UM NOVO MÉTODO PARA OBTER A FUNÇÃO
DE TRANSMISSÃO EM DIFRATOMETRIA DE
RAIOS-X POR MONOCRISTAIS

EDUARDO ERNESTO CASTELLANO

Tese apresentada ao Instituto de Física
e Química de São Carlos, Universidade
de São Paulo, para obtenção do Título
de Livre Docente.

IFQSC - USP
Departamento de Física e Ciências dos Materiais
São Carlos - 1978

UM NOVO MÉTODO PARA OBTER A FUNÇÃO
DE TRANSMISSÃO EM DIFRATOMETRIA DE
RAIOS-X POR MONOCRISTAIS

Eduardo Ernesto Castellano

Tese apresentada ao Instituto
de Física e Química de São Car-
los, Universidade de São Pau-
lo, para obtenção do Título de
Livre Docente

USP / IFQSC / SBI

8-2-88463

IFQSC - USP
Departamento de Física e Ciências dos Materiais
São Carlos- 1978

ÍNDICE

Agradecimentos

Resumo

Abstract

Introdução

CAPÍTULO I

I.1	Generalidades.....	1
I.2	Método de North, Phyllips e Mathews.....	2
I.3	Método de Kopfmann e Huber.....	4
I.4	Método de Katayama, Sakabe e Sakabe.....	5
I.5	Definição do problema.....	7

CAPÍTULO II

II.1	Formulação do método proposto.....	9
II.2	Descrição do arranjo experimental.....	12
II.3	Cálculo das direções dos feixes primário e secundário com respeito a um sistema de coordenadas fixo ao cristal na geometria Kappa.....	16

CAPÍTULO III

III.1	Solução do sistema de equações.....	21
III.2	Sistema de programas desenvolvido.....	24

CAPÍTULO IV - Aplicação a um caso teste..... 26

CAPÍTULO V - Discussão e sugestão para um melhoramento eventual na precisão do método..... 35

APÊNDICE..... 39

BIBLIOGRAFIA..... 42

AGRADECIMENTOS

Agradeço a todos os professores, funcionários e estudantes do Departamento de Física e Ciências dos Materiais que colaboraram direta ou indiretamente na realização desta tese.

Em particular agradeço:

Aos Professores Yvonne e Sergio Mascarenhas pelo apoio, estímulo e confiança que me ofereceram desde o início das minhas atividades no Departamento.

Ao Chefe do Departamento de Física e Ciências dos Materiais, Prof. Milton Ferreira de Souza, pelo estímulo e facilidade proporcionados na execução desse trabalho.

Ao Prof. Jan Slaets pela assistência com o equipamento experimental e por muitas valiosas discussões.

Ao Sr. Durval A. de Ulhôa Cintra pelo auxílio com o português do manuscrito.

A Profa. Regina Helena de A. Santos pelas observações críticas, nem sempre seguidas, sobre o português e estilo da apresentação do trabalho.

Ao técnico, Carlos A. de Simone, pelos desenhos.

A Loreni Bastos Pereira Ruas pela datilografia.

Ao Paulo Roberto Beatrice pela impressão da tese.

RESUMO

Propõe-se um novo método para a correção do efeito de absorção que se apresenta na difratometria de raios-x por monocristais.

Visa-se particularmente a análise cristalográfica de proteínas, embora o método possa ser convenientemente utilizado também em pequenas estruturas.

Primeiramente apresenta-se uma análise crítica dos procedimentos atualmente disponíveis na literatura; estes constituem a base para uma formulação alternativa que é desenvolvida em continuação.

O método utiliza a informação contida nas medidas da intensidade de uma mesma reflexão, efetuada para distintos valores do ângulo azimutal, e a informação contida nas reflexões simetricamente equivalentes. A função de transmissão é desenvolvida em série de Fourier e mediante uma aproximação convenientemente introduzida é gerado um sistema de equações lineares nos coeficientes de expansão, cuja solução é obtida pelo critério de mínimos quadrados.

O procedimento pode ser usado em qualquer tipo de difratômetro de quatro círculos; em particular foi implantado para utilização com o difratômetro de geometria Kappa CAD-4, do Departamento de Física e Ciências dos Materiais de São Carlos. Para esse fim foi desenvolvido um sistema automatizado de programas FORTRAN.

Apresentam-se os resultados obtidos com um cristal de teste, os quais permitem uma avaliação crítica do método.

ABSTRACT

A new method for absorption correction of single crystal x-ray diffractometric data is proposed.

It is particularly aimed at crystallographic analysis of proteins although it can profitably be applied to small structures as well.

First a critical review of the methods currently available in the literature is presented and then an alternative procedure is developed.

The method makes use of the information contained in the intensities of a same reflection measured at different azimuthal angles and also the information contained in symmetry related reflections. The transmission function is developed in Fourier series and by introducing a convenient approximation, a linear system of equations is obtained, which is solved for the coefficients of the expansion by the least squares procedure.

The method can in principle be used in conjunction with any four circle diffractometer. In particular it has been implemented for the Kappa geometry CAD-4 diffractometer presently in use in São Carlos at the Department of Physics and Materials Science, for which an automatized FORTRAN program has been written.

Results obtained on a test crystal, which permit a critical evaluation of the method, are reported.

INTRODUÇÃO

A determinação de estruturas cristalinas por difração de raios-X é frequentemente realizada desprezando-se o efeito de absorção dos feixes primário e difratado dentro do cristal. É, entretanto, conhecida a importância de um tratamento adequado dos efeitos da absorção quando se requerem resultados de alta precisão, particularmente de parâmetros térmicos, ou quando se deseja localizar com precisão átomos leves em presença de outros de número atômico muito mais elevado, ou quando se utilizam diferenças de intensidades na determinação de fases como acontece na análise da estrutura de proteínas pelo método da substituição isomórfica. Por esses motivos, a determinação de correções por absorção tem sido extensamente estudada e um grande número de métodos têm sido propostos para seu tratamento.

Os métodos em uso até 1958 se encontram resumidos em "International Tables for X-Ray Crystallography⁽¹⁾". Os métodos mais modernos, atualmente utilizados em estudos difratométricos de estruturas de proteínas são descritos no presente trabalho.

No decorrer de um estudo realizado no Laboratório de Raios-X do Departamento de Física e Ciências dos Materiais de São Carlos sobre um complexo de mioglobina com ions cobre⁽²⁾, percebeu-se que grande parte do ruído surgido sistematicamente nos mapas (diferença) de densidade eletrônica calculados provinha da falta de correção por efeito da absorção. O estudo subsequente dos métodos atualmente utilizados nesses tipos de trabalho sugeriu a possibilidade de desenvolver uma variante com duas características de utilidade prática: simplicidade de implementação e generalidade de aplicação.

O método requer o uso de um difratômetro de quatro círculos e um computador digital, e adapta-se perfeitamente ao "hardware" do Laboratório de Cristalografia do Departamento de Física

e Ciências dos Materiais de São Carlos.

O presente trabalho se desenvolve de acordo com a seguinte sequência:

Capítulo I - Descrevem-se os métodos atualmente em uso, assinalando-se suas vantagens e desvantagens;

Capítulo II - Propõe-se um método alternativo;

Capítulo III- Descrevem-se o sistema de cálculo e os programas de computação desenvolvidos;

Capítulo IV - Analisa-se a aplicação do método a um caso teste;

Capítulo V - Discute-se a precisão do método e a possibilidade de melhorá-la.

CAPÍTULO I

ANÁLISE DOS MÉTODOS EM USO E DEFINIÇÃO DO PROBLEMA

1.1 Generalidades

Os métodos particularmente aplicáveis à correção por absorção em experiências difratométricas são essencialmente de dois tipos: analíticos e semi-empíricos. Os primeiros são baseados na integração da função de absorção

$$\frac{1}{V} \int_{VOL} \exp(-\mu(p+q)) dV \quad (I.1)$$

onde p e q são os caminhos percorridos pelos feixes incidente e difratado para cada elemento de volume dV e μ é o coeficiente de absorção linear^(3,4).

No estudo de estruturas complexas esses métodos apresentam duas desvantagens fundamentais. A primeira é que o tempo de computação requerido quando vários milhares de reflexões têm que ser corrigidas (como no caso do estudo de proteínas) torna-se, em geral, desmedidamente grande. A segunda, e mais importante, consiste no fato de que esses métodos requerem medidas precisas das dimensões cristalinas, o que é muitas vezes impossível, devido à morfologia desfavorável da amostra.

O estudo de proteínas oferece uma dificuldade adicional, devido a ter-se que levar em conta a absorção ocorrida na montagem do cristal, que usualmente consiste num capilar de vidro em que o cristal fica encerrado em contacto com uma porção de líquido mãe.

Por essas razões, no trabalho estrutural de proteínas utilizam-se exclusivamente os métodos semi-empíricos. Estes se

baseiam na utilização da informação obtida ao medir-se uma mesma reflexão em diferentes posições do cristal, conseguidas por rotação ao redor do vetor de difração, ou na informação contida nas reflexões equivalentes de um cristal com alta simetria de Laue.

São três os métodos semi-empíricos atualmente utilizados em correções por absorção na análise de proteínas (eventualmente, esses métodos são utilizados também em pequenas estruturas):

I.2 Método de North, Phyllips e Mathews⁽⁵⁾

Este é o método menos sofisticado, embora seja o mais utilizado dos três, e se baseia numa modificação do método de Furnas⁽⁶⁾.

Uma curva de absorção relativa é experimentalmente obtida a partir da variação de intensidade de uma reflexão quando o cristal é submetido a rotação ao redor da normal à correspondente família de planos (direção azimutal).

Suponhamos, para simplificar a idéia, que o cristal tem eixos ortogonais e está montado ao longo do eixo c . Então, na montagem típica de equinclinação (standard setting⁽⁷⁾), a reflexão 00ℓ fica na posição de reflexão para todo o valor do ângulo azimutal ψ . Nessa montagem os feixes incidente e difratado ficam igualmente inclinados em relação ao eixo de rotação, de maneira que a média dessas duas direções fica no plano perpendicular ao eixo de rotação (Figura 1).

