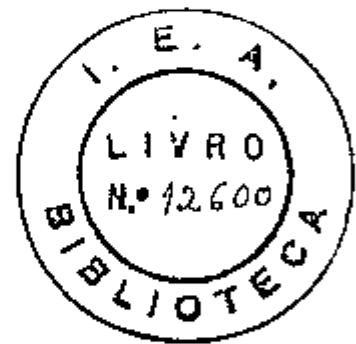


KENGO IMAKUMA

DIFRAÇÃO MÚLTIPLA DE RAIOS-X EM MONOCRISTAIS  
DE LiF IRRADIADOS



Tese de doutoramento  
apresentada ao Insti-  
tuto de Física da Uni-  
versidade de S. Paulo

São Paulo  
DEZEMBRO DE 1972

TRABALHO REALIZADO NO LABORATÓRIO DE CRISTALOGRAFIA DA DIVI-  
SÃO DE FÍSICA NUCLEAR (D.F.N.) DO INSTITUTO DE ENERGIA ATÔMI  
CA (I.E.A.), COM APOIO DA COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLE  
AR (C.N.E.N.).

ORIENTADOR: PROF.DR. STEPHENSON CATICHA-ELLIS.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Professor Dr. Stephenson Caticha-Ellis pela segura orientação dada a este trabalho e pela decisiva influência na minha formação científica.

Apresento meu agradecimento ao Professor Rômulo Ribeiro Pieroni, Superintendente do I.E.A. pelo impulso dado ao Laboratório de Cristalografia onde foi realizado este trabalho.

Ao Professor Dr. José Goldemberg, expresso meu reconhecimento pelo grande apoio e facilidades dados para a realização deste trabalho.

Desejo agradecer ao Professor Dr. Carlos José de Azevedo Quadros que muito contribuiu para a minha formação profissional.

Pela contribuição direta e decisiva para a realização deste trabalho, apresento meus agradecimentos:

à Profa. Cecília Alvarenga Freire Pimentel pela valiosa colaboração dada a este trabalho;

ao Bolsista Brasília Camargo de Brito Filho por ter acompanhado do início ao fim, o desenvolvimento dado a este trabalho;

aos bolsistas Pedro Américo Frugoli, Arduíno Lauricella e Suzana Maria Federgrün, pela ampla colaboração na tomada e análise de dados;

ao Professor Dr. Shiguo Watanabe, chefe do Departamento de Física do Estado Sólido e ao Prof. Dr. Michael R. Mayhugh por terem nos fornecido os cristais de LiF e ter nos auxiliado na clivagem dos mesmos;

à Srta. Elisa Sano do C.P.D. do I.E.A. pela elaboração de vários programas de computador e na ajuda do processamento;

ao Pessoal do Departamento de Operação e Manutenção de Reatores, do I.E.A. pelos serviços prestados nas irradiações de amostras;

ao Pessoal da Divisão de Projetos e Oficinas do I.E.A. pela colaboração nos trabalhos durante o desenvolvimento da tese;

ao Sr. Alvaro Seixas do Serviço Fotográfico do I.E.A. pelos trabalhos prestados.

À minha mãe

# I N D I C E

	Pág.
<u>INTRODUÇÃO</u> .....	1
<u>CAPÍTULO 1 - DIFRAÇÃO MÚLTIPLA</u> .....	6
1.1.- CRISTAL MOSAICO.....	11
1.2.- CÁLCULO DE INTENSIDADES.....	12
1.2.1. - EQUAÇÕES BÁSICAS.....	12
1.2.2.- SOLUÇÃO POR EXPANSÃO DE TAYLOR.....	17
1.2.3. - SOLUÇÃO EXATA.....	19
1.3.- PARÂMETROS FÍSICOS QUE TOMAM PARTE NA DIFRAÇÃO.....	20
1.3.1. - COEFICIENTE LINEAR DE REFLEXÃO (CASO 1).....	23
1.3.2. - COEFICIENTE LINEAR DE REFLEXÃO (CASO 2).....	26
1.3.3. - FATOR GEOMÉTRICO.....	30
1.3.4. - FATOR DE POLARIZAÇÃO.....	33
1.3.5. - Angulo $\rho$ .....	35
1.4. - INTENSIDADES PARA O SISTEMA CÚBICO.....	39
1.5. - GRANDEZAS MENSURÁVEIS.....	53
1.6. - POSIÇÕES ANGULARES DOS PICOS DE DIFRAÇÃO MÚLTIPLA.....	57
<u>CAPÍTULO 2 - PARTE EXPERIMENTAL</u> .....	64
2.1. - GENERALIDADES.....	64
2.2. - MONOCROMATIZAÇÃO DO FEIXE.....	70
2.2.1. - CONSTRUÇÃO DO MONOCROMADOR.....	70
2.2.2. - INFLUÊNCIA DO HARMÔNICO DE TERCEIRA ORDEM.....	78
2.2.3. - PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS.....	82
2.3. - IRRADIAÇÕES DAS AMOSTRAS E MEDIDA DA TEMPERATURA.....	83
2.4. - EXPERIÊNCIAS COM DIFRAÇÃO MÚLTIPLA.....	88
<u>CAPÍTULO 3 - RESULTADOS - ANÁLISE E DISCUSSÕES</u> .....	98
3.1. - PICOS DE DIFRAÇÃO MÚLTIPLA.....	99
3.2. - LARGURA DOS MOSAICOS.....	100
3.2.1. - MÉTODO DE DETERMINAÇÃO DA LARGURA DOS MOSAICOS.....	100
3.2.2. - DETERMINAÇÃO DO PARÂMETRO $\rho$ .....	102

	Pág.
3.3. - PERFIS DE DIFRAÇÃO MÚLTIPLA.....	116
3.4. - DISTRIBUIÇÃO DOS MOSAICOS.....	119
3.4.1. - POSSIBILIDADE DE UMA DISTRIBUIÇÃO MOSAICO ANISÓTROPA.....	119
3.4.2. - CÁLCULO DA DISTRIBUIÇÃO DOS MOSAICOS.....	122
3.4.3. - CÁLCULO DOS $\eta$ COM CORREÇÃO	
3.4.3. - CORREÇÃO DOS $\eta$ DEVIDO AO FATOR DE TEMPERATURA.....	127-a
3.4.4. - CONCLUSÃO.....	128
3.5. - DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS DA REDE.....	129
3.5.1. - MÉTODO ANALÍTICO.....	132
3.5.2. - MÉTODO NUMÉRICO.....	134
3.5.3. - RESULTADOS OBTIDOS.....	135
3.6. - INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA DE IRRADIAÇÃO.....	139
<u>CAPÍTULO 4 - CONCLUSÕES GERAIS.....</u>	<u>141</u>
<u>APÊNDICE I - PROGRAMAS UTILIZADOS.....</u>	<u>I</u>
<u>APÊNDICE II - INDEXAÇÃO DAS REFLEXÕES DUPLAS EM CRISTAIS CÚBICOS.....</u>	<u>XIV</u>
<u>BIBLIOGRAFIA.....</u>	<u>XIX</u>

## 1 - INTRODUÇÃO

Nesta tese analisamos o uso de uma nova técnica de raios-X para o estudo de defeitos cristalinos. O estudo de defeito em si é de grande importância atualmente tanto pelas suas implicações teóricas quanto pela sua aplicação a problemas tecnológicos tais como danos por irradiação em materiais estruturais de reatores, assim como na indústria eletrônica de estado sólido. Com efeito, muitas propriedades físicas dos sólidos dependem dos tipos de defeitos da estrutura bem como da concentração dos mesmos.

O Laboratório de Cristalografia do Instituto de Energia Atômica traçou um plano de pesquisas com o objetivo de estudar defeitos cristalinos usando diversas técnicas de raios-X que seriam, por sua vez, apoiadas em dados obtidos pelo uso de outros métodos de pesquisa, tais como, a microscopia eletrônica, ressonância magnética nuclear, medidas de resistividade, etc.

As diversas técnicas de difração de raios-X forneceriam resultados que deveriam ser correlacionados de várias formas:

- a - correlação entre diferentes técnicas de raios-X;
- b - correlação com resultados dados por técnicas de outro tipo;
- c - correlação dos efeitos achados nas diferentes técnicas de raios-X com os tipos e di

ferentes concentrações de defeitos;

d - correlação destes efeitos com propriedades físicas macroscópicas dos materiais.

Este plano que, obviamente, dará material de trabalho para toda a equipe durante muitos anos foi, na prática, subdividido em projetos de pesquisa que cobrem aspectos parciais do mesmo.

Com respeito a métodos de estudo por raios-X, existem técnicas clássicas bem estabelecidas do ponto de vista experimental tais como:

1 - estudo de perfis de linha de difração;

2 - estudo da difração difusa;

3 - estudo em policristais.

Essas técnicas fornecem resultados que nem sempre são de fácil interpretação salvo no caso de alguns defeitos típicos de rede cristalina. A.J.C. Wilson mostrou no ano 1949 que tanto o perfil das linhas de difração quanto a difração difusa são modificados pelo defeito conhecido como falha de empilhamento. Posteriormente, os efeitos de outros tipos de defeitos sobre as intensidades de raios-X foram analisados por diversos autores, em particular, por Guinier, Warren e Wilson. Estes estudos teóricos geralmente partem de um modelo de defeito, que pode ser representado matematicamente em forma simples, e chegam a calcular as modificações de intensidades devidas a eles. O estudo inverso, ou seja, partindo das modificações achadas experimentalmente nas intensidades, deduzir os tipos de de



feitos e a sua distribuição, seria muito mais importante mas também muito mais complicado e até hoje não tem recebido uma solução geral satisfatória.

Uma técnica mais moderna, a topografia de raios-X, originada nos trabalhos de Berg e Barrett e posteriormente de Lang e outros, ajudada pelo grande desenvolvimento da teoria dinâmica, permitiu a visualização direta dos defeitos com vantagem sobre a microscopia eletrônica já que não necessita a preparação de um filme fino cristalino. Contudo, a topografia de raios-X, que permite o estudo em detalhe de defeitos extendidos, é praticamente insensível aos defeitos <sup>puntiformes</sup> pontuais.

Um quinto método, a medida precisa de parâmetros da rede por difração de raios-X, fornece informações úteis mas não chega a caracterizar totalmente os tipos de defeitos envolvidos.

Um sexto método, o estudo do diagrama de Kossel, dá excelente informação sobre as distorções da rede permitindo, assim, o estudo dos domínios cristalinos perfeitos, tensões residuais, etc.

Um sétimo método, difração múltipla de raios-X, tem sido introduzido a pouco tempo como ferramenta para o estudo de defeitos (S. Caticha-Ellis, 1969). Neste trabalho foi mostrado teoricamente, e verificado experimentalmente, o efeito sobre as intensidades múltiplamente espalhadas da distribuição mosaico do cristal. Como esta distribuição constitui um modelo de defeito, pensou-se na possibilidade de introduzir outros modelos matemáticos de defeitos na resolução das equações diferenciais que regem os intercâmbios de energia entre as on

das acopladas (que) representam os feixes que interagem simultaneamente dentro do cristal. O problema apresenta dificuldades matemáticas bastante grandes e necessita ainda ser estudado teoricamente. Entretanto, resolveu-se realizar estudos com introdução em forma sistemática e controlada, de defeitos nas redes cristalinas. Um método imediato para conseguir esse fim é o uso do chamado efeito Wigner ou danos por irradiação. Dispondo de facilidades para irradiação com neutrons no reator do Instituto de Energia Atômica podia-se realizar a introdução de defeitos na forma controlada desejada e, simultaneamente, atacar um problema de interesse do ponto de vista de energia atômica.

Nesta tese é descrita a aplicação da técnica de difração múltipla de raios-X no estudo de defeitos cristalinos causados por irradiação. Estes estudos são feitos sobre monocristais de LiF, material que foi selecionado por tratar-se de um método novo a ser desenvolvido e portanto necessitar-se usar uma amostra que possa ser obtida com grau extremo de pureza, cuja estrutura seja simples e perfeitamente bem conhecida e que ofereça uma boa estabilidade mecânica e química. O LiF tem todas essas propriedades e além do mais pode ser clivado facilmente na direção 100 e podendo adquirido comercialmente com grau de pureza requerida.

A realização das experiências exigiu um estudo preliminar sobre irradiação de cristais no caroço do reator, com medidas de fluxo e temperatura, que foram empreendidos e totalmente realizados. Ainda foi necessário superar um outro problema. O estudo dos perfis de linha de Bragg e o estudo da difração múltipla exige um feixe de raios-X monocromático e bem colimado. Estas exigências não são em geral, bem atendidas por aparelhos comerciais de raios-X, o mesmo ocorrendo com os nossos e

equipamentos. Foi criada uma outra tarefa, antes de iniciarmos a pesquisa propriamente dita, a de construir um monocromador de alta colimação. Vencidos os problemas iniciais, o de irradiação no caroço do reator com fluxo e temperatura controlados e o da construção do monocromador, iniciamos a pesquisa em estudos de imperfeições em monocristais.

Este trabalho representa pois, a parte correspondente ao estudo por difração múltipla. Ele permitiu desenvolver as técnicas de medida, estabelecer critérios sobre a precisão mecânica necessária dos aparelhos e obter alguns resultados originais, por exemplo, ao estabelecer em forma experimental a possibilidade de se ter uma distribuição mosaico-anisotrópica no cristal.

## CAPÍTULO 1

DIFRAÇÃO MÚLTIPLA

Sabe-se, há bastante tempo, que as reflexões múltiplas ocorrem em cristais. A primeira observação documentada sobre a influência das reflexões de raios-X simultânea sobre intensidades difratadas foi feita por Wagner em 1920. Notou-se, nessa época, um decréscimo da intensidade refletida (Aufhellung) e foi somente em 1937 que Renninger observou o fenômeno inverso, ou seja, um aumento de intensidade (Umweganregung). Renninger observou picos difratados intensos no lugar de uma reflexão "proibida", isto é, a (222) do diamante. Essas experiências fizeram história na Cristalografia de Raios-X e agora são muito bem conhecidas.

Entretanto, somente nos últimos anos deu-se ênfase (primeiramente Fankuchen e depois Zachariasen, Burbank e outros) ao fato de que a geometria usada em muitos métodos para coletar intensidades difratadas na determinação de estruturas, é tal que essas grandezas são obtidas sob condições nas quais ocorre a difração múltipla sistematicamente.

Burbank achou que, em alguns casos, que dependem tanto da simetria do cristal como da reflexão particular, as reflexões simultâneas podem ocorrer até para uma multiplicidade 15.

O caso mais simples de difração múltipla causa-

da pela simetria do cristal ocorre quando o feixe incidente é paralelo a um eixo de simetria ou a um plano de simetria; então se um plano  $(hkl)$  estiver em condições de refletir, os planos relacionados a ele por simetria - vão também receber o feixe incidente sob o mesmo ângulo (de Bragg) e, conseqüentemente, vão difratar simultaneamente.

Em outras palavras, haverá no cristal um sistema de ondas acopladas caminhando no mesmo instante, trocando energia, isto é, interagindo entre si de uma maneira complexa.

Conseqüentemente, as intensidades medidas nessas condições podem ter um erro apreciável. Assim, o problema tem conseqüências práticas importantes para o analista de estrutura que tem de enfrentar um tipo de erro diferente em seus dados. Este erro entretanto, não é fácil de ser explicado. De fato, não se tem ainda uma correção para esse efeito no caso de um cristal pequeno, de forma arbitrária. Obtêm-se fórmulas exatas só para o caso de uma placa cristalina com planos paralelos (Cati e Ellis, 1969).

Alguns pesquisadores sugeriram métodos para vencer essa dificuldade experimentalmente (Coppnes, 1967). Young (1964) projetou e construiu um difratômetro de 5 eixos com o 5º eixo, ou o eixo  $\tau$ , tendo a direção do difratômetro de modo que, ao se medir as reflexões em duas posições diferentes do eixo  $\tau$ , é possível descartar essas reflexões afetadas acidentalmente pela difração múltipla.

Mesmo assim, o analista de estruturas estaria -  
primeiramente interessado em ter uma fórmula de confiança  
para a intensidade a fim de ser capaz de calcular os fato  
res de estrutura com precisão a partir de suas medidas. O  
problema é muito interessante sob o ponto de vista teóri-  
co e está ainda esperando uma solução definitiva.

Ainda que para o analista de estruturas o pro-  
blema seja de tipo quase accidental e represente um incon-  
veniente a ser superado, o fenômeno em si pode ser provo-  
cado à vontade, sistematicamente e usado para o estudo em  
física do estado sólido.

Neste trabalho a difração múltipla é usada como  
uma ferramenta para se estudar defeitos em cristais. O  
único trabalho anterior a este, no qual foi usada essa  
técnica com o mesmo propósito foi o trabalho "Simultaneous  
reflections and the mosaic spread in a crystal plate"  
por S. Caticha-Ellis publicado na Acta Crystallographica em  
1969.

Em difratometria de monocristais, habitualmente é  
o efeito oriundo de uma difração simples que é estudado.  
Neste caso, considera-se que só um dos planos cristalográ-  
ficos está em posição de refletir os raios-X sendo então  
objeto de estudo o efeito da difração naquele plano. Ain-  
da nos casos em que mais de um plano esteja em condições  
de refletir, assume-se correntemente que não exista inte-  
ração entre eles (Teoria Cinemática).

Como é sabido, cada um dos planos cristalográfi-  
cos pode ser representado por um vetor da rede recíproca

$\vec{H}_{hkl}$  (cuja extremidade é um PONTO DA REDE RECÍPROCA) e o aspecto geométrico do fenômeno de difração num plano de índice  $h k l$ , pela equação de Laue-Bragg:

$$\vec{s} - \vec{s}_0 = \lambda \cdot \vec{H}_{hkl} \quad (1)$$

onde  $\vec{s}_0$  e  $\vec{s}$  são vetores unitários na direção do feixe incidente, e do feixe difratado, respectivamente, e  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação envolvida. As direções  $\vec{s}_0$  e  $\vec{s}$  formam, entre si, o ângulo  $2\theta_{hkl}$  sendo  $\theta_{hkl}$  o ângulo de Bragg correspondente ao plano  $h k l$ .

Ocorre, também, sob certas condições geométricas, um fenômeno no qual um mesmo feixe incidente  $\vec{s}_0$  é espalhado, simultaneamente, por dois ou mais planos cristalográficos, gerando dois ou mais feixes difratados. Neste caso, as equações de Laue-Bragg, abaixo, são satisfeitas simultaneamente:

$$\begin{aligned} \vec{s}_1 - \vec{s}_0 &= \lambda \cdot \vec{H}_{h_1 k_1 l_1} \\ \vec{s}_2 - \vec{s}_0 &= \lambda \cdot \vec{H}_{h_2 k_2 l_2} \\ \vec{s}_n - \vec{s}_0 &= \lambda \cdot \vec{H}_{h_n k_n l_n} \end{aligned} \quad (2)$$

Podemos interpretar geometricamente as equações de Laue-Bragg com a chamada esfera de Ewald que tem um raio  $1/\lambda$  (fig. 1.1). Em termos da esfera de Ewald, um plano cristalográfico  $h k l$ , representado pelo ponto da rede recíproca [P.R.R.]  $P_1$ , fica em condição de Bragg quando

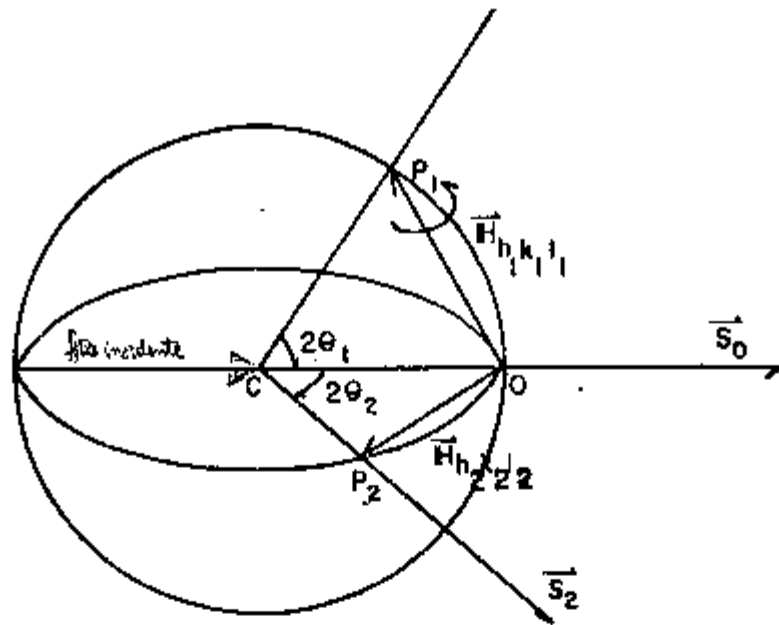


Figura 1.1

Os pontos  $P_1$  e  $P_2$  que são as extremidades dos vetores  $\vec{H}_{h_1 k_1 l_1}$  e  $\vec{H}_{h_2 k_2 l_2}$  quando há dois feixes difratados  $\vec{s}_1$  e  $\vec{s}_2$  para um mesmo feixe  $\vec{s}_0$ .

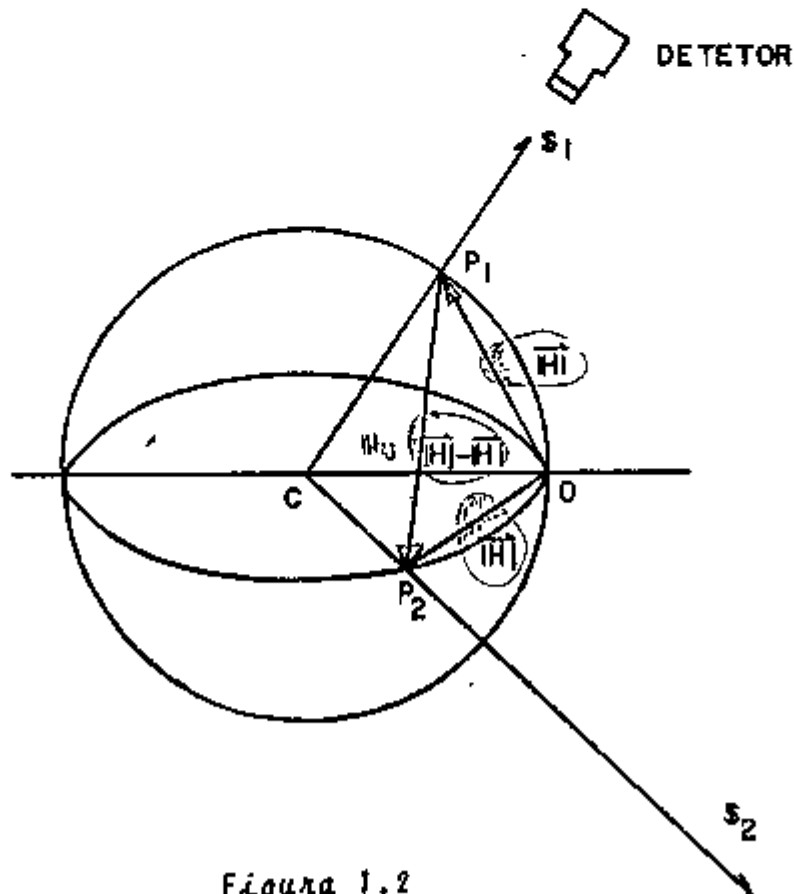


Figura 1.2

Se os vetores  $\vec{H}_i$  e  $\vec{H}_j$  da rede recíproca estão em condição de Bragg o vetor  $\vec{H}_j - \vec{H}_i$  também fica em condição de Bragg em relação ao feixe  $\vec{s}_1$ , tomado como incidente.



está sobre essa esfera. Assim, dois planos cristalográficos  $h_1 k_1 l_1$  e  $h_2 k_2 l_2$  ficam em condição de difração simultânea, ou múltipla, quando os respectivos P.R.R.s, representados pelos pontos  $P_1$  e  $P_2$ , tocam ao mesmo tempo a esfera de Ewald.

A difração múltipla deixa de ser um fenômeno esporádico e pode ser produzido sistematicamente quando um determinado P.R.R.,  $P_1$  por exemplo, é colocado em posição de difração de forma que o cristal possa ser girado em torno do vetor de difusão. Durante a rotação, o extremo do vetor  $H_{hkl}$  mantém-se sobre a esfera de Ewald e, portanto, difrata continuamente na direção do detetor. A intensidade difratada permanece constante até que um ou mais pontos da rede recíproca toque a esfera de Ewald. Quando isto acontece, estes novos pontos geram novas reflexões, que interagem com a reflexão primária, provocando um a cr ê s c i m o ou um d e c r ê s c i m o na intensidade captada pelo d e t e t or, o que será explicado mais adiante.

### 1.1 - CRISTAL MOSAICO

O estudo da difração por raios-X foi desenvolvido, inicialmente, atribuindo ao cristal um arranjo rigorosamente periódico de átomos ou moléculas; este modelo foi posteriormente designado de cristal ideal. Uma vez que este modelo é bastante desprovido de realidade, naturalmente não houve bom acordo quantitativo entre as intensidades calculadas e as medidas experimentalmente, apesar das grandezas geométricas, ou seja, parâmetros da re-

de, posições de Bragg, etc., darem excelente acôrdio. Na etapa seguinte, supôs-se que o cristal ainda que possuindo periodicidade, possui imperfeições na sua rede. O modelo, proposto por C.G. Darwin (1914), e mais tarde batizado por P.P. Ewald de cristal mosaico, onde o cristal é composto de blocos monocristalinos, sendo cada bloco um pequeno cristal ideal, mas havendo um pequeno desalinhamento entre os blocos adjacentes deu muito melhor acôrdio da teoria com as medidas de intensidade. Supõe-se, portanto, que um cristal mosaico é um agregado de pequenos cristais perfeitos que interferem independentemente numa difração.

A natureza exata das imperfeições de um cristal pode ser muito variada. No modelo mosaico os blocos podem apresentar forma e tamanhos diferentes individualmente. A sua orientação está descrita estatisticamente por uma função de distribuição  $W(\Delta)$ . Por conveniência, admite-se que a função distribuição  $W(\Delta)$  é isotrópica e pode ser representada por uma função de Gauss:

$$W(\Delta) = \frac{1}{\eta \sqrt{2\pi}} \cdot \exp\left(-\Delta^2/2\eta^2\right) \quad (3)$$

onde  $\Delta$  é o desvio angular dos blocos de sua orientação média, e  $\eta$  é o desvio padrão dos mesmos.

## 1.2 - CÁLCULO DE INTENSIDADES

### 1.2.1 - EQUAÇÕES BÁSICAS

Quando a equação de Laue-Ewald

$$\vec{s}_i - \vec{s}_0 = \lambda \vec{H}_i$$

é satisfeita para dois ou mais planos da rede  $H_i$  (eq. 2), segue-se que

$$\vec{\delta}_j - \vec{\delta}_i = \lambda (\vec{H}_j - \vec{H}_i), \quad (4)$$

isto é, a equação é também satisfeita para o plano cristalográfico representado pelo vetor  $\vec{H}_j - \vec{H}_i$ , com  $\vec{\delta}_i$  fazendo o papel de feixe incidente (fig. 1.2), e provocando uma mudança de intensidade na direção  $\vec{\delta}_j$ . De maneira análoga, haverá mudança de intensidade na direção  $\vec{\delta}_j$  devido ao plano  $\vec{H}_i - \vec{H}_j$  que satisfaz

$$\vec{\delta}_i - \vec{\delta}_j = \lambda (\vec{H}_i - \vec{H}_j) \quad (5)$$

Desta forma, as intensidades em difração múltipla dependem de dois tipos de interações: 1) de espalhamentos simples, devidos aos planos  $\vec{H}_i$  e 2) de espalhamentos duplos provocados pelos feixes, previamente difratados por  $\vec{H}_i$ , que são novamente difratados pelos planos  $\vec{H}_i - \vec{H}_j$  e  $\vec{H}_j - \vec{H}_i$ . Os feixes incidentes e difratados formam um sistema de ondas acopladas tal que, a intensidade de cada feixe depende das intensidades dos outros feixes.

À medida que o feixe penetra no cristal, a energia vai sendo dissipada devido a diferentes processos: absorção, reflexão, extinção, espalhamento Compton, etc.

A variação de potência estará condicionada a estes fatores, e estará fundamentalmente composta pelas contribuições seguintes:

a - a variação de potência devida a absorção na camada infinitesimal  $dx$ , localizada em  $x$  é:

$$\frac{dP_i}{dx} = \nu P_i \quad (6)$$

onde  $\nu$  é o coeficiente de absorção linear que depende do comprimento de onda do feixe, assim como da composição química do cristal.

(b) quando os planos  $\bar{H}_i$  e  $\bar{H}_j$  estão simultaneamente sobre a esfera de Ewald o feixe  $\vec{s}_i$  espalhado por  $\bar{H}_i$  é refletido, como vimos, pelo plano  $\bar{H}_j - \bar{H}_i$  originando um feixe na direção  $\vec{s}_j$  que irá reforçar a reflexão do  $\bar{H}_j$ , às custas de um decréscimo de intensidade na direção  $\vec{s}_i$ . Essa perda de potência do feixe  $i$  ao percorrer a camada infinitesimal  $dx$  localizada em  $x$  pode expressar-se:

$$dP_i/dx = - \bar{Q}_{ij} P_i \quad (17)$$

sendo  $\bar{Q}_{ij}$  o coeficiente linear de reflexão. O significado deste coeficiente será discutido mais adiante. De maneira análoga, haverá um ganho de potência transferida do feixe  $j$ , que é difratada na direção  $i$ , de valor:

$$dP_i/dx = + \bar{Q}_{ij} P_j \quad (18)$$

A variação total da potência do feixe  $i$ , devido

a absorção e as reflexões simultâneas por  $n$  outros pontos de recíproca, é dada por (Caticha-Ellis, 1969):

$$dP_i/dx = -P_i/\gamma_i \cdot u + \sum_{j=0}^n Q_{ij} (P_j/\gamma_j - P_i/\gamma_i) \quad (9)$$

O índice zero designa o feixe incidente, o  $i$  designa o feixe primário, que é aquele medido pelo detector, o índice genérico  $j$  denota as reflexões produzidas simultaneamente. Obtemos então, para o caso em que  $n$  nós da rede recíproca ficam simultaneamente sobre a esfera de Ewald,  $(n + 1)$  equações acopladas, sendo uma para o feixe direto:

$$\frac{dP_0}{dx} = \frac{P_0}{\gamma_0} (u + Q_{0i} + \sum_j Q_{0j}) + \frac{P_1}{\gamma_1} Q_{10} + \sum_j \frac{P_j}{\gamma_j} Q_{j0} \quad \checkmark$$

$$\frac{dP_1}{dx} = + \frac{P_0}{\gamma_0} Q_{01} - \frac{P_1}{\gamma_1} (u + Q_{10} + \sum_j Q_{1j}) + \sum_j \frac{P_j}{\gamma_j} Q_{j1} \quad \checkmark$$

⋮  
⋮  
⋮

$$\frac{dP_i}{dx} = \frac{P_0}{\gamma_0} Q_{0i} + \frac{P_1}{\gamma_1} Q_{1i} - \frac{P_i}{\gamma_i} (u + Q_{i0} + Q_{ii} + \sum_{\substack{j=2 \\ j \neq i}}^n Q_{ij}) + \sum_{\substack{j=2 \\ j \neq i}}^n \frac{P_j}{\gamma_j} Q_{ji} \quad \checkmark$$

→ O sinal positivo, no primeiro membro, aplica-se a feixes transmitidos e o sinal negativo a feixes refletidos (figura 1.3).

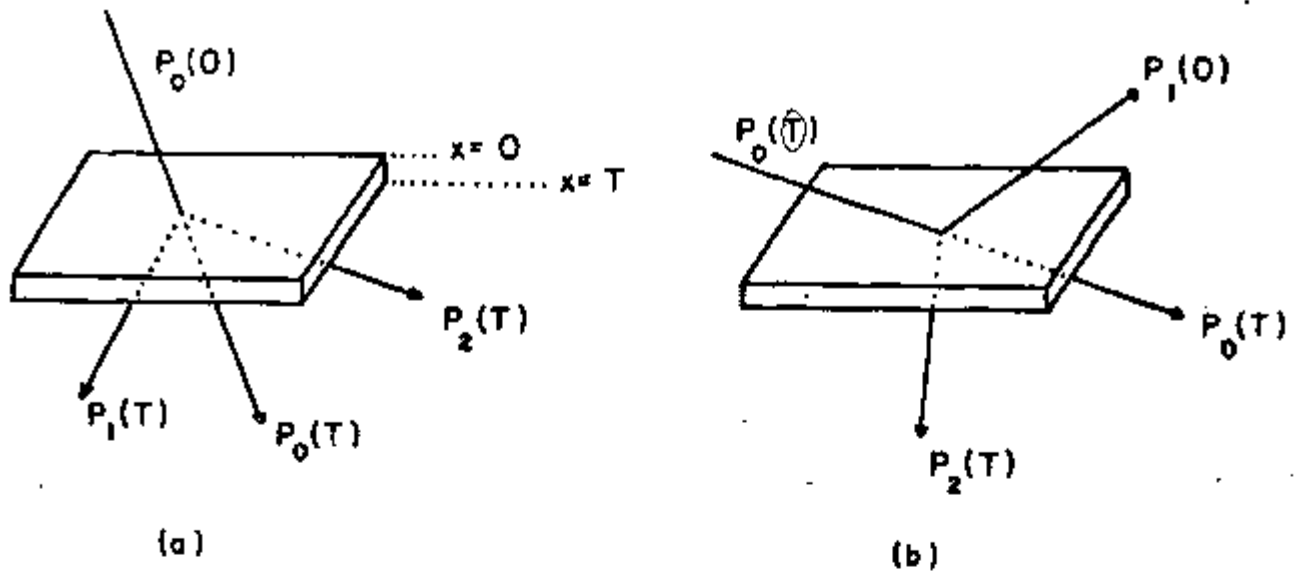


Figura 1.3

- a) Para um feixe incidente  $P_0$ , os feixes primários ( $P_1$ ) e secundário ( $P_2$ ) são transmitidos. b) o feixe primário é refletido enquanto o feixe secundário é transmitido.

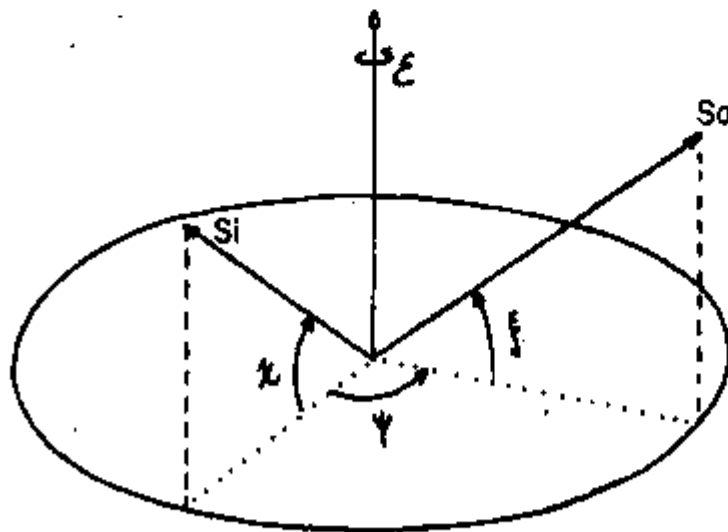


Figura 1.4

Definição dos ângulos envolvidos no fator geométrico  $A_{\lambda 0}$  quando o cristal é girado em torno de um eixo arbitrário. O plano no qual é medido é perpendicular ao eixo de rotação.

O sistema de equações (10) foi apresentado por Moon e Shull (1964). Caticha-Ellis (1969) apresenta uma forma geral dessas equações [eq.9].

Neste último trabalho é também apresentada a solução exata para o caso de uma placa cristalina (secção 1.2.3).

A variável  $x$  caracteriza a coordenada de um elemento de cristal tomado segundo a normal à placa monocristalina.

O sistema de equações (10) pode ser integrado para condições de contorno dados. Estas condições de contorno são características da situação experimental.

Zachariasen (1965) obteve soluções analíticas para alguns casos particulares de simetria do sistema cristal-feixe. Esta tarefa torna-se mais fácil quando todos os feixes  $P_i$  são do tipo transmitido e, além disso, quando os coeficientes do sistema apresentam alguma simetria em relação a diagonal principal da matriz dos coeficientes. Enfim, uma solução analítica é viável somente em situações bastante particulares.

### 1.2.2 - SOLUÇÃO POR EXPANSÃO DE TAYLOR

Caticha-Ellis (1969) e Moon e Shull (1964) propuseram soluções analíticas pelo método da expansão de Taylor. Esta solução pode ser usada quando há uma rápida convergência da expansão o que ocorre quando:

$$|Q_{ij}| \ell_j \ll 1$$

$$\mu \ell_i \ll 1$$

onde  $l_i$  é a magnitude do caminho percorrido pelo feixe  $i$ . No entanto, esta condição nem sempre é satisfeita. Se os termos  $Q_{ij}l_i$  e  $ul_i$  não forem muito menores que a unidade é necessário tomar muitos termos na expansão. Parente (1972) obteve uma fórmula de recorrência para o termo geral da expansão de Taylor:

$$p(x) = p_i(0) + \frac{dp_i}{dx} \Big|_{x=0} \cdot x + \frac{1}{2} \frac{d^2 p_i}{dx^2} \Big|_{x=0} \cdot x^2 + \dots + \frac{1}{n!} \frac{d^n p_i}{dx^n} \Big|_{x=0} \cdot x^n + \dots \quad (11)$$

$$\text{onde : } \frac{d^n p_i}{dx^n} \Big|_{x=0} \cdot x^n = \sum_k p_k(0) x_{ki}^{(n)} \quad (12)$$

$$\text{sendo: } x_{ki}^{(n)} = \sum_j x_{kj} x_{ki}^{(n-1)} \quad (13)$$

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

$$x_{ji} = s_j A_{ji} x_j, \text{ para } k = j \quad (x_k = \frac{x}{\gamma_j})$$

$$s_j = +1 \text{ se } j \text{ é um feixe transmitido}$$

$$s_j = -1 \text{ se } j \text{ é um feixe refletido}$$

A fórmula de recorrência (13) permite usar o computador para calcular a expansão com um número qualquer de termos.

Num caso, aumentando sucessivamente, o número de termos até a 14a. Parente mostrou que, para difração



múltipla de neutrons num monocristal de alumínio, a convergência ocorre somente a partir da 10a. derivada.

Nesse caso, tem-se valores da ordem de:

$$Q_{ij} \ell_i = 0,8$$

$$\mu \ell_i = 0,1$$

o que faz com que a convergência seja lenta.

Uma solução numérica, mais exata, pode ser obtida por outro procedimento.

### 1.2.3 - SOLUÇÃO EXATA

Reescrevendo o sistema (10) numa forma mais simples temos:

$$\dot{P}_0 = a_0 P_0 + a_1 P_1 + \sum_{j=2}^n a_j P_j$$

$$\dot{P}_1 = b_0 P_0 + b_1 P_1 + \sum_{j=2}^n b_j P_j$$

(14)

.....

$$\dot{P}_n = z_0 P_0 + z_1 P_1 + \sum_{j=2}^n z_j P_j$$

Existem soluções do tipo:

$$F_{i1} \exp k_1 x + F_{i2} \exp k_2 x + \dots + F_{in} \exp k_n x \quad (i = 0, \dots, n) \quad (15)$$

onde os  $k_i$  são as raízes da equação secular,

$$\begin{vmatrix}
 a_0 - k & a_1 & a_2 & \dots & a_n \\
 b_0 & b_1 - k & b_2 & \dots & b_n \\
 \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\
 z_0 & z_1 & z_2 & \dots & z_n - k
 \end{vmatrix} = 0 \quad (16)$$

As constantes de integração  $F_{ij}$  em número de  $(n+1)^2$  podem ser calculadas a partir de  $(n+1)^2$  equações lineares cujos coeficientes dependem das condições de contorno. Estas equações são deduzidas a partir das expressões (14) e (15) e de suas derivadas sucessivas. Obtemos então um sistema de  $n + 1$  equações do tipo:

$$\sum_{j=0}^n A_{0j} F_{0j} = C_{0i}$$

$$\sum_{j=0}^n A_{lj} F_{lj} = C_{li} \quad (17)$$

$$\sum_{j=0}^n A_{nj} F_{nj} = C_{ni}$$

Estes resultados serão aplicados mais adiante.

### 1.3 - PARÂMETROS FÍSICOS QUE TOMAM PARTE NA DIFRAÇÃO

#### MÚLTIPLA

No parágrafo anterior apresentamos a dedução e a solução aproximada e exata de um sistema de equações

diferenciais que representam as interações entre  $n + 1$  feixes de raios-x acoplados dentro do cristal.

Neste parágrafo discutiremos os parâmetros físicos que tomam parte nas equações. O símbolo  $\mu$  representa o coeficiente de absorção linear tal como é usado na teoria cinemática. Os coeficientes  $Q_{ij}$  são chamados de coeficientes lineares de reflexão ou também de coeficientes de refletividade integrada.

O coeficiente  $Q_H$  é a fração da intensidade de um feixe que é refletida por um plano cristalográfico  $H$ . Portanto esse coeficiente é importante no estudo do espalhamento de um feixe de raios-x (ondas eletro-magnéticas) por um plano cristalino. Este estudo foi desenvolvido segundo duas linhas teóricas distintas: a teoria cinemática e a teoria dinâmica, que conduzem a expressões diferentes para os  $Q_{ij}$ .

Na teoria cinemática interessa a densidade de elétrons que é representada por uma série de Fourier. Admite-se que as ondas atravessam o cristal com a mesma velocidade de fase. Esta velocidade é geralmente tomada como sendo igual à velocidade  $c$  da luz no vácuo, e portanto, todos os vetores de onda tem o mesmo módulo  $k = v/c = 1/\lambda$ , onde  $\lambda$  é o comprimento de onda no vácuo. É também admitido como aproximação que o feixe de raios-x é absolutamente paralelo, comportando-se como um sistema de ondas planas. Através de verificações experimentais foi estabelecido um bom acordo entre a teoria cinemática e resultados experimentais em certos cristais considerados imperfeitos.

No entanto, em cristais bastante perfeitos não se verificaram os resultados previstos pela teoria cinemática. Essa discordância levou a Darwin (1916) e Ewald (1917) independentemente a estabelecer as bases da teoria dinâmica. Nesta teoria a permeabilidade magnética do meio é considerada como uma função periódica e representada por uma série de Fourier.

A velocidade do feixe, dentro do cristal, não é mais  $c$  o que acarreta profundas modificações no conceito da esfera de Ewald, gerando o conceito de superfície de dispersão. Na teoria dinâmica, o campo eletromagnético dentro do cristal é interligado com o campo eletromagnético fora do cristal. Tem-se, então, uma interação entre os feixes difratados e transmitidos. Os resultados previstos pela teoria dinâmica são verificados experimentalmente em cristais bastante perfeitos, ao passo que para cristais mosaicos aplica-se a teoria cinemática.

No entanto, a aplicação da teoria dinâmica não se restringe a cristais perfeitos. Os resultados da teoria dinâmica, aplicada aos cristais imperfeitos, são concordantes com os da teoria cinemática. Podemos dizer, pois, que a teoria cinemática é um caso limite da teoria dinâmica para cristais imperfeitos.

Na realidade, o fato de levarmos em conta as interações dos diversos feixes não é estritamente, um tratamento cinemático e sim, um tratamento dinâmico (James, 1963).

Neste trabalho, assumimos a validade das refle-

O coeficiente linear de reflexão é dado por

$$\bar{Q} = \int W(\Delta) \cdot \tau(\theta - \theta_B + \Delta) d\Delta \quad (18)$$

onde  $W(\Delta)$  é a função distribuição do mosaico.

Se a largura média da função distribuição  $W(\Delta)$  é bem maior que a largura média da função  $\tau$ , podemos admitir  $W(\Delta)$  como constante na integral,

$$\bar{Q} = W(\theta_B - \theta) \cdot \int \tau(\theta - \theta_B + \Delta) d\Delta = W(\theta_B - \theta) \cdot Q \quad (19)$$

onde  $Q$  é a refletividade integrada para um dado bloco mosaico.

Portanto, a validade da expressão (19) depende do cristal que esteja em consideração.

A relação entre  $\theta_B - \theta$  e o ângulo de rotação  $\Delta\epsilon$  em torno de um eixo arbitrário é representada por

$$\theta_B - \theta = A_{ij} \cdot \Delta\epsilon \quad (20)$$

onde o significado do fator geométrico  $A_{ij}$  é explicado mais adiante.

Desta forma, podemos escrever

$$W(\theta_B - \theta) = W(A_{ij}\Delta\epsilon)$$

A função distribuição dos mosaicos pode ser representada em termos de  $W(A_{ij}\Delta\epsilon)$ ; que normalizada, fica

$$W(\Delta\varepsilon) = \frac{A_{ij}}{n\sqrt{2\pi}} \exp - \frac{A_{ij}^2 \cdot \Delta\varepsilon^2}{2n^2} \quad (21)$$

A refletividade integrada para um eixo arbitrário  $\Delta\varepsilon$  de rotação, é dada por Zachariasen (1945),

$$Q_{ij}^E = \left| \frac{n_e}{v_c} F_{ij} \right|^2 \cdot P \cdot \frac{\lambda^3}{A_{ij} \sin\theta_{ij}} \quad (22)$$

onde  $P$  é o fator de polarização,  $v_c$  o volume da cela unitária e

$$n_e = \frac{e^2}{mc^2}$$

onde  $e$  e  $m$  são respectivamente a carga e a massa do elétron, e  $c$  a velocidade de luz no vácuo. O termo  $F_{ij}$  é o fator de estrutura correspondente ao plano cristalográfico  $|\vec{H}_j - \vec{H}_i|$ .

