



AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE  
DE SÃO PAULO

**PARÂMETROS DE REDE DO QUARTZO- $\beta$  A 1003 K  
DETERMINADOS POR DIFRAÇÃO MÚLTIPLA DE NÊUTRONS**

**LUIZ CARLOS DE CAMPOS**

Tese apresentada como parte dos  
requisitos para obtenção do Grau de  
Doutor em Ciências na Área de  
Tecnologia Nuclear-Aplicações.

Orientador:  
Dr. Carlos B.R. Parente

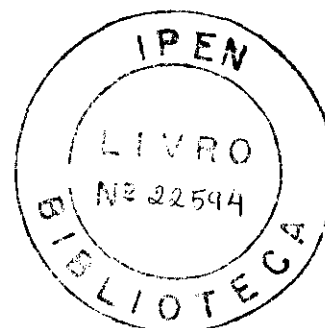
**São Paulo  
2002**

**INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES**

**Autarquia associada à Universidade de São Paulo**

**PARÂMETROS DE REDE DO QUARTZO- $\beta$  A 1003 K  
DETERMINADOS POR DIFRAÇÃO MÚLTIPLA DE NÊUTRONS**

**LUIZ CARLOS DE CAMPOS**



Tese apresentada como parte dos requisitos para obtenção do Grau de Doutor em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear – Aplicações.

Orientador:  
Dr. Carlos B. R. Parente

São Paulo

2002

À memória de meu pai

À minha mãe

À minha esposa e meus filhos

## AGRADECIMENTOS

Meus agradecimentos ao Dr. Carlos Benedicto Ramos Parente pela orientação desta tese, pelos conhecimentos que me foram transmitidos em cristalografia, pelas contínuas e valiosas discussões durante a realização deste trabalho e principalmente pela paciência, apoio, incentivo e forma amigável com que fui tratado por ele.

Agradeço especialmente a Dra. Vera Lucia Mazzocchi pela inestimável colaboração na elaboração dos programas de computador utilizados no trabalho, assim como os ensinamentos nas utilizações dos mesmos e no árduo trabalho de formatação do texto, tabelas e gráficos da tese. A ela devo também, muito dos resultados e conclusões obtidas em longas discussões sobre o assunto durante o desenvolvimento deste trabalho.

Agradeço o Prof. Dr. Otaviano Helene, do Instituto de Física da Universidade de São Paulo, pelas suas sugestões na análise estatística dos dados, que foram fundamentais para a obtenção dos resultados deste trabalho.

Agradeço a Maria Aparecida H. Trezza, da Divisão de Processamento, pela valiosa colaboração na execução do programa INTERPOL utilizado nesta tese.

Agradeço a Eduardo Cícero Nogueira, da Universidade de Mogi das Cruzes, pela elaboração da planilha PARQZB utilizada para a classificação dos conjuntos de dados da tese.

Agradeço a Universidade de Mogi das Cruzes, pela concessão da bolsa do Programa de Apoio à Qualificação Docente – PAQD, durante parte deste trabalho.

Agradeço a Pontifícia Universidade Católica de São Paulo, pela concessão da bolsa PESQUISA –CEPE, durante parte deste trabalho.

Meus agradecimentos a todos aqueles que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho. Em particular:

- À Luiz Antonio Barbagli, pelo incentivo e apoio durante os cinco anos deste trabalho.

- À minha esposa Dulcina e aos meus filhos Alexandre, Renato e Bárbara pelo carinho e compreensão das longas horas de privação do convívio familiar durante a realização deste trabalho.

# PARÂMETROS DE REDE DO QUARTZO $\beta$ A 1003 K DETERMINADOS POR DIFRAÇÃO MÚLTIPLA DE NÊUTRONS

LUIZ CARLOS DE CAMPOS

## RESUMO

Os parâmetros  $a$  e  $c$ , da cela hexagonal do quartzo  $\beta$ , foram determinados utilizando dados de difração múltipla de nêutrons. Para tanto, foi utilizado um diagrama “Umweg” de difração múltipla de nêutrons (DMN) da reflexão 00.1 do quartzo  $\beta$ , obtido na temperatura de 1003 K. Na metodologia aplicada, os picos do diagrama foram classificados como “bons para a determinação do parâmetro  $a$ ” ( $bda$ ) ou “bons para a determinação do parâmetro  $c$ ” ( $bdc$ ), de acordo com a sensibilidade apresentada para uma dada variação dos parâmetros. Dois métodos foram desenvolvidos. Um deles, que foi denominado “método absoluto”, utiliza as posições angulares azimutais, dos picos, em relação à origem do diagrama experimental. O outro método, denominado “método relativo”, utiliza as distâncias angulares azimutais entre pares de picos selecionados. Os valores encontrados para os dois parâmetros, em ambos os métodos, resultaram de uma confrontação entre as posições angulares azimutais, no caso do método absoluto, e das distâncias angulares azimutais, no caso do método relativo, com diagramas teóricos de indexação. Estes diagramas foram obtidos para cada um dos métodos. Para a determinação de valores mais precisos para os parâmetros, um processo iterativo foi aplicado. Neste processo um valor encontrado para um dos parâmetros é utilizado na determinação do outro parâmetro, até a convergência de ambos. O processo iterativo foi utilizado nos dois métodos. O melhor resultado, com maior precisão, foi encontrado utilizando o método relativo. Os valores encontrados para os parâmetros, neste caso, foram:  $a = 4,99646 \pm 0,00058 \text{ \AA}$  e  $c = 5,46116 \pm 0,00044 \text{ \AA}$ .

# DETERMINATION OF THE CELL PARAMETERS OF $\beta$ -QUARTZ AT 1003 K BY NEUTRON MULTIPLE DIFFRACTION

LUIZ CARLOS DE CAMPOS

## ABSTRACT

In this work, neutron multiple diffraction (NMD) data was employed for the determination of the parameters  $a$  and  $c$  of the  $\beta$ -quartz hexagonal cell at 1003 K. An experimental 00.1  $\beta$ -quartz NMD “Umweg” pattern has been used for the determinations. During the indexing of the  $\beta$ -quartz pattern it was verified that most of the peaks could be classified as either “good for the determination of the parameter  $a$ ” or “good for the determination of the parameter  $c$ ”. With such a classification, it became possible to employ an iterative process for the determination of both parameters. To attain this purpose, two methods were developed. The first one, named “absolute method”, used angular azimuthal positions of the peaks, related to the origin of the experimental diagram. The second method, named “relative method”, used azimuthal angular differences between two selected peaks. The values obtained for both parameters, in the two methods employed, was found by applying the angular azimuthal positions, for the first method, and the azimuthal angular differences, for the second method, upon appropriate theoretical indexing diagrams. An iterative process was applied in order to obtain the values of the parameters. In this process, the value obtained for one of the parameters was used in the determination of the other parameter. The process continues until both parameters converge. The iterative process was used in both methods. The relative method proved to be better than the absolute method. The best values of the parameters obtained by the relative method were:  $a = 4.99638 \pm 0.00057 \text{ \AA}$  and  $c = 5.46119 \pm 0.00044 \text{ \AA}$ .

## SUMÁRIO

	<b>Página</b>
<b>CAPÍTULO I – INTRODUÇÃO</b> .....	1
I.1 O Fenômeno da Difração Múltipla.....	1
I.2 Determinação de Parâmetros de rede utilizando difração múltipla.....	5
<b>CAPÍTULO II - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL</b> .....	6
<b>CAPÍTULO III - METODOLOGIA APLICADA</b> .....	9
III.1 Introdução.....	9
III.2 Indexação dos Picos de Difração Múltipla.....	10
III.3 Identificação das Reflexões Secundárias Efetivas.....	12
III.4 Seleção dos Picos.....	22
III.4.1 Introdução.....	22
III.4.2 Tipos de Picos.....	22
III.4.3 Classificação dos Picos.....	23
III.4.4 Os Picos Seleccionados, Identificados e Classificados	28
III.5 Determinação dos Parâmetros.....	30
III.5.1 Introdução.....	30
III.5.2 Método Absoluto.....	30
III.5.3 Método Relativo.....	35
III.5.4 Cálculo do Valor Médio do Parâmetro em Cada Ciclo	39
<b>CAPÍTULO IV - RESULTADOS DAS APLICAÇÕES DOS MÉTODOS</b> .....	42
IV.1 Aplicação do Método Absoluto.....	42
IV.2 Aplicação do Método Relativo.....	50
<b>CAPÍTULO V – DISCUSSÃO DOS RESULTADOS</b> .....	57
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	60
<b>APÊNDICE A – Saída do programa MULTIQZB com a matriz de refletividades</b>	i
<b>APÊNDICE B – Fórmulas da planilha PARQZB</b>	ii

**APÊNDICE C** – 12<sup>o</sup>. ciclo de cálculo dos parâmetros *a* e *c* pelo método absoluto, utilizando o 2<sup>o</sup>. modo.



## LISTA DE TABELAS

	<b>Página</b>
TABELA 1 - Picos selecionados para a determinação do parâmetro $a$ ( $bda$ ).	29
TABELA 2 - Picos selecionados para a determinação do parâmetro $c$ ( $bdc$ ).	30
TABELA 3 - Incertezas recomendadas para um conjunto de dados com base no valor de $\chi^2$ .	40
TABELA 4 - Valores dos parâmetros $a$ e $c$ para 5 ciclos de cálculos, utilizando o <i>método absoluto</i> , para o $1^{\circ}$ modo.	46
TABELA 5 - Valores dos parâmetros $a$ e $c$ para 12 ciclos de cálculos, utilizando o <i>método absoluto</i> , para o $2^{\circ}$ modo.	47
TABELA 6 - Valores dos parâmetros $a$ e $c$ para 6 ciclos de cálculos, utilizando o <i>método relativo</i> , para o $1^{\circ}$ modo.	53
TABELA 7 - Valores dos parâmetros $a$ e $c$ para 8 ciclos de cálculos, utilizando o <i>método relativo</i> , para o $2^{\circ}$ modo.	54
TABELA 8 - Valores dos parâmetros $a$ e $c$ obtidos nos dois métodos, usando os dois modos.	56

## LISTA DE FIGURAS

	Página
FIGURA 1 – Representação esquemática do fenômeno de difração múltipla para o caso de três feixes.	2
FIGURA 2 - Diagrama experimental de DMN do quartzo $\beta$ .	8
FIGURA 3 - Trecho do diagrama experimental de DMN do quartzo $\beta$ , indexado pelo INDEXHEX.	13
FIGURA 4 - Diagrama de indexação do quartzo $\beta$ , no intervalo 115 a 120°, com $c = 5,4601 \text{ \AA}$ e $a$ variável.	14
FIGURA 5 - Diagrama de indexação do quartzo $\beta$ , no intervalo 115 a 120°, com $a = 4,9977 \text{ \AA}$ e $c$ variável.	15
FIGURA 6 - Diagrama de DMN do quartzo $\beta$ , simulado pelo MULTIQZB no intervalo 115 a 120° com $c = 5,4601$ e $a = 4,9700 \text{ \AA}$ .	17
FIGURA 7 - Diagrama de DMN do quartzo $\beta$ , simulado pelo MULTIQZB no intervalo 115 a 120° com $c = 5,4400$ e $a = 4,9977 \text{ \AA}$ .	18
FIGURA 8 - Identificação das reflexões secundárias responsáveis pela formação dos picos de difração múltipla do quartzo $\beta$ , no diagrama de indexação da FIG. 4.	20
FIGURA 9 - Identificação das reflexões secundárias responsáveis pela formação dos picos de difração múltipla do quartzo $\beta$ , no diagrama de indexação da FIG. 5.	21
FIGURA 10.a - Diagrama simulado de DMN do quartzo $\beta$ , mostrando as alterações nas posições dos picos, que ocorrem com a alteração dos valores do parâmetro $a$ .	24
FIGURA 10.b - Diagrama simulado de DMN do quartzo $\beta$ , mostrando as alterações nas posições dos picos, que ocorrem com a alteração dos valores do parâmetro $c$ .	24
FIGURA 11 - Determinação de $\Delta\phi_a$ para os pares $04\bar{4}0/04\bar{4}1$ e $02\bar{2}\bar{2}/02\bar{2}3$ , para dois valores fixos do parâmetro $c$ diferindo de 1%.	27

	<b>Página</b>
FIGURA 12 - Determinação de $\Delta\phi_c$ para os pares $04\bar{4}0/04\bar{4}1$ e $02\bar{2}\bar{2}/02\bar{2}3$ , para dois valores fixos do parâmetro $a$ diferindo de 1%.	27
FIGURA 13 - Ilustração da interpolação do valor $a_i$ , produzido por uma posição angular azimutal $\phi_{aj}$ entre dois valores teóricos $a_1$ e $a_2$ , calculados pelo INDEXHEX com as posições angulares azimutais $\phi_1$ e $\phi_2$ .	32
FIGURA 14 - Determinação de $a_i$ , $a'$ e $a''$ , usados no cálculo da incerteza $\sigma_i$ para um pico $bda$ , de acordo com o $1^\circ$ modo.	33
FIGURA 15 - Determinação de $a_i$ , $a'$ e $a''$ , usados no cálculo da incerteza $\sigma_i$ para um pico $bda$ , de acordo com o $2^\circ$ modo.	34
FIGURA 16 - Par de picos combinados $ij$ do tipo $bda$ , com inclinações opostas.	36
FIGURA 17 - Par de picos combinados $ij$ do tipo $bda$ , com inclinações opostas.	36
FIGURA 18 - Cálculo da incerteza $\sigma_i$ do parâmetro $a$ para um par de picos $ij$ .	38
FIGURA 19 - Valores do parâmetro $a$ e suas incertezas obtidos no primeiro ciclo de cálculo no <i>método absoluto</i> , para os 29 picos $bda$ utilizados. Esses valores formam um conjunto de dados <i>discrepantes</i> .	44
FIGURA 20 - Valores do parâmetro $c$ e suas incertezas obtidos no primeiro ciclo de cálculo no <i>método absoluto</i> , para os 12 picos $bdc$ utilizados. Esses valores formam um conjunto de dados <i>consistentes</i> .	45
FIGURA 21 - Valores encontrados para o parâmetro $a$ , nos 5 ciclos efetuados, utilizando o <i>método absoluto</i> , para o $1^\circ$ modo.	48
FIGURA 22 - Valores encontrados para o parâmetro $c$ , nos 5 ciclos efetuados, utilizando o <i>método absoluto</i> , para o $1^\circ$ modo.	48
FIGURA 23 - Valores encontrados para o parâmetro $a$ , nos 12 ciclos efetuados, utilizando o <i>método absoluto</i> , para o $2^\circ$ modo.	49
FIGURA 24 - Valores encontrados para o parâmetro $c$ , nos 12 ciclos efetuados, utilizando o <i>método absoluto</i> , para o $2^\circ$ modo.	49
FIGURA 25 - Valores do parâmetro $a$ e suas incertezas obtidos no primeiro ciclo de cálculo no <i>método relativo</i> , para os 71 pares de picos combinados $bda$ utilizados.	51

	<b>Página</b>
FIGURA 26 - Valores do parâmetro $c$ e suas incertezas obtidos no primeiro ciclo de cálculo no <i>método relativo</i> , para os 35 pares de picos combinados $bdc$ utilizados.	52
FIGURA 27 - Valores encontrados para o parâmetro $a$ , nos 6 ciclos efetuados, utilizando o <i>método relativo</i> , para o 1 <sup>o</sup> modo.	54
FIGURA 28 - Valores encontrados para o parâmetro $c$ , nos 6 ciclos efetuados, utilizando <i>método relativo</i> , para o 1 <sup>o</sup> modo.	55
FIGURA 29 - Valores encontrados para o parâmetro $a$ , nos 8 ciclos efetuados, utilizando o <i>método relativo</i> , para o 2 <sup>o</sup> modo.	55
FIGURA 30 - Valores encontrados para o parâmetro $c$ , nos 8 ciclos efetuados, utilizando o <i>método relativo</i> , para o 2 <sup>o</sup> modo.	56

## CAPÍTULO I

### INTRODUÇÃO

#### I.1 O FENÔMENO DA DIFRAÇÃO MÚLTIPLA

O fenômeno da difração múltipla ocorre quando um feixe de radiação atinge um monocristal e é difratado por mais de uma família de planos cristalinos, simultaneamente.

Este fenômeno foi constatado primeiramente por Wagner [1], em 1920, que o apresentou como causador da diminuição da intensidade observada na difração de raios X por uma família de planos de um cristal. Wagner denominou este fenômeno de “Aufhellung”.

Renninger [2], em 1937, verificou que poderia também ocorrer um aumento na intensidade observada na difração de raios X por planos de fraco poder refletor. Ele analisou a reflexão proibida (222) do diamante. Girando o cristal em torno do vetor de espalhamento dessa reflexão, ele observou variações muito grandes da intensidade embora ela devesse ser praticamente nula. Renninger deu a estas variações o nome de “Umweganregung”. Ele foi o primeiro pesquisador a provocar de modo sistemático o aparecimento de difração múltipla, mediante a rotação do cristal em torno do vetor de espalhamento de uma reflexão de Bragg.

A visualização do fenômeno de difração múltipla torna-se mais fácil quando se utiliza o conceito de espaço recíproco, ao qual se aplica a fórmulação de Ewald para o fenômeno de difração. Assim sendo, considerando-se uma esfera de raio igual ao inverso do comprimento de onda da radiação incidente e centro sobre o vetor do feixe incidente que passa pela origem da rede recíproca, a difração múltipla ocorre quando dois ou mais pontos da rede, 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 extremidade nesses pontos. A esfera, definida acima, é conhecida por esfera de reflexão ou de Ewald. A FIG. 1 mostra a representação do fenômeno de difração múltipla, no espaço recíproco, quando provocado de forma sistemática. Este é o caso mais simples, com somente três feixes.

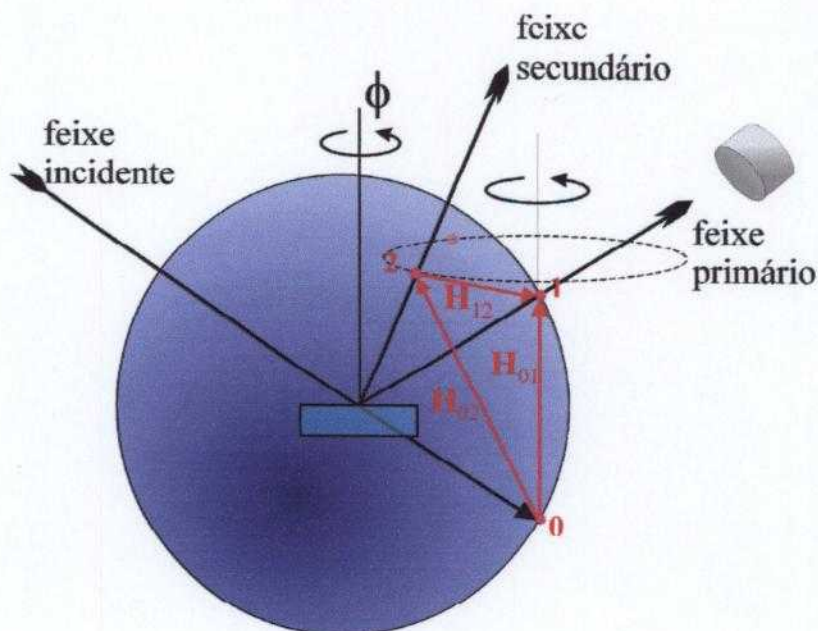


FIGURA 1 – Representação esquemática do fenômeno de difração múltipla para o caso de três feixes. Na Figura está ilustrado o modo de provocar o aparecimento de feixes secundários em forma sistemática (após Renninger [2]).

Na Figura, as interseções dos diversos pontos da rede recíproca com a superfície da esfera são representadas por 0, 1 e 2. O feixe incidente, que passa pelo centro da esfera e pelo ponto 0, é difratado pelo ponto 1 da rede. Ao girar o cristal em torno do vetor de espalhamento  $\mathbf{H}_{01}$ , com origem no ponto 0 e extremidade no ponto 1, o ponto 2 da rede recíproca poderá interceptar a superfície da esfera de reflexão, o que acarretará um segundo feixe difratado por este ponto. Se outros pontos da rede recíproca, que representam famílias de planos da rede direta, interceptarem a esfera simultaneamente com o ponto 2 teremos 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. No caso Renninger a reflexão primária é sempre máxima, durante o giro do cristal. Porém o máximo dessa reflexão é afetado quando ocorre difração múltipla. Os outros feixes, simultaneamente difratados com o feixe primário, são chamados feixes secundários e as suas reflexões de reflexões secundárias. É importante destacar que o fenômeno de difração múltipla, diferentemente do que ocorre em difração simples onde os

feixes incidente e difratado estão contidos em um único plano, ocorre tridimensionalmente. Isto é, os feixes secundários são difratados em diversas direções no espaço.

Na difração simples, caso de dois feixes, há uma transferência de potência do feixe incidente para o feixe difratado, assim como do difratado para o incidente. Nestas condições, os dois feixes formam um sistema acoplado de transferência de potência. Na difração múltipla, com  $n$  feixes envolvidos, haverá  $n(n-1)$  transferências de potência, exceto aquelas correspondentes a reflexões proibidas onde não há transferência.

No fenômeno de difração múltipla, a intensidade da reflexão primária sofre alterações quando ocorrem reflexões secundárias. Quando uma reflexão primária  $h_0k_0l_0$  for permitida pelo grupo espacial ao qual pertence o cristal ( $F_{h_0k_0l_0} \neq 0$ ), o feixe incidente dividirá potência com o feixe primário e os feixes secundários. O feixe primário, por sua vez, devolve potência ao feixe incidente transferindo também potência aos feixes secundários, desde que sejam permitidos os acoplamentos. Esta troca de potência acarreta uma variação na intensidade do feixe primário. As variações na intensidade do feixe primário são, geralmente, negativas. O diagrama obtido para o feixe primário, neste caso, é chamado “Aufhellung”. Quando a reflexão primária utilizada for proibida pelo grupo espacial ( $F_{h_0k_0l_0} = 0$ ), as variações na intensidade da reflexão primária serão positivas uma vez que o feixe primário não está acoplado diretamente com o feixe incidente, o que acarreta o aparecimento de picos positivos sobre a radiação de fundo. Neste caso valem os acoplamentos secundários  $\rightarrow$  primário. O diagrama de difração múltipla obtido neste caso é chamado “Umweganregung” ou, simplesmente, “Umweg”. Um terceiro tipo de diagrama pode ocorrer, quando a reflexão primária não é proibida mas é fraca. Neste caso, temos um diagrama que Mazzocchi & Parente [3] denominaram misto “Aufhellung-Umweg”. Anteriormente, Moon & Shull [4] já haviam observado este caso com a reflexão 200 do Ferro (vide Fig. 5 no trabalho destes autores).

Em 1945, Zachariasen [5] propôs uma teoria para calcular a intensidade difratada por um feixe de raios X, no caso de dois feixes (difração simples). Em 1948, Bacon & Lowde [6] estenderam as soluções obtidas por Zachariasen, para difração de nêutrons nos casos onde ocorre alta extinção secundária. Em 1964, Moon & Shull [4] apresentaram uma teoria que permitia o cálculo das intensidades multiplamente difratadas. Os autores apresentaram um sistema de equações diferenciais de 2ª ordem, as quais descrevem as variações das potências dos diversos feixes envolvidos na difração múltipla (primário e secundários), conforme eles

atravessam uma camada cristalina de espessura  $dx$ , a uma profundidade  $x$  abaixo da superfície de uma placa monocristalina. Eles propuseram uma solução aproximada para a intensidade da reflexão primária na forma de expansão em série de Taylor da potência dessa reflexão, em torno do ponto  $x=0$ . Nas soluções analíticas encontradas, a série foi expandida até 2ª ordem. As soluções dessas equações correspondem às intensidades dos feixes envolvidos. Em 1969, Caticha-Ellis [7] apresentou soluções aproximadas, retendo termos até 2ª ordem no caso de dois feixes e até 3ª ordem no caso de três feixes, quando o feixe primário é refletido e o secundário transmitido. Apresentou também a solução exata para o fenômeno. A solução exata no caso de muitos feixes depende de programas de computador que, para o caso de  $n$  feixes, resolvam um sistema com  $n^2$  equações lineares simultâneas para a determinação de  $n^2$  constantes de integração, que aparecem nas  $n$  expressões que representam a intensidade. Em 1972, Imakuma [8] calculou, por meio de computador, a solução exata dada por Caticha-Ellis para quatro feixes, onde o primário é refletido e os secundários são um refletido e o outro transmitido. Em 1974, Parente & Caticha-Ellis [9] estenderam a validade da solução encontrada por Moon & Shull [4] para casos de alta extinção secundária e alta absorção. Para isso, os autores deduziram o termo geral da série de Taylor de modo que o cálculo do termo de ordem  $m$  se torna possível, tão logo o termo de ordem  $m-1$  seja obtido. Assim o cálculo pode ser facilmente realizado por computador, em forma iterativa, até uma ordem  $m$  qualquer.

Em 1984, Mazzocchi [10] aplicou o cálculo iterativo em trabalho referente ao estudo das fases  $\alpha$  e  $\beta$  do quartzo, utilizando difração múltipla de nêutrons. Deste ponto em diante, usaremos a sigla DMN para indicar difração múltipla de nêutrons. Para a análise, foi apresentado um programa de computador, o qual mais tarde foi denominado MULTI [11], que simula diagramas de DMN tanto em caso de baixa como de alta densidade de reflexões, bem como de alta extinção secundária e/ou alta absorção. Com este nome, o referido programa foi utilizado no estudo da estrutura do quartzo  $\beta$ , por Mazzocchi & Parente [3]. Posteriormente, foi desenvolvida uma versão do programa para raios X (MULTX). A viabilidade da utilização desta última versão foi mostrada na caracterização de estruturas epitaxiais e heteroepitaxiais de semicondutores [12, 13, 14]. Mais recentemente, MULTI foi adaptado para o caso cúbico e utilizado no refinamento dos parâmetros estruturais das fases ferrimagnética e paramagnética da magnetita, medidas com dados de DMN [15, 16].



## I.2 DETERMINAÇÃO DE PARÂMETROS DE REDE UTILIZANDO DIFRAÇÃO MÚLTIPLA

A utilização de difração múltipla para a determinação de parâmetros de rede foi estudada por alguns autores. Kossel [17], em 1936, foi o primeiro a reconhecer as possibilidades de utilização do método do feixe divergente para a determinação de parâmetros de rede. Renninger [2], em 1937, fez a primeira determinação do valor de um parâmetro de rede utilizando difração múltipla de raios X. As posições angulares azimutais de alguns picos do diagrama de difração múltipla da reflexão 222 de um cristal de diamante, foram utilizadas nessa determinação. A posição azimutal de um pico era medida a partir de um dos espelhos de simetria do diagrama. Segundo Post [18] este procedimento poderia se revelar muito bem adequado à determinação de parâmetros de rede, com alta precisão. O procedimento permite o uso de um grande número de reflexões, que são observadas quando da rotação do cristal ao redor da normal ao plano primário. Caticha-Ellis [19], em 1975, realizou um estudo sobre a sensibilidade do método de difração múltipla para determinação de parâmetros de rede, onde apresentou uma teoria para a largura dos picos de interação. Apresentou ainda a relação entre a largura do pico e a incerteza na medida da razão entre o comprimento de onda e o parâmetro de rede, em um cristal cúbico. Apresentou ainda uma otimização do experimento com a possibilidade de execução de experimentos “livres de divergências”, onde as contribuições para a largura do pico, do feixe divergente e da largura do mosaico, são neutralizadas mutuamente.

Até onde vai o nosso conhecimento, os trabalhos realizados até o momento trataram do caso mais simples de determinação do parâmetro de uma rede cúbica. Apenas Caticha-Ellis [19] tratou do caso geral, porém com ênfase maior no caso cúbico.

Neste trabalho desenvolvemos uma metodologia para a utilização da DMN na determinação dos parâmetros de rede da cela hexagonal do quartzo  $\beta$ . A metodologia foi aplicada utilizando um diagrama experimental de DMN, obtido em varredura por passos (“step scanning”).

## CAPÍTULO II

### PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Para o desenvolvimento deste trabalho, foi utilizado um diagrama experimental “Umweg” de DMN da reflexão 00.1 do quartzo  $\beta$ , obtido no difratômetro de nêutrons do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN-CNEN/SP) [3,10].

A uma temperatura de 846 K o quartzo  $\alpha$ , um dos polimorfos da sílica ( $\text{SiO}_2$ ), sofre uma transição reversível para o quartzo  $\beta$ . Nesta alta temperatura, a estrutura do quartzo passa de uma simetria trigonal, grupo espacial  $P 3_221$  (ou seu enantiomorfo  $P 3_121$ ), para uma hexagonal, grupo espacial  $P 6_222$  (ou seu enantiomorfo  $P 6_422$ ). Segundo Dana & Dana [20] a fase  $\beta$  permanece inalterada até aproximadamente 1143 K. Para a obtenção do diagrama do quartzo  $\beta$ , foi utilizado um monocristal de quartzo natural na forma cilíndrica com 5 cm de diâmetro e 5 cm de altura, com a direção cristalina [00.1] aproximadamente paralela ao eixo do cilindro. O cristal foi colocado num arranjo experimental especialmente desenvolvido para este estudo, o qual incluía um colimador especial a fim de obter diagramas de DMN com boa resolução. O cristal foi cuidadosamente orientado no feixe de nêutrons usando a reflexão permitida 00.3 e posicionado para difratar a reflexão proibida 00.1 [10]. A orientação da reflexão primária é condição indispensável para se obter boa precisão na determinação dos parâmetros, a partir das posições azimutais dos picos de difração múltipla.

