

NÃO CIRCULA

DETERMINAÇÃO PROCESA DE PARÂMETROS UNITÁRIOS
NA CÂMARA DE PROCESSO

Irineu Marques de Souza

ÍNDICE



- I - Introdução
- II - Considerações teóricas sobre os métodos
- III - Métodos utilizados
- IV - Resultados experimentais
 - a - Método da precessão
 - b - Método do nó
- V - Conclusões
- VI - Resumo
- VII - Agradecimentos
- VIII - Bibliografia

DEDALUS - Acervo - IGC



30900013589

Mestrado apresentada à Cadeira de Mineralogia da Faculdade
de Filosofia, Ciências e Letras da Universidade de São Paulo.

1969

INTRODUÇÃO

Os trabalhos de precisão para a determinação dos parâmetros unitários pelo método da precessão apenas consideraram até agora os erros accidentais, não propondo um processo para corrigir os erros sistemáticos de correntes principalmente da absorção e da distância filme-espáculo (Patterson et al., 1960).

Em virtude dos parâmetros unitários calculados a partir dos dados obtidos em filhas de precessão, sofrem em geral uma variação contínua em função do ângulo θ , surgiu uma ideia de se aplicar o processo da extrapolação, fazendo uso da função de Taylor (Azaroff et al. 1959) (Cheney et al. 1967) e já utilizado com êxito no método do pô.

O presente trabalho pretende verificar a viabilidade do processo gráfico-analítico de extrapolação dos parâmetros unitários, pelo método da precessão, comparando os resultados obtidos com aqueles calculados pelo método convencional pela fotografia do pô.

CONSIDERAÇÕES TEÓRICAS SOBRE OS MÉTODOS

O erro relativo que incide sobre uma reflexão do diagrama do pô, é dado pela diferenciação da equação de Bragg, e representado pela equação $\Delta d/d = \cotg(\theta) |\Delta\theta|$. Nestas condições tanto os erros sistemáticos como os accidentais se anulam para $\theta = 90^\circ$. (Azaroff et al., 1959). Como os parâmetros unitários são funções de d , espaçamentos interplanares, os erros que incidem sobre os referidos parâmetros também se anulam para $\theta = 90^\circ$.

Existem várias funções que podem ser empregadas para extrapolação do valor verdadeiro do parâmetro, sendo a mais adequada a função de Taylor, dada pela expressão:

$$f(\theta) = 1/2 (\cos^2 \theta / \sin^2 \theta + \cos^2 \theta / \theta)$$

e que corrige os erros causados pela absorção e pela excentricidade - (ou distância filme-mostra para o eixo da precessão). Na extrapolação gráfica os valores do parâmetro na ordenada correspondente seguem uma curva aos valores da função de Taylor ($f(T)$) no eixo das abscissas.

Os dados experimentais embora dispersos em gráfico podem determinar uma curva que segundo Taylor e Sinclair (1945), muito se aproxima de uma reta, o que permite a extrapolação e adotar o processo gráfico-analítico (Camargo et al. 1967), que fornece pelas equações normais abaixo os coeficientes procurados da expressão analítica da reta $y = tx + p$:

$$t \sum x_i^2 + p \sum x_i = \sum x_i y_i$$

$$t \sum x_i + pn = \sum y_i$$

onde t vem a ser o coeficiente angular da reta, p o valor do parâmetro, x_i os valores da função de Taylor e dependentes de θ , y_i os valores individuais dos parâmetros e n o número de observações.

Estabelecida a reta de extrapolação pode-se determinar o erro médio pela fórmula:

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

onde v_i representa os desvios observados.

Todo este procedimento teórico normalmente empregado no método do pó, foi transportado neste trabalho para o método de precessão, sendo a nossa principal finalidade comparar os resultados da precessão com aqueles determinados em filmes de pó.

MÉTODOS UTILIZADOS

Nosso emprego de cristais monocristalinos do grupo espacial Pa 3 de alumina de Potássio, $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ de alta pureza, feitos por Baker's Analyzed e de dimensões em torno de 0,2 mm, para a

verificação do método de precessão proposto. Além de extremamente práticos, os cristais de alumínio possuem suas constantes físicas bem determinadas na literatura, sendo por essa razão escolhidos para aplicação do processo.

Os cristais foram orientados na câmara de precessão com a face (100) perpendicular ao feixe de raios X, empregando-se para a obtenção dos filmes radiação CuK α (Fig. 1). A posição final das reflexões constitui não só a média das leituras de um mesmo filme, como a média das leituras de vários filmes de precessão da mesma radiação.

