} , β_{23} de uma posição x , y , z , relacionada com a primeira por um eixo de simetria. Na Tabela IV.2 de Trueblood, apropriada ao sistema cúbico, estão indicados o eixo utilizado na geração dos parâmetros, sua orientação, bem como a dependência entre os parâmetros. A Figura IV.1 mostra uma representação das posições dos íons de Fe^{3+} , situados nas posições (8a), na forma de uma projeção sobre a base xy da cela unitária. Deve-se levar em conta que, nesta representação, a origem está localizada sobre $\bar{3}m$, a $1/8$, $1/8$, $1/8$ de $\bar{4}3m$. Por este motivo as posições diferem das indicadas no início do item IV.1. O mesmo é feito nas Figuras IV.2 e IV.3, para os íons situados nas posições (16d) (Fe^{2+} e Fe^{3+}) e nas posições (32e) (O^{2-}), respectivamente. Entre os íons estão colocados os eixos de ordem 4 geradores das posições do equiponto, paralelos ao eixo z da cela. Convém dizer que se poderia usar quaisquer outros eixos de simetria, desde que pertencentes à simetria completa do grupo espacial. A numeração entre parênteses, corresponde à ordem de obtenção dos parâmetros, em concordância com o indicado na Tabela IV.2 para um eixo de ordem 4 paralelo ao eixo z . As frações correspondem às cotas dos íons com relação ao eixo z . É importante notar que as translações existentes no eixo de simetria utilizado, não têm qualquer influência na geração dos parâmetros⁽²¹⁾. Finalmente, após se determinar a lei de geração dos sinais dos parâmetros β_{12} , β_{13} e β_{23} , uma vez que em valor absoluto são iguais, em concordância com a ordem de geração das posições dos íons adotada no programa MULTI, pôde-se introduzir essa lei no

TABELA IV.1 - Restrições impostas aos parâmetros térmicos anisotrópicos na magnetita.

posição especial	no. e espécie do íon	no. de variáveis independentes	restrições					
			β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
8a	8 Fe ³⁺	1	β_{11}	β_{11}	β_{11}	0	0	0
16d	8 Fe ²⁺ + 8 Fe ³⁺	2	β_{11}	β_{11}	β_{11}	β_{12}	β_{12}	β_{12}
32e	32 O ²⁻	2	β_{11}	β_{11}	β_{11}	β_{12}	β_{12}	β_{12}

TABELA IV.2 - Transformações do fator de temperatura para os sistemas monoclinico, ortorrômbico, tetragonal e cúbico

ordem do eixo	eixo paralelo a	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
2	a ₁	β_{11}	β_{22}	β_{33}	$-\beta_{12}$	$-\beta_{13}$	β_{23}
2	a ₂	β_{11}	β_{22}	β_{33}	$-\beta_{12}$	β_{13}	$-\beta_{23}$
2	a ₃	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	$-\beta_{13}$	$-\beta_{23}$
2	a ₁ + a ₂	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	$-\beta_{13}$	$-\beta_{23}$
2	a ₂ + a ₃	β_{11}	β_{22}	β_{33}	$-\beta_{12}$	$-\beta_{13}$	β_{23}
2	a ₃ + a ₁	β_{11}	β_{22}	β_{33}	$-\beta_{12}$	β_{13}	$-\beta_{23}$
3	a ₁ + a ₂ + a ₃	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
4	a ₁	β_{11}	β_{22}	β_{33}	$-\beta_{12}$	β_{13}	$-\beta_{23}$
4	a ₂	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	$-\beta_{13}$	$-\beta_{23}$
4	a ₃	β_{11}	β_{22}	β_{33}	$-\beta_{12}$	$-\beta_{13}$	β_{23}

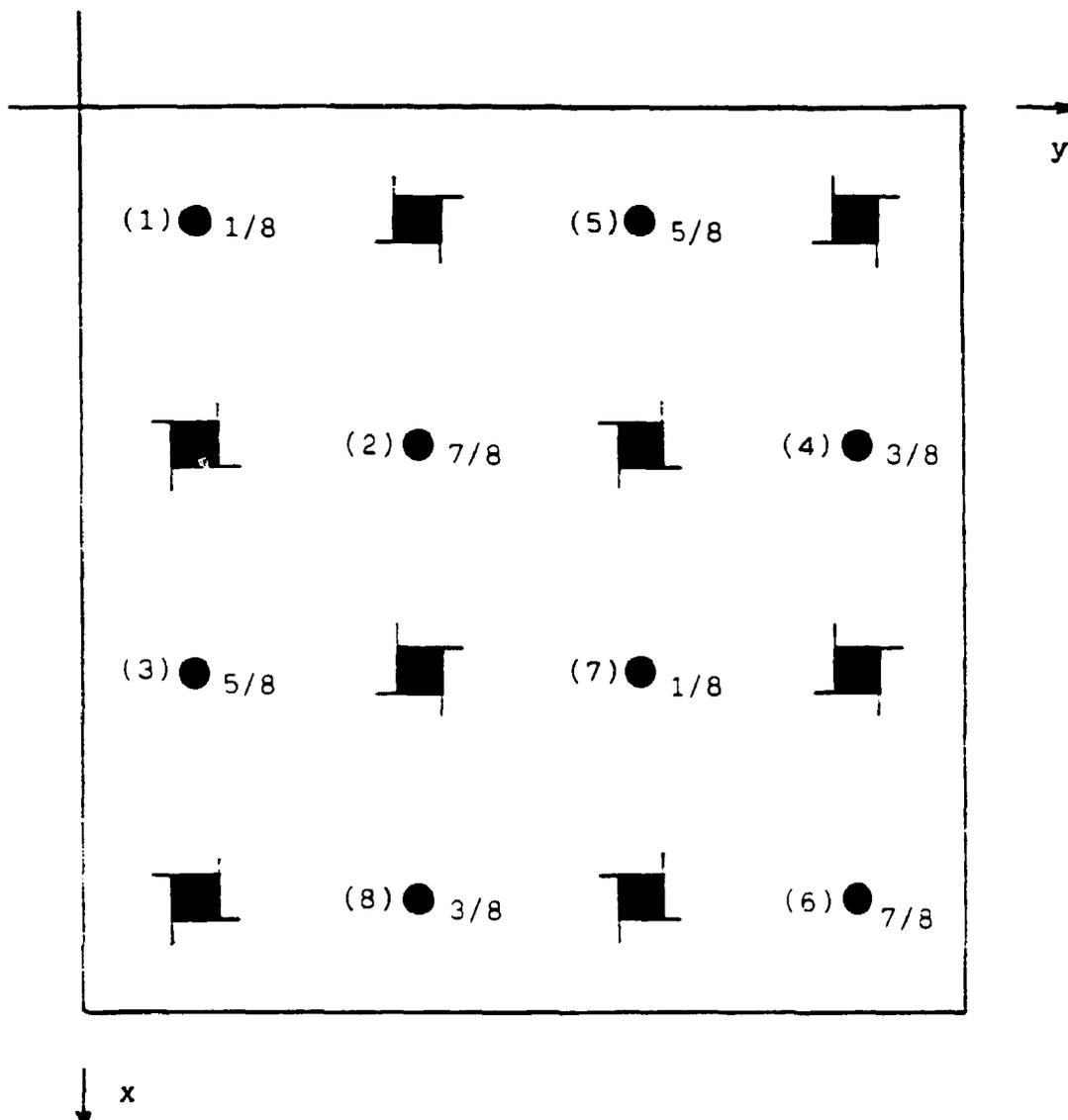


FIGURA IV.1 - Representação das posições dos ions de Fe^{3+} , situados nas posições (8a), na forma de uma projeção sobre a base xy da cela unitária. Origem em $\bar{3}m$.

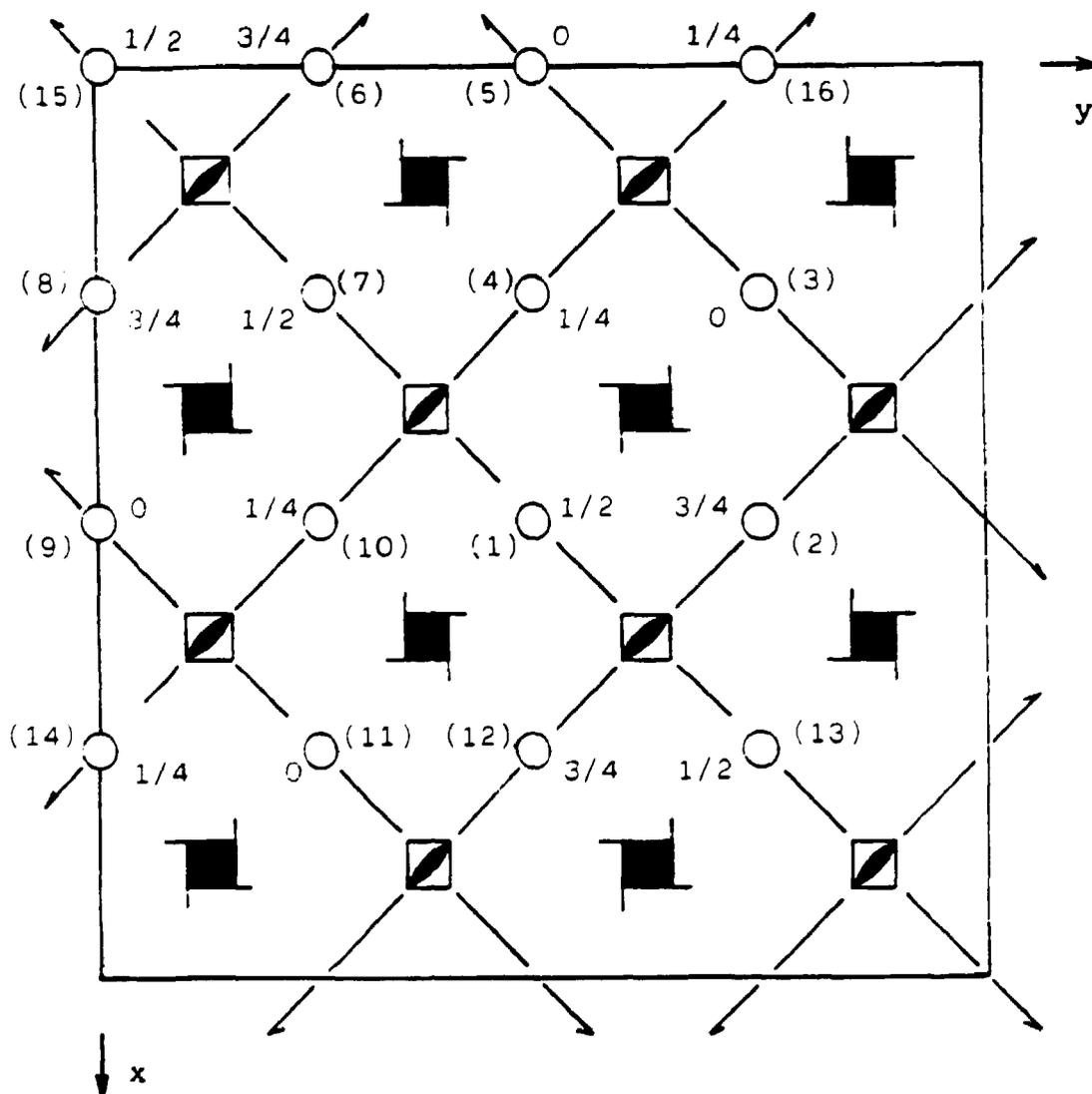


FIGURA IV.2 - Representação das posições dos íons de Fe^{2+} e Fe^{3+} situados nas posições (16d), na forma de uma projeção sobre a base xy da cela unitária. Origem em $\bar{3}m$.

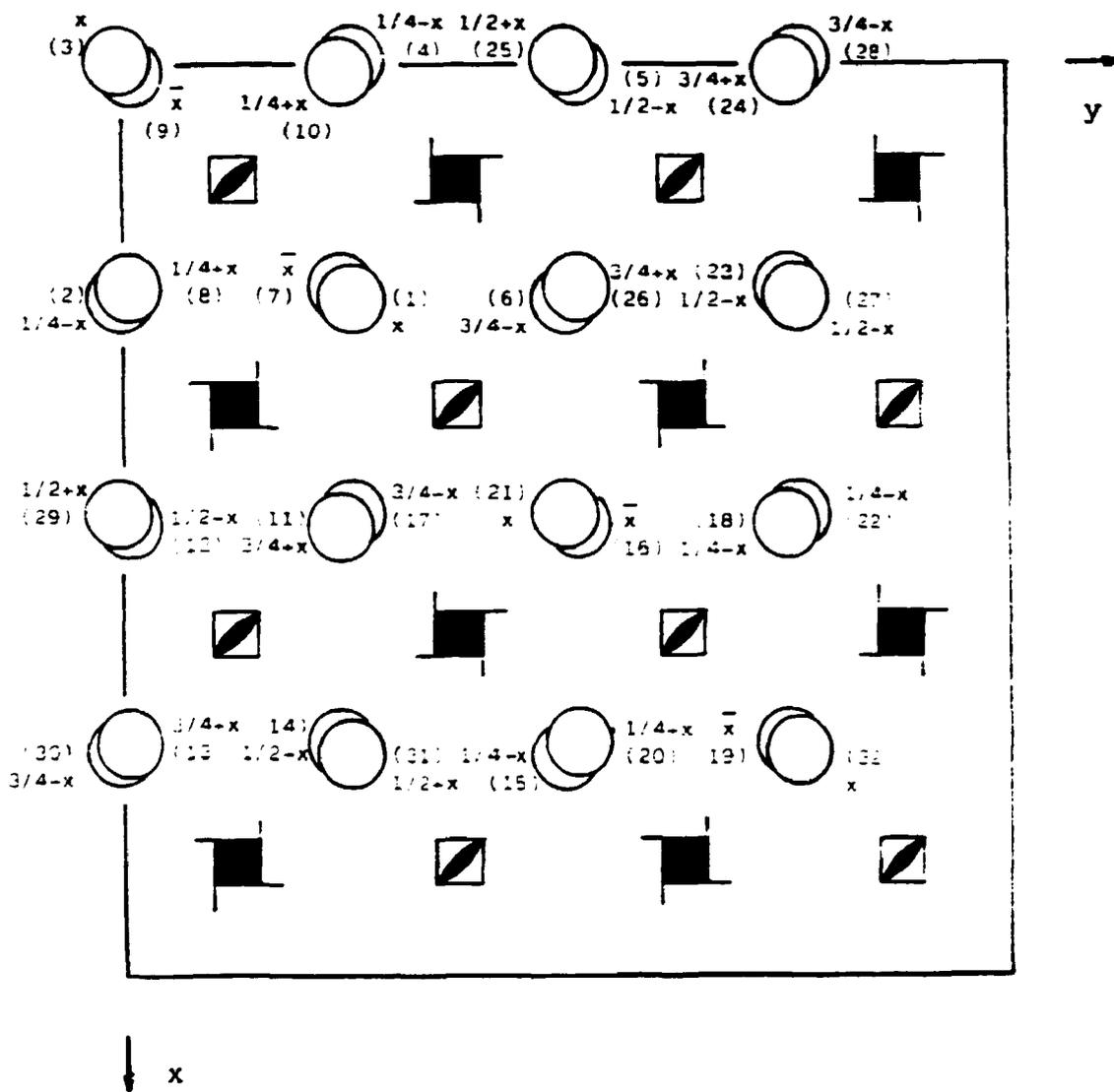


FIGURA IV.3 - Representação das posições dos ions de O^{2-} , situados nas posições (32e), na forma de uma projeção sobre a base xy da cela unitária. Origem em $3m$.

programa. O mesmo foi feito para os ions de ferro nas posições (8a) e (16d).

Levando-se em conta as posições especiais dos ions na magnetita, e as restrições encontradas para essas posições, o quadrado do fator de estrutura da magnetita, incluindo parâmetros térmicos anisotrópicos, pode então ser escrito na seguinte forma:

$$\begin{aligned}
 F_{hkl}^2 = & \sum_{8a} b_{Fe} \cdot \exp [2\pi i/a (hx_n + ky_n + lz_n)] \cdot \exp \{-[\beta_{11}^n (h^2 + k^2 + l^2)]\} + \\
 & + \sum_{16d} b_{Fe} \cdot \exp [2\pi i/a (hx_n + ky_n + lz_n)] \cdot \exp \{-[\beta_{11}^n (h^2 + k^2 + l^2) + \\
 & + 2(\beta_{12}^n hk + \beta_{13}^n hl + \beta_{23}^n kl)]\} + \\
 & + \sum_{32e} b_o \cdot \exp [2\pi i/a (hx_n + ky_n + lz_n)] \cdot \exp \{-[\beta_{11}^n (h^2 + k^2 + l^2) + \\
 & + 2(\beta_{12}^n hk + \beta_{13}^n hl + \beta_{23}^n kl)]\}^2 + \\
 & + 2/3 \sum_{16d} \bar{p}_{Fe} \cdot \exp [2\pi i/a (hx_n + ky_n + lz_n)] \cdot \exp \{-[\beta_{11}^n (h^2 + k^2 + l^2) + \\
 & + 2(\beta_{12}^n hk + \beta_{13}^n hl + \beta_{23}^n kl)]\} + \\
 & - \sum_{8a} p_{Fe^{3+}} \cdot \exp [2\pi i/a (hx_n + ky_n + lz_n)] \cdot \exp \{-[\beta_{11}^n (h^2 + k^2 + l^2)]\}^2
 \end{aligned}
 \tag{4.9}$$

Três versões de MULTI foram preparadas com a introdução das expressões de F_{hkl}^2 dadas em (4.4), (4.5) e (4.9). Com estas versões, foram realizados os refinamentos das suas fases ferri- e paramagnética com dados obtidos com difração múltipla de nêutrons. Os resultados se encontram no capítulo VI.

CAPÍTULO V

PARTE EXPERIMENTAL

V.1. INTRODUÇÃO

O procedimento experimental adotado neste trabalho teve por objetivo a obtenção de diagramas de difração múltipla da magnetita, em temperatura ambiente (fase ferrimagnética) e em uma temperatura acima da temperatura de Curie, $T_c \approx 580^\circ\text{C}$ (fase paramagnética).