Para se obter a fase  $\beta$ , o cristal foi aquecido num forno elétrico de aço inoxidável, desenhado especialmente para esta finalidade. A temperatura próxima à superfície do cristal foi cuidadosamente aumentada até 1023 K. Esta temperatura está abaixo da temperatura de transição para a fase tridimita, 1143 K, mas está bem acima da temperatura de transição  $\alpha$ - $\beta$ , evitando desta forma qualquer contaminação do diagrama pela fase  $\alpha$ . A varredura  $\phi$  foi executada em passos de  $0,1^\circ$ , com contagem de 3 minutos para cada passo. As medições foram feitas com a temperatura estabilizada em 1003 K. O diagrama estendeu-se de  $-1$  a  $85,8^\circ$  na escala de medida, resultando em um intervalo de 43 a  $129,8^\circ$  na escala de indexação. A limitação a um intervalo, com cerca de  $87^\circ$ , foi devida a uma ruptura da resistência elétrica do forno. Esta extensão, no entanto, mostrou-se suficiente para o desenvolvimento do método

proposto. Maiores detalhes sobre os procedimentos utilizados na medida do diagrama do quartzo  $\beta$  podem ser obtidos nos trabalhos de Mazzocchi [10] e Mazzocchi & Parente [3]. A FIG. 2 mostra o diagrama obtido por estes autores e que foi utilizado no presente trabalho. Uma observação deve ser feita. Os picos no intervalo angular azimutal de 70 a 80° foram desprezados por apresentarem um comportamento aparentemente anormal na intensidade. Em discussão com esses autores sobre este fato, foi aventada a possibilidade de ter ocorrido algum problema de ruídos eletrônicos durante a medição de intensidade no intervalo. Isto é corroborado pelo fato de que a região, em posição simétrica em torno do espelho em 90°, na escala de indexação, tem um comportamento normal e bem diferente da região desprezada.

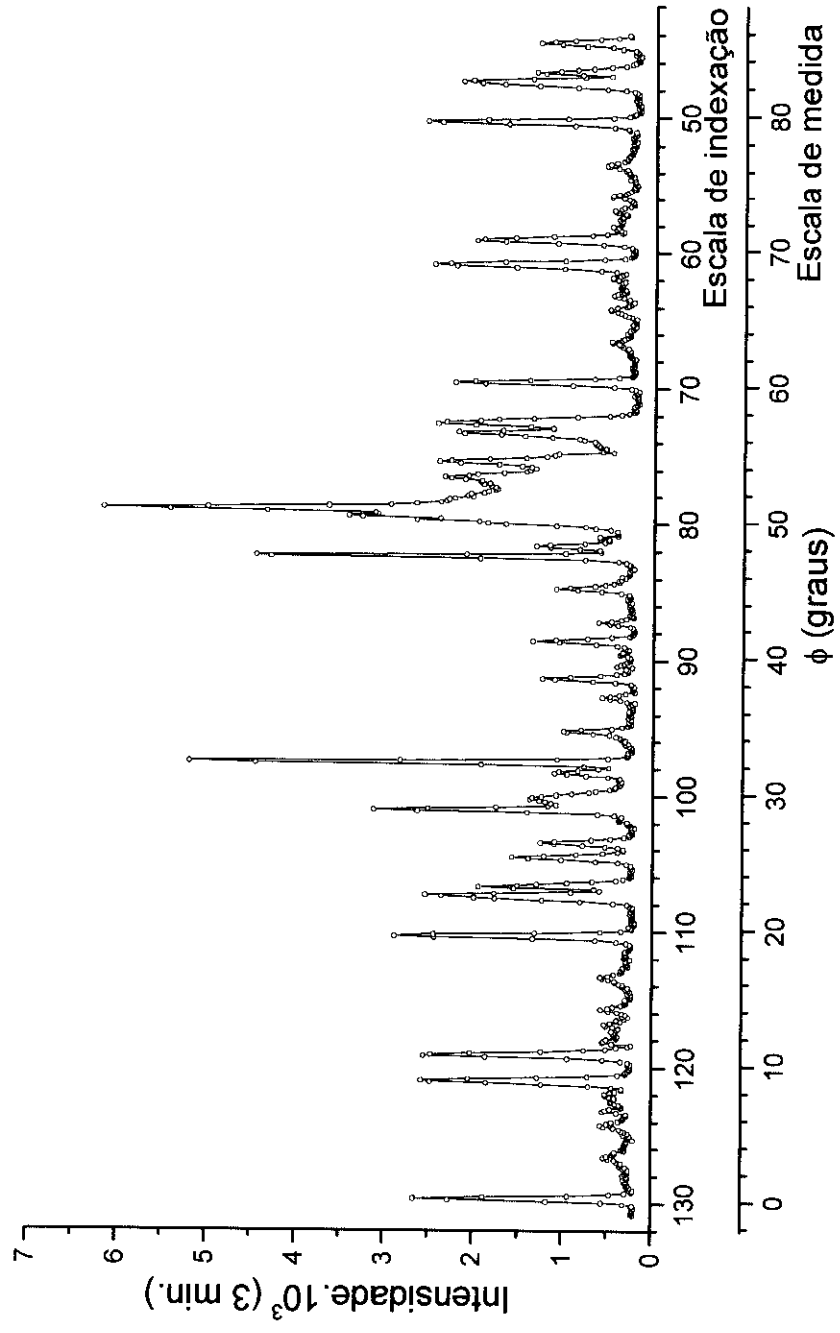


FIGURA 2 - Diagrama experimental de DMN do quartzo  $\beta$ .

## CAPÍTULO III

### METODOLOGIA APLICADA

#### III.1 INTRODUÇÃO

Para o desenvolvimento do nosso trabalho, verificamos que seria importante ter um melhor conhecimento da metodologia que estava sendo proposta. Particularmente com relação aos picos de DMN que seriam utilizados. Os picos experimentais foram primeiramente selecionados em termos de suas qualidades intrínsecas, isto é, se eles apresentavam uma forma regular, bem definida, se estavam suficientemente isolados de seus vizinhos e apresentavam uma razão sinal/ruído adequada. Estas qualidades intrínsecas são importantes pois permitem uma localização precisa dos picos no diagrama experimental. As posições angulares azimutais dos picos ( $\phi$ ) foram determinadas por ajuste de Gaussianas aos picos selecionados. Para isso, foi utilizado o programa de computador GAUSS. Este programa ajusta uma Gaussiana a um pico, usando o método dos mínimos quadrados no processo de ajuste.

A primeira dúvida que ocorreu foi como identificar o par de reflexões secundárias que dava origem ao pico, dentro da alta densidade de reflexões secundárias obtida na indexação [10]. A outra dúvida que nos ocorreu foi quanto à dependência dos picos em relação aos parâmetros de rede, isto é, se existiam picos que dependiam apenas de um dos parâmetros, os quais poderiam levar a um resultado mais preciso na determinação desse parâmetro. Embora não tenha sido estudada esta dependência com muito rigor, verificamos que há picos muito mais sensíveis à variação de um dos parâmetros sendo quase insensível à variação do outro. Poucos picos mostravam-se igualmente dependentes de ambos os parâmetros. Levando em conta esta sensibilidade dos picos à variação dos parâmetros, pudemos classificá-los de forma a melhor utiliza-los na determinação de  $a$  e  $c$ . Os procedimentos desenvolvidos para resolver as dificuldades acima citadas estão descritos a seguir.

### III.2 INDEXAÇÃO DOS PICOS DE DIFRAÇÃO MÚLTIPLA

Em 1962, Cole *et al.* [21] resolveram analiticamente o problema da indexação dos picos de um diagrama de difração múltipla. Posteriormente, em 1982, Han & Chang [22] 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 complexas [23]. No nosso trabalho, para a indexação do diagrama de difração múltipla do quartzo  $\beta$ , foi utilizado o programa de computador INDEXHEX, desenvolvido por Mazzocchi & Parente [3]. Neste programa, a indexação é feita utilizando-se relações geométricas entre a posição da esfera de reflexão e os pontos da rede recíproca, necessitando-se para isso fornecer como dados de entrada, o comprimento de onda do feixe incidente, os parâmetros da rede, a reflexão primária em torno da qual o cristal foi girado e o intervalo angular azimutal que se quer indexar. São também fornecidos os valores máximos dos índices de Miller das reflexões secundárias, abaixo dos quais todas as reflexões secundárias devem ser consideradas. O programa original, do qual o INDEXHEX é uma versão modificada, foi escrito por G. Borgonovi, quando ele por aqui esteve colaborando com o grupo de cristalografia. Para o nosso caso o comprimento de onda do feixe incidente de nêutrons produzidos no difratômetro do IPEN-CNEN/SP, é  $\lambda = 1,137 \text{ \AA}$ . Os parâmetros de rede utilizados foram  $a_0 = 4,9977 \text{ \AA}$  e  $c_0 = 5,4601 \text{ \AA}$ . Estes valores foram determinados por Ackermann *et al.* [24] e usados por Wright & Lehmann [25], quando do refinamento da estrutura do quartzo  $\beta$  usando dados de difração de nêutrons num monocristal. Estes autores usaram dois cristais para as medidas, sendo um sintético e outro natural, ambos a 863 K (590°C). A reflexão primária utilizada foi a 00.1. Notar que a temperatura reportada não é muito distante da temperatura usada na medição do diagrama de DMN do quartzo  $\beta$ .

De acordo com uma seleção introduzida no programa INDEXHEX, somente as reflexões secundárias permitidas pelo grupo espacial do quartzo  $\beta$  são consideradas. Mesmo com esta limitação, Mazzocchi & Parente [3] observaram uma alta densidade de reflexões secundárias no resultado da indexação obtida com o programa. Entretanto, estes mesmos autores mostraram que são poucos os pares de reflexões secundárias que podem ser responsáveis pela formação dos picos de DMN do quartzo  $\beta$ . Outro ponto destacado é que, no cálculo de intensidade para a obtenção do diagrama simulado, muito freqüentemente o número de feixes envolvidos no cálculo, para um dado valor angular azimutal  $\phi$ , é superior a

10, não poucas vezes superando 20 ou mais. Para  $n$  feixes, deve-se considerar  $n(n-1)$  refletividades. Estas refletividades representam todos os acoplamentos entre os feixes, mesmo aqueles não simultâneos mas que ocorrem numa vizinhança próxima. Isto inclui os acoplamentos entre os feixes secundários e o feixe primário (feixe inexistente no caso “Umweg”). Estes acoplamentos particulares são os elos finais responsáveis pela formação de picos num diagrama “Umweg”. Alguns destes acoplamentos são facilmente desprezados porque suas refletividades são nulas ou desprezíveis mesmo para valores de  $\phi$  onde eles presumivelmente atingem seus valores máximos. No entanto, muitos sobrevivem. Mas isto não significa necessariamente que eles possam produzir um pico. Para produzir um pico num diagrama “Umweg”, o acoplamento do feixe secundário com o feixe primário deve ser suficientemente forte, além do seu acoplamento com o feixe incidente ser também forte. Às vezes ocorre que o feixe secundário não ganha potência do feixe incidente (refletividade nula) e sim de um outro feixe secundário, que pode ter ganho potência do feixe incidente, de outro feixe secundário ou de ambos os feixes, simultaneamente. Como se vê, o fenômeno de difração múltipla é bastante complexo, o que torna complexa a indexação. Isto é o que particularmente acontece quando se tem alta densidade de reflexões secundárias e baixa densidade de picos experimentais, como no presente caso. O resultado do programa mostra que a indexação ocorre sempre na forma de pares  $hkl/hk(1-l)$ . Segundo Cardoso [26], esta ocorrência de pares é devida à simetria do eixo de rotação usado na obtenção do diagrama. A saída do programa, conforme já mencionado acima, mostra uma alta densidade de reflexões secundárias. Esta alta densidade de reflexões secundárias não é compatível com a baixa densidade de picos no diagrama experimental [3]. A FIG. 3 mostra uma pequena parte do diagrama experimental, no intervalo angular azimutal de 110 a 130° na escala de indexação. A figura ilustra bem esta dicotomia. Os traços verticais que aparecem na parte superior do diagrama correspondem aos resultados da indexação, no intervalo angular considerado. Esses traços indicam as posições angulares azimutais onde, eventualmente, os feixes produzidos pelos pares de reflexões secundárias atingem suas intensidades máximas. As posições de todas as reflexões secundárias estão indicadas na figura, mesmo aquelas que não produzem picos no diagrama. Os índices de Miller das reflexões secundárias foram omitidos na figura. Nota-se facilmente que o número de pares de reflexões secundárias é muito maior que o número de picos. Esta alta densidade de reflexões secundárias trouxe a primeira dificuldade para o nosso trabalho: como associar um pico experimental com as reflexões secundárias que

são efetivamente responsáveis pela sua formação. A identificação inequívoca das reflexões secundárias responsáveis pela formação de um pico de difração múltipla é de fundamental importância para o desenvolvimento da metodologia proposta. No item seguinte descreveremos como tal identificação foi obtida.

### III.3 IDENTIFICAÇÃO DAS REFLEXÕES SECUNDÁRIAS EFETIVAS

No início do desenvolvimento do nosso trabalho, fizemos uma tentativa para identificar as reflexões secundárias responsáveis pela formação dos picos de difração múltipla do quartzo  $\beta$ , usando as matrizes de refletividades dadas pelo programa de computador MULTI [11]. O programa fornece esta matriz, para cada valor da posição angular azimutal  $\phi$  de uma simulação. Um trecho de uma das saídas do MULTI, correspondente a uma simulação do diagrama do quartzo  $\beta$ , é mostrado no APÊNDICE A. Lá estão as matrizes de refletividade, corrigidas pelo fator geométrico [11]. Uma análise bastante criteriosa dessas matrizes levou-nos a uma indexação de todo o diagrama. Porém, após uma verificação cuidadosa dos resultados, foi constatado que esses resultados não eram confiáveis. De fato, eles estavam fortemente afetados por erros, resultantes da dificuldade de realizar uma análise livre de erros. Mais adiante, no item discussão dos resultados, serão apresentados esses resultados. A constatação deste fato nos levou a buscar uma outra forma de indexar corretamente as reflexões secundárias. Esta forma é descrita a seguir.

Utilizando-se o programa de computador INDEXHEX, foi possível acompanhar a variação da posição angular azimutal  $\phi$  de um pico, em função de um dos parâmetros da cela hexagonal. A FIG. 4 é um diagrama de indexação. Nela são mostradas as variações das posições angulares azimutais  $\phi$ , para todas as reflexões secundárias que ocorrem no intervalo de 115 a 120° na escala de indexação, independentemente delas produzirem ou não picos experimentais. As curvas foram obtidas com o parâmetro  $c$  fixado em 5,4601 Å, como mencionado anteriormente um valor encontrado por Ackermann *et al.* [24]. O intervalo de variação do parâmetro  $a$  estendeu-se de 4,94 a 5,04 Å. A FIG. 5 é equivalente à FIG. 4, exceto que agora as curvas foram obtidas como função de  $c$ , variando entre 5,41 e 5,51 Å, e o parâmetro  $a$  fixado em 4,9977 Å, um valor também encontrado por Ackermann *et al.* [24].



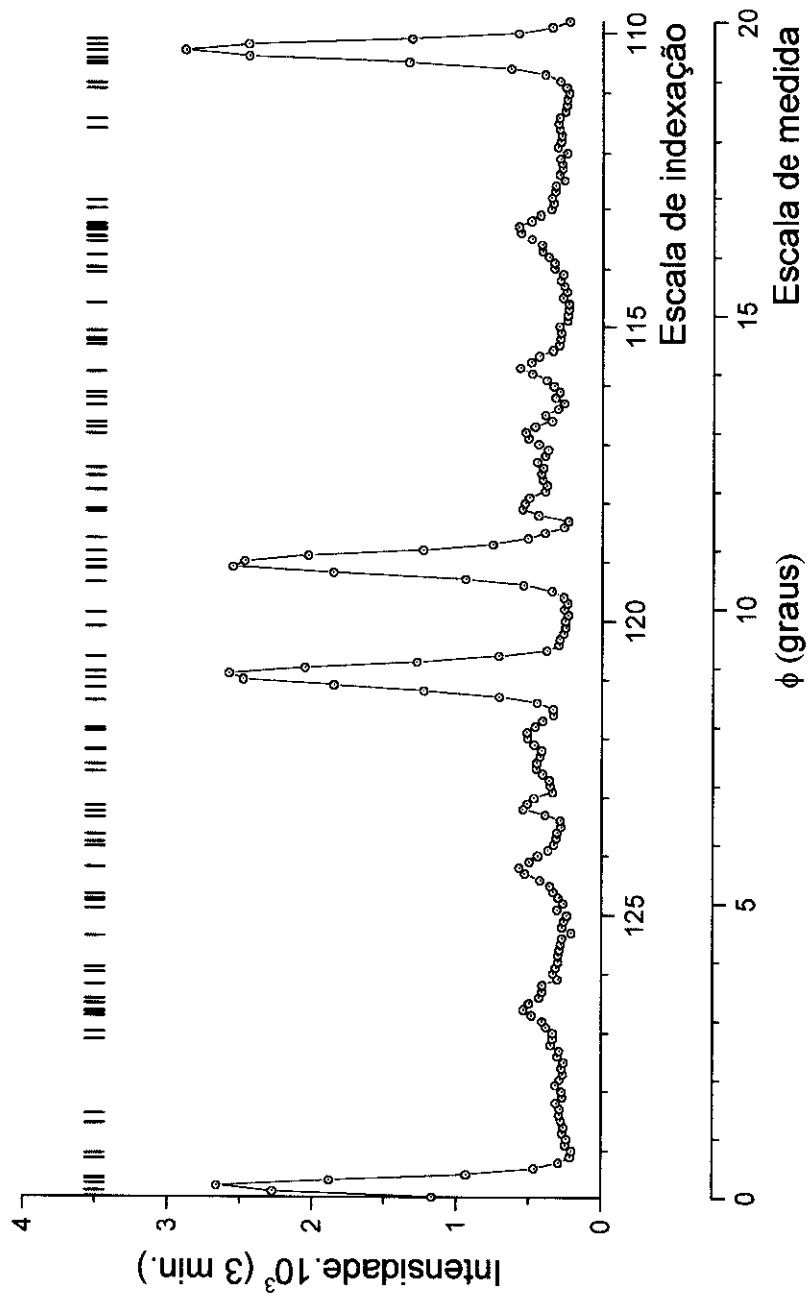


FIGURA 3 - Trecho do diagrama experimental de DMN do quartzo  $\beta$ , indexado pelo INDEXHEX [não são indicados os pares de reflexões secundárias  $hkl/hk(1-l)$ ].

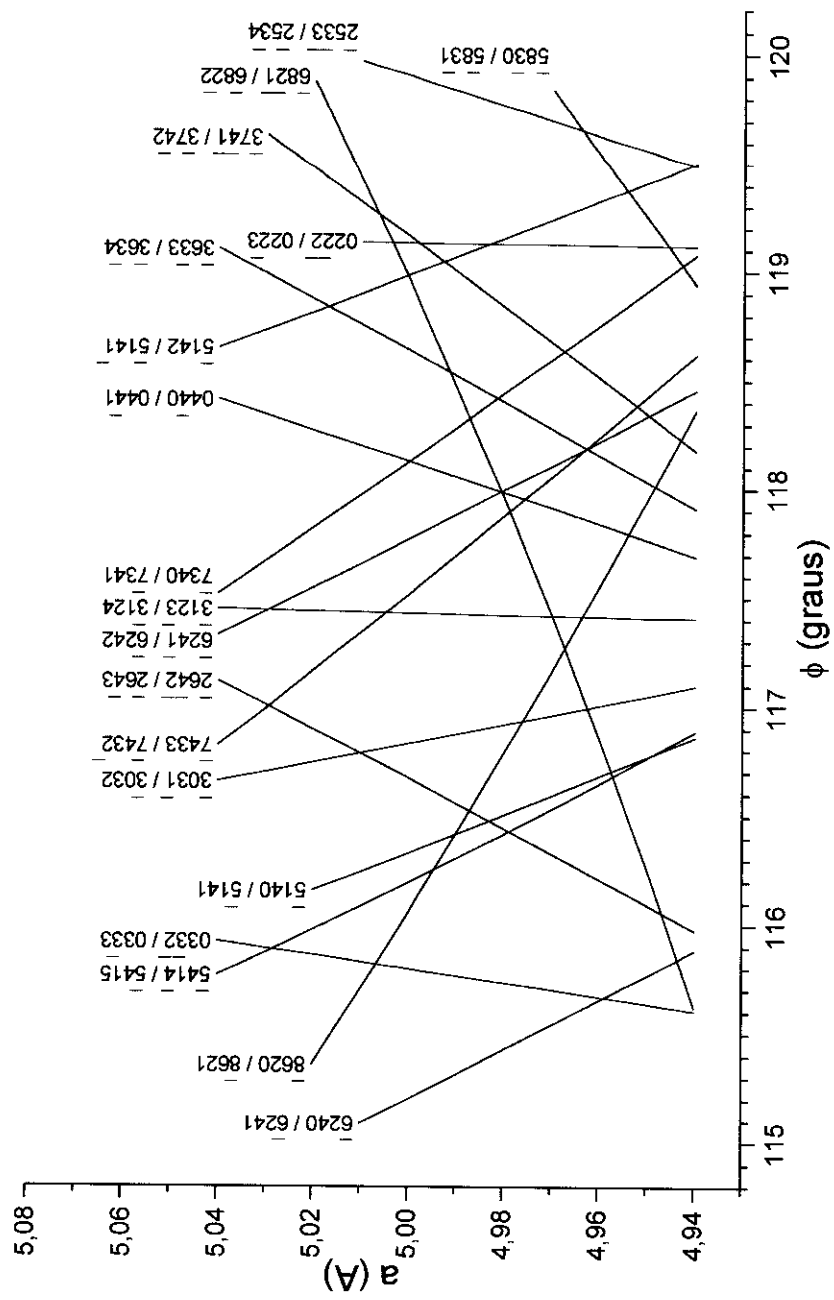


FIGURA 4 - Diagrama de indexação do quartzo  $\beta$ , no intervalo 115 a 120°, com  $c = 5,4601 \text{ \AA}$  e  $a$  variável.

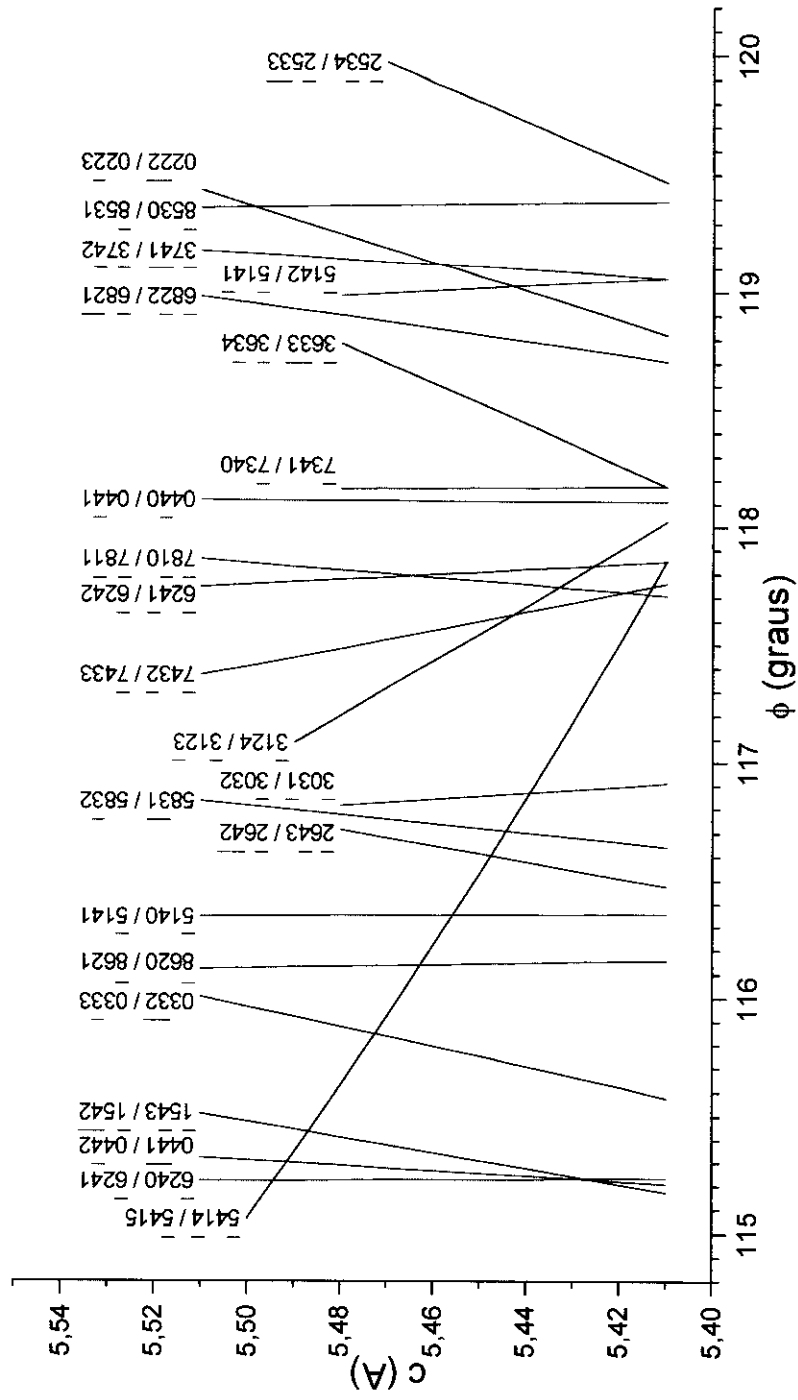


FIGURA 5 - Diagrama de indexação do quartzo no intervalo 115 a 120°, com  $a = 4,9977 \text{ \AA}$  e  $c$  variável.

Comparando-se as FIG. 4 e 5 com os correspondentes intervalos na FIG. 3 vemos que o número de pares de reflexões secundárias, nos diagramas de indexação, é maior que o número de picos experimentais, fato já mencionado. O número de pares é cerca de 4,3 vezes o número de picos. Para indexar corretamente o diagrama, associando-se os picos experimentais às reflexões secundárias que realmente os produziram, utilizamos o programa de computador MULTIQZB. Este programa é uma versão do programa MULTI [11], com algumas modificações que o tornaram mais apropriado ao presente estudo. O programa simula diagramas DMN para reflexões primárias  $00.l$  do quartzo  $\beta$ , com bastante precisão uma vez que emprega parâmetros térmicos anisotrópicos no cálculo. Algumas simulações foram feitas, todas elas com um dos parâmetros fixado e o outro assumindo valores discretos. O parâmetro fixo é aquele que é também fixado no diagrama de indexação, com o mesmo valor empregado no diagrama. O outro parâmetro assumiu valores discretos dentro do intervalo empregado no diagrama. Para determinar as posições dos picos simulados, cada um deles foi ajustado por uma Gaussiana com o programa de computador GAUSS. Usando este procedimento, foi possível acompanhar a variação de posição dos picos simulados em função do parâmetro considerado. Foram cinco os diagramas simulados para cada parâmetro. Na FIG. 6 é mostrado um dos cinco diagramas simulados, obtido pelo MULTIQZB no intervalo de  $115$  a  $120^\circ$ , onde todo o diagrama foi ajustado pelo GAUSS. Os pontos denotados por círculos (em vermelho) representam os dados teóricos simulados pelo MULTIQZB enquanto a linha (em preto) representa a curva ajustada pelo programa GAUSS. Nesta figura os parâmetros foram tomados como  $c = 5,4601 \text{ \AA}$  e  $a = 4,9970 \text{ \AA}$ . Notar que, neste caso, o parâmetro  $c$  foi tomado com o valor da literatura e o parâmetro  $a$  assume um dos cinco valores utilizados nas simulações. Esta simulação se aplica ao diagrama da FIG. 4. A FIG. 7 é equivalente à FIG. 6, exceto que o diagrama simulado foi calculado com os parâmetros tomados como  $c = 5,4400 \text{ \AA}$  e  $a = 4,9977 \text{ \AA}$ . Nesta figura, o parâmetro  $a$  foi tomado com o valor da literatura e o parâmetro  $c$  assumiu um dos cinco valores utilizados nas simulações. Esta simulação, por sua vez, aplica-se ao diagrama da FIG. 5. Observando-se as duas figuras, verifica-se que as posições de alguns picos mudam em função da variação de um dos parâmetros. Picos com muito baixa intensidade foram desconsiderados no processo de ajuste pelo GAUSS.