Os cristais destinados ao método do pó foram triturados e aglomerados em colódio para a confecção de pequenos cilindros de 0,2 mm de diâmetro. Por sua vez os cilindros foram submetidos aos raios X (CuK α) em câmaras de Debye-Scherrer de 114,6 mm para obtenção dos filmes de pó.

RESULTADOS EXPERIMENTAIS

a) Método da precessão

Os valores obtidos nos filmes de precessão (nível h00, CuK α) constam das Tabelas 1 e 2 e correspondem a fotografias de precessão. Nas referidas Tabelas h00 representam os índices milimétricos das reflexões, s as distâncias medidas nos filmes, desde o centro até as respectivas reflexões, d_{h00} os espaçamentos interplanares, θ os ângulos de reflexão de Bragg e $n = h^2 + k^2 + l^2$. Os valores individuais dos parâmetros unitários são simbolizados por y_j , e a função de Taylor dependente de θ por x_j .

Os "d"s são calculados pela fórmula $d = R\lambda/n$, onde R é uma constante da câmara de precessão igual a, com grande aproximação, 60 mm e representando a distância filme-mostra, e λ o comprimento de onda da radiação empregada (1,5418 para CuK α). Os respectivos ângulos de reflexão θ podem ser conhecidos pela expressão

de Bragg, a partir dos espaçamentos "d", calculados pela fórmula $d = \frac{2p}{\lambda \sin \theta}$.

Com os "d"s calcularam-se todos os valores individuais y_i , os parâmetros (Tabela 1), pelas fórmulas:

$$d = a_0 / \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} = a_0 / \sqrt{n} = y_i / \sqrt{n}$$

de onde

$$y_i = d \sqrt{n}$$

Os parâmetros individuais y_i , assim calculados foram colocados em gráfico nos eixos das ordenadas, contra a função de Taylor x_i no eixo das abscissas, permitindo obter uma série de pontos conforme as Figs. 1 e 2. Com os pontos foram construídas as retas de extrapolação pelo método gráfico-analítico, aplicando-se as equações normais citadas anteriormente, de acordo com os procedimentos abaixo discriminados:

Equações normais correspondentes aos dados da Tabela 1

$$180,892 t + 50,005 p = 608,593$$

$$50,005 t + 17 p = 206,841$$

de onde $p = a = 12,152$ Å (parâmetro unitário)

$t = \operatorname{tg}\alpha = 0,0051$. (coeficiente angular da reta extrapolação)

Equações normais correspondentes aos dados da Tabela 2

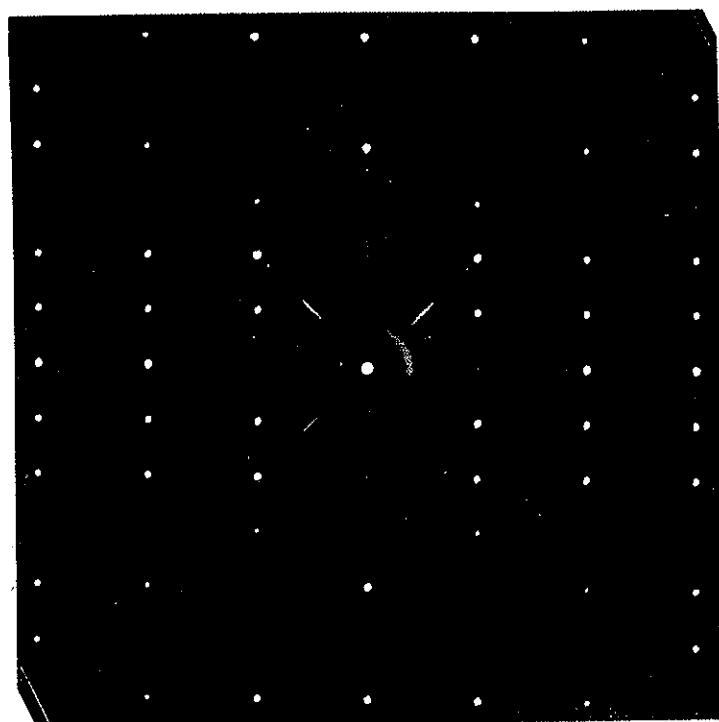
$$180,669 t + 49,974 p = 608,041$$

$$49,974 t + 17 p = 206,799$$

de onde $p = a_0 = 12,154$ Å

$t = \operatorname{tg}\alpha = 0,0036$

Por aplicação da fórmula do erro médio da média computaram-se os respectivos erros incidentes nos parâmetros calculados:



Filme de precessão de Alúmio $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
Nível recíproco hko (013c) - Orientação dos
eixos-X perpendicular a (100) - 35 KV 1.7 mA
 $\mu = 30^\circ$ - 14h de exposição

TABELA N° 1 - Dados do filme de precessão n° 1

hk0	(mm)S	d(hk0)(A)	ϵ	$\sqrt{n^2}$	$y_i(A)$	x_i	x_i^2	$x_i y_i$
210	33,94	5,451	8,12	2,236	12,188	6,926	47,969	84,414
220	42,96	4,306	10,30	2,828	12,177	5,400	29,160	65,755
230	54,73	3,377	13,18	3,605	12,174	4,140	17,139	50,400
400	60,82	3,042	14,66	4,000	12,168	3,678	13,527	44,753
410	62,65	2,953	15,12	4,123	12,175	3,553	12,623	43,257
420	67,96	2,722	16,44	4,472	12,172	3,238	10,484	39,413
430	75,96	2,435	18,44	5,000	12,175	2,821	7,958	34,345
250	81,97	2,257	19,95	5,385	12,154	2,564	6,574	31,162
440	85,98	2,151	20,98	5,656	12,166	2,408	5,798	29,295
600	91,27	2,027	22,33	6,000	12,162	2,224	4,946	27,048
610	92,46	2,001	22,64	6,082	12,170	2,184	4,769	26,579
620	96,16	1,924	23,59	6,324	12,167	2,069	4,281	25,173
450	97,42	1,899	23,92	6,403	12,159	2,032	4,129	24,707
630	101,93	1,815	25,11	6,708	12,175	1,902	3,617	23,156
640	109,73	1,686	27,18	7,211	12,157	1,701	2,893	20,679
270	110,85	1,669	27,48	7,280	12,150	1,674	2,802	20,339
650	118,83	1,556	29,67	7,810	12,152	1,491	2,223	18,118

$$\sum y_i = 206,841 \quad \sum x_i = 50,005 \quad \sum x_i^2 = 190,892 \quad \sum x_i y_i = 606,593$$

TABELA Nº 2 - Dados do filme de precessão nº 2

h k 0	(mm) S	d(hk0)(Å)	θ	$T^{\frac{1}{n}}$	y_i (Å)	$\frac{x_i}{f(\text{Taylor})}$	x_i^2	$x_i y_i$
210	33,95	5,450	8,12	2,236	12,186	6,926	47,969	84,400
220	43,00	4,303	10,31	2,828	12,169	5,396	29,117	65,664
320	54,85	3,373	13,20	3,605	12,160	4,133	17,082	50,257
400	60,80	3,043	14,66	4,000	12,172	3,678	13,528	44,769
410	62,70	2,951	15,13	4,123	12,167	3,550	12,603	43,193
420	68,10	2,717	16,47	4,472	12,150	3,222	10,381	39,147
430	75,95	2,436	18,43	5,000	12,180	2,823	7,969	34,384
520	82,00	2,256	19,96	5,385	12,149	2,562	5,564	31,126
440	86,05	2,150	20,99	5,656	12,160	2,407	5,794	29,269
600	91,20	2,029	22,31	6,000	12,174	2,226	4,955	27,099
610	92,35	2,003	22,61	6,082	12,182	2,137	4,783	26,642
620	96,20	1,923	23,61	6,324	12,161	2,066	4,268	25,125
540	97,47	1,898	23,94	6,403	12,153	2,029	4,137	24,658
630	102,00	1,814	25,12	6,708	12,168	1,901	3,614	23,131
640	109,75	1,686	27,18	7,211	12,158	1,701	2,893	20,681
720	110,82	1,570	27,46	7,280	12,158	1,676	2,809	20,377
650	118,88	1,556	29,67	7,810	12,152	1,491	2,223	18,119

$$\sum y_i = 206,799 \quad \sum x_i = 49,974 \quad \sum x_i^2 = 180,669 \quad \sum x_i y_i = 603,047$$

