

NÃO CIRCULA

ANTONIO GABRIEL INGLEZ

TRATAMENTO GRÁFICO-ANALÍTICO DE CONSTANTES  
RETICULARES DE CRISTAIS



INTRODUÇÃO

MÉTODO GRÁFICO-ANALÍTICO

CONSIDERAÇÕES GERAIS

DESENVOLVIMENTO MATEMÁTICO

APLICAÇÕES

CRISTAIS MONOMÉTRICOS

CRISTAIS DIMÉTRICOS

CRISTAIS RÔMBICOS

TABELAS E GRÁFICOS

CONSIDERAÇÕES SOBRE A PRECISÃO DO MÉTODO

RESUMO

AGRADECIMENTOS

BIBLIOGRAFIA

DEDALUS - Acervo - IGC



30900008616

Trabalho de mestrado apresentado à Cadeira de Mineralogia da  
Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras da  
Universidade de São Paulo

1969

## INTRODUÇÃO

As determinações das constantes reticulares de cristais em condições de precisão assumem maior importância, posto que, as inúmeras aplicações da difração de raios-X requerem o conhecimento mais exato possível destas grandezas.

Estas aplicações envolvem principalmente a análise quantitativa de soluções sólidas, a determinação do limite de solubilidade de um metal em outro, informações indiretas sobre as estruturas e densidades de cristais, a aferição de coeficientes de expansão térmica e a avaliação dos efeitos provocados por pressões.

Dos métodos fotográficos por difração de raios-X, o da câmara de pó desenvolvido por Debye-Scherrer, mostra-se particularmente resolutivo e condicionante de maior precisão, além de sua utilização ser viável, em caráter mais generalizado.

Os valores obtidos para os parâmetros reticulares unitários, a partir das diversas reflexões fotografadas no diagrama de pó, registram pequenos desvios, os quais indicam a incidência de erros nestas determinações. Estes erros, de caracteres distintos, são classificados como sistemáticos e acidentais, podendo assumir aspectos subjetivos ou não.

Dentre as principais fontes de erros sistemáticos podemos citar a incerteza do raio da câmara, o encolhimento do filme, a excentricidade e absorção da amostra, as divergências vertical e horizontal dos raios-X. O estudo detalhado destas fontes de erros em função do ângulo de difração  $\theta$ , permitiram aquilatar suas influências e sugeriram processos de correção. Entre estes podemos enumerar a utilização de substâncias padrões, o refinamento da técnica experimental e procedimentos matemáticos gráficos, analíticos e gráfico-analíticos.

Os erros acidentais, cometidos principalmente na localização do centro de simetria verdadeiro das reflexões, são reduzidos ao mínimo à medida que se trabalha com a média de diversas leituras de um mesmo filme.

O presente trabalho desenvolve a aplicação do método gráfico-analítico, no refinamento das constantes reticulares unitárias de cristais monométricos, dimétricos e rômnicos.

Em

Obtém-se os diagramas fotográficos do pó em câmaras de 114,59 mm, através cuidadosa técnica experimental, procurando-se conseguir filmes com altos poderes de definição e resolução. Trata-se os cristais com radiação-X conveniente, por exemplo,  $\text{CuK}\alpha$  que possibilita melhor distribuição das reflexões de Bragg e efetua-se correções para o encolhimento e incerteza do raio da câmara. Afere-se as posições angulares das reflexões por leitores de paquímetro providos de vernier e a seguir atribuí-se-lhe índices millerianos correspondentes; para efeito de maior precisão evita-se o processamento de raiais de indicação duvidosa e/ou ambígua.

### MÉTODO GRÁFICO-ANALÍTICO

#### CONSIDERAÇÕES GERAIS

Métodos gráficos e analíticos trabalham os diversos valores obtidos de determinada constante reticular, procedendo a um refinamento dos mesmos, na tentativa de se obter o valor do parâmetro reticular unitário que mais se aproxima do real valor da grandeza.

Os métodos gráficos são elaborados com base na proposição de que a incidência de erros sistemáticos e acidentais diminuem em magnitude à medida que o ângulo de difração  $\theta$  aumenta, como o demonstra a equação de Bragg diferenciada. Assim, coloca-se em ordenada os diversos valores obtidos de um mesmo parâmetro unitário, e em abscissa, os ângulos de Bragg ou uma função que correlacione estes ângulos com os erros sistemáticos de fonte conhecida; pelos pontos obtidos adapta-se uma curva, que extrapolada para a posição  $\theta = 90^\circ$ , fornece o valor mais exato do parâmetro reticular unitário. A função de dependência estabelecida por Taylor e Sinclair (1945) igual a  $1/2(\cos^2\theta/\sin^2\theta + \cos^2\theta/\theta)$ , deduzida a partir da verificação de que a excentricidade e a absorção da amostra são as principais fontes de erros sistemáticos, registra excelente linearidade da curva de extrapolação e conduz a resultados bastante satisfatórios.

Os métodos gráficos, embora ponderem adequadamente as diversas observações, têm como desvantagem uma certa arbitrariedade na fixação da reta de extrapolação; este erro de caráter subjeti-

Am

vo manifesta-se principalmente quando o número de observações é relativamente elevado e a dispersão dos pontos provocada pelos desvios acidentais, apreciável.

Sendo possível através de uma simples função matemática, expressar a dependência entre as posições angulares das reflexões e os erros incidentes, o efeito destes pode ser reduzido pelo tratamento matemático dos mínimos quadrados.

O método analítico de Cohen (1935), embora reduzindo os erros e evitando os possíveis desvios acidentais, tem a desvantagem de atribuir pesos iguais às medidas correspondentes aos diversos valores de  $\theta$ ; por outro lado sua aplicação é laboriosa exigindo para cristais de menor simetria o emprêgo de computação eletrônica.

O método gráfico-analítico resolve com vantagem os inconvenientes das duas técnicas supra-mencionadas ou seja, a arbitrariedade na fixação da reta de extrapolação e a não atribuição de pesos convenientes no método analítico; colocados em gráfico os diversos valores de determinado parâmetro reticular contra a função de Taylor, a ajustagem da reta de extrapolação passa a ser executada analiticamente pelo método dos mínimos quadrados, evitando-se desta forma a arbitrariedade verificada no método estritamente gráfico.

#### DESENVOLVIMENTO MATEMÁTICO

Uma reta no plano fica perfeitamente definida, quando em sua equação  $y = ax + b$ , ou  $y = tx + p$ , são conhecidos os parâmetros  $t$  (coeficiente angular) e  $p$  (coeficiente linear), onde  $y$  representa os valores observados de determinado parâmetro reticular unitário e  $x$  a função de Taylor.