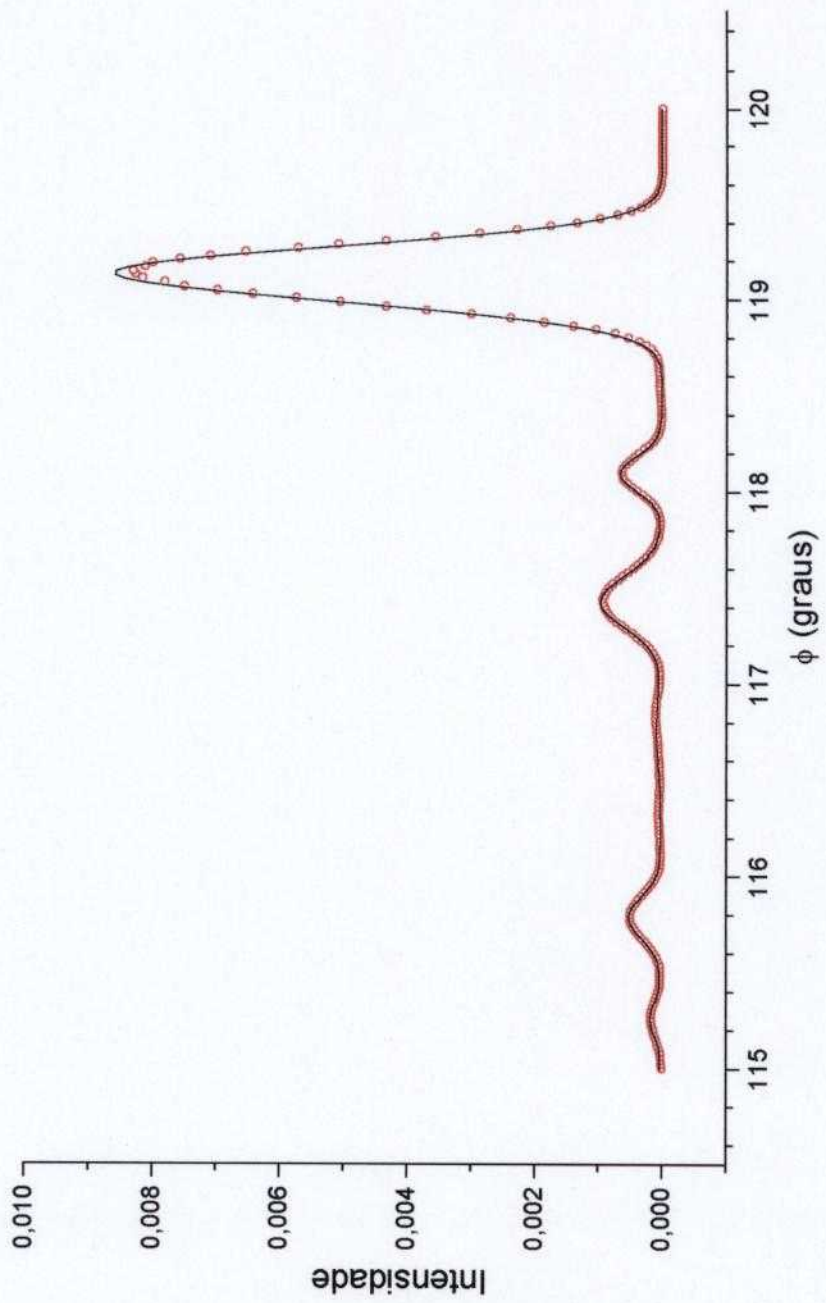


FIGURA 6 - Diagrama de DMN do quartzo  $\beta$ , simulado pelo MULTIQZB no intervalo 115 a 120° com  $c = 5,4601$  e  $a = 4,9700$  Å.

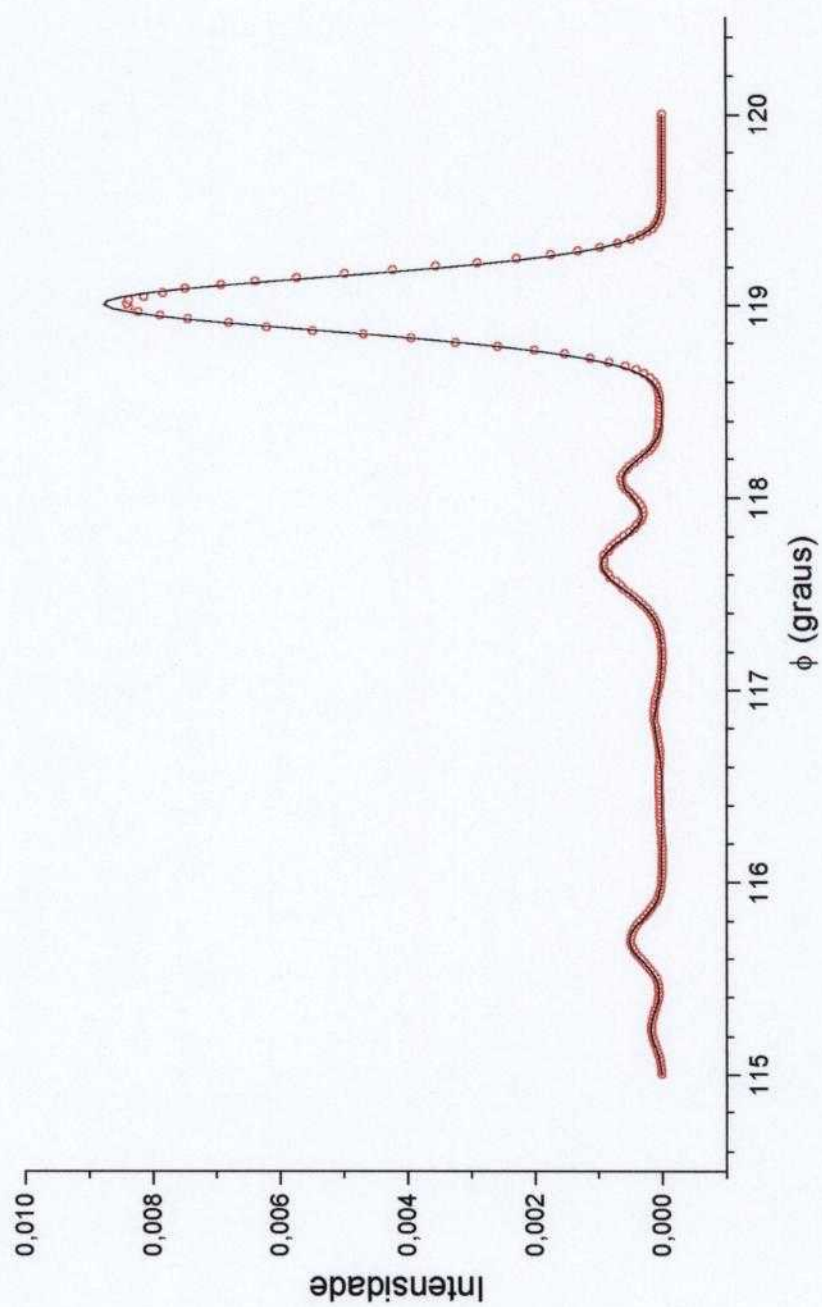


FIGURA 7 - Diagrama de DMN do quartzo  $\beta$ , simulado pelo MULTIQZB no intervalo 115 a 120° com  $c = 5,4400$  e  $a = 4,9977$  Å.

A aplicação dos resultados das simulações sobre os gráficos das FIG. 4 e 5, mostrou que as posições caem exatamente sobre algumas das curvas desses dois diagramas de indexação. As reflexões secundárias associadas a essas curvas são, inequivocamente, as responsáveis pela formação dos picos correspondentes nos diagramas simulados. Nas FIG. 8 e 9 são mostrados os resultados da identificação das reflexões secundárias por este processo.

Como pode ser observado na FIG. 9, foram identificados cinco pares de reflexões secundárias. Os mesmos pares deveriam estar presentes também na FIG. 8. No entanto, um deles, o par  $04\bar{4}\bar{1}/04\bar{4}\bar{2}$  está ausente na figura. A ausência é devida ao fato de que as posições de algumas curvas são muito sensíveis para um determinado valor assumido do parâmetro fixado. Este é o caso do par  $04\bar{4}\bar{1}/04\bar{4}\bar{2}$ . Na FIG. 9 ele aparece no início do intervalo angular azimutal considerado. Se na FIG. 8 o intervalo angular azimutal fosse ampliado de cerca de  $1^\circ$  para a esquerda, certamente a curva estaria presente. A aglomeração dos pontos na FIG. 8, correspondentes às cinco simulações feitas, quando comparada com a FIG. 9, é apenas o resultado de uma menor extensão no intervalo de variação do parâmetro  $a$ . Na FIG. 8, os círculos estão espaçados da ordem de  $0,001 \text{ \AA}$ , um do outro, enquanto que na FIG. 9, eles estão espaçados da ordem de  $0,01 \text{ \AA}$ . Foram estes os acréscimos feitos em  $a$  e  $c$ , respectivamente, quando das simulações efetuadas. E este é o motivo dos diferentes distanciamentos entre os pontos nas duas figuras. Como pode ser verificado nas FIG. 8 e 9, há uma concordância entre os pares selecionados em uma figura e outra, isto é, os mesmos pares são identificados nas duas figuras. Esta concordância valida o processo que foi utilizado para a identificação das reflexões secundárias predominantes na formação dos picos. Deve-se destacar que apenas uma das curvas de indexação poderia ser utilizada para identificar as reflexões secundárias relevantes. Nós utilizamos os dois parâmetros apenas para mostrar que os pares são inequivocamente determinados no processo proposto. Os pares de reflexões secundárias não selecionados foram desconsiderados, assim como as respectivas curvas de indexação. Os pares eliminados no processo utilizado certamente correspondem àqueles casos onde os acoplamentos são tão fracos que os picos resultantes possuem intensidades muito baixas ou nulas. Finalmente, o processo de identificação foi estendido para todos os picos selecionados no intervalo angular azimutal do diagrama experimental.

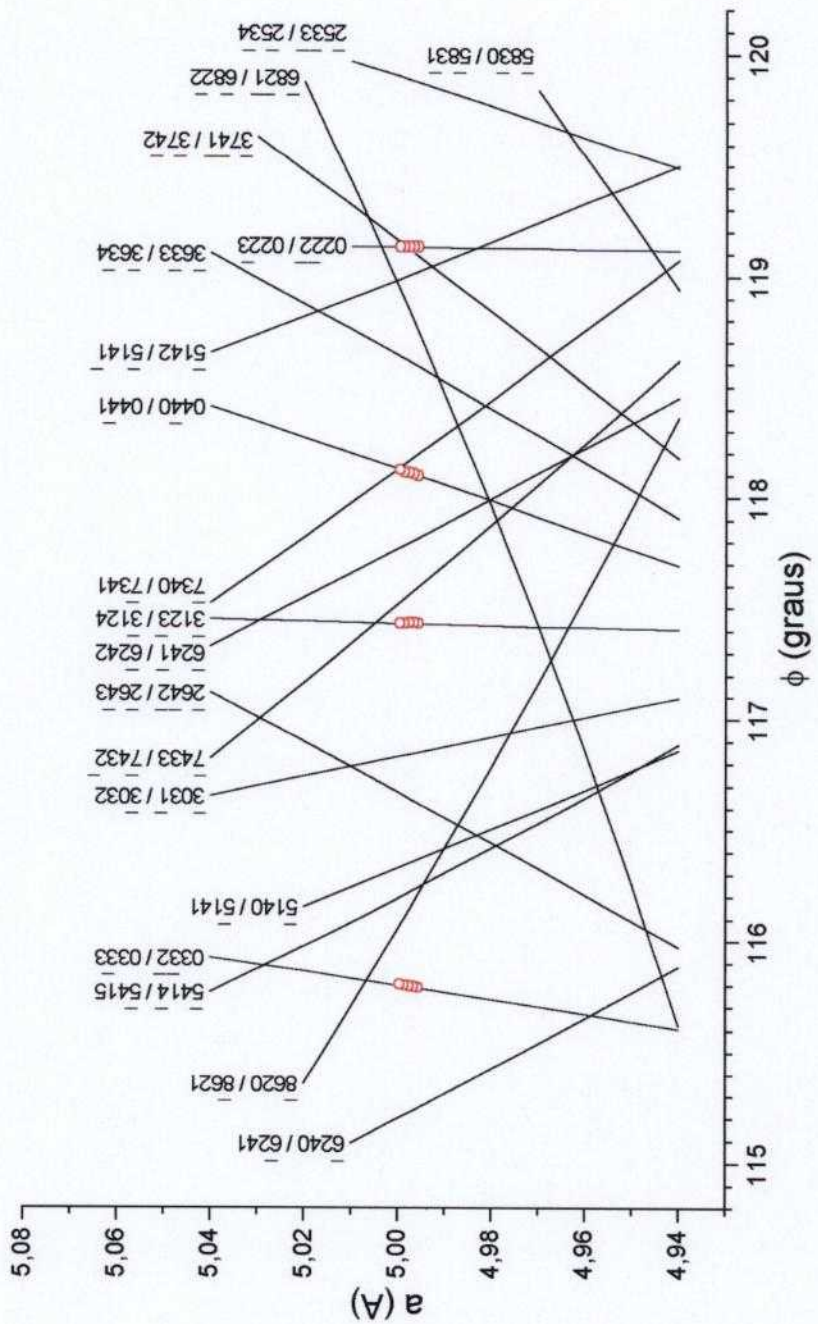


FIGURA 8 - Identificação das reflexões secundárias responsáveis pela formação dos picos de difração múltipla do quartzo  $\beta$ , no diagrama de indexação da FIG. 4.



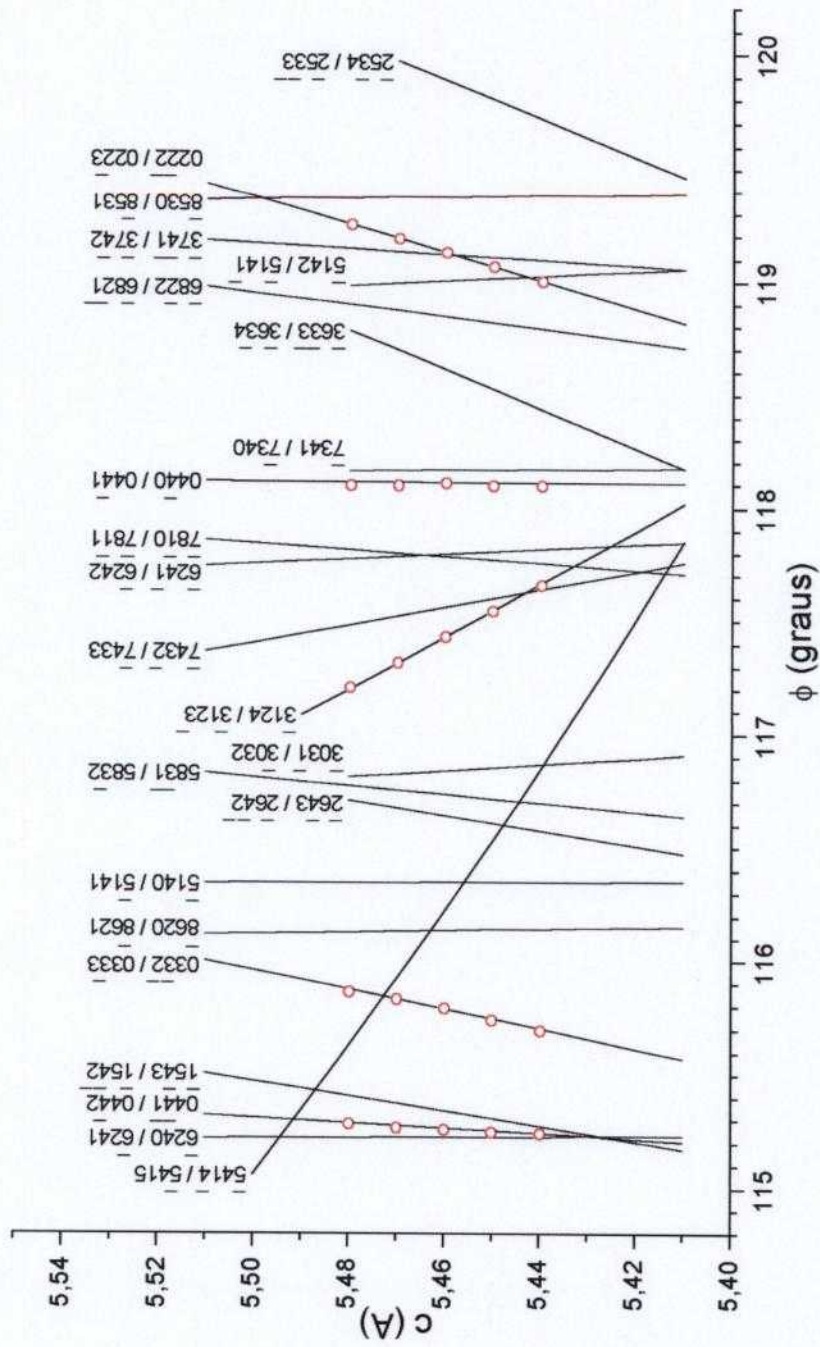


FIGURA 9 - Identificação das reflexões secundárias responsáveis pela formação dos picos de difração múltipla do quartzo  $\beta$ , no diagrama de indexação da FIG. 5.

## III. 4 SELEÇÃO DOS PICOS

### III.4. 1 INTRODUÇÃO

Após a identificação das reflexões secundárias responsáveis pela formação dos picos, percebemos que seria necessário ainda um passo a mais antes de utilizá-los na determinação dos parâmetros da cela hexagonal. Esse passo adicional era uma classificação dos picos, baseada na sensibilidade que o posicionamento angular azimutal de cada um deles mostrava, para uma determinada e igual variação de ambos os parâmetros. A forma pela qual chegamos à conclusão de que os picos comportavam-se diferentemente, em função da variação de um e outro parâmetro, e como esse comportamento foi utilizado na classificação dos picos, são mostrados a seguir.

### III. 4. 2 TIPOS DE PICOS

Durante as discussões prévias sobre a viabilidade do método proposto e após as primeiras tentativas de indexação correta do diagrama experimental concluímos que as posições angulares azimutais  $\phi$  de todos os picos eram dependentes, ao mesmo tempo, de ambos os parâmetros  $a$  e  $c$  da cela hexagonal. Isto, em princípio, dificultaria a obtenção de uma boa precisão para o método proposto. Entretanto, análises posteriores do problema, com indexações do diagrama para diferentes valores dos parâmetros, mostraram que para alguns picos as posições angulares azimutais  $\phi$  eram mais sensíveis à variação do parâmetro  $a$  do que à variação do parâmetro  $c$ . Inversamente, para outros picos, as posições angulares azimutais  $\phi$  eram mais sensíveis à variação do parâmetro  $c$  do que à variação do parâmetro  $a$ . Poucos picos mostravam ser igualmente sensíveis a ambos os parâmetros. Nas FIG. 10-a e 10-b são mostrados os três tipos de picos, em um mesmo intervalo angular. As curvas nas figuras são simulações obtidas com o programa de computador MULTIQZB. As três diferentes curvas foram simuladas com valores diferentes para os parâmetros  $a$  e  $c$ . Uma das curvas aparece em ambas as FIG. 10-a e 10-b, na cor vermelha. Ela foi calculada tomando-se  $a = 4,9977$  e  $c = 5,4601$  Å, ambos os valores encontrados na literatura [24]. A segunda curva, que aparece na FIG. 10-a na cor preta, foi calculada conservando-se o valor de  $c$  usado na primeira curva e

mudando-se o valor de  $a$  para 4,9728 Å. Este valor é aproximadamente 0,5 % menor que o valor da literatura [24]. A terceira curva que aparece na FIG. 10-b, na cor azul, foi calculada conservando-se o valor de  $a$ , utilizado na primeira curva, e mudando-se o valor de  $c$  para 5,4328 Å. Este valor é também aproximadamente 0,5 % menor que o valor da literatura [24]. Os cinco picos simulados que aparecem nas figuras foram enumerados da direita para a esquerda. A observação de ambas as figuras leva às conclusões que seguem. O pico 1 não muda de posição na FIG. 10-a, pelo menos de forma perceptível, quando comparamos as 2 curvas da figura; o mesmo tipo de comparação na FIG. 10-b, mostra que o pico 1 muda de posição em aproximadamente  $0,2^\circ$  para a esquerda. A conclusão é que esse pico possui maior sensibilidade à variação do parâmetro  $c$  do que à variação do parâmetro  $a$ . O inverso ocorre com o pico 2. Este pico apresenta maior sensibilidade à variação do parâmetro  $a$  do que à variação do parâmetro  $c$ . Este segundo pico muda a sua posição cerca de  $0,2^\circ$ , também para a esquerda na FIG. 10-a, e praticamente não muda de posição na FIG. 10-b. O pico 3 comporta-se de modo similar ao pico 1, mas muda aproximadamente  $0,4^\circ$  para a direita, na FIG. 10-b. O pico 4 apresenta comportamento diferente dos três primeiros picos. Ele é sensível aos dois parâmetros, sendo um pouco mais sensível ao parâmetro  $c$ . Na FIG. 10-a ele aparece deslocado de aproximadamente  $0,1^\circ$  para a esquerda, enquanto que na FIG. 10-b o seu deslocamento é da ordem de  $0,2^\circ$ , também para a esquerda. Finalmente, o pico 5, que é de pequena intensidade, comporta-se como o pico 2, com um deslocamento de cerca de  $0,2^\circ$  para a esquerda, na FIG. 10-a, e praticamente não muda de posição, na FIG. 10-b. A conclusão geral que se tira destes exemplos é que, dependendo do parâmetro considerado, os picos são ou *não* são muito sensíveis à variação desse parâmetro, com algumas poucas exceções. De acordo com o comportamento dos picos, eles puderam ser classificados, o que é feito a seguir.

### III. 4. 3 CLASSIFICAÇÃO DOS PICOS

Os picos selecionados e identificados foram então classificados, de acordo com suas sensibilidades em relação a uma variação dos parâmetros  $a$  e  $c$ . Eles foram classificados em duas categorias: aqueles que são *bons para a determinação do parâmetro a (bda)* e aqueles que são *bons para a determinação do parâmetro c (bdc)*.

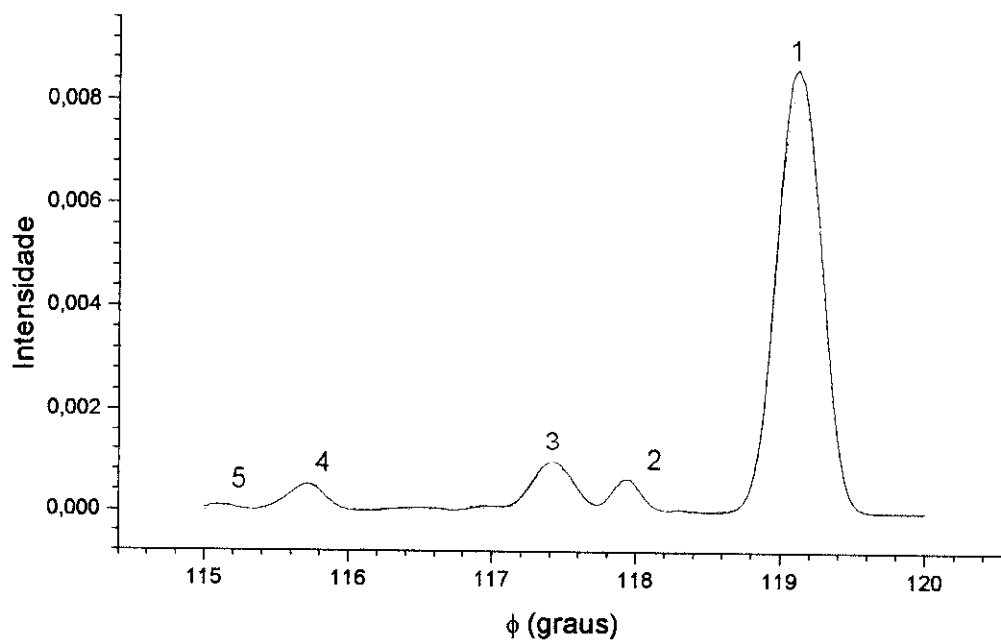


FIGURA 10.a - Diagrama simulado de DMN do quartzo  $\beta$ , mostrando as alterações nas posições dos picos, que ocorrem com a alteração dos valores do parâmetro  $\alpha$ .

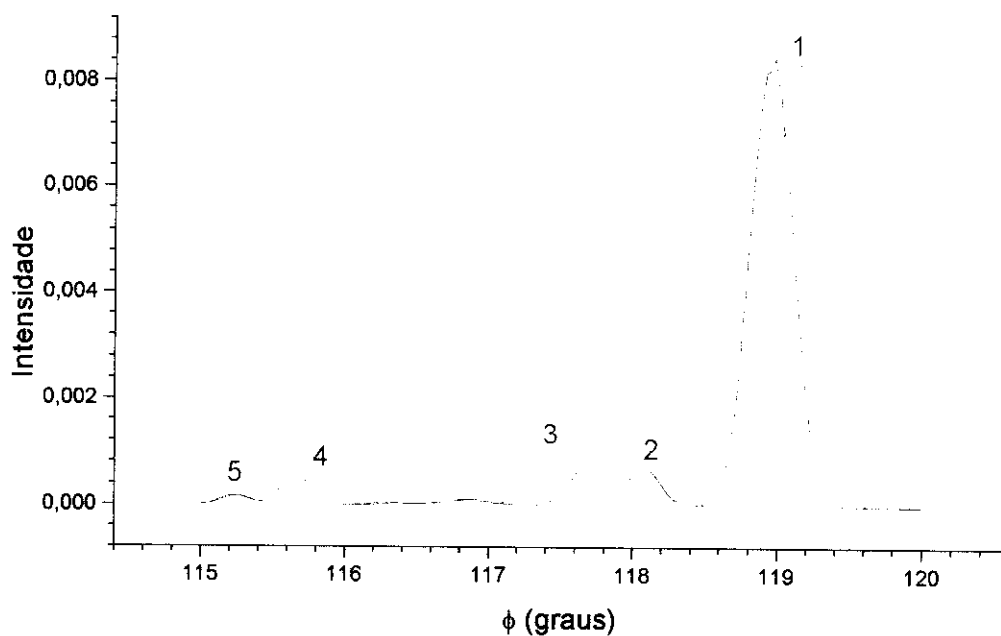


FIGURA 10.b - Diagrama simulado de DMN do quartzo  $\beta$ , mostrando as alterações nas posições dos picos, que ocorrem com a alteração dos valores do parâmetro  $c$ .

Esta classificação foi feita baseada na razão  $R = \Delta\phi_a / \Delta\phi_c$ , onde os  $\Delta\phi$ s foram obtidos a partir de curvas de indexação como as das FIG. 11 e 12. Os procedimentos utilizados nesta classificação são explicados a seguir.

A FIG. 11 mostra as curvas de variação das posições angulares azimutais de dois picos produzidos pelos dois pares de reflexões secundárias  $04\bar{4}0/04\bar{4}1$  e  $02\bar{2}\bar{2}/02\bar{2}3$ . A FIG. 11 é, na realidade, um diagrama (parcial) de indexação. Tem o objetivo de exemplificar de que forma foi possível classificar cada pico experimental já selecionado e identificado. Os pares indicados na figura foram identificados como pares que realmente dão origem a picos no diagrama experimental. As curvas foram obtidas usando o programa INDEXHEX, citado anteriormente. Para cada par foram obtidas duas curvas tomando-se dois valores fixos de  $c$ , calculados como +0,5 e -0,5 % de  $c = 5,4601 \text{ \AA}$ , e variando o parâmetro  $a$  entre 4,94 e 5,04  $\text{\AA}$ . A FIG. 12 é equivalente à FIG. 11, exceto que as curvas nela traçadas foram obtidas tomando-se dois valores fixos para o parâmetro  $a$  calculados como +0,5 e -0,5 % de  $a = 4,9977 \text{ \AA}$ , e variando-se o parâmetro  $c$  num intervalo entre 5,25 e 5,75  $\text{\AA}$ . Tomando-se valores arbitrários dos parâmetros correspondentes nas FIG. 11 e 12 (nominalmente  $a = 5,00$  e  $c = 5,46 \text{ \AA}$ , respectivamente), esses valores determinam para cada par de reflexões secundárias dois valores de posições angulares azimutais  $\phi_1$  e  $\phi_2$ , cujas diferenças fornecem o valor  $\Delta\phi$ , relativo ao parâmetro tomado para o par considerado. Na FIG. 11, as duas curvas para o par de reflexões secundárias  $04\bar{4}0/04\bar{4}1$  são praticamente coincidentes, resultando em um valor  $\Delta\phi_a$  muito pequeno. Por outro lado, na FIG. 12, para o mesmo par de reflexões secundárias, as curvas estão afastadas acarretando um valor de  $\Delta\phi_a$  bem maior. Analisando-se ainda as FIG. 11 e 12, para as duas curvas do par de reflexões secundárias  $02\bar{2}\bar{2}/02\bar{2}3$ , verifica-se um comportamento oposto ao do par  $04\bar{4}0/04\bar{4}1$ . Nota-se que para o par  $04\bar{4}0/04\bar{4}1$ , na FIG. 11, as curvas são quase insensíveis à variação do parâmetro  $c$ . Isto é, o valor resultante para o parâmetro  $a$ , quando se utiliza o pico correspondente a esse par em um processo iterativo, é praticamente insensível ao erro no parâmetro  $c$ , mesmo se esse erro for muito grande. Nestas condições, o pico correspondente a este par de reflexões secundárias é adequado à determinação do parâmetro  $a$ . Tudo se passa, na prática, como se esse pico fosse independente do parâmetro  $c$ . No entanto, este mesmo par, na FIG. 12, apresenta um valor para  $\Delta\phi_a$  muito grande, o que mostra que ele não é adequado à determinação do parâmetro  $c$ . Utilizando o mesmo procedimento, verifica-se que o par de reflexões secundárias

$02\bar{2}\bar{2}/02\bar{2}\bar{3}$  é inadequado para a determinação do parâmetro  $a$  e adequado para a determinação do parâmetro  $c$ . Deve-se notar que, em geral, para um pequeno intervalo de variação de um parâmetro, como aquele nas duas figuras, as duas curvas de um par de reflexões secundárias são praticamente segmentos de reta e paralelas entre si. Isto garante que o valor calculado da razão  $R$  não muda significativamente com a mudança dos valores dos parâmetros que são arbitrariamente escolhidos para a determinação de  $\Delta\phi_a$  e  $\Delta\phi_c$ , desde que os intervalos de variação sejam suficientemente pequenos. O comportamento de curvas similares àquelas das figuras 11 e 12 pode ser encontrado no trabalho de Cole *et al.* [21]. No trabalho, os autores constroem curvas em função de  $a/\lambda$ , em um intervalo muito grande da razão, motivo pelo qual se pode notar a curvatura das curvas.