Das expressões (19), (21) e (22) temos:

$$\pi_{ij}^E = \frac{Q_{ij}^E A_{ij}}{n\sqrt{2\pi}} \exp - \frac{A_{ij}^2 \cdot \Delta\varepsilon^2}{2n^2} \quad (23)$$

A expressão (23) representa o valor do coeficiente linear de reflexão: quando o cristal se encontra desviado  $\Delta\varepsilon$  da sua posição de reflexão, do plano  $|\vec{H}_j - \vec{H}_i|$ . Portanto, na posição do pico, faz-se  $\Delta\varepsilon = 0$ .

Na seção 1.2, mencionamos que a energia dissipada pelo feixe, quando o mesmo penetra no cristal, se deve

a processos de absorção pura e às reflexões.

Dizemos que houve uma perda de energia por absorção normal, no primeiro caso e que houve uma perda de potência por extinção, no segundo caso. Logo, o coeficiente linear de reflexão  $\bar{r}_{ij}$  intervém na extinção que é provocada por uma reflexão num plano  $|\bar{H}_j - \bar{H}_i|$ . Esta extinção é chamada de extinção secundária.

No entanto, o uso da expressão (23) para caracterizar a variação de potência devido à extinção significa, na realidade, que estamos admitindo somente a extinção secundária e estamos desprezando um outro tipo de extinção, a chamada extinção primária.

### 1.3.2 - COEFICIENTE LINEAR DE REFLEXÃO - CASO II

A condição de extinção primária desprezível nem sempre é satisfeita. (e) portanto devemos diferenciar melhor estes tipos de extinções. Para tanto, consideremos um bloco mosaico cujas faces são paralelas a um plano cristalográfico  $H$ . Vamos admitir que este bloco tenha uma espessura  $t_0$  contendo  $n$  distâncias interplanares  $d_H$ . Consideremos um feixe incidente formando um ângulo, igual ao de Bragg, com relação à face do cristal (fig. 1.5a).

Quando o feixe incidente penetra no cristal e encontra o ponto  $A_0$ , parte do feixe é refletido e parte do feixe é transmitido.

Este feixe refletido encontra o ponto  $B_0$  e parte deste feixe é novamente refletido (retransmitido) na

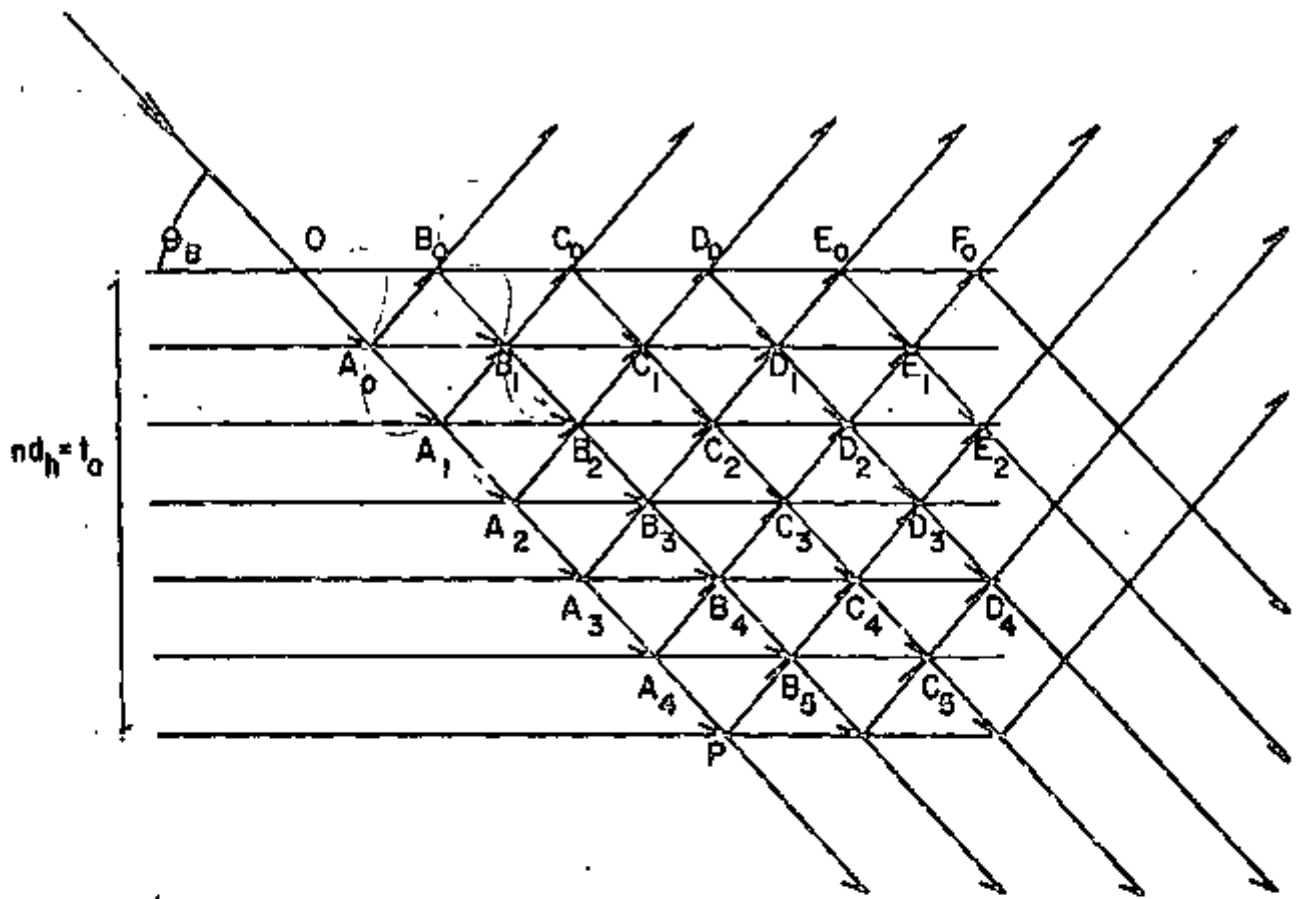


Figura 1.5-a

Figura ilustrando o processo de extinção primária.

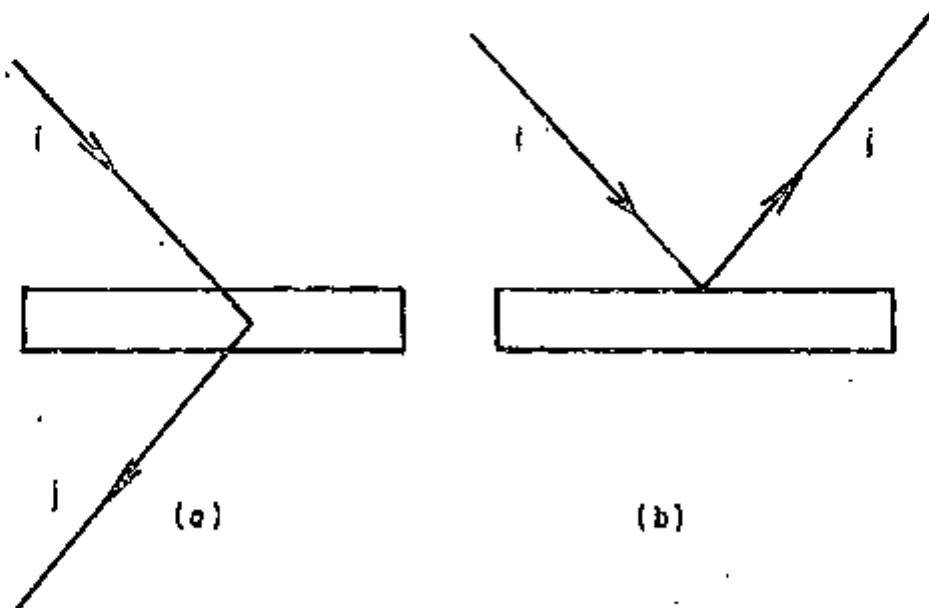


Figura 1.5-b

Um feixe incidente  $i$  é difratado por uma placa cristalina resultando um feixe difratado  $j$  onde temos: a) uma reflexão de Laue e b) uma reflexão de Bragg.



direção do ponto  $B_1$ , e este processo se repete nos pontos  $A_1, A_2, C_0, C_1, C_2$ , etc. Ocorre, porém que o feixe retransmitido no ponto  $B_0$ , em direção ao ponto  $B_1$ , estará em oposição de fase em relação ao feixe incidente. Desta maneira, parte do feixe transmitido será anulado pelo feixe retransmitido, o que provocará uma perda na energia do feixe incidente este fenômeno é chamado de extinção primária.

Esta extinção primária pode ser desprezada em quanto a dimensão do mosaico  $t_0$  for suficientemente pequeno, e neste caso é válida a expressão [23] para o coeficiente linear de reflexão. ←  
Eq. 25

A influência da extinção primária torna-se considerável à medida que as dimensões dos mosaicos de um cristal tornam-se suficientemente grandes.

Este item é dedicado ao caso em que o cristal apresenta uma pequena extinção primária. Esta correção é feita através dos resultados da teoria dinâmica aplicados a uma placa monocristalina.

Consideremos um bloco mosaico de espessura  $t_0$ , conforme a figura 1.5a.

Um parâmetro, que pode ser chamado de espessura crítica do bloco mosaico, é definido como

$$E_{ij} = \kappa_e \frac{\lambda |F_{ij}| t_0}{v_c |\gamma_L \gamma_j|^{1/2}} \quad [24]$$

onde  $\kappa_e$ ,  $\lambda$ ,  $F_{ij}$  e  $v_c$  foram definidos no item anterior. Os

$\gamma_i$  e  $\gamma_j$  são respectivamente os cossenos diretores dos feixes incidente e refletido com a normal ao cristal.

Quando  $E \ll 1$  a espessura dos blocos mosaicos se torna tão pequeno, que a refletividade integrada de um bloco mosaico calculado pela teoria dinâmica assume a forma da expressão (22) que foi deduzida a partir da teoria cinemática. Porém, quando a espessura do bloco mosaico se torna muito grande possibilita o estudo de um bloco único, isto é  $E \gg 1$ , a expressão da refletividade integrada, prevista pela teoria dinâmica, é completamente diferente da equação (22) (Zachariasen, 1945 e Weiss, 1966). Naturalmente, a teoria dinâmica permite calcular a refletividade integrada para os infinitos casos, situados entre os dois extremos, isto é,  $E \ll 1$  (teoria cinemática) e  $E \gg 1$ .

Estamos interessados num caso onde  $E < 1$  e neste caso a expressão (22) teria validade, a menos de uma pequena correção devido à extinção primária. De acordo com Zachariasen (1945), a correção de extinção primária, feita num cristal de espessura crítica pequena, a refletividade integrada de um bloco mosaico fica,

$$Q'_{ij} = f(E) Q_{ij} \quad (25)$$

onde num caso de Bragg

$$f(E) = \frac{\operatorname{tgh} E + |\cos 2\theta_B| \operatorname{tgh} E \cos 2\theta_B}{E (1 + \cos^2 2\theta_B)} \quad (26)$$

e num caso de Laue

$$f(E) = \frac{\sum J_{2n+1}(2E) + |\cos 2\theta_B| \sum J_{2n+1}(2E|\cos \theta_B|)}{2E (1 + \cos^2 2\theta_B)} \quad (27)$$

e  $Q_{ij}$  é a refletividade integrada dada por (22),  $J$  é função de Bessel. Uma situação de Bragg e uma situação de Laue - são explicadas na figura 1.5b.

Podemos verificar facilmente que, em ambos os casos,  $f(E) = 1$  para  $E \ll 1$  o que faz com que

$$Q_{ij}^1 = Q_{ij}$$

### 1.3.3 - FATOR GEOMÉTRICO

Segundo Zachariasen (1945), o fator geométrico  $A_{i0}$  é dado por

$$A_{i0} = \frac{\sin \psi \cos \chi \cos \xi}{\sin 2\theta_B} \quad (28)$$

onde  $\theta_B$  é o ângulo de Bragg do plano  $H_i$  e os significados de  $\psi$ ,  $\chi$  e  $\xi$  são dados na figura 1.4.

A equação (28) é válida numa interação do feixe incidente (independente de  $\Delta c$ ) com um plano cristalográfico  $H_i$ , quando o cristal gira de um ângulo  $\epsilon$ , pequeno, em torno de um eixo arbitrário. Daí a notação  $A_{i0}$  usada. De acordo com (20) temos:

$$\Delta\theta_B = \frac{\text{sen}\psi \cos\chi \cos\epsilon}{\text{sen}2\theta_B} \Delta\epsilon$$

A validade da expressão (19) tem sido admitida por Moon e Shull (1965) e Caticha-Ellis (1969) também para o caso de dois feixes. No entanto, a equação (28) não é válida para planos do tipo  $H_{ij}$  [descrito na figura 1.2]. Isto corre, quando o eixo de rotação é paralelo ao vetor  $H_{ij}$ . Utilizando o fator geométrico  $A_{ij}$  dado pela expressão (19), resulta que

$$A_{ij} = 0.$$

$$\theta_B - \theta = A_{ij} \Delta\epsilon$$

De acordo com (20), este resultado significa }  
que uma rotação feita em torno do eixo paralelo a  $H_{ij}$ , }  
não provoca variação no ângulo de reflexão  $\theta_{ij}$  o que não }  
é correto.

A seguir deduziremos uma expressão para  $A_{ij}$  aplicável ao caso, acima referido.

Pela equação de Bragg, temos:

$$2\text{sen}\theta_{ij} = \lambda |H_{ij}| = \lambda |\vec{H}_{j0} - \vec{H}_{i0}|,$$

$$|\vec{H}_{j0} - \vec{H}_{i0}|^2 = H_{j0}^2 + H_{i0}^2 - 2 |\vec{H}_{i0}| \cdot |\vec{H}_{j0}| \cos\alpha_{ij},$$

onde

$$\cos\alpha_{ij} = \frac{\vec{H}_{i0} \cdot \vec{H}_{j0}}{|\vec{H}_{i0}| \cdot |\vec{H}_{j0}|}$$

Mas,

$$\lambda H_{i_0} = 2 \operatorname{sen} \theta_{i_0} \quad e$$

$$\lambda H_{j_0} = 2 \operatorname{sen} \theta_{j_0}$$

Logo,

$$\operatorname{sen}^2 \theta_{i_j} = \operatorname{sen}^2 \theta_{i_0} + \operatorname{sen}^2 \theta_{j_0} - 2 \operatorname{sen} \theta_{i_0} \operatorname{sen} \theta_{j_0} \cos \alpha_{i_j}$$

Diferenciando membro a membro temos:

$$2 \operatorname{sen} \theta_{i_j} \cos \theta_{i_j} d\theta_{i_j} = 2 \operatorname{sen} \theta_{i_0} \cos \theta_{i_0} d\theta_{i_0} + 2 \operatorname{sen} \theta_{j_0} \cos \theta_{j_0} d\theta_{j_0} - 2 \operatorname{sen} \theta_{i_0} \cos \theta_{j_0} \cos \alpha_{i_j} d\theta_{j_0}$$

$$- 2 \cos \theta_{i_0} \operatorname{sen} \theta_{j_0} \cos \alpha_{i_j} d\theta_{i_0}$$

$$\operatorname{sen} \theta_{i_j} \cos \theta_{i_j} d\theta_{i_j} = (\operatorname{sen} \theta_{i_0} \cos \theta_{i_0} - \cos \theta_{i_0} \operatorname{sen} \theta_{j_0} \cos \alpha_{i_j}) d\theta_{i_0} + (\operatorname{sen} \theta_{j_0} \cos \theta_{j_0} - \operatorname{sen} \theta_{i_0} \cos \theta_{j_0} \cos \alpha_{i_j}) d\theta_{j_0}$$

$$d\theta_{i_j} = \frac{\operatorname{sen} \theta_{i_0} \cos \theta_{i_0} - \cos \theta_{i_0} \operatorname{sen} \theta_{j_0} \cos \alpha_{i_j}}{\operatorname{sen} \theta_{i_j} \cos \theta_{i_j}} d\theta_{i_0} + \frac{\operatorname{sen} \theta_{j_0} \cos \theta_{j_0} - \operatorname{sen} \theta_{i_0} \cos \theta_{j_0} \cos \alpha_{i_j}}{\operatorname{sen} \theta_{i_j} \cos \theta_{i_j}} d\theta_{j_0}$$

Mas, sabemos que:

$$d\theta_{i_0} = A_{i_0} de$$

$$d\theta_{j_0} = A_{j_0} de$$

$$d\theta_{i_j} = A_{i_j} de$$

Finalmente temos:

$$A_{i_j} = \frac{\operatorname{sen} \theta_{i_0} \cos \theta_{i_0} - \cos \theta_{i_0} \operatorname{sen} \theta_{j_0} \cos \alpha_{i_j}}{\operatorname{sen} \theta_{i_j} \cos \theta_{i_j}} A_{i_0} + \frac{\operatorname{sen} \theta_{j_0} \cos \theta_{j_0} - \operatorname{sen} \theta_{i_0} \cos \theta_{j_0} \cos \alpha_{i_j}}{\operatorname{sen} \theta_{i_j} \cos \theta_{i_j}} A_{j_0}$$

### 1.3.4 - FATOR DE POLARIZAÇÃO

Como vimos anteriormente, como consequência do efeito de uma reflexão simultânea, um feixe de raios-X é refletido por um plano H após reflexão num outro plano - cristalográfico K. Logo, a correção de polarização deverá ser efetuada para uma dupla reflexão. Em caso de se utilizar um feixe monocromático proveniente de um monocromador plano, a correção deverá ser feita para um feixe precedido de uma reflexão, portanto, já polarizado. Este último corresponde exatamente às nossas condições experimentais, uma vez que utilizamos um monocromador plano de germânio.

Azaroff (1955) deduziu a correção de polarização para uma reflexão simples num cristal precedido por uma reflexão no monocromador. A correção de polarização para uma dupla reflexão, precedida por um feixe não polarizado, foi calculado por Zachariasen (1965). Finalmente Caticha-Ellis derivou a correção para o caso de uma dupla reflexão com um feixe previamente refletido num cristal monocromador. A expressão obtida por Caticha-Ellis, contém, como caso particular, as expressões de Zachariasen e Azaroff.

O fator de polarização para uma dupla reflexão - nos planos  $i$  e  $j$ , deduzido por Caticha-Ellis, é

$$P_{ij} = \frac{1}{2} \left[ 1 - \frac{(\cos 2\theta_K - \cos 2\theta_i \cdot \cos 2\theta_j)^2}{\sin^2 2\theta_i} \right] \cdot \cos^2 2\theta_i (1 - \sin^2 \alpha \cdot \cos^2 \rho) + \left[ \frac{(\cos 2\theta_K - \cos 2\theta_i \cdot \cos 2\theta_j)^2}{\sin^2 2\theta_i} + \cos^2 2\theta_j \right] \cdot (\sin^2 2\alpha \cos^2 \rho + \cos^2 2\alpha)$$

onde,  $2\theta_K$  é o ângulo entre o feixe que incide no plano  $i$  e o feixe que é refletido pelo plano  $j$  e está representado na figura 1.6. Na mesma figura consta o significado do ângulo  $\rho$  que depende de cada arranjo experimental.

Devemos aplicar o fator de correção de polarização  $P_{ij}$  para cada termo  $\bar{Q}_{ij}$  contidos no sistema de equações (10); esta correção é introduzida na expressão (22) e conseqüentemente na expressão (23). Portanto, este fator deve ser calculado em cada situação experimental e de acôrdo com os diversos planos cristalográficos envolvidos numa difração múltipla.

Cada situação de difração múltipla é provocada experimentalmente fazendo-se uma rotação e em tórno de um vetor de difusão  $\vec{H}$ ; portanto o ângulo  $\rho$  depende do vetor  $\vec{P}$  e também do ângulo de rotação  $\epsilon$ . Uma expressão que nos fornece o ângulo  $\rho$  para uma situação genérica será apresentada mais adiante. No entanto o valor de  $2\theta_K$  só depende da rede cristalina em questão e dos particulares planos  $i$  e  $j$ ; deduziremos uma expressão para  $\cos 2\theta_K$ .

Sejam, respectivamente, os vetores unitários  $\vec{s}_0$ ,  $\vec{s}_1$  e  $\vec{s}_2$  na direção do feixe incidente ao plano  $i$ , na direção do feixe espalhado pelo  $i$  e incidente ao plano  $j$  e finalmente na direção do feixe espalhado pelo plano  $j$  conforme a fig. 1.6. Representamos as normais aos planos cristalográficos  $i$  e  $j$ , respectivamente, por  $\vec{H}_i$  e  $\vec{H}_j$ , vetores da rede recíproca.

A equação de Laue-Bragg aplicadas aos dois planos nos dá:

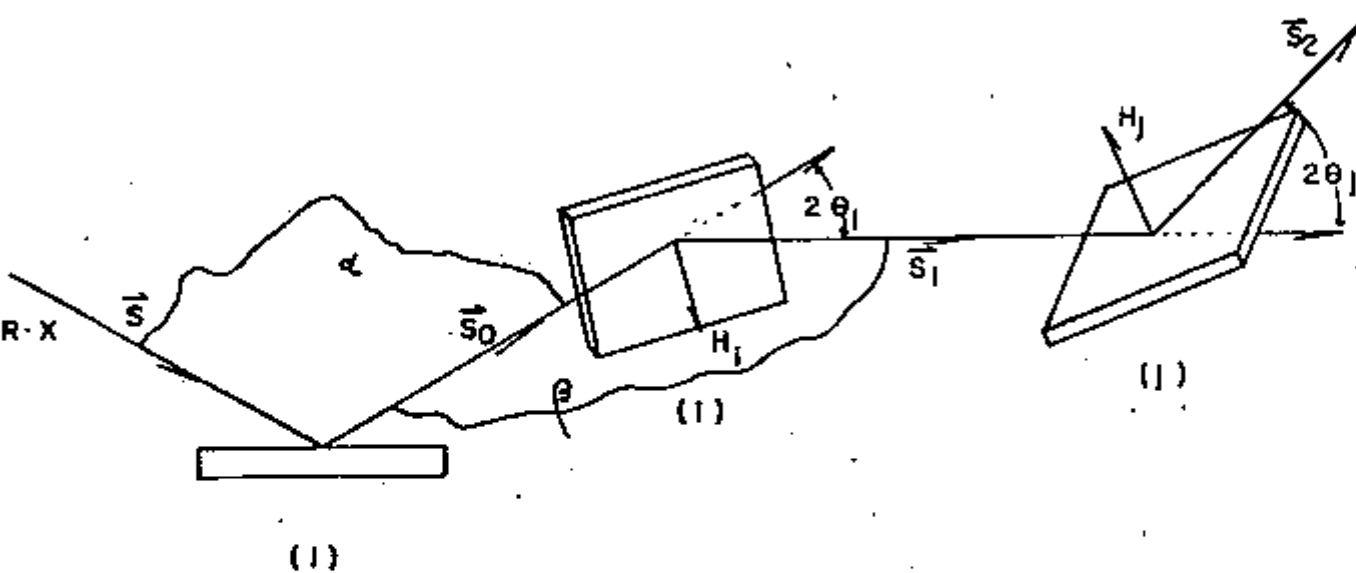


Figura 1.6

Uma situação de dupla reflexão nos planos  $H_1$  e  $H_2$ .  
 Ângulo  $\rho$  é aquele formado pelos planos  $\alpha$  e  $\beta$  que contém  
 respectivamente os vetores  $(\vec{s}$  e  $\vec{s}_0)$  e  $(\vec{s}_0$  e  $\vec{s}_1)$ .



$$\vec{H}_i = \frac{1}{\lambda} (\vec{\delta}_i - \vec{\delta}_0)$$

$$\vec{H}_j = \frac{1}{\lambda} (\vec{\delta}_j - \vec{\delta}_i)$$

O produto escalar  $\vec{H}_i \cdot \vec{H}_j$  será

$$\vec{H}_i \cdot \vec{H}_j = \frac{1}{\lambda^2} (\vec{\delta}_i \cdot \vec{\delta}_j - \vec{\delta}_i \cdot \vec{\delta}_i - \vec{\delta}_0 \cdot \vec{\delta}_j + \vec{\delta}_0 \cdot \vec{\delta}_i)$$

mas  $\delta_i \cdot \delta_j = \cos 2\theta_j$ ,

$$\delta_0 \cdot \delta_j = \cos 2\theta_k$$

$$\delta_0 \cdot \delta_i = \cos 2\theta_i$$

Uma vez que os vetores  $\vec{H}_i$  e  $\vec{H}_j$  da rede recíproca são conhecidos para cada experiência, determinamos  $\cos 2\theta$  pela expressão:

$$\cos 2\theta_k = \lambda^2 \vec{H}_i \cdot \vec{H}_j + 1 - \cos \theta_j - \cos \theta_i. \quad (31)$$

### 1.3.5 - ÂNGULO $\rho$

O ângulo  $\rho$  é o ângulo diédrico entre os planos de incidência do monocromador (cristal 1) e o plano de incidência da amostra (cristal 2). Quando o plano 001 do cristal 2 é colocado em posição de Bragg, a configuração do sistema é a da figura 1.7a se es e plano é paralelo à face do cristal 2. Neste caso temos  $\rho = 0$ , pois as normais às faces do cristal monocromador e do cristal analisado estão contidas num mesmo plano. No caso da figura 1.7a, es e plano é o plano do papel.

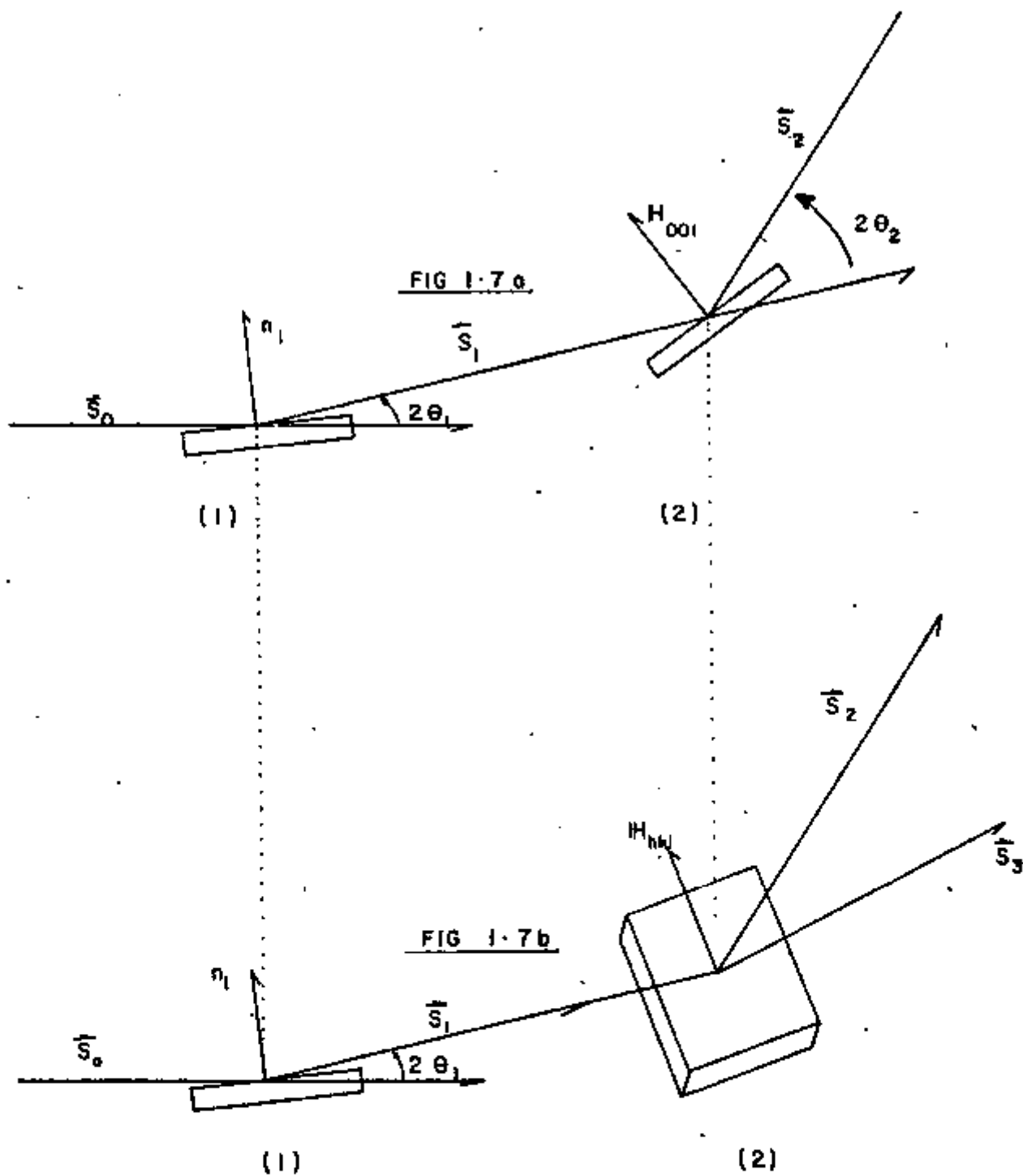


Figura 1.7

O feixe  $s_1$  sofre duas reflexões: a) no plano  $H_{001}$  e  
 b) no plano  $H_{hkl}$ .

Nas experiências de difração múltipla, o cristal é girado em torno do vetor  $H_{002}$  e outros planos  $hkl$  entram em reflexão simultaneamente com o plano  $002$ .

O ângulo  $\rho$  para a reflexão primária ( $H_{002}$ ) é constante durante a rotação e só depende a posição relativa dos cristais 1 e 2. Quando um outro plano  $hkl$  entra em reflexão simultânea com  $002$ , obviamente o plano de incidência do mesmo, em geral, não coincidirá com o plano de incidência primário. Vale dizer que o ângulo  $\rho$  para um feixe difratado secundário  $hkl$  será em geral diferente da reflexão primária.

Portanto, será necessário calcular o valor de  $\rho$  para um reflexão qualquer, a partir do  $\rho$  correspondente ao primário e da geometria do cristal 2. Uma vez que o  $\rho$  é zero para o feixe primário, para obter  $hkl$  bastará fazer o cálculo usando a rede do cristal 2.

O plano de incidência do monocromador é aquele formado pelos vetores  $\vec{s}_0$  e  $\vec{s}_1$ , e o plano de incidência do plano  $hkl$  é formado pelos vetores  $\vec{s}_1$  e  $\vec{s}_3$  (figura 7b).

$$\cos \rho = \frac{(\vec{s}_0 \times \vec{s}_1) \cdot (\vec{s}_1 \times \vec{s}_3)}{|\vec{s}_0 \times \vec{s}_1| \cdot |\vec{s}_1 \times \vec{s}_3|} \quad (32)$$

Mas  $\rho = 0$  para o feixe primário, implica que  $\vec{s}_0$ ,  $\vec{s}_1$  e  $\vec{s}_2$  são coplanares e portanto podemos substituir na equação acima  $\vec{s}_0 \times \vec{s}_1$  por  $\vec{s}_1 \times \vec{s}_2$  e

$$\cos \rho = \frac{(\vec{s}_1 \times \vec{s}_2) \cdot (\vec{s}_1 \times \vec{s}_3)}{|\vec{s}_1 \times \vec{s}_2| \cdot |\vec{s}_1 \times \vec{s}_3|} \quad (33)$$

Mas,

$$(\vec{s}_1 \times \vec{s}_2) \cdot (\vec{s}_1 \times \vec{s}_3) = \begin{vmatrix} \vec{s}_1 \cdot \vec{s}_1 & \vec{s}_1 \cdot \vec{s}_3 \\ \vec{s}_2 \cdot \vec{s}_1 & \vec{s}_2 \cdot \vec{s}_3 \end{vmatrix} \quad (34)$$

e sabemos que:

$$\vec{s}_1 \cdot \vec{s}_1 = 1,$$

$$\vec{s}_1 \cdot \vec{s}_2 = \cos 2\theta_0,$$

$$\vec{s}_1 \cdot \vec{s}_3 = \cos 2\theta_H, \text{ e } |\vec{s}_1 \times \vec{s}_2| \cdot |\vec{s}_1 \times \vec{s}_3| = \sin 2\theta_0 \sin 2\theta_H$$

onde  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação utilizada,  $\theta_0$  é o ângulo de Bragg para o feixe primário e  $\theta_H$  é o ângulo de Bragg para o feixe secundário.

Falta-nos determinar  $\vec{s}_2 \cdot \vec{s}_3$ , o que fazemos a partir das equações de Laue-Bragg,

$$\vec{s}_2 - \vec{s}_1 = \lambda \vec{H}_0$$

$$\vec{s}_2 - \vec{s}_1 = \lambda \vec{H}_{hkl}$$

Portanto,

$$\vec{s}_2 = \vec{s}_1 + \lambda \vec{H}_0$$

$$\vec{s}_3 = \vec{s}_1 + \lambda \vec{H}_{hkl},$$

e temos

$$\vec{s}_2 \cdot \vec{s}_3 = 1 + \lambda \delta_1 \cdot (\vec{H}_0 + \vec{H}_{hkl}) + \lambda^2 \vec{H}_0 \cdot \vec{H}_{hkl}$$

Uma vez que  $\vec{H}_0$  e  $\vec{H}_{hkl}$  são conhecidos, o valor de  $\vec{s}_2 \cdot \vec{s}_3$  estará determinado. Chamemos o produto escalar de,

$$\cos \alpha_{23} = \vec{s}_3 \cdot \vec{s}_2$$

Assim temos,

$$\cos \rho = \frac{\cos \alpha_{23} - \cos 2\theta_H \cos 2\theta_0}{\sin 2\theta_H \sin 2\theta_0} \quad [35]$$

#### 1.4 - INTENSIDADES PARA SISTEMAS PARTICULARES

Apresentamos neste item, alguns aspectos decorrentes das soluções do sistema de equações (10) quando a aplicados a um particular sistema monocristalino, ou seja, um sistema cúbico face centrada.

Ao colocarmos uma placa monocristalina (cúbica face centrada), com faces paralelas aos planos 001, em posição de difração múltipla segundo as direções 002 e 004 resultam situações geométricas mostradas nas figuras 1.8 e 1.9. Na figura 1.8, o vetor da rede recíproca 002 é colocado, tocando a esfera de Ewald, de tal forma que o cristal possa ser girado em torno do eixo azimutal (vetor 002). Ao fazermos a rotação em torno deste eixo azimutal, os pon -

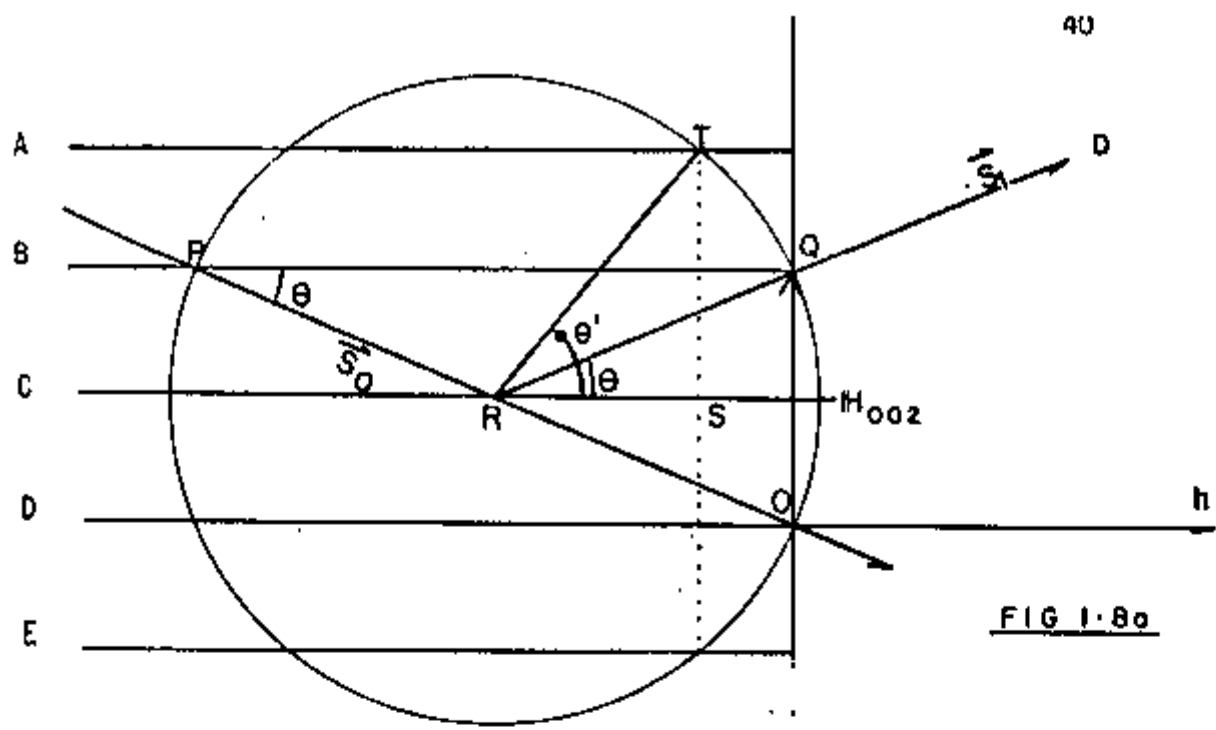


FIG 1.8a

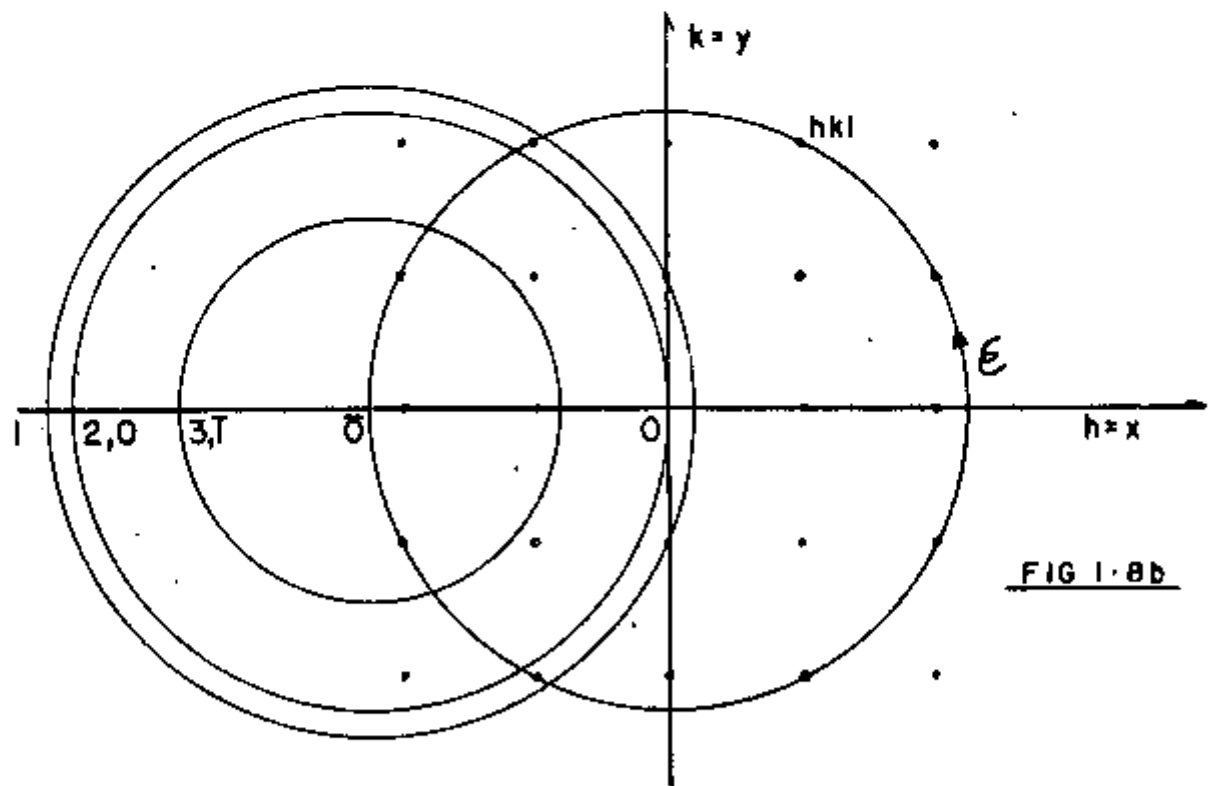


FIG 1.8b

Figura 1.8

Situação de difração múltipla quando um cristal cúbico é girado em torno do vetor  $\vec{H}_{002}$ . a) Os pontos da rede recíproca descrevem circunferências que pertencem aos planos A, B, C, D e E. b) Projecção dessas circunferências num plano perpendicular ao eixo de rotação  $\epsilon$ .

tos da rede recíproca do tipo 002 permanecem invariáveis, pois giram em torno de si mesmos, enquanto que os outros PRRs não giram em torno da direção 002. Aqueles que interceptam a esfera de Ewald estão sobre os planos A, B, C, D e E da fig. 1.8a que contêm, respectivamente, os PRRs do tipo  $hk\bar{1}$ ,  $hk0$ ,  $hk1$ ,  $hk2$  e  $hk3$ . Esses pontos dão origem a reflexões simultâneas. Projetando os planos descritos na figura 1.8a num plano perpendicular à direção 002 (fig. 1.8b) notamos que a rotação do cristal, em torno deste vetor, provoca intersecções simultâneas dos PRR's do tipo  $hk0$  e  $hk2$ , assim como  $hk\bar{1}$  e  $hk3$  na esfera de Ewald, pois, estes pares de pontos possuem a mesma projeção.

Assim, observamos efeitos de difração TRIPLA - quando uns pontos do tipo  $hkl$  tocam a esfera de Ewald. O efeito é triplo pois o feixe incidente é simultaneamente espalhado por dois planos cristalográficos 002 e  $hk1$ , produzindo um sistema de três feixes  $P_0$ ,  $P_1$  e  $P_2$ . Os pontos da rede recíproca, do tipo  $hk0$  e  $hk2$ , ou pontos  $hk\bar{1}$  e  $hk3$ , ao tocarem a esfera de Ewald, produzem difrações QUÁDRUPLAS, pois, desta vez, interagem simultaneamente os feixes difratados pelos planos 002,  $hk\bar{1}$  e  $hk3$  e o feixe direto (000), ou então planos 002,  $hk0$ ,  $hk2$  e 000.

De maneira análoga, podemos verificar que a difração múltipla na direção 004 apresenta efeitos triplos ( $hk2$ ) e efeitos quádruplos ( $hk0$  e  $hk4$ ) e ( $hk3$  e  $hk1$ ) como mostram as figuras 1.9a e 1.9b.