A diferença de intensidade da reflexão 00ℓ é medida a intervalos de 10° a 15° do ângulo azimutal, obtendo-se assim uma curva de transmissão relativa em função de ψ .

O coeficiente de transmissão para qualquer outra reflexão hkl é obtido mediante a aproximação

$$T(hk\ell) = \{T(\psi_i) + T(\psi_d)\} / 2 \quad (I.2)$$

onde ψ_i e ψ_d são os ângulos azimutais dos feixes incidente e difratado, respectivamente.

Este método se baseia nas seguintes hipóteses:

1) a absorção é função unicamente de ψ , o que depende, entre vários outros fatores, da forma do cristal e do intervalo do ângulo de Bragg θ explorado; esta hipótese é, em geral, fortemente restritiva.

2) a transmissão para uma reflexão arbitrária pode escrever-se como sendo a média dada pela equação (I.2). Apesar desas sérias desvantagens, o método tem o atrativo de requerer o mínimo de determinações experimentais e de cálculos.

Figura 1

I.3 Método de Kopfmann e Huber

Este método é muito mais sofisticado e inerentemente mais preciso que o anterior. Sua finalidade é obter uma superfície de absorção para o cristal a partir das intensidades de várias reflexões, medidas para diferentes ângulos azimutais. Isso é feito da seguinte maneira: de cada medida obtém-se uma equação da forma

$$I_{\underline{p}, \underline{s}}^H = I^H A_{\underline{p}, \underline{s}} \quad (I.3)$$

onde $I_{\underline{p}, \underline{s}}^H$ é a intensidade da reflexão H para o ângulo azimutal em que os feixes primário e secundário estão na direção de $\underline{p}$ e $\underline{s}$, respectivamente; I^H é a intensidade (desconhecida) que corresponderia à transmissão unitária e $A_{\underline{p}, \underline{s}}$ é a transmissão para as direções $\underline{p}$ e $\underline{s}$.

Introduzindo a aproximação (Vide Capítulo V)

$$A_{\underline{p}, \underline{s}} = A'_{\underline{p}} \cdot A'_{\underline{s}} \quad (I.4)$$

a equação (I.3) transforma-se em

$$I_{\underline{p}, \underline{s}}^H = I^H A'_{\underline{p}} \cdot A'_{\underline{s}} \quad (I.5)$$

Tomando o logaritmo, obtém-se um sistema de equações lineares no logaritmo das incógnitas A' . A' é calculada nos pontos de uma rede de valores de $\underline{p}$, previamente definida. Como os valores de $\underline{p}$ e $\underline{s}$ na equação (I.35) não coincidem em geral com os pontos da rede, efetua-se uma interpolação linear, pesando os valores de A' vizinhos ao ponto considerado de acordo com sua distância angular ao mesmo. O conjunto (super determinado) de equações lineares é reduzido às equações normais e resolvido para

os valores de A' nos pontos da rede e para os I^H .

Este método se baseia em aproximações mais exatas que o anterior e utiliza muito mais informações experimentais. Requer necessariamente o uso de um difratômetro de quatro círculos para poder girar o cristal ao redor de direções arbitrárias. Apresenta dois inconvenientes, do ponto de vista de cálculo: por um lado, a definição dos pontos da rede é em geral diferente para diferentes cristais e a sua escolha não é óbvia; por outro lado, acontece frequentemente que os valores de A' em alguns pontos da rede ficam pobremente definidos. Huber e Kopfmann⁽⁹⁾ sugerem, nesse caso, efetuar um "smoothing" da função por meio de uma equação de regressão múltipla da forma

$$A_{\tilde{p},\tilde{s}} = b_0 + b_1 f_1 + b_2 f_2 + \dots = I_{\tilde{p},\tilde{s}}^H / I^H \quad (I.6)$$

onde $f_1, f_2, \dots, f_n$ são funções não-lineares de seis variáveis, a saber, os cosenos diretores das direções dos feixes incidente e difratado.

I.4 Método de Katayama, Sakabe e Sakabe⁽¹⁰⁾

Baseia-se na comparação entre as intensidades de vários grupos de reflexões equivalentes, isto é, reflexões relacionadas pela simetria de Laue do cristal. Supõe-se que as diferenças observadas são efeito exclusivo da absorção. As diferenças devidas à (eventual) dispersão anômala são tratadas como erros randômicos. A idéia consiste em encontrar a função de absorção $A(\underline{h}_i)$, que minimiza o erro quadrático

$$R = \sum_{\underline{h}} \sum_{i=1}^N w_{\underline{h}_i} \{ A(\underline{h}_i) \cdot I_{\underline{h}_i}^O - I_{\underline{h}}^T \} \quad (I.7)$$

onde cada i representa uma reflexão equivalente para um dado $\underline{h}$;

I^O e I^T são as intensidades observada e verdadeira, respectivamente; ω é um fator de peso e N é o número total de reflexões e equivalentes para cada $\underline{h}$.

Como I^T não é conhecida, substitui-se pelo valor médio

$$\sum_{j=1}^N \omega_{\underline{h}_j} A(\underline{h}_j) \cdot I_{\underline{h}_j}^O \quad (I.8)$$

Como a função $A(\underline{h}_i)$ deve ser periódica, utiliza-se o seguinte desenvolvimento

$$A(\underline{h}_i) = \sum_n \sum_m \sum_{n'} \sum_{m'} \{ C_{nmn',m'} \cos(n\phi_p + m\phi_s + n'\mu_p + m'\mu_s) + \\ + S_{nmn',m'} \sin(n\phi_p + m\phi_s + n'\mu_p + m'\mu_s) \} \quad (I.9)$$

onde os coeficientes C e S devem ser determinados e ϕ_p , ϕ_s , μ_p , μ_s são ângulos que definem as direções dos feixes primário e difratado, respectivamente.

A absorção varia suavemente em relação às direções dos feixes, razão pela qual a série (I.9) deve convergir rapidamente .

A determinação dos coeficientes C e S se efetua na forma usual pelo critério dos mínimos quadrados. O problema que se apresenta é que se a série (I.9) é desenvolvida até uma ordem suficiente para a reprodução aceitável da função experimental, o número de coeficientes cresce muito acima do valor prático. Por exemplo, se todos os índices tomam valores entre 0 e 4, o número de coeficientes é de 1.249.

Katayama et al mostraram que se o cristal é montado na posição de equi-inclinação (equivalente à posição standard no difratômetro de quatro círculos⁷), a série (I.9) pode ser aproximada por um desenvolvimento bidimensional

$$A(\tilde{h}_i) = \sum_n \sum_m \{C_{nm} \cos(n\psi + m\mu) + S_{nm} \sin(n\psi + m\mu) \cos n\Delta\psi\}$$

onde ψ é o ângulo difratométrico associado com o eixo da cabeça goniométrica, e μ é o ângulo de equi-inclinação.

A restrição mais importante deste método é que a exigência da montagem de equi-inclinação, essencial para reduzir a magnitude do problema de forma que seja tratável praticamente, impede a generalização da idéia para utilizar medidas efetuadas para diferentes ângulos azimutais.

I.5 Definição do problema

O método que se propõe no presente trabalho compatibiliza algumas das idéias dos métodos resumidos, visando à apresentação das seguintes características:

- I - Dados obtidos em difratômetros de quatro círculos com o cristal em montagem arbitrária.
- II - Uso de curvas azimutais ou reflexões equivalentes ou ambos os tipos de dados simultaneamente.
- III- Algoritmos independentes do cristal estudado.
- IV - "Smoothing" da correção automaticamente incluído.
- V - Simplicidade de implantação.
- VI - Economia de tempo de computação.

CAPÍTULO II

MÉTODO

II.1 Formulação do método proposto

Suponhamos que $\underline{h}$ denota qualquer dos vetores equivalentes de uma reflexão dada e j o conjunto dos quatro ângulos que definem as posições de reflexão da família de planos $\underline{h}$ num difratômetro de quatro círculos. Chamemos de $I^0(\underline{h}, j)$ a intensidade observada de uma reflexão do vetor recíproco $\underline{h}$ na montagem j .

Para um mesmo $\underline{h}$ duas reflexões terão diferentes montagens j se: a) seus ângulos azimutais são diferentes; b) se se trata de diferentes posições de simetria de Laue, ou c) diferem simultaneamente em ambas as coisas.

Se a absorção pode ser considerada desprezível, todas as reflexões do conjunto $I^0(\underline{h}, j)$, $j=1\dots$ devem ser idênticas. Quando a absorção não for desprezível, a intensidade $I^0(\underline{h}, j)$ estará relacionada à intensidade verdadeira $I^T(\underline{h})$, definida a menos de uma constante multiplicativa comum a todas as reflexões como a intensidade correspondente à absorção nula, mediante

$$I^0(\underline{h}, j) = I^T(\underline{h}) A_j \quad (II.1)$$

A_j é a função de absorção calculada para os quatro ângulos correspondentes ao conjunto j . Eles podem ser diretamente os ângulos difratométricos (por exemplo, $\theta, \omega, \chi, \phi$ em um típico "Eulerian Cradle") ou qualquer conjunto equivalente referido a algum outro sistema de coordenadas.

Em nosso caso particular é conveniente escolher como variáveis os dois pares de ângulos que definem as direções dos

feixes incidente e difratado num sistema ortogonal fixo ao cristal; desta maneira, ficará mais simples visualizar a relação entre a função de absorção e a geometria do experimento.

Chamando de $\underline{p}$ e $\underline{s}$ estas direções, podemos escrever (II.1) na forma equivalente à de Kopfmann e Huber (I.3)

$$I^0(\underline{h}, j) = I^T(\underline{h}) T(\underline{p}, \underline{s}) \quad (\text{II.2})$$

sendo $T(\underline{p}, \underline{s})$ a transmissão do cristal para o par de direções $\underline{p}$ e $\underline{s}$.

Tanto $I^T(\underline{h})$ como $T(\underline{p}, \underline{s})$ são, em princípio, desconhecidos.

O problema fundamental que apresenta o sistema de equações (II.2) é o seu caráter de não-linearidade. Kopfmann e Huber contornam esse inconveniente introduzindo a hipótese de que a transmissão pode ser fatorada em transmissões parciais (I.4) e reescrevendo as equações em termos de seus logaritmos. Dessa maneira fica definido um sistema linear no logaritmo das transmissões parciais, tomadas nos pontos de uma rede previamente determinada (vide I.3).