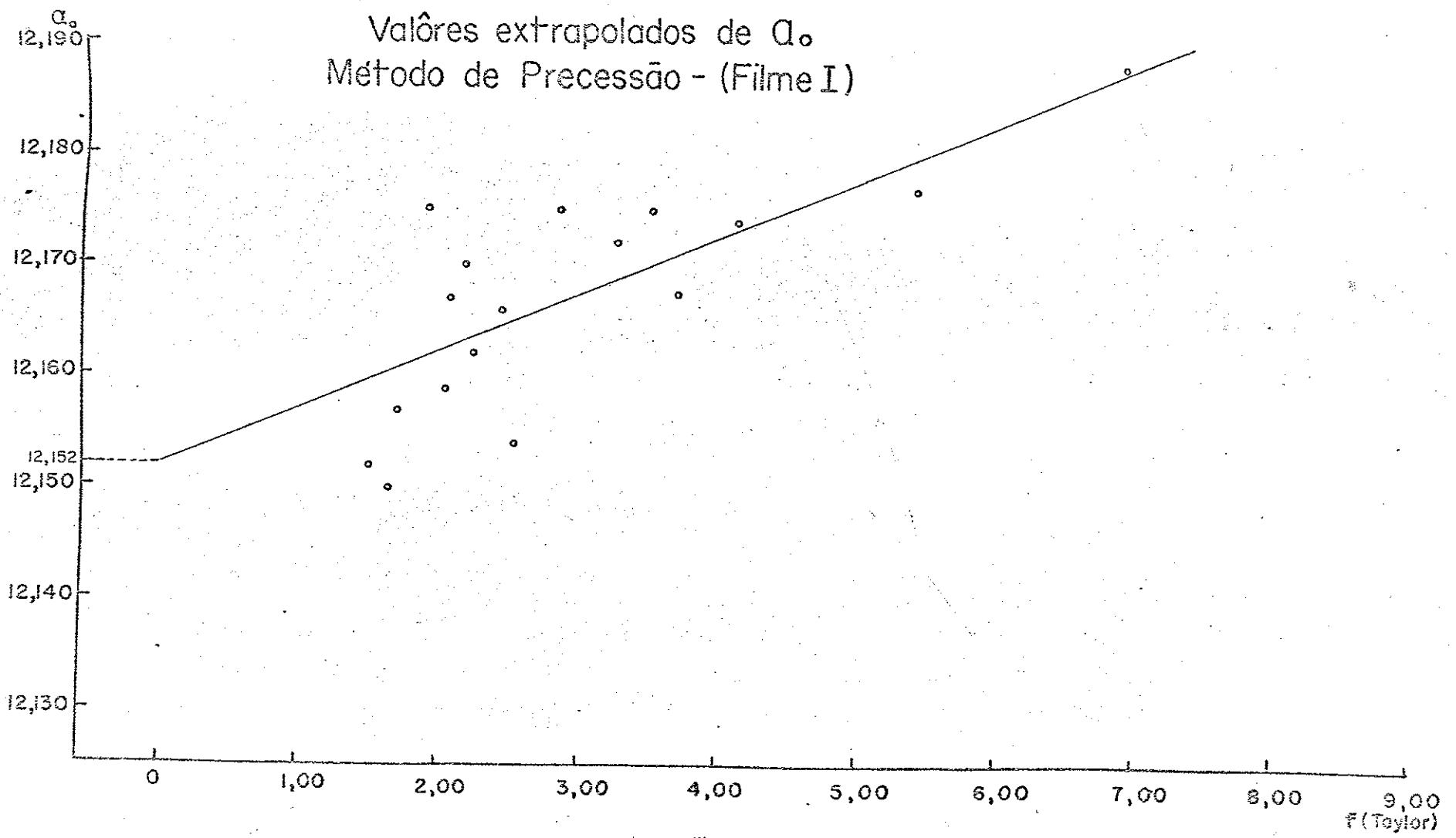


Fig.1

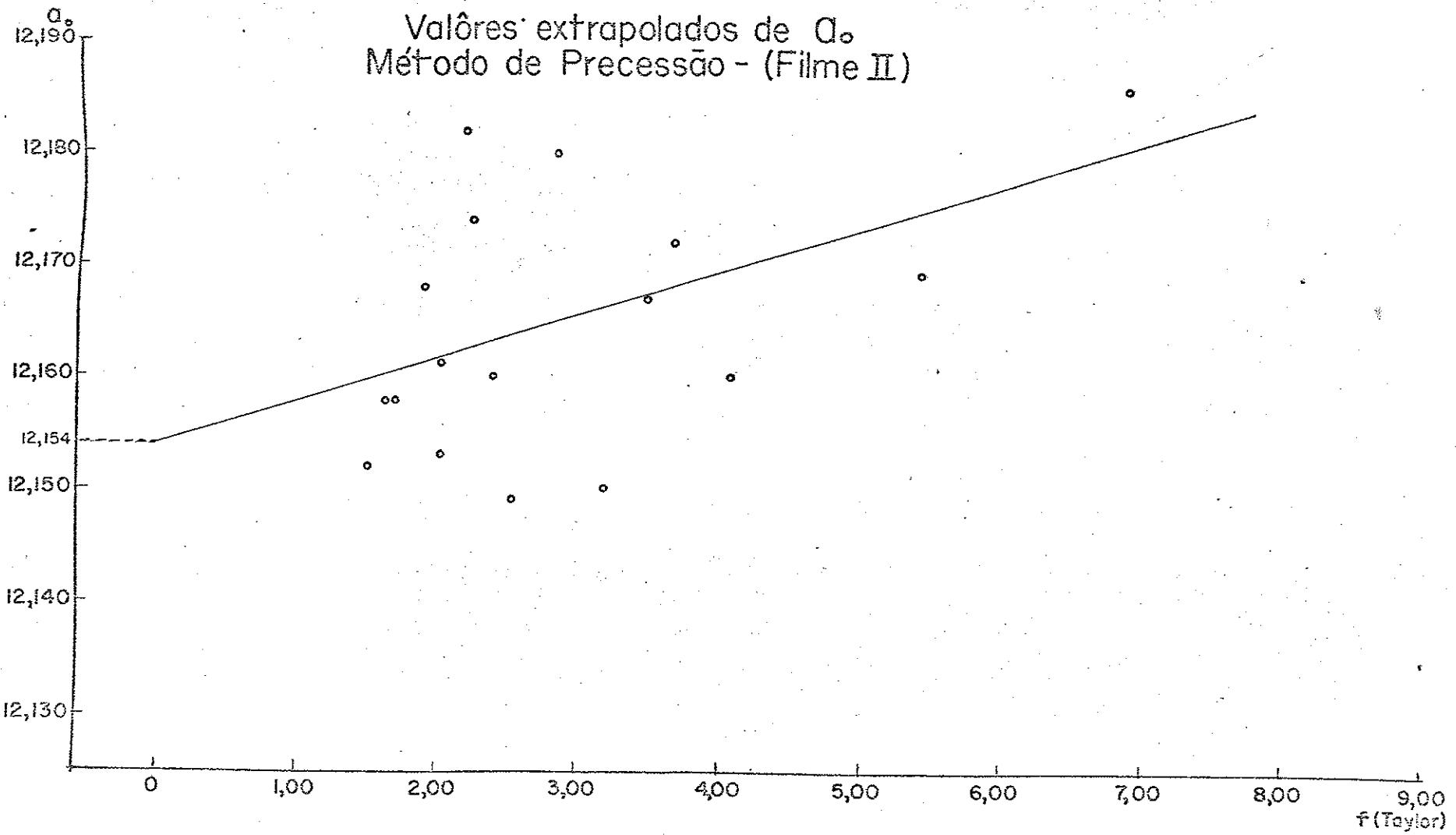


Fig. 2

Erro correspondente ao Gráfico 1

$$e = \pm \sqrt{\frac{\sum v_i^2}{n(n-1)}} = \sqrt{\frac{2527}{17(16)}} = \pm 3,05 \text{ mm}$$

$$e = \pm 0,0015 \text{ A} = 0,002 \text{ A}$$

Erro correspondente ao Gráfico 2

$$e = \pm \sqrt{\frac{\sum v_i^2}{n(n-1)}} = \sqrt{\frac{6608}{17(16)}} = \pm 1,55 \text{ mm}$$

$$e = \pm 0,00075 \text{ A} = 0,001 \text{ A}$$

A conversão de milímetros diretamente obtidos em gráfico foi efetuada, lembrando que a escala vertical corresponde à razão 20 nm = 0,010 A.

Em resumo, foram os dois resultados seguintes para os parâmetros obtidos em filmes de precessão, para o alumínio de potássio e que se mostram bastante concorrentes tanto no valor quanto a ordem de grandeza do erro:

Parâmetros obtidos pelo método de precessão (alumínio de potássio).

Dados da Tabela 1 12,152 \pm 0,002 A

Dados da Tabela 2 12,154 \pm 0,001 A

b) Método de pó

A Tabela 3 mostra todos os dados obtidos em diagrama de pó fotografiado em câmara de Debye-Scherrer de 114,6 mm de diâmetro. Os diversos símbolos empregados na Tabela coincidem com os utilizados no método anterior da precessão.

A aplicação do processo gráfico-analítico, conduziu a seguinte formação das equações normais, com as quais se calcularam o parâmetro unitário e o respectivo coeficiente angular da reta de extrepologia (Fig. 3).