Em geral, o efeito de difração múltipla é observado experimentalmente através da medida do feixe pr

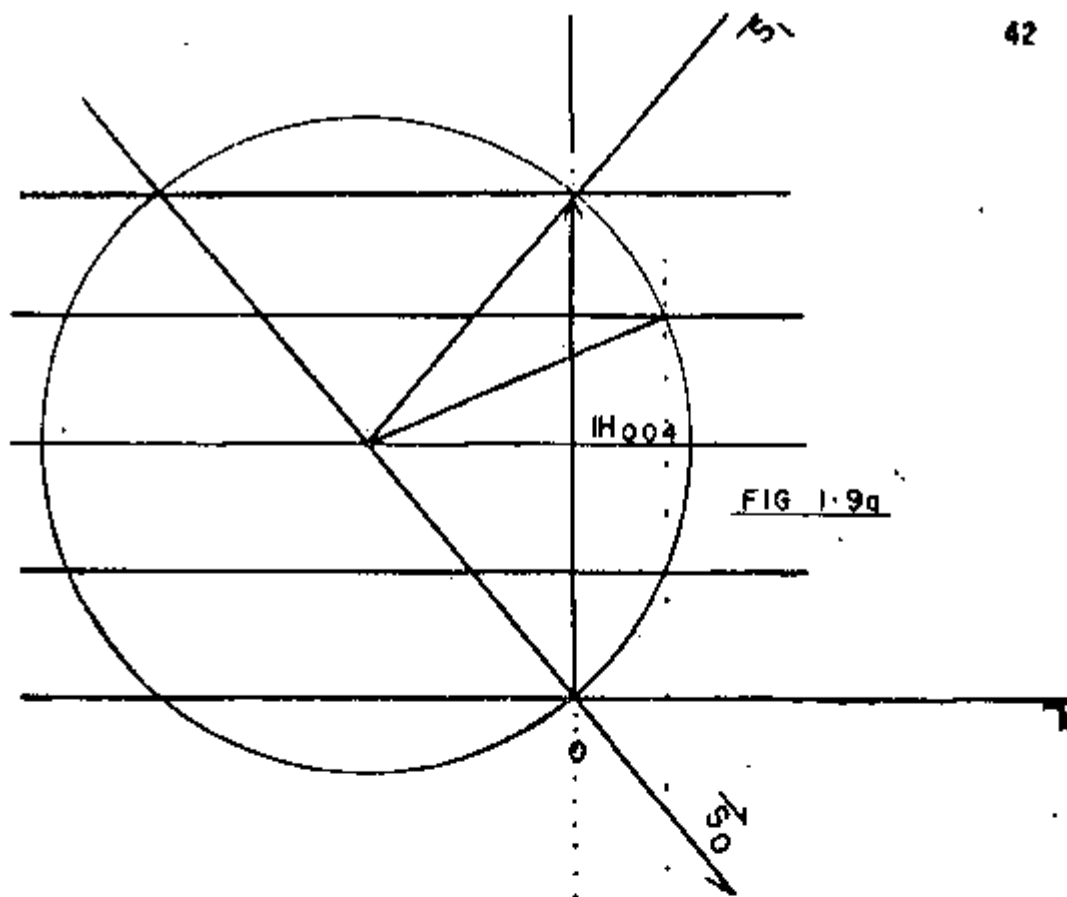


FIG 1.9a

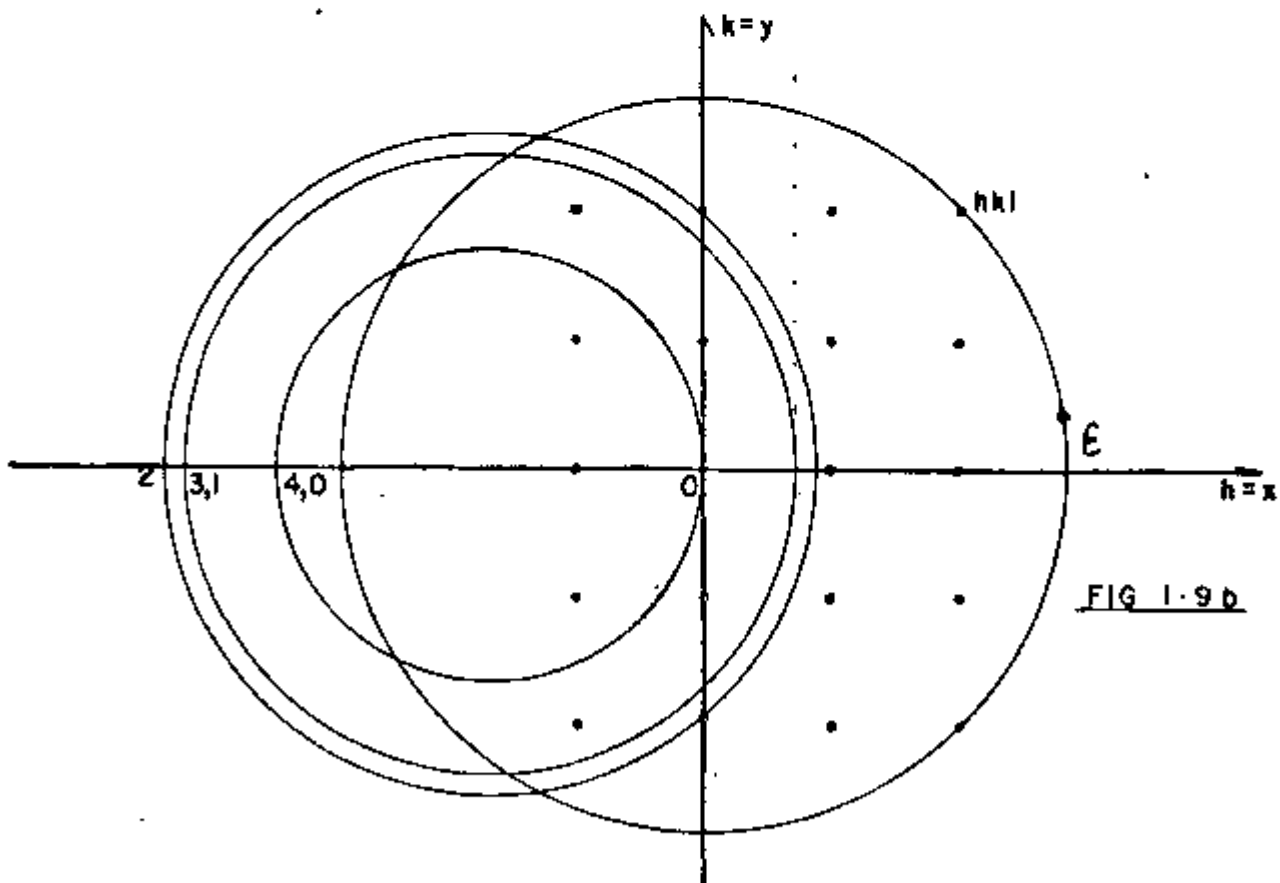


FIG 1.9b

Figura 1.9

Uma notação idêntica a figura 1.8 de difração múltipla quando um cristal cúbico é girado em torno do vetor  $H_{004}$  da rede recíproca.



mário que é captado por um detetor quântico. Na ausência de uma interação simultânea, o feixe captado pelo detetor provém de uma reflexão simples no plano 002 (ou 004), a qual porém implica na interação entre o feixe 002 (ou 004) e o feixe direto 000. Quando é feita uma rotação, em torno do eixo azimutal (002 ou 004), interagem simultaneamente com o plano 002 (ou 004), outros planos cristalográficos provocando interações triplas ou quádruplas, cujo efeito é acusado pelo detetor. Assim, na maioria dos casos, a grandeza física observada experimentalmente é a potência do feixe primário  $P_1$ , na ausência e na presença de interações múltiplas.

Portanto, resolveremos o sistema de equações [10] de acordo com a condição experimental acima estabelecida nos dois casos seguintes:

- a - determinar a solução de  $P_1$  na ausência do efeito múltiplo;
- b - determinar a solução de  $P_1$  na presença de reflexões simultâneas.

Na ausência do efeito múltiplo, ou seja, se um nó da rede recíproca tocando a esfera de Ewald, fora da origem, temos um caso de dois feixes; o sistema de equações [10] fica:

$$\dot{P}_0 = -a_0 P_0 + b_0 P_1 \quad (36)$$

$$-\dot{P}_1 = a_1 P_0 + b_1 P_1$$

onde  $\dot{P} = \frac{dP}{dx}$  ,  $\ddot{P} = \frac{d^2P}{dx^2}$

$$a_0 = \frac{1}{\gamma_0} (\mu + \bar{Q}_{01}) , \quad b_0 = \frac{\bar{Q}_{10}}{\gamma_1}$$

$$a_1 = \frac{\bar{Q}_{10}}{\gamma_0} \quad e \quad b_1 = \frac{1}{\gamma_1} (\mu + \bar{Q}_{01})$$

A solução tem a forma :

$$P_0 = F_{11} \exp k_1 x + F_{12} \exp k_2 x \quad (37)$$

$$P_1 = F_{21} \exp k_1 x + F_{22} \exp k_2 x$$

As raízes  $k_1$  e  $k_2$  são soluções da equação secular

$$\begin{vmatrix} a_0 - k & b_0 \\ a_1 & b_1 - k \end{vmatrix} = 0$$

e portanto  $k_1 = -k_2 = \frac{1}{\gamma_0} \sqrt{\mu^2 + 2\mu\bar{Q}}$

Devemos agora tomar um sistema de equações lineares em  $F_{ij}$ , partindo das condições de contorno, quais sejam:

$$P_0(0) = P_0 \text{ (intensidade do feixe incidente).}$$

Se o feixe primário é refletido:

$$P_1(T) = 0$$

Onde  $T$  é a espessura da placa monocristalina.

Aplicando, as condições acima, nas equações (36) e (37) - obtemos:

$$P_0 = F_{11} + F_{12} \quad P_0(T) = F_{11} \exp k_1 T + F_{12} \exp k_2 T$$

$$P_1(0) = F_{21} + F_{22} \quad 0 = F_{21} \exp k_1 T + F_{22} \exp k_2 T$$

Calculando os  $\dot{P}_0(0)$  e  $\dot{P}_1(T)$  nas expressões (37) e substituindo com os valores acima obtidos:

$$-a_0 P_0 + b_0 P_1(0) = -a_0 P_0 + b_0 (F_{21} + F_{22}) = k_1 F_{11} + k_2 F_{12}$$

$$-a_1 P_0(T) = -a_1 (F_{11} \exp k_1 T + F_{12} \exp k_2 T) = k_1 F_{21} \exp k_1 T + k_2 F_{22} \exp k_2 T$$

Temos então um sistema apropriado de equações

$$P_0 = F_{11} + F_{12}$$

$$0 = F_{21} \exp k_1 T + F_{22} \exp k_2 T$$

$$-a_0 P_0 = k_1 F_{11} + k_2 F_{12} - b_0 (F_{21} + F_{22})$$

$$0 = (a_0 + k_1) F_{11} \exp k_1 T + (a_0 + k_2) F_{12} \exp k_2 T$$

onde os  $F_{ij}$  podem ser calculados numericamente.

Caticha-Ellis (1969) solucionou analiticamente o sistema acima e obteve a expressão para

$$P_1 = \frac{P_1(0)}{P_0(0)}$$

no caso de uma reflexão simétrica ( $\gamma_0 = \gamma_1$ ) dá o resultado:

$$P_1 = Q_{01} \frac{\frac{a+b}{a-b} \sqrt{\mu^2 + 2\mu Q_{01}} - (\mu + Q_{01})}{\left(\frac{2}{a-b}\right)^2 \cdot (\mu^2 + 2\mu Q_{01}) - Q_{01}^2} \quad (38)$$

onde

$$a = \exp(k_1 T)$$

$$b = \exp(k_2 T).$$

### CASO DE FEIXE TRIPLA

Este caso corresponde à situação de difração múltipla tripla que foi descrito no início deste item 3. Neste caso o sistema de equações diferenciais (3) assume a forma

$$\dot{P}_0 = a_0 P_0 + b_0 P_1 + c_0 P_2$$

$$\dot{P}_1 = a_1 P_0 + b_1 P_1 + c_1 P_2 \quad (39)$$

$$\dot{P}_2 = a_2 P_0 + b_2 P_1 + c_2 P_2$$

Consideremos o caso onde o feixe primário 1 é refletido e o feixe secundário 2 é transmitido. Neste caso, os coeficientes são:

$$a_0 = - \frac{\mu + \bar{Q}_{01} + \bar{Q}_{02}}{\gamma_0}, \quad b_0 = \frac{\bar{Q}_{01}}{\gamma_1}, \quad c_0 = \frac{\bar{Q}_{02}}{\gamma_2}$$

$$a_1 = - \frac{\bar{Q}_{10}}{\gamma_1}, \quad b_1 = \frac{\mu + \bar{Q}_{10} + \bar{Q}_{12}}{\gamma_1}, \quad c_1 = - \frac{\bar{Q}_{21}}{\gamma_2}$$

$$a_2 = \frac{\bar{Q}_{20}}{\gamma_0}, \quad b_2 = \frac{\bar{Q}_{21}}{\gamma_1}, \quad c_2 = - \frac{\mu + \bar{Q}_{20} + \bar{Q}_{21}}{\gamma_2}$$

A solução do sistema será:

$$P_0 = F_{11} \exp k_1 x + F_{12} \exp k_2 x + F_{13} \exp k_3 x$$

$$P_1 = F_{21} \exp k_1 x + F_{22} \exp k_2 x + F_{23} \exp k_3 x \quad (40)$$

$$P_3 = F_{31} \exp k_1 x + F_{32} \exp k_2 x + F_{33} \exp k_3 x.$$

As constantes  $F_{ij}$  são resolvidos a partir das condições i niciais para as potências dos feixes

$$P_0(0) = P_0$$

$$P_1(T) = 0 \text{ (feixe refletido)}$$

$$P_2(0) = 0 \text{ (feixe transmitido)}$$

e para as suas derivadas primeiras e segundas.

Essas nove equações são deduzidas, de maneira similar ao caso de feixe duplo, utilizando-se das equações (20) e (21) e também de suas derivadas. Chega-se, então, ao seguinte sistema de 9 equações simultâneas (41):

F<sub>11</sub> F<sub>12</sub> F<sub>13</sub> F<sub>21</sub> F<sub>22</sub> F<sub>23</sub> F<sub>31</sub> F<sub>32</sub> F<sub>33</sub> P<sub>0</sub>

1	1	1	-	-	-	-	-	-	-	0
-	-	-	-	-	-	-	-	1	1	0
-	-	-	b <sub>2</sub> k <sub>1</sub>	b <sub>2</sub> k <sub>2</sub>	b <sub>2</sub> k <sub>3</sub>	-b <sub>1</sub> k <sub>1</sub>	-b <sub>1</sub> k <sub>2</sub>	-b <sub>1</sub> k <sub>3</sub>	(b <sub>2</sub> a <sub>1</sub> -b <sub>1</sub> a <sub>0</sub> )	
b <sub>2</sub> k <sub>1</sub>	b <sub>2</sub> k <sub>2</sub>	b <sub>2</sub> k <sub>3</sub>	-	-	-	-b <sub>0</sub> k <sub>1</sub>	-b <sub>0</sub> k <sub>2</sub>	-b <sub>0</sub> k <sub>3</sub>	(b <sub>2</sub> a <sub>0</sub> -b <sub>0</sub> a <sub>0</sub> )	
-	-	-	α	B	γ	-	-	-	0	
αk <sub>1</sub>	βk <sub>2</sub>	γk <sub>3</sub>	αk <sub>1</sub> M	βk <sub>2</sub> M	γk <sub>3</sub> M	αk <sub>1</sub> N	βk <sub>2</sub> N	γk <sub>3</sub> N	0	
k <sub>1</sub> (a <sub>0</sub> -k <sub>1</sub> )	k <sub>2</sub> (a <sub>0</sub> -k <sub>2</sub> )	k <sub>3</sub> (a <sub>0</sub> -k <sub>3</sub> )	b <sub>0</sub> k <sub>1</sub>	b <sub>0</sub> k <sub>2</sub>	b <sub>0</sub> k <sub>3</sub>	c <sub>0</sub> k <sub>1</sub>	c <sub>0</sub> k <sub>2</sub>	c <sub>0</sub> k <sub>3</sub>	0	
a <sub>1</sub> k <sub>1</sub>	a <sub>1</sub> k <sub>2</sub>	a <sub>1</sub> k <sub>3</sub>	k <sub>1</sub> (b <sub>1</sub> -b <sub>1</sub> )	k <sub>2</sub> (b <sub>1</sub> -b <sub>2</sub> )	k <sub>3</sub> (b <sub>1</sub> -b <sub>3</sub> )	c <sub>1</sub> k <sub>1</sub>	c <sub>1</sub> k <sub>2</sub>	c <sub>1</sub> k <sub>3</sub>	0	
a <sub>2</sub> k <sub>1</sub>	a <sub>2</sub> k <sub>2</sub>	a <sub>2</sub> k <sub>3</sub>	b <sub>2</sub> k <sub>1</sub>	b <sub>2</sub> k <sub>2</sub>	b <sub>2</sub> k <sub>3</sub>	k <sub>1</sub> (c <sub>2</sub> -k <sub>1</sub> )	k <sub>2</sub> (c <sub>2</sub> -k <sub>2</sub> )	k <sub>3</sub> (c <sub>2</sub> -k <sub>3</sub> )	0	

(41)

onde

$$\alpha = \exp k_1 T$$

$$\beta = \exp k_2 T$$

$$\gamma = \exp k_3 T$$

$$M = \frac{c_2}{c_1} \frac{a_1 c_0 - a_0 c_1}{a_1 c_2 - a_2 c_1}$$

$$N = \frac{c_0}{c_1}$$

$$P_0 = \frac{a_1 c_0 - a_0 c_1}{a_1 c_2 - a_2 c_1}$$

Coefficientes do sistema de equações (41).

### CASO DE QUATRO FEIXES

Os efeitos de difração quádrupla que ocorrem em cristais de simetria cúbica face centrada, apresentam uma particularidade. Os dois feixes que são difratados, juntamente com o feixe primário, formam pares de feixes transmitidos e refletidos com a mesma inclinação com relação à face do cristal e portanto, seus cossenos diretores apresentam o mesmo valor absoluto.

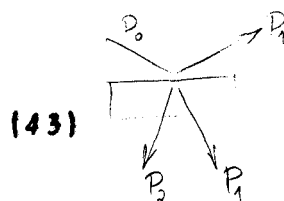
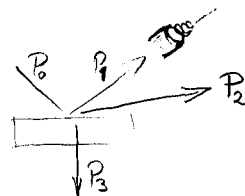
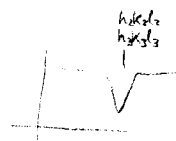
Para este caso, temos:

$$\dot{P}_0 = a_0 P_0 + b_0 P_1 + c_0 P_2 + d_0 P_3$$

$$\dot{P}_1 = a_1 P_0 + b_1 P_1 + c_1 P_2 + d_1 P_3$$

$$\dot{P}_2 = a_2 P_0 + b_2 P_1 + c_2 P_2 + d_2 P_3$$

$$\dot{P}_3 = a_3 P_0 + b_3 P_1 + c_3 P_2 + d_3 P_3$$



a) Dois feixes refletidos ( $P_1$  e  $P_2$ ) e um transmitido ( $P_3$ )

2R  
1T

$$a_0 = - \frac{1}{\gamma_0} (\mu + \bar{Q}_{01} + \bar{Q}_{02} + \bar{Q}_{03}) \quad a_1 = - \frac{\bar{Q}_{01}}{\gamma_0}$$

$$b_0 = \frac{\bar{Q}_{10}}{\gamma_1} \quad b_1 = \frac{1}{\gamma_1} (\mu + \bar{Q}_{10} + \bar{Q}_{20} + \bar{Q}_{30})$$

$$c_0 = \frac{\bar{Q}_{20}}{\gamma_2} \quad c_1 = - \frac{\bar{Q}_{21}}{\gamma_2}$$

$$d_0 = \frac{Q_{30}}{\gamma_3}$$

$$d_1 = - \frac{Q_{31}}{\gamma_3}$$

$$a_2 = - \frac{Q_{02}}{\gamma_0}$$

$$a_3 = \frac{Q_{03}}{\gamma_0}$$

$$b_2 = - \frac{Q_{12}}{\gamma_1}$$

$$b_3 = \frac{Q_{13}}{\gamma_1}$$

$$c_2 = \frac{1}{\gamma_2} (u + Q_{20} + Q_{21} + Q_{23})$$

$$c_3 = \frac{Q_{23}}{\gamma_2}$$

$$d_2 = - \frac{Q_{32}}{\gamma_3}$$

$$d_3 = - \frac{1}{\gamma_4} (u + Q_{30} + Q_{31} + Q_{32})$$

As soluções do sistema apresenta a forma familiar.

$$P_0 = F_{11} \exp k_1 x + F_{12} \exp k_2 x + F_{13} \exp k_3 x + F_{14} \exp k_4 x$$

$$P_1 = F_{21} \exp k_1 x + F_{22} \exp k_2 x + F_{23} \exp k_3 x + F_{24} \exp k_4 x$$

(43)

$$P_2 = F_{31} \exp k_1 x + F_{32} \exp k_2 x + F_{33} \exp k_3 x + F_{34} \exp k_4 x$$

$$P_4 = F_{41} \exp k_1 x + F_{42} \exp k_2 x + F_{43} \exp k_3 x + F_{44} \exp k_4 x$$

onde  $k_1, k_2, k_3$  e  $k_4$  são raízes do sistema.

As 16 constantes de integração são determinadas de maneira similar ao caso anterior. Para este caso, as constantes de integração dependem da seguinte condição de contorno:

$$P_0(0) = P_0$$

$$P_2(0) = 0$$

$$P_1(0) = 0$$

$$P_3(T) = 0$$

(44)

assim como dos valores iniciais das primeiras e segundas derivadas.



O sistema de 16 equações simultâneas resultante consta na tabela 1.1, onde:

$$\alpha = \exp k_1 T \qquad \gamma = \exp k_3 T$$

$$\beta = \exp k_2 T \qquad \delta = \exp k_4 T$$

e

$$A = a_0 b_0 + b_0 b_1 + c_0 b_2 + d_0 b_3$$

$$B = a_0 d_0 + b_0 d_1 + c_0 d_2 + d_0 d_3$$

$$C = [a_0^2 + b_0 a_1 + c_0 a_2 + d_0 a_3] P_0$$

$$D = a_1 b_0 + b_1^2 + c_1 b_2 + d_1 b_3$$

$$E = a_1 d_0 + b_1 d_1 + c_1 d_2 + d_1 d_3$$

$$F = [a_1 a_0 + b_1 a_1 + c_1 a_2 + d_1 a_3] P_0$$

$$G = a_2 b_0 + b_1 b_2 + c_2 b_2 + d_2 b_3$$

$$H = a_2 d_0 + b_2 d_1 + c_2 d_2 + d_2 d_3$$

$$I = [a_2 a_0 + b_2 a_1 + c_2 a_2 + d_2 a_3] P_0$$

$$J = a_3 b_0 + b_3 b_1 + c_3 b_2 + d_3 b_3$$

$$K = a_2 b_0 + b_3 b_1 + c_3 b_2 + d_3 b_3$$

$$L = [a_3 a_0 + b_3 a_1 + c_3 a_2 + d_3 a_3] P_0 \dots$$

b - Um feixe refletido e dois transmitidos.

1R  
2T

Caso

$$p(s) = c \quad p_1(\tau) = 0 \quad p_2(s) = 0 \quad p_3(\tau) = 0$$

TABELA 1.1.1

$F_{11}$	$F_{12}$	$F_{13}$	$F_{14}$	$F_{21}$	$F_{22}$	$F_{23}$	$F_{24}$	$F_{31}$	$F_{32}$	$F_{33}$	$F_{34}$	$F_{41}$	$F_{42}$	$F_{43}$	$F_{44}$	Numero
$k_1^2$	$k_2^2$	$k_3^2$	$k_4^2$	-A	-A	-A	-A					-B	-B	-B	-B	C
	$k_1^2 - D$	$k_2^2 - D$	$k_3^2 - D$	$k_1^2 - D$	$k_2^2 - D$	$k_3^2 - D$	$k_4^2 - D$					-E	-E	-E	-E	F
	-G	-G	-G	-G	-G	-G	-G	$k_1^2$	$k_2^2$	$k_3^2$	$k_4^2$	-H	-H	-H	-H	I
	-J	-J	-J	-J	-J	-J	-J	$k_1^2 - K$	$k_2^2 - K$	$k_3^2 - K$	$k_4^2 - K$	$k_1^2 - K$	$k_2^2 - K$	$k_3^2 - K$	$k_4^2 - K$	L
1	1	1	1													P <sub>0</sub>
				a	B	Y	δ									zero
								1	1	1	1					zero
$k_1$	$k_2$	$k_3$	$k_4$	$-b_0$	$-b_0$	$-b_0$	$-b_0$					a	B	Y	δ	zero
				$k_1 - b_1$	$k_2 - b_1$	$k_3 - b_1$	$k_4 - b_1$					$-d_0$	$-d_0$	$-d_0$	$-d_0$	a <sub>1</sub> C
				$-b_2$	$-b_2$	$-b_2$	$-b_2$	$k_1$	$k_2$	$k_3$	$k_4$	$-d_1$	$-d_1$	$-d_1$	$-d_1$	a <sub>1</sub> C
				$-b_3$	$-b_3$	$-b_3$	$-b_3$					$k_1 - d_2$	$k_2 - d_2$	$k_3 - d_2$	$k_4 - d_2$	a <sub>2</sub> C
$\gamma(k_1 - c_0)$	$\beta(k_2 - c_0)$	$\gamma(k_3 - c_0)$	$\delta(k_4 - c_0)$					$-ac_0$	$-bc_0$	$-yc_0$	$-dc_0$					a <sub>3</sub> C
$-a_1$	$-b_1$	$-c_1$	$-d_1$	$ak_1$	$bk_2$	$\gamma k_3$	$\delta k_4$	$-ac_1$	$-bc_1$	$-yc_1$	$-dc_1$					zero
$-a_2$	$-b_2$	$-c_2$	$-d_2$					$a(k_1 - c_2)$	$\beta(k_2 - c_2)$	$\gamma(k_3 - c_2)$	$\delta(k_4 - c_2)$					zero
$-a_3$	$-b_3$	$-c_3$	$-d_3$					$-ac_3$	$-bc_3$	$-yc_3$	$-dc_3$	$ak_2$	$bk_2$	$\gamma k_3$	$\delta k_4$	zero

Quando a difração múltipla é feita segundo o plano 004, ocorre uma situação em que temos dois feixes transmitidos. Neste caso, o sistema de equações é idêntico ao (42), a menos dos coeficientes  $a_3$ ,  $b_3$ ,  $c_3$  e  $c_4$  que precisam mudar de sinal. As condições iniciais para este caso são, omitindo por brevidade as expressões para as derivadas;

$$\begin{aligned} P_0(0) &= P_0 & P_2(0) &= 0 \\ P_1(T) &= 0 & P_3(0) &= 0 \end{aligned} \quad (45)$$

O sistema de 16 equações simultâneas para o cálculo das constantes de integração (45) consta na tabela 1.2, onde os símbolos tem o mesmo significado daqueles da tabela 1.1.

Os cálculos das raízes  $k_i$  das equações seculares, assim como das constantes de integração  $F_{ij}$ , podem ser facilmente programados e para se obter a solução numérica do sistema de equações. Os programas correspondentes são apresentados no apêndice 1.

#### 1.5 - GRANDEZAS MENSURÁVEIS

Consideremos as seguintes grandezas adimensionais, que podem ser obtidas experimentalmente.

1 - A quantidade  $R_p$  é a máxima variação fracional verificada no feixe primário  $P_1$ , quando o ângulo azimutal é variado a partir de seu ângulo azimutal de pico  $\epsilon_0$  para um ângulo  $\epsilon$  longe de  $\epsilon_0$ . A variação de intensidade é ilustrada na figura 1.10, numa experiência de difração múltipla, quando cristal é girado em torno do eixo azimutal  $\epsilon$ . Enquanto este ângulo não atingir o ângulo de pico  $\epsilon_0$ , o feixe primário permanece inalterado. Quando  $\epsilon$  tender a  $\epsilon_0$ , começam a ocorrer reflexões simultâneas, provocando uma variação no feixe primário. A máxima variação ocorre quando  $\epsilon = \epsilon_0$ .



A quantidade  $P_1^d$ , da figura 1.10, corresponde à intensidade do feixe primário na ausência de difração múltipla, o que é referente a situação de feixe duplo, e seu valor é dado pela expressão (38):

$$P_1^d = \frac{P_1(0)}{P_0(0)}. \quad (46)$$

A quantidade  $P_1^m$ , da mesma figura, corresponde à intensidade do feixe primário na presença da difração múltipla e seu valor é obtido da solução do sistema (39) ou (42), onde

$$P_1^m = \frac{P_1^m(0)}{P_0(0)}. \quad (47)$$

A razão  $R_p$  é dado por:

$$R_p = \frac{P_1^m}{P_1^d}. \quad (48)$$

Para o cálculo de  $\frac{P_1^m(0)}{P_0(0)}$ , devemos tomar os coeficientes das equações (39) ou (43) com os termos  $Q_{ij}$  calculados no ângulo azimutal do pico.

A expressão dos  $Q_{ij}$  é dada por (23)

$$Q_{ij}^e = \frac{Q_{ij} A_{ij}}{n\sqrt{2\pi}} \exp \left[ - (A_{ij} \cdot \Delta\epsilon)^2 / 2n^2 \right]$$

onde o ângulo azimutal de pico corresponde a  $\Delta\epsilon = 0$ .

Se, na expressão acima, o ângulo  $\Delta\epsilon$  assumir valo

res suficientemente grandes, os  $\bar{Q}_{ij}^E$  tendem a zero, com exceção dos  $\bar{Q}_{01}$ , e portanto o sistema de equações (39) ou (44) tendem ao sistema (36).

Calculando-se sucessivamente os valores de  $P_1^m$ , atribuindo diferentes valores do ângulo azimutal  $\Delta\epsilon$ , em torno do ângulo de pico, teremos como resultado, o perfil de uma difração múltipla semelhante ao da figura 1.10.

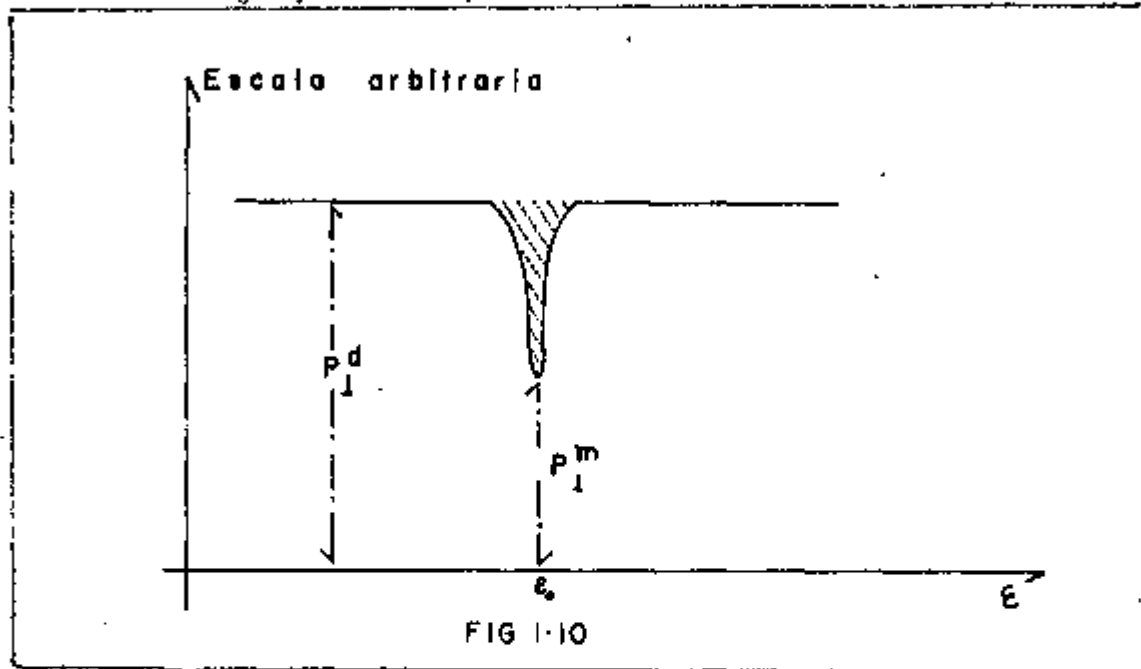


Fig. 1.10 - Desenho esquemático de um perfil de difração múltipla mostrando o significado das grandezas  $P_1^d$  e  $P_1^m$ .

2 - Podemos definir uma outra grandeza

$$R_A = \int (P_1^d - P_1^m) d\epsilon \quad (49)$$

que é a área achuriada na figura 1.10 e, de certo modo é similar à intensidade integrada.

3 - Finalmente, uma razão  $R_0$  é obtida pela medi

da de duas curvas de varredura tipo  $\Theta$ - $2\Theta$ , da seguinte forma:

Tomando-se a razão entre a intensidade integrada do plano  $H_1$  (correspondente ao feixe primário, com o ângulo azimutal fixo no pico múltiplo, e a intensidade integrada do plano  $H_1$  na ausência do pico múltiplo, temos:

$$R_0 = \int (\bar{P}_1^d - \bar{P}_1^m) d\Theta \quad (50)$$

onde  $\Theta$  é o ângulo de varredura.

O valor numérico de  $\bar{P}_1^d(\Theta)$  e  $\bar{P}_1^m(\Theta)$  é obtido através das soluções dos sistemas (36) e (39) ou (42) respectivamente, com os coeficientes lineares de reflexão  $\bar{Q}_H^\Theta$  dados por (23), isto é, utilizando nesta última expressão um fator geométrico adequado para o novo eixo de rotação.

A grandeza  $R_0$  dá, de certo modo, o erro que cometemos quando medimos uma intensidade integrada numa situação de difração múltipla.

### 1.5 - POSIÇÕES ANGULARES DOS PICOS DE DIFRAÇÃO MÚLTIPLA

No item anterior analisamos alguns aspectos decorrentes de variação de intensidades ocorridas num dado

feixe difratado quando outros feixes são difratados simultaneamente. Neste item, trataremos de um aspecto puramente geométrico, isto é, dos valores do ângulo azimutal do pico.

Consideremos o efeito da difração múltipla num cristal de simetria cúbica face centrada onde a reflexão primária é a 002 ou 004.

Admitamos que a situação inicial do sistema seja aquela das figuras 1.8 e 1.9.

O vetor  $\vec{H}$  (por ex. 002 ou 004) é mantido na esfera de Ewald e portanto o feixe incidente (na direção  $\vec{s}_0$ ) é continuamente difratado na direção  $\vec{s}_1$ , onde é colocado o detetor D.

Durante a rotação do cristal os pontos do espaço recíproco descrevem circunferências em torno do eixo de giro. Se este último é o 002 ou o 004 todos os pontos da rede recíproca estarão sobre planos perpendiculares a ele; isto é, classificamos os pontos do espaço recíproco em conjuntos que ficam sobre planos perpendiculares ao eixo de giro.

Isto é possível devido a simetria deste cristal e ao eixo particular selecionado. No caso considerado, classificamos os pontos em  $hko$ ,  $hkl$ ,  $hk2$ ,  $hk\bar{l}$ , etc.

Projetando as intersecções destes planos com a esfera de Ewald na direção do eixo de rotação obtemos circunferências concêntricas, algumas das quais coincidentes.

As trajetórias dos pontos da rede recíproca in-



interceptam as circunferências mencionadas ou seja a esfera de Ewald sempre que a distância ao eixo verifique condições que resultam óbvias da observação das figs. 1.8 e 1.9.

Dada a geometria deste caso, vemos imediatamente que mais de um ponto interceptará simultaneamente a esfera de Ewald durante a rotação do cristal. Na figura 1.8.b (onde  $H = H_{002}$ ) vê-se que pontos  $hk2$  e  $hko$  entram simultaneamente na esfera, o mesmo acontecendo com os  $hk3$  e  $hk1$ .

Como já foi dito, adotamos como origem do ângulo de rotação  $\epsilon$ , aquela posição do cristal em que o eixo recíproco  $d^*$  (ou seja  $200$ ) coincide com a projeção da direção positiva do feixe incidente.

Sabemos que a esfera de Ewald tem raio igual a  $1/\lambda$ , o vetor básico da rede recíproca tem o módulo  $1/a$ , onde  $\lambda$  é o comprimento de onda de radiação utilizada e  $a$  é o parâmetro da rede do cristal. Assim, o raio das circunferências que resulta da intersecção dos planos  $hko$  e  $hk1$ , etc. da rede recíproca com a esfera de Ewald são iguais a:

$$r_1 = 1/\lambda, \text{ para } hkl$$

$$r_{0,2} = \frac{1}{\lambda} \cos \theta, \text{ para } hk2 \text{ e } hko$$

$$r_{3,1} = \frac{1}{\lambda} \cos \theta', \text{ para } hk3 \text{ e } hk1$$

onde  $\theta$  e  $\theta'$  estão indicados na figura 1.8a.

Os valores do  $\cos\theta$  e  $\cos\theta'$  são:

$$\cos\theta = \frac{1}{a} \sqrt{a^2 - \lambda^2}$$

e

$$\cos\theta' = \frac{1}{a} \sqrt{a^2 - 4\lambda^2}$$

Logo,

$$r_1 = 1/\lambda \quad (51)$$

$$r_{0.2} = \frac{1}{\lambda a} \sqrt{a^2 - \lambda^2} \quad (52)$$

$$r_{3.\bar{1}} = \frac{1}{\lambda a} \sqrt{a^2 - 4\lambda^2} \quad (53)$$

Um ponto genérico  $(hk1)$  descreverá uma circunferência de raio  $\frac{1}{a} \sqrt{h^2 + k^2}$ , centrada no eixo de rotação, que interceptará uma das circunferências  $r_1, r_{2.0}, r_{3.\bar{1}}$ , segundo o valor de  $l$ . A intersecção destas circunferências com a circunferência  $r_1$ , para o caso  $l = 1$  vai gerar interação múltipla de planos  $hk1$ , com o plano  $002$  e o feixe direto  $(000)$ ; as intersecções para  $l = 2$  com a circunferência  $r_{2.0}$  irão gerar interações múltiplas com os planos  $hk2$  e  $hko$ .

A equação das trajetórias dos nós da rede recíproca será:

$$x^2 + y^2 = (h^2 + k^2) \frac{1}{a^2} \quad (54)$$

e as circunferências intersecções com a esfera de Ewald - serão:

$$(x + r_{2.0})^2 + y^2 = r^2 \quad (55)$$

onde  $r$  é um raio genérico que representa um dos valores de  $r_1, r_{2.0}, r_{3.7} \dots r_{2.0}$  na expressão (55) é abscissa do centro  $\bar{O}$  da circunferência  $r$ .

As coordenadas das intersecções das circunferências (54) e (55) são:

$$\begin{aligned} \bar{x} &= \frac{-1}{2r_{2.0}} \left( \frac{h^2 + k^2}{a^2} + r_{2.0}^2 - r^2 \right) \\ \bar{y} &= \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{1}{(4r_{2.0})^2} (h^2 + k^2 + r_{2.0}^2 - r^2)^2. \end{aligned} \quad (56)$$

Portanto o ângulo  $\epsilon$  que o cristal deve girar - desde a origem para atingir a posição de reflexão múltipla é:

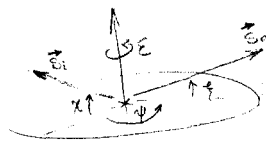
$$\cos \epsilon_0 = \frac{h\bar{x} + k\bar{y}}{\sqrt{\bar{x}^2 + \bar{y}^2} \cdot \sqrt{h^2 + k^2}}. \quad (57)$$

A expressão (57) pode ser utilizada de duas maneiras:

a - Dado um parâmetro de uma rede cúbica face centrada a poderemos calcular as posições angulares dos picos de difração múltipla;

b - Dados as posições angulares destes picos , obtidos experimentalmente, podemos determinar o parâmetro da rede cristalina.

Calculamos, então, as posições angulares dos picos múltiplos para um monocristal de LiF que tem o parâmetro da rede  $a = 4.0276 \text{ \AA}$ , parâmetro este encontrado na literatura, e para um comprimento de onda  $\lambda = 1.54051$ , raia característica  $K_{\alpha}$ , do cobre. Este cálculo foi programado para que o computador nos fornecesse, além das posições angulares, onde ocorrem interações múltiplas, os índices de Miller dos planos que provocam estas interações. O resultado, ilustrado na tabela 3-1 e 3-2, foram calculados respectivamente para o caso de uma difração múltipla feita num plano de índice 002 e num plano de índice 004. Os resultados apresentam posições angulares menores que  $45^{\circ}$ , pois, quando é feito um giro completo de  $360^{\circ}$  os novos planos que entram em jogo são equivalentes aos contidos na tabela 1-3 . O procedimento para indexação dos planos que concorrem para as interações múltiplas será explicado no apêndice II.



$\chi$ (o)	hkl	$\chi$ (o)	hkl	Reflexão Primária
2.11	$\bar{1}\bar{1}\bar{3}$	24.48	$0\bar{2}0$	200
	$\bar{1}\bar{1}\bar{1}$		$0\bar{2}2$	
4.49	$\bar{4}\bar{2}0$	34.02	$\bar{4}00$	..
	$\bar{4}\bar{2}2$		$\bar{4}02$	
9.12	$\bar{2}20$	35.43	$\bar{3}11$	..
	$\bar{2}22$			
11.13	$\bar{3}\bar{3}1$	36.57	$\bar{1}11$	..
13.15	$\bar{3}13$	39.98	$\bar{1}\bar{3}3$	..
	$\bar{3}1\bar{1}$		$\bar{1}\bar{3}\bar{1}$	
17.70	$\bar{1}\bar{3}1$	41.36	$\bar{2}\bar{4}2$	..
0.0°	$0\bar{2}2$	30.35	$\bar{3}11$	400
	$022$		$\bar{3}13$	
12.33°	$\bar{2}\bar{2}0$	32.85	$\bar{1}\bar{1}1$	..
	$\bar{2}\bar{2}4$		$\bar{1}\bar{1}3$	
20.11	$\bar{2}22$			..
22.78	$\bar{1}\bar{3}1$	36.53	$0\bar{2}0$	..
	$\bar{1}\bar{3}3$			

TABELA 1.3

- Posições angulares dos picos múltiplos calculados para um eixo azimutal perpendicular aos planos 002 e 004 e os correspondentes planos cristalográficos, dados pelos índices de Miller.

## CAPÍTULO 2

PARTE EXPERIMENTAL2.1 - GENERALIDADES

Nas experiências realizadas usamos os aparelhos seguintes: um gerador de alta estabilização (0,005%), Rigako Denki - tipo Geigerflex); um goniômetro Rigaku Denki modelo SG8 e um goniostato de quatro eixos da mesma marca, assim como um conjunto completo de equipamentos eletrônicos para contagem das intensidades.

O goniômetro e o goniostato formam em conjunto um aparelho de medidas que permite montar o cristal e ajustá-lo segundo diferentes orientações.

Esquemáticamente, este dispositivo contém 4 eixos de rotações, cuja disposição e nomenclatura estão ilustrados na figura 2.1. Além desses 4 graus de liberdade - existe uma cabeça goniométrica, fig. 2.2, solidária ao chamado eixo  $\varphi$ , acrescentando assim mais duas rotações e duas translações no ajuste da posição do cristal.

Em torno ao eixo  $2\theta$  gira um detetor quântico, independentemente de  $\omega$ . Quando os eixos  $\omega$  e  $2\theta$  são acoplados, através de um comando, os eixos  $\omega$  e  $2\theta$  tornam-se interdependentes, porém, eles giram com velocidades angulares na relação de 1:2.

Os eixos  $\omega$  e  $2\theta$  pertencem ao goniômetro que está colocado acima de uma base sólida. O suporte do tubo de raios-X é acoplado a esta base e, portanto, o tubo de raios-X e o conjunto goniômetro-goniostato formam um sistema rígido. Esta situação pode ser visualizada na figura

Figura 2.1

Esquema dos quatro graus de liberdade e existente num goniostato (4 eixos). A figura mostra também uma montagem de um cristal numa experiência de difração múltipla (montagem 1). Nesta montagem a face do cristal é perpendicular ao eixo  $\psi$ .

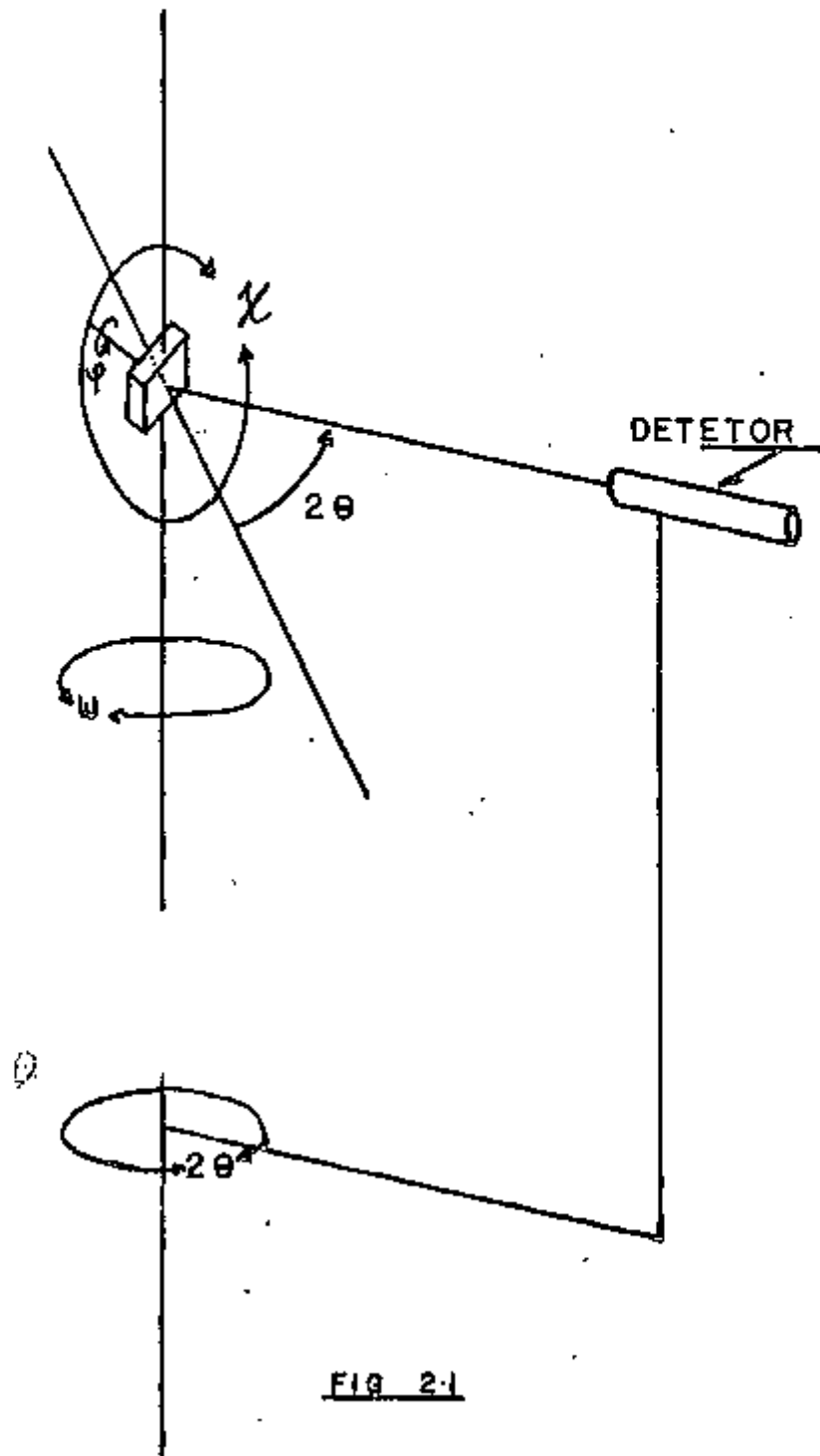


FIG. 2.1

2.3a, onde os eixos  $w$  e  $2\theta$  são normais ao plano do papel no ponto  $P$ . A posição do anticâtodo do tubo, que corresponde ao foco de raios-X está representado por  $A$ . A distância  $AP$  no aparelho original é uma constante que mede 186mm.

O conjunto original, apresenta dispositivos de alinhamento que permitem girar o goniômetro em relação ao tubo que se mantém imóvel.