Neste trabalho, no entanto, tentamos uma abordagem diferente explicitada a seguir.

Definimos $I^T(\underline{h})$ para cada vetor recíproco $\underline{h}$ como a máxima intensidade obtida para esse vetor ou qualquer dos seus equivalentes de Laue. Dessa maneira a intensidade normalizada $J(\underline{h}, j)$, definida por

$$J(\underline{h}, j) = I^0(\underline{h}, j) / I^T(\underline{h}) \quad (\text{II.3})$$

fica limitada entre os valores 0 e 1. Essa aproximação é usada no método de North, Phyllips e Mathews (I.2). Adotamo-la por simplicidade, mas essa aproximação não é uma restrição essencial do método. Eventualmente, pode-se utilizar a aproximação de Kata-

yama (I.8), que é, inerentemente, mais exata.

Suporemos agora que a transmissão para o par de direções $\underline{s}$ e $\underline{p}$ pode escrever-se como a média da transmissão na direção $\underline{s}$ mais a transmissão na direção $\underline{p}$

$$T(\underline{p}, \underline{s}) = \frac{1}{2} \{T(\underline{p}) + T(\underline{s})\}$$

Mais simplesmente, absorvendo o fator 1/2 na definição de T, o sistema de equações (II.3) pode ser escrito

$$J(\underline{h}, j) = T(\underline{p}) + T(\underline{s}) \quad (\text{II.4})$$

Chamando de θ_p, ϕ_p e θ_s, ϕ_s os ângulos que definem as direções de $\underline{s}$ e $\underline{p}$ num sistema de coordenadas ortogonal fixo ao cristal, e levando-se em conta que T é uma função periódica desses ângulos, efetuamos o desenvolvimento

$$T(\theta, \phi) = \sum_n \sum_m \{C_{nm} \cos(n\theta + m\phi) + S_{nm} \sin(n\theta + m\phi)\}$$

com o que o sistema de equações (II.4) fica, finalmente

$$\begin{aligned} \sum_{n=0}^N \sum_{m=0}^N \{C_{nm} [\cos(n\theta_{p_j} + m\phi_{p_j}) + \cos(n\theta_{s_j} + m\phi_{s_j})] + \\ + S_{nm} [\sin(n\theta_{p_j} + m\phi_{p_j}) + \sin(n\theta_{s_j} + m\phi_{s_j})]\} \end{aligned} \quad (\text{II.5})$$

Este é um sistema linear nas incógnitas C_{nm} e S_{nm} e o número delas é perfeitamente aceitável do ponto de vista prático (por exemplo, desenvolvendo-se ambas as variáveis até a ordem $N=8$, o número total de termos é de 161).

A obtenção do sistema de equações (II.5) se baseia na

aproximação (II.4), equivalente à (I.2), utilizada por North , Phyllips e Mathews, que contrasta marcadamente com a aproximação (I.4) de Kopfmann e Huber. Nos capítulos IV e V discutiremos as bases experimentais e teóricas que a sustentam.

Efetuada um número suficiente de medidas, o sistema (II.5) passa a ser super-determinado e pode ser resolvido pelo critério de mínimos quadrados. Isto será discutido no Capítulo III.

A vantagem da formulação (II.5) é evidente. A resolução desse sistema dá diretamente a expressão analítica da função de transmissão, em termos de uma série de Fourier. A soma dos valores dessa função, tomada nas duas direções s e p , dá a transmissão total para a reflexão por elas definida.

No restante deste capítulo analisaremos o arranjo experimental e a transformação desde a geometria Kappa até o sistema fixo do cristal, com o objetivo de poder construir explicitamente as equações do sistema (II.5).

II.2 Descrição do arranjo experimental

O método foi implantado objetivando o uso do difratômetro CAD-4 da Enraf Nonius, que se utiliza atualmente no Laboratório de Cristalografia do Departamento de Física e Ciências dos Materiais de São Carlos.

O desenho desse difratômetro difere marcadamente dos convencionais do tipo Euleriano. Consta de um goniômetro de três graus de liberdade (goniômetro Kappa), mais um quarto grau de liberdade para a posição do detector. Os sistemas Euleriano e Kappa estão mostrados comparativamente na figura 2.

O goniômetro Kappa é mostrado em detalhe na figura 3, juntamente com o sistema de coordenadas apropriado ao propósito deste trabalho.

Consiste basicamente de três partes associadas a três

The following picture shows the same crystal positions on a conventional and on the Kappa Goniometer with the corresponding angles.

Figura 2

eixos de rotação independentes.

A cabeça goniométrica está montada no eixo ϕ , que, por sua vez, está apoiado no bloco Kappa (κ). Este bloco pode ser girado ao redor do eixo κ , que é suportado pelo bloco ω . Este, por sua vez, pode ser girado ao redor do eixo ω , suportado pela base do difratômetro.

O ângulo α entre os eixos kappa e ômega é nominalmente de -50° . O mesmo vale para o ângulo entre κ e ϕ .

Figura 3

O plano através do centro do difratômetro e perpendicular a ω é o "plano horizontal". A intensidade e a posição dos raios difratados são medidas nesse plano. O feixe primário também se encontra nesse plano, apontando para o centro do goniômetro.

O vetor dirigido do centro do goniômetro à fonte de raios-X é usado como o eixo X do sistema de coordenadas XYZ. O eixo Z é tomado para cima, na direção de ω e o eixo Y completa um sistema ortogonal direito.

O detector está associado a um eixo 2θ independente ,

coincidente com o eixo ω .

As posições zero dos ângulos kappa, ômega e 2-teta são definidas em termos da geometria do instrumento. O ângulo κ , para o qual os eixos ω e ϕ coincidem, é definido como $\kappa=0$. $\omega=0$ é definido como a posição na rotação do eixo ômega para a qual o eixo kappa fica no plano XZ e o bloco kappa é oposto à direção +X.

A posição $2\theta=0$ é definida como a rotação teta na qual o detector coincide com a direção-X.

Finalmente, $\phi=0$ é arbitrariamente definido como o ponto na rotação ϕ em que a trava da cabeça goniométrica é paralela ao eixo +Y, quando κ e ω são simultaneamente zero.

Partindo de $\kappa=0$ e $\omega=0$, os sentidos de rotação se definem da seguinte maneira: rotação positiva 2θ , ω e ϕ levam o vetor Y para o vetor X; rotação positiva ao redor de κ leva o vetor Y para uma posição abaixo do plano horizontal.

Esquemáticamente o difratômetro opera da seguinte maneira: com o cristal geometricamente centrado na intersecção dos eixos do goniômetro, o primeiro passo é encontrar a orientação absoluta do sistema cristalino recíproco $a^*b^*c^*$ com respeito ao sistema XYZ fixo à cabeça goniométrica. Para este fim é necessário que o difratômetro tenha centrado e armazenado as posições angulares de um certo número de reflexões. Isto pode ser conseguido de diversas maneiras, como por exemplo, medindo as coordenadas de um certo número de reflexões obtidas fotograficamente numa câmara especialmente adaptada ao difratômetro, ou por simples varredura no espaço recíproco mediante rotações programadas dos ângulos difratométricos. Com essa informação calcula-se uma cela unitária tentativa. A análise do tensor métrico associado permite então obter a transformação à qualquer outra cela unitária, eventualmente aquela que possua a simetria máxima do sistema^(11,12).

Todas estas etapas são efetuadas com a ajuda de um con

junto de programas que permitem a rápida interação do operador com o sistema⁽¹⁸⁾.

Com o cristal já orientado, o posicionamento de uma reflexão consiste em efetuar as rotações necessárias para levar o vetor recíproco a bissestar no plano horizontal as direções dos feixes incidente e difratado. A descrição detalhada dos cálculos necessários numa montagem Eurliana tem sido extensamente desenvolvida⁽⁷⁾.

No caso da geometria Kappa efetuam-se cálculos intermediários numa geometria Eurliana associada, e utiliza-se a seguir a transformação entre ambas dada pelo conjunto de relações⁽¹³⁾

$$\sin \frac{\chi}{2} = \sin \frac{\pi}{3,6} \sin \frac{\kappa}{2}$$

$$\omega_{\kappa} = \omega_e - \delta$$

$$\operatorname{tg} \delta = \cos \frac{\pi}{3,6} \operatorname{tg} \frac{\kappa}{2}$$

onde χ e ω_e são ângulos Eurlianos.

A obtenção dos ângulos que definem os feixes incidente e difratado com respeito a um sistema fixo ao cristal não está prevista no "software" do difratômetro. Felizmente seu cálculo não requer a complicação adicional de passar por um sistema Eurliano e pode ser obtido por meio de poucas operações lineares sobre os ângulos da geometria Kappa como é mostrado a seguir.

II.3 Cálculo das direções dos feixes primário e secundário com respeito a um sistema de coordenadas fixo ao cristal, na geometria Kappa

O difratômetro CAD-4 tem incluída no seu "software" a

facilidade de efetuar automaticamente a medida de uma reflexão para intervalos do ângulo azimutal especificados pelo operador.

Em cada medida toda a informação relacionada com uma reflexão dada é armazenada num arquivo em disco ou fita magnética. Essa informação inclui os quatro ângulos que definem a reflexão na geometria Kappa. O problema que se apresenta é calcular a partir deles as direções dos feixes incidente e difratado num sistema de coordenadas xyz fixo ao cristal.

Este sistema deve ser convenientemente ortogonal, razão pela qual o definiremos em termos do sistema cristalino recíproco $\underline{a}^* \underline{b}^* \underline{c}^*$, tal que

x está na direção de $\underline{a}^*$

y está no plano $\underline{a}^* \underline{b}^*$

z é perpendicular ao plano $\underline{a}^* \underline{b}^*$, e formando uma terna direita.