Na FIG. 11 as duas curvas para o par  $04\bar{4}\bar{0}/04\bar{4}\bar{1}$  são indistinguíveis, devido à proximidade entre elas. Neste caso,  $\Delta\phi_a$  assume um valor muito pequeno. Por outro lado, na FIG. 12 para o mesmo par de reflexões secundárias as curvas estão bem afastadas entre si e, em consequência disto,  $\Delta\phi_c$  assume um valor bem grande. Então para o par  $04\bar{4}\bar{0}/04\bar{4}\bar{1}$  a razão  $R$  assume um valor bem pequeno. Para o pico  $02\bar{2}\bar{2}/02\bar{2}\bar{3}$ , por outro lado, um comportamento oposto é observado. Neste caso,  $\Delta\phi_a$  assume um valor muito grande enquanto  $\Delta\phi_c$  assume um valor bem pequeno, resultando para a razão  $R$  um valor bem grande. Um outro ponto a ser notado é que para o par  $04\bar{4}\bar{0}/04\bar{4}\bar{1}$ , na FIG. 11, as curvas são quase insensíveis à variação do parâmetro  $c$ . Isto significa que, mesmo para um erro considerável no valor do parâmetro  $c$ , assumido como parâmetro fixo na execução de um ciclo de determinação de  $a$ , o valor determinado para este parâmetro é pouco afetado pelo erro em  $c$ . Isto nos leva a concluir que o pico correspondente ao par  $04\bar{4}\bar{0}/04\bar{4}\bar{1}$  é adequado à determinação do parâmetro  $a$ . No entanto, para esse mesmo par, na FIG. 12, as curvas estão afastadas entre si mostrando que, dependentemente do valor assumido para a execução de um ciclo de determinação de  $c$ , o valor resultante para o parâmetro  $c$  seria muito afetado pelo erro em  $a$ . Conseqüentemente, o pico correspondente é inadequado à determinação do parâmetro  $c$ . Em poucas palavras, o pico correspondente ao par  $04\bar{4}\bar{0}/04\bar{4}\bar{1}$  deve ser classificado como *bda*. O mesmo raciocínio se aplica ao par  $02\bar{2}\bar{2}/02\bar{2}\bar{3}$ , porém com resultado oposto: o pico correspondente deve ser classificado como *bdc*.

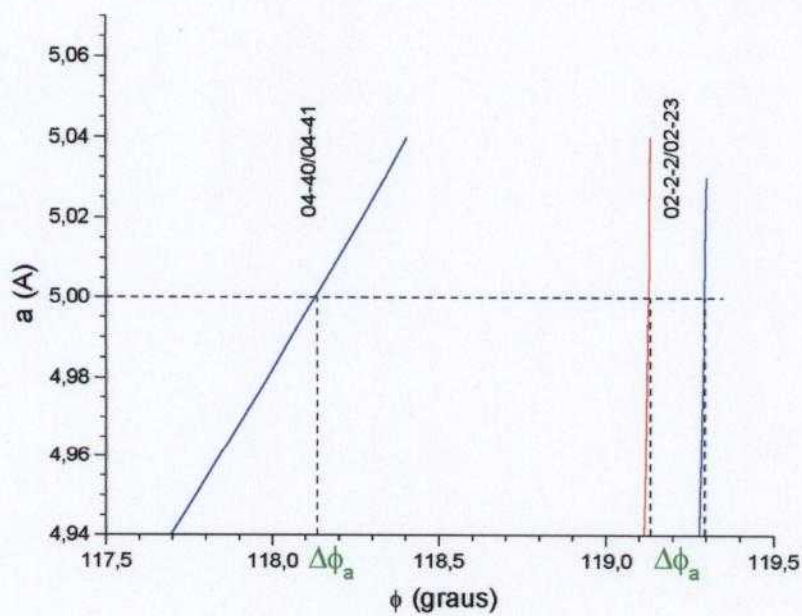


FIGURA 11 – Determinação de  $\Delta\phi_a$  para os pares  $04\bar{4}0/04\bar{4}1$  e  $02\bar{2}\bar{2}/02\bar{2}3$ , para dois valores fixos do parâmetro  $c$  diferindo de 1%.

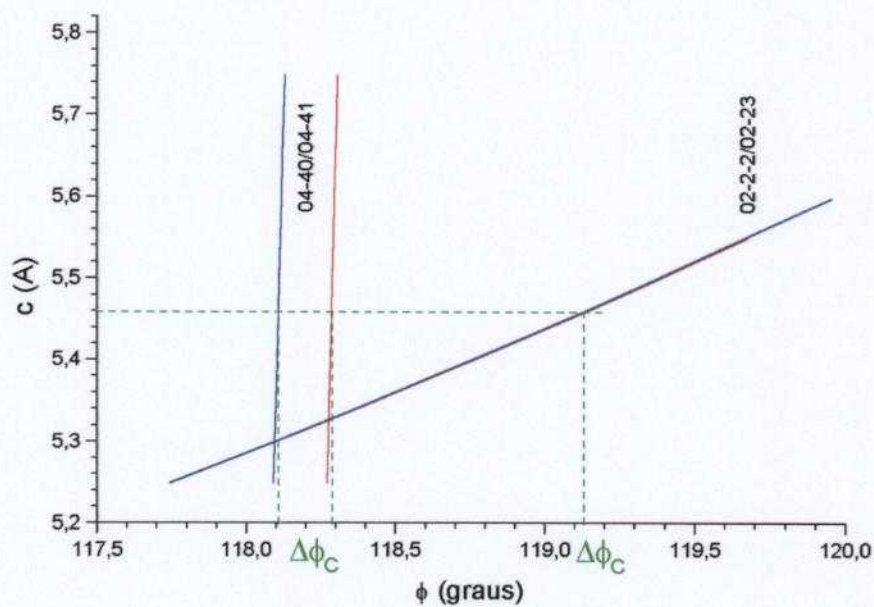


FIGURA 12 - Determinação de  $\Delta\phi_c$  para os pares  $04\bar{4}0/04\bar{4}1$  e  $02\bar{2}\bar{2}/02\bar{2}3$ , para dois valores fixos do parâmetro  $a$  diferindo de 1%.

Com base na descrição acima, classificamos os picos como sendo *bda* quando  $R < 1$  e como *bdc* quando  $R > 1$ . Para separar melhor os picos *bda* e *bdc*, arbitramos  $R < 0,5$ , para os picos *bda*, e  $R > 1,4$ , para os picos *bdc*. Este segundo critério de classificação foi introduzido de forma a se obter maior precisão na determinação dos parâmetros.

Uma limitação mais rigorosa nos valores de  $R$  iria diminuir o número de picos selecionados, afetando certamente a estatística dos resultados. No caso intermediário, isto é, para os valores  $0,5 < R < 1,4$ , os picos não foram utilizados.

#### III.4.4 OS PICOS SELECIONADOS, IDENTIFICADOS E CLASSIFICADOS

As TAB. 1 e 2 apresentam os picos selecionados, identificados e classificados. Para cada pico, numerado de acordo com a ordem crescente de sua posição angular azimutal, são fornecidos: o par de reflexões secundárias, responsáveis pela sua formação, a sua posição angular azimutal ajustada por uma Gaussiana ( $\phi_{aj}$ ), com a respectiva incerteza ( $\sigma_\phi$ ), ambas fornecidas pelo programa GAUSS, e o valor da razão  $R$  calculada. A TAB. 1 relaciona os picos *bda*, enquanto a TAB. 2 relaciona os picos *bdc*. Esses são os picos que serão utilizados na determinação dos parâmetros, conforme será mostrado a seguir.



TABELA 1. Picos selecionados para a determinação do parâmetro  $a$  ( $bda$ ).

Pico	Reflexões Secundárias	$\phi_{aj} \pm \sigma_{\phi}$	R
1	$\bar{3}4\bar{1}0/\bar{3}4\bar{1}1$	$44,5789 \pm 0,0196$	0,01
2	$2\bar{1}\bar{1}0/2\bar{1}\bar{1}1$	$46,7211 \pm 0,0150$	0,007
3	$4\bar{1}\bar{3}0/4\bar{1}\bar{3}1$	$47,5731 \pm 0,0181$	0,01
4	$\bar{3}300/\bar{3}301$	$53,3918 \pm 0,0058$	0,008
5	$\bar{3}30\bar{1}/\bar{3}302$	$56,8306 \pm 0,0053$	0,38
6	$\bar{4}400/\bar{4}401$	$61,8952 \pm 0,0073$	0,01
7	$30\bar{3}\bar{1}/30\bar{3}2$	$63,2187 \pm 0,0031$	0,34
8	$30\bar{3}0/30\bar{3}1$	$66,6543 \pm 0,0049$	0,008
9	$\bar{4}310/\bar{4}311$	$72,4308 \pm 0,0194$	0,01
10	$\bar{2}110/\bar{2}111$	$73,2757 \pm 0,0148$	0,007
11	$\bar{5}41\bar{1}/\bar{5}412$	$80,8279 \pm 0,0025$	0,14
12	$10\bar{1}0/10\bar{1}1$	$82,4106 \pm 0,0481$	0,01
13	$21\bar{3}\bar{1}/21\bar{3}2$	$84,7730 \pm 0,0078$	0,45
14	$\bar{4}220/\bar{4}221$	$87,2301 \pm 0,0065$	0,01
15	$21\bar{3}0/21\bar{3}1$	$88,6205 \pm 0,0218$	0,009
16	$\bar{3}120/\bar{3}121$	$91,3652 \pm 0,0090$	0,009
17	$22\bar{4}0/22\bar{4}1$	$92,7785 \pm 0,0072$	0,01
18	$\bar{3}12\bar{1}/\bar{3}122$	$95,2763 \pm 0,0062$	0,05
19	$\bar{1}010/\bar{1}011$	$97,5942 \pm 0,0292$	0,01
20	$05\bar{5}\bar{2}/05\bar{5}3$	$100,3751 \pm 0,0118$	0,37
21	$\bar{4}130/\bar{4}131$	$104,5839 \pm 0,0178$	0,01
22	$11\bar{2}0/11\bar{2}1$	$106,7142 \pm 0,0151$	0,07
23	$\bar{4}13\bar{1}/\bar{4}132$	$107,5826 \pm 0,0188$	0,23
24	$\bar{3}030/\bar{3}031$	$113,3711 \pm 0,0050$	0,008
25	$\bar{3}03\bar{1}/\bar{3}032$	$116,7998 \pm 0,0042$	0,38
26	$04\bar{4}0/04\bar{4}1$	$118,1139 \pm 0,0093$	0,01
27	$\bar{4}040/\bar{4}041$	$121,8972 \pm 0,0074$	0,01
28	$03\bar{3}\bar{1}/03\bar{3}2$	$123,1635 \pm 0,0055$	0,38
29	$03\bar{3}0/03\bar{3}1$	$126,6341 \pm 0,0055$	0,008

TABELA 2. Picos selecionados para a determinação do parâmetro  $c$  ( $bdc$ ).

Pico	Reflexões Secundárias	$\phi_{aj} \pm \sigma_{\phi}$	R
1	$30\bar{3}\bar{2}/30\bar{3}3$	$55,7931 \pm 0,0063$	1,46
2	$20\bar{2}\bar{2}/20\bar{2}3$	$59,1345 \pm 0,0258$	33,60
3	$\bar{2}20\bar{2}/\bar{2}203$	$60,8759 \pm 0,0241$	33,60
4	$\bar{3}30\bar{2}/\bar{3}303$	$64,2041 \pm 0,0072$	1,46
5	$\bar{3}21\bar{2}/\bar{3}213$	$81,6280 \pm 0,0075$	2,39
6	$12\bar{3}\bar{2}/12\bar{3}3$	$98,3731 \pm 0,0133$	2,36
7	$11\bar{2}\bar{1}/11\bar{2}2$	$101,0602 \pm 0,0320$	1,48
8	$\bar{3}12\bar{2}/\bar{3}123$	$103,4024 \pm 0,0120$	2,36
9	$03\bar{3}\bar{2}/03\bar{3}3$	$115,8012 \pm 0,0079$	1,46
10	$02\bar{2}\bar{2}/02\bar{2}3$	$119,1351 \pm 0,0271$	33,60
11	$\bar{2}02\bar{2}/\bar{2}023$	$120,8752 \pm 0,0253$	33,60
12	$\bar{3}03\bar{2}/\bar{3}033$	$124,2057 \pm 0,0065$	1,46

### III.5 DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS

#### III.5.1 INTRODUÇÃO

A seleção dos picos aliada à indexação correta e classificação dos mesmos tornou possível a utilização destes na determinação dos parâmetros  $a$  e  $c$  da cela hexagonal do quartzo  $\beta$ , segundo a metodologia proposta no presente trabalho.

A determinação dos parâmetros, aplicando o método proposto foi efetuada segundo dois procedimentos, os quais foram denominados de: *método absoluto* e *método relativo*. Estes métodos são descritos a seguir, nos itens III.5.2 e III.5.3.

#### III.5.2 MÉTODO ABSOLUTO

Denominamos de *método absoluto* aquele que nos permite calcular os parâmetros da cela hexagonal a partir das posições angulares azimutais dos picos no diagrama experimental de difração múltipla, referidas a uma origem. De acordo com Mazzocchi [10],

as posições angulares azimutais dos picos do diagrama experimental de difração múltipla podem ser definidas a partir de um sistema de eixos ortogonais xyz. Neste sistema o eixo z é tomado na direção do vetor de espalhamento da reflexão primária, o eixo x em uma direção cristalográfica arbitrária de referência e o eixo y numa direção perpendicular aos eixos x e z. A indexação é feita pelo programa INDEXHEX após a transformação das coordenadas dos pontos da rede recíproca, no sistema estabelecido para a cela unitária, para o sistema ortogonal xyz. Assim a origem da indexação passa a ser definida pelo eixo x, em uma direção arbitrária no espaço recíproco. Desta forma, tem-se sempre uma origem definida e as posições angulares dos picos têm como referência esta origem. Portanto, estas posições são absolutas. Para o diagrama experimental obtido com a reflexão primária 0001, o sistema ortogonal adotado ficou com o eixo z na direção [0001], o eixo x na direção [10 $\bar{1}$ 0], tomada como referência, e o eixo y na direção [ $\bar{1}$ 2 $\bar{1}$ 0], como consequência de ser perpendicular às direções dos outros dois eixos.

Para todos os picos utilizados na determinação dos parâmetros confrontam-se as posições angulares azimutais, obtidas por ajustes de Gaussianas aos picos do diagrama experimental, com as curvas correspondentes de um diagrama de indexação. Um determinado valor de uma posição angular azimutal encontra-se, em geral, entre dois valores de posições angulares azimutais  $\phi_1$  e  $\phi_2$ , em uma curva do diagrama de indexação. A FIG. 13 ilustra esta situação. Para resolver este problema e conseguir uma determinação mais precisa do valor do parâmetro, foi utilizado o programa de computador INTERPOL, desenvolvido pelo Grupo de Difractometria de Nêutrons do IPEN-CNEN/SP. Este programa efetua uma interpolação linear de uma posição angular azimutal entre dois valores discretos obtidos pelo programa INDEXHEX, permitindo assim a obtenção do valor interpolado para o parâmetro, em função dessa posição angular azimutal. As posições angulares azimutais ajustadas são fornecidas com incertezas,  $\phi_{aj} \pm \sigma_\phi$ , dadas pelo programa GAUSS. Nestas condições, os valores dos parâmetros calculados por interpolação, para um dado pico, também estão afetados de incertezas. As incertezas associadas aos valores dos parâmetros calculados por interpolação ( $\sigma_i$ ) foram determinadas de dois modos. Em um 1.<sup>o</sup> modo, a incerteza associada ao valor calculado do parâmetro, para um dado pico selecionado, foi determinada confrontando-se as posições angulares azimutais  $\phi_{aj}$ ,  $\phi_{aj} + \sigma_\phi$  e  $\phi_{aj} - \sigma_\phi$  com a curva de indexação relativa à reflexão secundária responsável pela formação do pico, com o outro parâmetro fixado e não afetado de incerteza. A média aritmética das diferenças entre os valores obtidos para o

parâmetro, para as posições  $\phi_{aj} + \sigma_\phi$  ( $a''$  ou  $c''$ ) e  $\phi_{aj} - \sigma_\phi$  ( $a'$  ou  $c'$ ) com aquele obtido para a posição  $\phi_{aj}$  ( $a_i$  ou  $c_i$ ), fornece a incerteza  $\sigma_i$  do parâmetro calculado para a posição  $\phi_{aj}$ , correspondente ao máximo do pico. Para todos esses valores, foi efetuada a interpolação (quando necessária). A média aritmética das incertezas foi adotada porque, de um modo geral, os dois valores provenientes dessas incertezas diferem muito pouco. A adoção da média simplifica, em muito, o processo iterativo uma vez que elimina tanto a interpolação quanto a determinação de um valor do parâmetro, correspondente ao valor eliminado da incerteza. A FIG. 14 ilustra o 1.º modo de cálculo da incerteza  $\sigma_i$ , para o parâmetro  $a$ , e para um dado pico. Essa incerteza é dada pela seguinte expressão:

$$\sigma_i = \frac{|a'' - a_i| + |a' - a_i|}{2} \quad (\text{III.1})$$

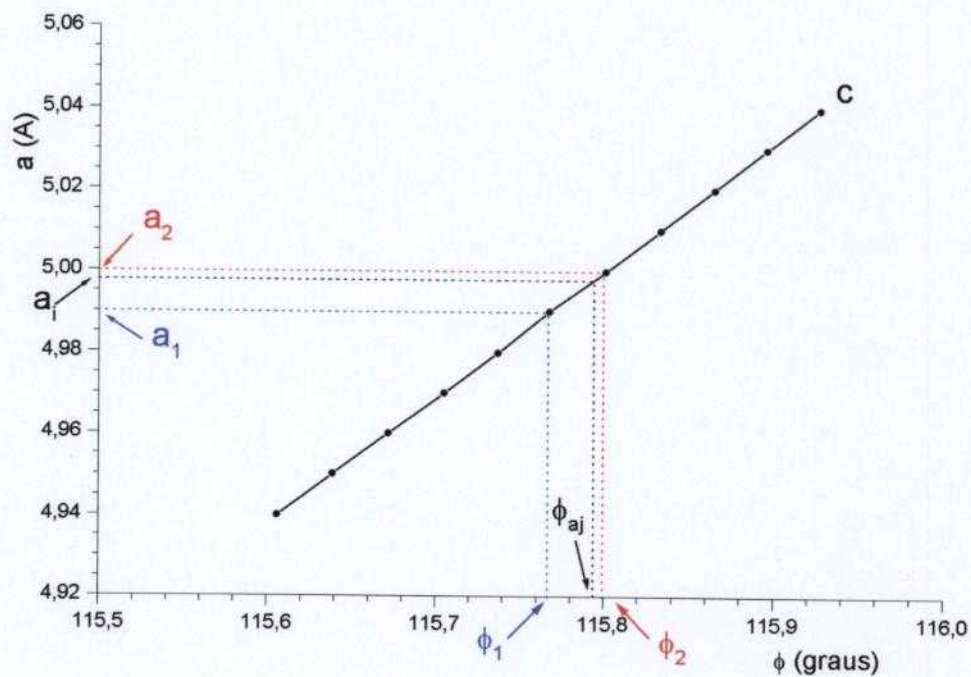


FIGURA 13 – Ilustração da interpolação do valor  $a_i$ , produzido por uma posição angular azimutal  $\phi_{aj}$  entre dois valores teóricos  $a_1$  e  $a_2$ , calculados pelo INDEXHEX com as posições angulares azimutais  $\phi_1$  e  $\phi_2$ .

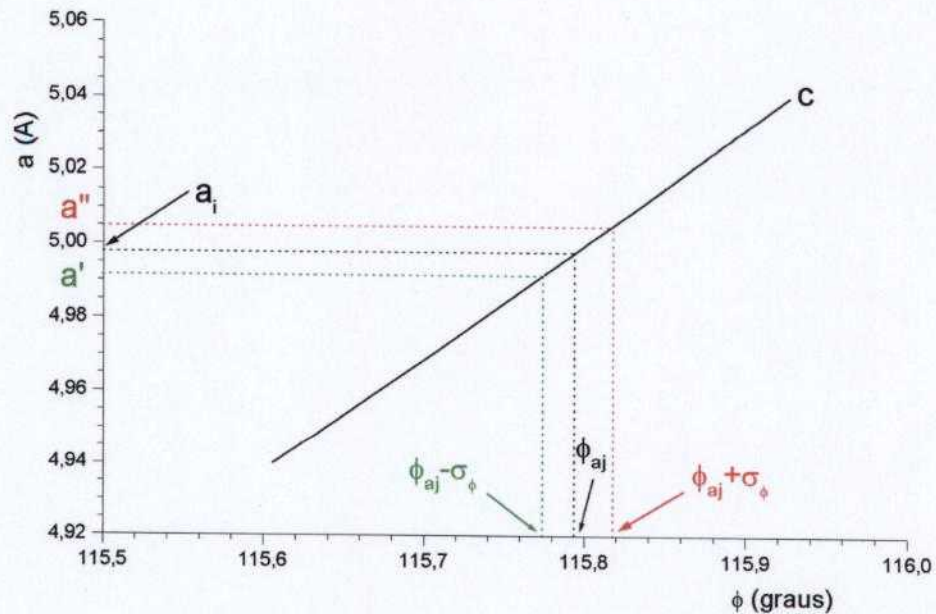


FIGURA 14 - Determinação de  $a_i$ ,  $a'$  e  $a''$ , usados no cálculo da incerteza  $\sigma_i$  para um pico  $bda$ , de acordo com o 1º modo.

Para a determinação da incerteza em  $c$ , a expressão (III.1) pode ser usada porém com  $a_i$ ,  $a'$  e  $a''$  sendo substituídos por  $c_i$ ,  $c'$  e  $c''$ , respectivamente. É claro que esses valores devem ser adequadamente encontrados, utilizando um diagrama de indexação em  $c$ .

Em um 2º modo, a incerteza associada ao valor calculado do parâmetro, para um dado pico selecionado, foi determinada confrontando-se as posições angulares azimutais  $\phi_{aj}$ ,  $\phi_{aj} + \sigma_\phi$  e  $\phi_{aj} - \sigma_\phi$  com as curvas de indexação do parâmetro em estudo, para 3 valores fixos do outro parâmetro. Estes 3 valores foram obtidos tomando-se o valor do parâmetro correspondente com a respectiva incerteza associada a ele. Por exemplo, para o cálculo do parâmetro  $a$ , com o parâmetro  $c$  e a sua incerteza associada,  $c \pm \sigma_c$ , fixados, teremos 3 curvas no diagrama de indexação correspondente:  $c$ ,  $c + \sigma_c$  e  $c - \sigma_c$ . A posição  $\phi_{aj}$  é interpolada somente na curva de indexação com  $c$  fixo, enquanto  $\phi_{aj} + \sigma_\phi$  é interpolada na curva de indexação com  $c + \sigma_c$  fixo e  $\phi_{aj} - \sigma_\phi$  na curva de indexação com  $c - \sigma_c$  fixo. Aqui também a média aritmética das diferenças entre os valores obtidos dos parâmetros calculados para as posições  $\phi_{aj} + \sigma_\phi$  e  $\phi_{aj} - \sigma_\phi$ , com aquele obtido para a posição  $\phi_{aj}$ , fornece a incerteza  $\sigma_i$  do parâmetro calculado para a posição  $\phi_{aj}$ . Essa incerteza é também dada pela expressão (III.1),

uma vez que ela só depende dos valores de  $a$ , determinados no processo e não do próprio processo. Valem aqui, também, as observações feitas para o 1.º modo, quanto à determinação de  $\sigma_i$  para o valor  $c_i$  do parâmetro.

Na realidade, as posições  $\phi_{aj} + \sigma_\phi$  e  $\phi_{aj} - \sigma_\phi$  podem ser interpoladas também nas curvas obtidas com  $c - \sigma_c$  e  $c + \sigma_c$ , respectivamente, dependendo da posição em que essas curvas aparecem no diagrama de indexação. A FIG. 15 ilustra o caso onde a incerteza  $\sigma_i$ , para o parâmetro  $a$ , é calculada para um determinado pico  $bda$ , com  $c$ ,  $c + \sigma_c$  e  $c - \sigma_c$ , todos eles valores fixados.

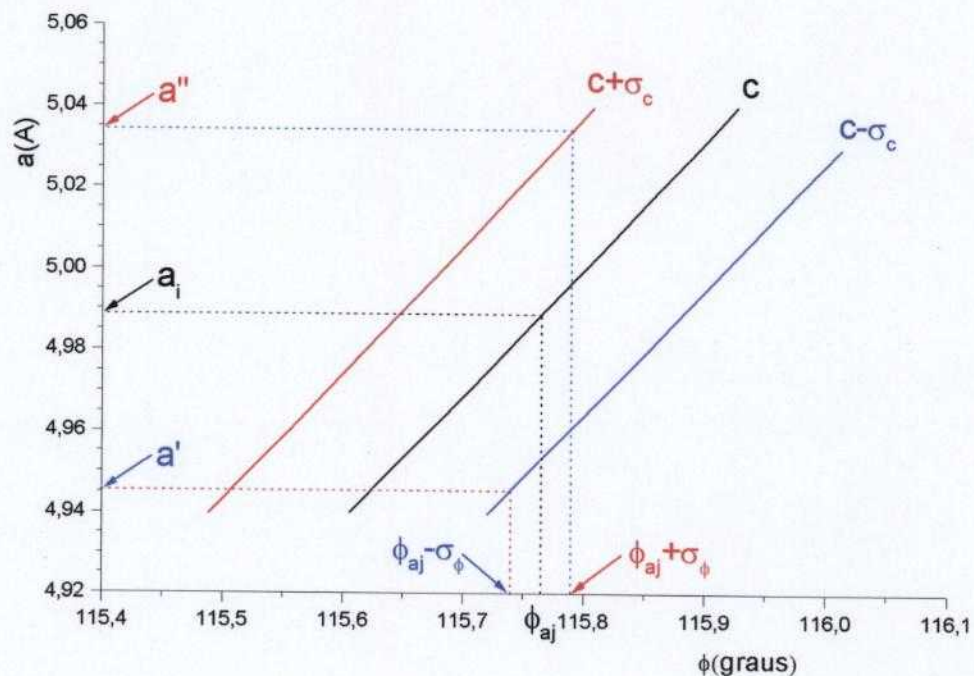


FIGURA 15 – Determinação de  $a_i$ ,  $a'$  e  $a''$ , usados no cálculo da incerteza  $\sigma_i$  para um pico  $bda$ , de acordo com o 2.º modo.

O processo iterativo, quando aplicado ao *método absoluto*, pode ser descrito da seguinte forma: utilizando-se, inicialmente, um dos dois tipos de pico, por exemplo os picos  $bda$ , determina-se um valor inicial médio para o parâmetro  $a$ , para um certo valor fixo do parâmetro  $c$ . Em seguida, com o valor médio do parâmetro  $a$  que foi determinado, assumido agora como fixo, passa-se à determinação de um valor mais preciso do parâmetro  $c$ , usando-

se todos os picos *bdc*. Fixando-se o valor médio obtido para o parâmetro *c*, repete-se o processo para calcular um segundo valor médio do parâmetro *a*. Com o segundo valor médio obtido para o parâmetro *a*, assumido como fixo, repete-se o processo para obter um segundo valor médio para o parâmetro *c*. O processo é repetido, iterativamente, até se conseguir valores mais precisos, convergentes, para os dois parâmetros. Foi adotado como critério de convergência a repetição dos valores calculados acompanhados de suas incertezas pelo menos uma vez em ciclos consecutivos. A convergência só era considerada completa quando os dois parâmetros, *a* e *c*, convergiam em um mesmo processo iterativo. Cada etapa da determinação do valor médio de um parâmetro, usando as posições angulares azimutais interpoladas para cada pico selecionado, com o outro parâmetro fixado, foi denominada de *ciclo de cálculo do parâmetro*. O número de valores individuais de um determinado parâmetro, calculados em cada ciclo para a obtenção do valor médio desse parâmetro, é igual ao número de picos (*bda* ou *bdc*) selecionados para o parâmetro.

### III.5.3 MÉTODO RELATIVO

Este método permite calcular os parâmetros da cela hexagonal a partir das distâncias angulares azimutais entre dois picos de mesma classificação, *bda* ou *bdc*. A partir dos conjuntos de picos das TAB. 1 e 2, efetuamos as combinações entre cada pico e os demais de uma mesma Tabela, cujas curvas de indexação apresentam inclinações opostas, gerando um *par de picos combinados ij*. Para os conjuntos de pares de picos, *i* indica os índices das grandezas associadas ao primeiro pico, enquanto *j* indica os índices das grandezas associadas ao segundo pico. É evidente que, no processo de formação dos *pares de picos combinados*, uma vez definido o par *ij*, não é necessário considerar o par *ji*. As inclinações das curvas dizem respeito às taxas de variação do parâmetro em relação à variação da posição angular azimutal de ambos os picos. A escolha de inclinações opostas prende-se ao fato de que assim se tem uma maior precisão na determinação dos parâmetros. A utilização de curvas com inclinações para o mesmo lado é também possível, desde que essas inclinações sejam bem diferentes. No entanto, evitamos a utilização de pares de picos com estas características, uma vez que, muito dificilmente, eles levariam a resultados mais precisos do que os pares com inclinações opostas. As FIG. 16 e 17 ilustram as duas possibilidades destas combinações, para dois pares de reflexões secundárias quaisquer. Nestas figuras os picos são do tipo *bda* (o

diagrama de indexação utilizado é  $a$  versus  $\phi$ ), mas o mesmo pode ser aplicado aos picos do tipo  $bdc$ .