Para uma observação existe sempre um desvio  $v_i$  do valor verdadeiro:

$$tx_i + p - y_i = v_i \quad (1)$$

O melhor procedimento para a obtenção de  $t$  e  $p$  consiste na aplicação do princípio dos mínimos quadrados, que reduz o efeito dos erros acidentais. Segundo este princípio, os melhores valores de  $t$  e  $p$  serão aqueles para os quais a soma dos quadrados dos erros acidentais seja mínima:

$$\sum v_i^2 = \text{mínimo} = \sum (tx_i + p - y_i)^2 \quad (2)$$

A condição para que isto seja verdadeiro é que a primeira derivada parcial de  $\sum v_i^2$ , com respeito às variáveis  $t$  e  $p$ , seja igual a zero:

$$\frac{\partial}{\partial t} \sum v_i^2 = \frac{\partial}{\partial t} \sum (tx_i + p - y_i)^2 = 0 \quad (3)$$

$$\frac{\partial}{\partial p} \sum v_i^2 = \frac{\partial}{\partial p} \sum (tx_i + p - y_i)^2 = 0 \quad (4)$$

de onde:

$$\sum 2x_i (tx_i + p - y_i) = 0 \quad (5)$$

$$\sum 2 (tx_i + p - y_i) = 0 \quad (6)$$

ou:

$$\sum (tx_i^2 + px_i - x_i y_i) = 0 \quad (7)$$

$$\sum (tx_i + p - y_i) = 0 \quad (8)$$

ou ainda:

$$\sum tx_i^2 + \sum px_i - \sum x_i y_i = 0 \quad (9)$$

$$\sum tx_i + \sum p - \sum y_i = 0 \quad (10)$$

de onde:

$$t \sum x_i^2 + p \sum x_i = \sum x_i y_i \quad (11)$$

$$t \sum x_i + p \cdot n = \sum y_i \quad (12)$$

ditas equações normais (11) e (12), a partir das quais obtemos os valores das incógnitas  $t$  e  $p$ , representando  $n$  o número de observações.

O valor  $t$  é o coeficiente angular da reta ( $\text{tg } \alpha$ ), fornecendo sua inclinação precisa e  $p$  o valor extrapolado do parâmetro reticular unitário, obtido dentro das condições  $\sum v_i = 0$  e  $\sum v_i^2 = \text{mínimo}$ .

## APLICAÇÕES

### CRISTAIS MONOMÉTRICOS

As constantes reticulares unitárias dos cristais monométricos têm o mesmo valor nas três direções do espaço, o que possibilita a aplicação direta do método de extrapolação.

Todas as reflexões de Bragg devidamente indicadas, são processadas por operações conduzidas nos retículos direto e recíproco, segundo as equações:

$$a_0 = d_{hkl} \cdot \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$$

e

*Eq*

$$a^* = \sqrt{Q_{hkl}/h^2 + k^2 + l^2}$$

onde:  $a_0$  = parâmetro do retículo direto

$a^*$  = parâmetro do retículo recíproco

$d_{hkl}$  = distância interplanar

$Q_{hkl}$  = quadrado do vetor recíproco

$h, k, l$  = índices millerianos.

A Tabela 1 contém todos os dados aferidos para o parâmetro unitário direto e recíproco do mineral fluorita e mostra a sequência dos cálculos para obtenção das equações normais. A Tabela 2 dá os valores de  $a_0$  e  $a^*$  extrapolados e as respectivas inclinações das retas, obtidas da resolução das equações normais. Os Gráficos nºs 1 e 2 mostram o conjunto de todos os dados lançados em ordenada e abcissa, evidenciando desvios acidentais dos pontos às retas.

#### CRISTAIS DIMÉTRICOS

Os cristais tetragonais, hexagonais e trigonais (referidos a eixos hexagonais), apresentam dois parâmetros unitários distintos, impossibilitando a aplicação direta do método de extrapolação.

Os cristais de quartzo estudados mostram suficiente número de reflexões  $h00$  e  $hk0$ , as quais possibilitam a obtenção do parâmetro unitário direto  $a_0$  ou recíproco  $a^*$ . Os cálculos foram conduzidos nos retículos direto e recíproco, segundo as equações:

$$a_0 = d_{hk0} \cdot \sqrt{4/3(h^2 + hk + k^2)}$$

$$a^* = \sqrt{Q_{hk0}/4/3(h^2 + hk + k^2)}$$

A Tabela 3 mostra os dados obtidos para este parâmetro unitário do quartzo nos retículos direto e inverso e a sequência de cálculos para as equações normais. A Tabela 4 dá os valores de  $a_0$  e  $a^*$  extrapolados e as inclinações respectivas das retas. Os Gráficos nºs 3 e 4 mostram o lançamento dos dados e evidenciam desvios acidentais.

Para o cálculo da segunda constante reticular unitária, operamos análogamente, assumindo as mesmas inclinações para as retas de extrapolação ou seja, considerando o mesmo erro sistemá

*Em*

tico. Podemos, no caso, trabalhar com um conjunto mais conveniente de reflexões  $\theta$ , condicionando maior precisão ao parâmetro.

A aplicação do método gráfico-analítico aos cristais dimétricos, envolve ainda outros diferentes tipos de processamento, dependendo da qualidade e do número de reflexões de Bragg com índices millerianos propícios. Cita-se, entre outros, o processo de extrapolações sucessivas partindo-se do conhecimento prévio da relação axial, ou a elaboração de pares de equações simultâneas a partir de reflexões  $hkl$  próximas e que preferivelmente apresentem  $(h^2 + k^2)$  próximo de  $(l^2)$ .

### CRISTAIS RÔMBICOS

A aplicação do método gráfico-analítico a cristais rômnicos apresentam também caráter indireto, uma vez que seus parâmetros unitários são diferentes nas três direções do espaço. Por outro lado, estes cristais de menor simetria registram insuficientes reflexões  $k00$ ,  $0k0$  e  $00l$  no diagrama de pó.