Seja um vetor arbitrário $\underline{v}$, referido ao sistema $\underline{a}^* \underline{b}^* \underline{c}^*$. Com respeito ao sistema ortogonal xyz, $\underline{v}$ toma a forma

$$\underline{v}_c = B \underline{v}$$

sendo B a matriz super-triangular de ortogonalização⁽¹⁴⁾

$$B = \begin{bmatrix} \underline{a}^* & \underline{b}^* \cos \gamma^* & \underline{c}^* \cos \beta^* \\ 0 & \underline{b}^* \sin \gamma^* & -\underline{c}^* \sin \beta^* \cos \alpha \\ 0 & 0 & 1/\underline{c} \end{bmatrix}$$

onde os parâmetros sem asterisco se referem à cela direta.

Analisaremos agora como se transforma $\underline{v}$, a) para uma

orientação arbitrária do cristal, com respeito à cabeça goniométrica e b) para valores arbitrários dos ângulos difratométricos.

a) Referido a um sistema ortogonal XYZ, fixo à cabeça goniométrica, e tal que quando todos os ângulos difratométricos são zero coincide com o sistema XYZ da figura 3, o vetor $\underline{v}_c$ toma a forma

$$\underline{v}_g = U\underline{v}_c = UB\underline{v} = R\underline{v} \quad (\text{II.6})$$

onde $R=UB$ é a chamada "matriz de orientação". Sua determinação é efetuada com a ajuda de algoritmos fornecidos pelo "software" do difratômetro (vide (II.2)).

b) 1. Transformação do vetor $\underline{v}_g$ por uma rotação ao redor de ϕ .

Com todos os outros ângulos difratométricos iguais a zero, esta operação é equivalente a girar $\underline{v}_g$ num ângulo ϕ ao redor do eixo Z. Resulta:

$$\underline{v}'_g = Z(-\phi) \underline{v}_g \quad (\text{II.7})$$

onde

$$Z(\phi) = \begin{bmatrix} \cos\phi & -\sin\phi & 0 \\ \sin\phi & \cos\phi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

- b) 2. Transformação de $\underline{v}'_g$ por uma rotação ao redor de κ .

Consideremos primeiro uma rotação imaginária ao redor do eixo Y, que leve o eixo ϕ a coincidir com o eixo κ .

A seguir realizamos uma rotação ao redor de κ , agora coincidente com uma rotação ao redor de ϕ e restituímos finalmente o eixo κ à sua posição original com uma "rotação" inversa à primeira. O resultado final é

$$\underline{v}''_g = Y(-\alpha)Z(-\kappa)Y(\alpha)\underline{v}'_g \quad (\text{II.8})$$

onde

$$Y(\alpha) = \begin{bmatrix} \cos\alpha & 0 & -\sin\alpha \\ 0 & 1 & 0 \\ \sin\alpha & 0 & \cos\alpha \end{bmatrix}$$

- b) 3. Transformação de $\underline{v}''_g$ por uma rotação ao redor de ω .

Como o eixo ω coincide com o eixo Z, esta transformação é dada diretamente pela matriz $Z(-\omega)$.

Finalmente, $\underline{v}_g$ se transforma diante de rotações dos ângulos ϕ, κ e ω em $\underline{v}_{\phi\kappa\omega}$ da forma

$$\underline{v}_{\phi\kappa\omega} = Z(-\omega)Y(-\alpha)Z(-\kappa)Y(\alpha)Z(-\phi)\underline{v}_g \quad (\text{II.9})$$

Definindo o sistema de coordenadas esféricas em relação ao sistema XYZ mediante

$$X = R \cos \phi \sin \theta$$

$$Y = R \sin \phi \sin \theta$$

$$Z = R \cos \theta$$

os ângulos θ e ϕ , associados com um vetor de componentes (u, v, w) , são dados por

$$\operatorname{tg} \phi = \frac{v}{u} \quad ; \quad \operatorname{tg} \theta = \frac{\sqrt{u^2 + v^2}}{w} \quad (\text{II.10})$$

Em particular, com respeito ao sistema XYZ e quando w, u e v são zero, o versor $\underline{\hat{p}}$ tem componentes

$$\underline{\hat{p}} = \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}$$

e o versor $\underline{\hat{s}}$ é tal que

$$Z(2\theta)\underline{\hat{s}} = \begin{bmatrix} -1 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}$$

ou seja

$$\underline{\hat{s}} = Z(-2\theta) \begin{bmatrix} -1 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}$$

Com o uso das equações (II.9) e (II.10), θ_p, ϕ_p e θ_s e ϕ_s podem ser calculados para qualquer valor dos ângulos difratométricos.

CAPÍTULO III

ANÁLISE NUMÉRICA DO PROBLEMA

III.1 Solução do sistema de equações

As equações (II.5) formam um sistema linear superdeterminado cuja solução pode ser obtida pelo critério de mínimos quadrados.

Em Cristalografia há grande número de problemas cuja formulação matemática se expressa na forma (II.5). Por essa razão achamos conveniente desenvolver um programa do tipo "general purpose" para resolver um sistema com um número arbitrário de equações e de incógnitas ($M, N, M > N$).

Com a configuração atual do computador PDP 11/45, o número máximo de incógnitas é de aproximadamente 100, sendo que o número de equações é praticamente ilimitado.

Desenvolve-se, a seguir, uma formulação matricial compacta do método de mínimos quadrados, que se adapta diretamente ao cálculo computacional.

Seja

$$A\tilde{x} = \tilde{b} \quad (III.1)$$

o sistema de equações lineares ("observational equations") onde A é uma matriz de $N \times M$ ($M > N$), $\tilde{b}$ é um vetor de ordem M e $\tilde{x}$ é o vetor das incógnitas de ordem N . Se o sistema de equações surge de observações experimentais, existirão erros afetando os valores de A ou de $\tilde{b}$ ou de ambos e é muito pouco provável que o sistema admita solução. Procura-se então uma solução que minimize de alguma maneira o modo em que as equações (III.1) não são satisfeitas. Suporemos que as equações são independentes e igualmente precisas.

Define-se o vetor resíduo $\tilde{r}$

$$\tilde{r} = \tilde{b} - A\tilde{x} \quad (\text{III.2})$$

e constroem-se a soma do quadrado de erros, R , da forma

$$R = \tilde{r}^T \tilde{r} \quad (\text{III.3})$$

A solução de (III.1) que satisfaz o critério de mínimos quadrados é a que minimiza a função R , chamada por essa razão de "função de minimização".

Desenvolvendo (III.3)

$$R = (\tilde{b} - A\tilde{x})^T (\tilde{b} - A\tilde{x}) = \tilde{b}^T \tilde{b} - 2\tilde{b}^T A\tilde{x} + \tilde{x}^T A^T A \tilde{x}$$

onde usamos o fato de que

$$\tilde{b}^T A\tilde{x} = (A\tilde{x})^T \tilde{b}$$

Com as condições de extremo $\partial R / \partial \tilde{x} = 0$, isto é, a anulação das derivadas da função de minimização em relação a cada uma das incógnitas, obtém-se

$$-2\tilde{b}^T A + 2\tilde{x}^T A^T A = 0$$

ou seja

$$A^T A \tilde{x} = A^T \tilde{b} \quad (\text{III.4})$$

As (III.4) são conhecidas como "equações normais". Sua solução

$$\tilde{x} = (A^T A)^{-1} A^T \tilde{b}$$

dá as N componentes de $\underline{x}$ que melhor satisfazem as (III.1) no sentido de minimizar (III.3).

A matriz $A^T A$ é, por construção, simétrica e definida positiva e pode, portanto ser fatorada na forma LL^T , sendo L uma matriz infratriangular⁽¹⁵⁾. Este processo é conhecido como decomposição de Choleski. Pode-se demonstrar que todos os números que nela aparecem estão limitados pelos elementos diagonais da matriz original, razão pela qual os problemas de grandes multiplicadores que ocorrem na fatoração LU (L infratriangular, U supertriangular) de uma matriz arbitrária não aparecem aqui⁽¹⁶⁾.

O algoritmo de Choleski é extremamente estável⁽¹⁷⁾, eis porque é preferível a outros métodos utilizados com matrizes gerais não necessariamente definidas positivas.

O processo de resolução de (III.4) é o seguinte:

A matriz $C = A^T A$ é fatorada na forma

$$C = LL^T$$

com L infratriangular. Logo

$$C^{-1} = (LL^T)^{-1} = (L^T)^{-1} L^{-1} = (L^{-1})^T L^{-1}$$

e o problema se reduz a inverter L .

O diagrama de fluxo para a decomposição de Choleski foi tomado de ⁽¹⁴⁾. De sua análise pode-se observar que nenhum c_{ij} (elemento da matriz C) é necessário depois de formar o elemento l_{ij} (elemento da matriz L). É possível, então, sobrescrever C progressivamente com L , necessitando-se apenas $N(N+1)/2$ posições de memória para A e L .

A matriz infratriangular L pode ser invertida elemento a elemento, usando-se a relação $LL^{-1} = I$ e calculando-se os elementos de I na ordem $(1,1), (1,2), (1,3), \dots, (1,N), (2,2), (2,3), \dots, (2,N), \dots, (N,1), (N,2), (N,3), \dots, (N,N)$. Como L^{-1} também é infratriangular, apenas um elemento desconhecido aparece em cada etapa. $(L^T)^{-1}$ é

simplesmente $(L^{-1})^T$. O diagrama de fluxo desenvolvido para a inversão de L é mostrado no Apêndice.

Novamente pode-se sobrescrever L por L^{-1} e L^{-1} por C^{-1} (apenas os elementos diferentes), de maneira que não é necessária memória adicional.

III.2 Sistema de programas desenvolvido

O sistema de cálculos do método está dividido em quatro programas principais, que podem ser executados em sequência ou independentemente.

1. Programa ABSOR

É uma modificação do programa DATARED do sistema SDP⁽¹⁸⁾.

Usando como entrada os dados diretamente gerados pelo difratômetro, o programa ABSOR calcula as amplitudes de difração, $\sin\theta$, fator de Lorentz, etc... Simultaneamente aplica as transformações discutidas na secção II.3 para obter os ângulos correspondentes às direções $\tilde{p}$ e $\tilde{s}$.

Gera dois arquivos em disco:

DIFRAC.DAT, no qual toda a informação relevante (índices de Miller, intensidade, ângulos, etc...) é armazenada para cada reflexão.