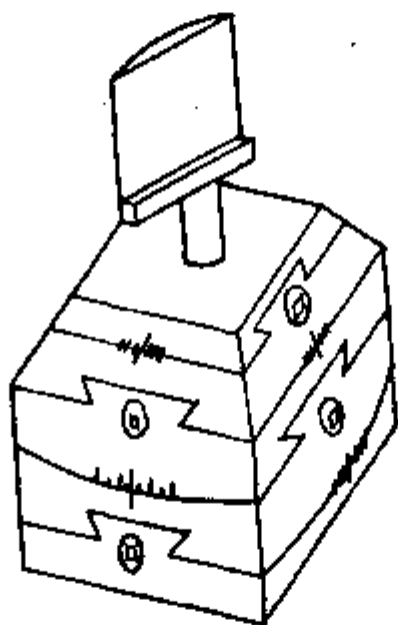


FIG 2.2

Fig. 2 - Desenho de uma cabeça geométrica onde é colocada a amostra. Ela - permite realizar movimentos de translação e rotação na amostra.



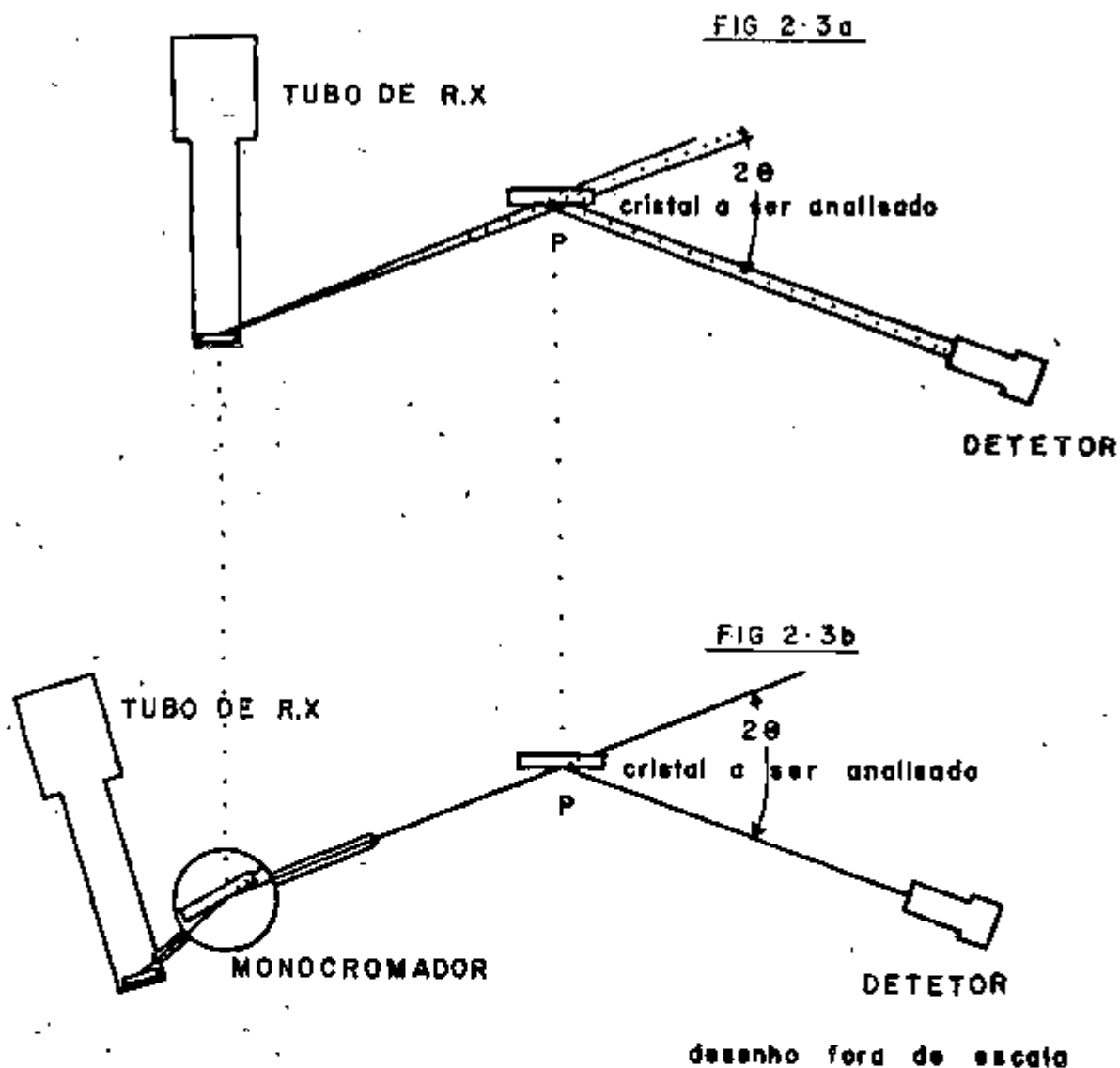


Figura 2.3

Esquema das posições do tubo de raios-X, da amostra e contador; a) - no equipamento - sem monochromador e b) - com a adaptação de um monochromador.

Um dos dispositivos permite girar o goniômetro com centro no ponto A, permitindo controlar o ângulo de "take-off" do feixe direto. O segundo ajuste permite girar o goniostato em torno do eixo P, sendo este movimento, independente do anterior. Ele permite ajustar a posição zero do contador em relação à direção do feixe. Além destes, o aparelho apresenta dispositivo de nivelamento.

Este conjunto convencional de Rigaku Denki apresenta inconveniência, pois o feixe de raios-X incidente na amostra, localizada no ponto P, é um feixe que sai diretamente do tubo, e portanto, não monocromático. Além disto, este feixe não é bastante colimado. Assim, este conjunto teve de ser modificado para poder realizar o tipo de medição necessária para o presente trabalho.

Estas modificações foram fundamentalmente: construção de um monocromador e adaptação ao equipamento original e construção de colimadores. Esta construção, obviamente, foram precedidas de estudo referente ao desenho, dimensionamento, otimização, etc.

A parte experimental do trabalho, que descrevemos neste capítulo, foi separada em três etapas como segue:

- a - Na primeira foram construídos e alinhados monocromador e um colimador de modo a se obter um feixe altamente colimado com divergência angular bastante pequena;

- b - Na segunda etapa, foram estudados o tipo de material a ser usado. Escolhido o LiF, estudamos as distâncias das amostras assim como a orientação das cortes e as espessuras. Assim, esta etapa consistiu na preparação de amostras;
- c - Na terceira etapa, foram discutidas as condições de irradiações das amostras, e avaliadas as importâncias dos fatores; doses, temperaturas, espectros das radiações. De acordo com isso, foi necessário construir cápsulas especiais, denominadas "coelhos" (Cecília Pimentel, 1972), para levar as amostras ao núcleo do reator. Também, foi construída a aparelhagem necessária para medida de temperatura, das amostras, durante a irradiação, o que apresentou certos problemas relatados mais adiante. A influência do espectro, no tipo de defeitos produzidos, foi estudado por Cecília Pimentel (1972), e esses resultados foram tidos em conta neste trabalho;
- d - Na quarta etapa, foram realizadas as medidas de intensidade espalhadas simultaneamente usando o conjunto goniômetro-goniostato e o equipamento de contagem já referenciados. As etapas que acabamos de enumerar,

13

nem sempre se sucederam em forma cronológica, devendo ser entendidas como um mero esquema para a nossa exposição.

## 2.2 - MONOCROMATIZAÇÃO DO FEIXE

### 2.2.1 - CONSTRUÇÃO DO MONOCROMADOR

O problema principal na construção de um monocromador, era de se fazer um dispositivo sem causar grandes modificações no conjunto já existente. Já dissemos que neste dispositivo a distância fonte-amostra era 186mm, e baseado nesta medida, o goniômetro possuía vários dispositivos de alinhamento.

Para aproveitar estes dispositivos, resolvemos fixar o cristal monocromador a 186 mm do centro do goniostato para o qual seria necessário deslocar o tubo de raios-X. Desta forma, o cristal monocromador fica no lugar ocupado pelo foco na montagem prévia.

No entanto, surgiu um inconveniente em relação à colimação do feixe monocromático. Normalmente, a colimação é feita obrigando o feixe passar por dois pequenos orifícios bastante afastados. Assim, o espaço disponível de 186mm seria muito pequeno.

Desta forma, ou mantínhamos a distância fonte-goniostato, de 186mm, e teríamos acesso a alguns dispositivos de alinhamento do aparato experimental, ou aumentávamos esta distância, para introduzir um colimador -

comprido, e perderíamos todo o recurso de alinhamento, em favor de uma melhor colimação. Decidimos por manter a distância de 186mm, uma vez que o dispositivo de alinhamento parecia-nos mais importante. Como veremos adiante, obtivemos uma boa colimação com esta montagem.

Inicialmente, projetamos e construímos um dispositivo, cujo cristal monocromador fosse um monocristal de LiF na direção 002. O cristal de LiF foi colocado numa cabeça goniométrica (fig.2.2), a qual está encoberta por um cilindro de alumínio. O conjunto foi colocado numa base de tal forma que o cristal ficasse na posição A, representada pela figura 2.3-b. O aparelho tinha um colimador de entrada que o interligava ao tubo de raios-X, e um outro colimador de saída, ambos solidários ao corpo. O papel do colimador de entrada é de colimar o feixe que sai do tubo e vai ao cristal monocromador. O colimador de saída tem o papel de colimar o feixe monocromático que vai ao ponto P, onde fica a amostra.

Este monocromador, bastante rudimentar, foi colocado em funcionamento o que significou uma sensível melhoria no desempenho do aparelho. Entretanto ele não possuía nenhum recurso de ajuste para os colimadores o que não permitia uma boa centragem do feixe monocromático. Além do mais, monocristal de LiF [002] permitia a saída não só do feixe monocromático de comprimento de onda  $\lambda$ , mas também a passagem dos seus harmônicos de segunda e quarta ordem com comprimentos  $\lambda/2$  e  $\lambda/4$ , respectivamente, fato este prejudicial em difração múltipla, não só do ponto de

vista experimental como também de difícil avaliação teórica.

Com base nesta primeira experiência na construção de monocromadores, foi construído um segundo, agora para um cristal monocromador de germânio, na direção 111, que não permite a passagem do harmônico  $\frac{\lambda}{2}$ , mas permite a do terceiro harmônico com comprimento de onda  $\lambda/3$ . No próximo parágrafo justificaremos que a contribuição do terceiro harmônico é desprezível.

Este modelo, sofreu várias modificações, sendo a primeira o dispositivo que batizamos de caneca universal. Esta caneca (fig. 2.4) faz exatamente o papel da proteção de alumínio do dispositivo anterior, e consiste em duas canecas superpostas, de tal forma que, uma gira livremente em torno da outra. Uma vez que o colimador de entrada é fixo à caneca exterior, esta caneca é compatível para outros cristais monocromadores, e daí o nome de caneca universal. O colimador de saída, por sua vez, consiste em duas fendas com um orifício de 0,25mm de diâmetro. Cada fenda tem movimentos de ajustes no plano perpendicular e na direção do feixe, por meio de dois parafusos de controle (fig. 2.4). Quanto ao cristal monocromador, está preso à mesma cabeça goniométrica do conjunto anterior e, portanto, tem todos os movimentos permitidos pela mesma.

Todo o conjunto é acoplado a uma base, formando um dispositivo único que é colocado, junto ao tubo e o goniostato, segundo o esquema semelhante o da fig. 2.3-b.

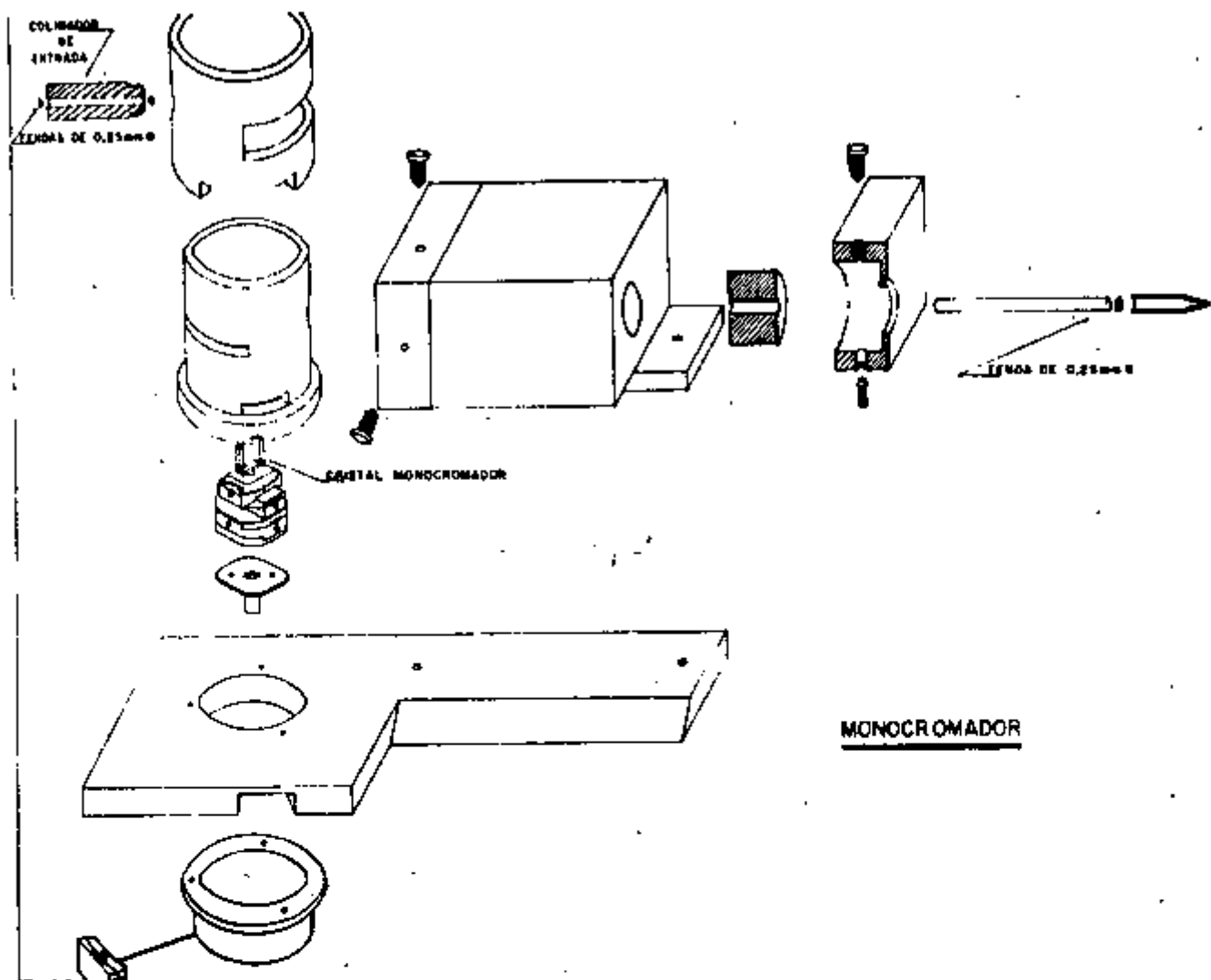


Figura 2.4  
 Desenho esquemático do monocromador.

O feixe de raios-X policromático proveniente do anticátodo deve incidir no cristal monocrômador formando um ângulo de incidência igual ao ângulo de Bragg  $\theta_B$  - correspondente ao plano 111 do Ge e ao comprimento de onda da característica  $\lambda_{K\alpha}$  do anticátodo.

O feixe monocrômático difratado pelo Ge deve incidir no ponto P, dentro do goniostato de 4 eixos e ser perpendicular aos eixos  $E_{\omega}$  e  $E_{2\theta}$  do goniostato (fig. 2.1)

Enquanto não satisfizer estas condições, o conjunto não estará apto para ser utilizado em quaisquer tipos de experimentos, de maneira precisa. Esta condição é verificada através do dispositivo de alinhamento fig. 2.5a de fabricação da Rigaku Denki, que possui dois orifícios de aproximadamente 0,05mm. Esta peça é colocada no plano de rotação  $\chi$  de tal forma que este eixo passa exatamente pelos dois orifícios.

Para alinhar o feixe monocrômático, coloca-se a peça de alinhamento no plano de rotação  $E_{\chi}$ , conforme fig. 2.5-b

O ajuste é feito de modo que o feixe de raios-X passe pelos orifícios da peça e atinja o detector, colocado na parte oposta. Esta operação, aparentemente simples chega a tomar, em condições normais, até duas horas de trabalho.

A otimização do alinhamento é feito fazendo com que a intensidade do feixe que passa pelos orifícios e medida pelo detector seja a máxima possível.



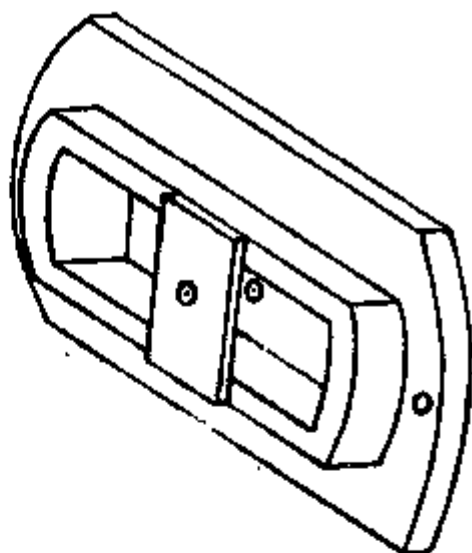
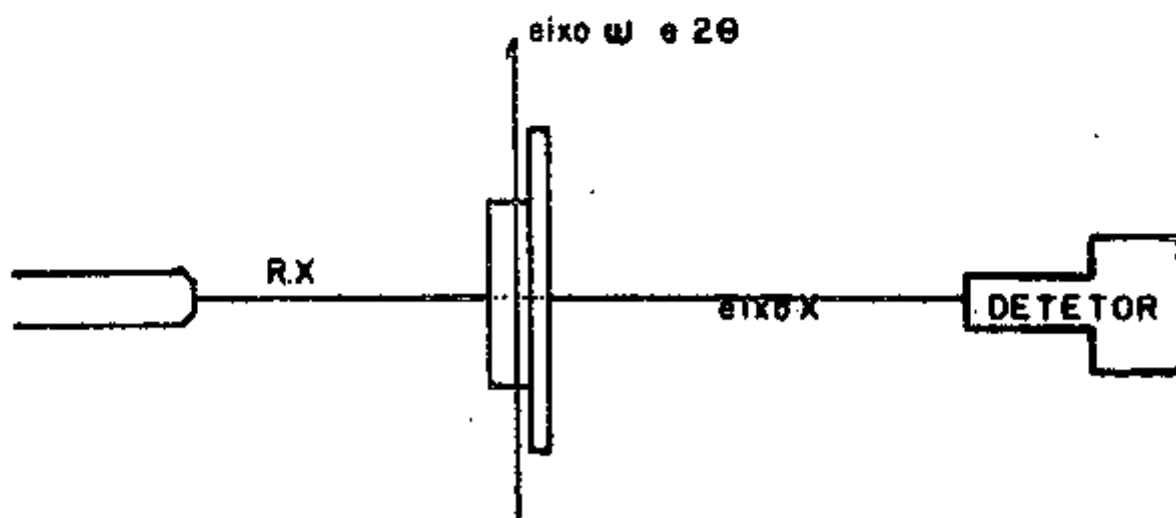


FIG 2.5a

Figura 2.5

- a - Peça contendo duas fendas para alinhamento do feixe de raios-X.
- b - Esquema da posição onde é colocada a peça de alinhamento.

FIG 2.5b



Este alinhamento é feito utilizando-se de todos os recursos de alinhamento do goniômetro e também regulando a colimação de entrada e as duas fendas que formam o colimador de saída do monocromador.

Também esta operação, aparentemente simples, exige muita paciência e o domínio completo do sistema. Basta dizer que durante três semanas, tentamos alinhar o monocromador, sem o conseguirmos. Depois de um completo "check-up" do sistema, descobrimos que havia um pequeno e quase imperceptível defeito do colimador de entrada.

Para completarmos o alinhamento, um cristal de LiF foi colocado na posição P segundo o esquema da figura 2.3-b.. Foi usado um tubo de anticátodo de Cu. Fazendo-se varredura  $\omega$  do LiF, isto é girando o cristal em torno do eixo  $E_{\omega}$  e mantendo o detector fixo, foi gravada a contagem no registrador. Nesse gráfico, observamos a presença da raia  $CuK\alpha_2$  juntamente com a raia  $CuK\alpha_1$ , que é aquela que nos interessa. Uma vez que a raia  $CuK\alpha_1$  e  $CuK\alpha_2$  possuem respectivamente comprimentos de onda  $1.54051\text{\AA}$  e  $1.54433\text{\AA}$ , estas radiações são espalhadas pelo plano 200 do LiF, com ângulo de Bragg que diferem em  $3,5'$ . A figura 2.6 mostra a influência causada nas intensidades destas duas linhas quando a posição das fendas de saída era modificada. Vê-se que um adequado posicionamento permite eliminar praticamente a raia  $K\alpha_2$ .

Feito isso, um reajuste mais acurado dos parâmetros do conjunto permite otimizar a intensidade do feixe monocromático.

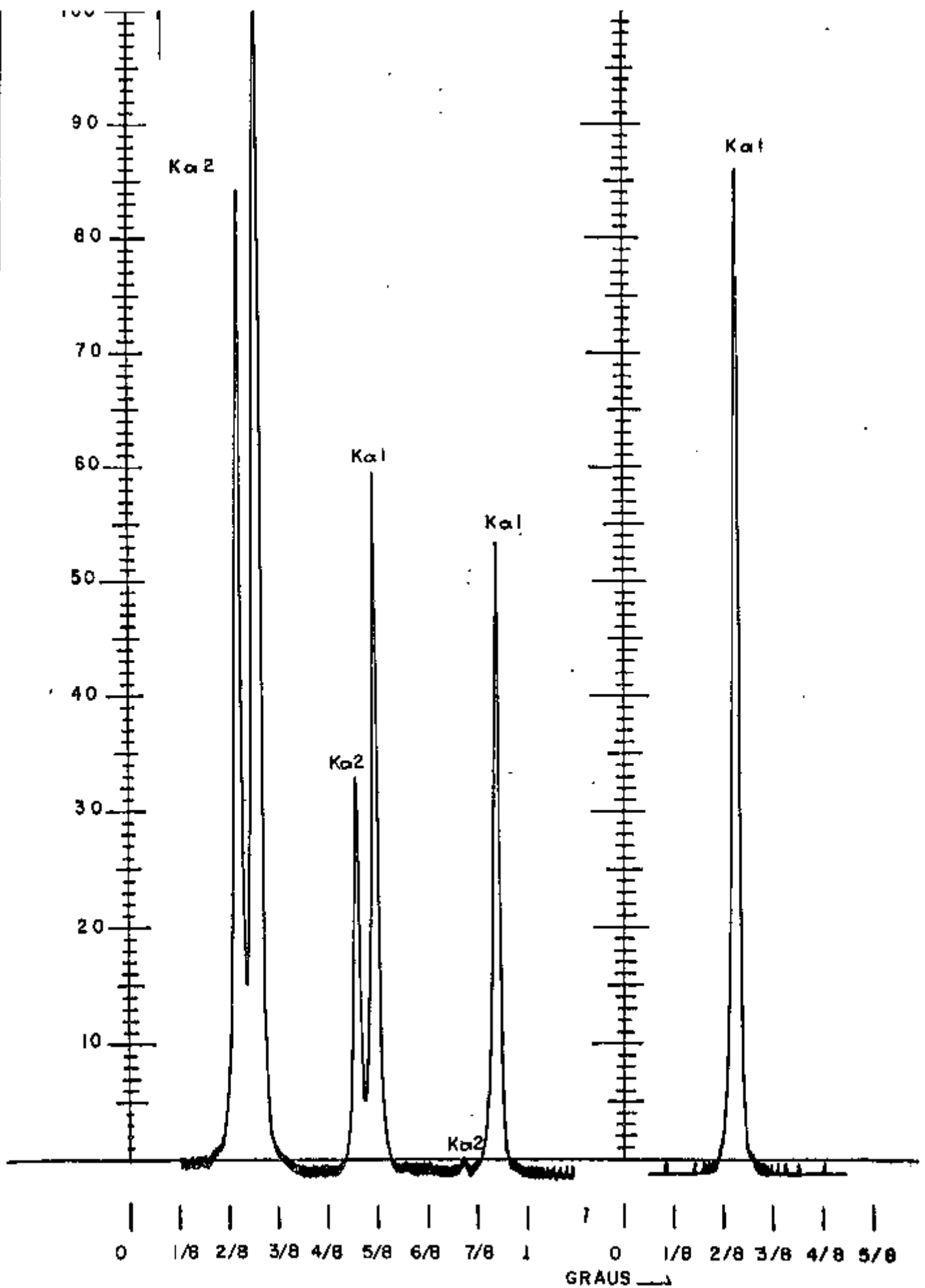


Figura 2.6

Desaparecimento da raia  $K\alpha_2$  numa varredura  $\theta - 2\theta$   
feita num monocristal de LiF

Após a otimização do feixe monocromático, realizamos uma experiência para avaliar a divergência deste feixe. Esta divergência depende da geometria do colimador de saída e do cristal monocromador de Ge.

O colimador de saída consiste em uma fenda de 0,25mm colocada a uma distância de aproximadamente 150mm do cristal monocromador e, portanto, ele nos dá uma divergência mínima de 12'.

Se o feixe proveniente do monocromador tiver uma divergência menor do que 12', o efeito do colimador de saída será apenas de diminuir a seção deste feixe que assume uma dimensão aproximada da área da fenda.

No nosso caso, verificamos que o feixe proveniente do cristal monocromador era muito mais colimado que 12' e portanto esta é a colimação do monocromador.

Para fazer uma estimativa desta colimação utilizamos um outro pedaço de um monocristal de Ge, idêntico ao do cristal monocromador uma vez que ambos foram talhados de um mesmo bloco. A curva de "rocking" feito neste cristal com o uso do feixe monocromático, fig.2.7, apresentou uma largura de perfil à meia altura de 22,5" o que nos dá a estimativa da divergência do feixe monocromático.

### 2.1.1 - INFLUÊNCIA DO HARMÔNICO DE TERCEIRA

#### ORDEM

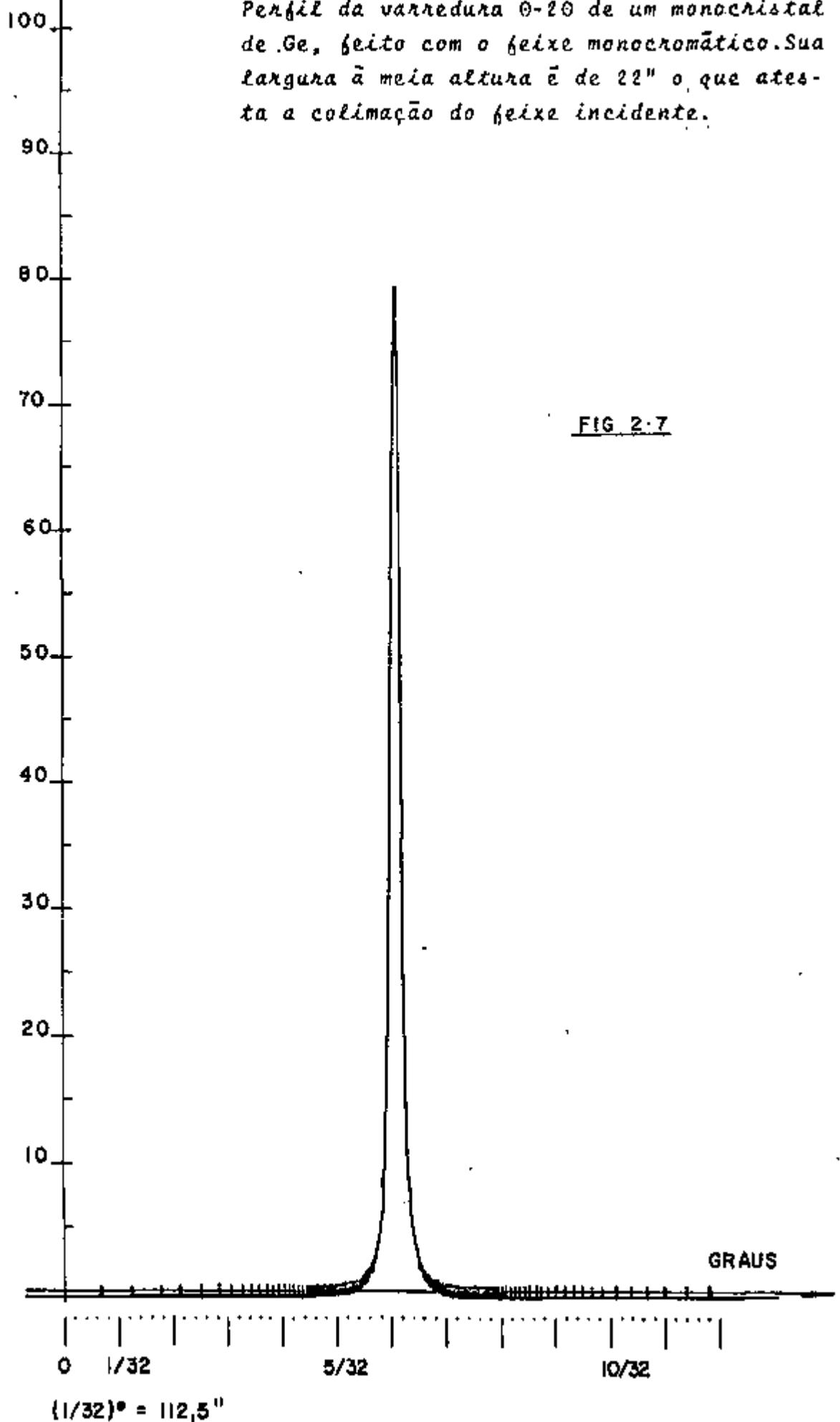
A intensidade da terceira harmônica poderia produzir efeitos no nosso diagrama.

escala:  $8 \times 10^3$

CONT/S

Figura 2.7

Perfil da varredura  $\Theta$ - $2\Theta$  de um monocristal de Ge, feito com o feixe monocromático. Sua largura à meia altura é de  $22''$  o que atesta a colimação do feixe incidente.



Uma forma de evitar a ação da terceira harmônica seria - baixar a tensão do tubo de modo a não excitar essa radiação. Pode-se verificar que seria, então, necessário trabalhar com uma tensão do tubo menor do que 24KV.

Essa solução não foi considerada conveniente porque produziria uma diminuição drástica na intensidade da linha característica  $K\alpha$  do cobre utilizado. Com efeito, a intensidade  $I$  de uma linha característica varia aproximadamente de acordo com a expressão empírica (Guinier, 1956),

$$I = A_i (V - V_k)^n$$

sendo  $i$  a corrente catódica,  $V$  a tensão de operação do tubo e  $V_k$  a tensão crítica de excitação da linha  $K$  considerada e  $n$  um expoente determinado empiricamente com valor perto de 1.5 para as linhas  $K$ . De acordo com isso, para uma linha  $K\alpha$ , se mantermos a mesma corrente de tubo, haverá uma variação na intensidade.

$$\frac{I_{40}}{I_{24}} = 2,8$$

onde  $I_{40}$  é a intensidade para uma tensão de operação de 40 KV e  $I_{24}$  é aquela para tensão de operação de 24 KV.

De acordo com medidas feitas sobre o espectro de um tubo de cobre a 40 KV, a relação de intensidades da linha característica  $\lambda_{CuK\alpha}$  para  $\frac{1}{3} \lambda_{CuK\alpha}$  do espectro contém

noo  $\bar{e}$  da ordem de 430 (Caticha-Ellis - 1972). Ou seja :

$$\frac{I_0(\lambda)}{I_0(\lambda/3)} = 430$$

A refletividade do Germânio está dada pela expressão:

$$Q = - \frac{e^2}{mc^2} \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2 \sin^2 2\theta} |F|^2 \lambda^3$$

onde  $V$  = volume da cela elementar;  $\theta$   $\bar{e}$  o ângulo de Bragg;  $F$  o fator de estrutura, e os demais símbolos já foram explicados.

Sendo que a intensidade integrada  $\bar{e}$ :  $Y_H = I_0 Q \delta V$

onde  $\delta V$  o volume iluminado do cristal e  $I_0$  a intensidade do feixe incidente para o comprimento de onda considerado.

Portanto, a relação de intensidade para  $\lambda\text{CuK}\alpha$  e a sua terceira harmônica será:

$$\frac{Y_H(\lambda)}{Y_H(\lambda/3)} = \frac{I_0(\lambda) Q(\lambda) \delta V}{I_0(\lambda/3) Q(\lambda/3) \delta V}$$

e portanto, substituindo valores:

$$\frac{Y_H(\lambda)}{Y_H(\lambda/3)} = \frac{I_0(\lambda) |F_\lambda|^2 \lambda^3}{I_0(\lambda/3) |F_{\lambda/3}|^2 (\lambda/3)^3} = 30000$$

Conclue-se que influência da terceira harmônica nas nossas experiências é uma ordem de grandeza muito inferior aos erros experimentais na medida de intensidades, sendo assim, perfeitamente justificável não levar em conta este efeito.

## 2.2 - PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS

As amostras usadas nestas experiências são monocristais de LiF fabricadas pela Harshaw Chemical Company. De um bloco único foram tiradas, por clivagem, as diferentes amostras usadas. De acordo com Mayhugh, 1970} a clivagem do LiF melhora notavelmente após irradiação com raios-X. Isso foi verificado, e foi feita a irradiação usando um tubo de espectrografia, anticátodo de W, operado a 50 KV e 30 mA. A escolha do tubo de espectrografia deveu-se ao fato deste possuir um foco bastante grande. A amostra foi colocada no espectrôgrafo de raios-X fluorescente durante 15 minutos.

Posteriormente o bloco foi clivado em várias placas monocristalinas de tamanho aproximado de 12 x 8 x 1mm. A seguir, as placas de LiF, foram recozidas a uma temperatura de 520°C, durante 30 minutos e resfriada bem lentamente. Foi utilizado um forno tipo 2000 da Thermo Electric Manufacturing Company onde o resfriamento de 520°C a 50°C durou cerca de 15 horas. Com este recozimento, o cristal, que havia adquirido uma certa coloração devido à irradiação tornou-se incolor e transparente (L.O. Miller e W.J. Vau



ghan - 1969]. No final desta operação, dispúnhamos cerca de 20 placas monocristalinas.

### 2.3 -- IRRADIAÇÕES DAS AMOSTRAS E MEDIDA DA TEMPERATURA DE IRRADIAÇÃO

As amostras de LiF foram irradiadas no carôço do reator atômico IEA- R1 do Instituto de Energia Atômica.

O dispositivo de irradiação consiste em um tubo de alumínio de diâmetro igual a 3cm com tampa hermética na parte superior para impedir o vazamento de água. Na parte superior da tampa há um orifício, por onde passa o termopar; e um espaguete protege o fio até sair fora da piscina do reator. Este espaguete tem a finalidade de evitar a entrada de água no tubo de alumínio. Na parte inferior do tubo, aloja-se um porta amostra onde é colocada a placa de LiF juntamente com o termopar. Em cada lado do cristal são colocados dois monitores para posterior medida do fluxo de neutrons recebidos pelo cristal. Este conjunto é colocado na posição EIFS 35a, do carôço do reator, para ser irradiado com neutrons.

Este dispositivo é esquematizado na figura 2.3.

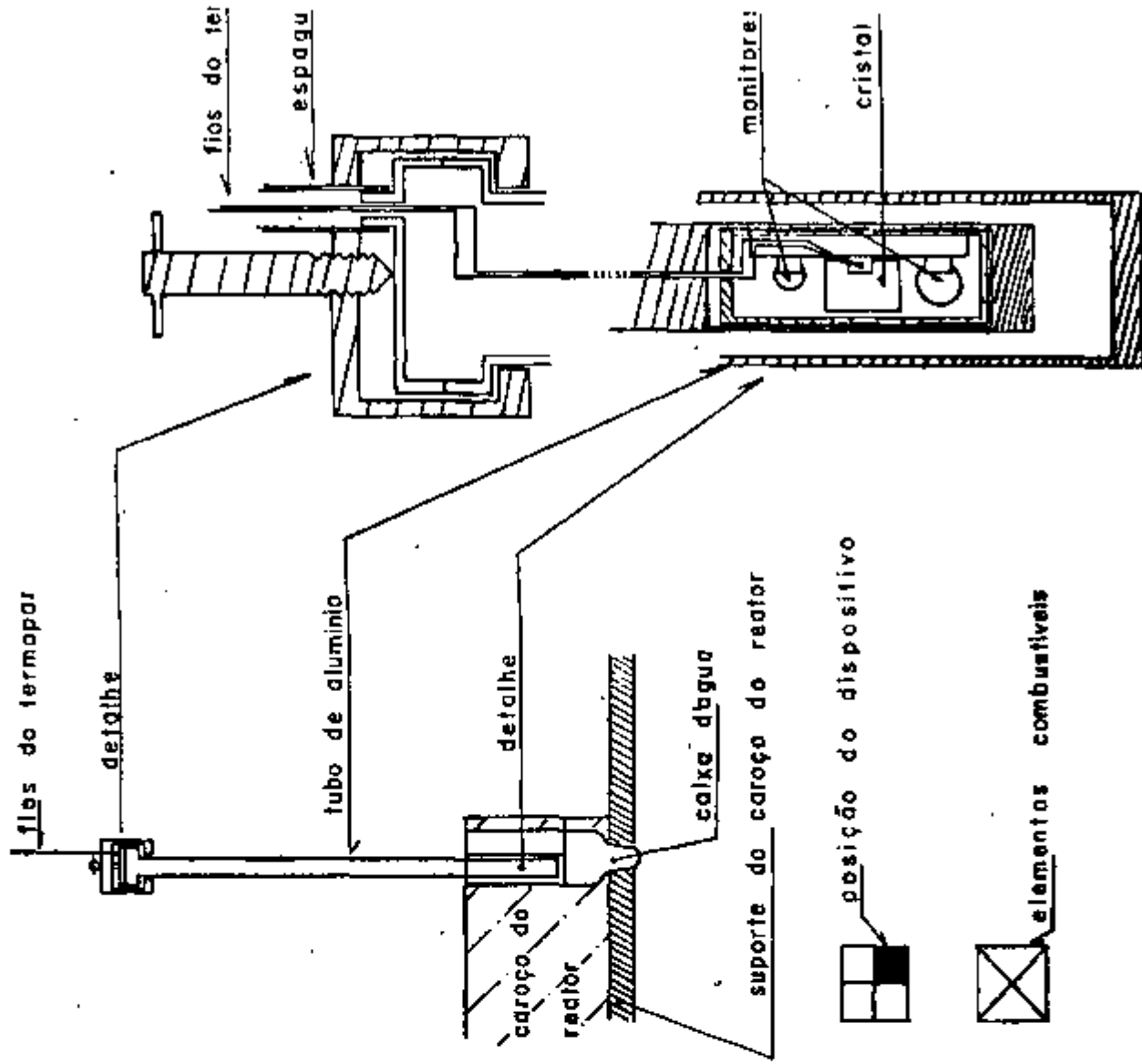
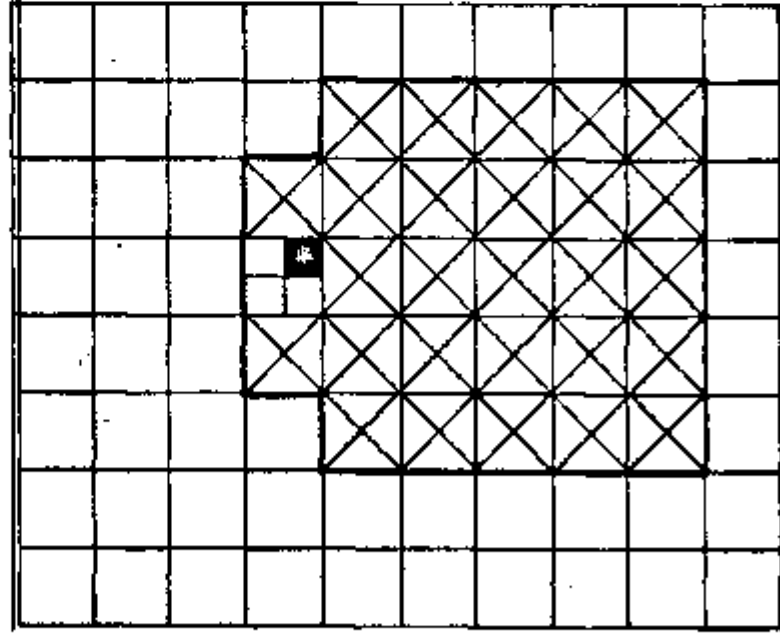
Quanto à medida da temperatura, utilizamos um termopar de cromo - cromo níquel fabricado pela Degussa (Alemanha). Cada fio do termopar tem 0,2mm de diâmetro estando o conjunto coberto por uma capa cujo diâmetro é de cerca de 1mm. A solda na ponta do termopar foi feita por

Figura 2.8

Arranjo esquemático do dispositivo de irradiação no caroço do reator com medida de temperatura de irradiação.

POSICÃO DO DISPOSITIVO NO CAROÇO DO REATOR

ARRANJO 88



meio de um maçarico.

Conforme o esquema da figura 2.8, o termopar é colocado junto ao cristal e este conjunto, por sua vez, é colocado quase na extremidade do tubo de alumínio. O fio do termopar percorre o tubo de alumínio até a extremidade superior e, daí para frente, é levado para fora da piscina do reator, encerrado num espaguete estanque para evitar a entrada de água no sistema. Nesta montagem, cerca de 1,1 metros do fio do termopar ficam dentro do espaguete o que dá certa idéia das dificuldades já que foi usado um espaguete sem emendas.

No entanto, descobrimos um processo no qual uma pessoa segura uma ponta do espaguete e coloca o fio dentro do mesmo, enquanto outra pessoa provoca ondas na extremidade oposta. Uma coordenação do movimento das duas pessoas, permitiu passar um fio de cobre em menos de 10 minutos. A seguir, o termopar foi soldado em uma das extremidades do fio de cobre e introduzido no espaguete enquanto o cobre era puxado para fora do mesmo.

Como temperatura de irradiação é um parâmetro fundamental no comportamento cinético dos defeitos gerados, foi planejada a sua medida precisa para a qual foi necessário superar algumas dificuldades práticas. Nessa medida foi utilizada uma parte do equipamento utilizado por Imakuma [1970]. Assim, as extremidades do termopar (solda quente e solda fria) foram ligadas a um registrador MECI (tipo Minipont) construído especialmente para controle de temperatura. Este registrador possui duas es

calas, onde a primeira permite registrar tensões até 2mV, e outra, até 10mV. Portanto, a primeira escala permite medir até 50°C e a outra permite medir temperaturas - até 246°C. Para medir temperaturas superiores a esse último valor, existe um dispositivo que fornece tensões, bem precisas, de 1mV em 1mV, as quais, aplicadas em oposição no registrador, permite que o mesmo meça tensões, do termopar, até 40mV, o que possibilita medidas de temperaturas de até 966°C.

20 placas monocristalinas foram analisadas previamente, no difratômetro onde foram tiradas diagramas dos perfis de difração. Seleccionamos para nossas experiências, 6 cristais, que apresentavam diagramas idênticos, com o intuito de fazer com que as condições iniciais fossem as mesmas para todos. O primeiro cristal foi guardado, como padrão, e os outros cinco foram destinados à irradiação no dispositivo já descrito.

Programamos efetuar 3 tipos distintos de irradiação sempre na posição EIFS-35a prateleira 2, do carvão do reator, como segue:

- a - irradiação com o espectro total;
- b - irradiação com neutrons de energia superiores a 0.45eV;
- c - irradiação com espectro gama.

Na irradiação com o espectro total, o cristal é submetido a neutrons de todas as energias ( $E < 10^7$  eV) produzidos no reator [Pimentel, 1972]. Na irradiação com

neutrons intermediários + rápidos, o cristal é protegido por uma folha de Cadmio, que só deixa passar neutrons com energias superiores a 0,45 eV (Pettuss, 1957). A irradiação com espectro gama é feita deixando o cristal na mesma posição EIFS-35a com o reator desligado. Desta forma, o cristal é submetido a irradiação só com raios  $\gamma$ , porém de espectro desconhecido.

Um primeiro cristal submetido ao espectro total de neutrons teve a sua temperatura de irradiação medida em 173°C, o que achamos excessivo em comparação com as temperaturas de irradiação encontradas na literatura.

Analisando o dispositivo de irradiação, encontramos contrapesos de aço inoxidável no fundo do dispositivo, cujo efeito foi de produzir uma modificação da temperatura observada.

Eliminando o contrapeso interno, para irradiação de um outro cristal, obtivemos uma outra temperatura de irradiação, 148°C, o que confirmou a nossa suposição. Parte do dispositivo, que é introduzido no caroço do reator, foi reconstruído com alumínio mais puro. Uma nova irradiação, com este dispositivo remodelado, resultou numa temperatura de irradiação de 113°C, em outra placa de LiF.

Por outro lado, a medida da ativação dos monitores, que foram irradiados juntamente com os cristais de LiF, permitiu determinar o fluxo de neutrons a qual foram submetidos os mesmos (Pimentel, 1972).

Assim, cinco monocristais de LiF foram irradiados em distintas condições e são apresentados na tabela

abaixo juntamente com respectivos valores dos fluxos e das temperaturas (Tabela 2.1).