A determinação das constantes reticulares é então efetuada a partir de 3 reflexões com índices quaisquer e próximas, que possibilitam um sistema de três equações a 3 incógnitas; operações sucessivas com outros conjuntos de 3 reflexões, permite a obtenção de maior número de dados. Os parâmetros unitários, para o mineral barita, foram aferidos por operações no retículo recíproco, segundo a equação geral:

$$Q_{hkl} = a^2 \cdot h^2 + b^2 \cdot k^2 + c^2 \cdot l^2$$

Foi utilizado um padrão interno de fluorita para avaliação do erro sistemático, efetuando-se as extrapolações dos parâmetros da barita, em termos da inclinação padrão.

Assumindo  $t$  conhecido, as equações normais fornecem, por questões de ponderação, valores ligeiramente diferentes para  $p$ , tendo-se então tomado um valor  $p$  adequado, que na maior parte das vezes pode coincidir com o valor médio  $\bar{p}$ .

A Tabela 5 e Tabela 6 dão todos os valores aferidos de  $a^*$  para a fluorita e de  $a^*$ ,  $b^*$  e  $c^*$  para a barita, mostrando a sequência de cálculos para as equações normais. A Tabela 7 e Tabela 8 trazem, respectivamente,  $a^*$  extrapolado e a inclinação para o padrão e os valores de  $a^*$ ,  $b^*$  e  $c^*$  extrapolados para a barita. O Gráfico nº 5 traz todos os dados lançados e evidencia os desvios acidentais.

Um refinamento mais acurado para os parâmetros reticulares unitários dos cristais da classe de simetria rômica, pode ser conseguido por extrapolações sucessivas, ou por sucessivas aproximações a partir do conhecimento prévio das duas relações axiais. Mostra-se também de todo interessante, o processamento de reflexões de índices millerianos não ambíguos e para os quais os valores de  $h^2$ ,  $k^2$  e  $l^2$  sejam os mais próximos possíveis, ponderando-se igualmente, as três constantes reticulares da cela unitária.

#### TABELAS E GRÁFICOS

Ver nas páginas seguintes.

27



TABELA 1

Raias	$\theta$	hkl	Função de Taylor ( $x_i$ )	$x_i^2$	$y_i(a^*)$	$y_i(a_0)$	$x_i y_i(a^*)$	$x_i y_i(a_0)$	Somatórias
1	14,16	111	1	3,824	14,623	0,18338	5,4532	0,701	20,853
2	23,55	220	1	2,074	4,301	0,18338	5,4532	0,380	11,310
3	27,93	311	1	1,635	2,673	0,18328	5,4561	0,300	8,921
4	27,89	311	2	1,638	2,685	0,18306	5,4627	0,300	8,948
5	34,37	400	1	1,171	1,371	0,18314	5,4603	0,214	6,394
6	34,38	400	2	1,171	1,371	0,18328	5,4561	0,215	6,389
7	37,97	331	1	0,973	0,947	0,18325	5,4570	0,178	5,310
8	37,98	331	2	0,973	0,947	0,18325	5,4570	0,178	5,310
9	43,71	422	1	0,721	0,520	0,18308	5,4621	0,132	3,938
10	43,73	422	2	0,720	0,518	0,18325	5,4570	0,132	3,929
11	47,16	511	1	0,596	0,355	0,18328	5,4561	0,109	3,252
12	47,17	511	2	0,596	0,355	0,18328	5,4561	0,109	3,252
13	52,93	440	1	0,425	0,181	0,18311	5,4612	0,078	2,321
14	52,98	440	2	0,424	0,180	0,18322	5,4579	0,078	2,314
15	56,53	531	1	0,337	0,114	0,18306	5,4627	0,062	1,841
16	56,64	531	2	0,334	0,112	0,18328	5,4561	0,061	1,822
17	63,13	620	1	0,208	0,043	0,18311	5,4612	0,038	1,136
18	63,24	620	2	0,206	0,042	0,18328	5,4561	0,038	1,124
19	67,57	533	1	0,140	0,020	0,18300	5,4645	0,026	0,765
20	67,77	533	2	0,138	0,019	0,18328	5,4561	0,025	0,753

$$n = 20$$

$$\sum x_i = 18,304$$

$$\sum x_i^2 = 31,375$$

$$\sum y_i(a^*) = 3,66425$$

$$\sum y_i(a_0) = 109,1627$$

$$\sum x_i y_i(a^*) = 3,354$$

$$\sum x_i y_i(a_0) = 99,882$$

TABELA 2

	Equações Normais	Resultados
Retículo	$31,375 t + 18,304 p = 3,354$	$t = \operatorname{tg} \alpha = 0,000560$
recíproco	$18,304 t + 20 p = 3,664$	$p = a^* = 0,18316 \text{ \AA}^{-1}$
Retículo	$31,375 t + 18,304 p = 99,882$	$t = \operatorname{tg} \alpha = 0,001644$
direto	$18,304 t + 20 p = 109,163$	$p = a_0 = 5,4596 \text{ \AA}^{-1}$

TABELA 3

Raias	$\theta$	hkl	Função de Taylor ( $x_i$ )	$x_i^2$	$y_i(a^*)$	$y_i(a_0)$	$x_i y_i(a^*)$	$x_i y_i(a_0)$	Somatórias
1	10,41	100	5,345	28,569	0,23454	4,9234	1,25362	26,3156	$n = 13$ $\sum x_i = 14,834$ $\sum x_i^2 = 45,095$ $\sum y_i(a^*) = 3,05309$ $\sum y_i(a_0) = 63,9129$ $\sum x_i y_i(a^*) = 3,48218$ $\sum x_i y_i(a_0) = 72,9681$
2	18,27	110	2,852	8,134	0,23472	4,9196	0,66942	14,0307	
3	21,25	200	2,369	5,612	0,23505	4,9128	0,55683	11,6384	
4	38,88	220	0,929	0,863	0,23506	4,9126	0,21837	4,5638	
5	40,74	310	0,843	0,711	0,23476	4,9188	0,19790	4,1465	
6	46,35	400	0,623	0,388	0,23486	4,9167	0,14632	3,0631	
7	46,45	400	0,620	0,384	0,23467	4,9208	0,14550	3,0509	
8	52,01	320	0,449	0,202	0,23476	4,9126	0,10541	2,2058	
9	52,18	320	0,445	0,198	0,23472	4,9193	0,10445	2,1891	
10	70,14	330	0,109	0,012	0,23498	4,9143	0,02561	0,5357	
11	70,59	330	0,103	0,011	0,23505	4,9128	0,02421	0,5060	
12	73,27	420	0,075	0,006	0,23497	4,9145	0,01762	0,3686	
13	73,74	420	0,072	0,005	0,23495	4,9147	0,01692	0,3539	