INTFAC.DAT. Arquivo intermediário usado por todos os programas, onde é guardada informação de tipo geral, tal como número de equações, número de incógnitas, número de diferentes $\underline{h}$, etc... e onde na etapa final serão armazenados os coeficientes de (II.5).

2. Programa INTFAC

Gera a matriz das "observational equations", usando o arquivo DIFRAC.DAT e a ordem da série N , que é lida pela termi -

nal.

A expansão pode ser efetuada em série de senos, de cosenos, ou de ambos. O máximo valor de N compatível com a configuração atual do computador é 8 para série de senos ou série de cosenos e 5 para série de senos e cosenos. A e b são armazenados num único arquivo OBSERV.DAT.

3. Programa LSTSQ

Forma as equações normais a partir das observações, as inverte e calcula as incógnitas.

Devido à configuração do computador, a formação de $C = A^T A$ não pode ser realizada na memória. A formação do elemento C_{ij} de C é o produto escalar da coluna i pela coluna j da matriz A. Como num arquivo de "random access" a leitura se efetua por linhas e não por colunas, fica mais econômico, do ponto de vista de tempo de máquina, obter primeiramente A^T e usar esta para calcular C. Para otimizar esta operação o programa incorpora uma subrotina que aproveita a memória reservada (allocated) para C como "buffer" temporário para efetuar a transposição na memória por etapas. Com isso foi reduzido aproximadamente à metade o tempo de formação de C, apesar do mesmo continuar dominando o tempo total do processo.

No caso teste descrito no próximo capítulo, para um sistema de 183 equações com 80 incógnitas, a formação das equações normais demorou aproximadamente 7 minutos enquanto que o restante do processo demorou apenas 27 segundos.

4. Programa SERIE

Soma a série de Fourier (II.5) para obter a transmissão (fator de correção) para cada reflexão.

CAPÍTULO IV

APLICAÇÃO A UM CASO TESTE

A fim de testar seu comportamento, o método foi aplicado a um cristal de KPF_6 , pertencente ao sistema cúbico, obtido como um fragmento de morfologia irregular da ruptura de um monocrystal excessivamente grande para estudos difratométricos.

Suas dimensões aproximadas são de $0.2 \times 0.3 \times 0.5$ mm e seu coeficiente de absorção linear $\mu = 15.0 \text{ cm}^{-1}$ para a radiação κ_α de molibdênio utilizada.

Devido às suas características morfológicas, este cristal apresenta uma absorção altamente anisotrópica e relativamente elevada. A essas condições, ideais para sua utilização como cristal de teste, soma-se a grande estabilidade do composto, que permite trabalhar durante períodos praticamente ilimitados sem as complicações adicionais de danos causados por radiação (radiation damage).

Onze reflexões com vetores recíprocos em direções arbitrárias foram escolhidas com a única precaução de que suas intensidades não fossem demasiado fortes para sofrer o fenômeno da extinção, nem demasiado fracas para aumentar desnecessariamente o tempo de medição.

O difratômetro foi programado para medir as intensidades de todas as reflexões em etapas de 10° do ângulo azimutal. Como nem todas as posições correspondentes aos distintos valores de ψ são compatíveis com a geometria do difratômetro devido a problemas de colisão das suas partes móveis (com exceção das direções aproximadamente paralelas à do eixo da cabeça goniométrica), apenas 183 medidas independentes foram realizadas.

Essas reflexões foram processadas pelo programa ABSOR (veja III.2), cuja saída é apresentada na tabela I.

TABELA 1

ABSORPCION 26-AUG-78 17120133
 RPP6 4 DE ABRIL DE 1978
 C604 DIFFRACTOMETER,
 ATTENUATOR FACTOR = 20.00

RECORD = REC, NO, ON OBSERV, DAT FILE,
 M, N, L = INDICES,
 BK1, BK2 = LEFT AND RIGHT BACKGROUND,
 COUNT = RAW INTENSITY COUNT,
 INT = INTENSIDAD REDUCIDA
 FOBS = OBSERVED STRUCTURE FACTOR-AMPLITUDE (CORRECTED FOR LP),
 SIGF = STAND. DEV. OF FOBS (CORRECTED FOR LP),
 LP = LORENTZ-POLARIZATION FACTOR,
 SINL = SIN(THETA)/LAMBDA,

REC.	M	N	L	BK1	COUNT	BK2	INT	FOBS	SIGF	LP	SINL	PSI	THETA	PHI	OMEGA	KAPPA	T1	F1	T2	F2	
1	0	0	0	0	1	0	3	1.4	0.72	1.01	0.305	10.0	15.9	-69.0	-69.0	13.1	99.0	129.1	95.4	97.2	
2	0	0	0	30	4553	35	14749	95.7	0.76	1.01	0.305	20.0	15.9	-64.2	-65.1	26.2	100.4	118.5	97.9	79.1	
3	0	0	0	40	4134	53	13667	92.7	0.77	1.01	0.305	30.0	15.9	-59.5	-60.0	39.3	111.3	90.1	97.3	60.0	
4	0	0	0	50	4150	47	13217	90.5	0.78	1.01	0.305	40.0	15.9	-54.8	-54.8	53.0	112.7	80.1	97.2	42.1	
5	0	0	0	60	3534	41	12526	80.1	0.78	1.01	0.305	50.0	15.9	-49.3	-50.0	67.0	109.0	65.4	95.0	24.2	
6	0	0	0	70	3920	50	12217	87.0	0.80	1.01	0.305	60.0	15.9	-43.3	-44.0	81.5	102.4	23.2	74.0	7.0	
7	0	0	0	80	4839	51	19563	110.1	0.76	1.01	0.305	70.0	15.9	-38.0	-38.0	95.0	134.7	81.5	77.0	23.5	
8	0	0	0	90	4790	49	22008	110.0	0.76	1.01	0.305	80.0	15.9	-31.0	-31.0	107.0	120.7	67.0	78.0	45.0	
9	0	0	0	0	57	7244	57	25525	120.0	0.78	1.01	0.305	90.0	15.9	-25.0	-25.0	121.0	118.5	53.0	67.0	83.0
10	0	0	0	0	49	8229	49	26202	127.7	0.75	1.01	0.305	100.0	15.9	-19.0	-19.0	134.0	113.0	40.0	60.0	42.3