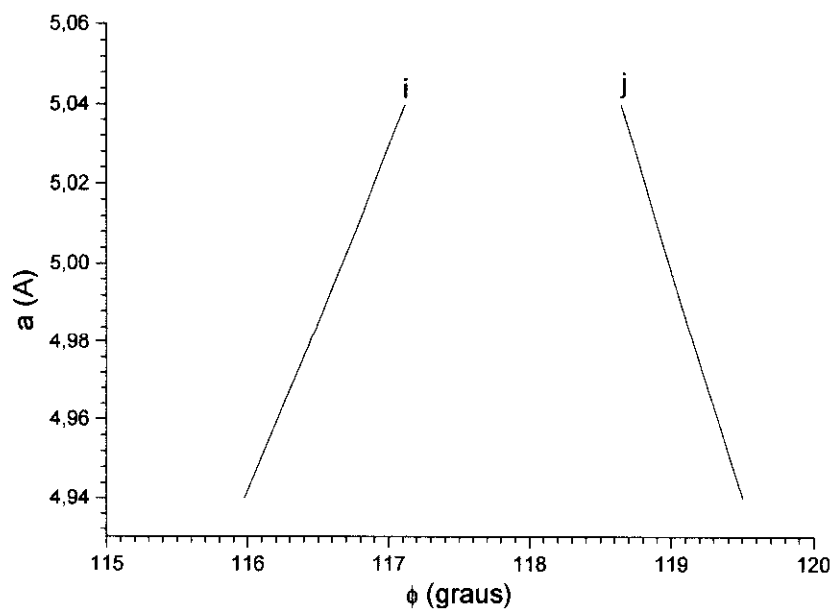


FIGURA 16 - Par de picos combinados  $ij$  do tipo  $bda$ , com inclinações opostas.

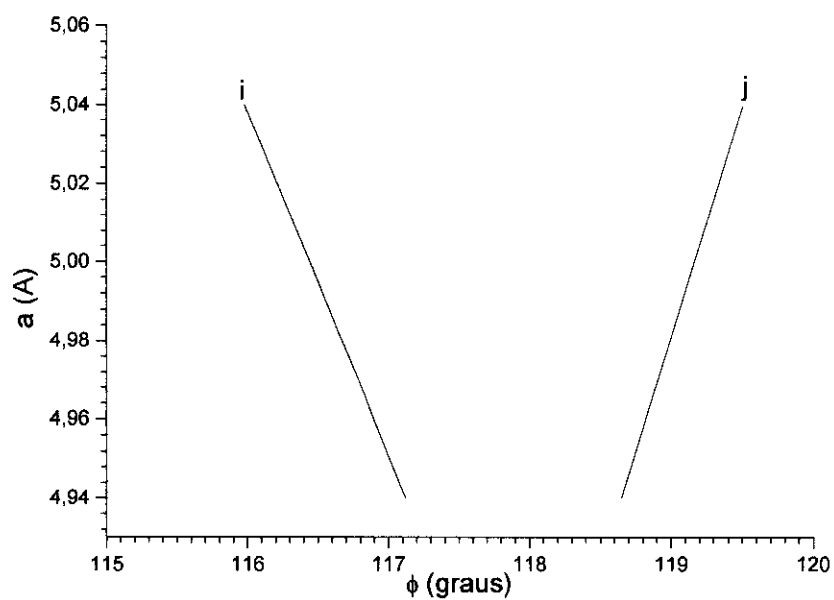


FIGURA 17 - Par de picos combinados  $ij$  do tipo  $bda$ , com inclinações opostas.



Para os vários conjuntos de *pares de picos combinados ij*, utilizados na determinação de um dos parâmetros, as distâncias angulares azimutais entre os picos experimentais ajustados por Gaussianas, ou seja,  $\Delta\phi_{aj} = \phi_{ajj} - \phi_{aji}$  para o par *ij*, foram confrontadas com as distâncias angulares azimutais entre as duas curvas de indexação correspondentes a esses picos.

Um determinado valor de  $\Delta\phi_{aj}$  situa-se, em geral, entre dois valores das distâncias angulares azimutais, obtidas nas curvas de indexação dos picos, da mesma forma que ocorre com as posições absolutas. O programa INTERPOL, citado anteriormente, foi também utilizado para efetuar a interpolação linear de  $\Delta\phi_{aj}$  entre os dois valores das distâncias angulares, obtidas nas curvas de indexação, permitindo a obtenção do valor interpolado do parâmetro que está sendo determinado.

Como já mencionado anteriormente, a posição angular azimutal de um pico experimental é ajustada por uma Gaussiana, pelo programa GAUSS. O ajuste fornece a posição acrescida de uma incerteza, ou seja,  $\Delta\phi_{aj} \pm \sigma_{\phi}$ . Sendo assim, o valor da distância angular azimutal entre os picos que constituem um *par combinado ij* também está afetado de uma incerteza. A incerteza, neste caso, é dada pela soma das incertezas individuais de cada pico:

$$\Delta\phi_{aj} = \phi_{ajj} - \phi_{aji} \quad (\text{III.2})$$

$$\sigma_{\Delta\phi} = \sigma_{ajj} + \sigma_{aji} \quad (\text{III.3})$$

onde:

$\Delta\phi_{aj}$  → distância angular azimutal entre os picos *i* e *j*

$\phi_{ajj}$  → posição angular azimutal ajustada do pico *j*

$\phi_{aji}$  → posição angular azimutal ajustada do pico *i*

$\sigma_{\Delta\phi}$  → incerteza na distância angular azimutal entre os picos *i* e *j*

$\sigma_{ajj}$  → incerteza na posição angular azimutal ajustada do pico *j*

$\sigma_{aji}$  → incerteza na posição angular azimutal ajustada do pico *i*

Portanto, os valores dos parâmetros calculados por interpolação estão também afetados por incertezas. Essas incertezas são calculadas confrontando-se as distâncias angulares azimutais  $\Delta\phi_{aj}$ ,  $\Delta\phi_a'$  e  $\Delta\phi_a''$  com as curvas de indexação do *par de picos combinados*

$ij$ , como é exemplificado na FIG. 18. A distância  $\Delta\phi_{aj}$  é calculada pela expressão (III.2), e as distâncias  $\Delta\phi_{a'}$  e  $\Delta\phi_{a''}$  são dadas pelas expressões abaixo:

$$\Delta\phi_{a'} = |(\phi_{ajj} + \sigma_{\phi j}) - (\phi_{aji} - \sigma_{\phi i})| \quad (III.4)$$

$$\Delta\phi_{a''} = |(\phi_{ajj} - \sigma_{\phi j}) - (\phi_{aji} + \sigma_{\phi i})| \quad (III.5)$$

As posições angulares azimutais ajustadas  $\phi_{ajj}$  e  $\phi_{aji}$  foram definidas acima e  $\sigma_{\phi j}$  e  $\sigma_{\phi i}$  são as incertezas relativas a estas posições, respectivamente. Assim, como mencionado no método anterior, são definidos os  $\Delta\phi_{c'}$  e  $\Delta\phi_{c''}$  da mesma forma que foram definidos os  $\Delta\phi_{a'}$  e  $\Delta\phi_{a''}$ . Para  $\Delta\phi_{c'}$  e  $\Delta\phi_{c''}$ , são utilizadas fórmulas equivalentes às fórmulas (III.4) e (III.5).

A média aritmética das diferenças entre os valores obtidos dos parâmetros para as distâncias  $\Delta\phi_{a'}$  e  $\Delta\phi_{a''}$  com o valor obtido para a distância  $\Delta\phi_{aj}$ , fornece a incerteza  $\sigma_i$  do parâmetro calculado para a distância  $\Delta\phi_{aj}$  no modo correspondente. A FIG. 18 ilustra o caso onde a incerteza  $\sigma_i$  para o parâmetro  $a$  é calculada para um dado par de picos  $ij$ , de acordo com o 1º modo. Aqui também a incerteza  $\sigma_i$  é dada pela expressão (III.1), pelos mesmos motivos mencionados anteriormente.

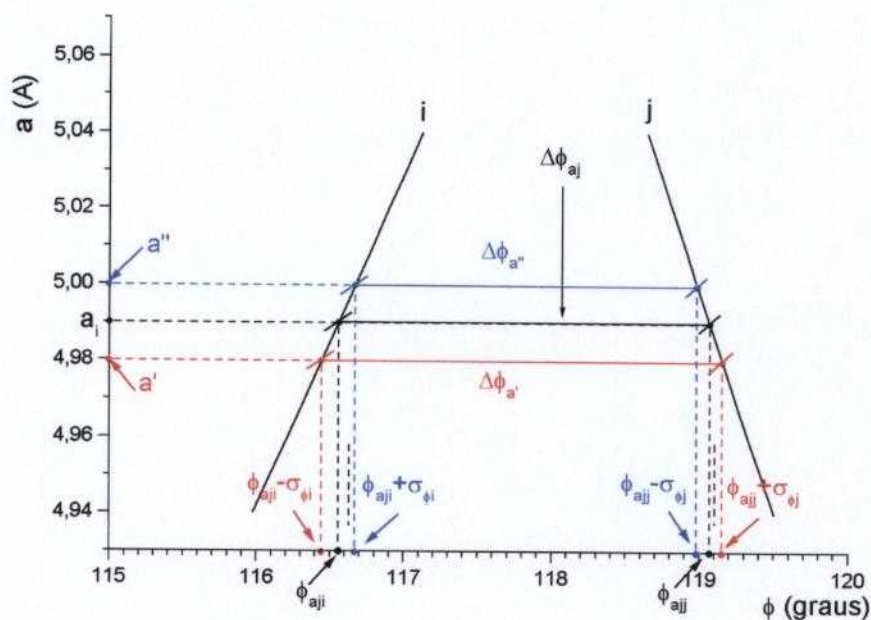


FIGURA 18 - Cálculo da incerteza  $\sigma_i$  do parâmetro  $a$  para um par de picos  $ij$ .

O *método relativo* pode ser descrito em uma forma semelhante àquela empregada para o *método absoluto*. A diferença está em que, neste caso, em lugar de posições angulares azimutais dos picos, são utilizadas distâncias angulares azimutais entre dois picos, conforme descrito no item (III.5.3).

Cada etapa de determinação do valor médio de um parâmetro, usando as distâncias angulares azimutais interpoladas para cada *par de picos combinados ij*, com o outro parâmetro fixo, foi também denominada de *ciclo de cálculo do parâmetro*. Cada ciclo de cálculo fornece um valor médio para o parâmetro em estudo, onde o número de valores do parâmetro obtidos em cada ciclo é igual ao número de *pares de picos combinados ij* para este parâmetro.

Para os dois métodos utilizados, os valores calculados para  $a$  e  $c$ , para cada pico selecionado no *método absoluto* e para cada distância angular azimutal tomada entre os picos de cada *par combinado* no *método relativo*, foram representados nas formas:  $a_i \pm \sigma_i$  e  $c_i \pm \sigma_i$ , respectivamente. Estes valores foram utilizados para as determinações dos valores médios dos parâmetros em cada ciclo de cálculo. Os valores médios dos parâmetros  $a$  e  $c$ , calculados em cada ciclo, foram representados nas formas:  $a \pm \sigma_a$  e  $c \pm \sigma_c$ , respectivamente. A forma utilizada para a determinação dos valores médios em cada caso é descrita a seguir.

### III.5.4 CÁLCULO DO VALOR MÉDIO DO PARÂMETRO EM CADA CICLO

A análise estatística de um conjunto de dados experimentais pode ser efetuada de várias maneiras. Segundo Woods [27], a avaliação de um conjunto de dados experimentais, sob o ponto de vista de análise puramente matemática, deve ser efetuada com muito cuidado, dando uma atenção particular aos detalhes experimentais e às incertezas envolvidas no conjunto de dados. No nosso trabalho, utilizamos os critérios propostos por Chechev & Egorov [28] para a avaliação de um conjunto de dados experimentais. Segundo estes autores, o valor médio de um conjunto de dados, assim como as incertezas associadas a este valor, dependem do valor  $\chi^2$  do conjunto de dados. O valor  $\chi^2$  é dado pela fórmula abaixo:

$$\chi^2 = \sum \left[ (x_i - x_m)^2 / \sigma_i^2 \right] \quad (\text{III.6})$$

onde:

$x_i$  e  $\sigma_i \rightarrow$  indicam os dados individuais dos parâmetros calculados e as suas incertezas associadas, respectivamente,

$x_m \rightarrow$  indica a média ponderada do conjunto de dados obtida pela fórmula abaixo:

$$x_m = \frac{\sum(x_i / \sigma_i^2)}{\sum(1 / \sigma_i^2)} \quad (\text{III.7})$$

Ainda, segundo esses autores, a incerteza associada ao valor da média ponderada deve ser calculada levando-se em conta a consistência do conjunto de dados, que deu origem a essa média. O grau de consistência de um conjunto de dados foi quantificado pela comparação do valor  $\chi^2$ , calculado pela fórmula (III.7) para o conjunto, com aquele obtido pela distribuição de  $\chi^2$  em um nível de significância 0,05 e (n-1) graus de liberdade. O nível de significância indica a probabilidade de cometer um erro, enquanto n indica o número de dados experimentais do conjunto. Segundo Siegel [29], os valores mais comumente usados para o nível de significância são 0,01 e 0,05, sendo o primeiro valor recomendável para a área de saúde e o segundo para as demais áreas.

De acordo com os critérios propostos por Chechev & Egorov [28], quatro tipos de conjunto de dados podem ser definidos em termos dos valores  $\chi^2$ . Para cada tipo de conjunto de dados, eles recomendaram uma forma de se calcular a incerteza associada à média ponderada ( $\sigma$ ). Os tipos de conjuntos de dados e as incertezas recomendadas pelos autores, para cada tipo, estão indicados na TAB. 3.

TABELA 3. Incertezas recomendadas para um conjunto de dados com base no valor de  $\chi^2$ .

Tipo do conjunto de dados	Grau de discrepância dos dados (valor $\chi^2$ )	Incerteza recomendada
1	$\chi^2 \leq (n-1)$	$\sigma = \sigma_{\text{int}}$
2	$(n-1) < \chi^2 \leq (\chi^2)_{n-1}^{0,05}$	$\sigma = \sigma_{\text{int}} [\chi^2 / (n-1)]^{1/2}$
3	$(\chi^2)_{n-1}^{0,05} < \chi^2 \leq 10(\chi^2)_{n-1}^{0,05}$	$\sigma = \sigma_{\text{int}} [\chi^2 / (n-2)]^{1/2}$
4	$\chi^2 > 10(\chi^2)_{n-1}^{0,05}$	$\sigma = \sigma_{\text{int}} [\chi^2 / (n-3)]^{1/2}$

Conjuntos de dados com  $\chi^2 \leq (n-1)$  são classificados como tipo 1, na TAB. 3, e o valor da incerteza associada à média ponderada, denominada incerteza interna ( $\sigma_{\text{int}}$ ), é calculada pela fórmula abaixo. Neste caso, os dados são classificados como *consistentes*.

$$\sigma_{\text{int}} = \left[ 1 / \sum (1 / \sigma_i^2) \right]^{1/2} \quad (\text{III.8})$$

Para conjuntos de dados *não consistentes*, devem ser feitas correções na expressão de  $\sigma$ , mediante a multiplicação da incerteza interna por um fator  $[\chi^2 / (n-m)]^{1/2}$ . Esses dados são melhor chamados de *discrepantes*. Para conjuntos de dados *ligeiramente discrepantes*, classificados como tipo 2 na TAB. 3,  $m$  assume o valor 1. Para conjuntos de dados *discrepantes*, classificados tanto como tipo 3 quanto como tipo 4, na TAB. 3,  $m$  assume os valores 2 e 3, respectivamente. Nestes dois últimos casos, existem procedimentos estatísticos diferentes para suas análises, conforme proposto por Kafala et al. [30]. Os conjuntos de dados do tipo 4 representam os casos extremos de discrepância, nos quais outros procedimentos estatísticos podem ser aplicados. Para o tipo 4 a aplicação do método estatístico BAYSIAN, descrito por Gray et al. [31], é recomendado, sendo o valor da incerteza associada à média ponderada dada pela fórmula abaixo, aliás constante da TAB.3:

$$\sigma = \sigma_{\text{int}} \left[ \chi^2 / (n-3) \right]^{1/2} \quad (\text{III.9})$$

O tratamento dos dados obtidos no nosso trabalho foi realizado com base nos critérios propostos por Chechev e Egorov [28], descrito acima.

## CAPÍTULO IV

### RESULTADOS DAS APLICAÇÕES DOS MÉTODOS

#### IV.1 APLICAÇÃO DO MÉTODO ABSOLUTO

Para a aplicação do método absoluto na determinação dos parâmetros  $a$  e  $c$ , conforme descrito no item III.5.2, foram utilizados os 29 picos  $bda$  e os 12 picos  $bdc$ , que estão nas TAB. 1 e 2, respectivamente. Cada um dos picos das Tabelas fornece um valor para o parâmetro correspondente, em cada ciclo de cálculo considerado. Assim temos 29 valores para o parâmetro  $a$  em cada *ciclo de cálculo de  $a$* , enquanto que para o parâmetro  $c$  temos 12 valores em cada *ciclo de cálculo de  $c$* . Os dois conjuntos de dados obtidos permitiram calcular os valores médios dos parâmetros, em cada ciclo. Os valores foram determinados pela média ponderada, dada pela expressão (III.7). As incertezas associadas à média ponderada foram calculadas em termos da consistência do conjunto de dados, segundo os critérios propostos por Chechev & Egorov [28], mostrados no item anterior. O primeiro *ciclo de cálculo de  $a$*  foi realizado tomando-se o valor arbitrário  $c = 5,500 \text{ \AA}$ , fixo. Propositamente foi adotado um valor de  $c$  muito maior que os valores fornecidos pela literatura, porque estávamos interessados em verificar a convergência dos valores obtidos para os parâmetros, utilizando o nosso método. Dessa forma, um valor bem diferente (para mais ou para menos) poderia dar garantia da validade da metodologia proposta, desde que o valor no final da convergência do processo iterativo estivesse dentro de um intervalo previsto. De fato, foi o que aconteceu, como poderá ser verificado nos resultados finais.

Com o valor de  $c$  adotado para o primeiro *ciclo de cálculo de  $a$* , foi obtido um diagrama de indexação  $bda$  com o parâmetro  $a$  variando de 4,94 a 5,04  $\text{\AA}$ . As posições angulares azimutais  $\phi_{aj} \pm \sigma_{\phi}$ , dos picos  $bda$ , quando confrontadas com o diagrama de indexação, dão o conjunto de valores  $a_i \pm \sigma_i$ . Na realidade, o processo de confrontação é feito sem a necessidade de se construir o gráfico do diagrama de indexação, para todo o intervalo angular experimental. A confrontação é feita buscando-se a localização de cada posição angular azimutal  $\phi_{aj} \pm \sigma_{\phi}$  de cada pico  $bda$ , entre os dados fornecidos pelo INDEXHEX. A

incerteza de cada valor calculado do parâmetro  $\sigma_i$ , relativa a um dado pico, foi calculada de acordo com o *1º modo*, descrito anteriormente no item (III.5.2). A média ponderada de todos os valores  $a_i$  fornece o valor médio  $a_l$  do parâmetro  $a$ , no primeiro ciclo. A incerteza associada ao valor médio  $\sigma_l$  foi calculada de acordo com a consistência do conjunto de dados utilizados no ciclo. Para classificar o tipo do conjunto de dados, segundo a TAB. 3, foi comparado o valor obtido de  $\chi_a^2$ , para este conjunto de dados, usando a fórmula (III.6), com aquele obtido pela distribuição  $\chi^2$  a um nível de significância 0,05 e (n-1) graus de liberdade. Os 29 picos *bda* utilizados constituem um conjunto de dados experimentais com 28 graus de liberdade. Nestas condições, temos:

$$\left(\chi^2\right)_{28}^{0,05} = 41,34$$

Para calcular o valor de  $\chi^2$ , em cada ciclo de cálculo, usando a fórmula (III.6), foi desenvolvida a planilha PARQZB, a qual é apresentada no Apêndice B. Usando esta planilha foi obtido, para o primeiro ciclo de  $a$ , o valor  $\chi_a^2 = 1025,56$ . Comparando-se este valor com a TAB. 3, pudemos classificar este conjunto de dados como tipo 4 (*discrepantes*) e usarmos a incerteza recomendada por Chechev & Egorov [28]. É importante destacar que a planilha PARQZB foi elaborada de modo a fornecer o valor médio do conjunto de dados pela média ponderada, além de fornecer a incerteza recomendada por Chechev & Egorov, em termos do valor de  $\chi^2$  e do tipo de conjunto de dados, de acordo com a TAB. 3. A FIG. 19 mostra a dispersão dos valores  $a_i$ , obtidos no primeiro ciclo de  $a$ . O valor do parâmetro  $a$  correspondente ao pico de número 0, representa o valor médio obtido para o parâmetro, no primeiro ciclo. Esta Figura mostra como se apresenta a distribuição de um conjunto de dados *discrepantes*. O resultado final para o primeiro ciclo de  $a$ , foi representado por  $a_l \pm \sigma_l$ .

Em seguida, com o valor resultante do primeiro ciclo de  $a$ ,  $a_l$ , assumido como fixo, constroem-se diagramas de indexação para todos os picos *bdc*, com o parâmetro  $c$  variando de 5,41 a 5,51 Å. As posições angulares azimutais  $\phi_{aj} \pm \sigma_\phi$ , de todos os picos *bdc*, quando confrontadas com os diagramas de indexação, dão como resultado o conjunto de valores  $c_i \pm \sigma_i$ . Neste caso, também a incerteza  $\sigma_i$  de cada valor calculado do parâmetro, relativa a um dado pico, foi calculada pelo *1º modo* e a média ponderada dos valores  $c_i$  fornece o valor médio  $c_l$  do parâmetro  $c$ , no primeiro ciclo. A incerteza associada ao valor

médio  $\sigma_7$ , também foi calculada de acordo com a consistência do conjunto de dados utilizados no ciclo. Os 12 picos *bdc* utilizados constituem um conjunto de dados experimentais com 11 graus de liberdade. Nestas condições, temos:

$$\left(\chi^2\right)_{11}^{0,05} = 19,67$$

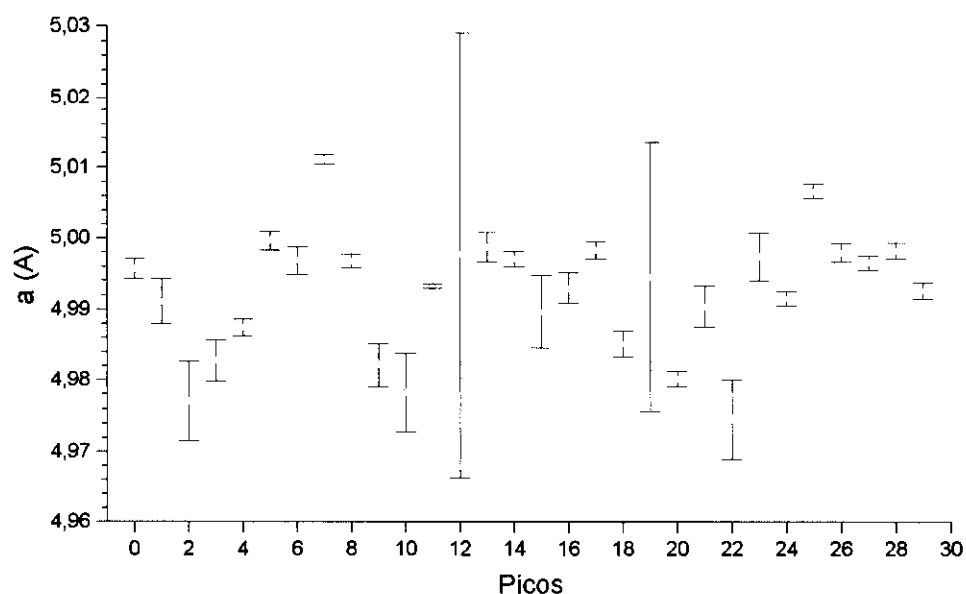


FIGURA 19 – Valores do parâmetro  $a$  e suas incertezas obtidos no primeiro ciclo de cálculo no método *absoluto*, para os 29 picos *bda* utilizados. Esses valores formam um conjunto de dados *discrepantes*.

A comparação do valor obtido de  $\chi_c^2$ , para este conjunto de dados, usando a fórmula (III.6), ou seja  $\chi_c^2 = 9,26$ , com aquele obtido pela distribuição  $\chi^2$ , a um nível de significância 0,05 e (n-1) graus de liberdade, nos permitiu classificar este conjunto de dados como tipo 1 (*consistentes*) e utilizar a incerteza recomendada para este tipo. A FIG. 20 mostra a dispersão dos valores  $c_i$ , obtidos no primeiro ciclo de  $c$ . O valor do parâmetro  $c$ , correspondente ao pico de número 0, representa o valor médio obtido para o parâmetro, no primeiro ciclo. Esta figura mostra como se apresenta um conjunto de dados *consistentes*.



O resultado final para o primeiro ciclo de  $c$ , é representado então por  $c_1 \pm \sigma_1$ .

Assumindo agora o valor resultante do primeiro ciclo de  $c$ ,  $c_1$ , como fixo, repetimos o processo para o segundo ciclo de  $a$ , obtendo-se como resultado  $a_2 \pm \sigma_2$ .

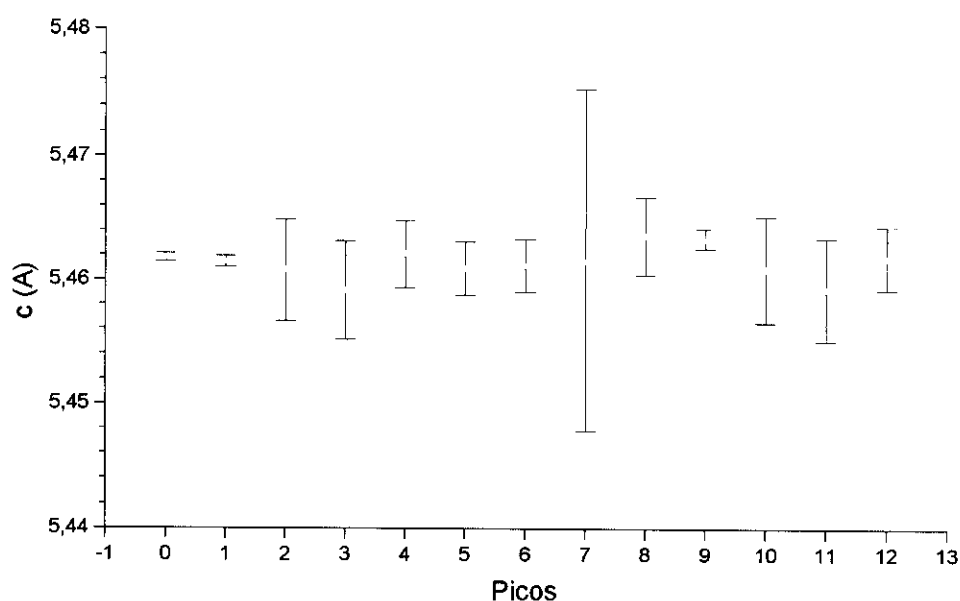


FIGURA 20 - Valores do parâmetro  $c$  e suas incertezas obtidos no primeiro ciclo de cálculo no *método absoluto*, para os 12 picos *bdc* utilizados. Esses valores formam um conjunto de dados *consistentes*.

Com o resultado do segundo ciclo de  $a$ ,  $a_2$ , assumido como fixo repetimos o processo para o segundo ciclo de  $c$ , obtendo como resultado  $c_2 \pm \sigma_2$ .

O procedimento descrito acima foi repetido iterativamente até a obtenção da convergência dos resultados nos ciclos de cálculos, tanto para  $a$  quanto para  $c$ . Esta convergência se verifica quando o valor obtido para um determinado parâmetro, em um ciclo, é repetido no ciclo seguinte para o mesmo parâmetro. Obviamente, o processo iterativo só pode ser interrompido quando ambos os parâmetros convergirem. Uma análise dos resultados deste trabalho, tendo em vista este aspecto, será apresentada mais adiante.

A TAB. 4 mostra os valores de  $\chi_a^2$  e  $\chi_c^2$  para os ciclos realizados, e os valores encontrados para os parâmetros  $a$  e  $c$ , com as respectivas incertezas associadas. Neste caso, a convergência dos valores ocorreu após 5 ciclos de cálculos. É importante destacar que, para todos os ciclos, os conjuntos de dados  $bda$  e  $bdc$  permaneceram classificados no mesmo tipo, isto é, *discrepantes* e *consistentes*, respectivamente.

TABELA 4. Valores dos parâmetros  $a$  e  $c$  para 5 ciclos de cálculos, utilizando o *método absoluto*, para o *1.º modo*.