TABELA 4

	Equações Normais	Resultados
Retículo	$45,095 t + 14,384 p = 3,48218$	$t = \operatorname{tg}\alpha = -0,000058$
recíproco	$14,384 t + 13 p = 3,05309$	$p = a^* = 0,23492 \text{ \AA}^{-1}$
Retículo	$45,095 t + 14,384 p = 72,9681$	$t = \operatorname{tg}\alpha = 0,001375$
direto	$14,384 t + 13 p = 63,9129$	$p = a_0 = 4,9148 \text{ \AA}^{-1}$

TABELA 5

Raia	$\theta$	Função de Taylor ( $x_i$ )	$x_i^2$	$y_i(a^*)$	$x_i y_i(a^*)$
1	14,18	3,818	14,577	0,18358	0,70091
2	23,52	2,078	4,318	0,18311	0,38050
3	27,85	1,641	2,693	0,18287	0,30009
4	34,39	1,170	1,369	0,18328	0,21444
5	37,87	0,978	0,956	0,18281	0,17879
6	43,71	0,721	0,520	0,18308	0,13200
7	47,07	0,598	0,358	0,18295	0,10940
8	52,85	0,426	0,181	0,18328	0,07808
9	59,04	0,283	0,080	0,18281	0,05174
10	63,10	0,208	0,043	0,18306	0,03808
11	67,58	0,140	0,020	0,18292	0,02561

$$n = 11$$

$$\sum x_i = 12,061$$

$$\sum x_i^2 = 25,115$$

$$\sum y_i(a^*) = 2,01375$$

$$\sum x_i y_i(a^*) = 2,20964$$

Raia	$\theta$	hkl	Função de Taylor ( $x_i$ )	TABELA 6						
				$x_i^2$	$y_i(a^*)$	$x_i y_i(a^*)$	$y_i(b^*)$	$x_i y_i(b^*)$	$y_i(c^*)$	$x_i y_i(c^*)$
1	10,00	200	5,572	31,047	0,11266	0,62774	-	-	-	-
2	10,25	011	5,428	29,463	0,11308	0,61380	0,18456	1,00179	0,13874	0,75308
3	11,42	111	4,835	23,377	0,11308	0,54674	0,18456	0,89235	0,13874	0,67081
4	11,80	201	4,669	21,800	0,11308	0,52797	0,18456	0,86171	0,13874	0,64778
5	12,48	002	4,390	19,272	-	-	-	-	0,14018	0,61539
6	13,48	102	4,041	16,330	0,11340	0,45825	0,18303	0,73962	0,14022	0,56663
7	14,43	211	3,745	14,025	0,11340	0,42468	0,18303	0,68545	0,14022	0,52512
8	15,81	112	3,376	11,397	0,11340	0,38284	0,18303	0,61791	0,14022	0,47338
9	16,41	020	3,235	10,465	-	-	0,18337	0,59320	-	-
10	18,13	212	2,878	8,283	0,11221	0,32294	0,18292	0,52644	0,14087	0,40542
11	19,36	220	2,658	7,065	0,11221	0,29825	0,18292	0,48620	0,14087	0,37443
12	19,76	302	2,592	6,718	0,11221	0,27895	0,18292	0,45474	0,14087	0,35020
13	20,44	221	2,486	6,180	0,11265	0,28005	0,18373	0,45675	0,14038	0,34898
14	21,37	113	2,352	5,532	0,11265	0,26495	0,18373	0,43213	0,14038	0,33017
15	21,52	312	2,331	5,434	0,11265	0,26259	0,18373	0,42827	0,14038	0,32723
16	22,04	410	2,260	5,108	0,11286	0,25506	0,18296	0,41349	0,14022	0,31690
17	23,52	321	2,077	4,314	0,11286	0,23441	0,18296	0,38001	0,14022	0,29124
18	24,57	303	1,960	3,842	0,11286	0,22121	0,18296	0,35860	0,14022	0,27483
19	25,55	004	1,856	3,445	-	-	-	-	0,13998	0,25980
20	26,08	313	1,804	3,254	0,11261	0,20315	0,18403	0,33199	0,14056	0,25357
21	26,58	131	1,756	3,084	0,11261	0,19774	0,18403	0,32316	0,14056	0,24682
22	27,45	421	1,676	2,809	0,11261	0,18873	0,18403	0,30843	0,14056	0,23558
23	28,96	132	1,548	2,396	0,11281	0,17463	0,18379	0,28451	0,13998	0,21669
24	30,18	323	1,452	2,108	0,11281	0,16380	0,18379	0,26686	0,13998	0,20325
25	31,06	024	1,388	1,927	0,11281	0,15658	0,18379	0,25510	0,13998	0,19429
26	31,56	124	1,353	1,831	0,11289	0,15274	0,18403	0,24899	0,13993	0,18933
27	31,99	521	1,323	1,750	0,11289	0,14935	0,18403	0,24347	0,13993	0,18513
28	32,79	133	1,269	1,610	0,11289	0,14326	0,18403	0,23353	0,13993	0,17757