11	0	0	0	0	50	7728	55	25144	124.0	0.75	1.01	0.305	110.0	15.9	-13.0	-13.0	147.0	113.0	26.2	73.0	110.0
12	0	0	0	0	40	6652	47	21679	115.9	0.75	1.01	0.305	120.0	15.9	-7.0	-7.0	160.0	113.1	10.0	60.0	47.3
13	0	0	0	10	402	12	10405	105.9	1.04	1.01	0.306	130.0	15.9	-1.0	-1.0	173.0	114.0	100.0	134.7	50.7	
14	0	0	0	0	10	400	10	17309	105.6	1.09	1.01	0.306	140.0	15.9	-148.0	-148.0	173.0	134.0	114.0	146.7	52.4
15	0	0	0	0	10	401	9	14950	102.6	1.08	1.01	0.306	150.0	15.9	-150.0	-150.0	173.0	134.0	125.0	154.0	50.4
16	0	0	0	0	12	913	7	17602	104.5	1.00	1.01	0.306	160.0	15.9	-160.0	-160.0	172.0	134.2	135.1	50.7	160.0
17	0	0	0	0	10	401	8	19171	109.1	1.07	1.01	0.306	170.0	15.9	-170.0	-170.0	172.0	134.3	145.2	50.0	177.0
18	0	0	0	0	0	408	5	19352	109.4	1.04	1.01	0.306	180.0	15.9	-171.4	-171.4	172.0	134.4	155.4	50.4	7.2
19	0	0	0	0	0	1206	11	19674	110.5	1.05	1.01	0.306	190.0	15.9	-161.4	-161.4	172.0	134.5	165.5	50.3	17.3
20	0	0	0	0	0	1218	9	19795	112.0	1.06	1.01	0.306	200.0	15.9	-151.3	-151.3	172.0	134.6	175.7	49.8	27.5
21	0	0	0	0	0	1007	9	19734	112.0	1.04	1.01	0.306	210.0	15.9	-141.2	-141.2	172.0	134.6	5.0	50.3	37.7
22	0	0	0	0	3	1073	0	21143	114.5	1.02	1.01	0.306	220.0	15.9	-131.1	-131.1	172.0	134.9	16.0	50.0	47.0
23	0	0	0	0	0	1062	10	21042	114.3	1.06	1.01	0.306	230.0	15.9	-121.0	-121.0	172.0	135.0	26.2	49.8	40.0
24	0	0	0	0	11	1141	9	22229	115.1	1.05	1.01	0.306	240.0	15.9	-110.9	-110.9	172.0	135.1	36.4	49.6	68.2
25	0	0	0	0	12	1173	3	22943	119.4	1.03	1.01	0.306	250.0	15.9	-100.9	-100.9	173.0	135.2	46.4	49.4	78.3
26	0	0	0	0	14	1141	10	21907	116.0	1.00	1.01	0.306	260.0	15.9	-90.8	-90.8	173.0	135.3	56.0	49.3	84.4
27	0	0	0	0	7	1050	7	22720	113.4	1.04	1.01	0.306	270.0	15.9	-80.8	-80.8	173.0	135.4	66.7	49.2	90.5
28	0	0	0	0	7	969	7	18939	109.4	1.04	1.01	0.306	280.0	15.9	-70.7	-70.7	173.0	135.5	76.4	49.1	120.6
29	0	0	0	0	7	924	11	17804	105.3	1.07	1.01	0.306	290.0	15.9	-60.7	-60.7	173.0	135.5	86.0	49.1	110.6
30	0	0	0	0	0	81	7	17209	103.5	1.05	1.01	0.306	300.0	15.9	-50.7	-50.7	173.0	135.5	96.0	49.1	120.7
31	0	0	0	0	10	819	11	15631	90.5	1.00	1.01	0.306	310.0	15.9	-40.7	-40.7	173.0	135.5	106.0	49.1	130.6
32	0	0	0	0	0	833	9	16333	99.7	1.00	1.01	0.306	320.0	15.9	-30.7	-30.7	173.0	135.5	116.0	49.1	140.6
33	0	0	0	0	10	795	8	15260	97.3	1.09	1.01	0.306	330.0	15.9	-20.6	-20.6	173.0	135.4	126.7	49.2	150.5
34	0	0	0	0	14	405	12	13552	90.5	1.93	1.01	0.306	340.0	15.9	-10.6	-10.6	173.0	135.3	136.0	49.3	166.4
35	0	0	0	0	4	406	13	17341	123.7	1.07	1.01	0.306	350.0	15.9	-0.9	-0.9	173.0	135.2	146.5	49.4	176.3
36	0	0	0	0	9	937	7	18209	106.3	1.06	1.01	0.306	360.0	15.9	9.1	9.1	173.0	135.1	156.4	49.4	5.2
37	0	0	0	0	13	977	6	18849	100.3	1.07	1.01	0.306	370.0	15.9	19.0	19.0	173.0	135.0	166.2	49.6	18.0
38	0	0	0	0	0	1224	9	19915	111.2	1.04	1.01	0.306	380.0	15.9	28.9	28.9	173.0	134.9	176.0	50.3	27.0
39	0	0	0	0	12	1205	5	19533	110.1	1.00	1.01	0.306	390.0	15.9	38.0	38.0	173.0	134.8	5.0	49.7	37.7
40	0	0	0	0	0	1004	9	22049	113.3	1.06	1.01	0.306	400.0	15.9	-48.7	-48.7	173.0	134.6	157.7	50.1	47.5
41	0	0	0	0	11	1090	6	21694	115.2	1.05	1.01	0.306	410.0	15.9	-58.0	-58.0	173.0	134.5	25.5	50.3	57.1
42	0	0	0	0	11	1107	12	23154	119.9	1.05	1.01	0.306	420.0	15.9	-68.0	-68.0	173.0	134.4	35.0	50.4	67.2
43	0	0	0	0	5	1194	8	23777	120.9	1.02	1.01	0.306	430.0	15.9	-76.5	-76.5	173.0	134.3	45.2	50.6	77.0
44	0	0	0	0	1	1206	9	23778	121.5	1.02	1.01	0.306	440.0	15.9	-86.4	-86.4	172.0	134.2	55.1	50.7	86.9
45	0	0	0	0	0	1137	6	22320	117.0	1.03	1.01	0.306	450.0	15.9	-96.4	-96.4	172.0	134.1	65.0	50.6	96.8
46	0	0	0	0	0	1095	0	21444	115.4	1.03	1.01	0.306	460.0	15.9	-106.4	-106.4	172.0	134.0	74.9	50.4	106.7
47	0	0	0	0	5	937	13	18129	106.2	1.07	1.01	0.306	470.0	15.9	-116.3	-116.3	172.0	133.9	84.9	52.9	116.7
48	0	0	0	0	0	973	14	18640	107.5	1.09	1.01	0.306	480.0	15.9	-126.3	-126.3	172.0	133.8	94.9	52.9	126.7
49	0	0	0	0	0	924	6	18105	104.0	1.04	1.01	0.305	490.0	15.9	-136.3	-136.3	172.0	133.7	104.9	52.9	136.7
50	0	0	0	0	0	937	6	18209	104.0	1.04	1.01	0.305	500.0	15.9	-146.3	-146.3	172.0	133.6	114.9	52.9	146.7
51	0	0	0	0	5	902	10	19151	109.0	1.05	1.01	0.305	510.0	15.9	-156.3	-156.3	172.0	133.5	124.9	52.9	156.7
52	0	0	0	0	10	908	0	19231	109.2	1.05	1.01	0.305	520.0	15.9	-166.3	-166.3	172.0	133.4	134.9	52.9	166.7
53	0	0	0	0	5	1050	0	20599	113.0	1.03	1.01	0.305	530.0	15.9	-176.3	-176.3	172.0	133.3	144.9	52.9	176.7
54	0	0	0	0	0	1149	7	22591	110.4	1.03	1.01	0.305	540.0	15.9	-186.3	-186.3	172.0	133.2	154.9	52.9	186.7
55	0	0	0	0	0	1039	14	20016	111.4	1.00	1.01	0.305	550.0	15.9	-196.3	-196.3	172.0	133.1	164.9	52.9	196.7
56	0	0	0	0	7	1024	12	19435	110.9	1.07	1.01	0.305	560.0	15.9	-206.3	-206.3	172.0	133.0	174.9	52.9	206.7
57	0	0	0	0	12	1024	11	19594	110.2	1.09	1.01	0.305	570.0	15.9	-216.3	-216.3	172.0	132.9	184.9	52.9	216.7
58	0	0	0	0	0	927	7	17964	105.6	1.06	1.01	0.305	580.0	15.9	-226.3	-226.3	172.0	132.8	194.9	52.9	226.7
59	0	0	0	0	7	906	15	17100	103.2	1.08	1.01	0.305	590.0	15.9	-236.3	-236.3	172.0	132.7	204.9	52.9	236.7
60	2	0																			