TABELA N° 3 - Dados de filme de pô

I/I_0	2 θ	a_{hkl}	hkl	\sqrt{F}	y_i	θ	x_i^2 i (Taylor)	x_i^2	$x_i y_i$
1	12, 62	7, 008	111	1, 732	12, 138	6, 31	8, 979	80, 622	108, 987
5	16, 29	5, 436	210	2, 236	12, 141	8, 15	6, 900	47, 610	83, 773
2	17, 83	4, 970	211	2, 449	12, 172	8, 92	6, 281	39, 450	76, 452
10	20, 65	4, 298	220	2, 828	12, 155	10, 33	5, 383	28, 977	65, 430
7	21, 90	4, 055	221	3, 000	12, 165	10, 95	5, 059	25, 593	61, 543
1	24, 24	3, 669	311	3, 317	12, 170	12, 12	4, 538	20, 593	55, 227
9	27, 41	3, 251	321	3, 742	12, 165	13, 71	3, 964	15, 713	48, 222
3	29, 37	3, 038	400	4, 000	12, 152	14, 69	3, 670	13, 469	44, 598
3	30, 27	2, 950	410	4, 123	12, 163	15, 14	3, 548	12, 588	43, 154
2	31, 20	2, 864	411	4, 243	12, 152	15, 60	3, 429	11, 758	41, 670
6	32, 05	2, 790	331	4, 359	12, 162	16, 03	3, 324	11, 049	40, 426
3	32, 90	2, 720	420	4, 472	12, 164	16, 45	3, 226	10, 407	39, 241
2	33, 72	2, 656	421	4, 583	12, 172	16, 86	3, 135	9, 828	38, 159
1	34, 63	2, 588	332	4, 690	12, 138	17, 32	3, 038	9, 229	36, 875
1	36, 18	2, 481	422	4, 899	12, 154	18, 09	2, 885	8, 323	35, 064
0, 5	37, 72	2, 383	431	5, 099	12, 151	18, 82	2, 752	7, 573	33, 439
3	38, 44	2, 340	511	5, 196	12, 159	19, 22	2, 684	7, 204	32, 635
0, 5	39, 92	2, 256	432	5, 385	12, 149	19, 96	2, 562	6, 285	30, 457
1	40, 62	2, 219	521	5, 477	12, 153	20, 31	2, 502	6, 370	30, 674
0, 5	42, 76	2, 113	522	5, 745	12, 139	21, 38	2, 351	5, 527	28, 539
0, 5	43, 44	2, 081	433	5, 831	12, 134	21, 72	2, 302	5, 299	27, 932
2	44, 76	2, 023	600	6, 000	12, 138	22, 38	2, 218	4, 919	26, 922
1	45, 39	1, 996	610	6, 083	12, 142	22, 70	2, 177	4, 739	26, 433
2	46, 01	1, 971	611	6, 164	12, 149	23, 01	2, 139	4, 575	25, 987
4	47, 21	1, 923	620	6, 325	12, 163	23, 61	2, 067	4, 272	25, 141
2	49, 12	1, 853	533	6, 557	12, 150	24, 56	1, 960	3, 842	23, 814
0, 5	49, 67	1, 834	622	6, 633	12, 165	24, 84	1, 930	3, 725	23, 478
2	54, 41	1, 685	640	7, 211	12, 151	27, 21	1, 698	2, 883	20, 632

$$\sum y_i = 340, 306$$

$$\sum x_i^2 = 96, 668 \quad \sum x_i^2 = 412, 422 \quad \sum x_i y_i = 1.174, 904$$