CICLO	$\chi_a^2$	$\chi_c^2$	$a \pm \sigma_a$	$c \pm \sigma_c$
1	1025,56	9,26	$4,9904 \pm 0,0012$	$5,46494 \pm 0,00063$
2	1008,49	3,09	$4,9949 \pm 0,0012$	$5,46219 \pm 0,00064$
3	1106,49	2,89	$4,9951 \pm 0,0013$	$5,46209 \pm 0,00063$
4	1033,61	2,83	$4,9953 \pm 0,0013$	$5,46197 \pm 0,00064$
5	1030,95	2,83	$4,9953 \pm 0,0013$	$5,46197 \pm 0,00064$

Ainda no *método absoluto*, repetimos os cálculos tomando agora para o primeiro ciclo de  $c$  os valores  $a_i$ ,  $a_i + \sigma_i$  e  $a_i - \sigma_i$ , assumidos como fixos, e construindo um diagrama de indexação  $bdc$  com 3 curvas para cada pico, correspondentes aos 3 valores fixados. O diagrama foi construído com o parâmetro  $c$  variando de 5,41 a 5,51 Å. Este procedimento foi efetuado para os 12 picos  $bdc$ . As posições angulares azimutais  $\phi_{aj}$  de todos os picos  $bdc$ , quando confrontadas com o diagrama de indexação de cada pico, relativo a  $a_i$ , fornecem o conjunto de valores  $a_i$ . Aqui, como no processo anterior, não se tornou necessária a graficação dos diagramas de indexação. A confrontação foi feita somente entre as posições  $\phi_{aj}$ , e os dados do INDEXHEX. As posições angulares azimutais  $\phi_{aj} + \sigma_\phi$  e  $\phi_{aj} - \sigma_\phi$ , de todos os picos  $bdc$ , quando confrontadas com o diagrama de indexação de cada pico, relativos a  $a_i + \sigma_i$  e  $a_i - \sigma_i$ , respectivamente, fornecem os valores  $a_i''$  e  $a_i'$  para a determinação de  $\sigma_i$ , de acordo com a fórmula (III.1). Neste caso, a incerteza  $\sigma_i$  de cada valor calculado do parâmetro, relativa a um dado pico, em cada ciclo de cálculo no *método absoluto*, foi efetuada pelo *2.º modo*, descrito anteriormente no item (III.5.2).

No caso acima, também o primeiro ciclo de cálculo foi realizado para o parâmetro  $a$  tomando-se o valor arbitrário  $c = 5,500$  Å, fixo. Os procedimentos efetuados foram os mesmos utilizados anteriormente e a convergência dos resultados ocorreu após 12 ciclos.

Aqui, também, os conjuntos de dados foram classificados em tipo 4 e tipo 1, respectivamente para os parâmetros  $a$  e  $c$ .

Na TAB. 5 estão listados os valores de  $\chi_a^2$  e  $\chi_c^2$  para os ciclos realizados e os valores encontrados para os parâmetros  $a$  e  $c$ , com as respectivas incertezas associadas, determinadas de acordo com o 2º. modo. Neste caso, a convergência dos valores ocorreu após 12 ciclos de cálculos. Para todos os ciclos, os conjuntos de dados  $bda$  e  $bdc$  permaneceram classificados no mesmo tipo, isto é, *discrepantes* e *consistentes*, respectivamente, como já acontecera no 1º. modo.

TABELA 5. Valores dos parâmetros  $a$  e  $c$  para 12 ciclos de cálculos, utilizando o método absoluto, para o 2º. modo.

CICLO	$\chi_a^2$	$\chi_c^2$	$a \pm \sigma_a$	$c \pm \sigma_c$
1	1025,56	9,92	4,9904 $\pm$ 0,0012	5,46548 $\pm$ 0,00043
2	1216,40	7,41	4,9953 $\pm$ 0,0014	5,46222 $\pm$ 0,00039
3	1416,35	7,83	4,9977 $\pm$ 0,0017	5,46024 $\pm$ 0,00026
4	1169,13	5,58	4,9960 $\pm$ 0,0014	5,46162 $\pm$ 0,00035
5	1072,77	6,05	4,9958 $\pm$ 0,0014	5,46165 $\pm$ 0,00034
6	1220,01	6,12	4,9961 $\pm$ 0,0015	5,46145 $\pm$ 0,00034
7	1071,23	5,20	4,9955 $\pm$ 0,0014	5,46192 $\pm$ 0,00041
8	1289,08	4,24	4,9959 $\pm$ 0,0015	5,46187 $\pm$ 0,00033
9	1218,45	5,79	4,9956 $\pm$ 0,0014	5,46184 $\pm$ 0,00035
10	1256,68	5,78	4,9957 $\pm$ 0,0014	5,46184 $\pm$ 0,00035
11	1256,68	5,78	4,9957 $\pm$ 0,0014	5,46184 $\pm$ 0,00035
12	1256,68	5,78	4,9957 $\pm$ 0,0014	5,46184 $\pm$ 0,00035

As FIG. 21 e 22 mostram as convergências dos valores dos parâmetros  $a$  e  $c$  obtidos para o caso de 5 ciclos, utilizando o 1º modo. As FIG. 23 e 24 mostram as convergências dos mesmos parâmetros para o caso de 12 ciclos, utilizando o 2º modo. No Apêndice C são apresentados os cálculos dos parâmetros  $a$  e  $c$ , efetuados com a planilha PARQZB, para o 12º. ciclo de cálculo, com a incerteza associada ao valor médio, determinada pelo 2º. modo.

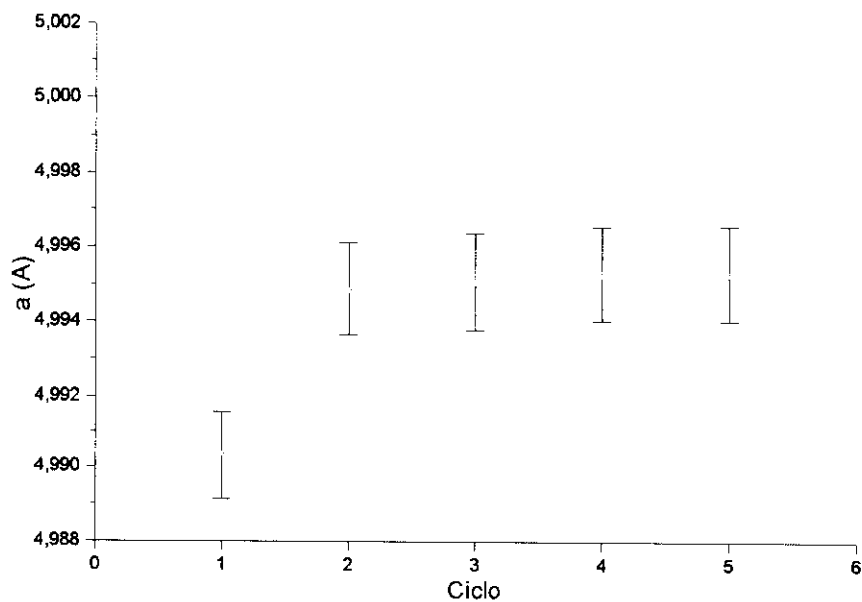


FIGURA 21 - Valores encontrados para o parâmetro  $a$ , nos 5 ciclos efetuados, utilizando o *método absoluto*, para o 1<sup>o</sup> modo.

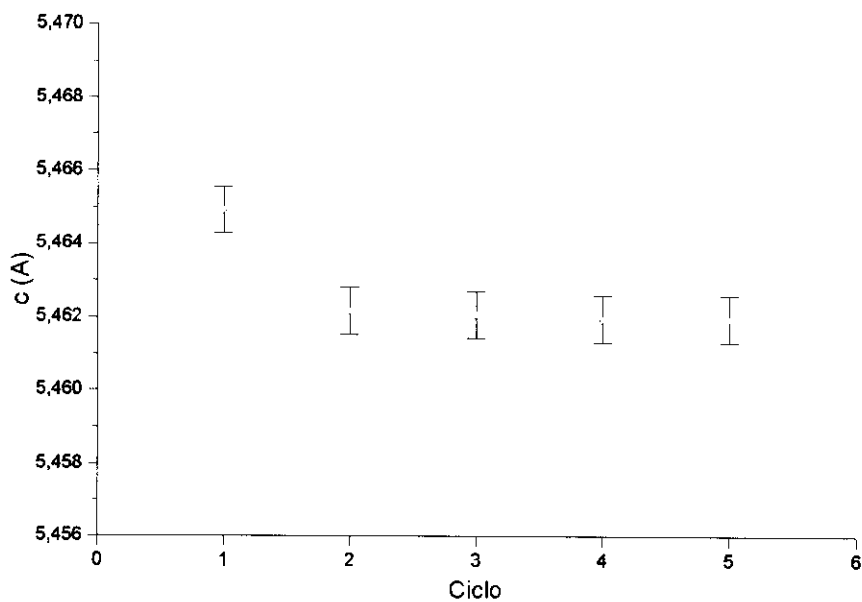


FIGURA 22 - Valores encontrados para o parâmetro  $c$ , nos 5 ciclos efetuados, utilizando o *método absoluto*, para o 1<sup>o</sup> modo.

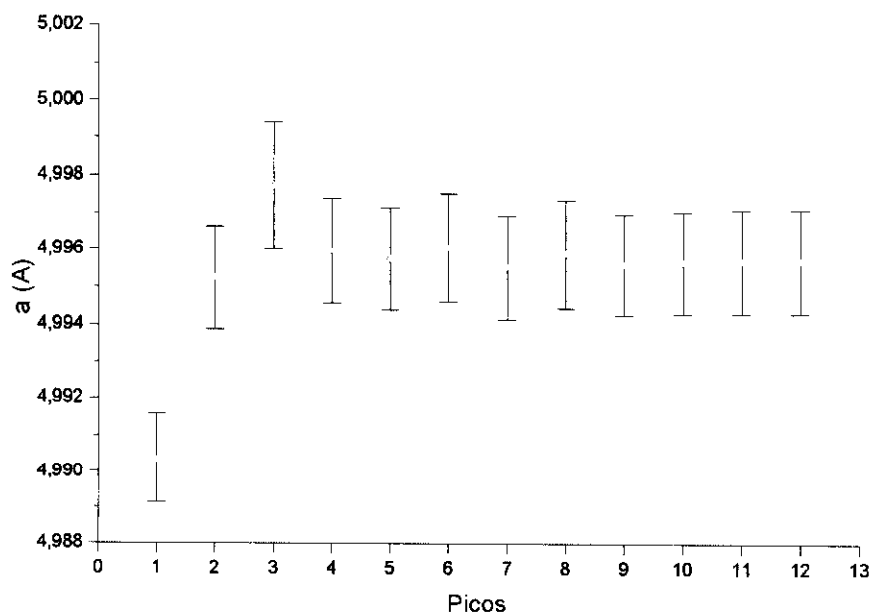


FIGURA 23 - Valores encontrados para o parâmetro  $a$ , nos 12 ciclos efetuados, utilizando o método absoluto, para o 2º modo.

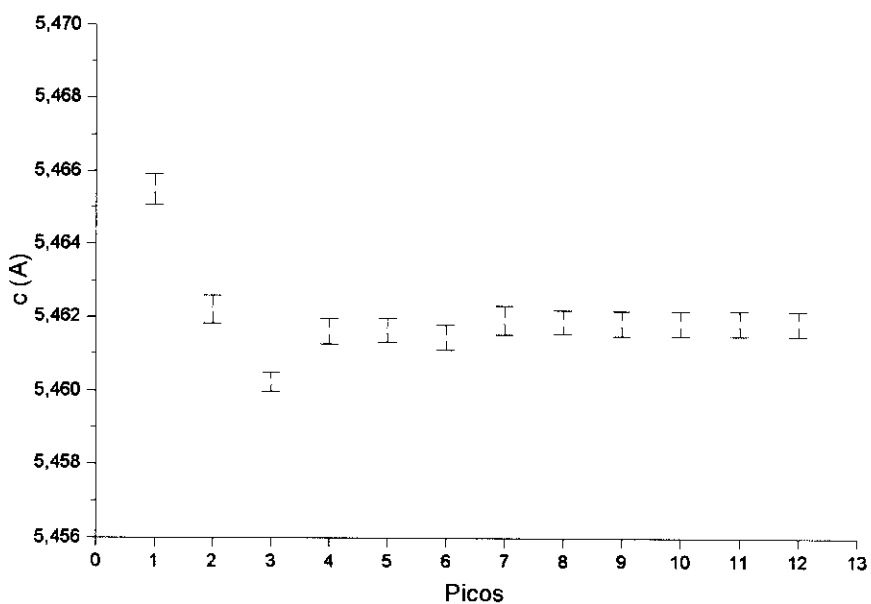


FIGURA 24 - Valores encontrados para o parâmetro  $c$ , nos 12 ciclos efetuados, utilizando o método absoluto, para o 2º modo.

## IV.2 APLICAÇÃO DO MÉTODO RELATIVO

Neste método usamos as distâncias angulares azimutais entre dois picos que apresentam inclinações opostas, de acordo com o procedimento descrito no item III.4.b. Para a determinação do parâmetro  $a$ , a partir do conjunto de 29 picos  $bda$ , obtivemos 71 *pares de picos combinados*, enquanto que para a determinação do parâmetro  $c$ , do conjunto de 12 picos  $bdc$ , obtivemos 36 *pares de picos combinados*. Estes conjuntos de dados permitiram calcular os valores médios dos parâmetros em cada ciclo no *método relativo*. Os procedimentos utilizados para as determinações dos valores médios com as suas incertezas associadas, em cada ciclo, foram os mesmos empregados no *método absoluto*. O primeiro ciclo de cálculo foi também realizado primeiramente para o parâmetro  $a$ , tomando-se o valor arbitrário  $c = 5,500$  Å como fixo, escolhido com os mesmos objetivos do método anterior. Com o valor de  $c$  adotado obtivemos um diagrama de indexação para todos os *pares de picos combinados* do conjunto  $bda$ , com o parâmetro  $a$  variando de 4,94 a 5,04 Å. As distâncias angulares azimutais entre os picos experimentais  $bda$ ,  $\Delta\phi_{aj} \pm \sigma_\phi$ , quando confrontadas com o diagrama de indexação fornecem o conjunto de valores  $a_i \pm \sigma_i$ . Para este método, assim como no *método absoluto*, não se tornou necessário a graficação dos diagramas de indexação. A confrontação foi feita somente entre as distâncias azimutais  $\Delta\phi_{aj}$  e os dados do INDEXHEX. A incerteza de cada valor calculado do parâmetro  $\sigma_i$ , relativa a um dado *par de picos combinados*, foi calculada de acordo com o *1º modo*. A média ponderada de todos os valores  $a_i$  forneceu o valor médio  $a_l$  do parâmetro  $a$ , no primeiro ciclo. A incerteza associada ao valor médio  $\sigma_l$  foi calculada de acordo com a consistência do conjunto de dados utilizados no ciclo, tal como no método absoluto. A classificação do tipo do conjunto de dados, segundo a TAB. 3, foi feita comparando o valor obtido de  $\chi_a^2$  com aquele obtido pela distribuição  $\chi^2$  a um nível de significância 0,05 e (n-1) graus de liberdade. Os 71 *pares de picos combinados bda* constituem um conjunto de dados com 70 graus de liberdade. Nestas condições, temos:

$$\left(\chi^2\right)_{70}^{0,05} = 90,53$$

Usando a planilha PARQZB foi obtido para o primeiro ciclo de  $a$  o valor  $\chi_a^2 = 2629,69$ . Comparando-se este valor com a TAB. 3, pudemos classificar este conjunto de dados como tipo 4 (*discrepantes*) e usar a incerteza recomendada por Chechev & Egorov

[28]. A FIG. 25 mostra a dispersão dos valores  $a_i$ , obtidos no primeiro ciclo de  $a$ . O valor do parâmetro  $a$  correspondente ao par de picos de número 0, representa o valor médio obtido para o parâmetro, no primeiro ciclo. Esta Figura mostra como se apresenta a distribuição de um conjunto de dados *discrepantes*.

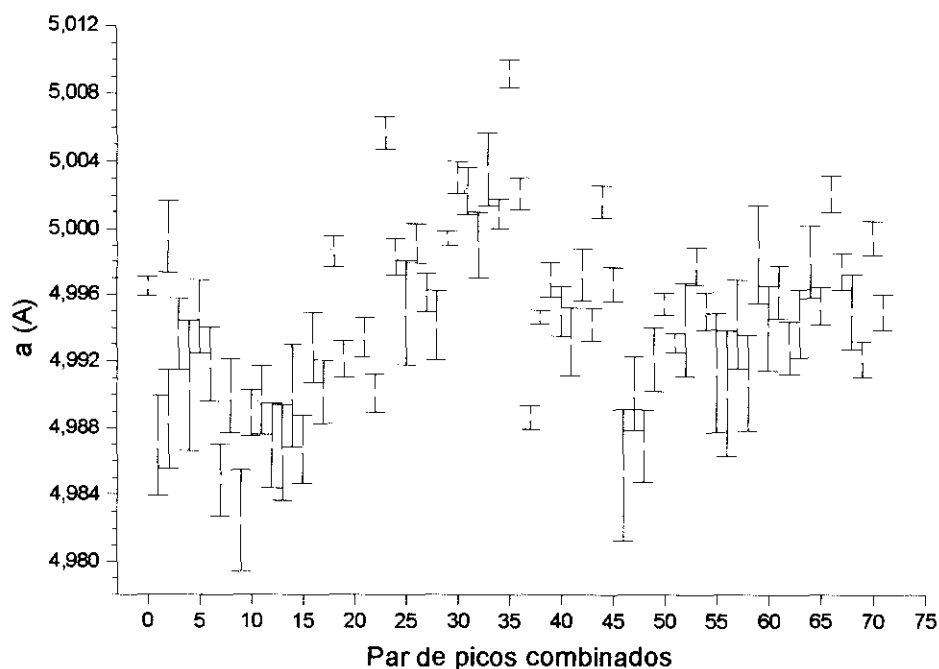


FIGURA 25 – Valores do parâmetro  $a$  e suas incertezas obtidos no primeiro ciclo de cálculo no método relativo, para os 71 pares de picos combinados  $bdc$  utilizados.

O resultado final para o primeiro ciclo de  $a$ , é representado então por  $a_1 \pm \sigma_1$ .

Em seguida, com o valor resultante do primeiro ciclo de  $a$ ,  $a_1$ , assumido como fixo, foi construído um diagrama de indexação para todos os *pares de picos combinados bdc*, com o parâmetro  $c$  variando de 5,41 a 5,51 Å. As distâncias angulares azimutais associadas aos *pares de picos combinados bdc*,  $\Delta\phi_{aj} \pm \sigma_\phi$ , quando confrontadas com o diagrama de indexação fornecem o conjunto de valores  $c_i \pm \sigma_i$ . Neste caso, também, a confrontação foi feita somente entre as distâncias azimutais  $\Delta\phi_{aj}$  e os dados do INDEXHEX. A incerteza de cada valor calculado do parâmetro  $\sigma_i$ , relativa a um dado *par de picos combinados*, foi calculada de acordo com o 1º modo. A média ponderada de todos os valores  $c_i$  fornece o valor médio  $c_1$  do parâmetro  $c$ , no primeiro ciclo. A incerteza associada ao valor médio  $\sigma_1$  foi

calculada de acordo com a consistência do conjunto de dados utilizados no ciclo. A classificação do tipo do conjunto de dados foi feita pelo mesmo procedimento anterior, como é mostrado a seguir. Os 36 *pares de picos combinados bdc* constituem um conjunto de dados com 35 graus de liberdade. Nestas condições, temos:

$$\left(\chi^2\right)_{35}^{0,05} = 49,80$$

Usando a planilha PARQZB foi obtido para o primeiro ciclo de  $c$  o valor  $\chi_c^2 = 2,26$ . Comparando-se este valor com a TAB. 3, podemos classificar este conjunto de dados como tipo 1 (*consistentes*) e usar a incerteza associada adequada.

A FIG. 26 mostra a dispersão dos valores  $c_i$ , obtidos no primeiro ciclo de  $c$ . O valor do parâmetro  $c$  correspondente ao par de picos de número 0, representa o valor médio obtido para o parâmetro, no primeiro ciclo. Esta Figura mostra como se apresenta a distribuição de um conjunto de dados *consistentes*.

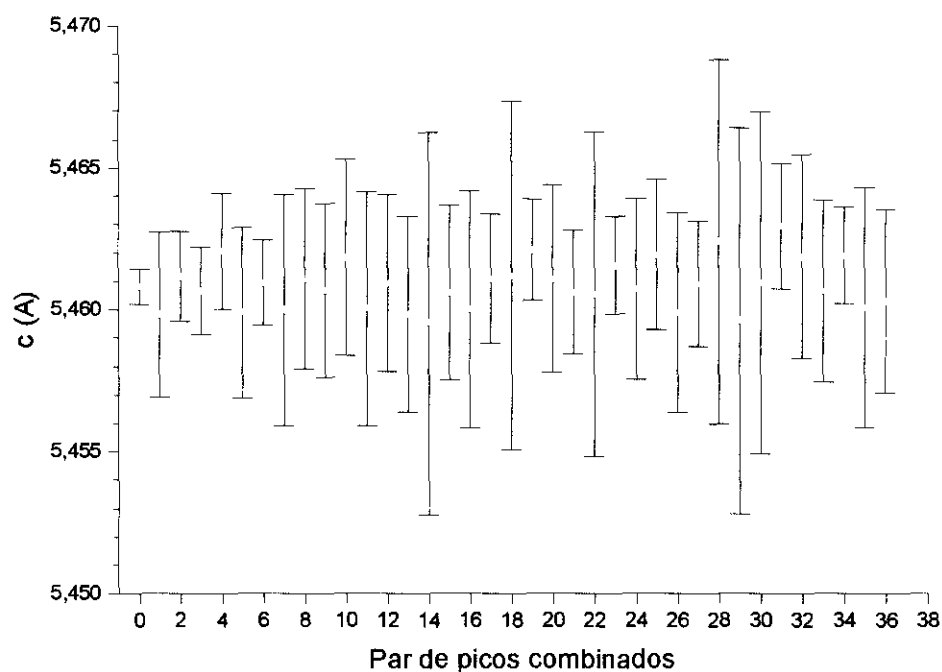


FIGURA 26 - Valores do parâmetro  $c$  e suas incertezas obtidos no primeiro ciclo de cálculo no método relativo, para os 36 *pares de picos combinados bdc* utilizados.



Os ciclos seguintes, tanto de  $c$  como de  $a$ , em forma alternada, foram obtidos da mesma forma que no *método absoluto*, até a obtenção da convergência dos valores de  $a$  e  $c$ .

Na TAB. 6 estão listados os valores  $\chi_a^2$  e  $\chi_c^2$  para os ciclos realizados, e os valores encontrados para os parâmetros  $a$  e  $c$ , com as respectivas incertezas associadas, determinadas segundo o *1º modo*. Neste caso, a convergência dos valores ocorreu após 6 ciclos de cálculos.

TABELA 6. Valores dos parâmetros  $a$  e  $c$  para 6 ciclos de cálculos, utilizando o *método relativo*, para o *1º modo*.

CICLO	$\chi_a^2$	$\chi_c^2$	$a \pm \sigma_a$	$c \pm \sigma_c$
1	2629,69	2,26	$4,99858 \pm 0,00028$	$5,46003 \pm 0,00043$
2	1113,14	2,74	$4,99652 \pm 0,00059$	$5,46118 \pm 0,00044$
3	1119,69	2,95	$4,99641 \pm 0,00058$	$5,46118 \pm 0,00044$
4	1098,06	2,99	$4,99645 \pm 0,00058$	$5,46116 \pm 0,00044$
5	1110,43	3,00	$4,99646 \pm 0,00058$	$5,46116 \pm 0,00044$
6	1110,43	3,00	$4,99646 \pm 0,00058$	$5,46116 \pm 0,00044$

Para o *método relativo*, repetimos também os cálculos tomando agora, para o primeiro ciclo de  $c$ , os valores  $a_l$ ,  $a_l + \sigma_l$  e  $a_l - \sigma_l$ , assumidos como fixos, e construindo um diagrama de indexação  $bdc$  com 3 curvas para cada *par de picos combinados*, correspondentes aos 3 valores fixados. O diagrama foi construído com o parâmetro  $c$  variando de 5,41 a 5,51 Å. As confrontações entre as distâncias angulares azimutais  $\Delta\phi_{aj}$ ,  $\Delta\phi_{aj} + \sigma_\phi$  e  $\Delta\phi_{aj} - \sigma_\phi$ , respectivamente, com as 3 curvas de cada diagrama fornecem os conjuntos de valores do parâmetro  $a$  e de suas incertezas, para cada *par de picos combinados*. Neste caso, a incerteza de cada valor calculado do parâmetro  $\sigma_l$ , relativa a um dado *par de picos combinados*, em cada ciclo de cálculo, foi determinada pelo *2º modo*.

Na Tabela 7 estão listados os valores  $\chi_a^2$  e  $\chi_c^2$ , bem como os valores encontrados para os parâmetros  $a$  e  $c$ , com as respectivas incertezas associadas, determinadas pelo *2º modo*. Neste caso, a convergência dos valores ocorreu após 8 ciclos de cálculos.

As FIG. 27 e 28 mostram as convergências dos valores dos parâmetros  $a$  e  $c$ , obtidos após 6 ciclos, enquanto as FIG. 29 e 30 mostram as convergências dos valores dos parâmetros após 8 ciclos.

TABELA 7. Valores dos parâmetros  $a$  e  $c$  para 8 ciclos de cálculos, utilizando o *método relativo*, para o 2<sup>o</sup> modo.

CICLO	$\chi_a^2$	$\chi_c^2$	$a \pm \sigma_a$	$c \pm \sigma_c$
1	912,64	7,95	$4,99507 \pm 0,00035$	$5,46168 \pm 0,00041$
2	1063,36	2,77	$4,99673 \pm 0,00038$	$5,46103 \pm 0,00044$
3	1077,61	3,16	$4,99632 \pm 0,00058$	$5,46127 \pm 0,00044$
4	1080,20	3,16	$4,99633 \pm 0,00057$	$5,46127 \pm 0,00044$
5	1090,23	2,95	$4,99635 \pm 0,00057$	$5,46124 \pm 0,00044$
6	1090,41	2,95	$4,99639 \pm 0,00057$	$5,46119 \pm 0,00044$
7	1088,13	2,93	$4,99638 \pm 0,00057$	$5,46119 \pm 0,00044$
8	1088,13	2,93	$4,99638 \pm 0,00057$	$5,46119 \pm 0,00044$

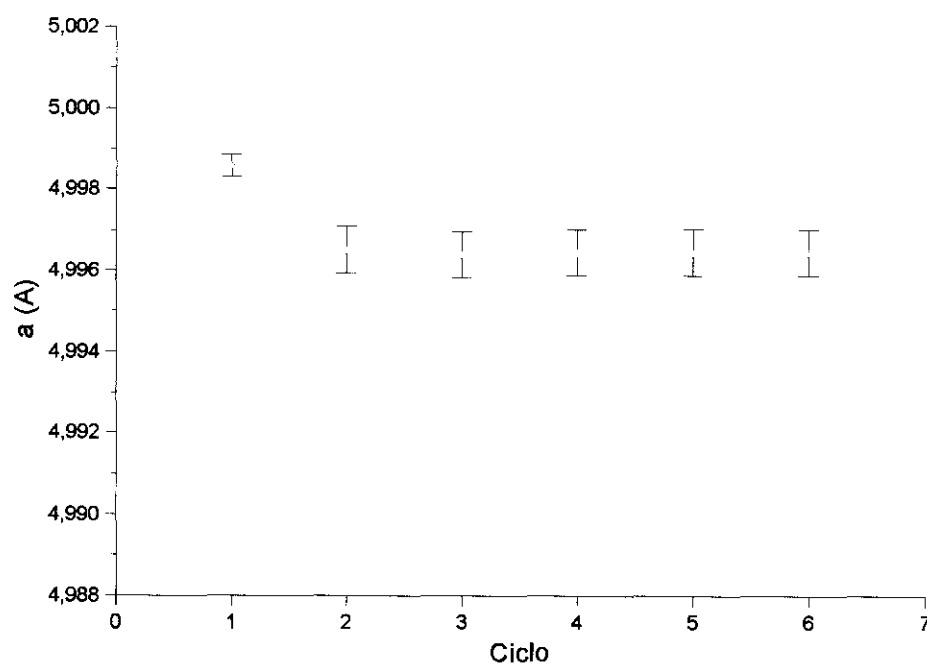


FIGURA 27 - Valores encontrados para o parâmetro  $a$ , nos 6 ciclos efetuados, utilizando o *método relativo*, para o 1<sup>o</sup> modo.