Cristal	Temperatura (°C)	Tempo de Irradiação (h)	Fluxo $n/cm^2 \cdot seg.$	Fotons/cm <sup>2</sup> .seg.
1	113 ± 3	8.22	$4,3 \times 10^{13}$	$3,1 \times 10^{13}$
2	148 ± 4	8.55	$4,0 \times 10^{13}$	$3,1 \times 10^{13}$
3	173 ± 6	8.35	$4,2 \times 10^{13}$	$3,1 \times 10^{13}$
4	121 ± 4	8.50	$2,5 \times 10^{13}$	$3,1 \times 10^{13}$
5	ambiente	13.95		$2 \times 10^{12}$

Tabela 2.1

Os cristais 1, 2 e 3 foram irradiados com espectro total de neutrons do reator, o cristal 4 irradiado com neutrons de energia superior a 0,45eV e o cristal 5 submetidos ao espectro de raios  $\gamma$ . Na realidade, todos os cristais receberam uma certa dose de raios  $\gamma$  e os seus fluxos, estimados por Pimentel (1972) estão apresentados na última coluna.

#### 2.4 - EXPERIÊNCIAS COM DIFRAÇÃO MÚLTIPLA

Descreveremos aqui as experiências em difração múltipla nas seis placas monocristalinas que tratamos anteriormente. As placas monocristalinas de LiF, cujas faces tem a direção cristalográfica 001, são montadas na forma descrita no capítulo anterior.

Experimentalmente, o problema consiste em colocar o plano cristalográfico  $002$  (ou  $004$ ) em posição de Bragg de tal forma que o cristal possa ser girado livremente em torno do vetor  $H_{002}$  ou  $(H_{004})$ . Podemos ver que esta situação pode ser obtida com o uso do nosso goniostato de 4 eixos, de duas maneiras diferentes, conforme o esquema das figuras 2.1 e 2.9.

Na primeira montagem, o cristal é colocado de maneira que o plano cristalográfico fique perpendicular ao eixo  $\varphi$  chamados daqui em diante de  $E_\varphi$ . Desta maneira, o vetor  $H_{002}$  (ou  $H_{004}$ ) coincide com o eixo  $\varphi$ . O eixo  $\omega$  é girado até que o feixe incidente forme um ângulo de Bragg  $\theta_B$ . Neste ponto, aparece um feixe difratado, também formando um ângulo  $\theta_B$  com a face do cristal, o qual é recolhido no detetor posicionado no ângulo  $2\theta$ . Nesta montagem o eixo azimutal coincide com o eixo  $\varphi$  o que permite rotar o plano  $H_{002}$  (ou  $H_{004}$ ) ao redor de sua normal.

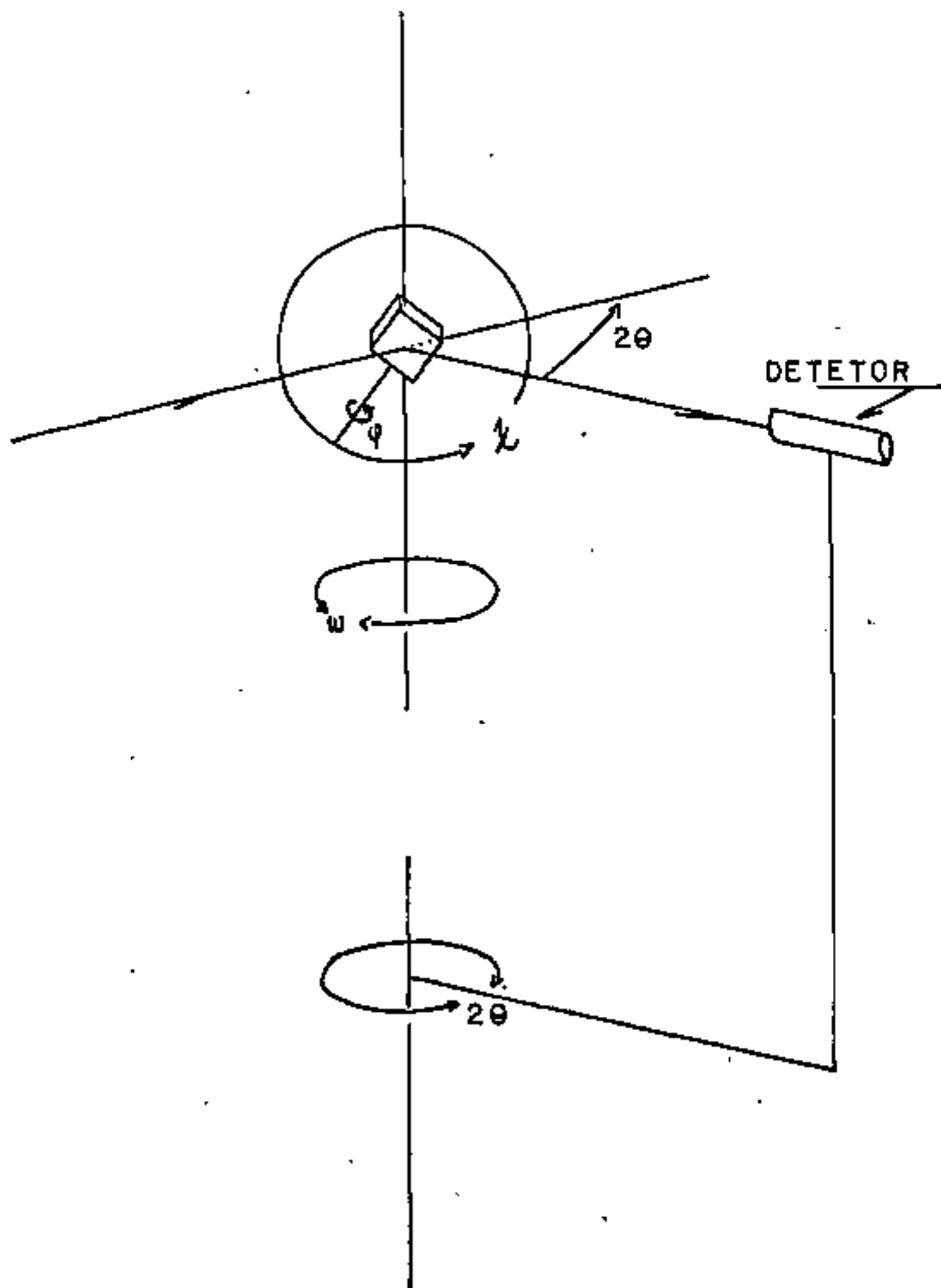
Na segunda montagem, a face da placa é colocada paralelamente a  $E_\varphi$  e de tal modo que ela pertença inteiramente ao plano perpendicular ao eixo  $\chi$  chamado daqui em diante de  $E_\chi$ .

De maneira análoga, os eixos  $\omega$  e  $2\theta$  são posicionados de tal forma que o feixe difratado seja recolhido pelo detetor. Nesta montagem, o eixo azimutal coincide com o  $E_\chi$  e portanto o vetor  $H_{002}$  (ou  $H_{004}$ ) também coincide com  $E_\chi$ .

Em resumo, na montagem 1 devemos alinhar o cristal de tal modo que  $H_{002} \equiv E_\varphi$  e na montagem 2 devemos fa

Figura 2.9

Montagem do cristal no goniostato para uma experiência de difração múltipla (montagem  $\alpha$ ), onde a face do cristal é colocada perpendicular ao eixo  $x$ .





zer com que  $H_{002} \equiv E_x$ . Porém, o procedimento experimental para um plano arbitrário é bastante trabalhoso.

A coincidência dos eixos  $H_{002} \equiv E_\psi$  ou  $H_{002} \equiv E_x$  é evidenciada pelo fato de que a intensidade do feixe primário refletido é mantida constante independentemente do ângulo azimutal do cristal (a menos de reflexões múltiplas). Geometricamente isto significa que o nó 002 da rede recíproca fica permanentemente sobre a esfera de Ewald durante a rotação.

Variações de centésimos de graus nos ângulos que são os parâmetros da posição do cristal, produzem em muitos casos variações importantes na intensidade refletida. Nós veremos mais tarde como a técnica da difração múltipla é extremamente sensível neste sentido. Um ajuste tão fino da posição do cristal só é possível na prática quando se dispõe de um difratômetro e um goniostato de alta precisão mecânica. No nosso caso, a precisão mecânica do eixo  $\psi$  é bem inferior ao do eixo  $\chi$ . Optamos portanto pela montagem com  $E_x$  como eixo azimutal.

Antes de iniciarmos as experiências em difração múltipla propriamente dita, o monocristal de LiF deve ser ajustado perfeitamente no difratômetro. Em primeiro lugar, a face do cristal deve ser iluminado pelo feixe de raios-X exatamente no ponto P, o centro do goniostato. A cabeça goniométrica, onde é colocado a placa de LiF, apresenta um movimento de translação que faz o ponto P ficar dentro ou fora do cristal. Regulamos essa translação de modo que o ponto P pertença a face iluminada do cristal. Este ali -

nhamento é feito, focalizando o centro da luneta, no traço da face do cristal. Quando o cristal é girado de  $180^\circ$  em torno de  $E_\varphi$ , este traço se deslocará para a direita ou para a esquerda do centro da luneta; fazendo uma correção na translação do cristal, chegamos à situação em que a posição da face do cristal é invariante com a rotação de  $180^\circ$  em torno de  $E_\varphi$ . A face do cristal estará então exatamente no centro do goniostato.

A seguir devemos fazer com que o sistema satisfaça simultaneamente as seguintes condições:

- a - a normal à face do cristal  $n \equiv H_{002}$  coincide com o eixo  $E_\chi$  que será o eixo de rotação;
- b - fazer com que este vetor  $H_{002} \equiv E_\chi$  fique em posição de Bragg, ou seja, que toque a esfera de Ewald.

O alinhamento é feito, inicialmente, fazendo com que o eixo  $E_\varphi$  coincida com o eixo  $\omega$ , o que acontece para  $\chi = 0$ . Neste ponto, fazemos uma rotação do sistema em torno de  $\omega$ , até que ocorra um feixe difratado no detector que já está fixado na posição  $2\theta$  do ângulo de Bragg do plano  $002$ . Neste ponto temos segurança que o vetor  $H_{002}$  toca a esfera de Ewald, embora ele não coincida com o  $E_\chi$ . Chamamos este ponto de  $\omega_1$ .

Repetindo o mesmo processo para  $\chi = 180^\circ$ , obtemos a posição  $\omega_{180}$  onde  $H_{002}$  toca a esfera de Ewald. Uma vez que o cristal sofreu uma rotação de  $180^\circ$  em torno do

eixo  $\chi$  que ainda não coincide com  $H_{00\ell}$ , observamos que  $\omega_0 \neq \omega_{180}$ .

Fixamos então o sistema no ponto  $\omega_1 = \frac{\omega_0 + \omega_{180}}{2}$  e giramos o cristal em torno do eixo  $\omega$  até que  $H_{00\ell}$  toque a esfera de Ewald (e.E. daqui em diante). Repetindo o processo acima, tantas vezes que for necessário, chegamos a um ponto  $\omega$  tal que  $H_{00\ell}$  toca a e.E. para  $\chi = 0$  e  $\chi = 180$ , o que significa que o eixo  $E_\chi$  e  $H_{00\ell}$  estão num plano perpendicular ao plano de incidência, mesmo que  $E_\chi \neq H_{00\ell}$ .

A seguir, para  $\chi = 90^\circ$  e  $\chi = 270^\circ$  fazemos com que  $H_{00\ell}$  toque a e.E. por meio de uma correção da orientação do cristal feita na cabeça goniométrica.

Repetindo este processo chegamos a um ponto em que o vetor  $H_{00\ell}$  toca a e.E. para  $\chi = 0^\circ, 90^\circ, 180^\circ$  e  $270^\circ$ .

Nesta situação, sabemos que o eixo  $H_{00\ell}$  está em posição de Bragg e que o eixo azimutal  $E_\chi$  coincide exata ou quase exatamente com o vetor da rede recíproca.

Em condições normais, o alinhamento nestes quatro pontos do eixo  $\chi$  faz com que o alinhamento prevaleça para qualquer valor intermediário de  $\chi$  e portanto, ao fazermos a rotação  $\chi$ , de  $360^\circ$ , observamos uma variação da intensidade do feixe difratado não superior a 5%. Caso esta condição não seja verificada, significa que o segundo alinhamento modificou o primeiro alinhamento, isto é, a face do cristal não se encontra mais exatamente no ponto P, e portanto, devemos repetir toda a operação.

Em geral, verificamos que a repetição sucessi-

va do processo fazia o alinhamento convergir para a sua posição ideal. Lembramos aqui, que este alinhamento é bastante trabalhoso para um cristal, quase perfeito pois, neste caso, uma variação de  $0,02^\circ$  em torno de qualquer dos eixos, faz o feixe difratado desaparecer totalmente. Assim, para certos cristais, não se pode obter um alinhamento perfeito quando a imprecisão mecânica é da ordem da magnitude da largura dos mosaicos destes cristais.

Cada um dos seis cristais de LiF, mencionados na tabela 2.1, foram alinhados no difratômetro (fotos : 3.1, 3.2, 3.3), na direção 002 e 004. Em cada caso, o cristal continua em posição de difração, mesmo que ele se ja girado em torno do eixo  $\chi$ . Um dispositivo que gira, automaticamente, o eixo  $\chi$  com uma velocidade constante de  $0,05^\circ/\text{min}$ . foi instalado (foto 1). Enquanto o eixo  $\chi$  é posto em movimento, automaticamente, o feixe difratado é registrado graficamente. Assim, quando algum ponto da rede recíproca toca a esfera de Ewald, observa-se um aumento ou diminuição da intensidade na escala do registrador.

A identificação desses pontos da rede recíproca ou indexação deve então ser feita com muito cuidado para se saber quais são os feixes que interagem e se poder usar os valores corretos das refletividades nas equações (36) e (43). O método para indexação dos pontos da rede recíproca será explicado no apêndice II.

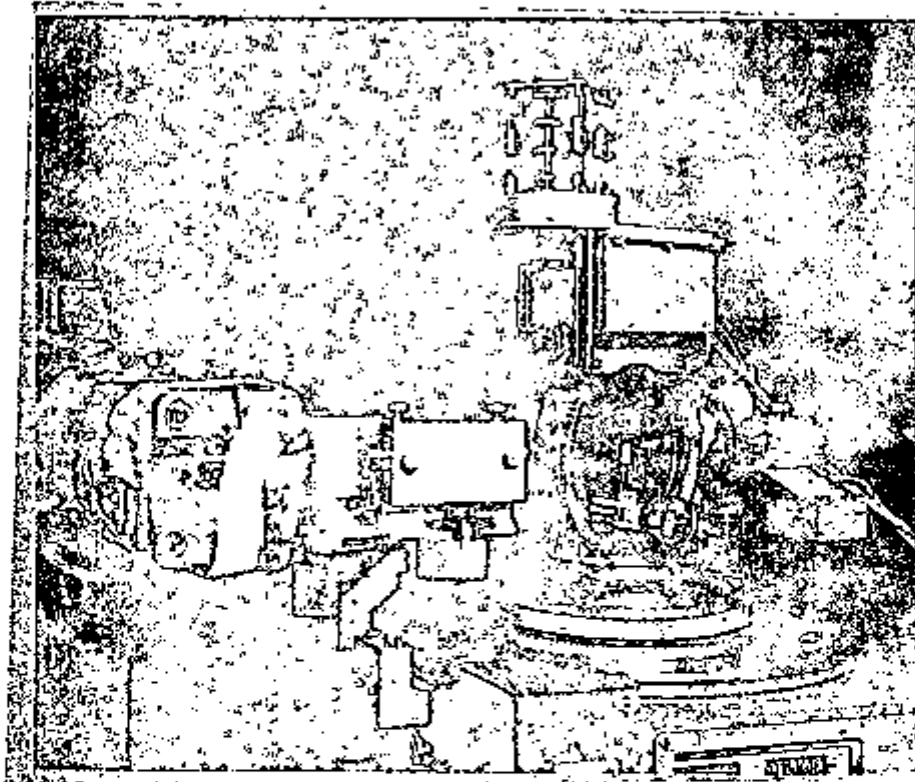


Foto 1 - Arranjo de uma experiência de difração múltipla onde está em destaque o monocromador e o motor que gira o eixo  $\chi$  com uma velocidade de  $0,05^\circ/\text{min}$ .  
(visto de frente)

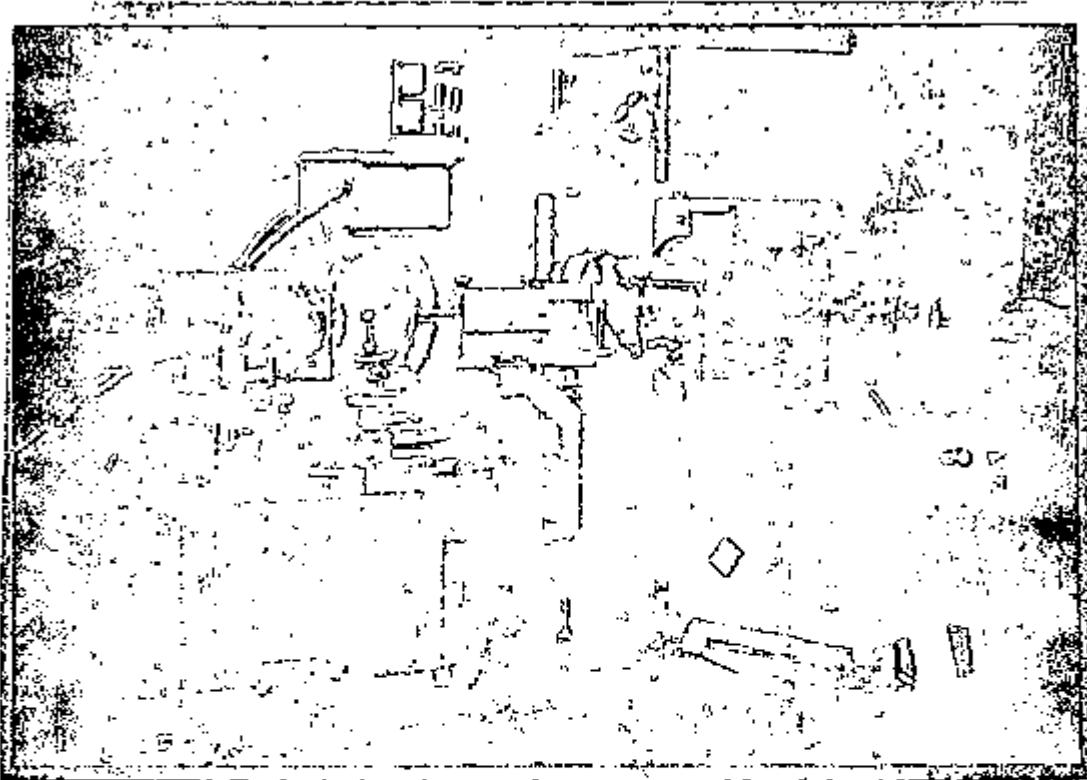


Foto 2 - O mesmo arranjo (foto 1) onde  
é destacada a posição do cris  
tal, perpendicular ao eixo  $x$ ,  
e o conjunto monocromador.  
(Visto de trás).

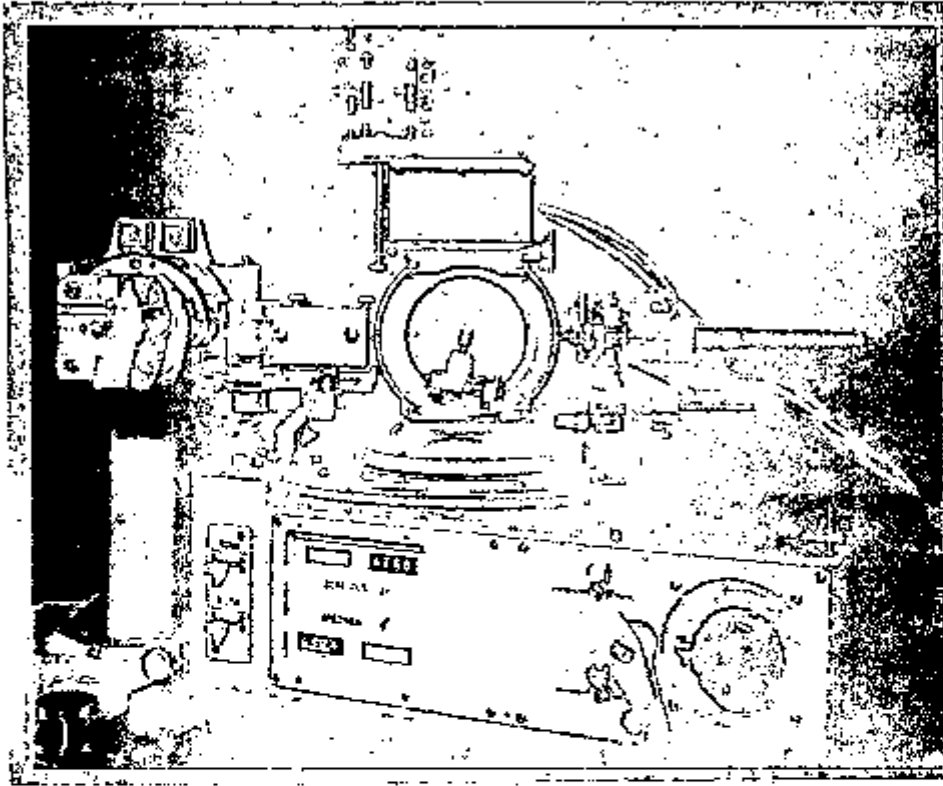


Foto 3 - Arranjo visto de um outro ângulo  
destacando a escala das leituras  
20 e w.

3 - RESULTADOS - ANÁLISE E DISCUSSÕES

Os efeitos da difração múltipla foram observados em cada uma das seis placas de LiF que mencionamos em 2.3. Após alinhar o monocromador e obter um feixe monocromático, ajustando o conjunto gonômetro-goniostato, cada uma das experiências obedeceram as etapas seguintes:

- a - alinhamento da placa no difratrômetro seguindo o procedimento que citamos no cap. 2.4. O cristal é alinhado de tal modo que sua face fica perpendicular ao eixo  $x$  do goniostato (foto 2);
- b - a posição dos picos de difração múltipla é detetada com relação ao ângulo de giro  $\chi$  como já foi explicado, registrando a intensidade do feixe primário mediante um registrador (fotos 1 e 2). O giro é feito por um motor elétrico que gira continuamente com velocidades angulares de  $1/16^\circ/\text{min.}$  e  $1/20^\circ/\text{min.}$
- c - cada um dos picos múltiplos encontrados no registrador, são medidos ponto a ponto (a intervalos de  $1/100^\circ$  ou  $2/100^\circ$  segundo o caso) pelo método da contagem com tempo fixo.

As seis placas monocristalinas estudadas foram chamadas de:



$P_1$  - cristal não irradiado

$P_2$  - cristal irradiado s̄o com o espectro gama

$P_3$  - cristal irradiado com filtro de Cd (neutrons com  $E > 0.45\text{eV}$ )

$M_1$  - cristal irradiado a  $173^\circ\text{C}$  - Espectro total

$M_2$  - cristal irradiado a  $148^\circ\text{C}$  - Espectro total

$M_3$  - cristal irradiado a  $113^\circ\text{C}$  - Espectro total.

Os prefixos P e M na nomenclatura dos cristais sugerem, respectivamente, os adjetivos perfeito e mosaico.

Deste capítulo analisamos os dados experimentais sob variados pontos de vista, com o intuito de extrair de cada amostra, informações s̄obre: largura mosaico e perfil do pico de interação.

### 3.1 - PICOS DE DIFRAÇÃO MÚLTIPLA

De maneira geral, detetamos em nossas experiências a presença de maioria dos picos previstos na tabela 1.3, , apresentada no fim do capítulo 1. Os picos observados s̄ao aqueles que apresentaram variações na intensidade da reflexão primária, suficientes para serem detetadas no contador. Aqueles que apresentaram maiores variações para ser̄ao discutidos aqui.

Os perfis destes picos de interação, de maneira geral, resultam do efeito da difração múltipla afetada pelo efeito instrumental dos aparelhos de medida .

Para avaliar este efeito instrumental tentamos usar um método analítico. Para tanto procuramos ajustar esta curva com uma função analítica. A forma da curva escolhida foi a Gaussiana a que permitiu ajustar os nossos dados experimentais em forma muito satisfatória.

O ajuste destes dados nos permitiu determinar, com maior precisão a posição dos picos além do que nos permitiu avaliar a influência do efeito instrumental no perfil. Contudo fazemos notar que cada pico foi ajustado só com uma Gaussiana e não com uma soma delas o que aliás sempre é possível para qualquer curva, sem que porém seja claro o significado físico de cada componente.

### 3.2 - LARGURA DOS MOSAICOS

#### 3.2.1 - MÉTODO DE DETERMINAÇÃO DA LARGURA DOS MOSAICOS

A distribuição angular dos mosaicos pode ser estudado a partir da altura relativa dos picos de difração múltipla, ou seja através da grandeza  $R_p$  que definimos no capítulo 1.A.-

Essa distribuição angular, admitida como gaussiana, está caracterizada pelo parâmetro  $\eta$ , desvio padrão da Gaussiana.

No que segue faremos a determinação de  $\eta$  a partir dos valores de  $R_p$  encontrados experimentalmente, para o que seguiremos o método desenvolvido por Caticha-

Ellis (1969).

$$\text{Como j\~{a} sabemos: } R_p = \frac{p_1^m(o)}{p_1^d(o)} .$$

A pot\~{e}ncia do feixe prim\~{a}rio refletido sem intera\~{c}o\~{e}s m\~{u}ltiplas ou seja, apenas com intera\~{c}o\~{e} com feixe incidente, \~{e} a solu\~{c}o\~{e} do sistema de equa\~{c}o\~{e}s [36], dada pela express\~{a}o [38]. Por outro lado, a pot\~{e}ncia do feixe prim\~{a}rio refletido, na presen\~{c}a de intera\~{c}o\~{e}s m\~{u}ltiplas  $P_1^m(o)$ , \~{e} solu\~{c}o\~{e} de um dos sistemas [39] ou [42], como foi explicado no cap\~{i}tulo 1.4.

Uma vez que conhecemos todos os dados para o c\~{a}lculo de  $P_1^d(o)$  e  $P_1^m(o)$ , a menos do par\~{a}metro  $\eta$  do mosaico, em princ\~{i}pio, podemos procurar o valor de  $\eta$  que satisfaz  $R_p = R_p(\eta)$ , j\~{a} que conhecemos o valor experimental de  $R_p$ . Por\~{e}m, na pr\~{a}tica pode n\~{a}o ser f\~{a}cil resolver essa equa\~{c}o\~{e} j\~{a} que a express\~{a}o anal\~{i}tica de  $\frac{P_1^m(o)}{P_1^d(o)}$  \~{e} bastante complexa.

Procuramos determinar o valor do par\~{a}metro  $\eta$ , usando procedimentos num\~{e}ricos. Para tanto os valores num\~{e}ricos de  $P_1^m(o)$  e  $P_1^d(o)$  foram obtidos no computador, para distintos valores de  $\eta$  atribuidos arbitrariamente, resultando da\~{i} um conjunto discreto de dados num\~{e}ricos  $R_p^N(\eta)$ . Os valores  $R_p^N$  obtidos foram colocados num gr\~{a}fico, onde  $R_p^N$  \~{e} a ordenada e  $\eta$  a sua abcissa, e tra\~{c}amos uma curva pelos seus pontos, a que \~{e} cortada pela horizontal tra\~{c}ada a partir do valor experimental de  $R_p$ . Em todos os casos s\~{o} houve uma interse\~{c}o\~{e}, cuja abcissa fornece o valor procurado de  $\eta$ .

A tabela 3.2 dá os valores medidos para vários picos diferentes. Essa tabela apresenta algumas particularidades que serão discutidas posteriormente.

### 3.2.2 - DETERMINAÇÃO DO PARÂMETRO $\eta$

De cada experiência de difração múltipla realizada em monocristais de LiF, com o eixo azimutal coincidente com o vetor  $H_{002}$  da rede recíproca, apresentamos aqui os quatro picos de difração múltipla que apresentaram maiores variações relativas de intensidades  $R_p$ .

Estes picos de difração múltipla, serão chamados de 1, 2, 3 e 4 e os planos cristalográficos que interagem simultaneamente são dados pelos seus índices de Miller, na tabela 3.1.

Nº	Reflexão Primária	Reflexões Múltiplas
1	002	111 e 113
2	002	020 e 022
3	002	222 e 220
4	002	222 e 220

Tabela 3.1

É bom fazer notar que os pares de planos que figuram na terceira coluna entram juntos simultaneamente na esfera de Ewald. Esses picos foram detetados nas experiências nos cristais  $P_1$ ,  $P_2$ ,  $M_1$ ,  $M_2$  e  $M_3$ , porém no cristal  $P_3$

somente conseguimos detetar os picos 1 e 4. Cada um desses picos experimentais foram ajustados por uma Gaussiana, e os resultados estão apresentados nas figuras 3.1, 3.2, 3.3, 3.4, 3.5 e 3.6, onde podemos ver os pontos experimentais e as curvas de ajuste superpostos no mesmo gráfico. A partir desses dados, determinamos os valores de  $R_p$  para cada um dos picos das seis placas estudadas, e com eles determinamos os valores os parâmetros  $\eta$  correspondente a cada um dos cristais.

Para determinar os valores dos parâmetros  $\eta$ , calculamos numericamente, a certa escala, os valores de

$$\frac{p_1^m(\theta)}{P_0(\theta)} \quad \text{e} \quad \frac{p_1^d(\theta)}{P_0(\theta)}$$

para cada um dos 4 tipos considerados conforme o método descrito no item anterior.

Todos os quatro picos considerados são do tipo quádruplo (cap. 1.4).

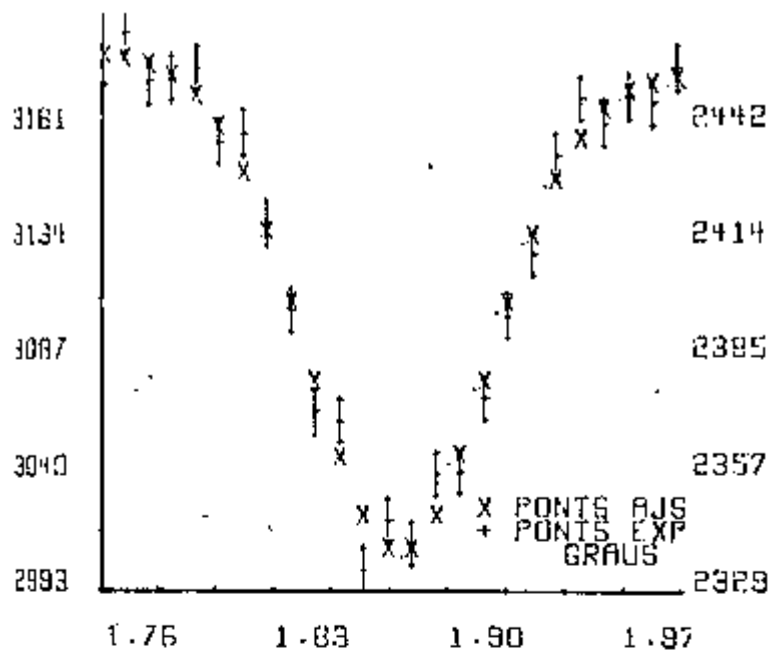
Os dados, coeficiente de absorção linear e fatores atômicos, necessários para resolver os sistemas (36) e (42) para o caso de um monocristal de LiF foram tirados da International Tables for X-Ray Crystallography (1962). Quanto ao parâmetro da rede LiF, tomamos o valor  $4.0276\text{\AA}$  concordantes com as medidas feitas. Os fatores de polarização e os fatores geométricos foram calculados pelas expressões apresentadas nos parágrafos 1.3.3 e 1.3.4.

Os valores de  $R_p^N = \frac{P_1^m(\theta)}{P_1^d(\theta)}$  calculados numericamente para cada um dos 4 picos em função do  $\eta$  foram colocados no gráfico . que é apresentado nas figuras - 3.7 e 3.8.

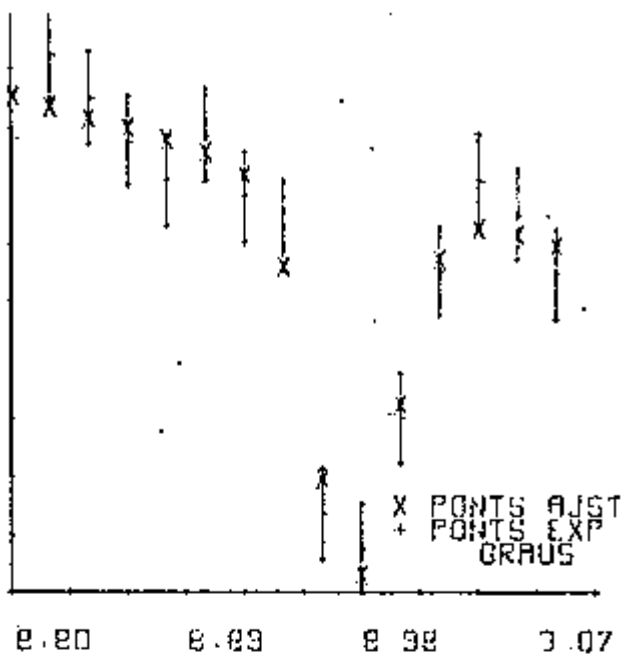
Os valores de  $\eta$  determinados a partir dos dados experimentais  $R_p$  para cada um dos picos e para cada cristal são apresentados na tabela nº 3.2. Para efeito de discussão dos resultados, fizemos constar na mesma tabela, a largura  $B$  dos picos de difração múltipla tomados à meia altura. Essa tabela apresenta resultados bastante curiosos uma vez que os valores de  $\eta$  para os cristais do tipo P ( $P_1, P_2$  e  $P_3$ ) são quase sempre e contra todas as previsões, maiores que os correspondentes valores para os cristais do tipo M ( $M_1, M_2$  e  $M_3$ ). Em contrapartida, os valores de  $B$  para os cristais tipo P são como é de se esperar, bem menores do que os correspondentes valores para os cristais tipo M.

A largura dos perfis de linha de Bragg dos mesmos cristais, apresentaram uma largura da ordem de  $0,015^\circ$  para os cristais  $P_1$  e  $P_2$  e de  $0,04^\circ$  para o cristal  $P_3$ . Por outro lado, os cristais  $M_1, M_2$  e  $M_3$  apresentam perfis da ordem de  $0,30^\circ$  o que atesta que os cristais tipo P são muito mais perfeitos do que os cristais tipo M.

Assim, os parâmetros  $\eta$  para os cristais P deveriam ser bem menores que os correspondentes parâmetros para os cristais mosaicos, o que não aconteceu no nosso caso. Para tanto, estes cristais deveriam apresentar uma



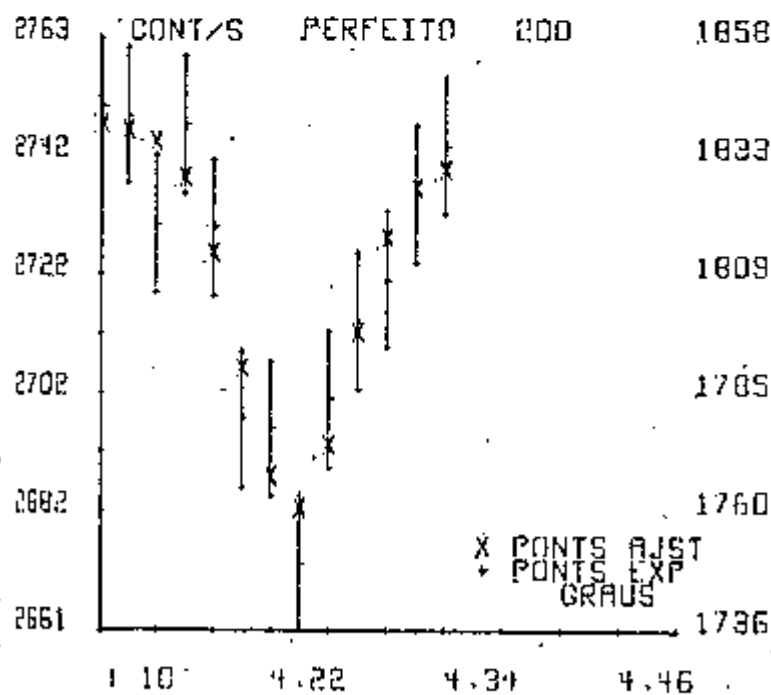
Pico 1



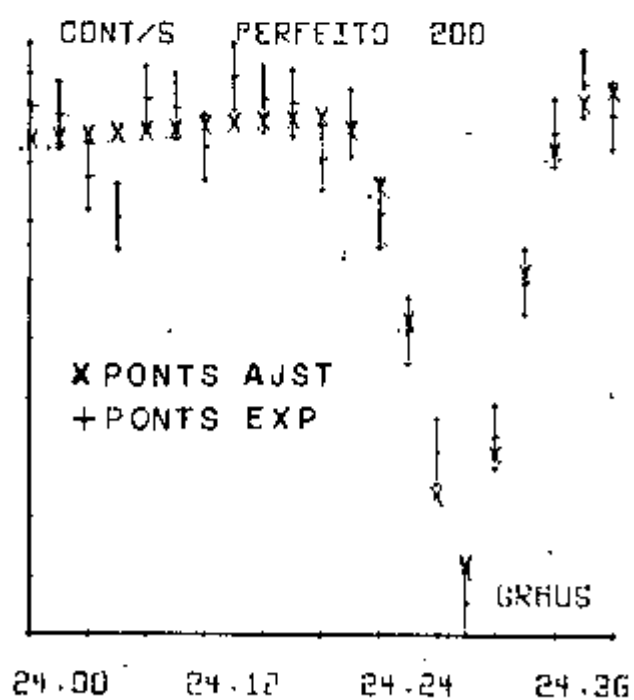
Pico 2

Figura 3.1

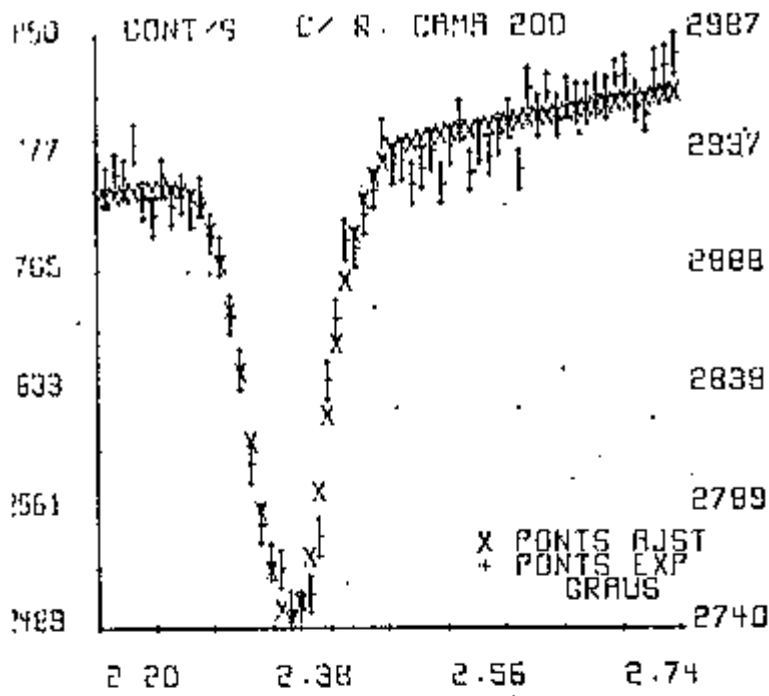
Picos de difração múltipla (cristal P<sub>1</sub>)



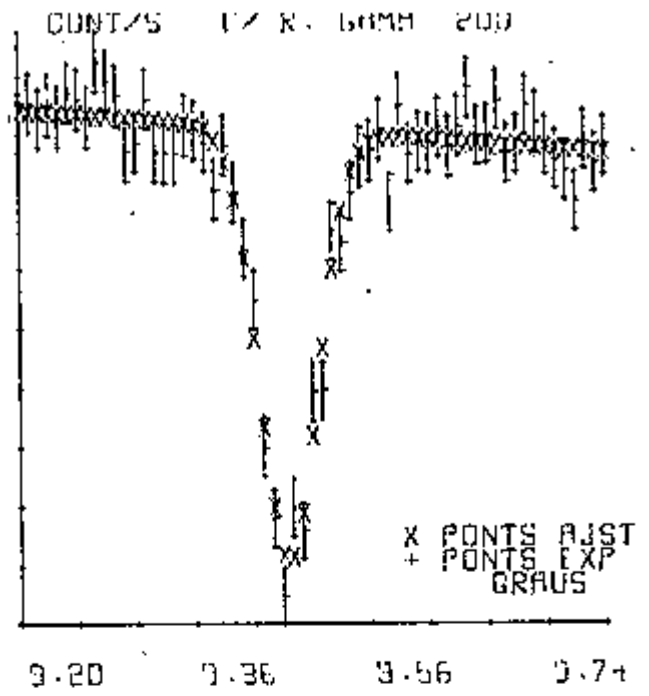
Pico 3



Pico 4



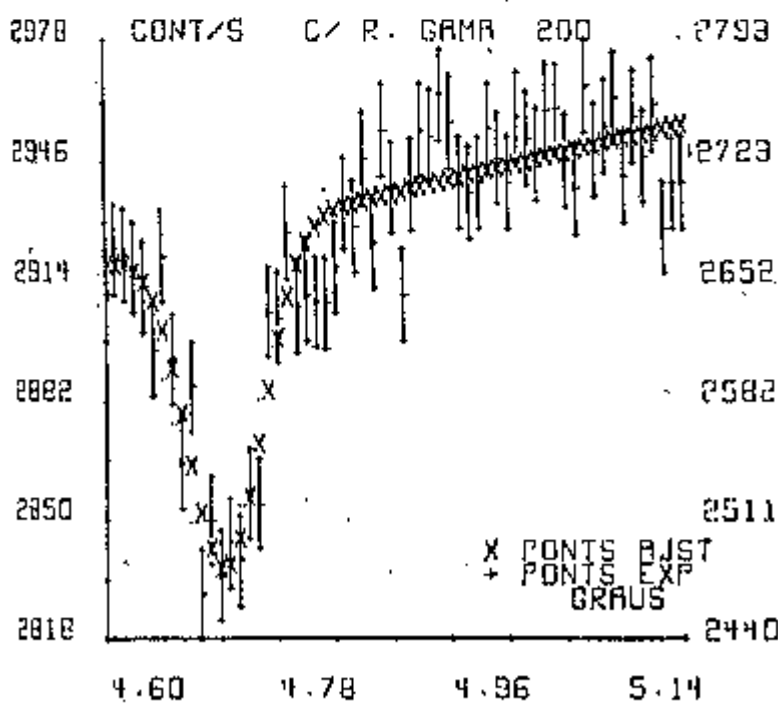
Pico 1



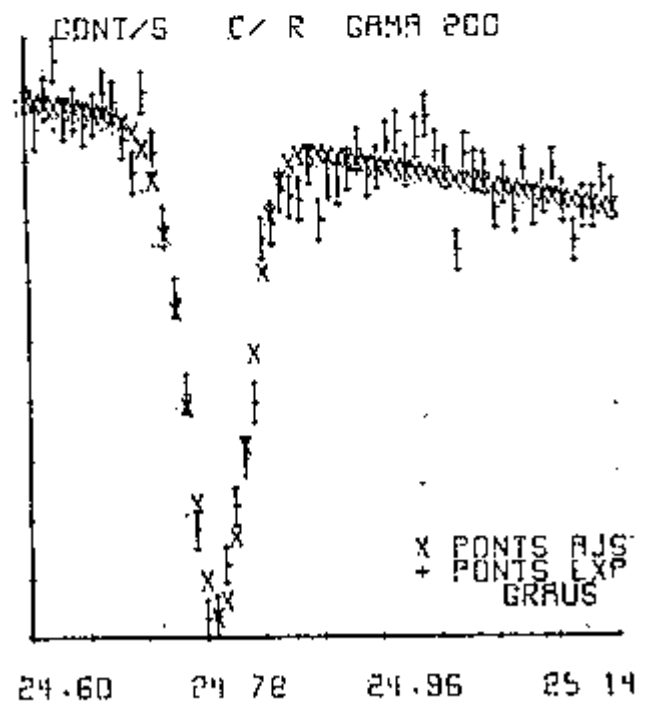
Pico 2

Figura 3.2

Picos de difração múltipla (cristal  $P_2$ )



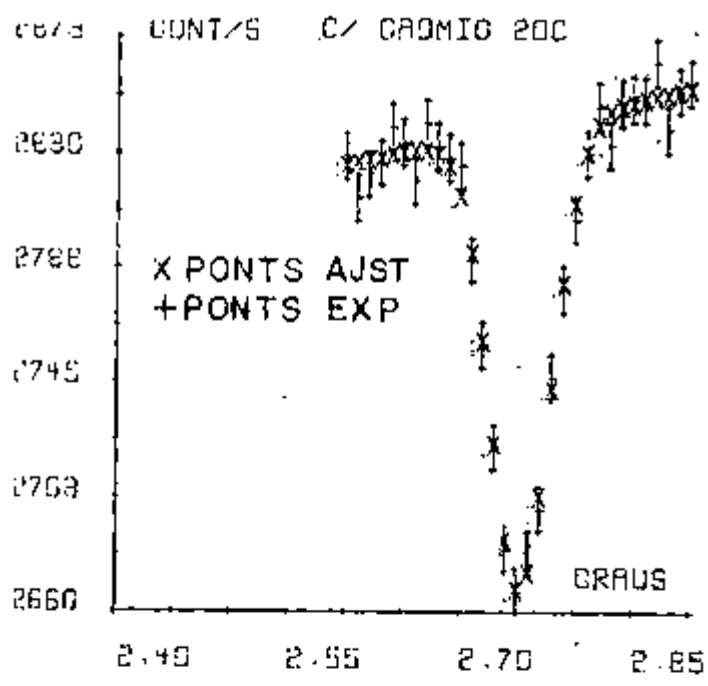
Pico 3



Pico 4

INSTITUTO DE ENGENHARIA ATÔMICA

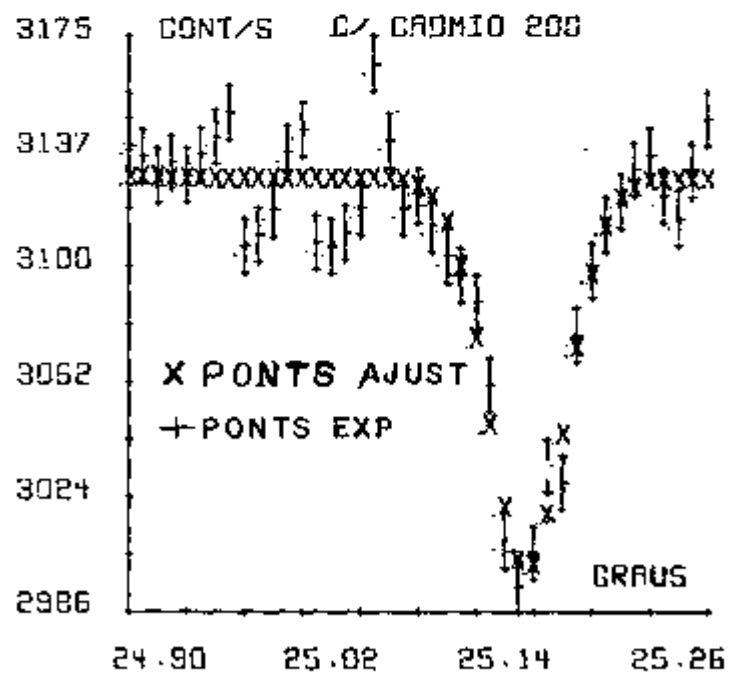




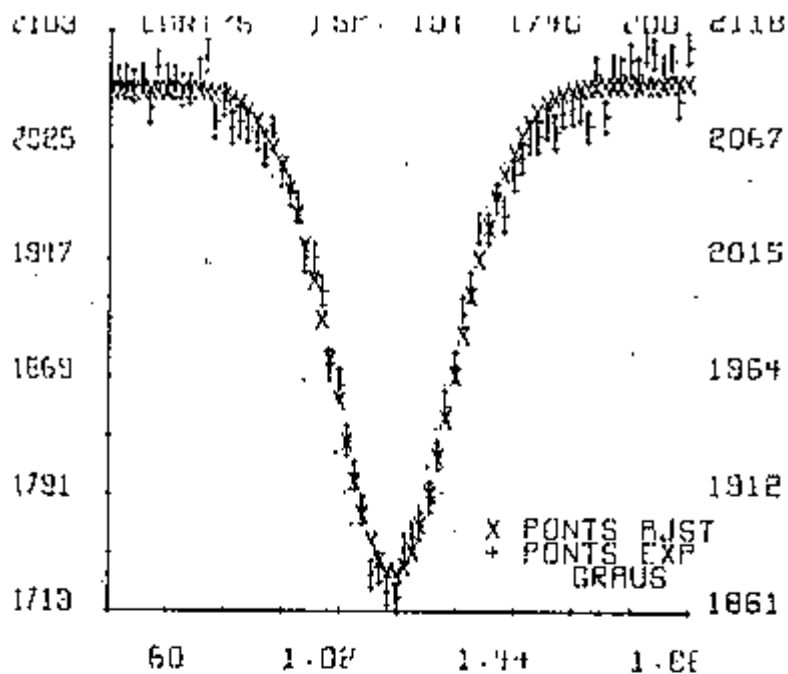
Pico 1

Figura 3.3

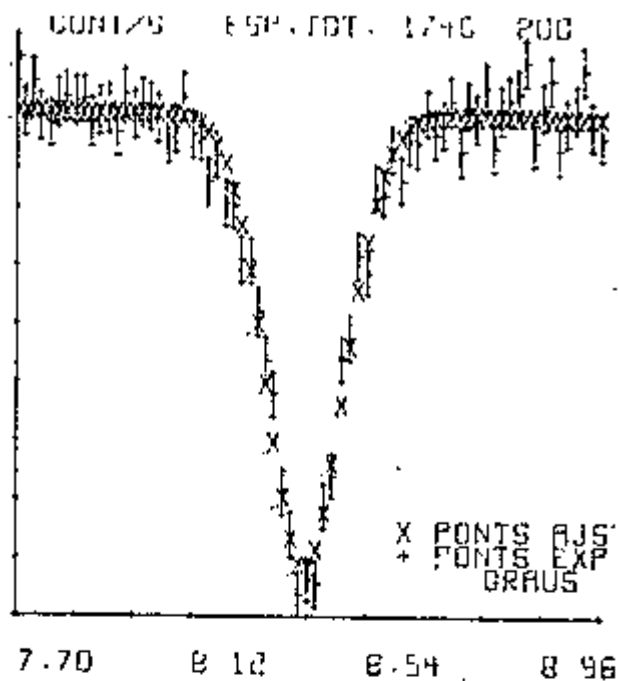
Picos de difração Múltipla (cristal  $P_3$ ).