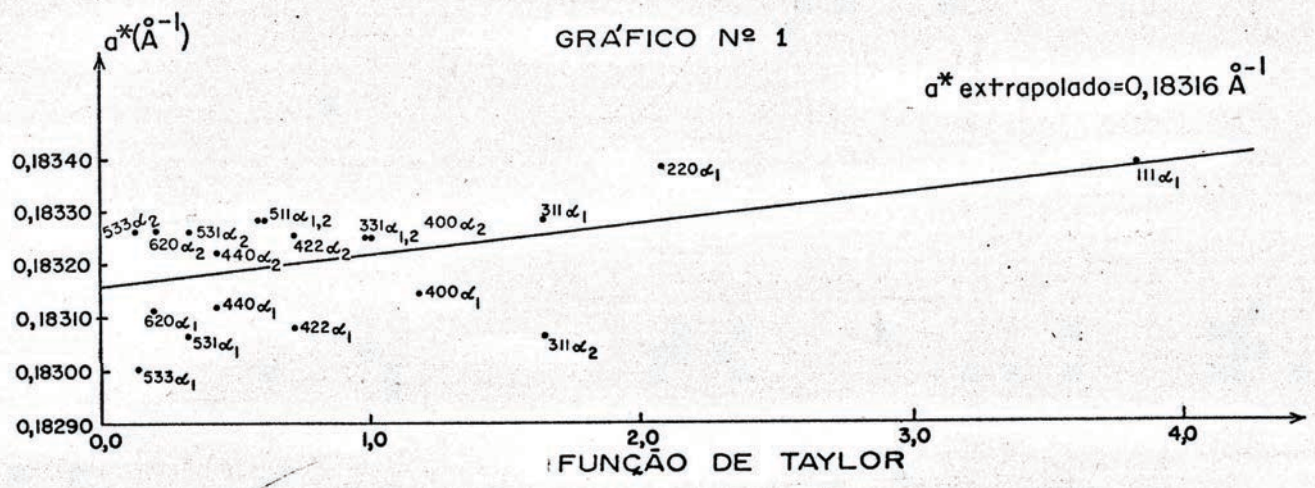
$$\begin{aligned}
 n(a^*) &= 25 \\
 n(b^*) &= 25 \\
 n(c^*) &= 26 \\
 \sum x_i(a^*) &= 66,829 \\
 \sum x_i(b^*) &= 64,492 \\
 \sum x_i(c^*) &= 67,503 \\
 \sum y_i(a^*) &= 2,820 \\
 \sum y_i(b^*) &= 4,590 \\
 \sum y_i(c^*) &= 3,642 \\
 \sum x_i y_i(a^*) &= 7,530 \\
 \sum x_i y_i(b^*) &= 11,824 \\
 \sum x_i y_i(c^*) &= 9,433 \\
 \sum x_i^2(a^*) &= 220,684 \\
 \sum x_i^2(b^*) &= 200,102 \\
 \sum x_i^2(c^*) &= 212,353
 \end{aligned}$$

TABELA 7

Equações Normais	Resultados
Retículo Recíproco	
$25,115 t + 12,061 p = 2,20964$	$t = \operatorname{tg}\alpha = 0,000139$
$12,061 t + 11 p = 2,01375$	$p = a^* = 0,18292 \text{ \AA}^{-1}$

TABELA 8

Equações Normais	Resultados
Retículo Recíproco	
$t = 0,000139$	
$a^* \quad 220,684 t + 66,829 p = 7,53041$	$P_m = a^* = 0,11244 \text{ \AA}^{-1}$
$66,829 t + 25 p = 2,82019$	
$b^* \quad 200,102 t + 64,492 p = 11,82470$	$P_m = b^* = 0,18326 \text{ \AA}^{-1}$
$64,492 t + 25 p = 4,59052$	
$c^* \quad 212,353 t + 67,503 p = 9,43362$	$P_m = c^* = 0,13953 \text{ \AA}^{-1}$
$67,503 t + 26 p = 3,64286$	