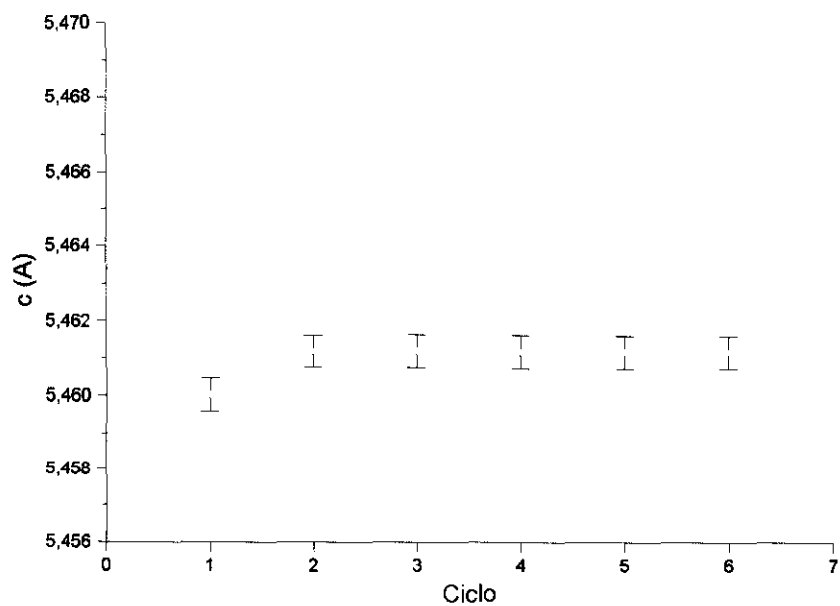


FIGURA 28 - Valores encontrados para o parâmetro  $c$ , nos 6 ciclos efetuados, utilizando *método relativo*, para o 1<sup>o</sup> modo.

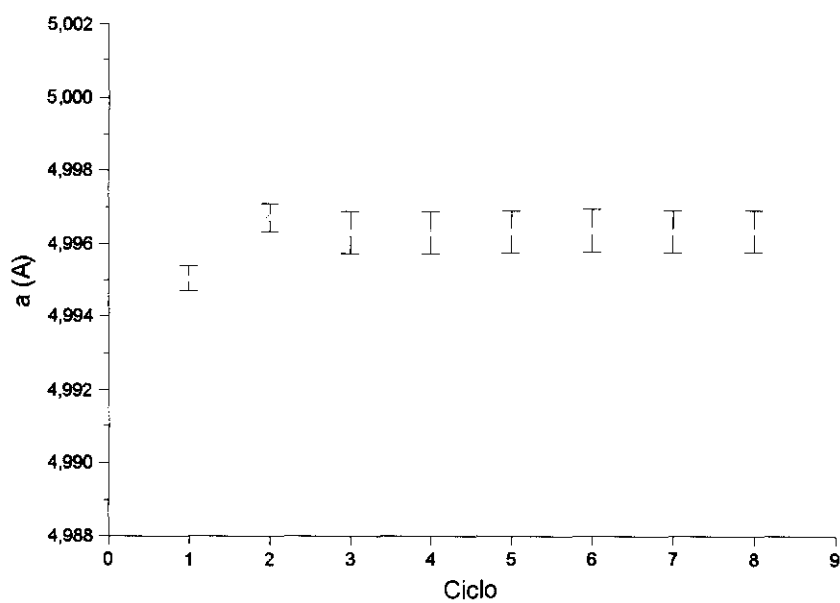


FIGURA 29 - Valores encontrados para o parâmetro  $a$ , nos 8 ciclos efetuados, utilizando o *método relativo*, para o 2<sup>o</sup> modo.

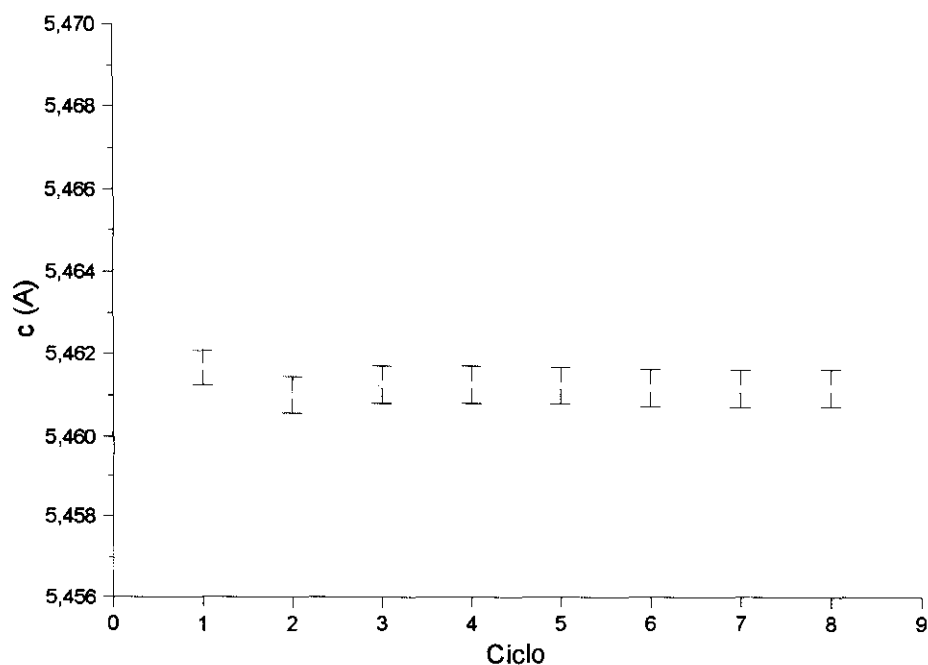


FIGURA 30 - Valores encontrados para o parâmetro  $c$ , nos 8 ciclos efetuados, utilizando o *método relativo*, para o 2º modo.

Os resultados das convergências dos valores obtidos nos métodos *absoluto* e *relativo* para os parâmetros  $a$  e  $c$  foram, evidentemente, adotados como os melhores valores para esses parâmetros. Esses resultados são apresentados na Tabela 8.

TABELA 8. Valores dos parâmetros  $a$  e  $c$  obtidos nos dois métodos, usando os dois modos.

Método/modo /nº. de ciclos.	$\chi_a^2$	$\chi_c^2$	$a \pm \sigma_a$	$c \pm \sigma_c$
Abs/1º./5	1030,95	2,83	$4,9953 \pm 0,0013$	$5,46197 \pm 0,00064$
Abs/2º./12	1256,68	5,78	$4,9957 \pm 0,0014$	$5,46184 \pm 0,00035$
Rel/1º./6	1110,43	3,00	$4,99646 \pm 0,00058$	$5,46116 \pm 0,00044$
Rel/2º./8	1088,13	2,93	$4,99638 \pm 0,00057$	$5,46119 \pm 0,00044$

## CAPÍTULO V

### DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

A viabilidade da aplicação de difração múltipla para a determinação de parâmetros de rede, aventada por Kossel [17], Post [18] e Caticha-Ellis [19], referia-se ao caso mais simples, de uma rede cúbica. No presente trabalho a aplicação de DMN é feita na determinação dos parâmetros de rede de uma cela hexagonal, em particular do quartzo  $\beta$ .

O desenvolvimento de uma nova metodologia é sempre difícil. É necessário demonstrar a sua validade, além das vantagens quando comparada com outras existentes. Ao longo do trabalho uma série de dificuldades aparecem, que devem ser enfrentadas, muitas vezes a partir de tentativas e erros ou por alguns “insights” sem nenhuma explicação. No nosso trabalho, a primeira dificuldade encontrada foi quanto à identificação das reflexões secundárias, responsáveis pela formação de um pico de DMN. Essa dificuldade surgiu do fato de que se tem uma alta densidade de reflexões secundárias, na indexação, e baixa densidade de picos, no diagrama experimental. A primeira identificação das reflexões secundárias, responsáveis pela formação dos picos, foi realizada usando as matrizes de refletividades dadas pelo programa MULTI. A utilização dos picos identificados para a determinação dos parâmetros, levou-nos à obtenção de resultados muito diferentes daqueles da literatura [24]. Nesta primeira tentativa de determinação, obtivemos os seguintes valores para os parâmetros:  $a = 4,9885 \pm 0,0050 \text{ \AA}$  e  $c = 5,45425 \pm 0,0062 \text{ \AA}$ . Estes valores são menores do que os da literatura  $a = 4,9977 \text{ \AA}$  e  $c = 5,4601 \text{ \AA}$ . Deve-se destacar, ainda, que as incertezas apresentadas na literatura estão na quarta casa decimal e no nosso caso na terceira casa. Acreditamos que a aplicação do método desenvolvido deveria levar a resultados com uma precisão pelo menos na terceira casa decimal, tal como acontece na literatura. Posteriormente verificamos que as dificuldades eram devidas mais à existência de picos que foram erroneamente identificados do que uma deficiência do método empregado. Convém ressaltar que, nesta primeira aplicação, o método que empregamos é aquele que foi posteriormente chamado de *método absoluto*. Diante dos resultados obtidos, buscamos uma outra forma de identificar corretamente as reflexões secundárias, responsáveis pela formação dos picos. Para tanto utilizamos o programa MULTIQZB, uma versão do programa MULTI com algumas

modificações apropriadas ao presente estudo. A aplicação dos resultados obtidos das simulações efetuadas com o MULTIQZB, sobre os diagramas de indexação, permitiu a identificação das reflexões, conforme é mostrado no item III.3.

Durante o desenvolvimento do trabalho chegamos à conclusão de que seria necessária também uma classificação dos picos, de acordo com as sensibilidades deles para uma variação de um e outro parâmetro. Simulações efetuadas com o MULTIQZB, para um dos valores variável e o outro fixo dos parâmetros, permitiram verificar o comportamento dos picos e das suas sensibilidades, em função de um acréscimo no valor dos parâmetros. A utilização do INDEXHEX permitiu estabelecer uma maneira de classificar os picos, conforme é mostrado no item III.4.3. Esta classificação se mostrou essencial no desenvolvimento da metodologia, particularmente na obtenção de valores mais precisos para os parâmetros.

Deve-se destacar que utilizamos apenas os picos existentes num intervalo de aproximadamente  $77^\circ$  do diagrama experimental. A utilização de um diagrama com giro completo ( $360^\circ$ ), aumentaria o número de picos da ordem de 4 vezes, o que poderia melhorar a estatística dos resultados.

Com relação aos valores obtidos para os parâmetros  $a$  e  $c$  da cela hexagonal do quartzo  $\beta$ , algumas observações podem ser feitas. A primeira diz respeito aos tipos de conjuntos de dados classificados, para os dois métodos utilizados no trabalho, para a determinação das incertezas associadas aos valores médios obtidos nos ciclos de cálculos. Para todos os ciclos de cálculos e os dois métodos empregados, os conjuntos de dados utilizados na determinação do parâmetro  $a$  foram classificados como tipo 4 (*discrepantes*). Para a determinação do parâmetro  $c$ , os conjuntos de dados utilizados foram classificados como tipo 1 (*consistentes*). É importante salientar que para o *método relativo*, as combinações dos pares a partir dos conjuntos de dados *discrepantes* e *consistentes* utilizados no *método absoluto*, permaneceram *discrepantes* e *consistentes*, respectivamente. A segunda observação a ser feita diz respeito à influência da determinação da incerteza associada à média ponderada em cada ciclo. Para os cálculos usando a incerteza obtida pelo *1º modo*, a convergência dos valores ocorreu para um número menor de ciclos de cálculos que utilizando o *2º modo*. A comparação entre as TAB. 4 e 6 com as TAB. 5 e 7 comprovam este fato.

Os resultados obtidos para o parâmetro  $c$ , em ambos os métodos, apresentaram uma precisão melhor que aqueles obtidos para o parâmetro  $a$ . Notar que o vetor de espalhamento da reflexão primária utilizada, a 00.1, está na direção do eixo  $c$  (00.1) e que os

conjuntos de dados para a determinação de  $c$  foram todos classificados como *consistentes*. Por outro lado, os conjuntos de dados para a determinação de  $a$  foram todos classificados como *discrepantes*. Talvez seja esta a explicação para a melhor precisão dos resultados do parâmetro  $c$ . Pesquisas posteriores poderão mostrar se a escolha de uma outra reflexão primária, por exemplo 10.0, acarretará alterações na classificação dos conjuntos de dados e na precisão dos valores obtidos para os parâmetros. A terceira observação diz respeito à comparação entre os dois métodos aplicados. Comparando-se os resultados dos dois métodos, constata-se que o *método relativo* fornece resultados mais precisos que o *método absoluto*. A comparação dos resultados finais da TAB. 8 mostra que, somente no caso do *método absoluto* e para o parâmetro  $a$ , as incertezas ficaram aquém do almejado, isto é, a partir da quarta casa decimal. Para o parâmetro  $a$ , não houve grandes variações nas incertezas. Notar, mais uma vez, que os conjuntos de dados  $bda$  são *discrepantes* e os dados  $bdc$  são *consistentes*. Deve-se ainda notar que com outro cristal hexagonal que não o quartzo  $\beta$ , as coisas não se passem necessariamente como se passaram, em particular a existência de picos  $bda$  e  $bdc$ .

Finalmente, a metodologia desenvolvida, por ser não-destrutiva, é melhor aplicada naqueles casos em que não se que remover uma parte do cristal, para preparação de amostras para outras metodologias. Além disso, o método utiliza um procedimento relativamente fácil, pois basta apenas uma rotação do cristal, em torno do vetor de espalhamento da reflexão primária, para a obtenção dos dados. É importante que o cristal esteja bem alinhado antes de iniciar as medições.

Todas as hipóteses e observações não comprovadas, feitas acima poderão vir a ser objetos de futuras pesquisas.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] WAGNER, E. **Phys. Zs.**, v. 21, p. 632, 1920, apud RENNINGER, M. Umweganregung, eine bisher unbeachtete wechselwirkungserscheinung bei raumgihinterferenzen. **Z. Phys.**, v. 106, p. 141-176, 1937.
- [2] RENNINGER, M. **Z. Phys.**, v. 106, p. 141-176, 1937, apud POST, B. Accurate lattice constants from multiple diffraction measurements. **J. Appl. Cryst.**, v. 8, p. 452-456, 1975.
- [3] MAZZOCCHI, V. L.; PARENTE, C. B. R. Study of  $\beta$ -Quartz by Neutron Multiple Diffraction. **J. Appl. Cryst.**, v. 27, p. 475-481, 1994.
- [4] MOON, R. M.; SHULL, C. G. The effects of simultaneous reflections of single-crystal neutron diffraction intensities. **Acta Cryst.**, v. 17, p. 805-812, 1964.
- [5] ZACHARIASEN, W. H. **Theory of x-ray diffraction in crystals**. New York, Dover, 1945.
- [6] BACON, G.E.; LOWDE, R. D. Secondary extinction and neutron crystallography. **Acta Cryst.**, v. 1, p. 303-314, 1948.
- [7] CATICHA-ELLIS, S. Simultaneous reflections and the mosaic spread in a crystal plate. **Acta Cryst.**, v. A25, p. 666-673, 1969.
- [8] IMAKUMA, K. **Difração múltipla de raios-X em monocristais de "LiF" irradiados**. São Paulo, 1972. (Tese de Doutorado, Instituto de Física, USP).
- [9] 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.**, v. 13, no. 10, p. 1501-1505, 1974.

- [10] MAZZOCCHI, V. L. **Estudo das fases  $\alpha$  e  $\beta$  do quartzo com difração múltipla de nêutrons**. São Paulo, 1984. (Dissertação de Mestrado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, USP).
- [11] 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. **J. Appl. Cryst.**, v. 27, p. 463-474, 1994.
- [12] 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 II**, p. 1535-1539, 1990.
- [13] SALLES DA COSTA, C. A. B.; CARDOSO, L. P.; MAZZOCCHI, V. L.; PARENTE, C. B. R. . Simulation of Renninger scans for heteroepitaxial layers. **J. Appl. Cryst.**, v. 25, p. 366-371, 1992.
- [14] SASAKI, J. M. **Diagrama Renninger com radiação de freamento de elétrons e síncrotron no estudo de estruturas heteroepitaxiais**. Campinas, 1993. (Tese de Doutorado, Instituto de Física Gleb Wataghin, Universidade Estadual de Campinas).
- [15] MAZZOCCHI, V. L. **Estudo das fases ferri e paramagnética da magnetita medidas com difração múltipla de nêutrons**. São Paulo, 1992. (Tese de Doutorado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, USP).
- [16] MAZZOCCHI, V. L.; PARENTE, C. B. R. Refinement of the ferri- and paramagnetic phases of magnetite from neutron multiple diffraction data. **J. Appl. Cryst.**, v. 31, p. 718-725, 1998.

- [17] KOSSEL, W. **Ann.Phys.(Leipzig)**, v. 25, p. 512,1936, apud Chang, S.L. **Multiple diffraction of X-rays in crystals**. Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg- New York - Tokyo, 1984.
- [18] POST, B. Accurate lattice constants from multiple diffraction measurements. **J. Appl. Cryst.**, v. 8, p. 452-456, 1975.
- [19] CATICHA-ELLIS, S. Multiple scattering of X-rays and neutrons. III. A study of the sensitivity of multiple scattering method to measure lattice constants. **Japan. J. Appl. Phys.**, v. 14, no. 5, p. 603-611, 1975.
- [20] DANA, J. D.; DANA, E. S. **The System of Mineralogy. Vol.3: Silica Minerals**. New York, Wiley, 1962.
- [21] COLE, H.; CHAMBERS, F.W.; DUNN, H. M. Simultaneous diffraction: indexing umweganregung peaks in simple cases. **Acta Cryst.**, v. 15, p. 138-144, 1962.
- [22] HAN, F.; CHANG, S.-L. A novel method for indexing multiple diffraction peaks. **J. Appl. Cryst.**, v. 15, p. 570-571, 1982.
- [23] BUERGER, M. J. **Crystal-structure analysis**. 2n ed. John Wiley & Sons Inc. New York – London – Sydney, 1967.
- [24] ACKERMANN, R. J.; SORREL, C. Thermal Expansion and the High-Low Transformation in Quartz. I. High-Temperature X-ray Studies. **J. Appl. Cryst.**, v. 7, p. 461-467, 1974.
- [25] WRIGHT, A. F.; LEHMANN, M. S. The structure of quartz at 25 and 590°C determined by neutron diffraction. **J. Solid State Chem.**, v. 36, p. 371-380, 1981.

- [26] CARDOSO, L. P. **Difração múltipla de raios X no estudo de impurezas em cristais**. Campinas, 1983. (Tese de Doutorado, Instituto de Física, UNICAMP).
- [27] WOODS, M. J. The Half-Life of  $^{137}\text{Cs}$  – A Critical Review. **Nuclear Instruments and Methods**, v. A 286, p. 576, 1990.
- [28] CHECHEV, V. P.; EGOROV, A. G. Search for optimum approach to evaluation of data of varying consistency: half-life evaluations for  $^3\text{H}$ ,  $^{35}\text{S}$ ,  $^{55}\text{Fe}$ ,  $^{99}\text{Mo}$  and  $^{111}\text{In}$ . **Applied Radiation and Isotopes**, v. 52, p. 601-608, 2000.
- [29] SIEGEL, S. **Nonparametric Statistics for the Behavioral Sciences**. McGraw-Hill, Inc., 1956.
- [30] KAFALA, S. I., MAC MAHON, T.D., GRAY, P.W. Testing of data evaluation methods. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research**, v. A 339, no. 1, 2, p. 151-157, 1994.
- [31] GRAY, P. W., MAC MAHON, T.D., RAJPUT, M.U. Objective data evaluation Procedures. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research**, v. A 286, p. 569-575, 1990.

## APÊNDICE A

### SAÍDA DO PROGRAMA MULTIQZB COM A MATRIZ DE REFLETIVIDADES

Neste Apêndice é apresentado um dos arquivos de saída do programa MULTIQZB. O arquivo lista todas as informações referentes ao intervalo angular considerado na simulação. Assim, são listados, de início, todos os parâmetros que foram dados como entrada para o programa, para calcular a intensidade teórica em todos os pontos do intervalo angular azimutal solicitado, de acordo com o  $\Delta\phi$  definido. Juntamente com essas informações, são listadas algumas outras que servem para controlar o funcionamento do programa como, por exemplo, o número de pontos da rede recíproca (vetores) que podem produzir reflexões secundárias, o ângulo de espalhamento da reflexão primária e o tipo de diagrama. Em seguida, começam a sair os resultados dos cálculos da intensidade. Em cada ponto  $\phi$ , são dadas todas as informações sobre os feixes secundários e a matriz de refletividades (afetadas do fator geométrico) que serviu de base para a primeira determinação dos parâmetros (vide item III.3). Em cada posição de máximo de uma reflexão secundária, identificado com a indexação do FI EXATO, a matriz era estudada a fim de esclarecer quais reflexões secundárias poderiam estar produzindo um pico relevante, no diagrama experimental. Notar que o número de feixes chega a 16, no segundo ponto de intensidade.

IND. E REFL. TEORICA DOS PICOS DE D.M. DO SIO2-BETA W&L (1981)

PROGRAMA MULTIQZB-CALCULA OS PARAMETROS TERMICOS ANISOTROPICOS

PARAMETRO DA REDE HEXAGONAL    A =    4.99770    ANGSTROMS  
 PARAMETRO DA REDE HEXAGONAL    C =    5.46010    ANGSTROMS  
 COMPRIMENTO DE ONDA            WL =    1.1370    ANGSTROM  
 VALOR INICIAL DE FI            FIO = 115.20    GRAUS  
 VALOR FINAL DE FI            FII = 115.40    GRAUS  
 ACRESCIMO EM FI                DFI =    .20    GRAUS  
 'DIMENSAO' DO PONTO            EPS =    .020    ANGSTROM -1  
 REFL. PRIMARIA    (IHO,IKO,ILO) =    0    0    1  
 INDICE DE MILLER MAXIMO        N =    12  
 'LARGURA' DO MOSAICO        ETA =    .00160    RADIANO  
 FRACAO DE MACLA                W =    .00  
 RAO DA BASE DO CILINDRO       R1 =    2.50    CM  
 ALTURA DO CILINDRO            H =    5.00    CM  
 NUMERO DE CAMADAS            NC = 200  
 COEF.LINEAR DE ABSORCAO       CMU =    .300    CM-1  
 ORDEM MAXIMA DA EXPANSAO    NOMAX = 29  
 CASO NO LABORATORIO           KASO = 0  
 TIPO DE ESPECTRO              IW = 1  
 AMPL. DE ESPALHAMENTO (SI)    BS =    .42    10E-12 CM  
 AMPL. DE ESPALHAMENTO (O)    BO =    .58    10E-12 CM

COORDENADAS ATOMICAS DO SILICIO:

AT. NO.	X	Y	Z
1	.500000	.000000	.000000
2	.500000	.500000	.333333
3	.000000	.500000	.666667

PARAMETROS TERMICOS DO SILICIO:

AT. NO.	C11	C22	C33	C12	C13	C23
---------	-----	-----	-----	-----	-----	-----

1	.02640	.02000	.01880	.01000	.00000	.00000
2	.03640	.02640	.01880	.01320	.00000	.00000
3	.04960	.03640	.01880	.01820	.00000	.00000

## COORDENADAS ATOMICAS DO OXIGENIO:

AT. NO.	X	Y	Z
1	.416840	.208010	.140810
2	-.208010	.208830	.807477
3	-.208830	-.416840	.474143
4	-.416840	-.208010	.140810
5	.208010	-.208830	.807477
6	.208830	.416840	.474143
7	.208010	.416840	.525857
8	-.416840	-.208830	.192523
9	.208830	-.208010	-.140810
10	-.208010	-.416840	.525857
11	.416840	.208830	.192523
12	-.208830	.208010	-.140810

## PARAMETROS TERMICOS DO OXIGENIO:

AT. NO.	B11	B22	B33	B12	B13	B23
1	.05660	.04280	.03970	.03260	-.00620	-.01780
2	.04280	.06680	.03970	.05300	.01780	.01160
3	.06680	.05660	.03970	.08060	-.01160	.00620
4	.05660	.04280	.03970	.03260	.00620	.01780
5	.04280	.06680	.03970	.05300	-.01780	-.01160
6	.06680	.05660	.03970	.08060	.01160	-.00620
7	.04280	.05660	.03970	.03260	.01780	.00620
8	.05660	.06680	.03970	.08060	-.00620	.01160
9	.06680	.04280	.03970	.05300	-.01160	-.01780
10	.04280	.05660	.03970	.03260	-.01780	-.00620
11	.05660	.06680	.03970	.08060	.00620	-.01160
12	.06680	.04280	.03970	.05300	.01160	.01780

CONTROLE DE IMPRESSAO IMP = 2 (REFL. SEC. + REFLETIVIDADES RR(K,J))

NO. DE VETORES-DVEC NTOT = 2675

NO. DE VETORES-TRANS NTOT = 1904

ANGULO DE ESPALHAMENTO AE = 11.953 GRAUS ( 11 G 57 M 10 S)

NO. DE VETORES-FISOLV NTOT = 1620

- VERIFICACAO DO INTERVALO DE FI -

DFX = .20 GRAUS/ DFXACR = 1.28 GRAUS

FOXR= 1.9918 RD / F1XR= 2.0329 RD // FOXG= 114.12 GRAUS / F1XG= 116.48 GRAUS

ISIGFX= 0

NO. DE VETORES-FILOOP NTOT = 18

FORMA DO CRISTAL = CILINDRICA (RHR = 2.00 ISI = 1)

DIAGRAMA TIPO: PRIMARIO UMWEG

```

-----
**** KJF = 0 CZR( 1) = .10412 CMF( 1) = CMR( 1) = 3.65 CZR( 2) = 2.00
**** KJF = 1 CZR( 2) = .52059 CMF( 3) = CMR( 2) = 3.11 CZR( 3) = 2.00
**** KJF = 4 CZR( 3) = .72883 CMF( 7) = CMR( 3) = 3.12 CZR( 4) = 2.00
**** KJF = 11 CZR( 4) = .31236 CMF(11) = CMR( 4) = 3.29 CZR( 5) = 2.00

```

```

+-----+
I FI = 115 12 ( 115.20) I
+-----+

```

FEIXE, REFLEXAO, COSSENO DIRETORES, COMPRIMENTO MEDIO (CM), TIPO R/T, FI EXATO

NO.	H	K	I	L	CX	CY	CZ	COX	COY	COZ	CMF	R/T	FI EX.
1	0	0	0	0	-.4235	.8999	.1041	-.9946	.0000	-.1041	3.65	T	
2	0	0	0	1	-.4235	.8999	-.1041	-.9946	.0000	.1041	3.65	R	
3	-7	7	0	-2	.5119	-.6833	.5206	.8362	.1722	-.5206	3.11	T	
4	-7	7	0	3	.5119	-.6833	-.5206	.8362	.1722	.5206	3.11	R	
5	-6	2	4	0	.8898	.4443	.1041	-.0231	.9943	-.1041	3.65	T	115.227
6	-6	2	4	1	.8898	.4443	-.1041	-.0231	.9943	.1041	3.65	R	115.227
7	-1	4	-3	-3	-.6846	-.0106	.7288	-.2819	-.6239	-.7288	3.12	T	115.102
8	-1	4	-3	4	-.6846	-.0106	-.7288	-.2819	-.6239	.7288	3.12	R	115.102
9	-1	5	-4	-2	-.8204	-.2366	.5206	-.1352	-.8430	-.5206	3.11	T	
10	-1	5	-4	3	-.8204	-.2366	-.5206	-.1352	-.8430	.5206	3.11	R	
11	0	4	-4	-1	-.9499	-.0095	.3124	-.3959	-.8636	-.3124	3.29	T	115.266
12	0	4	-4	2	-.9499	-.0095	-.3124	-.3959	-.8636	.3124	3.29	R	115.266

REFLETIVIDADES (FATOR GEOMETRICO)