Toda a parte experimental de que trata o presente trabalho foi realizada no difratômetro de nêutrons instalado junto ao reator nuclear IEA-R1, do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares da Comissão Nacional de Energia Nuclear (IPEN-CNEN/SP).

V.2. O ARRANJO EXPERIMENTAL UTILIZADO

Uma vez que todas as partes constituintes do difratômetro de nêutrons do IPEN-CNEN/SP já foram descritas por Parente⁽²⁶⁾, e suas posteriores modificações por Mazzocchi⁽²²⁾, restringir-nos-emos aqui somente a uma descrição sucinta do arranjo experimental que é utilizado em experimentos de difração múltipla.

A Figura V.1 mostra um esquema desse arranjo experimental. Um feixe monocromático de nêutrons, inicialmente passa por um colimador especial para difração múltipla⁽²²⁾, que colima o

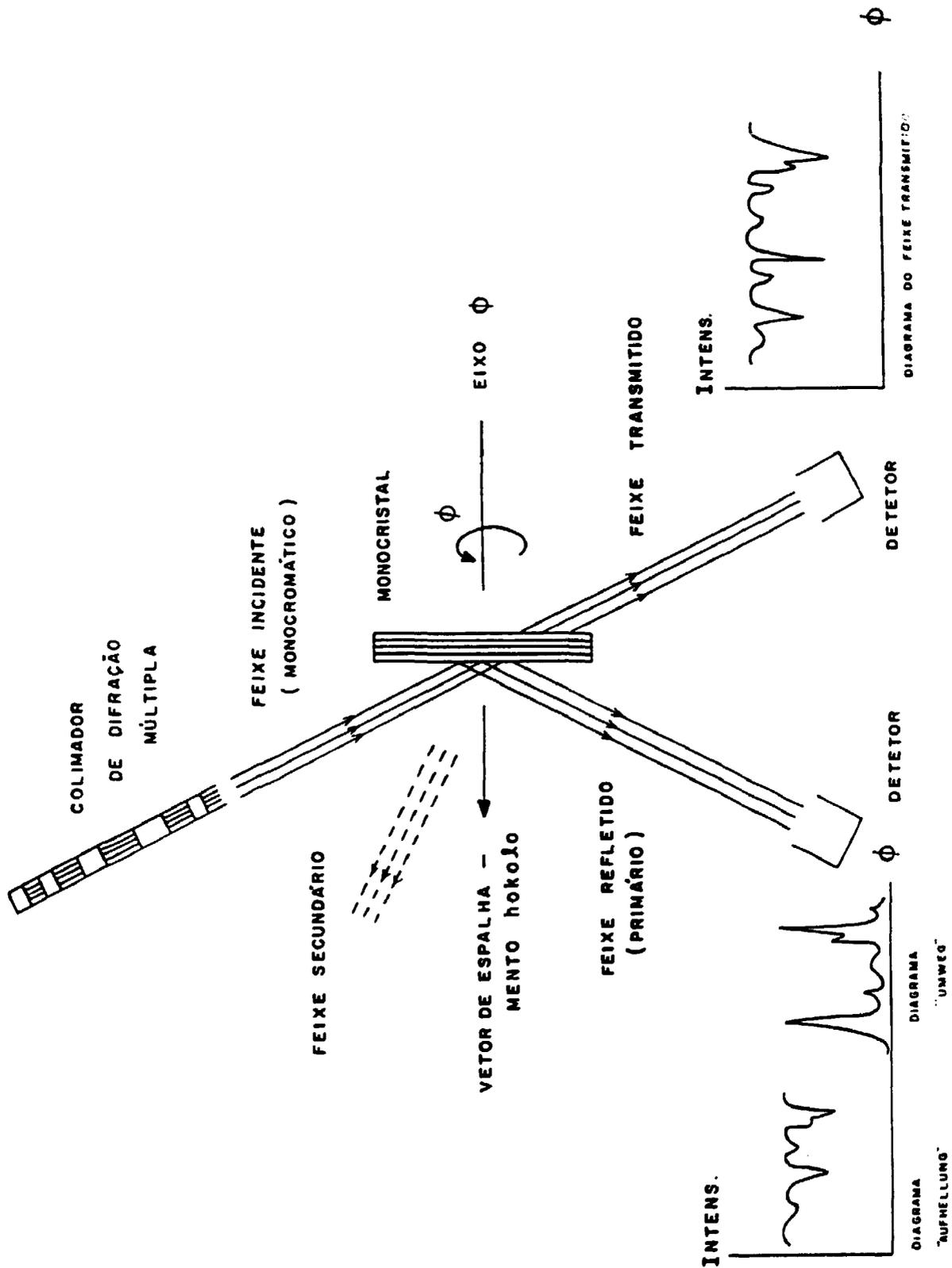


FIGURA V.1. - Esquema do arranjo experimental utilizado em experimentos de difração múltipla de nêutrons.

feixe, tanto na direção horizontal quanto na vertical, com uma divergência da ordem de $10'$ nas duas direções. Após ser colimado, o feixe de nêutrons atinge a amostra que, após ter sido alinhada para uma determinada reflexão $(h_o k_o l_o)$, é girada ao redor do vetor de espalhamento dessa reflexão, chamada em difratometria múltipla de reflexão primária, produzindo, além do feixe primário, vários feixes secundários. Para isso, a amostra é colocada em uma cabeça goniométrica que permite o alinhamento, do vetor de espalhamento da reflexão primária escolhida, com o eixo ϕ de um goniômetro de cinco círculos⁽²²⁾, o qual é por sua vez levado a coincidir com a bissetriz do ângulo formado pelo feixe incidente e o feixe difratado. Geralmente o que se mede em um experimento desse tipo, é a variação de intensidade sofrida pelo feixe primário devido ao surgimento dos feixes secundários, durante um giro do cristal em torno do eixo ϕ . Conforme já mencionado anteriormente no item II.2, o tipo de diagrama obtido para o feixe primário depende da reflexão primária escolhida. Na figura estão representados dois tipos de diagramas que podem ser obtidos, com o detetor posicionado no ângulo 2θ correspondente à reflexão primária. São os diagramas do tipo "Aufhellung", quando a reflexão primária é permitida e intensa, e "Umweganregung", quando a reflexão primária é proibida. Ainda na Figura V.1, está indicado o tipo de diagrama obtido quando é medida a intensidade do feixe incidente, que atravessa a amostra. Obviamente, o detetor deve estar alinhado com o feixe incidente. Neste caso, o diagrama será sempre do tipo "Aufhellung", independentemente da reflexão primária utilizada ser permitida ou proibida. O tipo misto de diagrama, mencionado no

item II.2, não é mostrado na figura.

V.3. A ESCOLHA DA REFLEXÃO PRIMÁRIA

Uma vez que se pretendia medir a fase ferrimagnética da magnetita, achamos conveniente escolher uma reflexão primária que resultasse de uma grande contribuição do espalhamento magnético. Por este motivo, foi escolhida a reflexão 111 que, em temperatura ambiente, além de ser uma reflexão muito intensa, é quase que inteiramente de origem magnética⁽³⁷⁾. Este fato pode ser verificado na Figura V.2, que mostra as varreduras ω (curvas de "rocking") da magnetita, obtidas em temperatura ambiente, fase ferrimagnética, e em 703°C, fase paramagnética. Conforme poderá ser verificado no item seguinte (V.4), 703°C foi a temperatura de estabilização, no final do processo de aquecimento. A curva correspondente à fase paramagnética, onde o espalhamento coerente é de origem exclusivamente nuclear, possui intensidade máxima cerca de 8 vezes menor do que a da fase ferrimagnética, onde o espalhamento é tanto nuclear quanto magnético, com predominância deste último.

Uma vez que a reflexão 111 é uma reflexão permitida, o diagrama de difração múltipla obtido em temperatura ambiente é do tipo "Aufhellung". Já em 703°C, onde a magnetita se encontra na fase paramagnética, devido ao fato dos momentos magnéticos estarem orientados ao acaso, esta reflexão é muito fraca, desaparecendo a contribuição magnética, e o diagrama de difração múltipla obtido é do tipo misto "Aufhellung-Umweganregung".

CURVAS DE INTENSIDADE DA REFLEXÃO 111
DA MAGNETITA

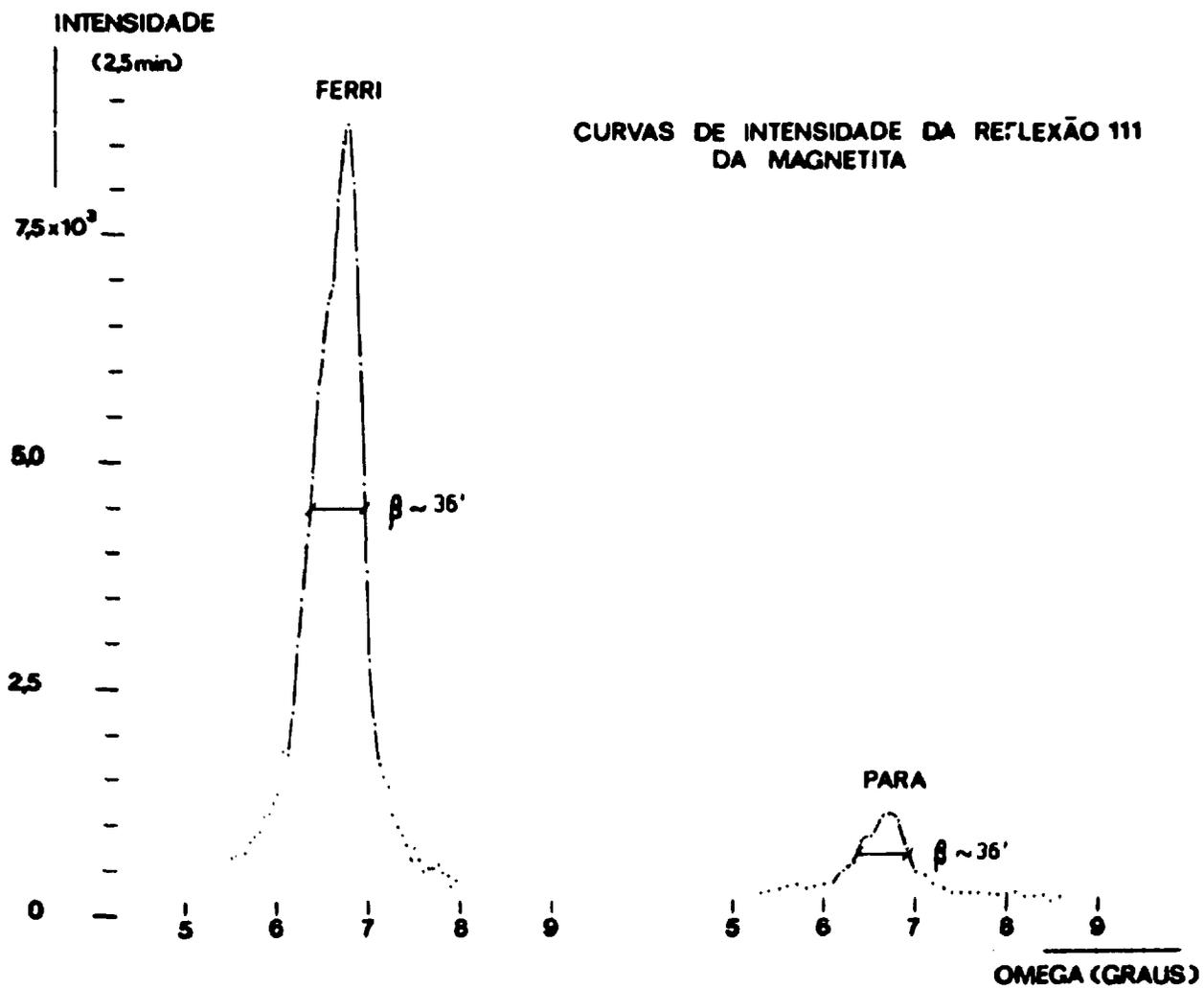


FIGURA V.2 - Curvas de intensidade da reflexão 111 da magnetita, obtidas em temperatura ambiente (fase ferri) e em 703°C (fase para).

V.4. O PROCESSO DE AQUECIMENTO DA AMOSTRA

Para a execução das medições em alta temperatura, correspondente à fase paramagnética da magnetita, foi utilizada a mesma cápsula cilíndrica de aquecimento empregada no estudo da fase β do quartzo⁽²²⁾, com algumas modificações. Uma primeira modificação diz respeito ao tipo e à forma de colocação da resistência de aquecimento no interior da cápsula. Foi utilizado um fio de níquel-cromo, adequado para o uso como resistência de aquecimento, em um comprimento calculado de forma a suportar uma tensão máxima de 220 VCA, em uma potência máxima de cerca de 1000 W. O comprimento resultante, de cerca de 2 metros, tornou-se de difícil acomodação dentro da cápsula, particularmente porque o fio não tinha qualquer tipo de isolamento. A solução encontrada foi enrolar o fio na forma helicoidal, para torná-lo mais curto. A resistência resultante foi colocada em zig-zag próximo à parede interna do cilindro, sustentada por isoladores de alumina recozida. Esses isoladores tinham a forma de prisma reto de base quadrada, com dimensões de cerca de $7 \times 7 \text{ mm}^2$ na base e 25 mm na altura. O prisma era atravessado por um furo com 4 mm de diâmetro, alinhado na direção da altura do cilindro, por onde foi passada a resistência. A forma de zig-zag em que a resistência foi passada pelos isoladores, tinha por objetivo diminuir a intensidade do campo magnético alternado sobre a amostra, resultante da passagem da corrente elétrica pela resistência. Uma segunda modificação diz respeito ao material utilizado para o preenchimento dos espaços vazios no interior da cápsula, uma vez que as suas dimensões internas são maiores do que o cristal. Além de manter o cristal

imóvel dentro da cápsula, quando bem compactado, esse material tinha a função de manter as partes bem unidas, evitando um prejuízo sensível aos resultados, caso acontecesse a ruptura do cristal devido ao aquecimento. O cristal foi colocado no interior da cápsula, orientado com uma direção $\langle 111 \rangle$ na direção do eixo do cilindro, e mantido em posição através da colocação de alumina em pó bem compactada. A alumina, Al_2O_3 , é pouco absorvedora de nêutrons, uma vez que o coeficiente linear de absorção para o alumínio é igual a $8 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$, e para o oxigênio, praticamente zero⁽²⁾. Quanto ao espalhamento incoerente, que poderia dar origem a uma radiação de fundo muito intensa, tanto o alumínio quanto o oxigênio são espalhadores quase que exclusivamente coerentes⁽²⁾, com secção de choque de espalhamento incoerente muito baixa, não causando este tipo de problema. Para finalizar, foi verificado que a alumina não apresenta nenhuma reflexão de Bragg coincidente com a reflexão primária utilizada.

O aquecimento foi realizado utilizando-se de um transformador de saída variável (varivolt), com tensão máxima de saída 220 VCA, e a temperatura, tanto da resistência de aquecimento quanto do cristal, foram monitoradas por termopares em disposição semelhante ao utilizado no já mencionado estudo do quartzo- β ⁽²²⁾. Durante o processo de elevação de temperatura, a tensão de saída do transformador foi sendo gradualmente e lentamente elevada até o cristal atingir uma temperatura acima da transição. No final do processo, a temperatura estabilizou-se em cerca de 703°C , bem acima da transição de fase magnética. A figura V.3 mostra as varreduras ω obtidas, respectivamente, em 703°C e

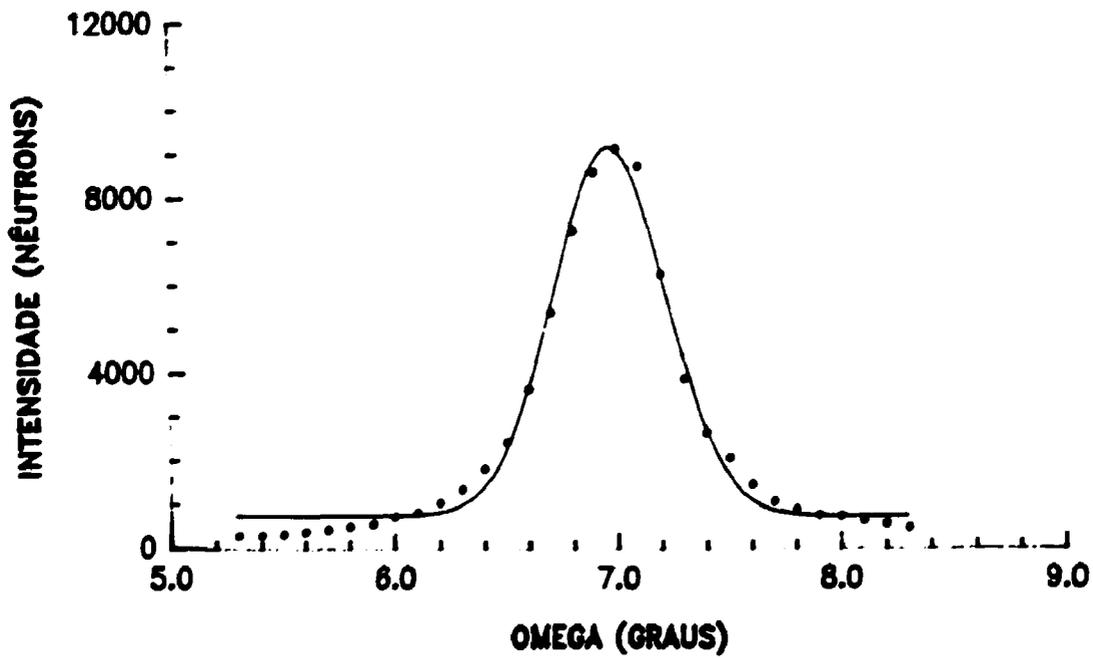
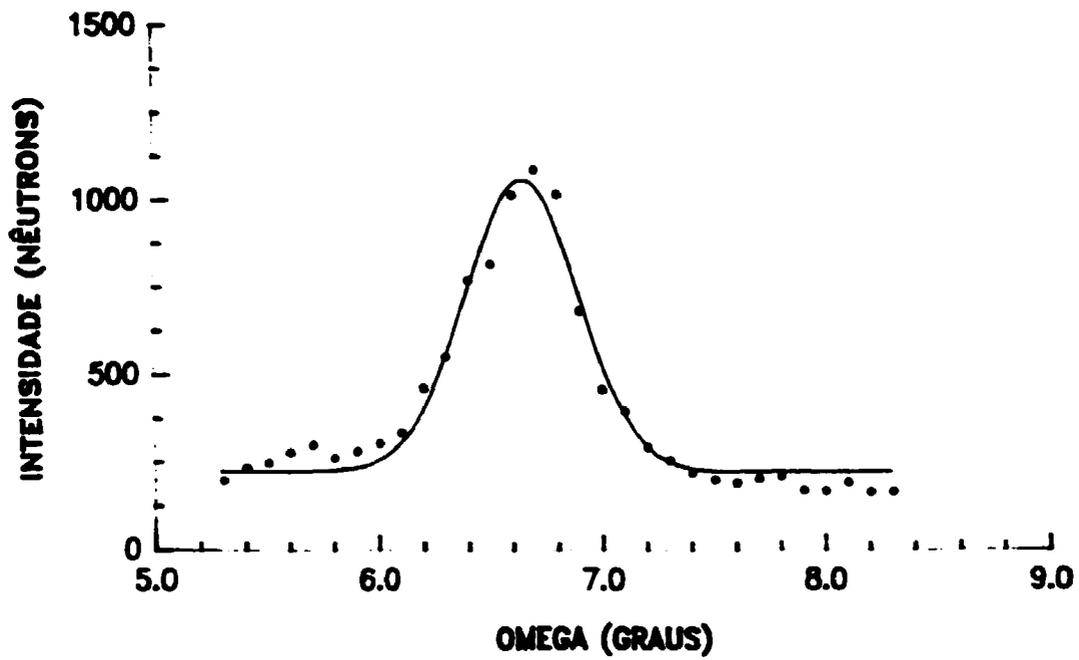