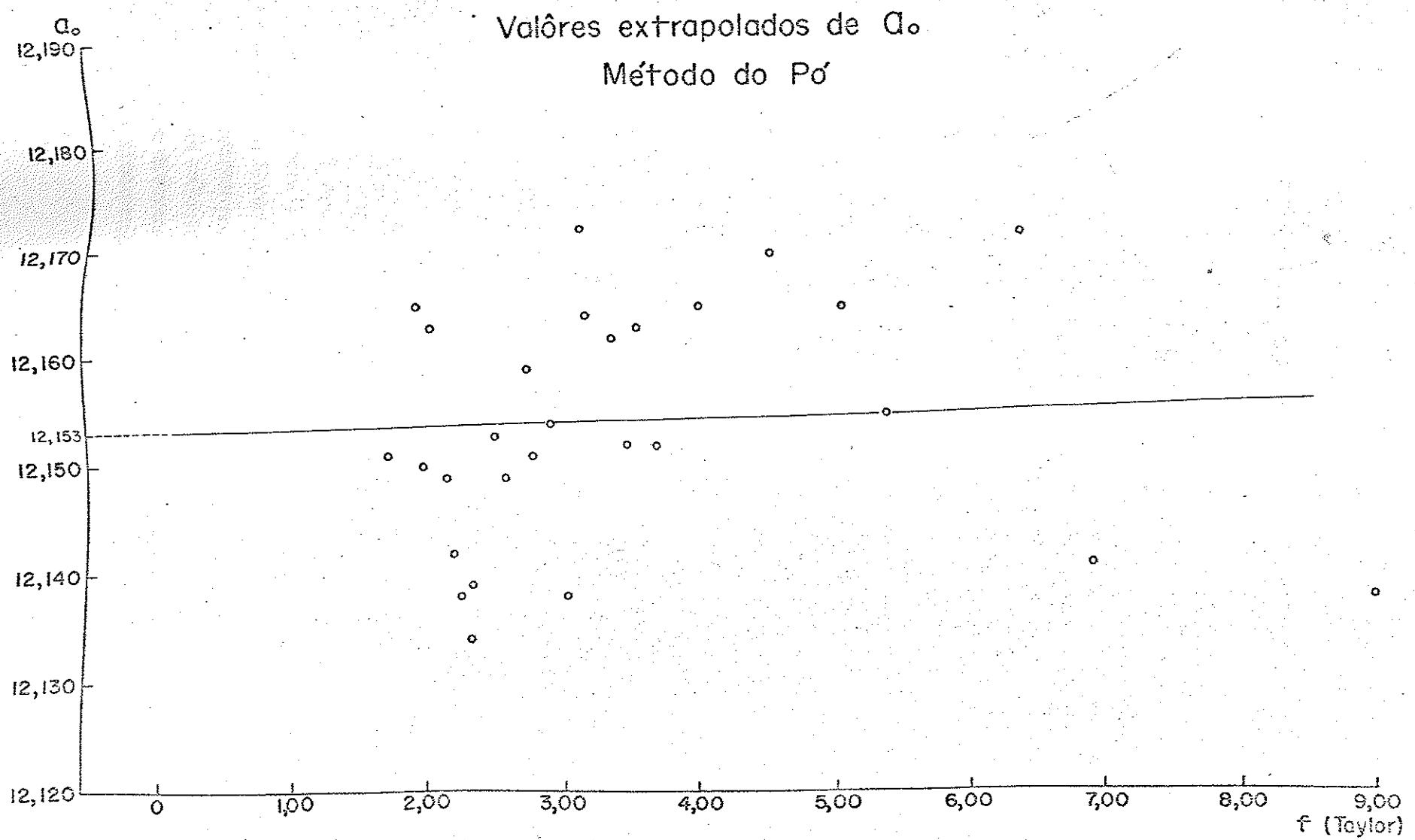


Fig. 3

Equações normais correspondentes aos dados da Tabela 3 (método do pó)

$$412,422 t + 96,668 p = 1174,904$$

$$96,668 t + 28 p = 340,306$$

de onde $p = a_0 = 12,153 \text{ A}$ (parâmetro unitário)
 $t = \operatorname{tg} \alpha = 0,00028$ (coeficiente angular)

e o erro correspondente, será a partir dos desvios v_i medidos em gráficos

$$\sigma = \pm \sqrt{\frac{v_i^2}{n(n-1)}} = \sqrt{\frac{14061}{28 \times 27}} = \pm 4,3 \text{ mm}$$

$$\sigma = \pm 0,002 \text{ A}$$

dando como o seguinte, o valor final do parâmetro unitário do alumínio de potássio, calculado pelo método do pó:

$$a_0 = 12,153 \pm 0,002 \text{ A}$$

CONCLUSÕES

A dimensão da cela unitária do alumínio de potássio, e possivelmente de outras substâncias isométricas ou não, não parece se desviar muito de um certo valor, seja empregado o método de processão, ou o método do pó, conforme pode-se constatar pela tabela abaixo que compara os diversos valores calculados no presente trabalho. Tempos os erros incidentes se mostram diversos, segundo um ou outro processo. Em relação ao patrônimo citado na literatura não existe igualmente grande divergência.

Parâmetros unitários do alumínio de potássio:

Método da precessão (média)	12,153 \pm 0,002 Å
Método do pó	12,153 \pm 0,002 Å
Klug e Alexander (1940)	12,158 \pm 0,001 Å

A análise dos dados e resultados, parece indicar que a precisão de um método de determinação reside mais no número de reflexões de Bragg, do que no tipo de método utilizado. O valor dos parâmetros nos dois métodos empregados é extremamente concordante, e pelas tabelas de ambos os processos pode-se verificar que se empregaram reflexões cujos ângulos de Bragg não ultrapassavam 30°. Nos filmes de precessão dificilmente esse limite pode ser ultrapassado, mas nos diagramas de pó, conforme a substância, as raízes de retroreflexão, mais precisas, podem influir no valor do parâmetro para um sentido de maior precisão.