R 1- 1=	-----	R 1- 2=	.0000E+00	R 1- 3=	.0000E+00	R 1- 4=	.0000E+00
R 1- 5=	.6282E-02	R 1- 6=	.3496E-02	R 1- 7=	.1058E-04	R 1- 8=	.2780E-02
R 1- 9=	.2420E-02	R 1-10=	.2072E-03	R 1-11=	.5201E-02	R 1-12=	.2017E-02
R 2- 1=	.0000E+00	R 2- 2=	-----	R 2- 3=	.0000E+00	R 2- 4=	.0000E+00
R 2- 5=	.2712E-02	R 2- 6=	.6282E-02	R 2- 7=	.4094E-02	R 2- 8=	.1536E-03
R 2- 9=	.6336E-03	R 2-10=	.9968E-03	R 2-11=	.4183E-02	R 2-12=	.7137E-02
R 3- 1=	.3814E-02	R 3- 2=	.1538E-03	R 3- 3=	-----	R 3- 4=	.0000E+00
R 3- 5=	.6899E-02	R 3- 6=	.1608E-02	R 3- 7=	.1872E-02	R 3- 8=	.2096E-04
R 3- 9=	.1916E-02	R 3-10=	.3505E-03	R 3-11=	.1470E-02	R 3-12=	.1098E-02
R 4- 1=	.8979E-04	R 4- 2=	.3997E-02	R 4- 3=	.0000E+00	R 4- 4=	-----
R 4- 5=	.5258E-03	R 4- 6=	.2842E-02	R 4- 7=	.1060E-03	R 4- 8=	.1804E-02
R 4- 9=	.1215E-03	R 4-10=	.1916E-02	R 4-11=	.2676E-02	R 4-12=	.1115E-02
R 5- 1=	.6581E-02	R 5- 2=	.2776E-02	R 5- 3=	.1677E-09	R 5- 4=	.1039E-09
R 5- 5=	-----	R 5- 6=	.0000E+00	R 5- 7=	.4086E-03	R 5- 8=	.1457E-03
R 5- 9=	.4067E-03	R 5-10=	.4264E-04	R 5-11=	.1228E-03	R 5-12=	.2251E-03
R 6- 1=	.3578E-02	R 6- 2=	.6581E-02	R 6- 3=	.3178E-09	R 6- 4=	.0000E+00
R 6- 5=	.0000E+00	R 6- 6=	-----	R 6- 7=	.4736E-03	R 6- 8=	.2622E-03
R 6- 9=	.3151E-04	R 6-10=	.3547E-03	R 6-11=	.2875E-03	R 6-12=	.8680E-04
R 7- 1=	.1572E-04	R 7- 2=	.5541E-02	R 7- 3=	.0000E+00	R 7- 4=	.3276E-08
R 7- 5=	.6510E-03	R 7- 6=	.7202E-03	R 7- 7=	-----	R 7- 8=	.0000E+00
R 7- 9=	.1458E+00	R 7-10=	.1550E-02	R 7-11=	.5745E-02	R 7-12=	.2277E-01
R 8- 1=	.3851E-02	R 8- 2=	.2282E-03	R 8- 3=	.6481E-09	R 8- 4=	.0000E+00

```

R 8- 5= .2215E-03 R 8- 6= .4178E-03 R 8- 7= .0000E+00 R 8- 8= -----
R 8- 9= .1831E-02 R 8-10= .1501E+00 R 8-11= .1544E-01 R 8-12= .1270E-02
R 9- 1= .6899E-02 R 9- 2= .1685E-02 R 9- 3= .0000E+00 R 9- 4= .9077E-09
R 9- 5= .1243E-02 R 9- 6= .8985E-04 R 9- 7= .2067E+00 R 9- 8= .1874E-02
R 9- 9= ----- R 9-10= .0000E+00 R 9-11= .2544E+00 R 9-12= .5115E-03
R10- 1= .5509E-03 R10- 2= .2842E-02 R10- 3= .2618E-08 R10- 4= .0000E+00
R10- 5= .1216E-03 R10- 6= .1110E-02 R10- 7= .1586E-02 R10- 8= .2178E+00
R10- 9= .0000E+00 R10-10= ----- R10-11= .3182E-04 R10-12= .2681E+00
R11- 1= .6565E-02 R11- 2= .5159E-02 R11- 3= .0000E+00 R11- 4= .6522E-09
R11- 5= .1550E-03 R11- 6= .3545E-03 R11- 7= .5234E-02 R11- 8= .1509E-01
R11- 9= .1421E+00 R11-10= .2967E-04 R11-11= ----- R11-12= .5233E-01
R12- 1= .2487E-02 R12- 2= .9221E-02 R12- 3= .2675E-09 R12- 4= .0000E+00
R12- 5= .2775E-03 R12- 6= .1096E-03 R12- 7= .2225E-01 R12- 8= .1184E-02
R12- 9= .4770E-03 R12-10= .1498E+00 R12-11= .5233E-01 R12-12= -----

```

PRIMEIRO FEIXE SECUNDARIO REFLETIDO JS = 4 - NO. DE REFLETIDOS IC = 5

\*\*\*\*\* INTENSIDADE DA LINHA DE BASE \*\*\*\*\*

TBL = .00000 - FEIXE PRIMARIO REFLETIDO (P1SR)

POTENCIA( 9 ) = .00015 SOMA = .00015  
 ABS(GAMA( 9 ) - GAMA( 8 )) = .3018E-07 < GAPROX = .7424E-07

-----  
 \*\*\*\* KJF = 4 CZR( 5 ) = .93707 CMF( 7 ) = CMR( 5 ) = 3.62 CZR( 6 ) = 2.00  
 -----

-----  
 ALTERACAO NO CONJUNTO E NUMERO DE FEIXES - INDEX = 7 /NB = 16 /MB = 12  
 -----

```

+-----+
I FI = 115 24 ( 115.40) I
+-----+
1 0 0 0 0 -.4266 .8984 .1041 -.9946 .0000 -.1041 3.65 T
2 0 0 0 1 -.4266 .8984 -.1041 -.9946 .0000 .1041 3.65 R
3 -7 7 0 -2 .5143 -.6815 .5206 .8362 .1722 -.5206 3.11 T
4 -7 7 0 3 .5143 -.6815 -.5206 .8362 .1722 .5206 3.11 R
5 -6 2 4 0 .8883 .4474 .1041 -.0231 .9943 -.1041 3.65 T
6 -6 2 4 1 .8883 .4474 -.1041 -.0231 .9943 .1041 3.65 R
7 -5 4 1 -4 .3484 -.0228 .9371 .1700 .3049 -.9371 3.62 T
8 -5 4 1 5 .3484 -.0228 -.9371 .1700 .3049 .9371 3.62 R
9 -1 4 -3 -3 -.6846 -.0129 .7288 -.2819 -.6239 -.7288 3.12 T
10 -1 4 -3 4 -.6846 -.0129 -.7288 -.2819 -.6239 .7288 3.12 R
11 -1 5 -4 -2 -.8195 -.2395 .5206 -.1352 -.8430 -.5206 3.11 T 115.343
12 -1 5 -4 3 -.8195 -.2395 -.5206 -.1352 -.8430 .5206 3.11 R 115.343
13 0 3 -3 -2 -.8253 .2186 .5206 -.5515 -.6518 -.5206 3.11 T
14 0 3 -3 3 -.8253 .2186 -.5206 -.5515 -.6518 .5206 3.11 R
15 0 4 -4 -1 -.9499 -.0128 .3124 -.3959 -.8636 -.3124 3.29 T
16 0 4 -4 2 -.9499 -.0128 -.3124 -.3959 -.8636 .3124 3.29 R

```

```

R 1- 1= ----- R 1- 2= .0000E+00 R 1- 3= .0000E+00 R 1- 4= .0000E+00
R 1- 5= .1122E-02 R 1- 6= .6388E-03 R 1- 7= .0000E+00 R 1- 8= .0000E+00
R 1- 9= .3970E-06 R 1-10= .1956E-03 R 1-11= .5999E-02 R 1-12= .4791E-03
R 1-13= .2145E-04 R 1-14= .1779E-04 R 1-15= .2357E-02 R 1-16= .1003E-02

```



R 2- 1=	.0000E+00	R 2- 2=	-----	R 2- 3=	.0000E+00	R 2- 4=	.0000E+00
R 2- 5=	.4957E-03	R 2- 6=	.1122E-02	R 2- 7=	.0000E+00	R 2- 8=	.0000E+00
R 2- 9=	.2880E-03	R 2-10=	.5762E-05	R 2-11=	.1465E-02	R 2-12=	.2471E-02
R 2-13=	.2112E-04	R 2-14=	.2840E-04	R 2-15=	.2081E-02	R 2-16=	.3310E-02
R 3- 1=	.3814E-02	R 3- 2=	.1538E-03	R 3- 3=	-----	R 3- 4=	.0000E+00
R 3- 5=	.1416E-02	R 3- 6=	.4167E-03	R 3- 7=	.0000E+00	R 3- 8=	.1285E-02
R 3- 9=	.1907E-04	R 3-10=	.1657E-05	R 3-11=	.5463E-02	R 3-12=	.6885E-02
R 3-13=	.5927E-07	R 3-14=	.1071E-05	R 3-15=	.6818E-03	R 3-16=	.5992E-02
R 4- 1=	.8979E-04	R 4- 2=	.3997E-02	R 4- 3=	.0000E+00	R 4- 4=	-----
R 4- 5=	.1363E-03	R 4- 6=	.5972E-03	R 4- 7=	.1754E-05	R 4- 8=	.0000E+00
R 4- 9=	.8375E-05	R 4-10=	.1837E-04	R 4-11=	.2387E-03	R 4-12=	.5463E-02
R 4-13=	.1656E-05	R 4-14=	.5927E-07	R 4-15=	.1461E-02	R 4-16=	.5172E-02
R 5- 1=	.6581E-02	R 5- 2=	.2776E-02	R 5- 3=	.0000E+00	R 5- 4=	.0000E+00
R 5- 5=	-----	R 5- 6=	.0000E+00	R 5- 7=	.7492E-09	R 5- 8=	.2249E-07
R 5- 9=	.6631E-05	R 5-10=	.3431E-05	R 5-11=	.1081E-02	R 5-12=	.1057E-02
R 5-13=	.9008E-07	R 5-14=	.1303E-08	R 5-15=	.5435E-04	R 5-16=	.1044E-02
R 6- 1=	.3578E-02	R 6- 2=	.6581E-02	R 6- 3=	.0000E+00	R 6- 4=	.0000E+00
R 6- 5=	.0000E+00	R 6- 6=	-----	R 6- 7=	.2739E-07	R 6- 8=	.2764E-09
R 6- 9=	.1115E-04	R 6-10=	.4255E-05	R 6-11=	.7813E-04	R 6-12=	.9430E-03
R 6-13=	.5684E-07	R 6-14=	.7877E-07	R 6-15=	.1333E-03	R 6-16=	.3842E-04
R 7- 1=	.2692E-02	R 7- 2=	.2052E-02	R 7- 3=	.0000E+00	R 7- 4=	.3872E-05
R 7- 5=	.4785E-02	R 7- 6=	.3500E-02	R 7- 7=	-----	R 7- 8=	.2707E-02
R 7- 9=	.4272E-04	R 7-10=	.2311E-05	R 7-11=	.5872E-02	R 7-12=	.7484E-03
R 7-13=	.1412E-05	R 7-14=	.2867E-04	R 7-15=	.7076E-02	R 7-16=	.4360E-04
R 8- 1=	.2389E-02	R 8- 2=	.4342E-02	R 8- 3=	.2836E-05	R 8- 4=	.0000E+00
R 8- 5=	.2873E-02	R 8- 6=	.1765E-02	R 8- 7=	.2707E-02	R 8- 8=	-----
R 8- 9=	.2892E-04	R 8-10=	.1814E-04	R 8-11=	.2235E-02	R 8-12=	.7660E-02
R 8-13=	.3883E-04	R 8-14=	.2891E-05	R 8-15=	.9190E-06	R 8-16=	.6699E-02
R 9- 1=	.1572E-04	R 9- 2=	.5541E-02	R 9- 3=	.0000E+00	R 9- 4=	.0000E+00
R 9- 5=	.1400E-03	R 9- 6=	.1866E-03	R 9- 7=	.0000E+00	R 9- 8=	.1458E-08
R 9- 9=	-----	R 9-10=	.0000E+00	R 9-11=	.2733E+00	R 9-12=	.1624E-02
R 9-13=	.1021E-02	R 9-14=	.1129E-02	R 9-15=	.4447E-02	R 9-16=	.2174E-01
R10- 1=	.3851E-02	R10- 2=	.2282E-03	R10- 3=	.0000E+00	R10- 4=	.0000E+00
R10- 5=	.5740E-04	R10- 6=	.8986E-04	R10- 7=	.1165E-09	R10- 8=	.0000E+00
R10- 9=	.0000E+00	R10-10=	-----	R10-11=	.1919E-02	R10-12=	.2814E+00
R10-13=	.1331E-02	R10-14=	.1076E-02	R10-15=	.1474E-01	R10-16=	.1030E-02
R11- 1=	.6899E-02	R11- 2=	.1685E-02	R11- 3=	.0000E+00	R11- 4=	.0000E+00
R11- 5=	.2380E-03	R11- 6=	.1888E-04	R11- 7=	.0000E+00	R11- 8=	.2197E-09
R11- 9=	.1207E-01	R11-10=	.1520E-02	R11-11=	-----	R11-12=	.0000E+00
R11-13=	.3689E-05	R11-14=	.2243E-04	R11-15=	.1524E+00	R11-16=	.4770E-03
R12- 1=	.5509E-03	R12- 2=	.2842E-02	R12- 3=	.0000E+00	R12- 4=	.0000E+00
R12- 5=	.2555E-04	R12- 6=	.2125E-03	R12- 7=	.0000E+00	R12- 8=	.0000E+00
R12- 9=	.1286E-02	R12-10=	.1214E-01	R12-11=	.0000E+00	R12-12=	-----
R12-13=	.5672E-04	R12-14=	.3689E-05	R12-15=	.2967E-04	R12-16=	.1683E+00
R13- 1=	.2857E-01	R13- 2=	.6051E-02	R13- 3=	.0000E+00	R13- 4=	.0000E+00
R13- 5=	.1043E-03	R13- 6=	.4230E-04	R13- 7=	.0000E+00	R13- 8=	.1477E-09
R13- 9=	.1177E-01	R13-10=	.1567E-02	R13-11=	.3092E-01	R13-12=	.2517E-03
R13-13=	-----	R13-14=	.0000E+00	R13-15=	.1600E+00	R13-16=	.4832E-03
R14- 1=	.5096E-02	R14- 2=	.3783E-01	R14- 3=	.0000E+00	R14- 4=	.0000E+00
R14- 5=	.9696E-06	R14- 6=	.9339E-04	R14- 7=	.1116E-09	R14- 8=	.0000E+00
R14- 9=	.1329E-02	R14-10=	.1240E-01	R14-11=	.9956E-04	R14-12=	.3092E-01
R14-13=	.0000E+00	R14-14=	-----	R14-15=	.3475E-04	R14-16=	.1647E+00
R15- 1=	.6565E-02	R15- 2=	.5159E-02	R15- 3=	.0000E+00	R15- 4=	.0000E+00
R15- 5=	.2767E-04	R15- 6=	.6631E-04	R15- 7=	.0000E+00	R15- 8=	.0000E+00
R15- 9=	.1356E-02	R15-10=	.1141E-01	R15-11=	.2665E+00	R15-12=	.3257E-04
R15-13=	.1023E-02	R15-14=	.1649E-04	R15-15=	-----	R15-16=	.5233E-01
R16- 1=	.2487E-02	R16- 2=	.9221E-02	R16- 3=	.0000E+00	R16- 4=	.0000E+00
R16- 5=	.5191E-04	R16- 6=	.1956E-04	R16- 7=	.0000E+00	R16- 8=	.0000E+00
R16- 9=	.1682E-01	R16-10=	.3141E-03	R16-11=	.5235E-03	R16-12=	.2809E+00
R16-13=	.2294E-03	R16-14=	.1078E-02	R16-15=	.5233E-01	R16-16=	-----

PRIMEIRO FEIXE SECUNDARIO REFLETIDO JS = 4 - NO. DE REFLETIDOS IC = 7

POTENCIA(10) = .00007    SOMA = .00022  
ABS(GAMA(10) - GAMA( 9)) = .1147E-07 < GAPROX = .3346E-07

---

MTOT = 2

## APÊNDICE B

### FÓRMULAS DA PLANILHA PARQZB

Neste Apêndice são apresentadas as fórmulas da planilha PARQZB. Esta planilha foi desenvolvida por Eduardo Cícero Nogueira, do Laboratório de Física da Universidade de Mogi das Cruzes. Ela foi utilizada para a determinação dos valores de  $\chi^2$ , do valor médio do parâmetro em cada ciclo de cálculo e da incerteza associada ao valor médio, em função da classificação do tipo de conjunto de dados utilizados, em cada ciclo. O valor da incerteza associada ao valor médio do parâmetro, em cada ciclo de cálculo, foi determinado de acordo com os critérios propostos por Chechev & Egorov, que foram apresentados na TAB. 4.

## APÊNDICE C

### 12° CICLO DE CÁLCULO DOS PARÂMETROS $a$ e $c$ PARA O MÉTODO ABSOLUTO, COM AS INCERTEZAS ASSOCIADAS AOS VALORES MÉDIOS CALCULADAS UTILIZANDO O 2° MODO

Neste Apêndice, são apresentados os cálculos para os parâmetros  $a$  e  $c$  do quartzo  $\beta$  para o método absoluto, utilizando o 2° modo de determinação da incerteza associada ao valor médio. Os cálculos foram feitos para o 12° ciclo.

A primeira planilha mostra o cálculo do parâmetro  $a$ . O valor médio do parâmetro  $a$ , foi calculado pela média ponderada do conjunto de dados obtidos, a partir dos 29 picos selecionados  $bda$ , e a incerteza associada à média ponderada foi calculada levando-se em conta a consistência do conjunto de dados. A incerteza associada ao valor calculado do parâmetro  $a$ , para um dado pico selecionado do conjunto  $bda$ , foi determinada confrontando-se as posições angulares azimutais  $\phi_{aj}$ ,  $\phi_{aj} + \sigma_\phi$  e  $\phi_{aj} - \sigma_\phi$  com as curvas de indexação do parâmetro  $a$ , para os três valores fixos  $c = 5,46184 \text{ \AA}$ ,  $c + \sigma_c = 5,46219 \text{ \AA}$  e  $c - \sigma_c = 5,46149 \text{ \AA}$ , como definido no item III.5.2. O valor obtido para o parâmetro  $a$ , neste caso, com o arredondamento em termos da incerteza associada a ele foi:  $a \pm \sigma_a = 4,9957 \pm 0,0014 \text{ \AA}$ , como mostra a planilha.

A segunda planilha mostra o cálculo do parâmetro  $c$ . Também neste caso, o valor médio do parâmetro  $c$  foi calculado pela média ponderada do conjunto de 12 picos  $bdc$ , e a incerteza associada à média foi calculada pelos critérios propostos por Chechev & Egorov. Os procedimentos utilizados para as determinações dos valores do parâmetro  $c$ , para cada pico do conjunto  $bdc$ , com as incertezas associadas a eles, foram os mesmos adotados no caso anterior. Os valores  $a = 4,9957 \text{ \AA}$ ,  $a + \sigma_a = 4,9971 \text{ \AA}$  e  $a - \sigma_a = 4,9943 \text{ \AA}$  foram assumidos como fixos, para a obtenção das curvas de indexação do parâmetro  $c$ . O valor obtido para o parâmetro  $c$ , neste caso, com o arredondamento em termos da incerteza associada a ele foi:  $c \pm \sigma_c = 5,46184 \pm 0,00035 \text{ \AA}$ , como mostra a planilha.

## Fórmulas da planilha PARQZB

Ai	Bi	Ci	Di	Ei	Fi	Gi	Hi	Ii	Ji	Ki	Li
1		$= (BLi + CLi)$		$ai(Fi + \text{delta}Fi)$							
	BLi	CLi	Reflexão hki	ai(Fi)	#VALORI	#VALORI	#VALORI	#VALORI	#VALORI	#VALORI	#VALORI
		$= (BLi - CLi)$		ai(Fi - \text{delta}Fi)							

Ai = número de ordem

Bi =  $\phi_{aj}$

Ci =  $\pm \sigma_{\phi}$

Di = Reflexão hki

Ei = ai

Fi =  $[ =SE(OU(\$ai(Fi + \text{delta}Fi) = 0, \$ai(Fi - \text{delta}Fi) = 0), ABS(ABS(\$ai(Fi) - \$ai(Fi + \text{delta}Fi)) + ABS(\$ai(Fi) - \$ai(Fi - \text{delta}Fi))) / 2) ]$

Gi =  $[ =Fi * Fi ]$

Hi =  $[ =SE(ai(Fi) > 0, (1/Gi); 0) ]$

Ii =  $[ =SE(ai(Fi) < 0, (0), ai(Fi)/Gi) ]$

Ji =  $[ =SE(ai(Fi) < 0, (0), ai(Fi) - \$J\$4) ]$

Ki =  $[ =Ji * Ji ]$

Li =  $[ =SE(Ki <= 0, (0), Ki/Gi) ]$

12º Ciclo de cálculo do parâmetro  $a$  do quartzo beta para o método absoluto, utilizando o 2º modo.

$$c \pm \sigma_c = 5,46184 \pm 0,00035 \text{ \AA} \quad a \pm \sigma_a = 4,995706 \pm 0,001398 \text{ \AA}$$

$\phi_{aj}$	$\pm \sigma_\phi$	reflexão sec. predominante	$a_i$	$\pm \sigma_i$	$\sigma_i^2$	$1/\sigma_i^2$	$a_i/\sigma_i^2$	$a_i - \bar{a}$	$(a_i - \bar{a})^2$	$(a_i - \bar{a})^3/\sigma_i^2$
	44.5985		4.987965							
1	44.5789	-34-10/-34-11	4.991119	0.003154	9.948E-06	100526	501735	-0.004587	2.104E-05	2.115
	44.5593		4.994273							
	46.7361		4.962618							
2	46.7211	2-1-10/2-1-11	4.977074	0.005550	3.080E-05	32471	161609	-0.018632	3.471E-04	11.272
	46.7061		4.971519							
	47.5912		4.955664							
3	47.5731	4-1-30/4-1-31	4.982752	0.002911	8.477E-06	117969	587808	-0.012954	1.678E-04	19.796
	47.5550		4.979841							
	53.3976		4.986316							
4	53.3918	-3300/-3301	4.987483	0.001166	1.361E-06	734904	3665320	-0.008223	6.762E-05	49.692
	53.3860		4.988649							
	56.8359		4.998413							
5	56.8306	-330-1/-3302	4.999631	0.001328	1.764E-06	567027	2834926	0.003925	1.541E-05	8.736
	56.8253		5.001069							
	61.9025		4.995804							
6	61.8952	-4400/-4401	4.996830	0.001958	3.834E-06	260840	1303374	0.001124	1.264E-06	0.330
	61.8879		4.999720							
	63.2218		5.011582							
7	63.2187	30-3-1/30-32	5.011068	0.000605	3.660E-07	2732054	13690507	0.015362	2.360E-04	644.747
	63.2156		5.010372							
	66.6592		4.997740							
8	66.6543	30-30/30-31	4.996755	0.000985	9.702E-07	1030689	5150099	0.001049	1.101E-06	1.134
	66.6494		4.995770							
	72.4502		4.979015							
9	72.4308	-4310/-4311	4.982124	0.003115	9.706E-06	103025	513286	-0.013582	1.845E-04	19.005
	72.4114		4.985246							
	73.2905		4.972778							

10	73.2757	0.0148	-2110/-2111	4.978259	0.005473	2.996E-05	33379	166168	-0.017447	3.044E-04	10.160
		73.2609		4.983725							
		80.8304		4.992965							
11	80.8279	0.0025	-5411/-5412	4.993257	0.000307	9.394E-08	10644838	53152410	-0.002449	5.997E-06	63.839
		80.8254		4.993578							
		82.4587		5.029136							
12	82.4106	0.0481	10-10/10-11	4.997160	0.031399	9.859E-04*	1014	5069	0.001454	2.114E-06	0.002
		82.3625		4.966338							
		84.7808		5.000778							
13	84.7730	0.0078	21-3-1/21-32	4.998724	0.002065	4.262E-06	234623	1172815	0.003018	9.109E-06	2.137
		84.7652		4.996649							
		87.2366		4.995895							
14	87.2301	0.0065	-4220/-4221	4.997002	0.001100	1.209E-06	827198	4133511	0.001296	1.680E-06	1.390
		87.2236		4.998094							
		88.6423		4.994743							
15	88.6205	0.0218	21-30/21-31	4.989665	0.005078	2.578E-05	38788	193540	-0.006041	3.649E-05	1.415
		88.5987		4.984588							
		91.3742		4.990900							
16	91.3652	0.0090	-3120/-3121	4.992997	0.002096	4.391E-06	227732	1137067	-0.002709	7.338E-06	1.671
		91.3562		4.995091							
		92.7857		4.999592							
17	92.7785	0.0072	22-40/22-41	4.998320	0.001257	1.581E-06	632389	3160880	0.002614	6.833E-06	4.321
		92.7713		4.997077							
		95.2825		4.983180							
18	95.2763	0.0062	-312-1/-3122	4.985172	0.001853	3.434E-06	291239	1451875	-0.010534	1.110E-04	32.317
		95.2701		4.986886							
		97.6234		4.975377							
19	97.5942	0.0292	-1010/-1011	4.994532	0.018978	3.601E-04	2777	13868	-0.001174	1.378E-06	0.004
		97.5650		5.013332							
		100.3869		4.981297							
20	100.3751	0.0118	05-5-2/05-53	4.980211	0.001034	1.069E-06	935317	4658077	-0.015495	2.401E-04	224.563
		100.3633		4.979229							
		104.6009		4.987579							
21	104.5831	0.0178	-4130/-4131	4.990444	0.002864	8.205E-06	121872	608193	-0.005262	2.769E-05	3.374

22	106.7142	0.0151	11-20/11-21	4.974519	0.005575	3.109E-05	32169	160023	-0.021187	4.489E-04	14.440
	104.5653	4.993308									
	106.7293	4.980113									
	106.6991	4.968962									
	107.6014	4.994022									
23	107.5826	0.0188	-413-1/-4132	4.997422	0.003351	1.123E-05	89027	444905	0.001716	2.945E-06	0.262
	107.5638	5.000725									
	113.3761	4.990641									
24	113.3711	0.0050	-3030/-3031	4.991646	0.001006	1.012E-06	988107	4932281	-0.004060	1.648E-05	16.287
	113.3661	4.992653									
	116.8040	5.005682									
25	116.7998	0.0042	-303-1/-3032	5.006792	0.001068	1.142E-06	875893	4385413	0.011086	1.229E-04	107.648
	116.7956	5.007819									
	118.1232	4.999310									
26	118.1139	0.0093	04-40/04-41	4.997973	0.001321	1.744E-06	573486	2866270	0.002267	5.140E-06	2.948
	118.1046	4.996669									
	121.9046	4.995509									
27	121.8972	0.0074	-4040/-4041	4.996548	0.001040	1.081E-06	925446	4624035	0.000842	7.091E-07	0.656
	121.8898	4.997588									
	123.1690	4.999540									
28	123.1635	0.0055	03-3-1/03-32	4.998274	0.001147	1.317E-06	759442	3795899	0.002568	6.595E-06	5.009
	123.1580	4.997245									
	126.6396	4.993799									
29	126.6341	0.0055	03-30/03-31	4.992693	0.001107	1.224E-06	816765	4077857	-0.003013	9.078E-06	7.414
	126.6286	4.991586									
							$\sum 1/\sigma_i^2$	$\sum a_i/\sigma_i^2$	$\chi^2 = \sum (a_i - \bar{a})^2 / \sigma_i^2$		
							24731004	123548823		1256.684	



12º Ciclo de cálculo do parâmetro  $c$  do quartzo beta para o método absoluto, utilizando o 2º modo.

$$a \pm \sigma_a = 4,9957 \pm 0,0014 \text{ \AA} \quad c \pm \sigma_c = 5,461837 \pm 0,000350 \text{ \AA}$$

$\phi_{aj}$	$\pm \sigma_\phi$	reflexão sec. predominante	$C_i$	$\pm \sigma_i$	$\sigma_i^2$	$1/\sigma_i^2$	$q_i/\sigma_i^2$	$q_i - \bar{c}$	$(q_i - \bar{c})^2$	$(q_i - \bar{c})^2 / \sigma_i^2$
	55.7994		5.461844							
1	55.7931	30-3-2/30-33	5.461504	0.000424	1.798E-07	5562478	30379494	-0.000333	1.108E-07	0.616
	55.7868		5.460996							
	59.1603		5.465017							
2	59.1345	20-2-2/20-23	5.460830	0.004166	1.736E-05	57618	314644	-0.001007	1.014E-06	0.058
	59.1087		5.456685							
	60.9000		5.455213							
3	60.8759	-220-2/-2203	5.459154	0.004002	1.601E-05	62453	340941	-0.002683	7.198E-06	0.450
	60.8518		5.463216							
	64.2113		5.459342							
4	64.2041	-330-2/-3303	5.462148	0.002748	7.554E-06	132376	723056	0.000311	9.683E-08	0.013
	64.1969		5.464639							
	81.6355		5.458733							
5	81.6280	-321-2/-3213	5.460944	0.002211	4.889E-06	204561	1117095	-0.000893	7.971E-07	0.163
	81.6205		5.463155							
	98.5913		5.463343							
6	98.4135	12-3-2/12-33	5.461175	0.002168	4.700E-06	212756	1161897	-0.000662	4.380E-07	0.093
	98.2357		5.459007							
	101.0922		5.475334							
7	101.0602	11-2-2/11-22	5.461542	0.013758	1.893E-04	5283	28854	-0.000295	8.692E-08	0.000
	101.0282		5.447818							
	103.4144		5.460438							
8	103.4024	-312-2/-3123	5.463597	0.003176	1.008E-05	99169	541819	0.001760	3.098E-06	0.307
	103.3904		5.466789							
	115.8091		5.464130							
9	115.8012	03-3-2/03-33	5.463369	0.000801	6.416E-07	1558601	8515213	0.001532	2.348E-06	3.659
	115.7933		5.462528							
	119.1622		5.465326							
10	119.1351	02-2-2/02-23	5.460928	0.004377	1.915E-05	52209	285110	-0.000909	8.260E-07	0.043
	119.1080		5.456573							

11	120.8752	120.9005	0.0253	-202-2/-2023	5.455132	0.004196	1.761E-05	56784	309999	-0.002570	6.604E-06	0.375
			120.8499		5.459267							
			124.2122		5.463525							
12	124.2057	124.1992	0.0065	-303-2/-3033	5.459137	0.002579	6.651E-06	150348	821167	-0.000057	3.229E-09	0.000
					5.464295							
								$\Sigma 1/\sigma_i^2$	$\Sigma c_i/\sigma_i$		$\chi^2 = \Sigma (c_i - \bar{c})^2 / \sigma_i^2$	
								8154636	44539290			5.778



M22594



***Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares***  
**Diretoria de Ensino & Informação Científica e Tecnológica**  
**Av. Prof. Lineu Prestes, 2242 Cidade Universitária CEP: 05508-000**  
**Fone/Fax(0XX11) 3816 - 9148**  
**SÃO PAULO - São Paulo - Brasil**  
**[http: //www.ipen.br](http://www.ipen.br)**

O Ipen é uma autarquia vinculada à Secretaria de Ciência, Tecnologia e Desenvolvimento Econômico do Estado de São Paulo, gerida técnica, administrativa e financeiramente pela Comissão Nacional de Energia Nuclear, órgão do Ministério da Ciência e Tecnologia, e associada à Universidade de São Paulo.