FIGURA V.3 - Varreduras ω da reflexão 111, em 703°C, correspondente à fase paramagnética (curva superior), e após o resfriamento do cristal de magnetita, já na fase ferrimagnética (curva inferior).

durante o resfriamento do cristal, com ele ainda um pouco aquecido mas já na fase ferrimagnética. As linhas contínuas correspondem aos resultados obtidos com o ajuste de gaussianas aos pontos experimentais. Uma comparação entre as duas figuras mostra que, se houve rompimento do cristal, as partes se mantiveram unidas, não causando prejuízo aos diagramas de difração múltipla obtidos. Após a abertura da cápsula, verificou-se que realmente o cristal não se rompeu durante o processo a que foi submetido de elevação e abaixamento da temperatura.

V.5. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Um experimento em difração múltipla consiste em se alinhar um cristal de forma que o vetor de espalhamento da reflexão primária escolhida coincida com um eixo de rotação do goniômetro que suporta o cristal. Ao ser girado o cristal ao redor do vetor de espalhamento, outros nós da rede recíproca, além do primário, podem entrar em contato com a superfície da esfera de Ewald, produzindo então os feixes secundários ⁽²⁴⁾.

Escolhida uma reflexão primária, o primeiro passo para a execução do experimento consiste no alinhamento do cristal, o qual geralmente é feito com uma precisão da ordem de centésimos de grau. Uma descrição do método por nós utilizado para o alinhamento do cristal de magnetita pode ser encontrado no trabalho referente ao estudo das fases α e β do quartzo com difração múltipla de nêutrons ⁽²²⁾.

A amostra utilizada é um cristal natural de magnetita, de pureza desconhecida, com forma irregular assemelhando-se a

um romboedro. Seu volume é de cerca de 5 cm^3 . Em um alinhamento prévio desse cristal no difratômetro de nêutrons, fora da cápsula de aquecimento, foi encontrada uma das direções $\langle 111 \rangle$ como estando próxima ao maior eixo do romboedro. O cristal foi então colocado no interior da cápsula, na forma descrita no item anterior, de forma que essa direção ficasse aproximadamente alinhada com o eixo da cápsula cilíndrica. O objetivo é que esta ficasse em uma posição simétrica no feixe de nêutrons, após o alinhamento do cristal para a obtenção da reflexão primária.

O primeiro diagrama experimental a ser obtido, foi o de temperatura ambiente. As medições foram feitas com o cristal dentro da cápsula de aquecimento. Para a obtenção do diagrama em alta temperatura, foi feito um reajuste do alinhamento do cristal, corrigindo os pequenos desvios no posicionamento que ocorrem como consequência de tensões causadas pelo aquecimento. O intervalo angular total de medida, em ambos os diagramas, estendeu-se de 0 a $83,5^\circ$, na escala de medição do ângulo azimutal ϕ . Tendo sido o cristal colocado na cápsula de forma que a direção cristalográfica de referência⁽⁹⁾ para a indexação, escolhida previamente, coincidissem com a direção da origem na escala de medição, o zero da escala de ϕ . O tempo de contagem foi de 5 minutos para cada ponto e o passo angular utilizado de $0,1^\circ$. Os dados experimentais foram obtidos automaticamente, por meio do sistema de controle e aquisição de dados do difratômetro de nêutrons que emprega um microcomputador da linha Apple, adequadamente interfaciado e programado⁽²²⁾. Para uma reflexão primária com simetria de ordem 3, como é o caso da reflexão primária 111 utilizada, no intervalo angular

total citado mais acima está incluído um diagrama completo (60°) de difração múltipla, com um espelho de 30° , de forma que metade do diagrama é uma imagem enantiomorfa da outra metade⁽²⁶⁾. As metades foram somadas, ponto a ponto, para formar um diagrama de 30° , com maior intensidade. Este procedimento foi adotado para os diagramas das duas fases.

CAPÍTULO VI

ANÁLISE DOS RESULTADOS

VI.1. MODIFICAÇÕES NO PROGRAMA MULTI

O programa MULTI, de simulação de diagramas de difração múltipla de nêutrons, utiliza as soluções de intensidade deduzidas no item II.3.2. O programa, de início, foi particularizado para ser aplicado no já mencionado estudo das fases α e β do quartzo⁽²²⁾, onde os diagramas foram obtidos com a reflexão primária 00.1 de um cristal cilíndrico de quartzo, orientado com a direção [00.1] paralela ao eixo do cilindro. Para a realização do presente trabalho, MULTI foi modificado para ser aplicado ao estudo das fases ferri- e paramagnética da magnetita. Para isso, foram feitas algumas alterações, as quais serão descritas após um breve resumo do programa original⁽²²⁾. Este resumo visa facilitar a compreensão dessas modificações.

O programa MULTI consta basicamente de 5 subrotinas, a saber:

SUBROTINA RDPR, cuja função é a de leitura dos dados de entrada, necessários à execução do programa, bem como de impressão desses dados, para efeito de registro dos mesmos.

SUBROTINA DVEC, cuja função é a de selecionar todos os pontos da rede recíproca que podem dar origem a reflexões secundárias, em um giro completo de 360° do cristal.

SUBROTINA TRANS, cuja função é a de transformar as coordenadas dos pontos selecionados na DVEC, do sistema de eixos da cela unitária da rede recíproca, para um sistema de eixos ortogonais XYZ, com o eixo Z na direção do vetor de espalhamento da reflexão primária, e o eixo X em uma direção cristalográfica arbitrária, de referência. Esta transformação de coordenadas visa facilitar a determinação das posições angulares azimutais, correspondentes às entradas e saídas, na esfera de Ewald, dos pontos selecionados. Nesta subrotina é feita uma seleção dos pontos que realmente podem produzir difração múltipla.

SUBROTINA FISOLV, cuja função é a de determinar os valores do ângulo azimutal ϕ , correspondentes às entradas e saídas, na esfera de Ewald, dos pontos selecionados. Uma vez que os índices de Miller das reflexões secundárias causadoras do fenômeno são determinados nas subrotinas DVEC e TRANS, e que as posições angulares dessas reflexões são determinadas na FISOLV, essas 3 subrotinas são as responsáveis pela indexação dos picos de difração múltipla.

SUBROTINA FILOOP, cuja função é a de calcular, ponto a ponto, as intensidades múltiplamente difratadas. Para isso, é necessário resolver o sistema de equações diferenciais das potências dos diversos feixes envolvidos no fenômeno. Dessa forma, ela pode ser subdividida em 5 funções principais:

- Seleção das reflexões que contribuem para a intensidade em um determinado valor do ângulo ϕ , bem como daquelas que estão muito próximas, de acordo com as discussões apresentadas no item II.3.3. Esta proximidade é estabelecida de acordo com a dimensão dada ao

nó da rede recíproca.

- Definição do tipo de feixe, ou seja, se ele é do tipo refletido ou transmitido, e conseqüentemente, atribuição do sinal s_i adequado, de acordo com a eq. (2.2).

- Cálculo das refletividades lineares, de acordo com a eq. (2.3), a qual depende da refletividade integrada, dada pela eq. (2.4), e da função distribuição $W(\Delta)$. A eq. (2.4), por sua vez, depende do cálculo do fator de estrutura, não só das reflexões secundárias envolvidas no fenômeno, mas também de todas as interações possíveis entre os feixes, conforme mencionado no item II.2.

- cálculo dos comprimentos médios de todos os feixes envolvidos no fenômeno.

- cálculo das intensidades propriamente ditas.

No que diz respeito às modificações feitas para a execução deste trabalho, elas consistiram, essencialmente, na alteração das subrotinas que são responsáveis pela indexação dos diagramas e seleção das reflexões permitidas e na alteração do cálculo do fator de estrutura das reflexões envolvidas no fenômeno. No caso das fases α e β do quartzo, as redes de Bravais são, respectivamente, trigonal e hexagonal, e a reflexão primária utilizada, como já mencionado, foi a 00.1. No caso da magnetita, a rede de Bravais é cúbica de faces centradas, e a reflexão primária utilizada foi a 111. Neste caso, o sistema ortogonal adotado ficou com o eixo Z em uma direção $\langle 111 \rangle$, o eixo X em uma direção $\langle 1\bar{1}0 \rangle$, escolhida como referência, e o eixo Y, como conseqüência da escolha dos outros dois, na direção $\langle 11\bar{2} \rangle$. Para o cálculo do fator de estrutura das reflexões envolvidas no fenômeno, tornou-se

necessário calcular, além do fator de estrutura devido ao espalhamento nuclear, um termo adicional devido ao espalhamento magnético, conforme a eq. (4.1). A Figura VI.1 mostra um trecho do diagrama da fase ferrimagnética calculado pelo programa, considerando as contribuições magnética e nuclear conjuntamente e, separadamente, a contribuição magnética e a contribuição nuclear. Deve-se ressaltar que na análise de dados apresentada nos itens VI.3. e VI.4., os diagramas teóricos foram calculados considerando as contribuições nuclear + magnética e puramente nuclear, que correspondem, respectivamente, às fases ferrimagnética e paramagnética. A contribuição exclusivamente magnética não pode ser obtida isoladamente na experiência, e o seu cálculo serve apenas para mostrar o grau dessa contribuição.

Uma outra modificação do programa, corresponde ao cálculo do fator de temperatura, uma vez que, conforme será visto mais adiante, foram calculados diagramas considerando parâmetros térmicos isotrópicos iguais para todas as posições especiais na cela unitária, parâmetros térmicos isotrópicos diferentes para cada uma das posições especiais, e parâmetros térmicos anisotrópicos. Conforme visto no item IV.2.1, 3 diferentes expressões para o fator de estrutura ao quadrado foram determinadas para os 3 casos acima. Essas expressões foram introduzidas no programa MULTI, para a simulação dos diagramas das fases ferri- e paramagnética da magnetita, nos 3 casos. Os valores iniciais dos parâmetros são fornecidos ao programa na forma de dados de entrada.

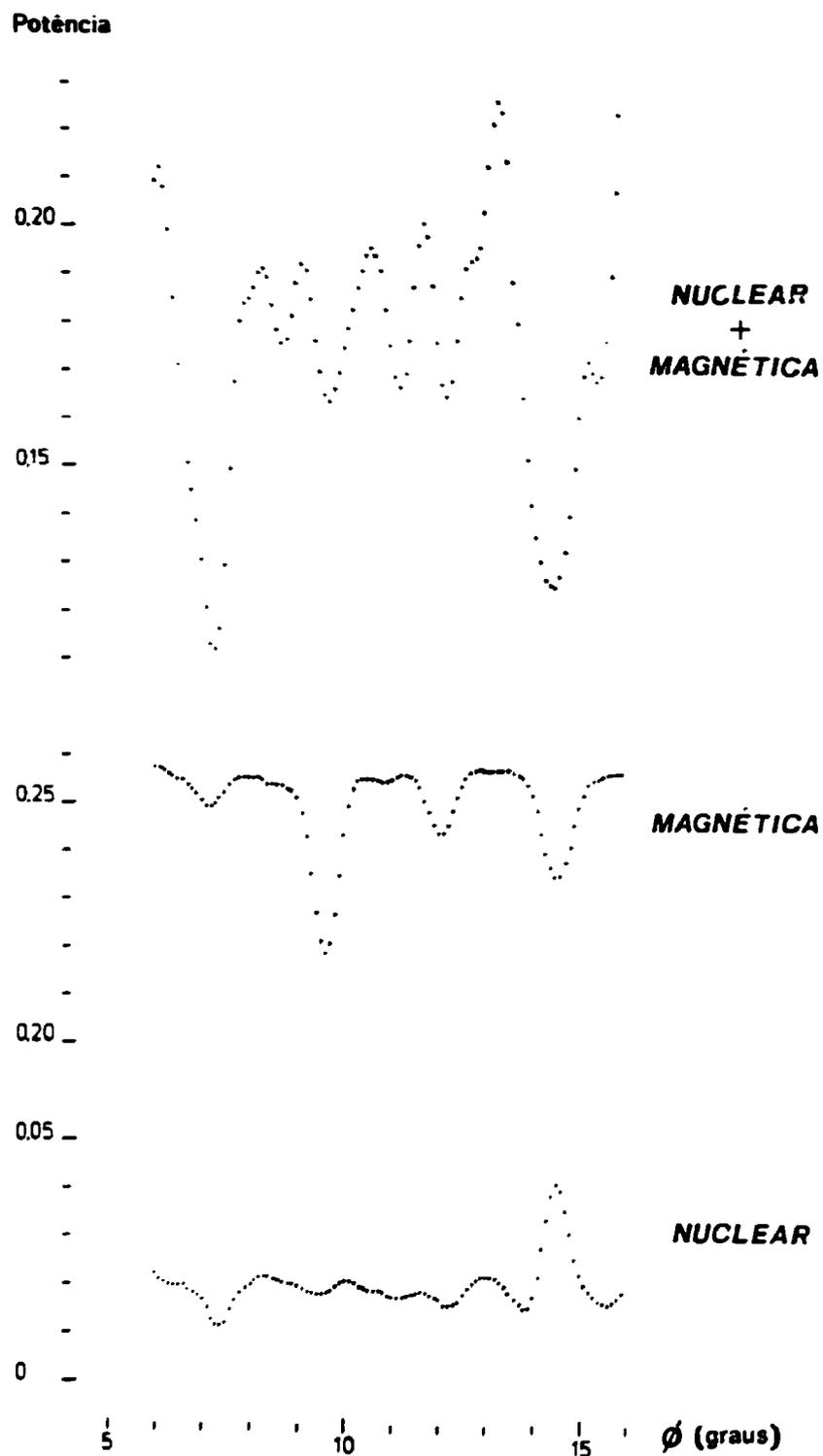


FIGURA VI.1 - Trechos dos diagramas de difração múltipla teóricos da fase ferrimagnética da magnetita, considerando as contribuições magnética e nuclear simultaneamente, a contribuição puramente magnética e a contribuição puramente nuclear.

VI.2. O MÉTODO DE REFINAMENTO DE DADOS

No refinamento dos parâmetros estruturais, tanto da fase ferri- como da fase paramagnética da magnetita, foi empregado o método de mudança de parâmetros, proposto por Bhuiya e Stanley⁽⁴⁾. De acordo com este método, cada parâmetro da estrutura é variado isoladamente, através de incrementos específicos, limitados por um intervalo pré-determinado, a fim de se obter a variação de um fator de discordância (R), enquanto que os outros parâmetros são mantidos fixos. O primeiro parâmetro a ser fixado é aquele que corresponde ao menor valor de R. Em outras palavras, sendo u_j um parâmetro qualquer, e assumindo que todos os parâmetros são independentes, cada parâmetro é variado sistematicamente de $u_j \pm n\Delta u_j$ em $2n$ passos de Δu_j . Um valor de R é calculado para cada valor de u_j . O valor do parâmetro, u'_j , que corresponde ao menor dos $2n+1$ valores de R é tomado como o melhor valor para este parâmetro e é usado em todos os cálculos subsequentes. O mesmo processo é repetido para o próximo parâmetro u_{j+1} , e assim por diante. Desta forma, o valor de R pode ser sistematicamente reduzido. Quanto aos valores do incremento Δu_j , eles podem ser ajustados de acordo com as circunstâncias, isto é, incrementos maiores para os primeiros estágios do refinamento, e incrementos menores para os estágios posteriores. Os limites de variação do parâmetro $\pm n\Delta u_j$ podem ser também variados através do ajuste de n , de forma que $n\Delta u_j$ corresponda à máxima mudança a ser tolerada em qualquer parâmetro e em qualquer estágio do refinamento.