O método de precessão é mais vantajoso para os cristais de baixa simetria (rúbico, monoclinico e triclinico), pois as reflexões de precessão possuem índices mais elevados, correspondentes as raízes de retroreflexão, embora menos afetas a erros sistemáticos ou acidentais, são quase sempre de caráter duvidoso, o que pode invalidar ou neutralizar qualquer precisão.

Nessas condições deve-se recomendar o processo da precessão em dois casos: no caso de ser disponível apenas um monocrystal impossível de ser destruído, como no caso de inclusões raras (diamantes, etc.) e no caso de cristais de baixa simetria. Nos demais casos, o método deve ser substituído com vantagem pelo método do convencional do pó.

Em ambos os métodos os erros acidentais são aproximadamente da mesma ordem de grandeza, notando-se a mesma dispersão equivalente de pontos, em um ou outro processo. Entretanto os erros sistemáticos parecem ser mais bem elevados no processo da precessão, evidenciado nas Figs. 1 e 2 pela maior inclinação da reta de extrapolação. Deve-se isso provavelmente a maior incerteza na distância entre o filme e o cristal.

SUMÁRIO

A determinação precisa de parâmetros unitários a partir de reflexões obtidas em diagramas de pó (câmara Debye-Scherrer ou de retroreflexão) pode ser efetuada pela extrapolação dos dados experimentais utilizando-se uma função conveniente (Azároff, L. et al. 1959). No entanto, a indicação das reflexões desses diagramas é em alguns casos insecuramente acima de $\theta = 20^\circ$, quando se usa radiação CuK_{α} .

O método da precessão permite o registro de reflexões com índices perfeitamente estabelecidos até $\theta = 30^\circ$, podendo ser útil, portanto, na determinação precisa de parâmetros, principalmente para cristais de baixa simetria.

A finalidade do presente trabalho é verificar a viabilidade da extrapolação dos parâmetros obtidos em câmara de precessão aplicando-se a função de Taylor. Para isso usaram-se cristais monométricos, de alumina de potássio $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ obtidos artificialmente.

Os parâmetros unitários obtidos para esta substância e extrapolados pelo processo gráfico-analítico (Camargo, et al. 1967) apresentaram os valores seguintes: $12,153 \pm 0,002$ Å no método do pó e $12,153 \pm 0,002$ Å na precessão, não se observando por conseguinte diferenças entre um e outro processo.

Entretanto em cristais de baixa simetria, o método da precessão pode ser mais vantajoso, uma vez que as indicações não são seguras, do que no método do pó, onde as reflexões de índices milimétricos altos são via de regra de caráter duvidoso.

AGRADECIMENTOS

O autor muito agradece ao Dr. William Gernon Rolim de Camargo, Professor Catedrático de Mineralogia, pela ideia na formulação do trabalho e pela orientação constante durante as experiências e análise dos resultados.

Estende também seus agradecimentos ao Dr. Cirano Rocha Leite, Professor da Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Araraquara pelas sugestões durante os ensaios e pela verificação da precisão do método.

B I B L I O G R A F I A

- 1 - A.S.T.M. (1963) - X-ray powder file: 1916 Race St., Philadelphia, 3, Pa., USA.
- 2 - Azaroff, L.V. and Buenger, M.J. (1958) - The powder method in X-ray crystallography: McGraw Hill Book Co., New York.
- 3 - Buenger, M.J. (1964) - The precession method in X-ray crystallography: McGraw Hill Book Co., New York.
- 4 - Canugó, W.G.R. and Ingles, A.G. (1967) - " Determination of unit cell dimensions by a graphic analytical method." Submitted at Annual Meeting American Crystallographic Association Atlanta, Georgia, 1967.
- 5 - Donnay, J.D.H. and Nowacki, W. (1954) - "Crystal Data" Geol. Soc. Am. Memoir 60.
- 6 - Flondor, C. (1962) - "Dan's system of mineralogy", vol. 3, John Wiley and Sons Inc., New York.
- 7 - Klug & Alexander, J. Am. Chem. Soc. 62, 1492, 1940.
- 8 - Patterson, A.L. and Love, W.B. (1960) - Error analysis for the Buenger precession camera: Am. Mineralogist, vol. 45, pp. 325-333.
- 9 - Parish, W., and Wilson, A.J.C. - "International tables for X-ray crystallography", vol. 2, The Kynock Press, Birmingham England, 1959.
- 10 - Taylor, A. and Sinclair, H. "On the determination of lattice parameters by the Debye-Scherrer method", Proc. Phys. Soc. : London, 57, 1945, 126-135.