*[Handwritten signature]*



GRÁFICO Nº 2

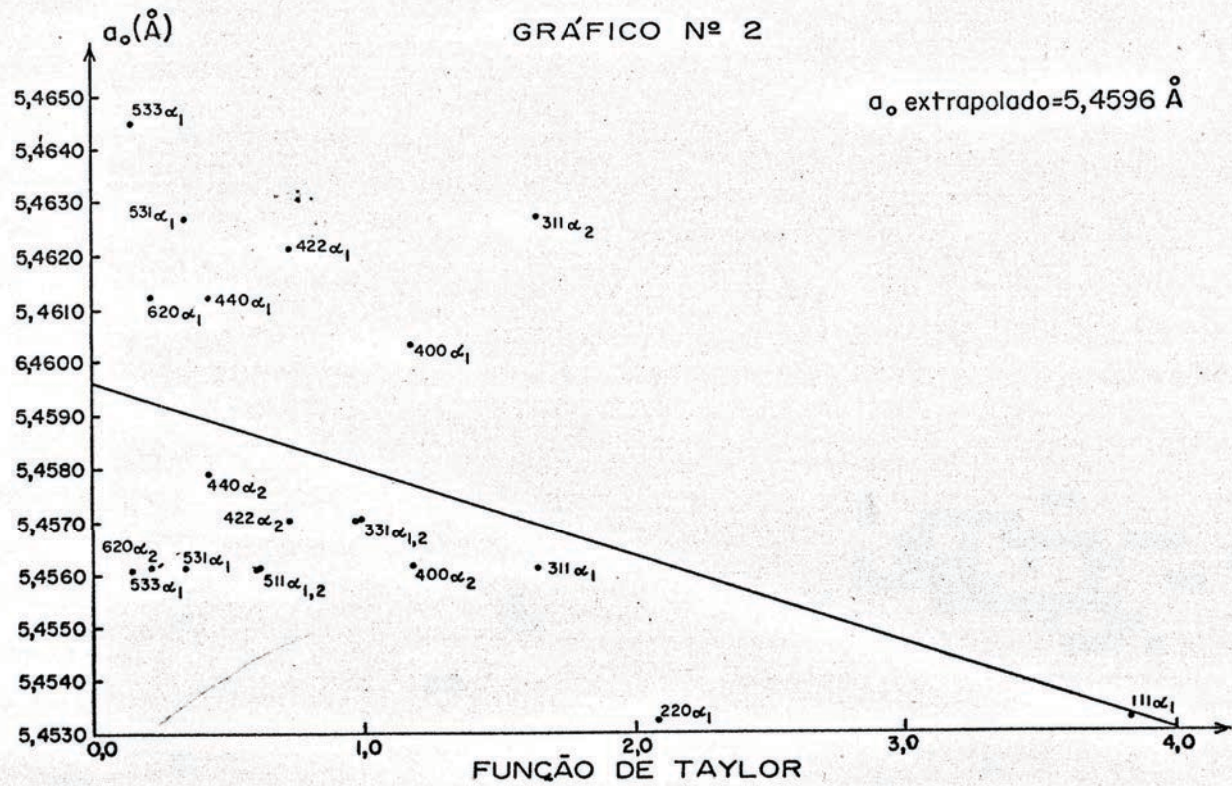
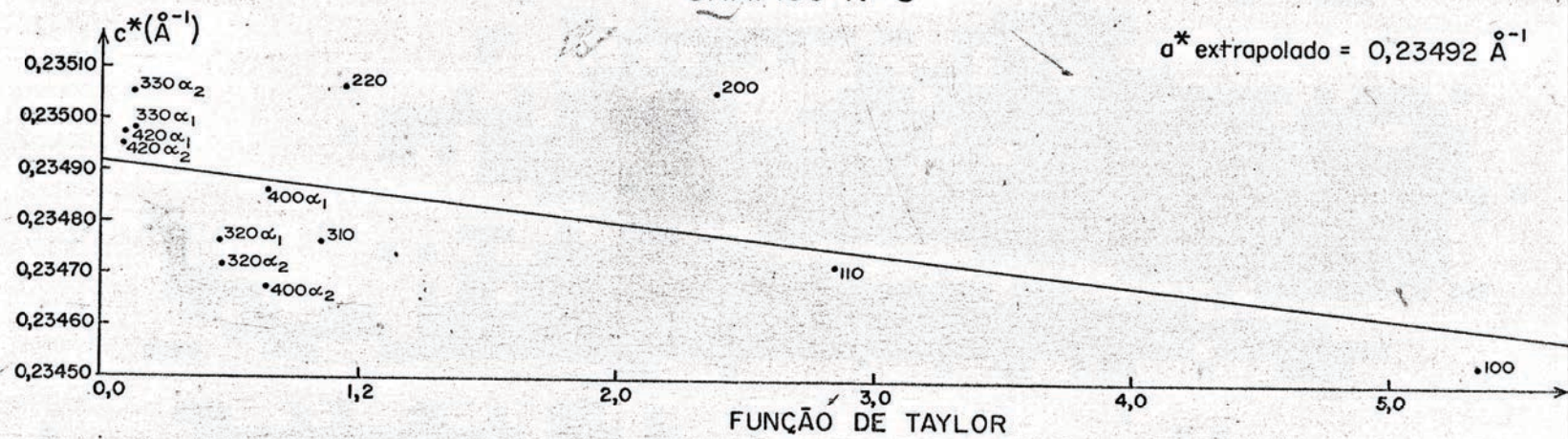
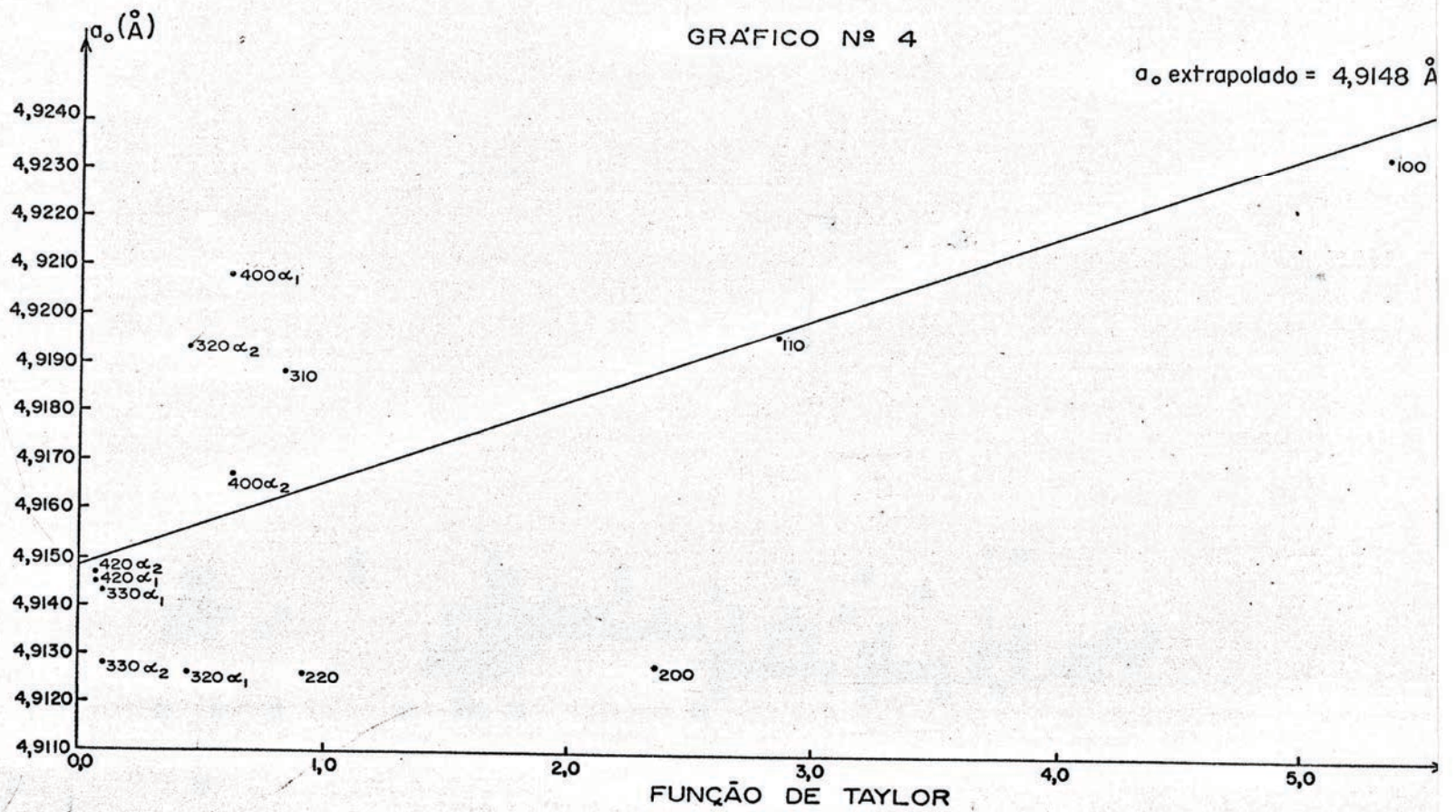