O grau de discordância entre os diagramas foi veri-

ficado por meio de um programa de computador (CONPONM), que calcula o fator de discordância R, expresso pela bem conhecida fórmula:

$$R = \frac{\sum_k I_k(\text{obs}) - C \cdot I_k(\text{calc})}{\sum_k I_k(\text{obs})} \quad (6.1)$$

em função de C, fator de escala entre os diagramas teórico e experimental. Na fórmula, os $I_k(\text{obs})$ e $I_k(\text{calc})$ são, respectivamente, os valores, ponto a ponto, da intensidade observada e da calculada. Através da relação acima, o programa fornece, para C variando em um intervalo previamente escolhido, R em função de C. Se o intervalo foi convenientemente escolhido, a função R passará por um mínimo, R_{\min} , cujo valor é assumido como sendo o fator de discordância entre os diagramas teórico e experimental, em relação ao particular valor considerado. O correspondente valor de C é admitido como fator de escala entre as respectivas intensidades. As curvas finais de R x C, obtidas para as fases ferri- e paramagnética da magnetita, são apresentadas nos itens VI.3. e VI.4.

Dessa forma, tomando como exemplo o refinamento com um único parâmetro térmico isotrópico, foram calculados inicialmente diversos diagramas teóricos com o parâmetro da rede a variando, mantendo o parâmetro térmico B e o de posição x fixos, o que permitiu o cálculo de diversos valores R_{\min} , um para cada um dos valores de a . O melhor valor de a foi considerado como aquele correspondente ao menor valor entre os R_{\min} . Em seguida, a foi conservado com o seu melhor valor, x com o seu antigo valor e B

foi refinado. Da mesma forma, o melhor valor de B foi considerado como aquele correspondente ao menor valor entre os R_{\min} . Finalmente, conservando a e B com seus melhores valores, x foi refinado, usando do mesmo procedimento. Conforme mencionado anteriormente, foram feitos três tipos de refinamento para cada fase da magnetita: o primeiro, considerando um único parâmetro térmico isotrópico para todas as posições especiais na cela unitária (que chamaremos de Tipo I); o segundo, considerando parâmetros térmicos isotrópicos diferentes para cada uma dessas posições (Tipo II); e finalmente o terceiro, considerando parâmetros térmicos anisotrópicos (Tipo III). Convém observar que, neste último tipo, embora as posições (16d) tenham íons Fe^{2+} e Fe^{3+} , um só parâmetro térmico anisotrópico foi considerado, uma vez que esses íons distribuem-se aleatoriamente pelas posições. Os resultados finais, para cada uma das fases da magnetita, foram obtidos após dois ciclos para os refinamentos do Tipo I e II, e após três ciclos para o refinamento do Tipo III. Deve ser acrescentado que, neste último tipo de refinamento, foi feito também um ajuste do parâmetro η , largura de mosaico, que é um parâmetro intrínseco à amostra, mas importante para um melhor ajuste do diagrama teórico sobre o experimental. Os resultados por nós encontrados são apresentados nos dois próximos itens.

VI.3. ANÁLISE DA FASE FERRIMAGNÉTICA

Para a análise desta fase, foram determinados diagramas teóricos de difração múltipla, utilizando o programa MULTI. A amostra de magnetita foi considerada como tendo a forma

cilíndrica, para efeito de cálculo dos comprimentos médios dos feixes. Os parâmetros utilizados no cálculo foram, com exceção dos parâmetros estruturais a serem refinados: comprimento de onda da radiação incidente igual a 1,137 Å; reflexão primária 111; valor máximo para os índices de Miller igual a 15; largura de mosaico do cristal igual a 0,0044 radianos; raio da base e altura da amostra, respectivamente, 0,75cm e 3,0cm; coeficiente linear de absorção igual a 0,056 cm⁻¹; ordem máxima da expansão da série de Taylor igual a 50; amplitudes de espalhamento coerente de nêutrons⁽¹⁶⁾ do ferro e do oxigênio iguais a 0,96.10⁻¹² cm e 0,58.10⁻¹² cm, respectivamente; amplitudes de espalhamento magnético⁽¹⁶⁾ dos íons de Fe²⁺ e Fe³⁺ iguais a 1,08f.10⁻¹² cm e 1,35f.10⁻¹² cm, respectivamente, onde f é o fator de forma.

A largura mosaico η de um cristal é relacionada com a largura na meia-altura β , da curva de distribuição dos blocos mosaicos desse cristal, por meio da bem conhecida relação:

$$\eta = \frac{\beta}{2 \sqrt{2 \ln 2}}$$

Mazzocchi⁽²²⁾, ao utilizar o programa MULTI para a simulação de diagramas de difração múltipla, determinou valores de η , usando a mesma fórmula acima, onde os valores de β correspondiam à largura na meia altura das curvas de intensidade (curvas de "rocking"), obtidas experimentalmente para as duas fases estudadas no trabalho. Os resultados foram considerados satisfatórios. Deve-se notar que uma curva experimental de intensidade resulta, na realidade, de uma convolução entre a função distribuição de

orientações dos blocos mosaicos W e a largura experimental do difratômetro. Ao introduzir, portanto, o valor de η obtido desta forma, são introduzidos, na simulação dos diagramas, os efeitos da resolução. Na Figura V.2, β é igual a $36'$. Calculado com este valor, η resulta igual a 0,0044 radianos. Esse valor foi usado nos refinamentos Tipos I e II da fase ferrimagnética. Foi também usado como valor inicial no refinamento Tipo III, dessa mesma fase.

O coeficiente linear de absorção μ , utilizado no cálculo dos diagramas teóricos, foi calculado segundo a relação ⁽²⁾:

$$\mu = \rho_{\text{Fe}_3\text{O}_4} \left[\omega_{\text{Fe}} (\mu/\rho)_{\text{Fe}} + \omega_{\text{O}} (\mu/\rho)_{\text{O}} \right]$$

onde $\rho_{\text{Fe}_3\text{O}_4}$ é a densidade da magnetita no estado sólido, ω_{Fe} e ω_{O} são, respectivamente, as proporções em peso do ferro e do oxigênio contidos em uma cela unitária, $(\mu/\rho)_{\text{Fe}}$ e $(\mu/\rho)_{\text{O}}$ são os respectivos coeficientes de absorção de massa para nêutrons. Neste trabalho, $\rho_{\text{Fe}_3\text{O}_4}$ foi calculado resultando em $5,1974 \text{ g/cm}^3$, $\omega_{\text{Fe}}=0,72$ e $\omega_{\text{O}}=0,28$. Os valores de $(\mu/\rho)_{\text{Fe}}$ e $(\mu/\rho)_{\text{O}}$ foram encontrados tabelados ⁽²⁾ e iguais a $0,015 \text{ cm}^2/\text{g}$ e $0,00001 \text{ cm}^2/\text{g}$, respectivamente. Com isso, o valor calculado para o coeficiente linear de absorção da magnetita resultou igual a $0,056 \text{ cm}^{-1}$.

Em difratometria de nêutrons, quando aplicada à análise de materiais magnéticos, existe a dificuldade de se conhecer, com precisão, o fator de forma do espalhamento magnético dos íons na estrutura do material em estudo. Na impossibilidade de acesso ao fator de forma de um determinado íon presente na estru-

tura, a solução é utilizar o fator de forma de outro ion, que não tenha características muito distintas do primeiro e que pertença também a uma estrutura semelhante à primeira. Shull, Wollan e Koehler⁽³⁷⁾, estudando a magnetita com difração de nêutrons, utilizaram o fator de forma do Mn^{2+} , determinado à partir das reflexões antiferromagnéticas do óxido de manganês MnO , tanto para o Fe^{2+} como para o Fe^{3+} da magnetita. Segundo esses autores, a aproximação seria boa, uma vez que o ion Mn e o ion Fe não deveriam ser muito diferentes nas características relativas ao subnível 3d. Hamilton⁽¹⁶⁾, por sua vez, ao estudar a transição de baixa temperatura na magnetita, empregando também difração de nêutrons, utilizou o fator de forma do ion Fe^{3+} , determinado à partir da ferrite de magnésio $MgFeO_4$. Neste trabalho, foi utilizado o fator de forma do ion Fe^{3+} , apresentado na literatura⁽²⁾, obtido experimentalmente da própria magnetita. Esse fator de forma foi utilizado para as duas posições especiais contendo ferro. Deve-se notar que, como mostrado no capítulo IV, o Fe^{3+} ocupa as posições (8a) e a metade das posições (16d), que reparte em forma aleatória com os íons Fe^{2+} . Nestas últimas posições, portanto, deveria ser utilizado um fator de forma médio entre aquele do Fe^{3+} e o do Fe^{2+} , se conhecido. Finalmente, pode-se constatar, na Tabela III.1, que o Fe^{3+} difere do Fe^{2+} em apenas um elétron não emparelhado no subnível 3d. Uma diferença que, certamente, não altera substancialmente o fator de forma. No programa MULTI, foram introduzidos valores retirados da curva do fator de forma do Fe^{3+} e, no cálculo do fator de estrutura magnético, é feita uma interpolação linear entre esses valores, de acordo com o particular valor de

sen θ/λ da reflexão considerada. A Figura VI.2 foi construída com os valores introduzidos no programa.

Para a execução do refinamento dos parâmetros estruturais da fase ferrimagnética da magnetita, segundo o método de mudança de parâmetros apresentado no item VI.2., partimos dos valores dados na literatura, a saber: $a = 8,39425 \text{ \AA}^{(25)}$, $2B = 0,98 \text{ \AA}^{2(16)}$ e $x = 0,3790^{(46)}$. A Figura VI.3. mostra uma comparação entre diagramas teóricos (linhas contínuas) e experimentais (pontos discretos), correspondentes à fase ferrimagnética da magnetita, obtidos após cada um dos 3 tipos de refinamento. Como se pode observar na figura, não existe uma diferença apreciável entre os refinamentos correspondentes às Figuras VI.3A e VI.3B; o diagrama teórico não ajusta bem os picos na largura, na altura e na posição. A melhoria no refinamento, expressa pelo decréscimo de apenas 0,03% no valor de R, de um caso para outro, conforme mostra a Tabela VI.1, refinamentos Tipo I e Tipo II, é verificada quando se observa, em particular, um ajuste ligeiramente melhor para a altura dos picos de maior intensidade, tais como os picos nas posições 3° , 7° , 14° , 24° e 30° (aproximadamente). Para outros picos é difícil avaliar se houve melhoria, ou mesmo piora, na qualidade do ajuste. Quanto à figura VI.3C, o ajuste das curvas é nitidamente superior aos anteriores. Houve melhoria no ajuste de posição, largura e altura dos picos, embora em algumas regiões possa ter sofrido uma piora. De fato, houve um decréscimo de quase 1%, ou mais precisamente 0,96%, entre os valores de R obtidos nos refinamentos apresentados nas Figuras VI.3B e VI.3C, o que pode ser verificado na Tabela VI.1, refinamentos Tipo II e Tipo III. Na

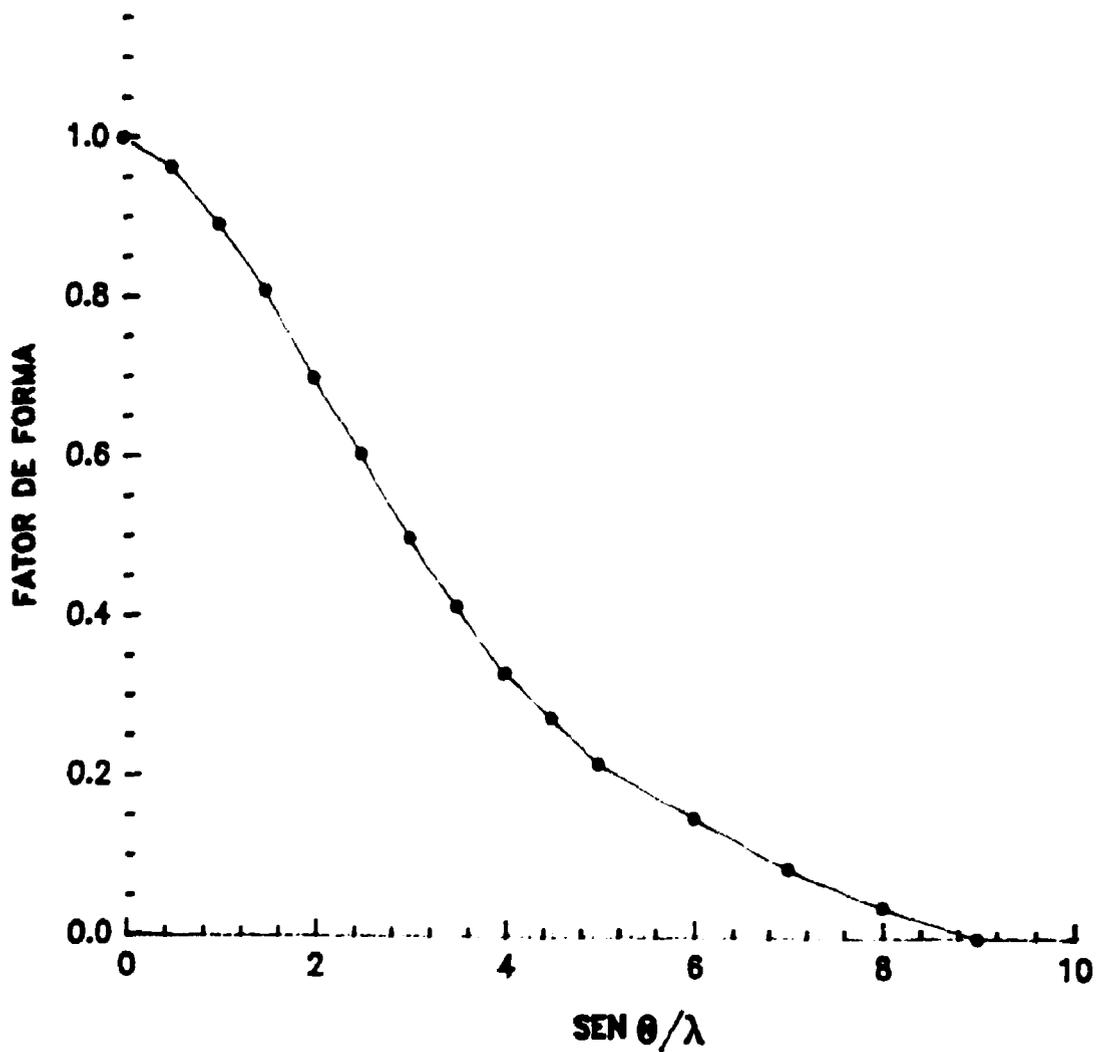


FIGURA VI.2 - Fator de forma do íon Fe^{3+} na magnetita. Curva obtida com os valores introduzidos no programa MULTI, para o cálculo da contribuição magnética na difração múltipla da magnetita.

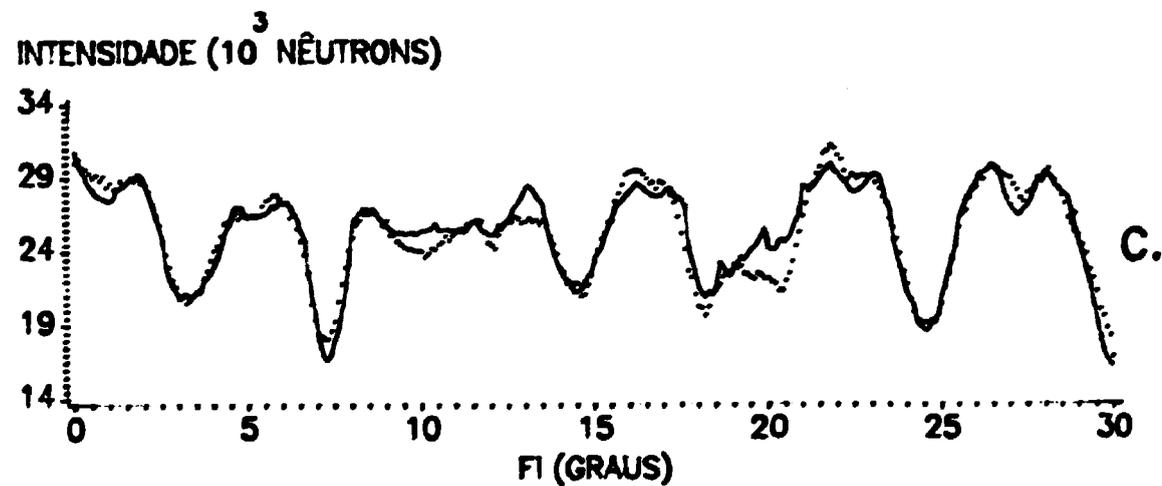
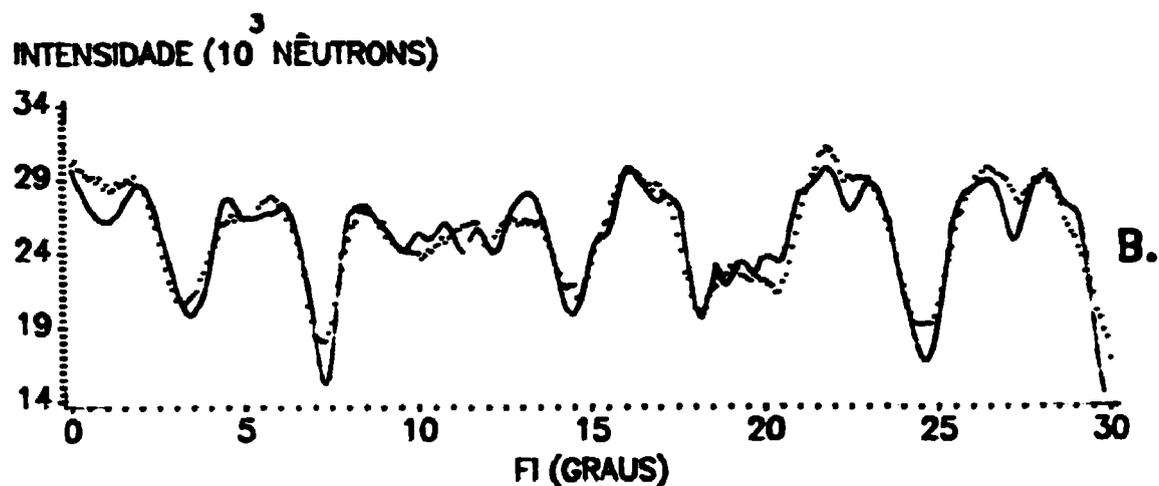
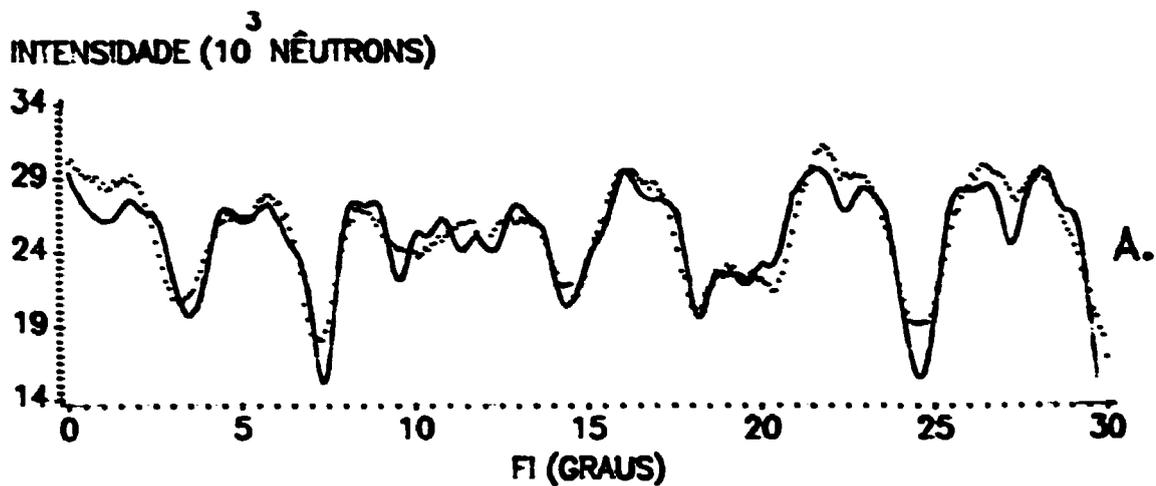


FIGURA VI.3 - Comparação entre diagramas teóricos (linhas contínuas) e diagramas experimentais, correspondentes à fase ferrimagnética da magnetita, obtidos após os refinamentos: A. Tipo I; B. Tipo II e C. Tipo III.