Pico 4



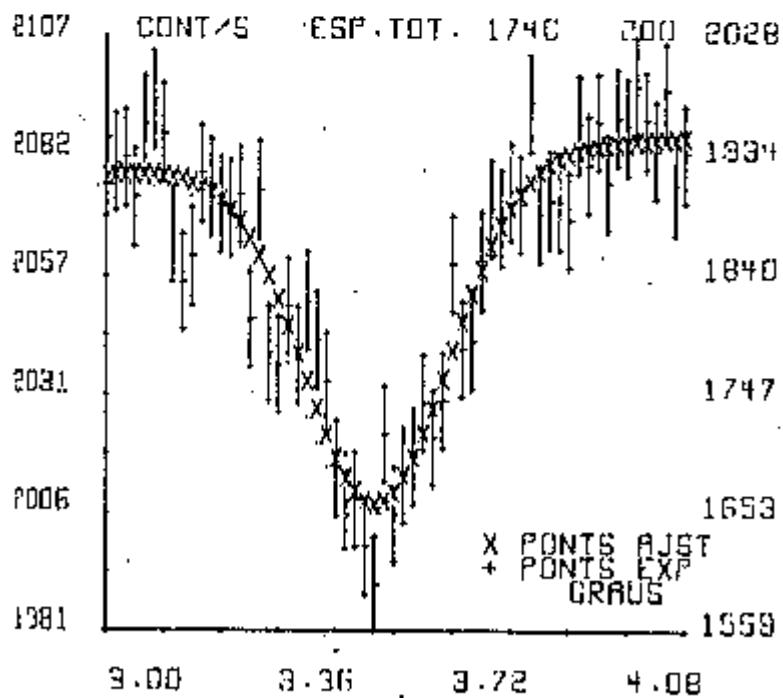
Pico 1



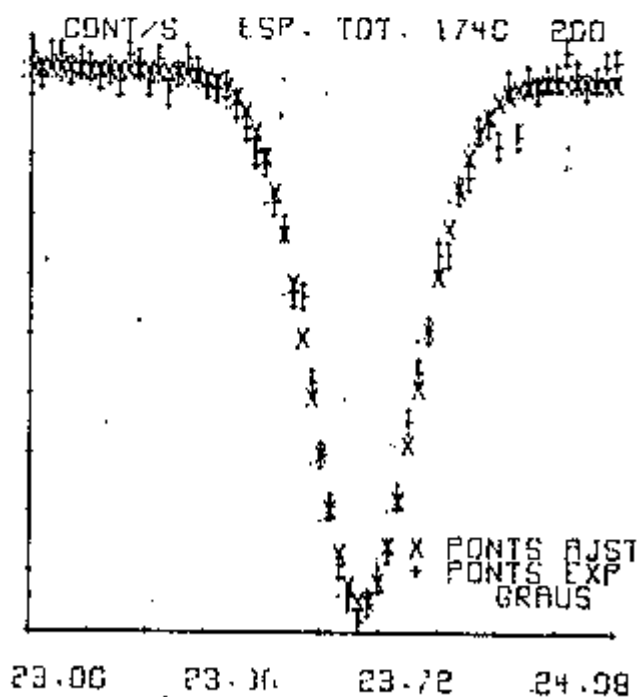
Pico 2

Figura 3.4

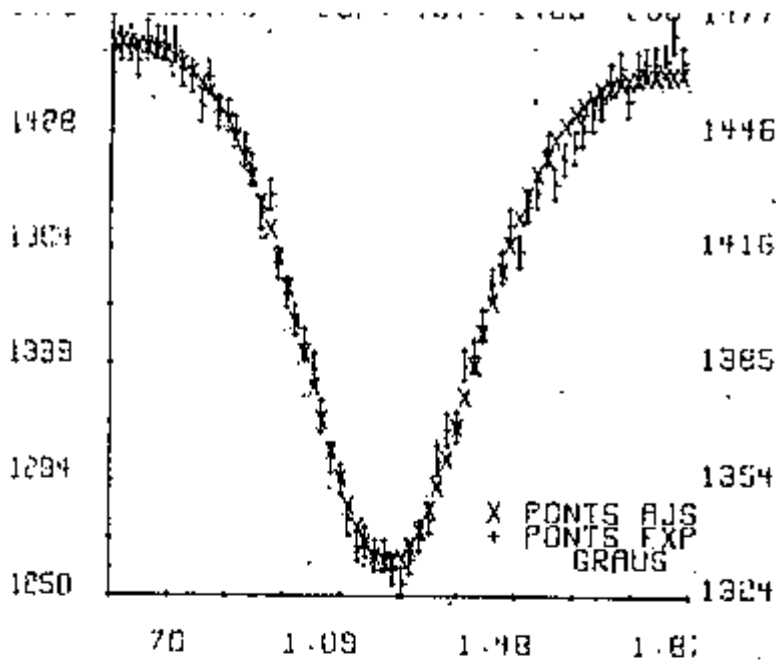
Picos de difração múltipla (cristal  $M_1$ )



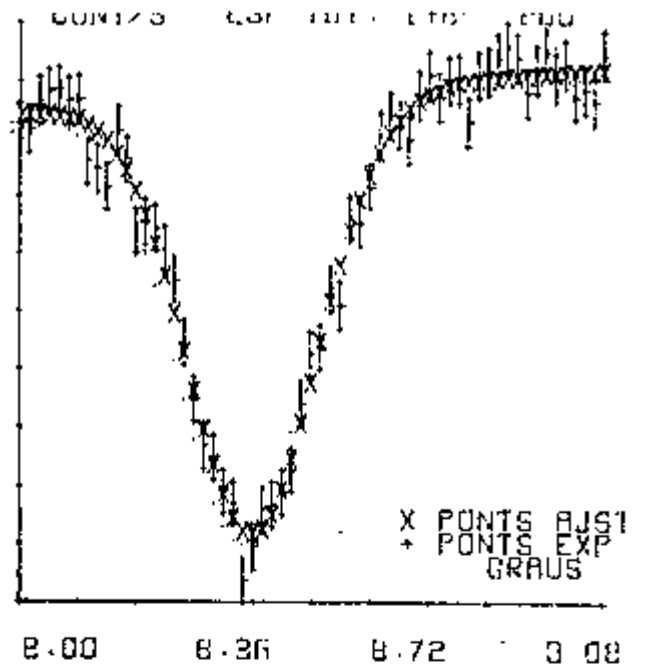
Pico 3



Pico 4



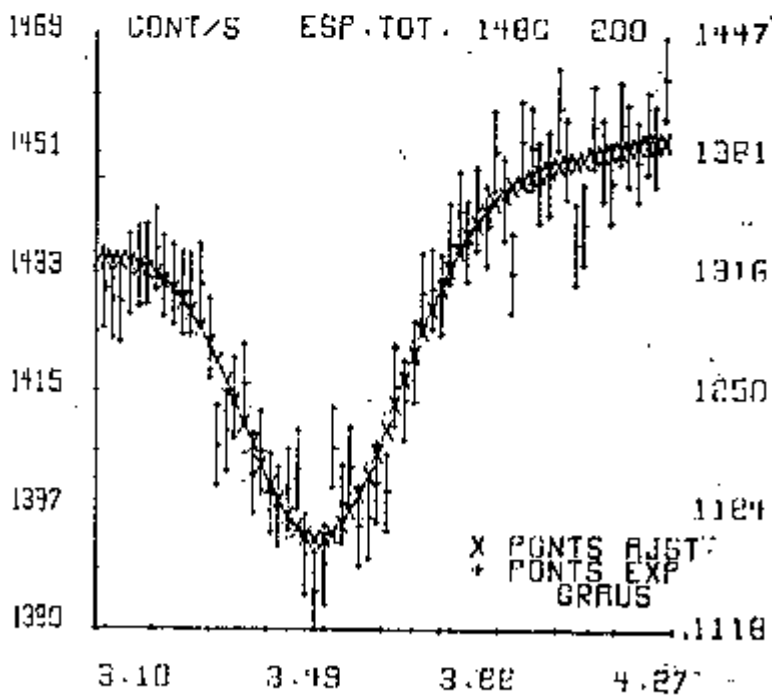
Pico 1



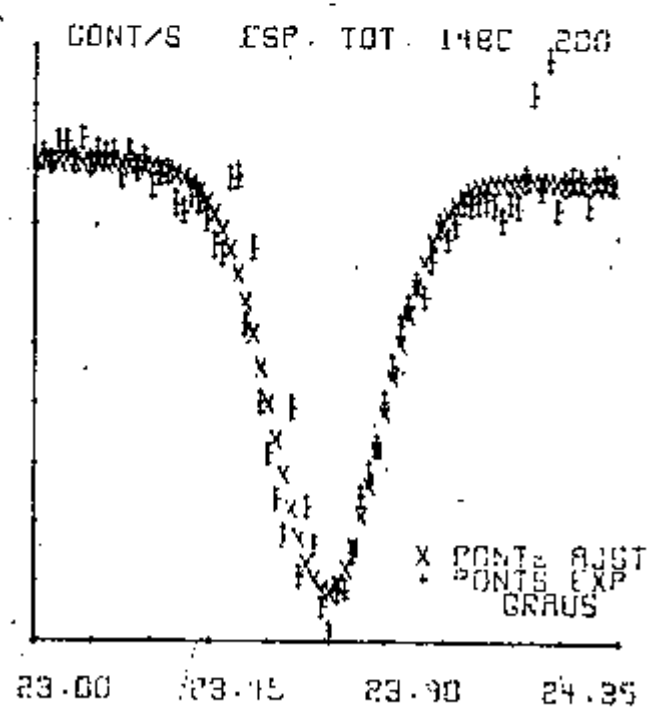
Pico 2

Figura 3.5

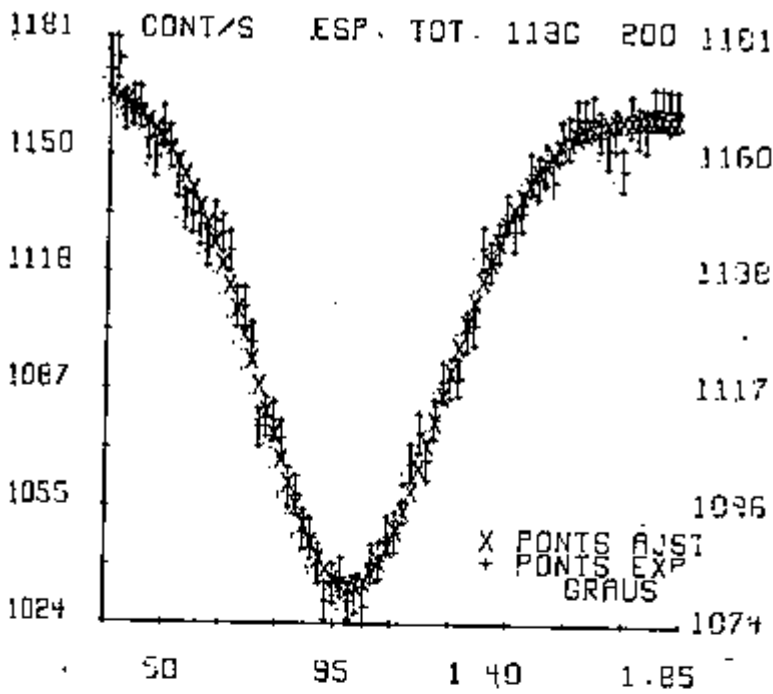
Picos de difração múltipla (cristal  $M_2$ )



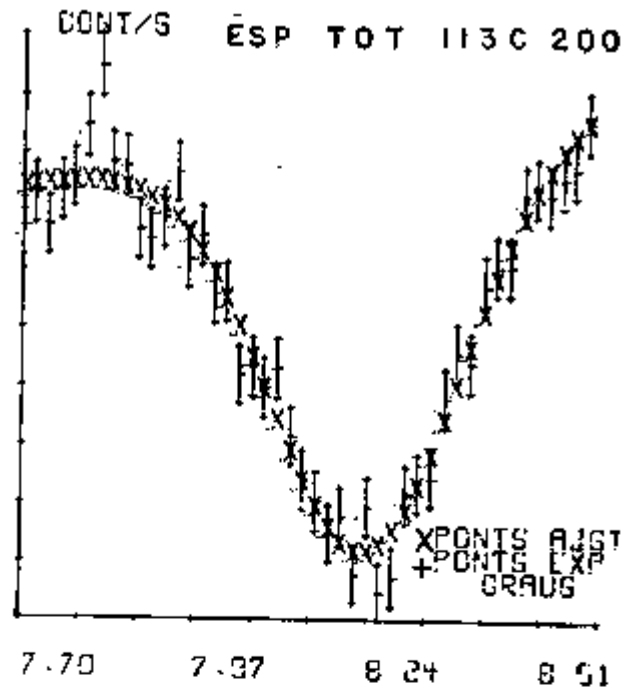
Pico 3



Pico 4



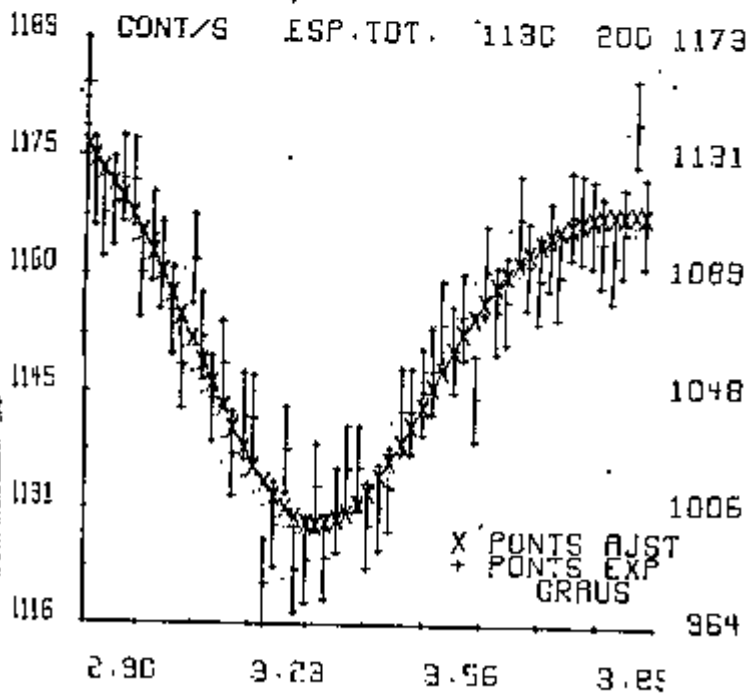
Pico 1



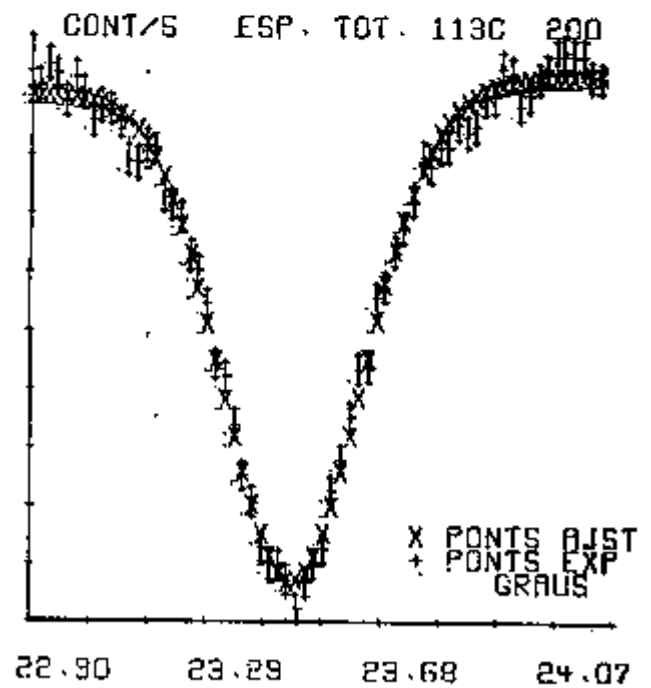
Pico 2

Figura 3.6

Picos de difração múltipla (cristal  $M_3$ ).



Pico 3



Pico 4

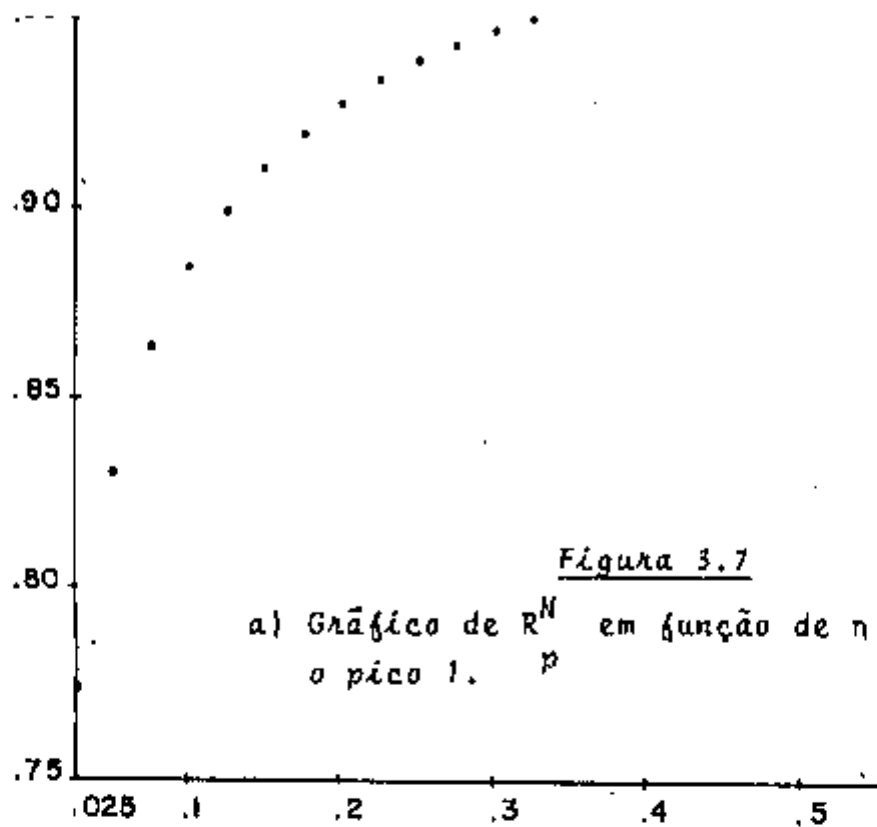
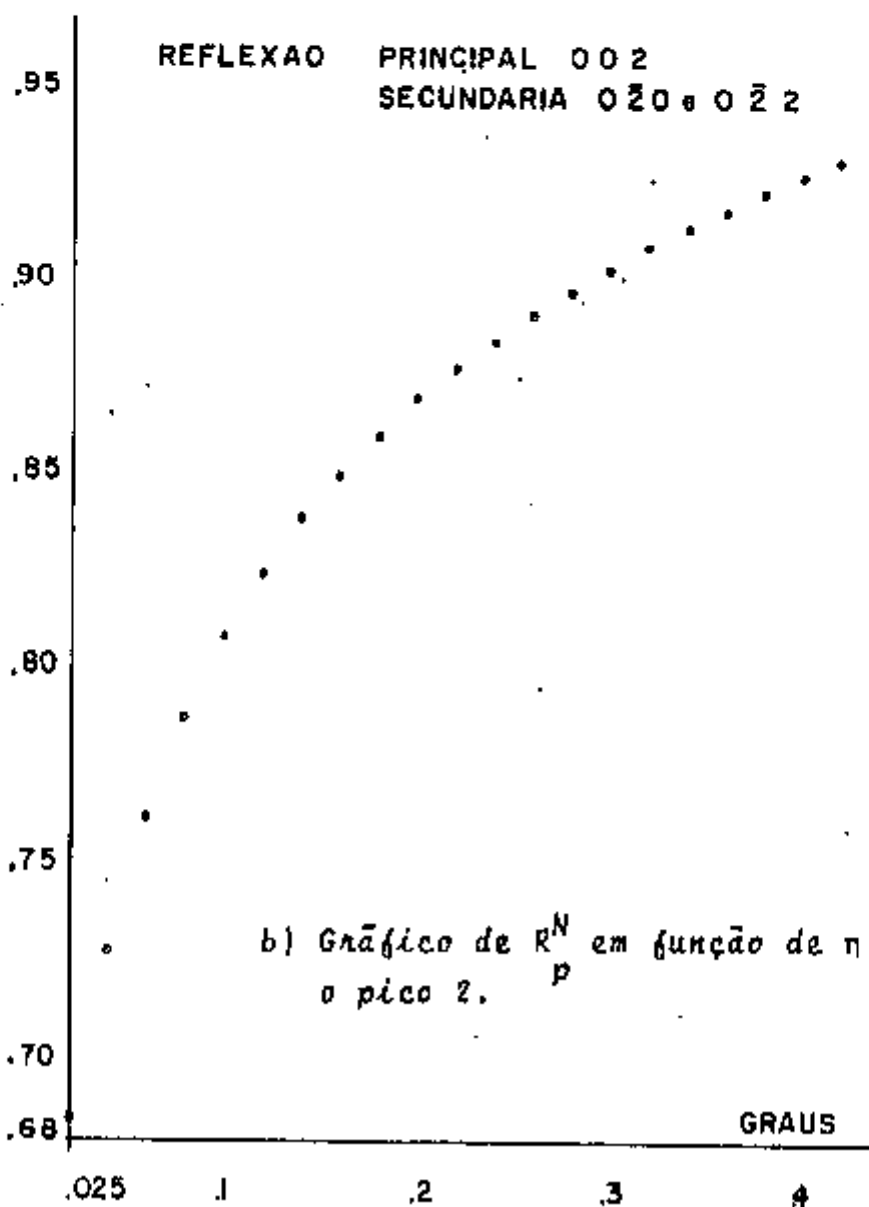


Figura 3.7

a) Gráfico de  $R^N$  em função de  $n$  calculados para o pico 1.  $p$



b) Gráfico de  $R^N$  em função de  $n$  calculados para o pico 2.  $p$

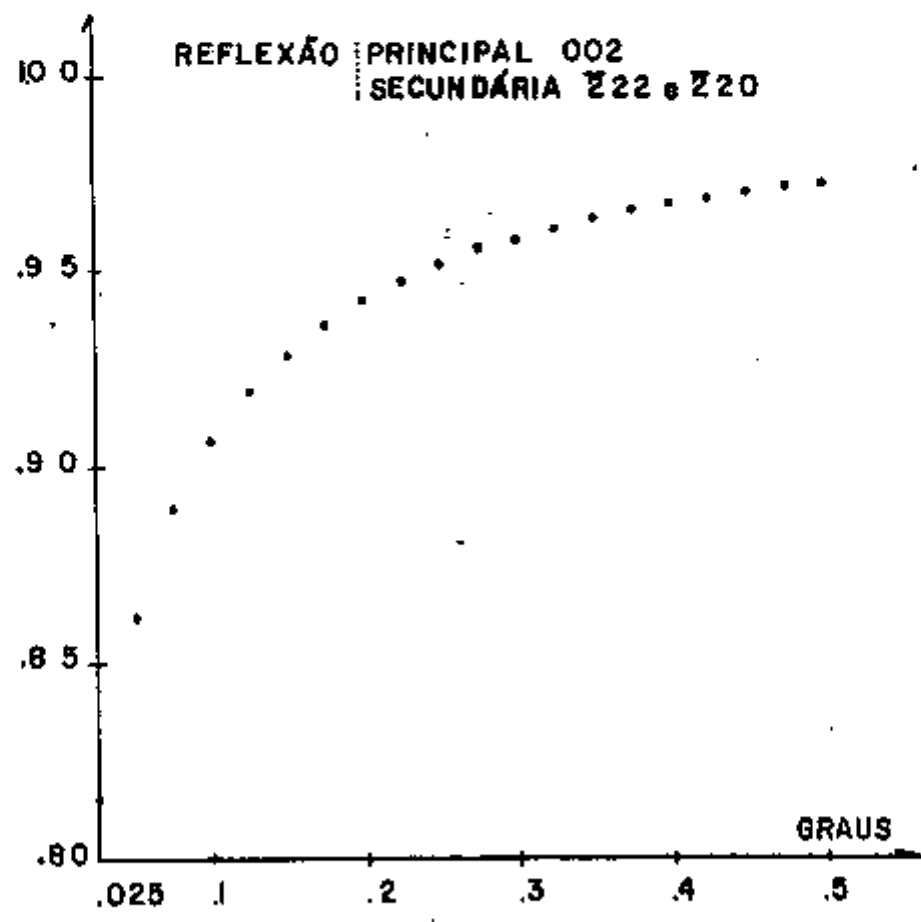
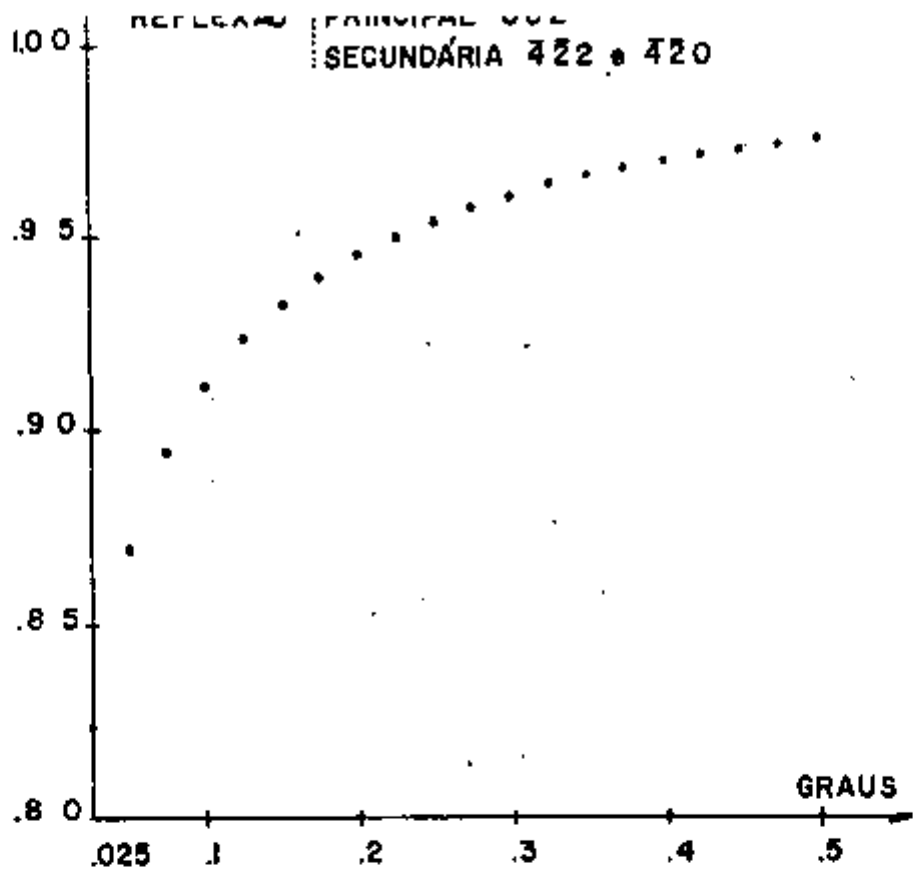


Figura 3.8

- a) Gráfico de  $R_p^N$  em função de  $n$  calculados para o pico 3.
- b) Gráfico de  $R_p^N$  em função de  $n$  calculados para o pico 4.

Cristal	Pico nº	R <sub>p</sub>	n(o)	B(o)
P <sub>1</sub>	1	.931 ± .006	.21 ± .03	.07 ± .02
	2	.891 ± .007	.26 ± .02	.07 ± .02
	3	.988 ± .006	> .5	.10 ± .02
	4	.961 ± .006	.33 ± .06	.050 ± .02
P <sub>2</sub>	1	.885 ± .006	.100 ± .01	.07 ± .01
	2	.893 ± .006	.260 ± .02	.07 ± .02
	3	.967 ± .006	.38 ± .05	.07 ± .01
	4	.933 ± .006	.165 ± .01	.07 ± .01
P <sub>3</sub>	1	.942 ± .0060	.26 ± .04	.060 ± .01
	2	.946 ± .0057	> .40	.070 ± .02
	3			
	4			
M <sub>1</sub>	1	.834 ± .007	.053 ± .007	.30 ± .04
	2	.787 ± .007	.070 ± .008	.23 ± .03
	3	.961 ± .007	.31 ± .07	.31 ± .05
	4	.896 ± .007	.09 ± .01	.20 ± .05
M <sub>2</sub>	1	.856 ± .009	.070 ± .01	.43 ± .04
	2	.835 ± .009	.125 ± .016	.35 ± .03
	3	.965 ± .008	.35 ± .08	.35 ± .05
	4	.924 ± .008	.138 ± .025	.03 ± .05
M <sub>3</sub>	1	.88 ± .01	.13 ± .02	.59 ± .05
	2	.84 ± .01	.14 ± .02	.39 ± .04
	3	.97 ± .01	.40 ± .10	.41 ± .06
	4	.93 ± .01	.15 ± .03	.35 ± .04

Tabela nº 3.2  
Larguras de Mosaico Medidas.

queda relativa muito maior do que a observada nos picos experimentais. Um efeito semelhante, onde uma queda surpreendentemente pequena da difração múltipla foi também encontrada por Post (1969) em certos cristais.

Seria de se esperar que nos casos dos cristais P o valor obtido para  $\eta$  fosse muito menor do que para os cristais M. De fato, a tabela 3.2 mostra um efeito contrário. Este resultado, mesmo que seja um pouco surpreendente, não vem confirmar que a teoria explicada não se aplica a um cristal perfeito ou quase perfeito já que implicitamente ela é válida só no caso da extinção primária desprezível. De fato, poderia até concluir-se que os anormalmente altos valores de  $\eta$ , devidos a anormalmente baixos valores experimentais de  $R_p$ , indicam que os feixes de interação são muito mais afetados pela extinção primária que o feixe primário.

Uma possível explicação física, sujeita à confirmação, seria a de que os blocos perfeitos nos cristais  $P_1$ ,  $P_2$  e  $P_3$  teriam a forma de placas cujas dimensões maiores estariam paralelas às superfícies da amostra. Uma vez que nada garante este fato, devido à simetria cúbica do cristal, poderíamos fazer uma experiência em três placas clivadas de um mesmo bloco porém clivadas com as três orientações indicadas na figura 3.9.



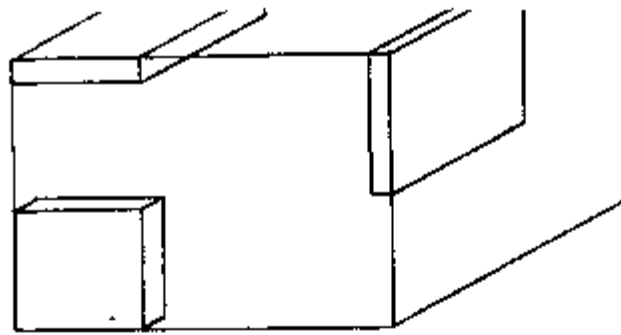


Figura 3.9

*Distintas clivagens de placas monocristalinas a partir de um mesmo bloco de LiF.*

Outra possível explicação do baixo valor de  $R_p$  para estes cristais seria de que os picos de interação, em princípio sumamente estreitos, seriam deformados pela amostragem no método de medida ponto a ponto ("sampling error") o que é indicado no esquema da figura 3.10 onde, à parte de um decréscimo na altura do pico e conseqüente aumento de  $R_p$ , pode até resultar num deslocamento do mínimo o que poderia erroneamente ser interpretados como mudança de parâmetro.

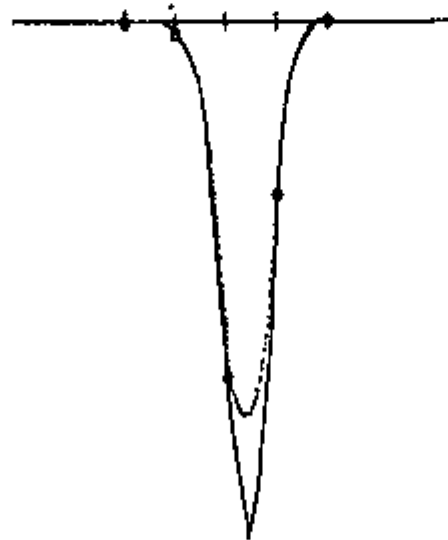


Figura 3.10

A possibilidade de se cometer um erro de amostragem numa medida ponto a ponto. A linha contínua representa efeito a ser medido, a linha tracejada seria aquela obtida experimentalmente.

Por outro lado, os cristais do tipo M apresentaram resultados experimentais em difração múltipla coerentes com os valores da largura dos perfis de linha de Bragg medidos nos mesmos cristais.

### 3.3 - PERFIS DE DIFRAÇÃO MÚLTIPLA

A respeito do estudo que nos propomos realizar, foi feita uma pesquisa bibliográfica não tendo sido encontrado nenhuma publicação sobre esse Tema. Trata-se de determinar o perfil de difração múltipla. Este tipo de análise, em princípio é muito mais rica (e... difícil). Nessa análise serão considerados a altura relativa dos picos e a largura tomada à meia altura assim como a integral  $R_A$  do perfil já definida no Cap. 1.4 onde a chamamos convencionalmente de intensidade integrada da difração múltipla.

O perfil de difração múltipla é resultante da variação provocada na intensidade do feixe primário quando é feita uma rotação do cristal em torno do eixo azimutal  $\epsilon$ . Como foi explicado no Cap. 1.4 este perfil é determinado calculando-se os valores de  $P_1^m$ , dados pela expressão (47), para distintas posições angulares do cristal  $\epsilon$  em torno do eixo azimutal. Para tanto, os coeficientes lineares de reflexão, dados no Cap. 1.3.1, expressão (23), devem ser calculados para essas posições angulares e introduzidos na expressão (47). Vimos também que  $\epsilon = 0$  corresponde à posição angular do pico. Assim, o

perfil teórico é levantado calculando-se os valores de  $P_1^m(\epsilon)$  para distintos valores de  $\epsilon$  até que ele tenda ao valor de  $P_1^d$  (dada pela equação [46] Cap.1.4). Obtido o perfil de  $P_1^m(\epsilon)$ , o valor da integral  $R_A$  da parte achurria da da fig. 1.10 é obtido pela integral [49] dada no Cap. 1.4.

Seguindo os passos que descrevemos, os quatro picos da tabela 3.1 foram levantados teoricamente para os seis cristais. Para tanto, utilizamos os valores de  $\eta$  determinados experimentalmente no item anterior. Com isso, a altura relativa  $R_p$  do perfil teórico naturalmente coincidirá com a altura relativa experimental.

Comparando o resultado acima descrito com os perfis experimentais, observamos que:

- a - houve um total desacordo entre os perfis teóricos e experimentais para os cristais  $P_1$ ,  $P_2$  e  $P_3$ .
- b - houve um pequeno desacordo entre os perfis teóricos e experimentais para os picos 1, 3, e 4 dos cristais  $M_1$ ,  $M_2$  e  $M_3$ .
- c - há um bom acordo entre os perfis teóricos e experimentais para o pico 2 dos três cristais do tipo M.

Os perfis levantados para o pico 2 correspondentes aos cristais  $M_1$ ,  $M_2$  e  $M_3$  serão apresentados mais adiante.

Daremos na tabela 3.3 a altura relativa  $R_p$  e a largura  $B$  obtidas a partir dos perfis calculados.

assim como o valor experimental  $B_{exp}$  e os valores das integrais  $R_A$  obtidos a partir dos dados experimentais e aqueles obtidos dos perfis teóricos, para os picos 2 dos cristais M.

Em suma, um acordo entre os perfis teóricos e experimentais somente foram estabelecidos para o pico 2 dos cristais M. Isto nos levou a estudar melhor a natureza deste pico 2, bem como os dados utilizados para o cálculo dos perfis teóricos.

### 3.4 - DISTRIBUIÇÃO DOS MOSAICOS

#### 3.4.1 - POSSIBILIDADE DE UMA DISTRIBUIÇÃO MOSAICO ANISÓTROPICA

Quanto à natureza do pico 2, sabemos através da tabela 3.1. de que:

- a - a reflexão primária é provocada pelo plano de índice 002;
- b - as reflexões secundárias são provocadas pelos planos 020 e 022

Portanto, esses três pontos da rede recíproca tocam simultaneamente a esfera de Ewald e os vetores correspondentes satisfazem a equação de Laue-Ewald, (Cap. 1.2.1).

$$\vec{\delta}_1 - \vec{\delta}_0 = \lambda \vec{H}_{002}$$

$$\vec{\delta}_2 - \vec{\delta}_0 = \lambda \vec{H}_{020}$$

$$\vec{\delta}_3 - \vec{\delta}_0 = \lambda \vec{H}_{022}$$

Vimos no Cap. 1.2.1 que, nestas condições, outros vetores da rede recíproca também satisfazem a equação de Laue-Ewald

$$\vec{s}_j - \vec{s}_i = (\vec{H}_j - \vec{H}_i)$$

Teremos, pois, mais seis planos cristalográficos satisfazendo a equação de Laue-Ewald:

$$\vec{s}_2 - \vec{s}_1 = \lambda \vec{H}_{0\bar{2}\bar{2}}$$

$$\vec{s}_3 - \vec{s}_1 = \lambda \vec{H}_{0\bar{2}0}$$

$$\vec{s}_3 - \vec{s}_2 = \lambda \vec{H}_{002}$$

$$\vec{s}_1 - \vec{s}_2 = \lambda \vec{H}_{022}$$

$$\vec{s}_1 - \vec{s}_3 = \lambda \vec{H}_{020}$$

$$\vec{s}_2 - \vec{s}_3 = \lambda \vec{H}_{00\bar{2}}$$

Assim, neste pico 2, ocorrem simultaneamente 9 interações entre os planos cristalográficos cujos índices são: 002, 0 $\bar{2}$ 0, 0 $\bar{2}$ 2, 0 $\bar{2}$  $\bar{2}$ , 0 $\bar{2}$ 0, 002, 022, 020, 00 $\bar{2}$ . Naturalmente, para o cálculo do pico 2 foram utilizados os coeficientes lineares de reflexão para os nove planos acima.

Todavia, o que é importante no caso destas nove interações é que 6 são produzidas por planos da família 200 e outras 3 por planos da família 022.

Portanto, ao pico 2 correspondem interações bastantes homogêneas, sobretudo provocados pelos planos da família 200 e aqui estaria a causa da concordância entre os resultados teóricos e experimentais. Efe-

tivamente, para o cálculo do perfil teórico, utilizamos - um mesmo valor do parâmetro  $\eta$  para o cálculo dos coeficientes lineares de reflexão correspondentes àqueles planos. Para um cálculo mais rigoroso deveríamos atribuir um valor de  $\eta_{200}$  para a família 200 e um outro  $\eta_{220}$  para a família 220. A concordância entre a teoria e experiência teria ocorrido devido a que  $\eta_{200}$  era praticamente igual a  $\eta_{220}$ .

Efetivamente, admitir um mesmo valor de  $\eta$  para planos cristalográficos de orientações diferentes implicaria que a distribuição dos mosaicos é isotrópica. Provavelmente isto não ocorre nos cristais que estamos estudando, daí a discordância entre o perfil teórico e o experimental para os picos 1, 3 e 4. Efetivamente, se olharmos a tabela 3.1 vemos que para o pico 1 participam planos dos tipos 002, 111 e 113 e para o pico dois participam 002, 422 e 420 que são famílias de planos distintos.

Logo, para o cálculo do perfil teórico deveríamos ter tomados distintos valores de  $\eta_{200}$ ,  $\eta_{111}$  e  $\eta_{113}$  para o pico 1, e distintos valores de  $\eta_{200}$ ,  $\eta_{422}$  e  $\eta_{420}$  para o pico 3.

Por outro lado, os valores de  $\eta$  determinados a partir dos dados experimentais em 3.2.2 seria, na realidade, um certo valor médio  $\bar{\eta}$  entre os  $\eta_{hkl}$  envolvidos em cada pico múltiplo. Em outros termos, devemos estender o método descrito em 3.2.2 para um método de determinação de todos os  $\eta_{hkl}$ . Assim, o novo método deixaria de ter a finalidade de encontrar um parâmetro  $\eta$  mas sim uma dis

tribuição anisôtrópica dos mosaicos  $\rho_{hkl}$  que dependeria da direção. Uma tentativa de cálculo nesse sentido não chegou a dar resultados satisfatórios como é explicado logo abaixo.