GRÁFICO Nº 3

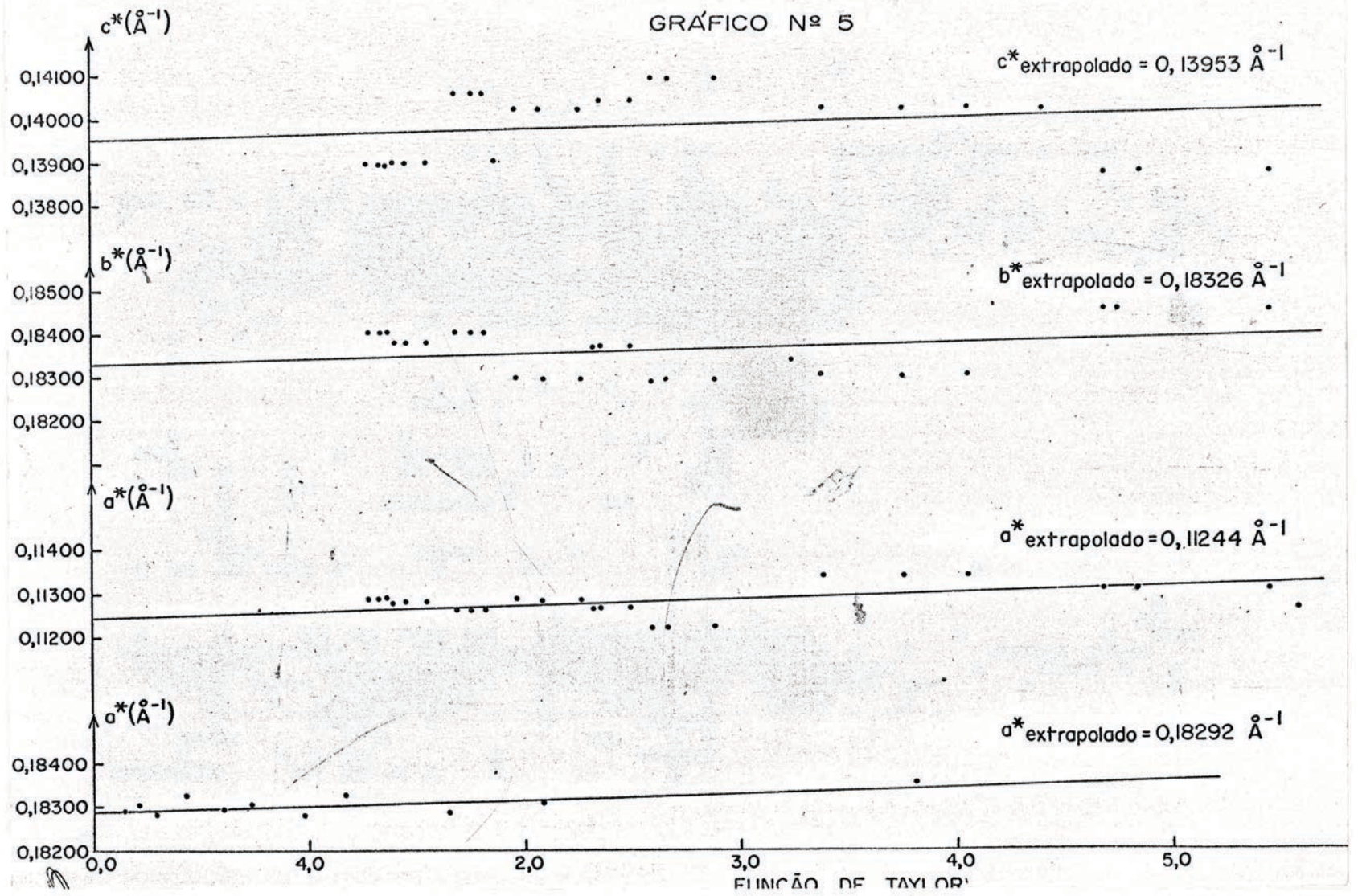


*[Handwritten signature]*



*[Handwritten signature]*

GRÁFICO Nº 5



### CONSIDERAÇÕES SOBRE A PRECISÃO DO MÉTODO

1. A curva de sensibilidade dos erros com relação a  $\theta$  indica que estes tendem a zero à medida que  $\theta$  se aproxima de  $90^\circ$ , evidenciando teoricamente, a ausência de erro no valor do parâmetro unitário extrapolado. Entretanto, as aproximações efetuadas na procura de uma função linear de correlação entre os erros sistemáticos e as constantes lineares, os desvios acidentais introduzidas na localização do centro de simetria verdadeiro das reflexões e erros subjetivos inerentes ao conjunto, dizem da existência de uma pequena dispersão no valor do parâmetro unitário extrapolado.

O cálculo desta variação é executado a partir dos desvios observados na construção gráfica, pela fórmula do erro médio da média:

$$e = \pm \sqrt{\sum v_i^2 / n (n - 1)}$$

onde  $v_i$  é o desvio de um ponto relativo à reta de extrapolação e  $n$  o número de pontos.

As Tabelas 8, 9 e 10 mostram os parâmetros reticulares unitários dos minerais descritos no texto e de outros estudados, indicando os erros incidentes e os erros relativos percentuais.

As precisões afirmadas pelas Tabelas 8, 9 e 10 para os valores dos parâmetros unitários, encontram-se entre os limites de erro relativo 0,1% e 0,01%.

O método gráfico-analítico aplicado aos cristais monométricos registra os menores desvios, da ordem de 0,001 Å, pelo fato destes cristais apresentarem um único valor para os parâmetros unitários possibilitando a aplicação direta do método. Outra atenuante é representada por um número razoável de reflexões na região de retro-reflexão de indiciação correta.

Para os cristais dimétricos e trimétricos rômnicos melhores resultados podem ser conseguidos, através extrapolações sucessivas, o que sem dúvida acarreta em tarefa mais laboriosa.

TABELA 8

	$a_o$ (Å)	$\Delta a_o/a_o$ %	$a^*$ (Å <sup>-1</sup> )	$\Delta a^*/a^*$ %
Fluorita (São Roque, SP)	5,467 ± 0,001	0,018	0,18292 ± 0,00002	0,011
Fluorita (Urussanga, SC)	5,460 ± 0,001	0,018	0,18316 ± 0,00002	0,011
Espinélio (Piraporinha, ES)	8,094 ± 0,001	0,012	0,12355 ± 0,00002	0,016
Granada (Ilha dos Amôres, SP)	11,526 ± 0,004	0,035	0,08676 ± 0,00003	0,035
Granada (Antonina, Pr)	11,538 ± 0,003	0,026	0,08667 ± 0,00002	0,023
Granada (Antonina, Pr)	11,657 ± 0,003	0,026	0,08579 ± 0,00002	0,023
Granada (Antonina, Pr)	11,613 ± 0,004	0,034	0,08611 ± 0,00003	0,035
Granada (Antonina, Pr)	11,676 ± 0,003	0,026	0,08564 ± 0,00002	0,023
Granada (Antonina, Pr)	11,609 ± 0,003	0,026	0,08614 ± 0,00002	0,023

TABELA 9

	$a_o$ (Å)	$\Delta a_o/a_o$ %	$a^*$ (Å <sup>-1</sup> )	$\Delta a^*/a^*$ %
Quartzo (Perus, SP)	4,915 ± 0,002	0,041	0,2350 ± 0,0001	0,043
	$c_o$ (Å)	$\Delta c_o/c_o$ %	$c^*$ (Å <sup>-1</sup> )	$\Delta c^*/c^*$ %
	5,396 ± 0,002	0,037	0,1853 ± 0,0001	0,054