TABELA VI.1 - Valores dos parâmetros estruturais da fase ferrimagnética da magnetita (30°C).

	rLEET ⁽¹⁴⁾			Este trabalho		
	Ref. 1	Ref. 4	Ref. 6	Ref.	Ref.	Ref.
				TIPO I	TIPO II	TIPO III
a (Å)	8,3941(7)	8,3985(5)	8,3985(5)	8,4010	8,4020	8,3996
x	0,3799(1)	0,37968(8)	0,37987(6)	0,3705	0,3700	0,3707
B (Å ²)	-	-	-	1,15	-	-
B _a (Å ²)	0,34(2)	-	-	-	0,90	-
B _d (Å ²)	0,46(2)	-	-	-	1,13	-
B _e (Å ²)	0,49(3)	-	-	-	1,30	-
B ₁₁ ^e (Å ²)	0,349(14)	0,348(11)	0,339(16)	-	-	0,280
B ₁₁ ^d (Å ²)	0,461(14)	0,465(11)	0,469(6)	-	-	0,635
B ₁₂ ^d (Å ²)	0,045(5)	0,048(3)	0,052(3)	-	-	-0,275
B ₁₁ ^e (Å ²)	0,541(24)	0,541(18)	0,550(9)	-	-	0,077
B ₁₂ ^e (Å ²)	-0,003(17)	-0,044(2)	-0,031(9)	-	-	0,008
η (rad)	-	-	-	-	-	0,00626
C(x10 ⁵)	-	-	-	1,620	1,630	2,285
R (%)	2,4	2,2	2,2	3,99	3,96	3,00

Figura VI.4 são mostradas as curvas de $R \times C$, obtidas com os parâmetros refinados nos refinamentos Tipo I e Tipo II. Cada ponto das curvas, corresponde a um valor de R , calculado pela expressão (6.1), para um valor assumido de C , no seu intervalo de variação. As linhas contínuas foram obtidas pela simples união dos pontos.

Na Tabela VI.1 estão também resultados de refinamentos realizados por Fleet⁽¹⁴⁾ em uma amostra de magnetita natural, utilizando difratometria de raios-X em monocristal. Os refinamentos, numerados 1, 4 e 6, foram realizados com uma mesma amostra, diferindo somente na forma em que foram consideradas as reflexões de muito baixa intensidade. O último algarismo, em cada um dos parâmetros refinados neste trabalho, corresponde à casa decimal onde o limite da sensibilidade do refinamento é atingido. Isto pode ser melhor entendido após uma análise das Figuras VI.5, VI.6 e VI.7. Essas figuras correspondem aos refinamentos dos parâmetros térmicos anisotrópicos, na última fase do refinamento Tipo III. O refinamento iniciou-se com o parâmetro B_{11}^e , seguido do B_{12}^e , ambos na Figura VI.5. Na seqüência, foram refinados os parâmetros B_{11}^d , B_{12}^d , ambos na Figura VI.6, e B_{11}^a , na Figura VI.7. Cada um dos pontos, nas curvas mostradas nessas figuras, corresponde a um valor de R_{\min} , obtido de uma curva $R \times C$, similar àquelas mostradas na Figura VI.4, e que resulta de um determinado valor do parâmetro assumido no seu intervalo de variação. Na Figura VI.4, correspondente ao refinamento Tipo III, na Figura VI.5, na Figura VI.6, correspondente ao parâmetro térmico B_{12}^d , e na Figura VI.7, as linhas contínuas correspondem aos resultados obtidos com ajustes por polinômios de segundo grau aos pontos. Já na Figura VI.6,

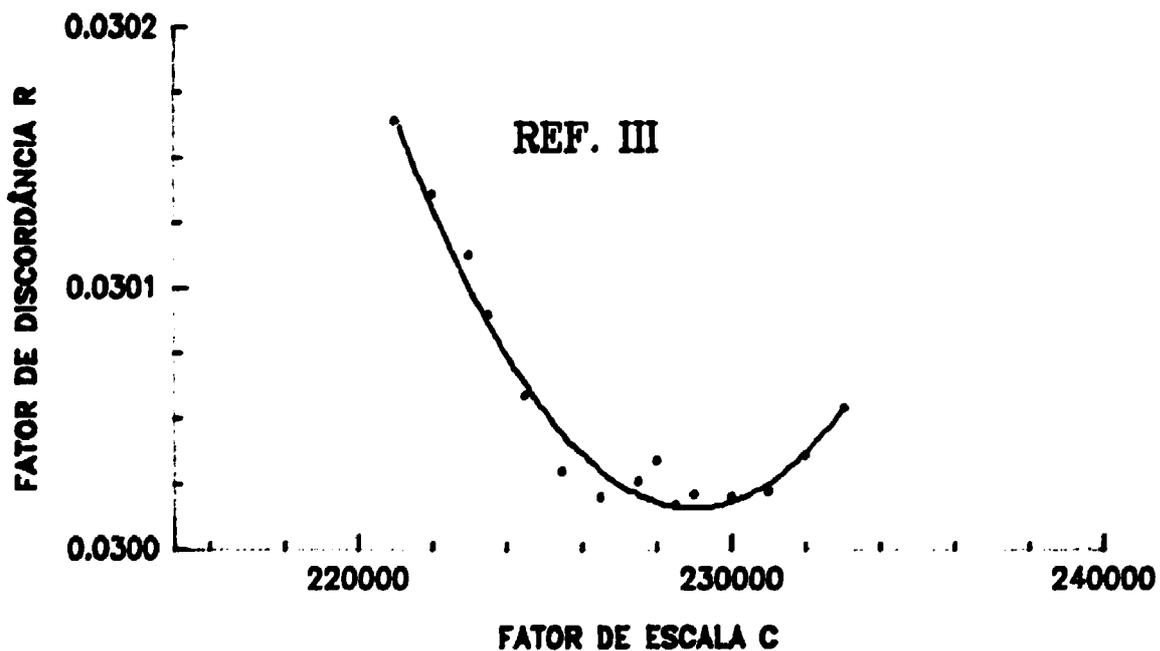
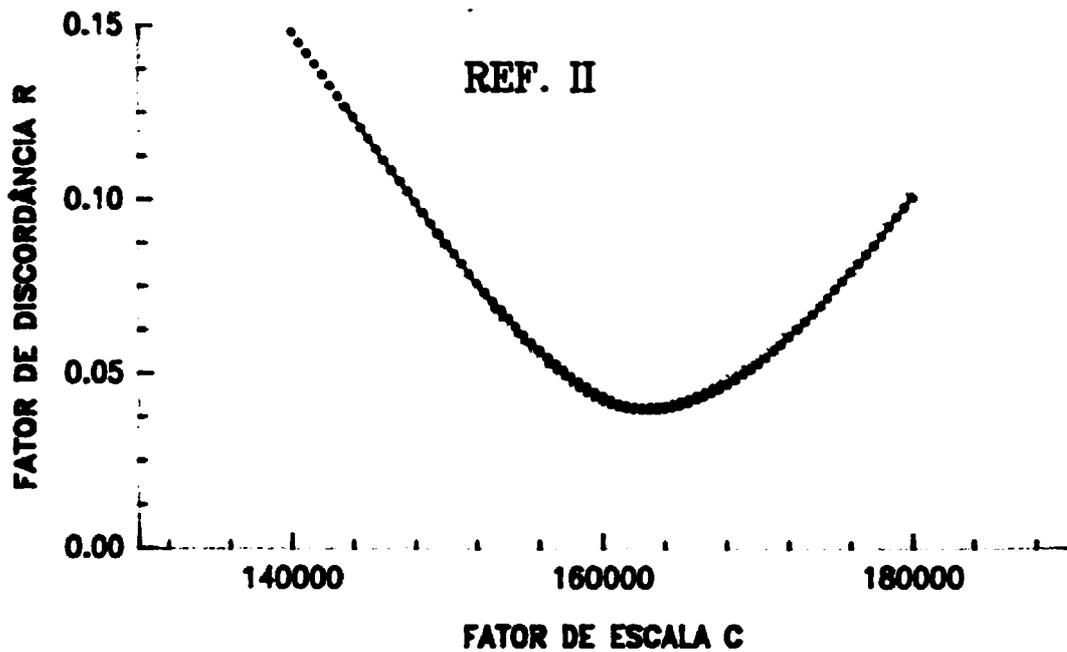


FIGURA VI.4 - Curvas de R x C, para a fase ferromagnética da magnetita, obtidas com os parâmetros refinados nos refinamentos Tipo I, Tipo II e Tipo III.

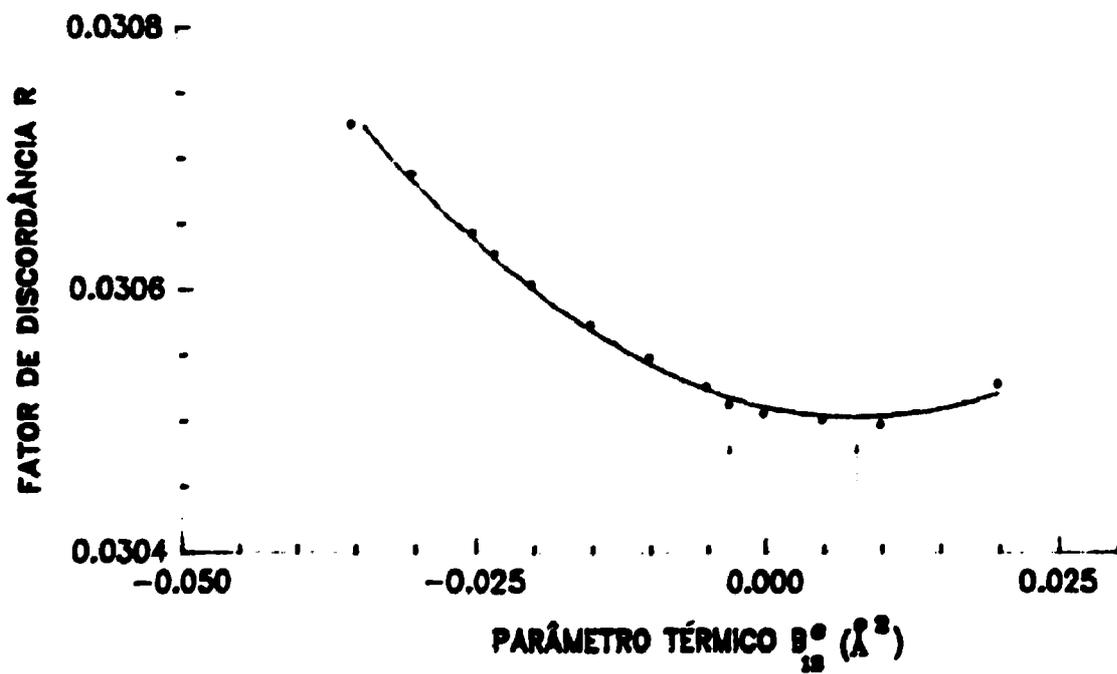
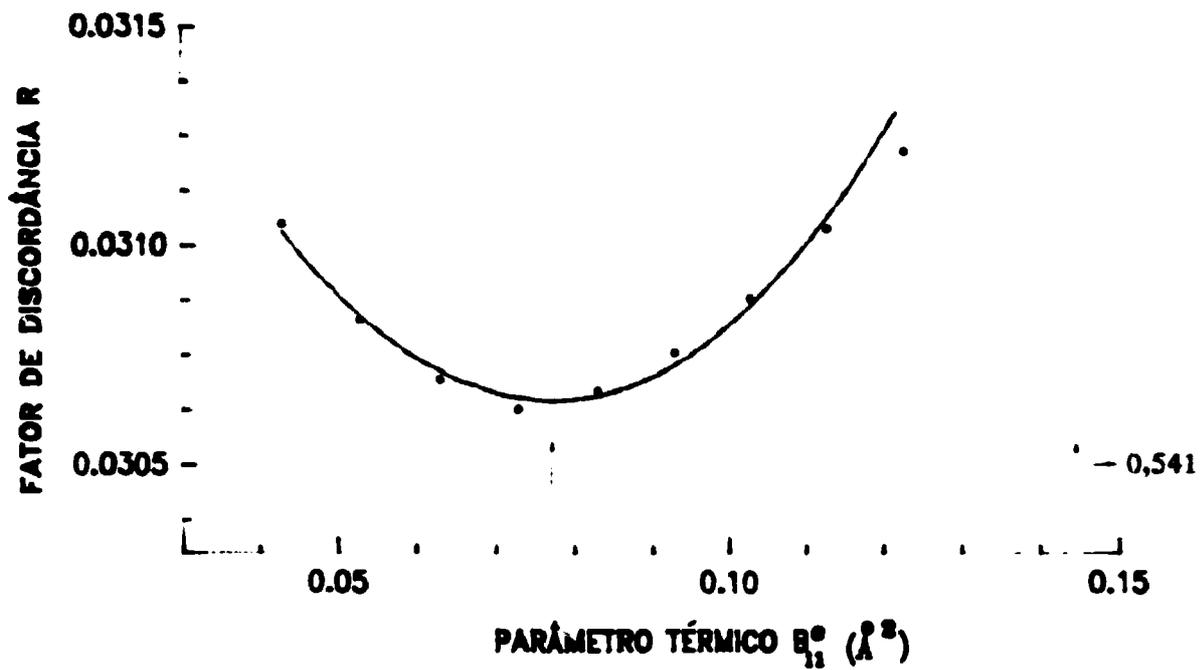


FIGURA VI.5 - R em função dos parâmetros térmicos B_{11}° e B_{12}° , no último ciclo do refinamento Tipo III.

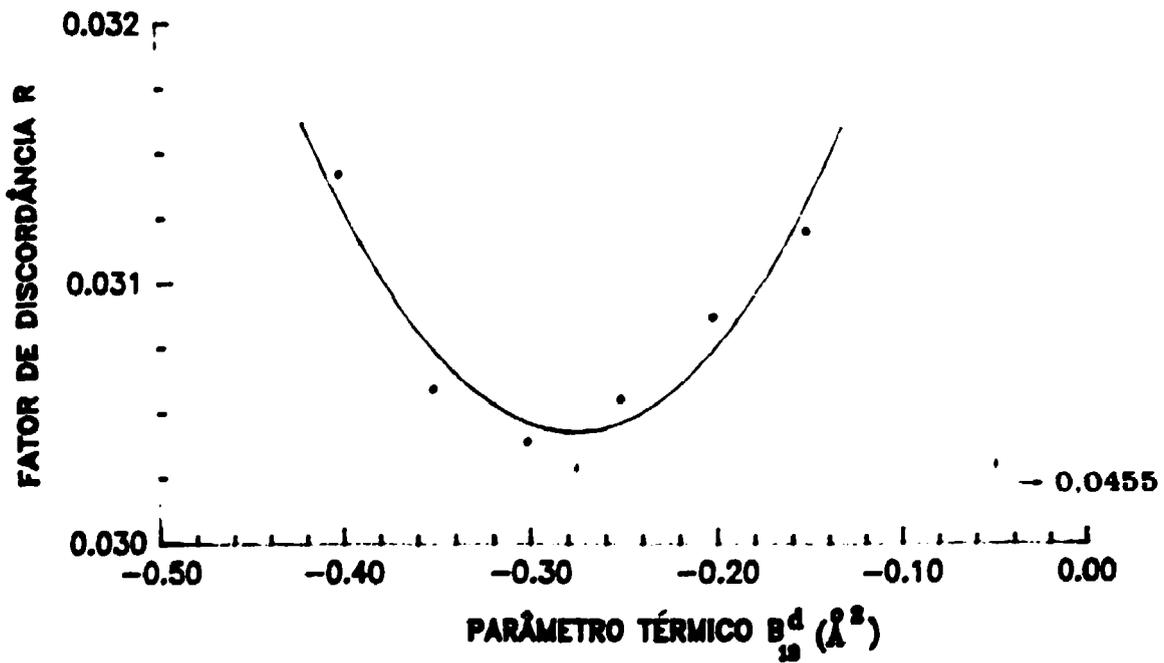
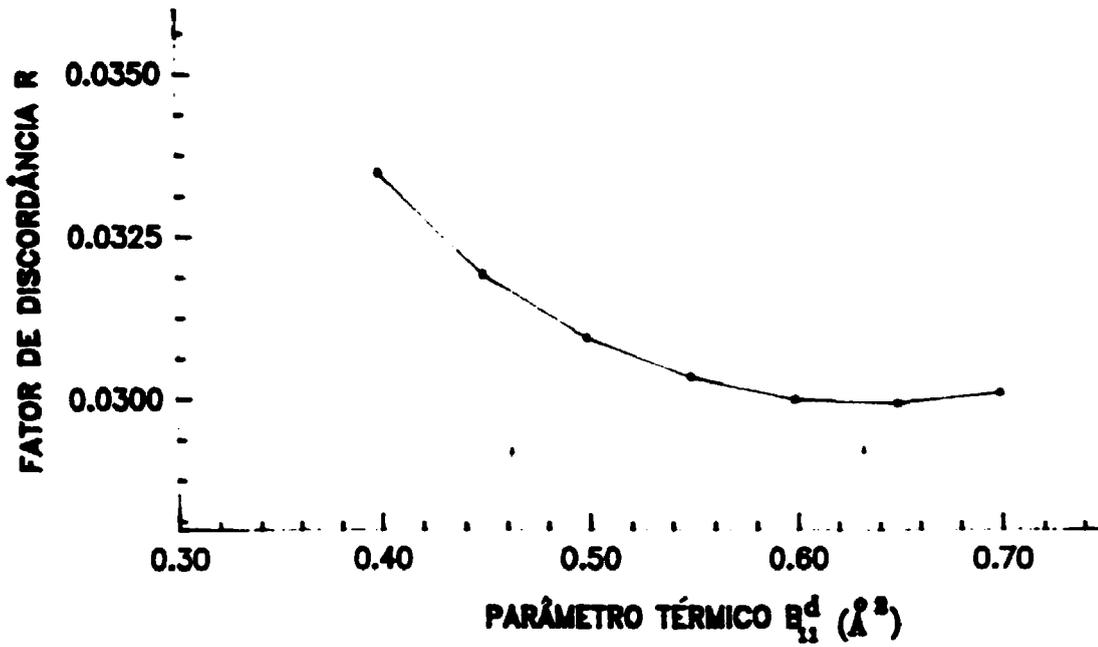


FIGURA VI.6 - R em função dos parâmetros térmicos B_{11}^d e B_{12}^d , no último ciclo do refinamento Tipo III.