TABELA 1 (cont.)

REC.	N	K	L	BRI	COUNT	BK2	INT	FOBS	SIGF	LP	STHL	PBI	THETA	PHI	OMEGA	KAPPA	Y1	F1	Y2	F2
90	0	2	0	23	224779	18	487198	291,0	0,97	5,40	0,120	190,0	5,2	-48,7	62,0	135,5	100,0	30,7	117,3	94,0
91	0	2	0	30	219744	18	437783	285,1	0,97	5,40	0,120	200,0	5,2	-32,7	62,0	135,5	114,0	39,0	121,3	99,0
92	0	2	0	24	221055	18	442775	286,9	0,97	5,40	0,120	210,0	5,2	-20,4	62,0	135,4	126,7	39,0	127,0	99,0
93	0	2	0	30	225477	15	481759	288,3	0,97	5,40	0,120	220,0	5,2	-10,8	62,0	135,4	136,0	60,0	137,1	98,1
94	0	2	0	26	231065	18	444000	293,4	0,97	5,40	0,120	230,0	5,2	-0,9	62,0	135,2	140,5	80,1	137,0	98,3
95	0	2	0	30	236055	18	444000	302,0	0,97	5,40	0,120	240,0	5,2	9,1	62,0	135,1	150,4	60,3	140,0	98,6
96	0	2	0	33	241002	18	437333	311,3	0,97	5,40	0,120	250,0	5,2	19,0	62,0	135,0	160,2	40,5	140,7	91,9
97	0	2	0	29	274492	17	521155	319,5	0,97	5,40	0,120	260,0	5,2	28,9	62,7	134,9	170,0	61,0	142,5	99,7
98	0	2	0	26	280512	16	531915	325,5	0,97	5,40	0,120	270,0	5,2	30,0	62,6	134,0	180,0	60,4	142,5	99,7
99	0	2	0	35	287657	15	537765	332,7	0,97	5,40	0,120	280,0	5,2	40,7	62,5	134,0	190,0	60,9	142,5	99,7
100	0	2	0	17	312291	12	625592	340,7	0,97	5,40	0,120	290,0	5,2	66,6	62,2	134,4	200,0	61,3	142,5	99,7
101	0	2	0	37	320411	15	723614	341,0	0,97	5,40	0,120	300,0	5,2	80,4	62,1	134,2	210,0	61,1	142,5	99,7
102	0	2	0	25	360111	6	739265	370,0	0,97	5,40	0,120	310,0	5,2	70,5	62,2	134,3	220,0	61,1	142,5	99,7
103	0	2	0	26	367097	24	687244	350,0	0,97	5,40	0,120	320,0	5,2	10,4	62,1	134,2	230,0	61,1	142,5	99,7
104	0	2	0	31	323631	18	607366	349,9	0,97	5,40	0,120	330,0	5,2	90,4	62,0	134,1	240,0	61,1	142,5	99,7
105	0	2	0	20	360955	9	740084	310,0	0,97	5,40	0,120	340,0	5,2	180,4	61,9	134,0	250,0	61,1	142,5	99,7
106	0	2	0	24	279051	11	559400	322,0	0,97	5,40	0,120	350,0	5,2	110,3	61,9	134,0	260,0	61,1	142,5	99,7
107	0	0	2	21	247051	11	642155	301,0	0,97	5,40	0,120	10,0	5,2	22,7	-70,2	13,1	05,6	60,2	60,0	60,0
108	0	0	2	33	251051	16	593610	305,2	0,97	5,40	0,120	20,0	5,2	25,7	-75,6	26,2	70,9	34,4	70,1	24,1
109	0	0	2	32	259051	12	519104	310,1	0,97	5,40	0,120	30,0	5,2	30,3	-71,3	30,5	80,9	10,9	80,2	0,0
110	0	0	2	26	269051	18	533251	314,2	0,97	5,40	0,120	40,0	5,2	35,0	-66,0	33,0	90,9	3,2	125,2	171,7
111	0	0	2	37	275051	17	537202	317,7	0,97	5,40	0,120	50,0	5,2	40,7	-61,0	37,0	100,9	103,9	137,5	152,1
112	0	0	2	27	274051	17	537332	319,3	0,97	5,40	0,120	60,0	5,2	47,7	-55,5	41,0	110,9	103,9	137,5	152,1
113	0	0	2	30	305051	13	613134	337,0	0,97	5,40	0,120	70,0	5,2	53,0	-53,0	43,0	120,9	103,9	137,5	152,1
114	0	0	2	30	309051	20	608308	334,3	0,97	5,40	0,120	80,0	5,2	58,0	-48,0	48,0	130,9	103,9	137,5	152,1
115	0	0	2	41	285051	28	572518	325,0	0,97	5,40	0,120	90,0	5,2	64,0	-44,0	53,0	140,9	103,9	137,5	152,1
116	0	0	2	40	281051	19	568084	319,1	0,97	5,40	0,120	100,0	5,2	69,0	-39,0	58,0	150,9	103,9	137,5	152,1
117	0	0	2	40	253551	13	577404	330,7	0,97	5,40	0,120	110,0	5,2	74,0	-34,0	63,0	160,9	103,9	137,5	152,1
118	0	0	2	28	235551	9	472608	295,0	0,97	5,40	0,120	120,0	5,2	79,0	-29,0	68,0	170,9	103,9	137,5	152,1
119	1	1	1	30	309051	13	707255	310,7	0,93	6,20	0,111	10,0	4,5	-04,1	7,1	06,0	121,7	39,0	120,0	29,7
120	1	1	1	26	374051	26	733955	304,2	0,93	6,20	0,111	20,0	4,5	-07,3	-3,2	53,3	119,7	27,0	114,7	10,3
121	1	1	1	26	369051	19	708777	312,3	0,93	6,20	0,111	30,0	4,5	-10,9	-10,0	60,3	111,9	12,0	103,7	5,7
122	1	1	1	27	394051	15	705155	312,0	0,92	6,20	0,111	40,0	4,5	-14,0	-14,0	70,2	104,7	10,0	100,0	178,0
123	1	1	1	20	414351	17	615333	314,1	0,93	6,20	0,111	50,0	4,5	-25,2	-14,0	79,2	92,0	100,0	100,1	100,1
124	1	1	1	31	43522	22	654515	316,8	0,94	6,20	0,111	60,0	4,5	-12,7	-12,0	90,0	100,5	151,3	116,0	107,0
125	1	1	1	30	4444	25	64030	323,1	0,93	6,20	0,111	70,0	4,5	-17,7	-13,0	100,9	151,3	135,7	142,6	144,1
126	1	1	1	26	5031	27	571721	330,0	0,92	6,20	0,111	80,0	4,5	-15,4	-10,2	117,6	160,4	4,4	12,0	103,0
127	1	1	1	19	5391	9	482041	332,9	0,90	6,20	0,111	90,0	4,5	-15,0	-9,0	125,3	167,0	10,0	150,0	3,0
128	1	1	1	20	6312	10	425407	341,0	0,91	6,20	0,111	100,0	4,5	-15,0	-8,0	130,0	170,0	20,5	160,0	1,0
129	1	1	1	33	7115	19	441037	350,1	0,92	6,20	0,111	110,0	4,5	-15,1	-7,0	139,2	174,0	35,0	160,0	25,0
130	1	1	1	34	7644	17	451719	355,7	0,91	6,20	0,111	120,0	4,5	-14,0	-6,0	149,0	178,0	43,9	160,0	33,5
131	1	1	1	23	805051	11	431100	344,7	0,91	6,20	0,111	130,0	4,5	-14,5	-5,0	160,3	187,5	90,1	131,2	39,4
132	1	1	1	20	8206	17	428104	349,0	0,92	6,20	0,111	140,0	4,5	-13,1	-4,0	171,0	192,0	93,0	120,7	42,0
133	1	1	1	24	8527	15	409208	354,4	0,92	6,20	0,111	150,0	4,5	-11,7	-3,0	182,0	200,0	100,0	120,7	42,0
134	2	2	2	0	2143	9	424246	310,3	1,32	3,03	0,222	10,0	9,1	-04,1	11,7	04,0	123,7	33,3	117,2	15,0
135	2	2	2	13	2042	13	40932	314,9	1,34	3,03	0,222	20,0	9,1	-07,3	1,4	53,3	119,3	22,3	109,3	5,0
136	2	2	2	13	2001	11	409077	316,1	1,33	3,03	0,222	30,0	9,1	-09,9	-0,4	60,3	111,0	0,3	00,0	170,0
137	2	2	2	12	2104	7	42804	318,0	1,33	3,03	0,222	40,0	9,1	-10,1	-0,0	60,0	70,0	174,1	93,1	102,0
138	2	2	2	12	2104	11	42225	318,0	1,33	3,03	0,222	50,0	9,1	-09,2	-0,0	70,0	92,0	100,3	107,0	150,3
139	2	2	2	10	2779	13	54057	334,2	1,33	3,03	0,222	60,0	9,1	-15,1	100,0	103,3	140,0	3,9	00,0	150,3
140	2	2	2	10	3230	7	46293	345,6	1,31	3,03	0,222	70,0	9,1	-15,0	90,0	106,0	21,0	27,7	170,0	170,0
141	2	2	2	7	3636	10	72608	354,6	1,31	3,03	0,222	80,0	9,1	-15,1	80,1	79,2	130,2	31,3	144,0	0,1
142	2	2	2	9	3933	7	70075	360,0	1,30	3,03	0,222	90,0	9,1	-14,0	70,0	60,0	130,0	30,3	130,0	16,7
143	2	2	2	10	3000	6	67753	369,0	1,31	3,03	0,222	100,0	9,1	-14,5	60,0	50,3	127,5	45,0	135,0	23,0
144	2	2	2	9	2607	8	53369	332,6	1,31	3,03	0,222	110,0	9,1	-13,1	50,0	53,3	126,3	40,0	130,0	20,7
145	2	2	2	8	2372	6	47073	324,6	1,31	3,03	0,222	120,0	9,1	-11,7	40,0	40,0	125,0	40,3	125,0	20,7
146	4	4	0	10	1100	11	21004	311,1	1,00	1,73	0,303	10,0	15,0	-127,6	26,1	61,0	133,0	60,4	134,5	24,3
147	4	4	0	8	1007	14	19372	305,7	1,02	1,73	0,303	20,0	15,0	-113,0	18,4	64,0	130,0	50,0	130,0	9,3
148	4	4	0	7	900	8	17082	301,0	1,79	1,73	0,303	30,0	15,0	-00,9	12,9	70,0	130,0	20,3	130,0	173,7
149	4	4	0	6	800	5	17301	300,1	1,77	1,73	0,303	40,0	15,0	-00,3	9,7	77,0	125,0	3,9	00,0	159,1
150	4	4	0	10	907	7	17351	300,1	1,80	1,73	0,303	50,0	15,0	-72,2	6,7	80,1	100,0	0,0	00,0	150,3
151	4	4	0	6	800	4	17725	301,1	1,70	1,73	0,303	60,0	15,0	-172,0	130,0	155,9	27,2	171,3	172,1	90,0
152	4	4	0	10	1133	6	20140	313,0	1,70	1,73	0,303	70,0	15,0	-163,1	90,0	107,1	113,3	33,0	101,7	21,0
153	4	4	0	11	1259	9	20522	310,9	1,79	1,73	0,303	80,0	15,0	-163,3	91,2	95,9	100,4	45,7	130,5	30,0
154	4	4	0	5	1270	10	25100	320,3	1,70	1,73	0,303	90,0	15,0	-160,3	83,2	86,1	100,0	50,3	132,3	37,2
155	4	4	0	5</																

Para formar as "observational equations" a partir dos dados difratométricos, é necessário primeiro definir a ordem máxima de termos N a serem incluídos na série. Isso depende preponderantemente da "redundância" do sistema, definida como o quociente entre o número de equações e o número de incógnitas.

Quando se mantém alta a redundância, todos os coeficientes da série resultam menores do que a unidade e a descrição de uma curva azimutal não incluída no sistema (II.5) é geralmente satisfatória dentro da precisão intrinsecamente limitada pelo termo de frequência mais alta do desenvolvimento.

Quando a redundância é menor do que um certo valor (aproximadamente 2 no caso teste), verifica-se que vários dos coeficientes da série podem tomar valores às vezes bem maiores do que a unidade. Neste caso as curvas azimutais incluídas no sistema de equação podem ainda ser satisfatoriamente aproximadas pela série, porém isso não ocorre em geral com outras curvas azimutais não incluídas no sistema (II.5).

Isso significa que neste caso o sistema de mínimos quadrados continua ajustando a série aos dados experimentais, mas esta perde o sentido físico de função de transmissão.

Se a (II.5) é desenvolvida apenas em série de senos (todos os $C_{nm}=0$) ou apenas em série de cossenos (todos os $S_{nm}=0$), o número de incógnitas do sistema é reduzido à metade.

Efetuada ambos os desenvolvimentos até $N=8$, verificou-se que a série de senos e a série de cossenos resultantes são praticamente idênticas o que indica que as condições de paridade impostas à função não afetam sensivelmente seu comportamento. Este resultado é previsível porque os extremos do intervalo dos ângulos θ e ϕ , onde os efeitos de paridade poderiam ser mais importantes, não são praticamente atingidos (veja tabela I).

No caso teste estudado a ordem $N=8$ é a máxima na qual a série de senos ou de cossenos pode ser seguramente expandida e corresponde a uma redundância de aproximadamente 2,3. Para $N=9$ a

redundância diminui para 1,8 e alguns coeficientes da expansão (II.5) começam a resultar maiores do que a unidade.

Na figura 4 são apresentadas comparativamente as curvas experimentais e calculadas de todas as reflexões da tabela I, com $N=8$ e a série desenvolvida unicamente em termos de senos.

Os valores dos coeficientes S_{nm} são apresentados na tabela II.

Um dos dados experimentais da reflexão 600, erroneamente medido como zero por uma falha circunstancial do fornecimento de energia elétrica, foi propositalmente incluído para observar o "smoothing" da função calculada.

Para observar a reprodução analítica de curvas azimutais arbitrárias, toda a informação correspondente a uma mesma reflexão hkl da tabela I foi tirada do sistema (II.5) e os coeficientes S_{nm} foram calculados. Com estes coeficientes calculou-se então a correspondente curva azimutal. Os resultados, obtidos para quatro reflexões diferentes, apresentam-se na figura 5.

FIG. 4

FIG 4 (CONT.)

FIG. 4 (CONT.)

FIG. 5

CAPÍTULO V
DISCUSSÃO E SUGESTÃO PARA UM MELHORAMENTO
EVENTUAL NA PRECISÃO DO MÉTODO

A aproximação fundamental em que o método está baseado consiste em decompor a função de transmissão na soma de dois termos, dependentes da direção do feixe incidente e do feixe difratado respectivamente. Na verdade, pode-se mostrar que a fatoração desses termos é uma aproximação mais precisa do que a sua soma.