### 3.4.2 - CÁLCULO DA DISTRIBUIÇÃO DOS MOSAICOS

No item 3.2.2 apresentamos um método de determinação da largura dos mosaicos a partir de cada pico de difração múltipla. Distintos valores de  $\eta$  foram obtidos a partir dos quatro picos experimentais identificados na tabela 3.1.

Propomos aqui, tentar determinar alguns dos  $\eta_{hkl}$  a partir destes quatro picos analisados conjuntamente para cada cristal do tipo M. Para tanto, tomamos como ponto de partida, o valor de  $\eta$  determinado a partir do pico 2, aquele que provou ser o valor mais confiável no item anterior. Vimos também que este valor corresponde aos planos das famílias 200 e 220 e portanto chamemos de  $\eta_{200-220}$ . Para um mesmo cristal, podemos utilizar este valor para todos os planos da família 200 e 220.

Assim, para o pico 1 onde participam na difração múltipla, as famílias de planos 200, 111 e 311, tomamos o valor de  $\eta_{200}$  dado pelo pico 2, e admitimos a condição adicional  $\eta_{111} = \eta_{311}$ , para diminuir o número de incógnitas. Utilizando o método descrito em 3.2.1 determinamos o valor de  $\eta_{111-311}$  que será um certo valor médio de  $\eta_{111}$  e  $\eta_{311}$ .

Da mesma forma, tomam parte na difração múltipla

pla, os planos da família 200, 422 e 420 para o pico 3. Admitindo o  $\eta_{200}$  conhecido, determinamos o valor médio  $\eta_{422-420}$ . No pico 4, tomam parte os planos da família 200, 220 e 222. Neste caso assumimos que  $\eta_{200} = \eta_{220} = \eta_{200-220}$  é conhecido e determinamos  $\eta_{222}$ .

Como resultado obtivemos:  $\eta_{200-220}$ ,  $\eta_{222}$  e  $\eta_{311-111}$  apresentados na tabela 3.5.

Cristal	(o) $\eta_{200-220}$	(o) $\eta_{222}$	(o) $\eta_{311-111}$	(o) $\eta_{420-422}$
$M_1$	$.080 \pm .008$	$.09 \pm .01$	$.060 \pm .007$	$.25 \pm .06$
$M_2$	$.125 \pm .016$	$.16 \pm .02$	$.08 \pm .01$	$.31 \pm .08$
$M_3$	$.140 \pm .020$	$.19 \pm .03$	$.11 \pm .02$	$.36 \pm .10$

Tabela 3.5

Utilizando um número maior de picos, e sobretudo de interações triplas teríamos possibilidade de obter cada  $\eta_{hkl}$  isoladamente. No nosso caso, os picos são geralmente resultante de interações quádruplas o que fez com que só obtivéssemos os dados da tabela 3.5.

No entanto, o que acabamos de descrever constitui um método original para determinação da distribuição dos mosaicos, se bem que Caticha-Ellis (1969) já tivessem sugerido a determinação desta distribuição.

Utilizando os valores da tabela 3.5, fizemos um novo cálculo dos perfis teóricos. Os resultados estão apresentados na fig. 3.11, 3.12 e 3.13.



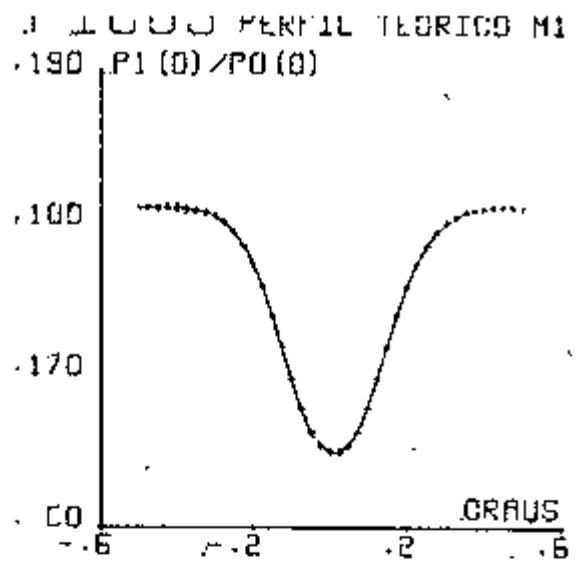
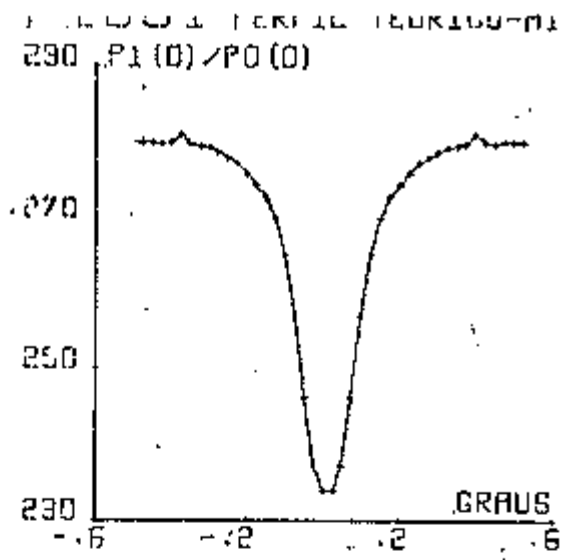
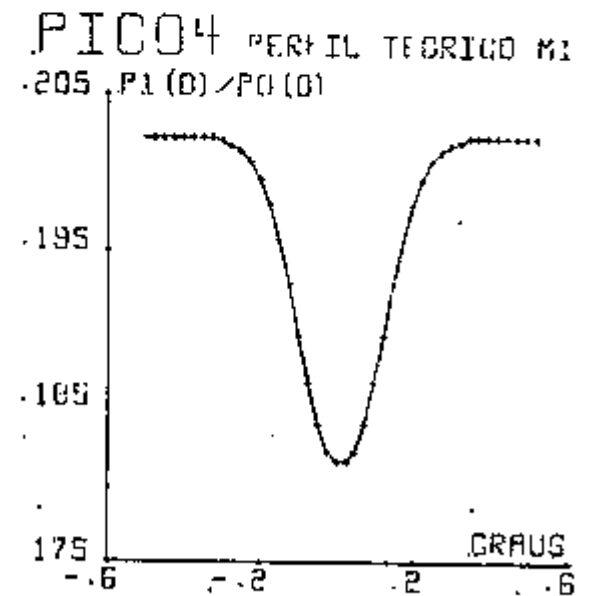
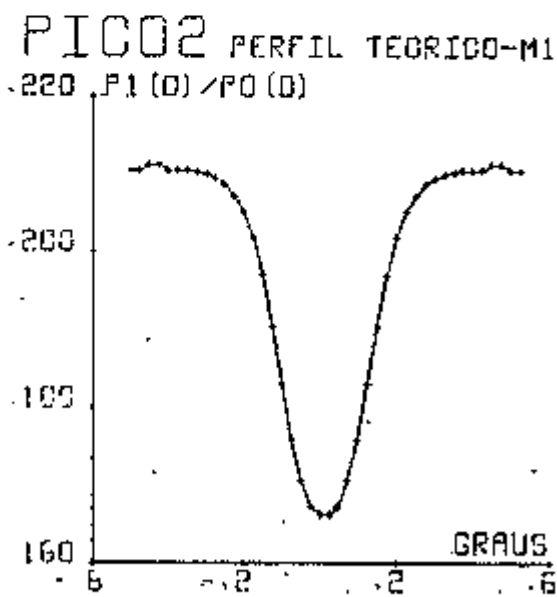


Figura 3.11

Perfis de difração múltipla teóricos (cristal M<sub>1</sub>)



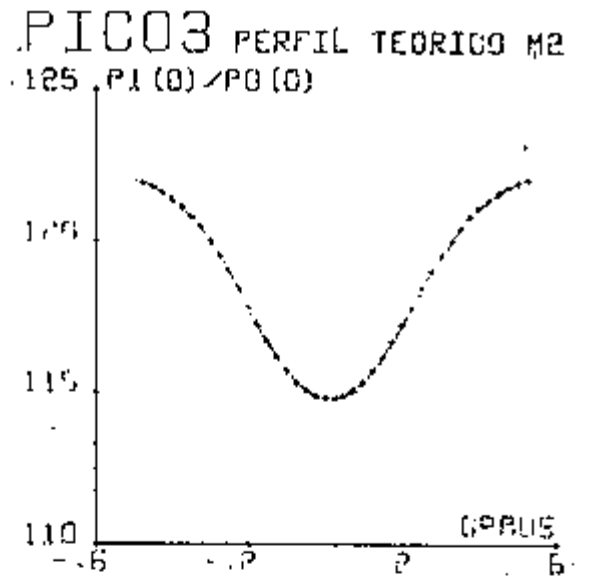
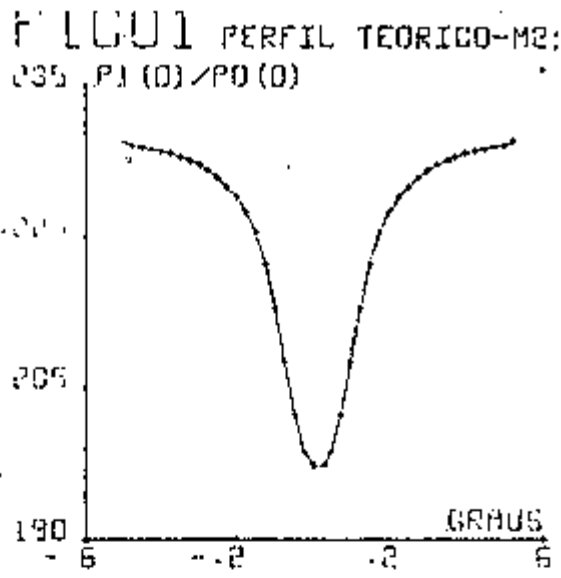
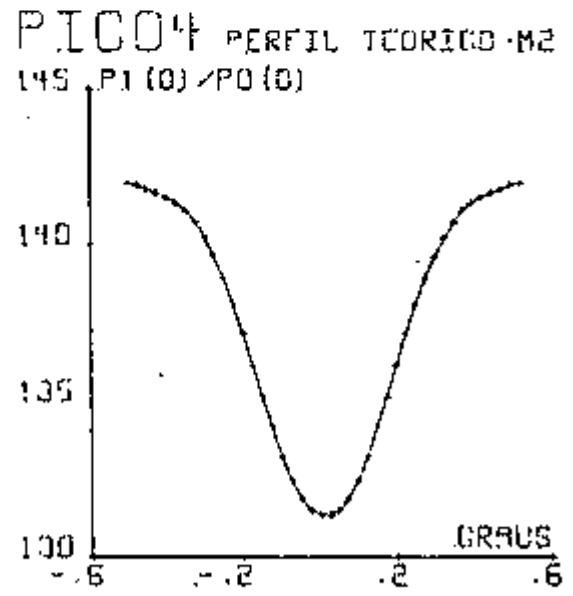
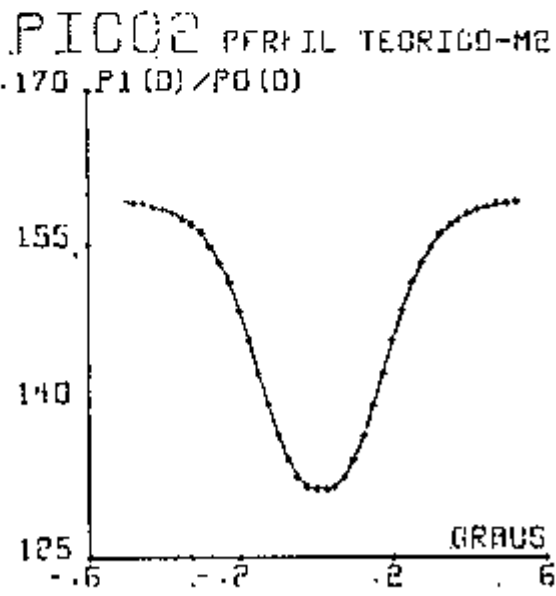


Figura 3.12

Perfis de difração múltipla teóricos (cristal  $M_2$ )



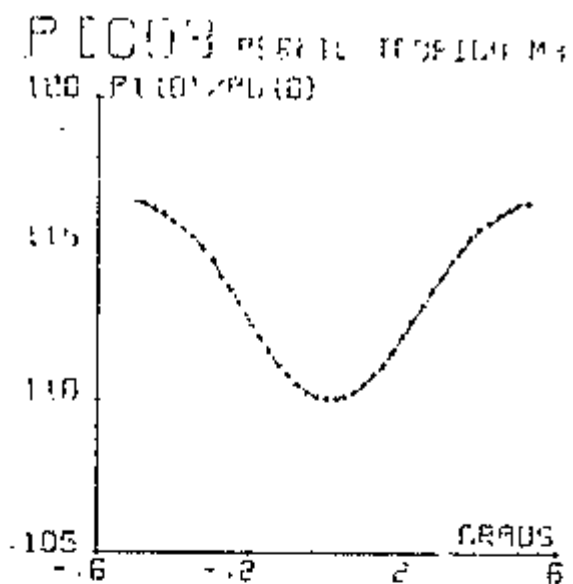
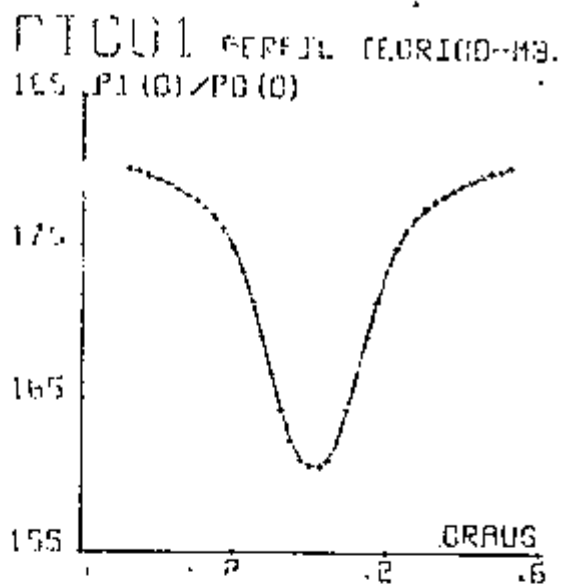
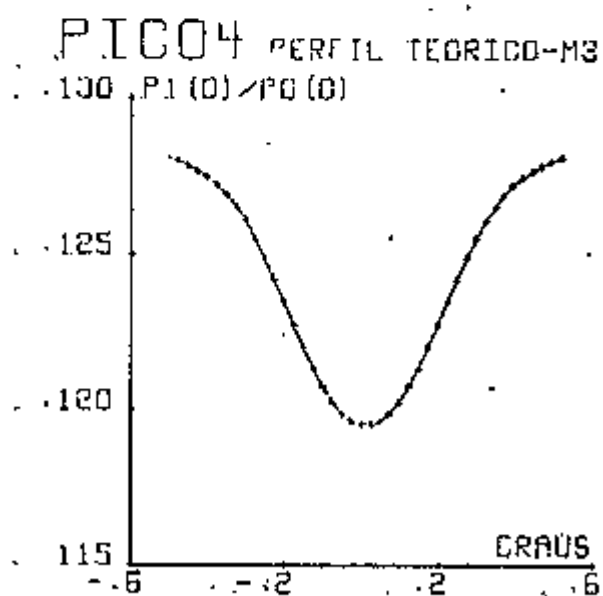
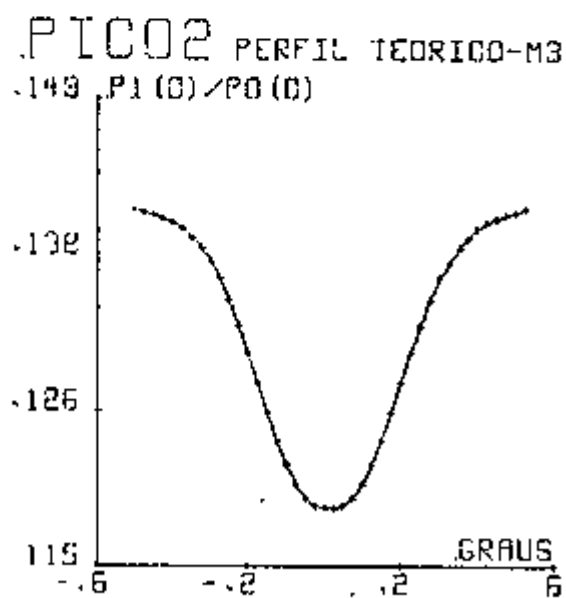


Figura 3.13

Perfis de difração múltipla teóricos (cristal  $M_3$ )



Podemos observar um acôrdo melhor entre estes perfis e os perfis experimentais das figs. 3.4, 3.5 e 3.6.

$A_0$  integrais e  $R_A$  tomados destes perfis e os correspondentes valores obtidos dos dados experimentais são apresentados na tabela 3.6

Pico	Cristal	$R_A$ (exp.)	$R_A$ (teórico)
1	$M_1$	$.062 \pm .002$	.0391
	$M_2$	$.070 \pm .002$	.0446
	$M_3$	$.072 \pm .002$	.0470
3	$M_1$	$.013 \pm .002$	.0141
	$M_2$	$.015 \pm .002$	.0160
	$M_3$	$.022 \pm .002$	.0162
4	$M_1$	$.024 \pm .002$	.0283
	$M_2$	$.028 \pm .003$	.0308
	$M_3$	$.025 \pm .005$	.0318

Tabela 3.6

As maiores discrepância são observadas no pico 1 o que talvez se deva o fato de termos utilizado os valores de  $n_{111} = n_{11\bar{2}}$ , o que seguramente está errado.

### 3.4.3. - CORREÇÃO DOS $\eta$ DEVIDO AO FATOR DE TEMPERATURA

Os valores de  $\eta$  apresentados na tabela 3.5. não tem em conta o fator de Debye de temperatura. De acordo com as equações [22] e [23], pg. 25, para  $\theta_c = 2\theta$ , temos

$$\bar{Q}_{ij} = \frac{Q_{ij} \Lambda_{ij}}{n \sqrt{2\pi}} = \frac{\Lambda_{ij}}{n \sqrt{2\pi}} \left( \frac{n_e}{v_c} \right) \left| F_{ij} \right|_{\text{calc}} \cdot \text{p.} \frac{\lambda^3}{\Lambda_{ij} \sin^3 \theta_{ij}}$$

ou seja,

$$\bar{Q}_{ij} = \frac{n_e^2 \lambda^3}{2 v_c^2} \cdot \text{LP} \cdot \frac{F_{\text{calc}}^2}{n} = K(\text{LP}) \frac{F_{\text{calc}}^2}{\Lambda_{ij} \sin^3 \theta_{ij}}$$

onde L é o fator de Lorentz  $1/\sin^3 \theta_{ij}$  e K uma constante.

Este valor  $Q_{ij}$  foi o que se usou para o cálculo da tabela 3.5. Entretanto, é necessário levar-se em conta o efeito da temperatura no fator de estrutura, o que se faz na forma

$$F = F_{\text{calc}} \cdot \exp\left(-B \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}\right)$$

O valor do coeficiente linear de reflexão

$$\bar{Q}_{ij} = K(\text{LP}) \cdot \frac{|F|^2}{n} \cdot \exp\left(-2B \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}\right)$$

Esta expressão mostra que o valor  $\eta$  da tabela 3.5 que será chamado de  $\eta_K$  está ligado ao  $\eta$  pela expressão

$$\eta_K = \eta \exp\left(2B \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}\right)$$

Fazendo esta correção, resultam os valores apresentados na tabela 3.5.a.

Tabela 3.5.a. - Valores de  $\eta$  com correção de temperatura.

hkl	Cristal M <sub>1</sub>	Cristal M <sub>2</sub>	Cristal M <sub>3</sub>
	$\eta_{hkl}$ (°)	$\eta_{hkl}$ (°)	$\eta_{hkl}$ (°)
200	.06 ± .01	.09 ± .01	.12 ± .02
220	.05 ± .01	.06 ± .01	.17 ± .02
222	.05 ± .01	.061 ± .007	.15 ± .02
420	.08 ± .01	.062 ± .004	.12 ± .04
422	.07 ± .01	.045 ± .004	.10 ± .03

Os valores de  $\bar{\eta}$  corrigidos pelo efeito da temperatura de Debye são ainda significativamente diferentes.

Tentamos encontrar uma expressão analítica

$$\eta = \eta(aBy)$$

sendo:

$$a = \frac{h}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad , \quad b = \frac{k}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad e \quad y = \frac{l}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

do tipo

$$\eta = a_{11}a^2 + a_{22}b^2 + a_{33}l^2 + 2(a_{12}ab + a_{13}ay + a_{23}by)$$

Entretanto o número de dados experimentais medidos para cada cristal não permitiu a determinação de todos os coeficientes.

#### 3.4.4 - CONCLUSÃO

Em resumo encontrou-se evidência de que o valor  $\eta$  da largura mosaico tem diferentes valores para os distintos picos do diagrama de difração múltipla.

Duas possibilidades de cálculo poderiam ter sido seguidas:

- a - deixando  $\eta$  como parâmetro far-se-ia -
- o ajuste de cada pico encontrando-se, então, valores diferentes de  $\eta$ . Procedendo-se desta forma não seria fácil encontrar uma justificação física para esse fato, já que cada pico está associado simultaneamente a várias direções do cristal.

b - usando valores de  $\eta$  que dependam da direção no cristal, ou sejam valores de  $\eta_{hkl}$ .

Esta última possibilidade é mais interessante do ponto de vista físico e sugere que a distribuição angular do mosaico poderia estar representada por um tensor de 3a. ordem, o que não foi possível provar.

Foi este último caminho o seguido com base nas considerações anteriores. Contudo, mais ampla experimentação seria necessária antes de se concluir sobre a anisotropia da distribuição mosaico.

### 3.5 - DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS DA REDE

No capítulo 1.5 discutimos sobre a possibilidade de determinar o parâmetro da rede a partir das posições angulares dos picos de difração múltipla. Como que uma experiência de difração múltipla é realizada sob condição muito especial de alinhamento (Capítulo 2.4) é de se esperar que os valores das posições angulares, obtidos experimentalmente, sejam bastante confiáveis para determinação dos parâmetros, pelo menos para os cristais tipo M. Referimo-nos a cristais do tipo M porque um alinhamento efetuado num cristal do tipo P, para realização de uma experiência de difração múltipla, nem sempre é perfeito devido às dificuldades experimentais referidas em 2.4.

Será proposto aqui, realizar medidas dos parâmetros da rede do LiF a partir de suas posições angulares dos picos de difração múltipla obtidos experimentalmente. Dispondo destes valores experimentais, o parâmetro  $a$  da rede cristalina do LiF pode ser determinado pela equação (57). No entanto, os valores experimentais das posições angulares dos picos múltiplos  $\epsilon_E$  não devem ser introduzidos diretamente na equação (57), pois ela é válida para os valores de  $\epsilon_0$ , medidos a partir de uma determinada origem definida na dedução dessa equação.

Numa experiência de difração múltipla, nem sempre é obtida uma condição experimental exatamente igual àquela requerida na expressão (57) e temos, na maioria dos casos, valores experimentais  $\epsilon_E$  tais que:

$$\epsilon_E = \epsilon_0 + \Delta\epsilon$$

Portanto,  $\Delta\epsilon$  representa a coordenada da origem para as posições angulares  $\epsilon_0$  estabelecidas em (57) em relação à escala do eixo  $\chi$  do goniostato, que foi escolhido como eixo azimutal [Cap. 2.4]. Assim  $\epsilon_E$  é igual ao valor lido, na escala  $\chi$  do goniostato numa posição de difração múltipla.

Antes de podermos determinar o parâmetro da rede do cristal a partir dos seus dados experimentais  $\epsilon_E$ , devemos determinar o valor da coordenada  $\Delta\epsilon$ , para cada experiência. Podemos verificar na fig. 1.8 ou 1.9 que, quando um ponto da rede recíproca  $hkl$  toca a esfera de Ewald - após uma rotação  $\epsilon_0$ , sempre o ponto, simétrico em relação ao eixo  $h00$ ,  $h\bar{k}l$  toca a esfera de Ewald após uma rotação de  $-\epsilon_0$ . Estes picos múltiplos são equivalentes e ocorre em pontos simétricos em relação à origem estabelecida no capítulo 1.4 e 1.5.

Portanto, a coordenada  $\Delta\epsilon$  é determinado a partir das posições destes picos equivalentes:

$$\epsilon_E = \epsilon_0 + \Delta\epsilon \quad e$$

$$\epsilon'_E = \epsilon_0 - \Delta\epsilon$$

Logo 
$$\Delta\epsilon = \frac{|\epsilon_E - \epsilon'_E|}{2}$$



Em cada experiência, medimos as posições dos picos equivalentes  $\left\{ \begin{matrix} 111 \\ 113 \end{matrix} \right\}$  e  $\left\{ \begin{matrix} 111 \\ 113 \end{matrix} \right\}$ . O primeiro pico foi chamado de nº 1 no item 3.2.2. Chamamos o seu equivalente de nº 0. Determinamos, para cada experiência o valor de  $\Delta\theta$  através das posições  $\epsilon_E^0$  e  $\epsilon_E^1$  dos picos nºs. 0 e 1. A partir destes valores, a posição angular  $\epsilon_0$  para outros picos para a mesma experiência é determinado a partir de sua posição angular  $\epsilon_E$ ,

$$\epsilon_0 = \epsilon_E - \Delta\epsilon = \epsilon_E - \frac{\epsilon_E^0 - \epsilon_E^1}{2}$$

Podemos notar pela fórmula acima, que o erro cometido na determinação de  $\epsilon_0$  é resultante de uma propagação de erros provenientes de três medidas, o que pode resultar muito grande.

Por outro lado, se somarmos as posições angulares de dois picos equivalentes temos:

$$|\epsilon_E - \epsilon_E^1| = 2\epsilon_0$$

e portanto,

$$\epsilon_0 = \frac{|\epsilon_E - \epsilon_E^1|}{2} \quad (59)$$

Assim, o valor  $\epsilon_0$  seria determinado com um erro menor pois seria proveniente da propagação de duas medidas, uma a menos do que na condição acima.

Uma vez que medimos somente os picos equivalentes (0) e (1), e os demais (2), (3) e (4) individualmente,

a determinação dos parâmetros foi feita de duas maneiras:

- a - a partir dos picos equivalentes (0) e (1), determinamos o valor de  $\epsilon_0$  de acordo com a (59). Dispondo deste valor  $\epsilon_0$ , o parâmetro da rede é deduzido analiticamente a partir da expressão (57) do Capítulo 1.5.
- b - os valores de  $\epsilon_0$  para os picos (2), (3) e (4) foram determinados a partir dos picos (0) e (1) com o uso da expressão (58). Com estes valores de  $\epsilon_0$  e com a equação (57), os valores dos parâmetros da rede são determinados numericamente.

### 3.5.1 - MÉTODO ANALÍTICO

O método analítico é aplicado para os picos (0) e (1) e portanto intervêm os pontos da rede recíproca  $\bar{1}\bar{1}\bar{1} - \bar{1}\bar{1}\bar{3}$  e  $\bar{1}\bar{1}\bar{1} - \bar{1}\bar{1}\bar{3}$  respectivamente. Na expressão (57) devemos introduzir as coordenadas  $x_1$ ,  $y_1$  e  $y_2$  que são interseções das circunferências 54 e 55. Neste caso, as equações destas circunferências são:

$$x^2 + y_2^2 = \frac{h^2 + k^2}{a^2} = \frac{2}{a}$$

$$(x + \lambda_{0,2})^2 + y^2 = \lambda_{1,3}$$

Nos pontos de intersecção das circunferências acima ocorrem os picos múltiplos equivalentes ou sejam, nos pontos  $(x_1, y_1)$  e  $(x_2, y_2)$  onde:

$$x_1 = \frac{-5\lambda}{2a\sqrt{a^2 - \lambda^2}}$$

$$y_1 = + \frac{1}{2a} \sqrt{\frac{8a^2 - 33\lambda^2}{(a^2 - \lambda^2)}} \quad e$$

$$y_2 = - \frac{1}{2a} \sqrt{\frac{8a^2 - 33\lambda^2}{(a^2 - \lambda^2)}}$$

Logo, o cristal deve girar a partir da situação inicial de  $\pm \epsilon_0$  para encontrar os picos múltiplos (1) e (0) nos pontos  $(x_1, y_1)$  e  $(x_2, y_2)$ . Uma vez que nesta situação original (já convencionalada) o ponto da rede recíproca do pico (0) se encontra a coordenada  $x_0 = -\frac{1}{a}$  e  $y_0 = -\frac{1}{a}$  (fig. 1.8.6), a partir de (57) temos:

$$\cos \epsilon_0 = \frac{\frac{x_1}{a} + \frac{y_1}{a}}{\sqrt{x_1^2 + y_1^2} \cdot \sqrt{2/a^2}} \quad (60)$$

Resolvendo a equação acima, temos:

$$a^2 = \frac{-c + \sqrt{c^2 - 4B}}{2B} \quad (61)$$

onde:

$$A = (2\cos^2 \chi - 1)^2$$

$$B = 64A$$

$$C = -128\lambda^2 - 800\lambda^2$$

$$D = 64\lambda^4 + 3300\lambda^4$$

As outras soluções da equação (6) foram abandonadas por conduzir a resultados discrepantes.

### 3.5.2 - MÉTODO NUMÉRICO

O método numérico foi aplicado para os picos 2, 3 e 4, portanto intervêm, para cada pico, pontos da rede recíproca do tipo  $hk0$  e  $hk\bar{2}$ , conforme a tabela 3.1.

Neste caso, as equações (54) e (55) são da forma:

$$x^2 + y^2 = \frac{h^2 + k^2}{a^2}$$

$$(x + n_{0.2})^2 + y^2 = n_{0.2}^2$$

onde as suas soluções para os picos considerados são:

$$x = - \frac{h^2 + k^2}{2n_{0.2}}$$

$$y = \frac{h^2 + k^2}{a^2} - \frac{(h^2 + k^2)^2}{4n_{0.2}^2}^{1/2}$$

Lembrando que  $n_{0.2} = \frac{1}{\lambda a} \sqrt{a^2 - \lambda^2}$

as posições angulares destes picos podem ser equacionados em função do parâmetro com o uso da equação (57), e obtemos:

$$\cos \epsilon_0 = \frac{\frac{xh}{a} + \frac{yh}{a}}{\sqrt{x^2 + y^2} \sqrt{\frac{h^2 + k^2}{a^2}}}$$

A expressão acima foi calculada numericamente atribuindo-se valores arbitrários para o parâmetro  $a$ . Estes pontos foram colocados num gráfico com os  $\epsilon_0$  na abcissa e os valores de  $a$  na ordenada. Os gráficos  $a = f(\epsilon_0)$  para os picos 2, 3 e 4 estão apresentados nas figs. 3.14, 3.15 e 3.16.

A partir dos gráficos acima, podemos notar que uma variação do parâmetro de  $0.001\text{\AA}$  provoca uma variação na posição do pico múltiplo (2) de apenas  $0.007^\circ$ , ao passo que uma mesma variação do parâmetro provoca uma variação de  $0.045^\circ$  na posição do pico (3) e uma variação de  $0.012^\circ$  na posição do pico (4).

### 3.5.3 - RESULTADOS OBTIDOS

A determinação dos parâmetros foi feita a partir dos picos simétricos e equivalente (0) e (1) pelo método analítico. Este resultado é apresentado na tabela 3.7 onde constam as posições  $\epsilon_F$  medidas e posição  $\epsilon_0$  corrigidos.

Cristal	Picos	$\epsilon_F(\theta)$	$\epsilon_0(\theta)$	$a(\text{\AA})$
$M_1$	0	$357.17 \pm .01$	$2.060 \pm .005$	$4.0262 \pm .0003$
	1	$1.29 \pm .01$		
$M_2$	0	$357.30 \pm .01$	$2.015 \pm .005$	$4.0288 \pm .0003$
	1	$1.33 \pm .01$		
$M_3$	0	$357.01 \pm .01$	$2.065 \pm .005$	$4.0261 \pm .0003$
	1	$1.14 \pm .01$		

Tabela 3.7

Parâmetro da rede do LiF obtido a partir das posições dos picos múltiplos

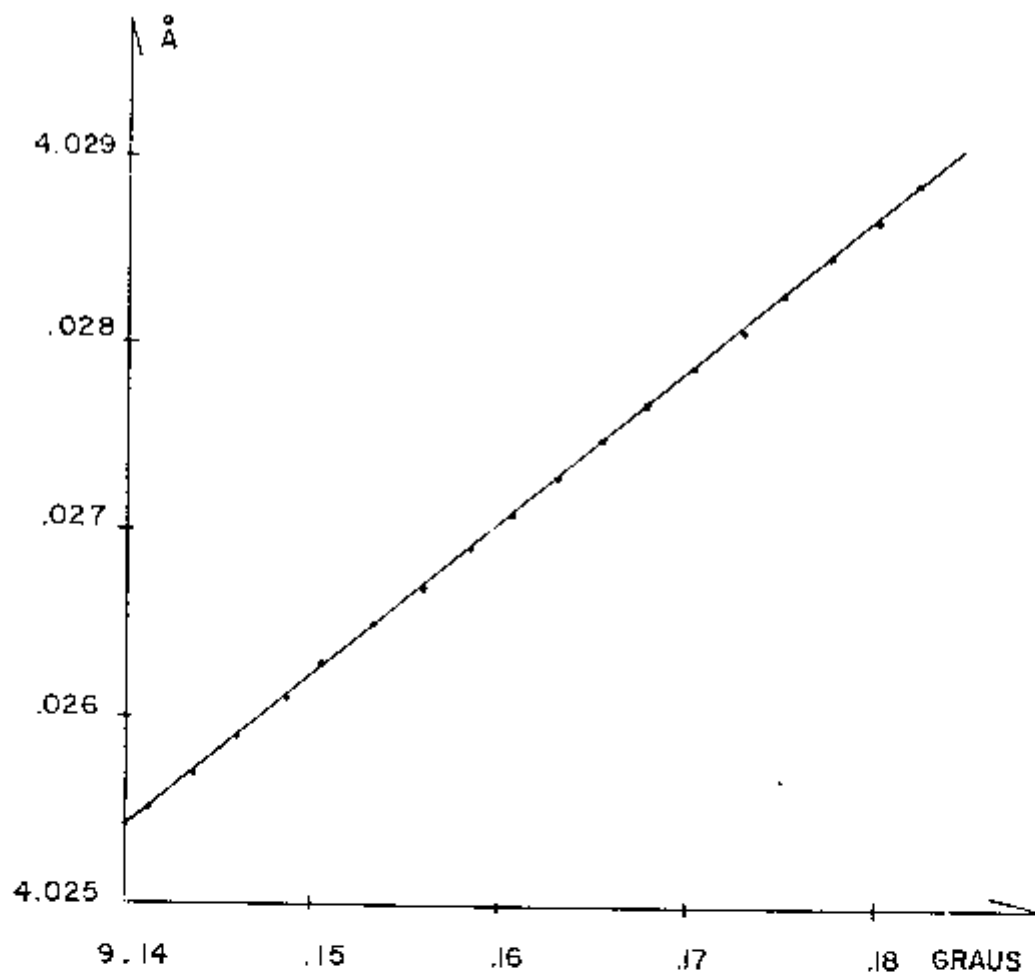


Figura 3.14

Parâmetro da rede do LiF em função da posição angular do pico.

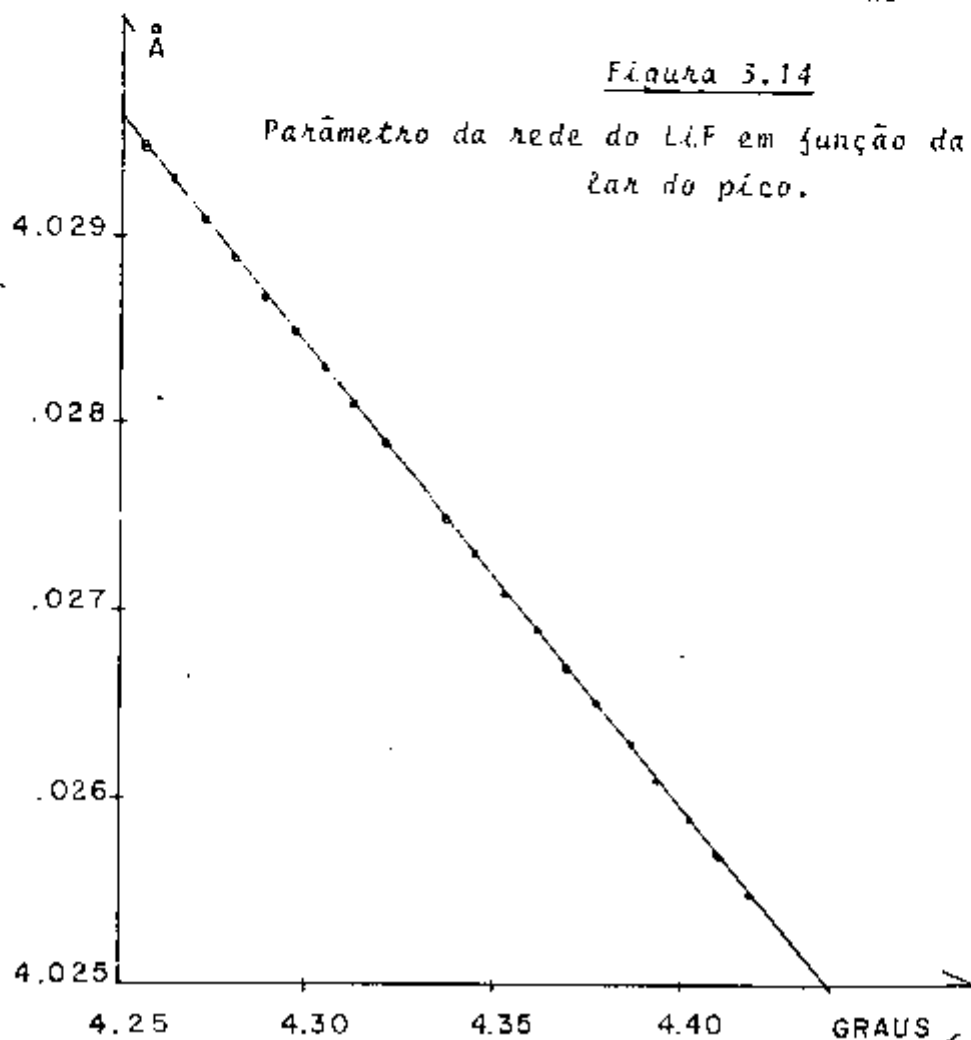
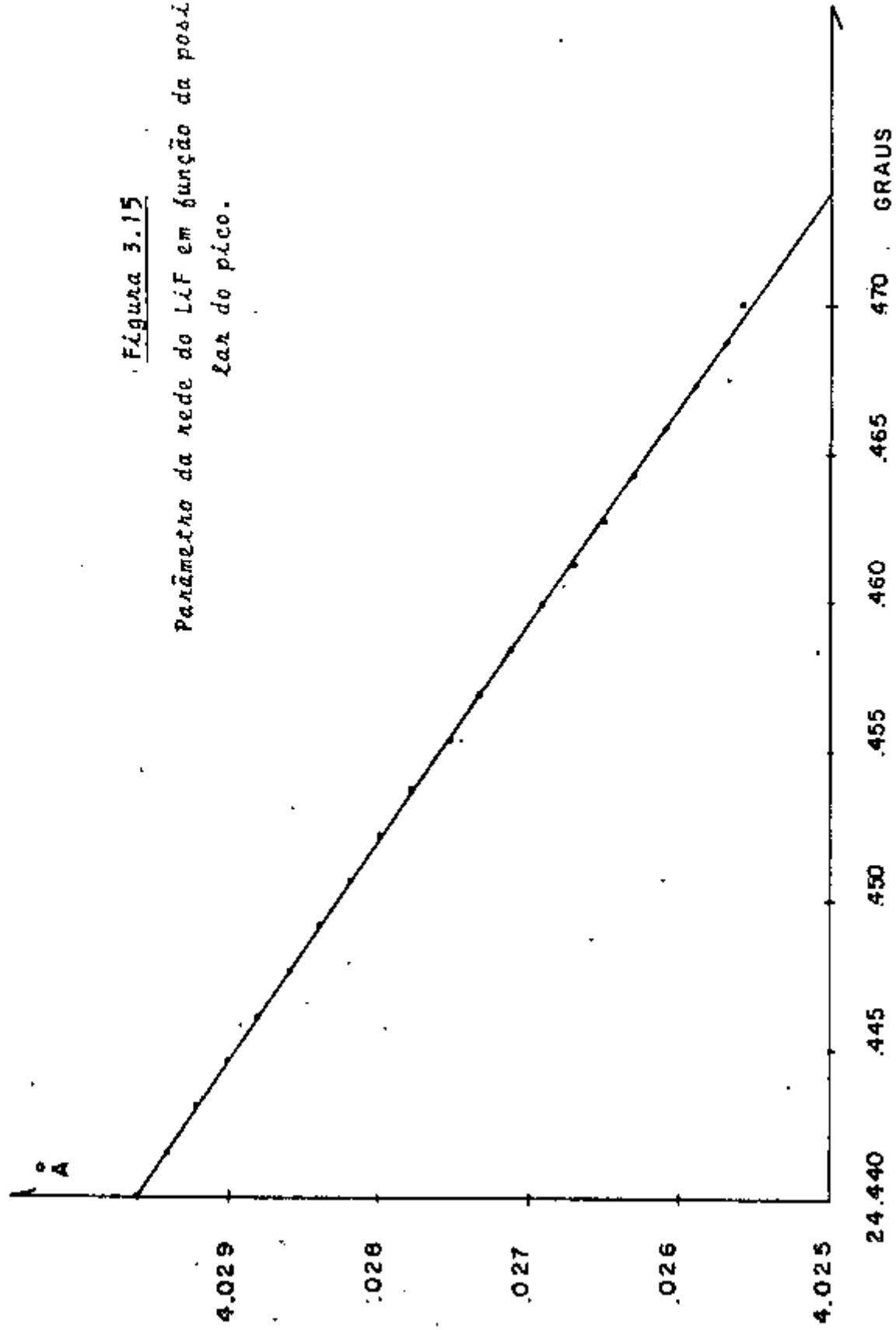


Figura 3.15

Parâmetro da rede do LiF em função da posição angular do pico.



Os parâmetros determinados a partir das posições dos picos (2), (3) e (4), tomados individualmente, consta na tabela 3.8 onde podemos ver, pela magnitude dos erros propagados no valor final do parâmetro, que este método somente é preciso quando se pode medir os valores  $\epsilon_E$  com muita precisão.

Cristal	Picos	$\epsilon_E$ (o)	$\epsilon_0$ (o)	$a(\text{Å})$
$M_1$	2	$3.56 \pm .01$	$4.33 \pm .06$	$4.028 \pm .001$
	3	$8.39 \pm .01$	$9.16 \pm .08$	$4.027 \pm .003$
	4	$23.69 \pm .01$	$24.46 \pm .03$	$4.029 \pm .002$
$M_2$	2	$3.62 \pm .01$	$4.30 \pm .06$	$4.028 \pm .001$
	3	$8.48 \pm .01$	$9.17 \pm .04$	$4.028 \pm .003$
	4	$23.75 \pm .01$	$24.44 \pm .02$	$4.029 \pm .002$
$M_3$	2	$3.353 \pm .01$	$4.28 \pm .06$	$4.029 \pm .001$
	3	$8.239 \pm .01$	$9.16 \pm .04$	$4.027 \pm .003$
	4	$23.491 \pm .01$	$24.41 \pm .03$	$4.029 \pm .002$

Tabela 3.8

Parâmetro da rede do LiF obtido a partir das posições dos picos de difração múltipla tomados individualmente.

Uma vez que a posição corrigida  $\epsilon_0$  é obtida por meio das posições dos picos equivalentes (0) e (1), o erro final na medida é bastante incrementado pela propagação de erros.



### 3.6 - INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA DE IRRADIAÇÃO

Os cristais  $M_1$ ,  $M_2$  e  $M_3$  foram irradiados com mesma dose de neutrons, porém em distintas condições de temperatura. Portanto os valores apresentados na tabela 3.7 representam uma variação do parâmetro da rede do LiF com relação à temperatura de irradiação. Ocorre um aumento no parâmetro do cristal  $M_2$  (irradiado a  $148^\circ\text{C}$ ) em relação ao cristal  $M_3$  (irradiado a  $114^\circ\text{C}$ ) enquanto que há uma diminuição do parâmetro do cristal  $M_1$  (irradiado a  $173^\circ\text{C}$ ) com relação ao  $M_2$ .

Por outro lado, a tabela 3.5 nos mostra a variação do parâmetro  $\eta$  em função da temperatura de irradiação. Ocorre uma sistemática diminuição do parâmetro  $\eta$  de índices  $hkl$  baixos com o aumento de temperatura.

Naturalmente seria muito difícil explicar a influência da temperatura nas variações dos parâmetros acima com base na formação de defeitos por irradiação, de uma maneira absoluta. Porém, a temperatura de irradiação poderia influenciar a dinâmica da migração dos defeitos produzidos o que resultaria em diferentes tipos de defeitos extensos. Efetivamente, Pimentel (1972) analisando estes mesmos cristais, num microscópio eletrônico de varredura, observou formações de bolhas na superfície, caracterizando a formação de um tipo de defeitos. Assim, estas bolhas produzidas a  $148^\circ\text{C}$  teriam provocado grandes tensões dentro do cristal ocorrendo assim um aumento do parâmetro do cristal  $M_2$ .