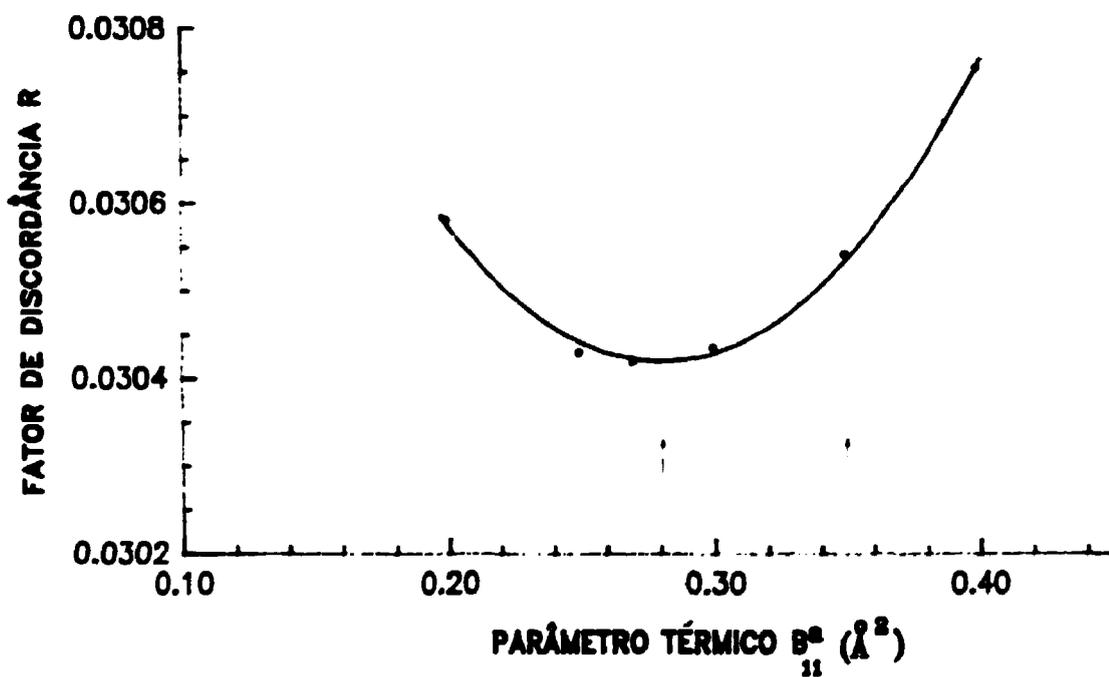


FIGURA VI.7 - R em função dos parâmetros térmicos B_{11} no último ciclo do refinamento Tipo III.

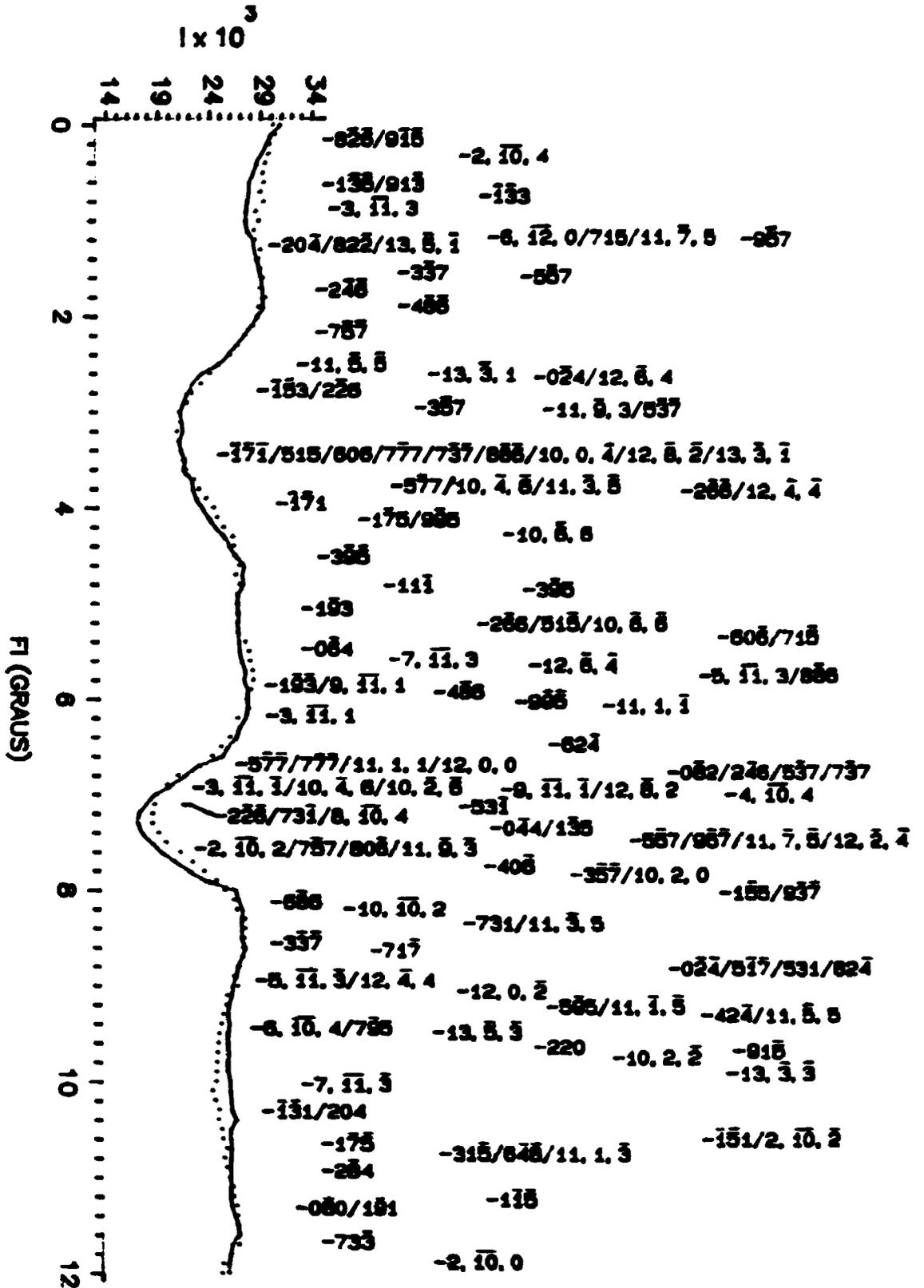
correspondente ao parâmetro térmico B_{11}^d , a linha contínua foi obtida pela simples união dos pontos. Para a avaliação da sensibilidade do refinamento, mencionada mais acima, tome-se por exemplo a curva do parâmetro B_{11}^e , na Figura VI.5. Uma variação da ordem de 10^{-3} \AA^2 no parâmetro, em uma região próxima do mínimo, causa uma variação dessa mesma ordem no valor de R. Uma variação tão pequena no valor de R, certamente não tem significado. Por este motivo, neste parâmetro, o último algarismo decimal é considerado como incerto. É preciso ainda considerar que, mesmo variações da ordem de $10^{-2} \%$ em R, uma ordem de grandeza maior que as mencionadas acima, são ainda muito pequenas. Entretanto, são variações dessa ordem que permitem, quando somadas nas diversas etapas de um refinamento, diferenciar um ciclo de refinamento de outro. Nas figuras estão indicados os valores dos parâmetros obtidos por Fleet no refinamento 1, bem como os valores determinados no refinamento Tipo III.

A Figura VI.8 mostra a indexação de parte do diagrama de difração múltipla da fase ferrimagnética. Na figura, o diagrama teórico (curva contínua) foi obtido com os valores dos parâmetros estruturais encontrados no refinamento Tipo III. Notar a alta densidade de reflexões secundárias no diagrama.

VI.4. ANÁLISE DA FASE PARAMAGNÉTICA

A análise da fase paramagnética, cujos dados de difração múltipla foram obtidos com o cristal de magnetita na temperatura de 703°C . foi realizada de maneira análoga à anterior.

FIGURA VI.8 - Indexação de um trecho do diagrama de difração múltipla de nêutrons, correspondente à fase ferrimagnética da magnetita.



Deve-se salientar que no caso paramagnético, o diagrama experimental é de baixa intensidade, devido ao fato de que o fator de estrutura nuclear da reflexão primária 111 é quase nulo.

Para a execução do refinamento partiu-se inicialmente dos valores dos parâmetros obtidos na fase anterior, uma vez que os parâmetros estruturais para esta fase não são apresentados na literatura. Como era de se esperar, os valores utilizados na fase ferrimagnética não são adequados ao cálculo da fase paramagnética, obviamente devido ao aumento substancial da temperatura. Em particular, o parâmetro da rede a é bastante sensível à temperatura. A alteração do seu valor muda substancialmente a posição dos picos em um diagrama teórico e, conseqüentemente, a concordância com o diagrama experimental. Este fato pode ser visto na Figura VI.9, onde é possível verificar qualitativamente que a concordância entre os diagramas não é boa, quando o diagrama teórico é calculado com os valores dos parâmetros da fase ferrimagnética (correspondente na figura ao diagrama teórico superior). Com o aumento do valor de a , a concordância ainda não é suficientemente boa, até o valor de 8,450 Å. A partir de 8,470 Å, os diagramas começam a concordar melhor com o experimental. Por este motivo, acima deste valor, os diagramas da figura foram calculados com acréscimos menores, passando de 0,02 Å para 0,005 Å. Deve ser salientado que, no diagrama experimental apresentado na figura, os pontos não estão somados com as suas imagens enantiomorfas, conforme citado no item V.5. Isto justifica o fato das intensidades serem menores do que aquelas apresentadas nas figuras seguintes. Além disso, os diagramas teóricos são apresentados como $\Gamma \times \phi$, ao

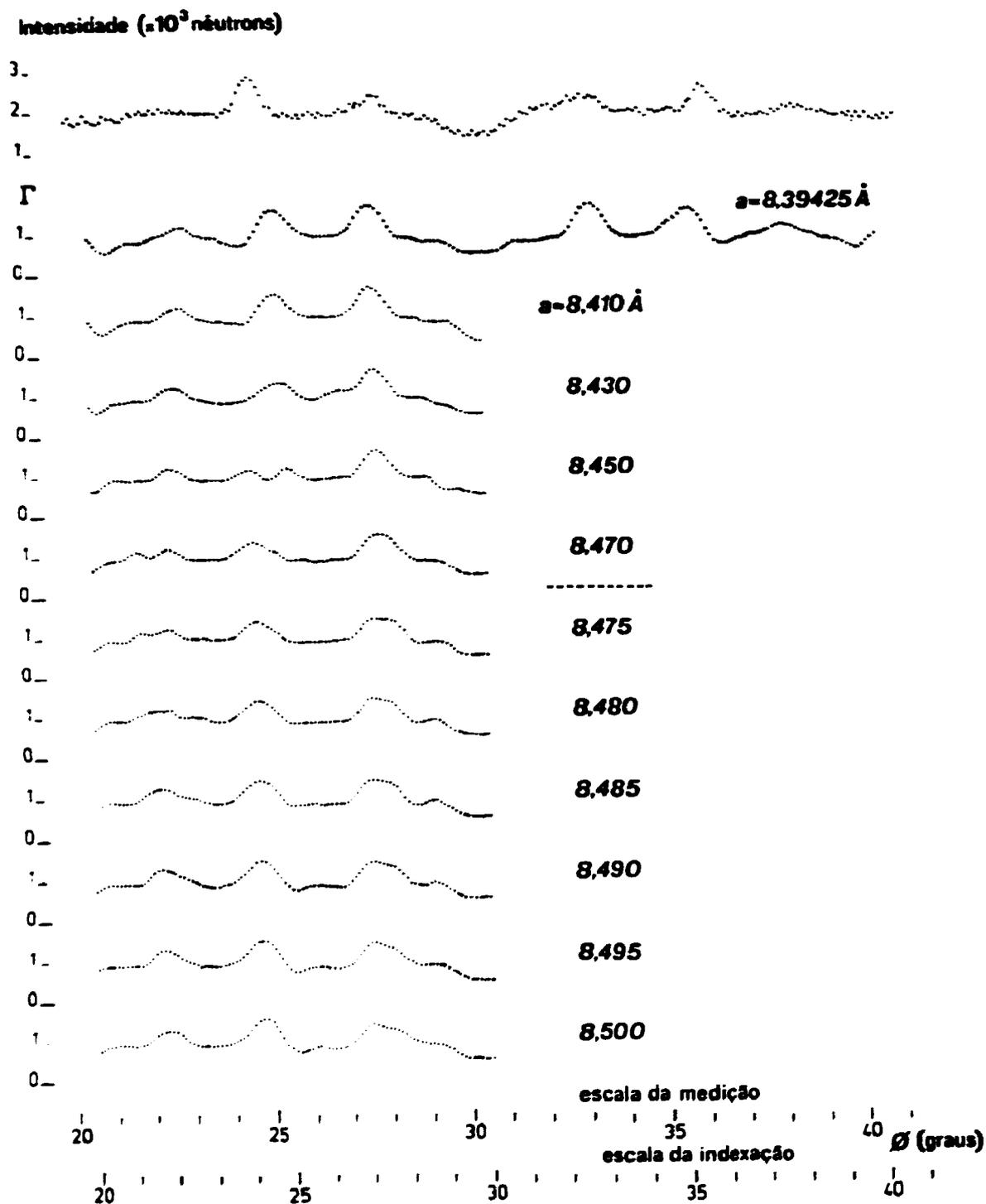


FIGURA VI.9 - Comparação entre um trecho do diagrama de difração múltipla experimental da fase paramagnética da magnetita (diagrama superior) e diagramas teóricos correspondentes, calculados com diferentes valores de a .

invés de $I \times \phi$. Γ nada mais é do que a razão entre a intensidade medida no caso de dois feixes (feixe incidente e primário), e a intensidade obtida quando outro plano é simultaneamente difratado⁽²⁸⁾, o que não impede uma comparação qualitativa entre os diagramas teóricos e o experimental.

A Figura VI.10 mostra uma comparação entre os diagramas teóricos (linhas contínuas) e experimentais, correspondentes à fase paramagnética da magnetita, obtidos após cada um dos 3 tipos de refinamento. Esta figura é análoga à Figura VI.3, para a fase paramagnética. De um modo geral, as mesmas observações feitas quanto a largura, altura e posição dos picos nos refinamentos da fase ferrimagnética podem também ser feitas quanto ao refinamento da fase paramagnética. A melhoria na qualidade do ajuste de A. para B. foi de 0,1% em R, melhor do que na fase anterior. No entanto, de B. para C. a melhoria foi pouco acentuada se comparada à fase ferrimagnética, limitando-se a um decréscimo de 0.14% em R, conforme pode ser visto na Tabela VI.2. Este comportamento diferente se deve ao fato de que, para a fase paramagnética, o valor de η refinado, 0,00512 radianos, está mais próximo do valor experimental usado nos refinamentos anteriores, 0,0044 radianos, obtido da varredura ω da reflexão primária (Figura V.2).