TABELA 10

	$a_o$ (Å)	$\Delta a_o/a_o$ %	$a^*$ (Å <sup>-1</sup> )	$\Delta a^*/a^*$ %
Barita (Araxá, MG)	8,90 ± 0,01	0,113	0,1124 ± 0,0001	0,089
	$b_o$ (Å)	$\Delta b_o/b_o$ %	$b^*$ (Å <sup>-1</sup> )	$\Delta b^*/b^*$ %
	5,457 ± 0,003	0,055	0,1833 ± 0,0001	0,055
	$c_o$ (Å)	$\Delta c_o/c_o$ %	$c^*$ (Å <sup>-1</sup> )	$\Delta c^*/c^*$ %
	7,17 ± 0,01	0,139	0,1395 ± 0,0002	0,143

2. Estimativas ainda realistas prevêm, para o método de extrapolação gráfico-analítico, desvios relativos da ordem de 0,005%; estes são alcançados à medida que, se observam certos refinamentos de ordem técnico-experimental e se processam reflexões de Bragg convenientes. Estes incluem:

- a) Câmaras de construção perfeita, evitando-se desvios provocados pela incerteza do raio da câmara e excentricidade;
- b) Colimadores de pequena abertura;
- c) Radiação-X excitante adequada, para permitir o melhor afastamento e resolução das raias de reflexão, e utilização de microfotografias pontuais;
- d) Amostras com diâmetro mínimo possível, eliminando grande parte da influência da absorção;
- e) Filmes fotográficos convenientes e cuidadosa técnica de revelação, procurando-se obter diagramas com elevadas definição e resolução;
- f) Correções para o encolhimento do filme;
- g) Aferição das posições angulares  $\theta$ , a partir de diversas leituras, independentes, do diagrama do pó;
- h) Processamento de reflexões com ângulo de Bragg elevado e de indicação não duvidosa ou inequívocas.

#### RESUMO

É bem conhecida a técnica de Taylor e Sinclair (1945), para a extrapolação das dimensões da cela unitária, reduzindo ao mínimo os erros acidentais e sistemáticos. Entretanto, aqueles que trabalharam com o referido método gráfico, conhecem a dificuldade em se fixar a reta de extrapolação, principalmente quanto à sua inclinação.

O método analítico de Cohen (1935, 1936) embora reduzindo os erros sistemáticos e acidentais, possui a desvantagem de atribuir pesos iguais a medidas correspondentes aos diversos valores de  $\theta$ . Por outro lado, o mesmo método é sempre laborioso, exigindo operações em computadores eletrônicos, principalmente para cristais de baixa simetria.

O método gráfico-analítico resolve com vantagem os

inconvenientes das duas técnicas supramencionadas, ou seja, a arbitrariedade na fixação da reta no caso do método gráfico e o volume de cálculo e não atribuição de pesos no método analítico.

O presente trabalho desenvolve a aplicação do método gráfico-analítico a cristais monométricos, dimétricos e rômnicos, registrando desvios relativos entre os limites 0, 1 e 0, 01%, considerados satisfatórios.

#### AGRADECIMENTOS

O presente trabalho foi executado sob orientação do Prof. William Gerson Rolim de Camargo e com auxílios provenientes da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo e do Conselho Nacional de Pesquisas.

As sugestões dos Drs. Cirano Rocha Leite, José Vicente Valarelli, Kenkichi Fujimori e a colaboração de professores do Centro de Computação Eletrônica da Universidade de São Paulo e do Departamento de Matemática da Escola Politécnica, contribuíram para a elucidação de dúvidas.

A todas as pessoas e entidades acima mencionadas, bem como aquelas ligadas aos trabalhos de datilografia, desenho e impressão, consignamos aqui os nossos melhores agradecimentos.

#### BIBLIOGRAFIA

- Azaroff, L. V., Buerger, M. J. - "The powder method in X-ray crystallography", McGraw-Hill Book Company, Inc., 1958.
- Bradly, A. J. e Jay, A. H. - "A method for deducing accurate values of the lattice spacing from X-ray photographs taken by the Debye-Scherrer method", Proc. Phys. Soc., London 44, 1932, 563-579.
- Camargo, W. G. R. - "Minerais Uraníferos de Perus" - Tese apresentada ao concurso para provimento do cargo de professor catedrático da Cadeira de Mineralogia da FFCL-USP, 1965, 39-50.

*Am*



- Cohen, M. U. - "Precision lattice constants from X-ray powder photography", Rev. Sci. Instr. 6 (1935), 68-74.
- Cohen, M. U. - "Precision lattice constants from X-ray powder photography", Rev. Sci. Instr. 7 (1936), 155. - Errata.
- Cullity, B. D. - "Elements of X-ray Diffraction" - Addison Wesley Publishing Co. Inc., USA, 1956.
- Donnay, J. D. H., Nowacki, W. - "Crystal data" - New York Lithographing Corp., 1954.
- Fron del, C. - "Dana's system of mineralogy", vol. 3, John W. and Sons Inc., 1962.
- Guinier, A. - "X-ray Crystallographic Technology", Hilger and Watts Ltd., London, 1952.
- Jette, E. R., Foote, F. - "Precision determination of lattice constants" J. Chem. Phys. 3 (1935), 605-616.
- Klug, H. P., Alexander, L. E. - "X-ray diffraction procedures", John W. and Sons, Inc., 1954.
- Nelson, J. B. e Riley, D. P. - "An experimental investigation of extrapolation methods in the derivation of accurate unit cell dimensions of crystals" - Proc. Phys. Soc., London, 57, 1945, 160-177.
- Parish, W., Wilson, A. J. C. - "International tables for X-ray crystallography", Vol. 2, The Kynock Press, Birmingham England, 1959.
- Peiser, H. S., Rooksby, H. P. e Wilson, A. J. C. - "X-ray Diffraction by Polycrystalline materials", Chapman and Hall Ltd., London e Reinhold Publishing Co., New York, 1960.
- Sears, F. W. - Apêndice da edição brasileira por Furtado, N. F. - "Sistemas de Unidades - Teoria dos erros", vol. nº 4, 1950.
- Taylor, A. e Floyd, R. W. - "Precision measurements of lattice parameters of non-cubic crystals", Acta Cryst., 3, 1950, 285-289.
- Taylor, A. e Sinclair, H. - "On the determination of lattice parameters by the Debye-Scherrer method", Proc. Phys. Soc., London, 57, 1945, 126-135.