O parâmetro  $\eta$  por sua vez, não seria modificado pela presença das bolhas, uma vez que ele representa uma distribuição

dos blocos mosaicos. Os altos valores de  $\eta$  para temperatura de irradiação baixa seria resultante da menor capacidade de migração dos defeitos produzidos, acarretando maior desalinhamento dos blocos mosaicos. No cristal irradiado a temperatura mais alta, haveria uma migração mais rápida dos defeitos produzidos resultando um menor desalinhamento dos mosaicos. Porém, a interpretação em função da mobilidade não concorda com o fato de que os planos 420 e 422 apresentam um mínimo de  $\eta$  para a temperatura de 148°C.

### CONCLUSÕES GERAIS

Em conclusão, as contribuições desta tese podem ser a grupadas sob duas categorias:

A) Estabelecimento duma metodologia para o uso da difração múltipla no estudo dos defeitos cristalinos.

B) Contribuições para o estudo do fenômeno de difração múltipla.

#### A) Estabelecimento da metodologia

O primeiro estudo do fenômeno da difração múltipla aplicada em cristais imperfeitos foi feito por Caticha-Ellis em 1969. Tratando-se, portanto, de um campo novo e pouco explorado, foi antes necessário dar-se uma atenção especial ao fenômeno em si, para depois abordar alguns aspectos do fenômeno que poderiam ser aplicados em estudos de defeitos.

Vale dizer que, embora os aspectos teóricos mais gerais já tenham sido estudados, não tem sido estabelecidas técnicas reprodutíveis e confiáveis para se obter as medidas pertinentes dentro de limites de erro que garantissem a certeza das deduções feitas.

Pode-se agora realizar essas medidas e obter, por exemplo, no caso do LiF, parâmetros da distribuição mosaico com precisão da ordem de 10 a 20 por cento.

Esses parâmetros nem sempre coincidem com os obtidos de medidas de "rocking curves", que são as únicas existentes atualmente na literatura, e que naturalmente não levam conta do efeito direcional.

Para obter-se resultados reprodutíveis foi necessário realizar-se as seguintes pesquisas que, uma vez feitas, passariam a converter-se em rotinas do trabalho posterior.

A.1)-Estabelecimento e otimização das condições experimentais.

Dentro deste item, extremamente delicado e cheio de detalhes sutis, lembramos por exemplo, o projeto e construção do monocromador (Cap. II.1), o cálculo e construção dos colimadores (Cap. II.1), montagem e alinhamento do equipamento, a otimização do espectro de raios-X até conseguir a eliminação total da raia  $K_{\alpha 2}$ . etc.

A.2)-Indexação dos picos de interação múltipla.

Foi desenvolvido um método (Apêndice II) que permite identificar em forma unívoca as reflexões que contribuem para um dado pico. Existem outros métodos para se fazer essa indexação, mas o proposto e utilizado neste trabalho tem a vantagem de se poder programar de modo a consumir pouco tempo de computador.

A.3)-Ajuste dos picos de interação por meio de gaussianas.

Os picos ajustados por gaussianas com "background" linear apresentaram excelente acordo com os dados experimentais. Destaca-se o fato de que o ajuste é feito com apenas uma gaussiana para cada pico. Este tratamento permitiu determinar as posições angulares dos picos com precisão de milésimos de grau, o que repercutiu na precisão das medidas de parâmetros da rede.

A.4)-Determinação de parâmetros da rede.

Os parâmetros da rede obtidos, pelo método analítico (Cap. 3.5.2), podem atingir uma precisão muito boa quando os picos utilizados são escolhidos dentre os mais sensíveis a pequenas variações dos parâmetros.

B) Contribuições para o estudo do fenômeno de dif. múltipla.

B.1. - Foi calculado teoricamente o perfil do pico de interação múltipla o que constitui uma contribuição original.

B.2. - Na realização dos cálculos, indicados sob B.1, verificou-se que a expressão do fator geométrico proposto por Zachariasen (1945)

$$A_{i0} = \frac{\text{sen} \psi \cos \chi \cos \xi}{\text{sen} 2\theta_B}$$

não é válida no caso em que o eixo de rotação é paralelo, mas não coincidente, no espaço recíproco com o vetor  $H_{ij}$ .

Foi então deduzida uma expressão mais geral (Cap. 1.3.3.):

$$A_{ij} = \frac{\text{sen} \theta_{i0} \cos \theta_{i0} - \cos \theta_{i0} \text{sen} \theta_{j0} \cos \alpha_{ij}}{\text{sen} \theta_{ij} \cos \theta_{ij}} A_{i0} + \frac{\text{sen} \theta_{j0} \cos \theta_{j0} - \text{sen} \theta_{i0} \cos \theta_{j0} \cos \alpha_{ij}}{\text{sen} \theta_{ij} \cos \theta_{ij}} A_{j0}$$

resultado também original.

B.3. - Com o estudo dos perfis encontrou-se, experimentalmente, evidências da variação da largura do mosaico com a direção dentro do cristal. Foram calculados os valores de  $n$  para diferentes orientações e pensou-se na possibilidade de representar esta distribuição com um tensor de 3a. ordem, se bem que o número de dados obtidos não foi suficiente para testar devidamente essa hipótese.

B.4. - O sistema de equações diferenciais que regem o fenômeno foi integrado em forma numérica, para o que foi necessário programar os cálculos.

Embora este fato, por sua natureza, não tenha originalidade, destaca-se o fato de ser a primeira vez que ele é realizado para este fim. Sob este ponto de vista, esta programação passa a integrar a rotina referida na parte A das conclusões.

B.5.-Os resultados das medidas feitas nos cristais  $P_1$ ,  $P_2$  e  $P_3$  pouco danificados, provaram que a teoria usada, desenvolvida para cristal mosaico, não pode ser aplicada num cristal bastante perfeito por causa da extinção primária, o que reflete no fundo o fato de que os poucos domínios cristalinos que se encontram no cristal quase-perfeito não podem estar distribuídos estatisticamente segundo uma gaussiana.

B.6.-Embora o número de temperaturas diferentes a que foi feita a irradiação seja pequeno ( $114^\circ\text{C}$ ,  $148^\circ\text{C}$  e  $173^\circ\text{C}$ ) pode-se ter uma idéia preliminar da influência da temperatura de irradiação nos valores de  $n$  para diversos planos em diferentes cristais (tabela 3.5.a). Para os planos 200, 220 e 222 há uma queda do parâmetro  $n$  com a temperatura de irradiação o que pode ser explicado em termos de mobilidade dos defeitos que aumenta com a temperatura. Nota-se (Pimentel, 1972) um efeito análogo para as largura integrais dos picos 200, 222 e 111. Porém, a interpretação em função da mobilidade não concorda com o fato de que os planos 420 e 422 apresentam um mínimo de  $n$  para a temperatura de  $148^\circ\text{C}$ .

B.7.-Observa-se que o parâmetro da rede (tabela 3.7) aumenta inicialmente com a temperatura, atinge um máximo e decresce.

Esse fato poderia ter relação com a presença de bolhas observadas por Pimentel, (1972) a  $148^\circ\text{C}$  que deverão provocar grande aumento de tensões; uma vez que a  $173^\circ\text{C}$  muitas delas "estouraram" ou chegaram até a superfície (Pimentel, 1972), teria ocorrido a conseqüente liberação de tensões.

#### TRABALHOS FUTUROS

1.- Utilização do método de difração múltipla, como téc

nica para o estudo de defeitos em monocristais metálicos e ligas metálicas.

2.- Estudo mais aprofundado da extinção primária para estender a aplicação do método de difração múltipla para cristais quase perfeitos para os quais provamos experimentalmente neste trabalho que a teoria usada não tem validade. O tratamento neste caso deverá ser feito de acordo com a teoria dinâmica do espalhamento de raios-X pelos cristais. Deve-se notar que o estudo dinâmico teórico das reflexões múltiplas é trabalho bem difícil, existindo excelentes trabalhos experimentais da escola do Prof. Benjamim Post, assim como tentativas para resolver esse problema teoricamente.

3.- Determinação da distribuição anisotrópica dos mosaicos a partir de um número maior de medidas experimentais e correlacionamento desta distribuição com os defeitos produzidos.

4.- Mesmo que a anisotropia da distribuição mosaico tenha sido testada com medidas que não admitem dúvidas, a origem dessa anisotropia numa rede cúbica, portanto com propriedades físicas isotrópicas, não ficou estabelecida.

Propõe-se, portanto, a realização de medidas de irradiação com feixes dirigidos segundo direções cristalográficas predeterminadas para tentar obter informações adicionais.

5.- Estabelecer condições ótimas para a determinação de parâmetros de rede usando aqueles picos mais sensíveis à variação desse parâmetro.

6.- O estudo feito nesta tese baseou-se até certo ponto na medida do parâmetro  $\eta$  da distribuição mosaico. Obvia -

mente não foi negligenciado o fato de que os defeitos cristalinos produzem outros tipos de defeitos, alguns dos quais bem conhecidos, nos diagramas de difração de raios-X, em particular nos diagramas de difração múltipla. Entretanto - uma contribuição importante poderia ser feita introduzindo-se nas equações diferenciais um modelo matemático de um certo tipo de imperfeições. Isto pode ser feito estudando-se teoricamente os valores das refletividades para diversos planos cristalinos de um cristal que possui na sua rede um certo tipo de defeito com certa distribuição.

Esse estudo provavelmente conduzirá a refletividades que dependerão de um certo número de parâmetros que poderão ser determinados, posteriormente, na resolução do sistema de equações diferenciais.

Esse estudo é considerado prioritário em nosso plano de pesquisa imediato.

7.- Avaliação de  $\eta$  a partir de curvas de "rocking" para diversos planos cristalinos com o intuito de verificar a distribuição anisotrópica evidenciada pela difração múltipla.

8.- Observa-se na superposição de curvas ajustadas sobre os dados experimentais (figs. 3-1 a 3-6) que em ambos os lados do pico principal encontram-se picos secundários de amplitude bem menor ( $\approx 10\%$ ). Esse fato é geral para todos os picos medidos. Poderia tratar-se de um efeito instrumental ou de difração o que não chegamos a verificar. Um estudo mais aprofundado deverá ser feito com o intuito de estabelecer se esses picos são de origem instrumental ou possuem qualquer significado físico dependente do cristal.



APENDICE I - PROGRAMAS UTILIZADOS

```

C *** CEDIK - COEFICIENTES DA EQ. DIFERENCIAL
C *** DADOS
C   QIJB - REFLETIVIDADE INTEGRADA ( I,J - INDICES )
C   GAMAI - COSENOs DIRETORES (I=0 ATE 3)
C   AMI - COEFICIENTE DE ABSORCAO
C   ETA - LARGURA DO MOSAICO
C   EPS - ANGULO DE ROTACAO
C   AIJ - FATORES GEOMETRICOS (I,J - INDICES )
C   OIJ - REFLETIVIDADE INTEGRADA CRITALITOS
C   PIB - POTENCIA DO FEIXE PRIMARIO SEM DIFRACAO MULTIPLA
C   T - ESPESSURA DO CRISTAL
C   Q - COEFICIENTES DO POLINOMIO CARACTERISTICO
C   RARE - PARTE REAL DA RAIZ DO POLINOMIO
C   RAIM - PARTE IMAGINARIA DA RAIZ DO POLINOMIO
C *** SE K IGUAL A ZERO EPS E FIXO E ETA VARIA DE DELTA ATE
C   ETAF
C   LE ETA,ETAF,DELTA
C   ETAF - ETA FINAL
C   DELTA - INCREMENTO
C   EPS=0
C *** SE K DIFERENTE DE ZERO ETA E FIXO E EPS VARIA DE
C   DELTA1 ATE EPSF
C   LE EPS,EPSF,DELTA1,ETA,PIB
C   EPSF - EPS FINAL
C   DELTA1 - INCREMENTO DE EPS
C ***
C   FUNC (Q,A) =Q/(ETA*RAD*RAIZ)*EXP((-A*EPS*RAD)*(A*EPS
I*RAD))/(2.*ETA*RAD*ETA*RAD)
C   FUNC1 (QZ,P)=QZ*P/(V*V)
C ***
C
C   DIMENSION AC(4,4),F(4,4),Q(5),RARE(4),RAIM(4),P(5)
C   DIMENSION BB(4,4),AB(4,4),TIT(8)
C   COMMON N,D3,D2,D1,D0,C3,C2,C1,C0,B3,B2,B1,B0,A3,A2,
2A1,A0,Q,RARE,RAIM
1 READ 9999,TIT
3 READ 7777,N,K
PRINT 9999,TIT
READ 1000,A01,A02,A03,A12,A21,A13,A31,A23,A32
READ 1001,GAMA0,GAMA1,GAMA2,GAMA3,AMI,T
READ 1007,AZ
READ 1012,QZ01,QZ02,QZ03,QZ12,QZ21,QZ13,QZ31,QZ23,
*QZ32
READ 1013,P01,P02,P03,P12,P21,P13,P31,P23,P32
PUNCH 7777,K
IF (K) 5,4,5
C   VARIA ETA
4 READ 1014,ETA,ETAF,DELTA
EPS=0
PRINT 1003,EPS
GO TO 2
C   VARIA EPS
5 READ 1015,EPS,EPSF,DELTA1,ETA,PIB
PUNCH 1015,EPS,EPSF,DELTA1,ETA,PIB
PRINT 1016,ETA,PIB
2 PI=3.141592
RAIZ=SQRT(2.*PI)
RAD=(2.*PI)/360.
V=AZ*AZ*AZ

```

```

PRINT 8888,RAD
PRINT 1020,QZ01,QZ02,QZ03,QZ12,QZ21,QZ13,QZ31,QZ23,
*QZ32
PRINT 1021,P01,P02,P03,P12,P21,P13,P31,P23,P32
PRINT 1022,A01,A02,A03,A12,A21,A13,A31,A23,A32
PRINT 1023,GAMA0,GAMA1,GAMA2,GAMA3
PRINT 1024,AZ,AMI,T
Q01=FUNC1(QZ01,P01)
Q02=FUNC1(QZ02,P02)
Q03=FUNC1(QZ03,P03)
Q12=FUNC1(QZ12,P12)
Q13=FUNC1(QZ13,P13)
Q21=FUNC1(QZ21,P21)
Q23=FUNC1(QZ23,P23)
Q31=FUNC1(QZ31,P31)
Q32=FUNC1(QZ32,P32)
8 Q01B=FUNC(Q01,A01)
Q02B=FUNC(Q02,A02)
Q03B=FUNC(Q03,A03)
Q12B=FUNC(Q12,A12)
Q13B=FUNC(Q13,A13)
Q21B=FUNC(Q21,A21)
Q23B=FUNC(Q23,A23)
Q31B=FUNC(Q31,A31)
Q32B=FUNC(Q32,A32)
A0=-(AMI+Q01B+Q02B+Q03B)/GAMA0
B0=Q01B/GAMA1
C0=Q02B/GAMA2
D0=Q03B/GAMA3
A1=-Q01B/GAMA0
B1=(AMI+Q01B+Q12B+Q13B)/GAMA1
C1=-Q21B/GAMA2
D1=-Q31B/GAMA3
A2=Q02B/GAMA0
B2=Q12B/GAMA1
C2=-(AMI+Q02B+Q21B+Q23B)/GAMA2
D2=Q32B/GAMA3
A3=-Q03B/GAMA0
B3=-Q13B/GAMA1
C3=-Q23B/GAMA2
D3=(AMI+Q03B+Q31B+Q32B)/GAMA3
CALL CHAREQ
IF (K) 15,10,15
10 ARG=AMI*AMI+2.*AMI*Q01B
ROOT=SQRT(ARG)
A=EXP(1./GAMA1*ROOT*T)
B=EXP(-1./GAMA1*ROOT*T)
P1B=Q01B*((A+B)/(A-B)*ROOT-(AMI+Q01B))/((2./(A-B))*
3(2./(A-B))*ARG-Q01B*Q01B)
IF (ETA-ETAF) 14,14,1
14 PUNCH 1018,ETA,P1B
PRINT 1017,ETA,P1B
ETA=ETA+DELTA
GO TO 40
15 PRINT 1003,EPS
IF (EPS-EPST) 25,25,3
25 EPS=EPS+DELTA1
40 PUNCH 1007,A0,B0,C0,D0,A1,B1,C1,D1,A2,B2,C2,D2,A3,B3,
*C3,D3

```

```

PUNCH 1007, (RARE(I), I=1, N)
PRINT 1004
PRINT 1005, A0, B0, C0, D0, A1, B1, C1, D1, A2, B2, C2, D2, A3, B3,
*C3, D3
PRINT 1008
PRINT 1009, (O(I), I=1, 5)
PRINT 1010
PRINT 1011, (RARE(I), RAIM(I), I=1, N)
GO TO 8
7777 FORMAT (2I2)
8888 FORMAT (5X, 5HRAD =, E14.8)
9999 FORMAT (8A4)
1000 FORMAT (8F10.8)
1001 FORMAT (4F8.6, F6.3, F9.7)
1003 FORMAT (///, 5X, 5HEPS =, F6.3, 1X, 5HGRAUS)
1004 FORMAT (//, 16X, 1HA, 21X, 1HB, 21X, 1HC, 21X, 1HD, /)
1005 FORMAT (4(8X, E14.8))
1007 FORMAT (4E14.8)
1008 FORMAT (/, 10X, 36HCOEFICIENTES DO POLINOMIO
*14HCHARACTERISTICO, /)
1009 FORMAT (5X, 5(3X, E14.8))
1010 FORMAT(//, 20X, 6HRAIZES, //, 6X, 10HPARTE REAL, 10X,
*16HPARTE IMAGINARIA, /)
1011 FORMAT (2(5X, E14.8))
1012 FORMAT (5E14.8)
1013 FORMAT (8F10.9)
1014 FORMAT (3F5.3)
1015 FORMAT (4F5.3, E14.8)
1016 FORMAT (///, 5X, 5HETA =, F6.3, 1X, 5HGRAUS, 10X, 5HP1B =,
*E14.8)
1017 FORMAT (/, 5X, 5HETA =, F5.3, 5X, 5HP1B =, E14.8, /)
1018 FORMAT (F5.3, E14.8)
1020 FORMAT (46X, 2HQZ, /, 5(5X, E14.8))
1021 FORMAT (/, 47X, 1HP, /, 9(3X, F10.8))
1022 FORMAT (/, 47X, 1HA, /, 9(3X, F10.7))
1023 FORMAT (/, 24X, 4HGAMA, /, 4(4X, F8.6))
1024 FORMAT (/, 5X, 4HAZ =, E14.8, 4X, 4HMT =, F6.2, 4X, 3HT =,
*F6.3, /)
30 CALL EXIT
END

```

```

SUBROUTINE CHAREQ
C ***
C *** CHAREQ - CALCULO DOS AUTO-VALORES DE UMA MATRIZ REAL
C      NAO SIMETRICA QUE SAO AS RAIZES DO POLINOMIO
C      CARACTERISTICO
C *** AC - MATRIZ N*N
C *** O - COEFICIENTES DO POLINOMIO
C ***
      DIMENSION AC(4,4),F(4,4),O(5),RARE(4),RAIM(4),P(5)
      DIMENSION BB(4,4),AB(4,4)
      COMMON N,AC,O,RARE,RAIM
      N1=N+1
      O(1)=1
      DO 2 J=1,N
      DO 2 J=1,N
      AC(I,J)=AC(I,J)*.001
2 CONTINUE
      DO 10 I=1,N
      DO 10 J=1,N
      F(I,J)=AC(I,J)
10 CONTINUE
      DO 100 K=1,N
      P(K)=0
      DO 20 I=1,N
      P(K)=P(K)+F(I,I)
20 CONTINUE
      FK=K
      O(K+1)=-P(K)/FK
      DO 30 I=1,N
      F(I,I)=F(I,I)+O(K+1)
30 CONTINUE
      DO 40 I=1,N
      DO 40 J=1,N
      BB(I,J)=0
      DO 40 L=1,N
      BB(I,J)=BB(I,J)+AC(I,L)*F(L,J)
40 CONTINUE
      DO 70 I=1,N
      DO 70 J=1,N
      F(I,J)=BB(I,J)
70 CONTINUE
100 CONTINUE
      DO 150 I=1,N1
      O(I)=O(I)*10.**((3*(I-1)))
150 CONTINUE
      IF (N-3) 145,155,160
145 CALL GRAU2(O,RARE1,RARE2,YI)
      RARE(1)=RARE1
      RARE(2)=RARE2
      RAIM(1)=YI
      RAIM(2)=-YI
      GO TO 200
155 CALL GRAU3(O,RARE,RAIM(2))
      RAIM(1)=0
      RAIM(3)=-RAIM(2)
      GO TO 200
160 CALL GRAU4(O,RARE,RAIM)
200 RETURN
      END

```

```

SUBROUTINE GRAU4(C,RARE,RAIM)
C*** GRAU4
C   SUBROTINA QUE DETERMINA AS RAIZES DA EQUACAO DO
C   QUARTO GRAU
C** ARGUMENTOS
C** C - COEFICIENTES DA EO. (ORDEM DECRESCENTE
C   DAS POTENCIAS DE X)
C** RARE - PARTE REAL DAS RAIZES
C** RAIM - PARTE IMAG. DAS RAIZES
      DIMENSION C(5),RARE(4),RAIM(4),COE3(5),CO12(5)
      DIMENSION CO22(5),R(4)
      EQUIVALENCE (CO12,CO22)
      CN3=C(2)/C(1)
      CN2=C(3)/C(1)
      CN1=C(4)/C(1)
      CNO=C(5)/C(1)
      A=CN3/2.
      COE3(1)=1.
      COE3(2)=-CN2
      COE3(3)=CN1*CN3-4.*CNO
      COE3(4)=CNO*(4.*CN2-CN3*CN3)-CN1*CN1
      CALL GRAU3(COE3,R,RI)
      IF(PI)50,10,50
10  IF(R(1)-R(2))20,30,30
20  R(1)=R(2)
30  IF(R(1)-R(3))40,50,50
40  P(1)=R(3)
50  B=R(1)/2.
      IF(B*B-CNO)60,60,70
60  D=0.
      C26=SQRTF(A*A+2.*B-CN2)
      GO TO 20
70  D=SQRTF(B*B-CNO)
      C26=- (CN1/2.-A*B)/D
80  CO12(1)=1.
      CO12(2)=A-C26
      CO12(3)=B-D
      CALL GRAU2(CO12,RARE(1),RARE(2),RAIM(1))
      CO22(2)=A+C26
      CO22(3)=B+D
      CALL GRAU2(CO22,RARE(3),RARE(4),RAIM(3))
      RAIM(2)=-RAIM(1)
      RAIM(4)=-RAIM(3)
      RETURN
      END

```

```

SUBROUTINE GRAU3(C,RARE,RAIM)
C*** GRAU 3
C   SUBROTINA QUE DETERMINA AS RAIZES DA EQUACAO DO
C   TERCEIRO GRAU
C***ARGUMENTOS
C** C- COEFICIENTES DA EQ. - ORDEN DECRESCENTE
C   DAS POTENCIAS DE X
C** RARE - PARTE REAL DAS RAIZES
C** RAIM - PARTE IMAG. DAS RAIZES
      DIMENSION C(5),RARE(4),COE2(5)
      IEA=2
      EXPDE=1./3.
      IF(C(4))20,10,20
10  RARE(1)=0.
      GO TO 150
20  CC1=C(1)*C(1)
      Q=(27.*CC1*C(4)-9.*C(1)*C(2)*C(3)+2.*C(2)**3)/(54.*
      1CC1*C(1))
      IF(Q)40,30,50
30  Z=0.
      GO TO 140
40  Q=-Q
      IEA=1
50  P=(3.*C(1)*C(3)-C(2)*C(2))/(9.*CC1)
      RAD=P*P*P+Q*Q
      IF(RAD)60,70,80
60  Z=-2.*SORT(-P)* COS( ATAN(SORT(-RAD)/Q)/3.)
      GO TO 120
70  Z=-2.*Q**EXPDE
      GO TO 120
80  RAD2=SORT(RAD)
      IF(P)90,100,110
90  Z=-(Q+RAD2)**EXPDE-(Q-RAD2)**EXPDE
      GO TO 120
100 Z=-(2.*Q)**EXPDE
      GO TO 120
110 Z=(RAD2-Q)**EXPDE-(RAD2+Q)**EXPDE
120 GO TO (130,140),IEA
130 Z=-Z
140 RARE(1)=(3.*C(1)*Z-C(2))/(3.*C(1))
150 COE2(1)=C(1)
      COE2(2)=C(2)+RARE(1)*C(1)
      COE2(3)=C(3)+RARE(1)*COE2(2)
      CALL GRAU2(COE2,RARE(2),RARE(3),RAIM)
      RETURN
      END

```

```
      SUBROUTINE GRAU2(C,RARE1,RARE2,RAIM)
C*** GRAU2
C      SUBROTINA QUE DETERMINA AS RAIZES DA EQUACAO DO
C      SEGUNDO GRAU
C** ARGUMENTOS
C** C - COEFFICIENTES DA EQUACAO - ORDEM DECRESCENTE DAS
C      POTENCIAS DE X
C** RARE1 - PARTE REAL DA PRIMEIRA RAIZ
C** RARE2 - PARTE REAL DA PRIMEIRA RAIZ
C** RAIM - PARTES IMAG. DAS RAIZES (DIFEREM SO PELO SINAL)
      DIMENSION C(5)
      X1=-C(2)/(2.*C(1))
      DELTA =X1*X1-C(3)/C(1)
      IF(DELTA)10,20,20
10  X2= SORT(-DELTA)
      RARE1=X1
      RARE2=X1
      RAIM=X2
      GO TO 30
20  X2= SORT(DELTA)
      RARE1=X1+X2
      RARE2=X1-X2
      RAIM=0.
30  RETURN
      END
```

```

C *** COFF
C     DADA A MATRIZ DOS COEFICIENTES DO SISTEMA DE 4
C     EQUACOES A 4 INCOGNITAS (N=4)
C
C     A0 B0 C0 D0
C     A1 B1 C1 D1
C     A2 B2 C2 D2
C     A3 B3 C3 D3
C
C     O PROGRAMA CALCULA OS COEFICIENTES DO NOVO
C     SISTEMA (16 X 16) OBTIDO A PARTIR DESTES
C *** CONDICAOES DE CONTOERNO
C
C     P0(0)=C
C     P1(T)=0
C     P2(0)=0
C     P3(T)=0
C
C *** TIT - TITULO DOS DADOS
C *** AK - RAIZES DO POLINOMIO CARACTERISTICO DO
C     SISTEMA ORIGINAL
C *** T - ESPESSURA DO CRISTAL EM CENTIMETROS
C *** EPS - ANGULO DE ROTACAO
C     EPSF - EPS FINAL
C     DELTA - INCREMENTO DE EPS
C *** ETA - LARGURA DO MOSAICO
C *** P1B - POTENCIA DO FEIXE PRIMARIO SEM DIF. MULTIPLA
C *** P - SOLUCAO DO SISTEMA ORIGINAL - POTENCIA DO FEIXE
C *** SE K IGUAL A ZERO EPS E FIXO E ETA VARIA
C *** SE K DIFERENTE DE ZERO ETA E FIXO E EPS VARIA
C
C     DIMENSION AA(16,17),F(16),BB(16),AK(4),TIT(20)
C     READ 5555,TIT
C     PRINT 5556,(TIT(I),I=1,20)
C     READ 1000,N,T,C
C 5 READ 7777,K
C     IF (K) 1,2,1
C 1 READ 6666,EPS,EPSF,DELTA,ETA,P1B
C     PRINT 7779,ETA,P1B
C     PRINT 7799
C     GO TO 15
C 2 EPS=0
C     PRINT 7780,EPS
C     PRINT 1005
C 16 READ 7778,ETA,P1B
C 15 READ 1001,A0,B0,C0,D0,A1,B1,C1,D1,A2,B2,C2,D2,A3,B3,
C     *C3,D3
C     READ 1001,(AK(I),I=1,N)
C     DO 10 I=1,4
C     AA (1,I+8) =0
C     AA (2,I) =0
C     AA (2,I+8) =0
C     AA (3,I) =0
C     AA (4,I) =0
C     AA (4,I+8) =0
C     AA (5,I) =1
C     AA (5,I+4) =0
C     AA (5,I+8) =0
C     AA (5,I+12) =0

```



```

AA (6,I) =0
AA (6,I+8) =0
AA (6,I+12) =0
AA (7,I) =0
AA (7,I+4) =0
AA (7,I+8) =1
AA (7,I+12) =0
AA (8,I) =0
AA (8,I+4) =0
AA (8,I+8) =0
AA (9,I+8) =0
AA (10,I) =0
AA (10,I+8) =0
AA (11,I) =0
AA (12,I) =0
AA (12,I+8) =0
AA (13,I+4) =0
AA (13,I+12) =0
AA (14,I+12) =0
AA (15,I+4) =0
AA (15,I+12) =0
AA (16,I+4) =0
10 CONTINUE
AA (1,5) =-(A0*B0+B0*B1+C0*B2+D0*B3)
AA (1,13) =-(A0*D0+B0*D1+C0*D2+D0*D3)
AA (2,13) =-(A1*D0+B1*D1+C1*D2+D1*D3)
AA (3,5) =-(A2*B0+B2*B1+C2*B2+D2*B3)
AA (3,13) =-(A2*D0+B2*D1+C2*D2+D2*D3)
AA (4,5) =-(A3*B0+B3*B1+C3*B2+D3*B3)
AA (9,5) =-B0
AA (9,13) =-D0
AA (10,13) =-D1
AA (11,5) =-B2
AA (11,13) =-D2
AA (12,5) =-B3
DO 100 I=1,3
AA (1,I+5) =AA (1,5)
AA (1,I+13) =AA (1,13)
AA (2,I+13) =AA (2,13)
AA (3,I+5) =AA (3,5)
AA (3,I+13) =AA (3,13)
AA (4,I+5) =AA (4,5)
AA (9,I+5) =AA (9,5)
AA (9,I+13) =AA (9,13)
AA (10,I+13) =AA (10,13)
AA (11,I+5) =AA (11,5)
AA (11,I+13) =AA (11,13)
AA (12,I+5) =AA (12,5)
100 CONTINUE
DO 200 J=1,4
AA (1,J) =AK(J)*AK(J)*.000001
AA (3,I+8) =AA (1,I)
AA (9,I) =AK(I)*.001
AA (10,I+4) =AK(I)*.001-B1
AA (11,I+8) =AK(I)*.001
AA (12,I+12) =AK(I)*.001-D3
200 CONTINUE
DE =A1*B0+B1*B1+C1*B2+D1*B3
CA= A3*D0+B3*D1+C3*D2+D3*D3

```

```

DO 300 I=1,4
ALFA=AK(I)*T
EXALFA=EXP(ALFA)
AA (2,I+4) =AK(I)*AN(I)*.000001-DE
AA (4,I+12) =AK(I)*AI(I)*.000001-CA
AA (6,I+4) =EXALFA
AA (8,I+12) =EXALFA
AA (13,I) =(AK(I)*.001-AD)*EXALFA
AA (13,I+8) =-CD*EXALFA
AA (14,I) =-A1*EXALFA
AA (14,I+4) =AK(I)*.001*EXALFA
AA (14,I+8) =-C1*EXALFA
AA (15,I) =-A2*EXALFA
AA (15,I+8) =(AK(I)*.001-C2)*EXALFA
AA (16,I) =-A3*EXALFA
AA (16,I+8) =-C3*EXALFA
AA (16,I+12) =AA(14,I+4)
300 CONTINUE
C
C ** TERMOS INDEPENDENTES
C
CF=(A0*A0+B0*A1+C0*A2+D0*A3)*C
AI=(A2*A0+B2*A1+C2*A2+D2*A3)*C
EFE=(A1*A0+B1*A1+C1*A2+D1*A3)*C
ELE=(A3*A0+B3*A1+C3*A2+D3*A3)*C
DO 400 I=1,16
BB(I)=0
400 CONTINUE
BB(1)=CF
BB(2)=EFE
BB(3)=AI
BB(4)=ELE
BB(5)=C
BB(9)=A0*C
BB(10)=A1*C
BB(11)=A2*C
BB(12)=A3*C
DO 500 I=1,16
AA(I,17)=BB(I)
500 CONTINUE
CALL ELI(16,AA,F)
C
C VALOR DA POTENCIA DO FEIXE 1 NO PONTO ZERO
C
P10=0
DO 600 I=5,8
P10=P10+F(I)
600 CONTINUE
IF (K) 650,700,650
650 IF (EPS-EPST) 2000,2001,5
2000 PRINT 1008, EPS, P10
EPS=EPS+DELTA
GO TO 15
2001 PRINT 1008, EPS, P10
GO TO 5
700 PRINT 1007, ETA, P1B, P10
GO TO 16
1000 FORMAT (12,2E14.8)
1001 FORMAT (4E14.8)

```

```
1005 FORMAT (10X,11HETA (GRAUS),12X,3HP10,15X,3HP10,/)
1007 FORMAT (3(5X,E14.8))
1008 FORMAT (5X,F6.3,5X,E14.8)
5555 FORMAT (20A4)
5556 FORMAT (/,5X,20A4,/)
6666 FORMAT (4F5.3,E14.8)
7777 FORMAT (I2)
7778 FORMAT (F5.3,E14.8)
7779 FORMAT (5X,5HETA =,F6.3,1X,5HGRAUS,10X,5HP10 =,E14.8)
7780 FORMAT (5X,5HEPS =,F5.3)
7799 FORMAT (/,6X,3HEPS,12X,3HP10,/)
END
```

```

SUBROUTINE ELI (N,A,X)
C
C *** METODO DE ELIMINACAO DE GAUSS
C *** A - MATRIZ N X N+1
C *** A ULTIMA COLUMA CORRESPONDE AO TERMO INDEPENDENTE
C *** X - VETOR SOLUCAD
C
      DIMENSION A(16,17),X(16),ID(16),Y(16)
      NN=N+1
      K=1
      DO 10 I=1,N
      ID(I)=I
10  CONTINUE
12  KK=K+1
      IS=K
      IT=K
      B=ABS(A(K,K))
      DO 20 I=K,N
      DO 20 J=K,N
      IF (ABS(A(I,J))-B) 20,20,15
15  IS=I
      IT=J
      B=ABS(A(I,J))
20  CONTINUE
      IF (IS-K) 32,32,25
25  DO 30 J=K,NN
      C=A(IS,J)
      A(IS,J)=A(K,J)
      A(K,J)=C
30  CONTINUE
32  IF (IT-K) 42,42,35
35  IC=ID(K)
      ID(K)=ID(IT)
      ID(IT)=IC
      DO 40 I=1,N
      C=A(I,IT)
      A(I,IT)=A(I,K)
      A(I,K)=C
40  CONTINUE
42  IF (A(K,K)) 45,300,45
45  DO 60 J=KK,NN
      A(K,J)=A(K,J)/A(K,K)
      DO 60 I=KK,N
      W=A(I,K)*A(K,J)
      A(I,J)=A(I,J)-W
      IF (ABS(A(I,J))-0.0001*ABS(W)) 50,60,60
50  A(I,J)=0
60  CONTINUE
      K=KK
      IF (K-N) 12,65,300
65  IF (A(N,N)) 70,300,70
70  Y(N)=A(N,NN)/A(N,N)
      NM=N-1
      DO 100 I=1,NM
      K=N-I
      KK=K+1
      Y(K)=A(K,NN)
      DO 100 J=KK,N
      Y(K)=Y(K)-A(K,J)*Y(J)

```

```
100 CONTINUE
    DO 200 I=1,N
    DO 200 J=1,N
    IF (ID(J)-I)200,150,200
150 X(I)=Y(J)
200 CONTINUE
    RETURN
300 PRINT 1000
1000 FORMAT (1H ,21HSISTEMA INDETERMINADO )
    RETURN
    END
```

APENDICE I

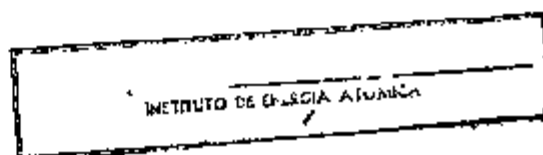
INDEXAÇÃO DAS REFLEXÕES DUPLAS EM CRISTAIS CÚBICOS

Este é um problema puramente geométrico a qual tem sido estudado por diferentes autores (por exemplo - Fraenkel e Kalman [1963], Cole, Chambers e Dun [1961]).

Daremos aqui, de uma maneira breve, um método que parece simples e ao mesmo tempo fácil de computar. As discussões seguintes refere-se à fig. II.1.

A fim de atribuir índices para os picos de dupla reflexão calcularemos o ângulo de rotação e em torno de um eixo fixo  $[h_0 k_0 l_0]$  que leva os  $[hkl]$  sobre a esfera de Ewald. e é medido a partir de uma dada direção fixa normal ao eixo de rotação. Tomaremos como origem de e aquela posição do cristal no qual o eixo  $[0, -l_0, k_0]$  coincide com a projeção negativa do feixe incidente num plano perpendicular a  $[h_0 k_0 l_0]$  e seja  $\vec{H}$  o vetor de componentes  $(hkl)$  e módulo  $d^*$ ,  $\vec{H}_0$  o vetor  $(h_0 k_0 l_0)$  e  $\vec{\tau}$  o vetor  $(0, -l_0, k_0)$ . Então, a componente  $\zeta$  de  $\vec{H}$  ao longo de  $\vec{H}_0$  é dada por:

$$\zeta = \frac{\vec{H} \cdot \vec{H}_0}{|\vec{H}_0|} = \frac{(hh_0 + kk_0 + ll_0) a^*}{(h_0^2 + k_0^2 + l_0^2)^{1/2}}$$



onde

$$d^{*2} = (h^2 + k^2 + l^2) a^{*2}$$

e

$$\xi^2 = d^{*2} - \zeta^2$$

Os ângulos  $\omega$  para as duas posições de "entrada" e de "saída" da esfera de Ewald são dados por:

$$\omega = \varphi \pm \phi$$

Calcularemos  $\varphi$  e  $\phi$ .

$$H_1 = \vec{SP} + \zeta \frac{\vec{H}_0}{|\vec{H}_0|}$$

Mas,

$$\cos \varphi = \frac{\vec{SP} \cdot \vec{\tau}}{|\vec{SP}| \cdot |\vec{\tau}|}$$

e,

$$\vec{SP} \cdot \vec{\tau} = H_1 \cdot \vec{\tau},$$
$$|\vec{SP}| = \xi$$

Então:

$$\cos \varphi = \frac{(-k l_0 + l k_0) a^*}{\xi (k_0^2 + l_0^2)^{1/2}}$$

O ângulo  $\phi$  é obtido a partir do triângulo  $C'OP'$ :

$$R_2^2 = \frac{\cos^2 \theta}{\lambda^2} + \xi^2 - 2 \frac{|\cos \theta|}{\lambda} \cdot \xi \cos \phi$$

onde

$$\frac{|\cos\theta|}{\lambda} = \overline{C^*Q}$$

$\theta$  é o ângulo de Bragg para a reflexão  $(h_0 k_0 \ell_0)$ .

Mas

$$R^2 = \frac{1}{\lambda^2} - \overline{SM}^2$$

onde

$$\overline{SM} = |\zeta| - \frac{|H_0|}{2}$$

Igualando ambas expressões para  $R$  e resolvendo para  $\cos\phi$  obtemos:

$$\cos\phi = \frac{\lambda d^{*2} - 2\zeta \sin\theta_0}{2\xi \cos\theta_0}$$

A determinação de  $\phi$  é completada levando-se em conta que :

$$\text{ sinal}(\sin\phi) = \text{ sinal} \left| h(k_0^2 + \ell_0^2) - kh_0k_0 - \ell h_0\ell_0 \right|$$



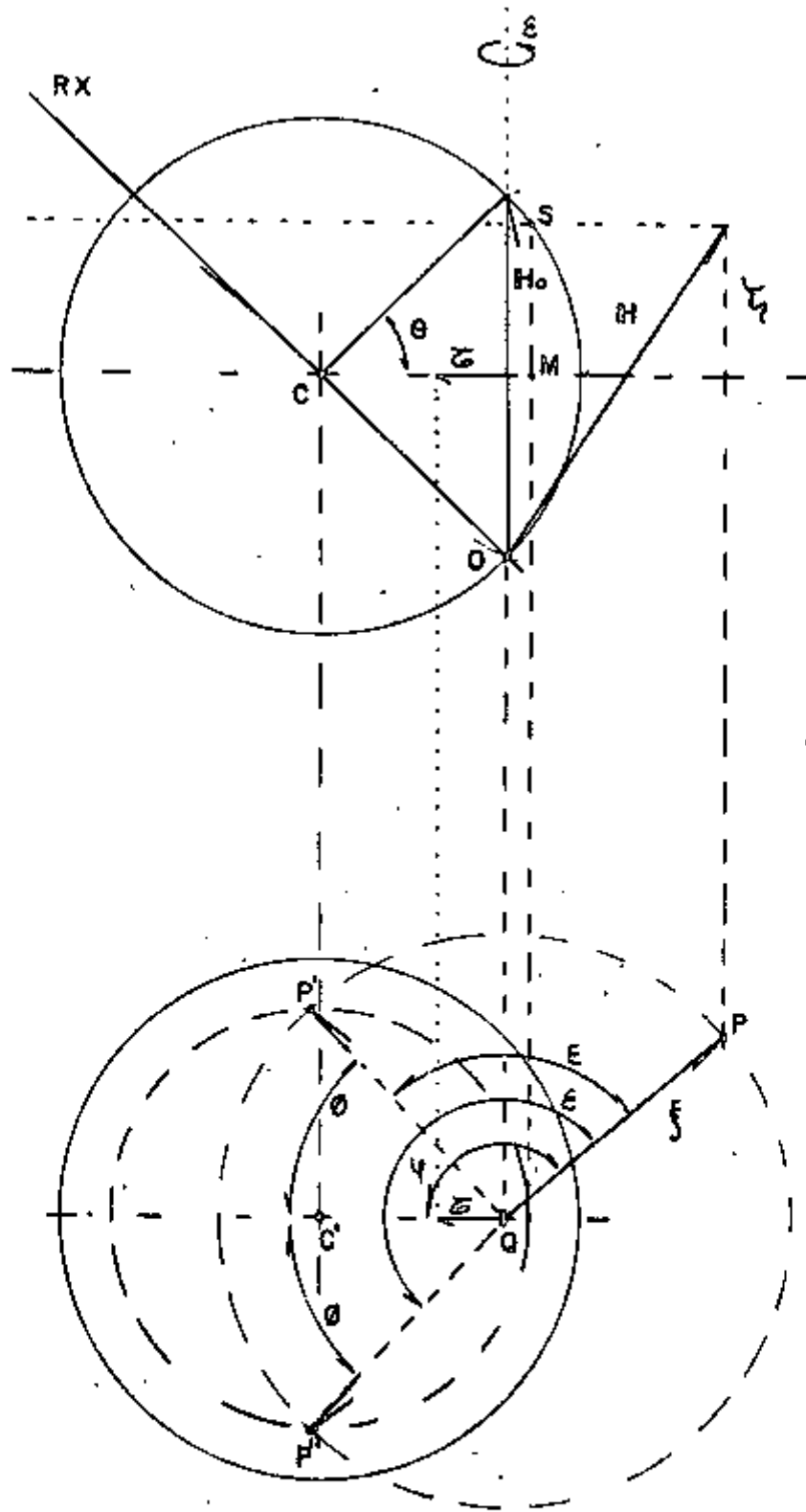


Figura II.1.

Indexação dos picos múltiplos

## BIBLIOGRAFIA

AZAROFF, L.V.

Acta Cryst. 8, 701 (1955)

BERG, O.

Veröffentlichung A.D. Siemens-Konzern 5, 89 (1926)

BURBANK, R.D.

Acta Cryst. 19, 957 (1965)

COLE, H., CHAMBERS, F.W. e DUNN, H.M.

Acta Cryst. 15, 138 (1962)

COPPENS P.

Acta Cryst. A-24, 253 (1968)

DARWIN, C.G.

Phil.Mag. 27, 315-657 (1914)

ELLIS, S.C.

Acta Cryst. A-25, 666 (1969)

ELLIS, S.C.

Comunicação Particular (1972)

FANKUCHEN, I.

Acta Cryst. 15, 1188 (1962)

FRAENKEL, B.S. e KALMAN Z.H.

Acta. Cryst. 16, 1192 (1963)

GUINIER, A.

Théorie et Technique de La Radio-cristallographie  
Dunod (1956)

JAMES, R.W.  
Solid State Physics volume 15  
Academis Press (1963)

IMAKUMA, K.  
Tese de Mestrado apresentada ao Instituto de Física da USP (1970)

MOON, R.M. e SHULL, C.G.  
Acta Cryst. 17, 805 (1964)

MAYHUGH, M.R.  
Journal of Applied Physics 41, 476 (1970)

MILLER, L.O.  
Health Physics 18, 578  
Pergamon Press (1970)

PARENTE, C.B.R.  
Tese de doutoramento a ser apresentada ao Instituto de Física  
da USP (1972)

PETTUS, W.G.  
Nucleonics 15, nº12, 86 (1957)

PIMENTEL, C.A.F.  
Tese de doutoramento a ser apresentada ao Instituto de Física  
da USP (1972)

POST, B.  
Acta Cryst. A-25, 94 (1969)

RENNINGER, M.V.  
Z.Phys. 21, 632 (1920)

WAGNER, R.  
Z. Phys. 21, 632 (1920)

WARREN, B.E.  
X-Ray Diffraction  
Addison-Wesley (1969)

WEISS, R.J.  
X-Ray Determination of Electron Distributions  
North-Holland (1966)

WILSON, A.J.C.  
X-Ray Optics-The Diffraction of X-rays by Finite and  
Imperfect Crystals  
Methuen & Co.Ltd. (London), (1962)

YOUNG, R.A.  
Comunicação Particular (1964)

ZACHARIASEN, W.H.  
Theory of X-Ray Diffraction in Crystals  
Dover (1944)

ZACHARIASEN, W.H.  
Acta Cryst. 18, 705 (1965)