A figura VI.11 mostra a curva de variação do parâmetro a da magnetita com a temperatura. Essa curva foi obtida através do conhecimento do coeficiente de expansão térmica (α_T) da magnetita, determinado por Sharma⁽³⁶⁾, para temperaturas abaixo e acima da temperatura de Curie. De acordo com este autor,

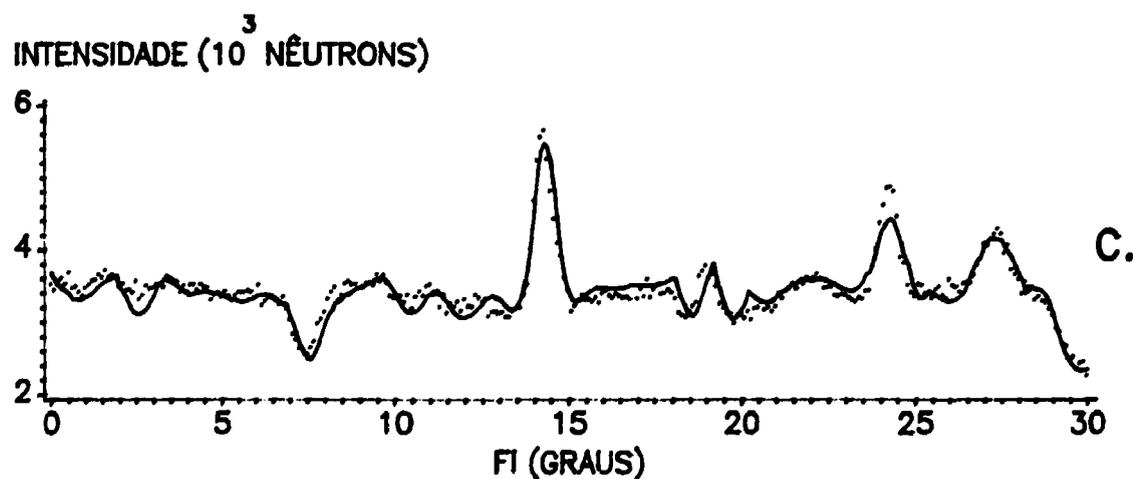
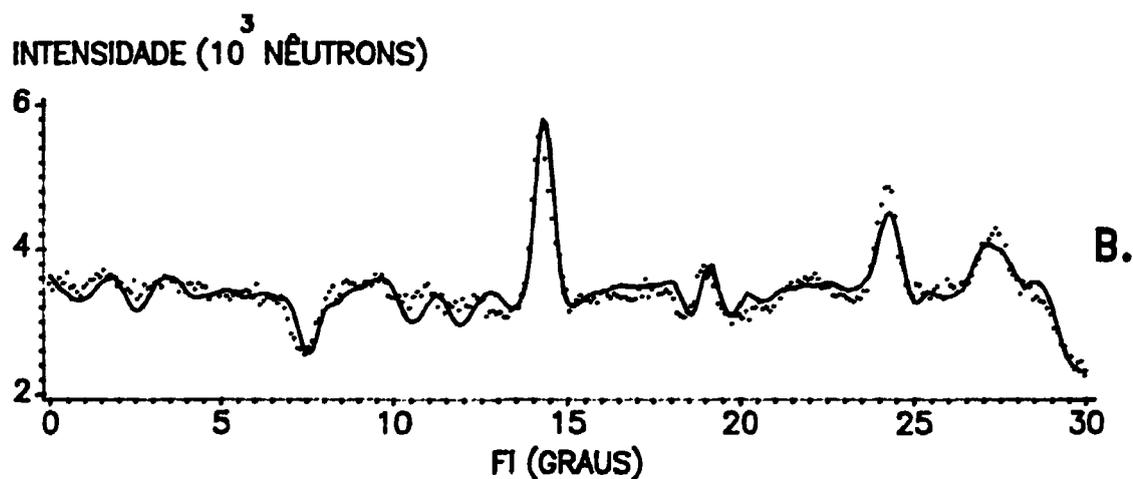
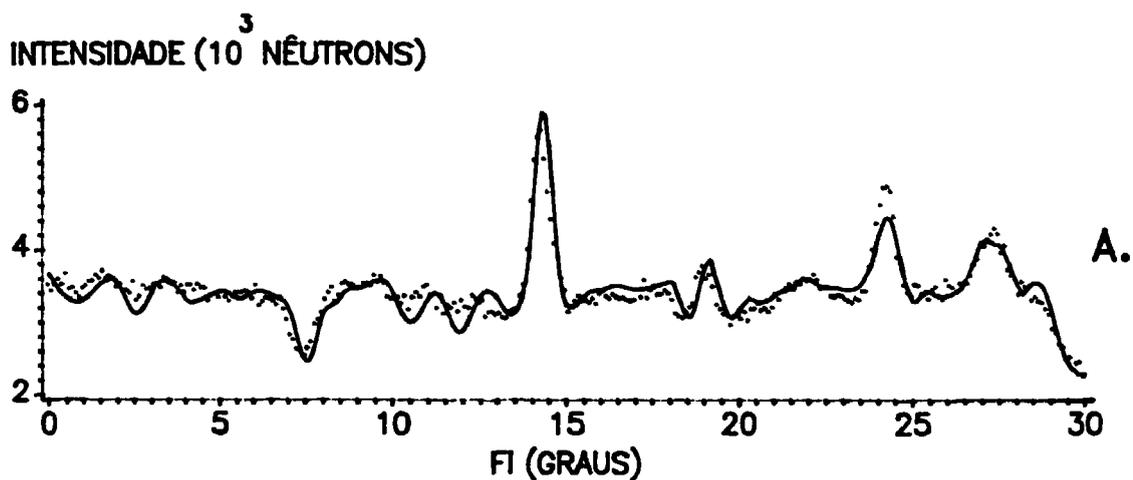


FIGURA VI.10 - Comparação entre os diagramas teóricos (linhas contínuas) e diagramas experimentais, correspondentes à fase paramagnética da magnetita, após os refinamentos: A. Tipo I; B. Tipo II e C. Tipo III.

TABELA VI.2 - Valores dos parâmetros estruturais obtidos para a fase paramagnética da magnetita (703°C).

	refinamento TIPO I	refinamento TIPO II	refinamento TIPO III
a (Å)	8,4860	8,4905	8,4913
x	0,3815	0,3815	0,3817
B (Å ²)	1,425	-	-
B _a (Å ²)	-	1,85	-
B _d (Å ²)	-	1,15	-
B _e (Å ²)	-	1,80	-
B ₁₁ ^a (Å ²)	-	-	0,260
B ₁₁ ^d (Å ²)	-	-	0,410
B ₁₂ ^d (Å ²)	-	-	-0,0093
B ₁₁ ^e (Å ²)	-	-	0,198
B ₁₂ ^a (Å ²)	-	-	0,183
η (rad)	-	-	0,00512
C (x10 ⁵)	2,040	1,995	2,380
R (%)	3,56	3,46	3,32

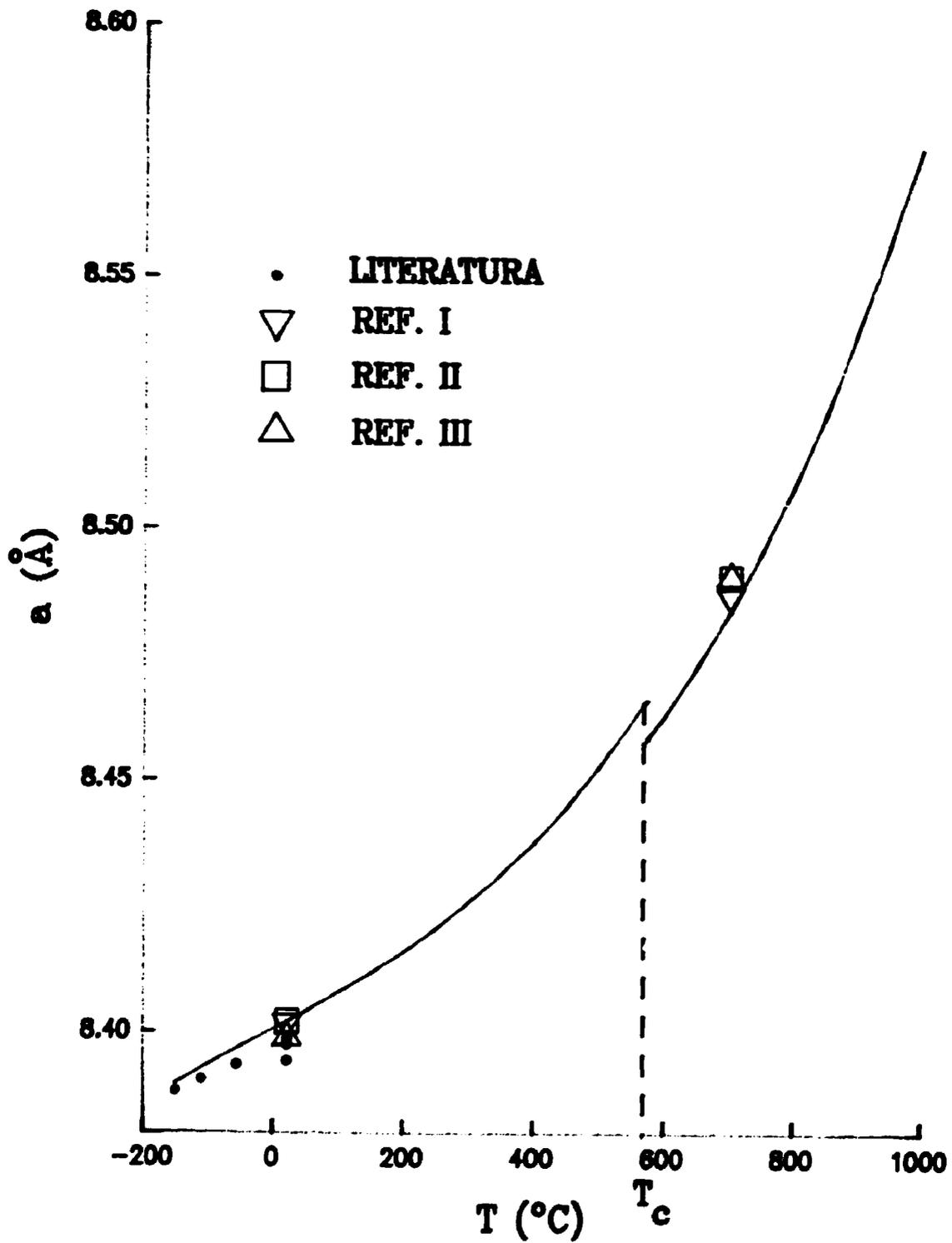


FIGURA VI.11 - Comparação entre os valores do parâmetro a , obtidos neste trabalho, e a curva de variação deste parâmetro com a temperatura, de acordo com S.S.Sharma⁽³⁶⁾.

$$\alpha_T = 8,417 \cdot 10^{-6} + 4,051 \cdot 10^{-9} T + 4,146 \cdot 10^{-11} T^2, \text{ para } T < T_c$$

$$\alpha_T = 7,674 \cdot 10^{-6} + 1,235 \cdot 10^{-9} T + 4,029 \cdot 10^{-11} T^2, \text{ para } T > T_c.$$

Por outro lado, como é bem conhecido, este coeficiente é dado por:

$$\alpha_T = \frac{1}{l_0} \cdot \frac{dl}{dT}$$

onde l_0 é o valor de uma dimensão linear na temperatura T_0 . No caso deste trabalho, a dimensão linear a ser considerada é o parâmetro da rede. Portanto, após a integração da equação acima, chega-se facilmente a:

$$a = a_0 (1 + \alpha' \Delta T), \text{ onde}$$

$$\alpha' = 8,417 \cdot 10^{-6} + 2,0255 \cdot 10^{-9} \Delta T + 1,382 \cdot 10^{-11} \Delta T^2, \text{ para } T < T_c$$

$$\alpha' = 7,674 \cdot 10^{-6} + 0,6175 \cdot 10^{-9} \Delta T + 1,343 \cdot 10^{-11} \Delta T^2, \text{ para } T > T_c.$$

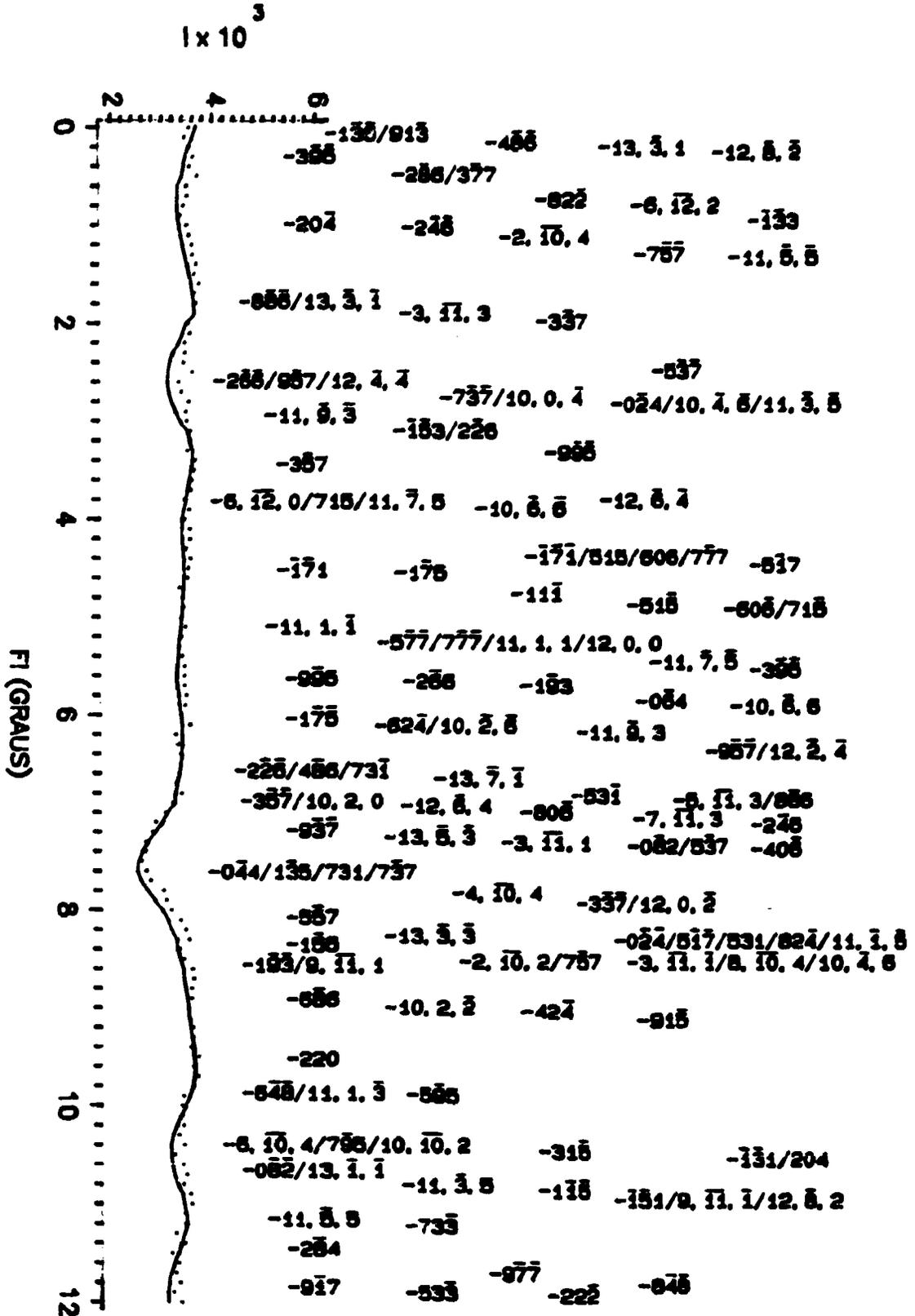
O valor de a_0 , adotado para o cálculo da curva da Figura VI.11, corresponde àquele obtido em temperatura ambiente, no refinamento Tipo II. Este valor, que pode ser encontrado na Tabela VI.1, está indicado na figura como um círculo sobre a curva. O círculo inferior corresponde ao resultado obtido no refinamento Tipo I, e o ponto representado por um quadrado, ao resultado obtido no refinamento Tipo III. Esses dois últimos valores também se encontram na Tabela VI.1. Em 703° , na fase paramagnética, a situação é análoga à fase ferrimagnética, e os valores correspondentes aos pontos podem ser vistos na Tabela VI.2. Os pontos indicados na forma de cruz, correspondem a valores encontrados por outros autores^(1, 39, 47) em diferentes temperaturas, e foram colocados na

figura para efeito de comparação.

O objetivo da Figura VI.11, é mostrar que o valor do parâmetro da rede, encontrado para a fase paramagnética, é consistente com o valor que se deve esperar, considerando-se os efeitos de dilatação térmica da magnetita. Foi a forma encontrada para se poder avaliar o resultado obtido para o parâmetro a , uma vez que, conforme já mencionado, a literatura não apresenta valores para os parâmetros estruturais nesta temperatura, ou mesmo em temperaturas mais próximas.

A Figura VI.12, semelhantemente à Figura VI.8, mostra a indexação de parte do diagrama de difração múltipla, correspondente à fase paramagnética da magnetita. Da mesma forma que na figura anterior, o diagrama teórico (curva contínua) foi obtido com os valores dos parâmetros estruturais encontrados no refinamento Tipo III. Persiste, nesta fase, a alta densidade de reflexões secundárias no diagrama.

FIGURA VI.12 - Indexação de um trecho do diagrama de difração múltipla de nêutrons, correspondente à fase paramagnética da magnetita.



CAPÍTULO VII

CONCLUSÕES GERAIS

A viabilidade da aplicação de difração múltipla de nêutrons em análise estrutural, foi mostrada anteriormente no estudo das fases cristalinas do quartzo, em temperatura ambiente e em alta temperatura⁽²²⁾. Nessa aplicação não foi feito nenhum refinamento de parâmetros, limitando-se o estudo ao cálculo de diagramas teóricos com parâmetros estruturais da literatura. No presente trabalho, a aplicação é estendida ao caso magnético, com o estudo das fases ferrimagnética e paramagnética da magnetita, esta última de alta temperatura. A distinção maior entre a aplicação anterior e a presente é que, desta vez, os parâmetros estruturais das fases foram refinados. A inclusão do espalhamento magnético coerente, em uma análise estrutural realizada com difração múltipla de nêutrons é outro aspecto que distingue esta aplicação da anterior.

A introdução de um novo método de análise é sempre difícil. É necessário não só demonstrar a validade do método, como também a viabilidade de sua aplicação e as vantagens e desvantagens que tem, quando comparado com métodos correntes. E, a nosso ver, cumprir com esses objetivos demanda muito tempo e muita investigação. No entanto, algumas observações já podem ser feitas quanto à aplicação da difração múltipla em análise estrutural. A

primeira delas é que a difração múltipla é, obviamente, uma técnica de monocristal. Embora seja uma técnica que utiliza monocristais, ela está livre de um problema sério e ainda não totalmente resolvido, que prejudica a difratometria simples com monocristais: a alteração das intensidades obtidas experimentalmente, por efeito justamente da difração múltipla. A segunda observação é que o cálculo de intensidades, em difração múltipla, já leva em conta a extinção secundária. O método iterativo, usado pelo programa MULTI, calcula intensidades já corrigidas para este fenômeno, incluindo-se aí a extinção provocada pela absorção. E, como é bem conhecido, a extinção secundária e a absorção são fenômenos perturbadores na difratometria com monocristais. Em particular, na difratometria de nêutrons, a extinção secundária é um problema tão sério que chega a impedir a utilização de reflexões de mais alta intensidade.

Se por um lado, a difração múltipla tem as vantagens acima mencionadas, quando comparada com a difração simples com monocristais, por outro a quantidade de dados que ela pode obter de um monocristal parece bastante limitado. De fato, um diagrama de difração múltipla é normalmente limitado a umas poucas dezenas de graus, uma vez que ele é repetido a intervalos angulares que dependem da simetria do eixo cristalográfico na direção do vetor de espalhamento. É bem verdade que, nessas poucas dezenas de graus, podem ocorrer muitas reflexões secundárias, o que não é necessariamente uma vantagem devido à superposição de reflexões. A utilização de outras reflexões primárias, de um mesmo cristal em

uma mesma análise, pode resolver parcialmente o problema. É preciso considerar ainda que, a um pico de difração múltipla não pode ser associado um único fator de estrutura, como ocorre em difração simples. No mínimo são dois fatores de estrutura, no caso mais simples de três feixes. No caso geral de n feixes, são $n(n-1)$ fatores de estrutura influenciando na intensidade de um feixe. Finalmente, pode-se afirmar que um experimento de difração múltipla é relativamente fácil de ser realizado. E que, com relação à geometria da amostra no feixe incidente, esta se mantém constante durante todo o experimento.

Com relação aos resultados específicos da análise estrutural realizada neste trabalho, algumas observações podem ser feitas. A primeira diz respeito aos dados experimentais de difração múltipla. A obtenção desses dados se deu em condições experimentais adversas. A começar pelo fato de que não foi possível utilizar um monitor, para o feixe incidente, de forma a corrigir as flutuações de potência do reator. O feixe de nêutrons utilizado em difração múltipla deve ser melhor colimado do que o feixe normalmente utilizado em difração simples. Por este motivo, é um feixe de baixa intensidade. E o uso de um monitor, devido à baixa estatística de contagem, introduz mais erro na medida do que quando ela é feita com base no tempo. Com relação às medidas experimentais propriamente ditas, não foi possível acumular intensidade para uma melhor estatística, a fim de não estender em demasia o tempo total dispendido em cada fase. Em particular, nas medições da fase paramagnética, o cristal teve de ser mantido aquecido em

703°C por 10 dias, em consequência da operação do reator não ser em regime contínuo e da própria demora na obtenção dos dados, uma característica de todas as técnicas envolvendo espalhamento de nêutrons.

Uma comparação entre os parâmetros refinados neste trabalho e alguns encontrados na literatura, só é possível no caso da fase ferrimagnética. São os três refinamentos realizados por Fleet⁽¹⁴⁾, mencionados no item VI.3., com os valores refinados dos parâmetros listados na Tabela VI.1. Uma primeira observação é que os valores dos três refinamentos de Fleet são consistentes entre si, com exceção do parâmetro térmico anisotrópico B_{12}° que é cerca de dez vezes menor no refinamento 1, quando comparado com os refinamentos 4 e 6. É interessante notar que, entre todas as comparações que podem ser feitas entre os parâmetros térmicos anisotrópicos, encontrados neste e no trabalho de Fleet, o parâmetro B_{12}° de Fleet é o que mais se aproxima do valor do parâmetro correspondente, encontrado no refinamento Tipo III. Mais interessante ainda, é o fato de que o valor encontrado por Fleet para B_{11}° , pertencente ao mesmo fator de temperatura de B_{12}° , é o que mais se distancia do valor correspondente encontrado no refinamento Tipo III, entre todos os pares em comparação. Conforme indicado na Figura VI.5, o valor de Fleet não pôde ser colocado dentro dos limites da figura. Quanto aos outros parâmetros térmicos anisotrópicos, as Figuras VI.6 e VI.7 mostram que, se um particular valor de Fleet fosse assumido como melhor valor para a fase de refinamento correspondente, o valor de R seria pouco diferente do

mínimo encontrado naquela fase. Assim é que, por exemplo, na Figura VI.6, B_{11}^d , do refinamento 1 de Fleet, deve dar $R \approx 3,24\%$, não muito diferente do $R_{\min} \approx 3,04\%$, do refinamento Tipo III. A diferença de 0,2% entre os dois valores de R, não deve ser muito significativa, particularmente levando em conta todas as outras incertezas afetando o refinamento. É importante notar que essa diferença poderia ser bem outra, se os parâmetros refinados nas fases anteriores à fase considerada fossem todos substituídos pelos valores encontrados por Fleet. Com o fim de verificar a discordância entre os diagramas teórico e experimental, quando os parâmetros térmicos do refinamento 1 de Fleet são considerados em todas as fases do ciclo, um diagrama teórico da fase ferrimagnética foi calculado e comparado com o experimental. O cálculo foi feito conservando os parâmetros a e χ com os valores refinados do último ciclo do refinamento Tipo II. O valor de R resultou igual a 4,59%, acima portanto do pior valor encontrado neste trabalho, 3,99% no refinamento Tipo I. Comparações semelhantes a esta última, poderiam ser feitas com os parâmetros B_{12}^d , na mesma Figura VI.6, e B_{11}^a , na Figura VI.7.

Quanto aos parâmetros a e χ , ainda não comparados, pode-se afirmar que os valores encontrados nos refinamentos deste trabalho, são consistentes entre si. Na realidade, o parâmetro a variou mais do que o parâmetro χ , do refinamento Tipo I ao Tipo III. Pode-se, de fato, afirmar que χ resultou igual nos três refinamentos. Embora consistentes entre si, os valores de χ encontrados neste trabalho são menores, quando deveriam ser

maiores, do que $3/8$ (0,375), conforme mencionado no item IV.1. Nenhuma hipótese pôde ser feita com relação a este desvio do valor normalmente encontrado nas estruturas spinel, uma vez que nenhuma análise de pureza da amostra pôde ser realizada. Supondo, é claro, que o desvio pudesse ser atribuído à inclusão de impurezas, e não a um erro no refinamento. Quanto ao parâmetro a , pouco pode ser acrescentado ao fato de que, o valor encontrado no refinamento Tipo III, para uma temperatura ambiente (no reator) de cerca de 30°C , está mais próximo dos valores encontrados por Fleet, do que aqueles encontrados nos refinamentos Tipos I e II.

Convém dizer nesta altura das conclusões, que o refinamento de η , explícito à estrutura, melhorou muito a concordância entre os diagramas. Este fato pode ser verificado, em forma qualitativa, observando-se a Figura VI.3, onde estão as comparações dos diagramas da fase ferrimagnética, feitas para os três refinamentos. Não é possível uma comparação entre os parâmetros refinados, a não ser a e χ , os únicos refinados nos três tipos de refinamento, a fim de avaliar melhor a influência de η . Conforme mencionado pouco acima, a do refinamento Tipo III foi o que mais se aproximou dos valores de Fleet. E este parâmetro pode ser determinado com bastante precisão, tanto com raios-X quanto com nêutrons. Talvez a melhor concordância de a possa, finalmente, estar relacionado com a introdução do refinamento de η .

No que se refere aos refinamentos da fase paramagnética, conforme já afirmado não foi possível encontrar

resultados para essa fase na literatura, uma vez que não se trata de uma fase estrutural diferente. Entretanto, algumas considerações sobre os resultados listados na Tabela VI.2 podem ser feitas. Em primeiro lugar, \underline{a} se comportou da forma esperada, de acordo com o que foi mostrado no final do capítulo anterior, e os resultados dos três refinamentos são consistentes entre si. Em segundo lugar, \underline{x} resultou maior do que 3/8. Nenhum comentário pode ser feito à respeito, a não ser que seria interessante estudar o motivo deste comportamento de \underline{x} . Quanto aos parâmetros térmicos anisotrópicos, as mudanças mais significativas ocorreram entre os B_{12}^d e os B_{12}^a , das duas fases. Uma avaliação do comportamento dos parâmetros térmicos anisotrópicos, demandaria um estudo que estaria além dos objetivos deste trabalho.

Pode-se constatar que os valores de R diminuem do refinamento Tipo I ao Tipo III, em ambas as fases. Para os refinamentos Tipos I e II da fase paramagnética, os valores são menores do que os correspondentes da fase ferrimagnética. O contrário acontece com os valores encontrados para o Tipo III. Isto demonstra que o refinamento de η pode ter sido menos importante para a melhoria da qualidade dos refinamentos na fase paramagnética, do que o foi para a fase ferrimagnética.

Finalmente, é importante mencionar que Fleet, no mesmo trabalho em que fez os refinamentos constantes da Tabela VI.1, menciona e se estende sobre a influência da difração múltipla, na análise de estruturas spinel.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ABRAHAMS, S.C.; CALHOUN, B.A. The low-temperature transition in magnetite. Acta Crystallogr., 6:105-6, 1953.
2. BACON, G.E. Neutron diffraction. 3 ed. Oxford, Clarendon Press, 1975.
3. BACON, G.E.; LOWDE, R.D. Secondary extinction and neutron crystallography. Acta Crystallogr., 1:303-14, 1948.
4. BHUIYA, A.K.; STANLEY, E. The refinement of atomic parameters by direct calculation of the minimum residual. Acta Crystallogr., 16:981-4, 1963.
5. BLOCH, F. Phys. Rev. 50: 259, 1936 apud BACON, G.E. Neutron diffraction. 3 ed. Oxford, Clarendon Press, 1975.
6. BUERGER, M.J. Crystal-structure analysis. 2 ed. John Wiley & Sons Inc., New York - London - Sydney, 1967.
7. BURBANK, R.D. Intrinsic and systematic multiple diffraction. Acta Crystallogr., 19:957-62, 1965.
8. CARDOSO, L.P. Difração múltipla de raios-x no estudo de impurezas em cristais. Campinas, 1983. (Tese de Doutorado, Instituto de Física, UNICAMP).
9. CATICHA-ELLIS, S. Simultaneous reflections and the mosaic spread in a crystal plate. Acta Crystallogr., A25:666-73, 1969.

10. CHANG, S.-L. Multiple diffraction of x-rays in crystals. Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York-Tokyo, 1984.
11. COLE, H.; CHAMBERS, F.W.; DUNN, H.M. Simultaneous diffraction: indexing umweganregung peaks in simple cases. Acta Crystallogr., 15:138-44, 1962.
12. CRUICKSHANK, D.W.J. Anisotropic parameters. Acta Crystallogr. 19:153,1965.
13. FANKUCHEN, I.; WILLIAMSON, R.S. Paper presented at Annual Meeting of ACA, French Lick, Indiana, 1965 apud BURBANK, R.D. Intrinsic and systematic multiple diffraction. Acta Crystallogr., 19:957-62, 1965.
14. FLEET, M.E. The structure of magnetite: symmetry of cubic spinels. J. Solid State Chem., 62: 75-82, 1986.
15. HALPERN, O.; JOHNSON, M.H. On the magnetic scattering of neutrons. Phys. Rev. 55, 898-923, 1939.
16. HAMILTON, W.C. Neutron diffraction investigation of the 119K transition in magnetite. Phys. Rev B, 110: 1050-7, 1958.
17. HAN, F.; CHANG, S.-L. A novel method for indexing multiple diffraction peaks. J. Appl. Crystallogr., 15:570-1, 1982.
18. IMAKUMA, K. Difração múltipla de raios-x em monocristais de "LiF" irradiados. São Paulo, 1972. (Tese de Doutorado, Instituto de Física, USP).

19. INTERNATIONAL UNION OF CRYSTALLOGRAPHY. International tables for x-ray crystallography. The Kynoch Press. Birmingham. England. 1974. vol. IV.
20. INTERNATIONAL UNION OF CRYSTALLOGRAPHY. International tables for x-ray crystallography. The Kynoch Press. Birmingham. England. 1976. v.1,2.
21. LIPSON, H.; COCHRAN, W. The determination of crystal structures. 3 ed. Cornell University Press, Ithaca. New York, 1966. v.3.
22. MAZZOCCHI, V.L. Estudo das fases α e β do quartzo com difração múltipla de nêutrons. São Paulo, 1984. (Dissertação de Mestrado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, USP).
23. MAZZOCCHI, V.L.; PARENTE, C.B.R. Study of β -quartz by neutron multiple diffraction. Submetido ao Journal of Applied Crystallography, 1991.
24. MOON, R.M.; SHULL, C.G. The effects of simultaneous reflections on single-crystal neutron multiple diffraction intensities. Acta Crystallogr., 17:805-12, 1964.
25. OLEŚ, A.; KAJZAR, F.; KUCAB, M.; SIKORA, W. Magnetic structures determined by neutron diffraction. Warszawa, Kraków, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, 1976.
26. PARENTE, C.B.R. Difração múltipla de nêutrons em um cristal de alumínio. São Paulo, 1972. (Tese de Doutorado, Instituto de Física, USP).

27. PARENTE, C.B.R.; CATICHA-ELLIS, S. Multiple scattering of x-rays and neutrons. I. A recurrence formula for the Taylor series expansion in the calculation of intensities. Japan. J. Appl. Phys., **13**, 10:1501-5, 1974.
28. PARENTE, C.B.R.; CATICHA-ELLIS, S. Multiple scattering of x-rays and neutrons. II. Neutron multiple scattering by an aluminum single crystal. Japan. J. Appl. Phys., **13**, 10:1506-13, 1974.
29. PARENTE, C.B.R.; MAZZOCCHI, V.L.; PIMENTEL, F.J.F. Approximate intensity solutions for the multiple diffraction of neutrons in a many-beam case. Submetido ao Journal of Applied Crystallography, 1991.
30. RENNINGER, M. Umweganregung eine bisher unbeachtete wechselwirkungserscheinung bei raumgihinterferenzen. Z. Phys., **106**: 141-76, 1937.
31. ROSSMANITH, E. Comparison of an umweganregung pattern, measured on an automatic single-crystal diffractometer, with calculated patterns. Acta Crystallogr., **A42**:344-48, 1986.
32. RUSSEL, H.N.; SAUNDERS, F.A. Astrophys., **J61**: 38, 1925 apud BACON, G.E. Neutron diffraction. 3 ed. Oxford, Clarendon Press, 1975.
33. SALLES da COSTA, C.A.B. Difração múltipla de raios-x e aplicações. Campinas, 1989. (Dissertação de Mestrado, Instituto de Física, Unicamp).

34. SALLES da COSTA, C.A.B.; CARDOSO, L.P.; MAZZOCCHI, V.L.; PARENTE, C.B.R. Multiple diffraction simulation in the study of epitaxial layers. Defect Control in Semiconductors, vol. II, K. Sumino (ed), pp. 1535-1539, Elsevier. Science Publishers B.V. (North-Holland), 1990. Proceedings of The International Conference on the Science and Technology of Defect Control in Semiconductors. Yokohama, Japan, September 17-22, 1989.
35. SALLES da COSTA. C.A.B.; CARDOSO, L.P.; MAZZOCCHI, V.L.; PARENTE, C.B.R. Simulation of Renninger scans for hetero-epitaxial layers. J. Appl. Crystallogr., 25, 366-71, 1992.
36. SHARMA, S.S. Thermal expansion of crystals. II. Magnetite and fluorite. Proc. Ind. Acad. Sci., A31: 261-75, 1950.
37. SHULL, C.G.; WOLLAN, E.O.; KOEHLER, W.C. Neutron scattering polarization by ferromagnetic materials. Phys. Rev. 84, 5, 912-21, 1951.
38. SOEJIMA, Y.; OKAZAKI, A.; MATSUMOTO, T. Simulation of multiple diffraction. Acta Crystallogr., A41:128-33, 1985.
39. TOMBS, N.C.; ROOKSBY, H.P. Structure transition and antiferromagnetism in magnetite. Acta Crystallogr., 4:474-5, 1951.
40. TRUEBLOOD, K.N. Symmetry transformations of general anisotropic temperature factors. Acta Crystallogr., 9:359-61, 1956.
41. VERWEY, E.J.W.; de BOER, J.H. Cation arrangement in a few oxides with crystal structures of the spinel type. Rec. Trav. Chim., 55:531-40, 1936.

42. VERWEY, E.J.W.; HAAYMAN, P.W. Electronic conductivity and transition point of magnetite (Fe_3O_4). Physica VIII, 9: 979-87, 1941.
43. VERWEY, E.J.W.; HEILMANN, E.L. Physical properties and cation arrangement of oxides with spinel structures. I. Cation arrangement in spinels. J. Chem. Phys., 15, 4:174-80, 1947.
44. VERWEY, E.J.W.; HAAYMAN, P.W.; ROMEIJN, F.C. Physical properties and cation arrangement of oxides with spinel structures. II. Electronic conductivity. J. Chem. Phys. 15, 4: 181-7, 1947.
45. WAGNER, E. Phys. Zs., 21:632,1920 apud RENNINGER, M. Umweganregung eine bisher unbeachtete wechselwirkungserscheinung bei raumgitterinterferenzen. Z. Phys., 106:141-76, 1937.
46. WYCKOFF, R.W.G. Crystal structures. 2 ed. New York. Wiley, 1965. vol. 3.
47. YOSHIDA, J.; IIDA, S. X-ray study of the phase transition in magnetite. J. Phys. Soc. Japan, 47, 5:1627-33, 1979.
48. ZACHARIASEN, W.H. Theory of x-ray diffraction in crystals. New York, Dover, 1945.
49. ZACHARIASEN, W.H. Multiple diffraction in imperfect crystals. Acta Crystallogr., 18:705-10, 1965.