O argumento é o seguinte:

$T(\underline{p}, \underline{s})$ pode ser calculado mediante

$$T(\underline{p}, \underline{s}) = \frac{1}{V} \sum_i \exp[-\mu(a_p(v_i) + a_s(v_i))] \Delta V_i \quad (V.1)$$

onde $a_p(V_i)$ é a distância percorrida pelo feixe primário da superfície do cristal até o elemento de volume v_i ; $a_s(v_i)$ é a distância percorrida pelo feixe difratado, do elemento de volume v_i à superfície do cristal e μ é o coeficiente de absorção linear do cristal. Definimos as transmissões parciais

$$T'(\underline{p}) = \frac{1}{V} \sum_i \exp[-\mu a_p(v_i)] \Delta V_i$$

$$T'(\underline{s}) = \frac{1}{V} \sum_i \exp[-\mu a_s(v_i)] \Delta V_i$$

Em forma mais compacta, chamando

$$\exp[-\mu a_p(v_i)] = b_i^p$$

$$\exp[-\mu a_s(v_i)] = b_i^s$$

teremos

$$\begin{aligned} T'(p)T'(s) &= \frac{1}{V^2} \sum_i b_i b_i^s \Delta v_i^2 + \\ &+ \frac{1}{V^2} \sum_{i \neq j} b_i b_j^s \Delta v_i \Delta v_j \end{aligned} \quad (V.2)$$

Multiplicando-se ambos os membros de (V.2) por

$$1 = \frac{1}{V} \sum_i \Delta v_i$$

obtemos

$$T(p,s) = \frac{1}{V^2} \sum_i b_i^p b_i^s \Delta v_i^2 + \frac{1}{V^2} \sum_{i \neq j} b_i^p b_i^s \Delta v_i \Delta v_j \quad (V.3)$$

A diferença entre (V.2) e (V.3) é a substituição de b_i^s na primeira por b_j^s na segunda.

(V.2) e (V.3) serão iguais se

$$\sum_{j \neq i} b_j^s \Delta v_i = b_i^s \sum_{j \neq i} \Delta v_j$$

Para os valores extremos de b_i^s pode-se esperar uma equivalência aproximada entre (V.2) e (V.3), devido à soma sobre o índice i . Isto é, quanto menor o cristal e menor o coeficiente de absorção, melhor a exatidão da aproximação.

Cálculos de teste realizados por Kopfmann e Huber mos

traram que a aproximação (I.4) é efetivamente boa até valores de μ de aproximadamente 40cm^{-1} .

No método de North, Phyllips e Mathews a aproximação (I.2) é menos restritiva que a (II.4) porque a média da transmissão em duas direções é tomada em casos isolados e não imposta como uma característica geral da função.

Apesar disso, a concordância entre dados experimentais e calculados, mostrada nas figuras 4 e 5, sugere que (II.4) não é, de modo algum, uma má aproximação.

A razão desse fato pode ser depreendida da análise seguinte:

Partindo de

$$T(\underline{p}, \underline{s}) = T'(\underline{p}) \cdot T'(\underline{s})$$

e propondo para T o desenvolvimento

$$T(\underline{p}) = \sum_n \sum_m C_{nm} \cos(n\theta_p + m\phi_p) \quad (V.4)$$

obtem-se

$$\begin{aligned} T(\underline{p}, \underline{s}) = C_{00} & \sum_{n=0}^N \sum_{m=0}^N C_{nm} [\cos(n\theta_p + m\phi_p) + \\ & + \cos(n\theta_s + m\phi_s)] + \sum_{n=0}^N \sum_{m=0}^N \sum_{n'=0}^N \sum_{m'=0}^N C_{nm} C_{n'm'} [\cos \\ & (n\theta_p + m\phi_p) * \cos(n'\theta_s + m'\phi_s)] \end{aligned} \quad (V.5)$$

onde a primeira soma dupla é obtida multiplicando-se o termo independente de T(p) por T(s) e reciprocamente.

Quando os coeficientes de (V.4) são todos menores do que a unidade (veja Capítulo IV), a segunda soma dupla de (V.5) dominará evidentemente a soma total, tanto mais quanto menores forem os coeficientes. Mas essa soma dupla é precisamente a que se obtém como expressão de T quando se efetua a aproximação (II.2). Isso significa que a escolha da forma funcional (V.4) para a função de transmissão conduz ao que poderíamos chamar de uma aproximação "híbrida" entre as alternativas de soma e fatoração, com a característica de ficar mais perto da aproximação produto quanto menores forem os coeficientes de (V.4).

Da discussão precedente é evidente que a precisão do método poderia ser melhorada se se encontrasse uma forma sistemática de resolver o sistema de equações não lineares (V.5) obtido da aproximação de Kopfmann e Huber (I.4).

Nesse sentido tentou-se a seguinte alternativa: A função (V.5) foi desenvolvida em série de Taylor até a primeira ordem e o sistema linear assim obtido foi resolvido para as incógnitas ΔC_{nm} . A expansão foi efetuada ao redor dos valores de C_{nm} obtidos pela aproximação soma. O sistema converge em poucos ciclos mas, infelizmente, nas tentativas preliminares a convergência foi sempre para o mínimo não físico (não global⁽¹⁶⁾).

O problema é obviamente, encontrar um conjunto de valores C_{nm} suficientemente próximos do extremo global como para assegurar a convergência correta do sistema.

Existem métodos conhecidos para essa finalidade⁽¹⁶⁾. Eventualmente pode ser encontrado um conjunto inicial dos C_{nm} por simples tentativa e erro partindo-se de uma expansão empoucos termos de (V.5) e incrementando a série termo a termo. Em cada etapa todos os coeficientes deveriam ser refinados com a precaução de que as correções ΔC_{nm} aplicadas não produzam a mudança até outro mínimo vizinho. A eficácia deste procedimento ainda não foi verificada e pode ser objeto de posterior investigação.

As figuras 4 e 5 mostram que a descrição analítica da transmissão do cristal é globalmente satisfatória. Melhorar ainda mais a precisão do método pode requerer um aumento desproporcional no esforço de programação e no tempo de computação.

Ainda que o uso de um método mais preciso e sofisticado possa, em alguma análise particular, ser de importância fundamental, convém antes de começar a tarefa ter presentes os seguintes comentários extraídos do clássico livro de Buerger (Crystal Structure Analysis⁽¹⁹⁾).

"The correction for absorption is an exasperating one...

It is such a large one that is better to apply an approximate correction than none at all. For example if a needle-shape crystal is used it is better to correct reflections for all levels by treating the absorption as if it were from a cylindrical specimen whose diameter is the middle cross section of the needle".

O método proposto é, sem dúvida, muito mais preciso que a correção sugerida por Buerger, e é natural esperar-se que sua aplicação seja útil numa grande variedade de problemas que se apresentam em cristalografia molecular.

APÊNDICE

Algoritmo para Inverter uma matriz Infra-triangular

Seja A a matriz dada. A matriz inversa B é tal que $AB = I$, ou explicitamente

$$\begin{bmatrix} a_{11} & 0 & 0 & 0 & . \\ a_{21} & a_{22} & 0 & 0 & . \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} & 0 & . \\ a_{41} & a_{42} & a_{43} & a_{44} & . \\ . & . & . & . & . \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} b_{11} & 0 & 0 & 0 & . \\ b_{21} & b_{22} & 0 & 0 & . \\ b_{31} & b_{32} & b_{33} & 0 & . \\ b_{41} & b_{42} & b_{43} & b_{44} & . \\ . & . & . & . & . \end{bmatrix} =$$

$$= \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & . \\ 0 & 1 & 0 & 0 & . \\ 0 & 0 & 1 & 0 & . \\ 0 & 0 & 0 & 1 & . \\ . & . & . & . & . \end{bmatrix}$$

Segue-se que

$$b_{ii} = \frac{1}{a_{ii}} \quad (A.1)$$

$$b_{21} = - \frac{a_{21} b_{11}}{a_{22}}$$

$$b_{31} = - \frac{a_{31} b_{11} + a_{32} b_{21}}{a_{33}} ; \quad b_{32} = - \frac{a_{32} b_{22}}{a_{33}}$$

$$b_{41} = - \frac{a_{41} b_{11} + a_{42} b_{21} + a_{43} b_{31}}{a_{44}} ; \quad b_{42} = -$$

$$- \frac{a_{42} b_{22} + a_{43} b_{32}}{a_{44}}$$

Por indução obtém-se

$$b_{ij} = - \frac{1}{a_{ii}} \sum_{k=j}^{i-1} a_{ik} b_{jk} , \quad i=j \quad (A.2)$$

O algoritmo para calcular (A.1) e (A.2) é :

- 1 Faça $i=1$
- 2 Faça $b_{11} = 1/a_{11}$
- 3 Vá para 11
- 4 Faça $j=1$
- 5 Faça $k=j, m=0$
- 6 $m=n+a_{ik}, b_{kj}$
- 7 Incremente k , vá para 6, até $k=i$


```
8  Faça  $b_{ij} = -m/a_{ii}$ 
9  Incremente j, vā para 5 até  $j=1$ 
10 Faça  $b_{ii} = 1/a_{ii}$ 
11 Incremente i, vā para 4 até  $i=n+1$ 
12 Fim
```

n é a ordem da matriz. Os elementos a_{ij} e b_{ij} são distinguidos neste algoritmo para estabelecer as fórmulas (A.1) e (A.2). Pode-se ver entretanto que nenhum a_{ij} é requerido depois de que o correspondente b_{ij} é armazenado. a_{ij} e b_{ij} podem portanto ser colocados na mesma posição de memória.

BIBLIOGRAFIA

- (1) International Tables for X-Ray Crystallography, vol.II.
Bimmingham: Kynoch Press (1959).
- (2) The Binding of Cupric Ions to Crystalline Sperm Whale
Myoglobin. E.E.Castellano and Y.P.Mascarenhas. Re-
sumos da 7a.Reunião da Sociedade Brasileira de Crista-
lografia . DFCM de São Carlos (novembro de 1977).
- (3) Meulenaer,J. de and Tompa,H. Acta Cryst.19,1044 (1965).
- (4) Busing,W.R. and Levi,H.A. Acta Cryst.10,180 (1957).
- (5) North,A.C.T., Phyllips,D.C. and Mathews,F.S. Acta Cryst.
A24, 351 (1968).
- (6) Furnas,T.C. Single Crystal Orienter Instruction Manual.
Milwaukee: General Electric Company (1957).
- (7) Busing,W.R. and Levi,H.A. Acta Cryst.22, 457 (1967).
- (8) Kopfmann,G. and Huber,R. Acta Cryst.A24, 348 (1968).
- (9) Huber,R. and Kopfmann,G. Acta Cryst.A25, 143 (1969).
- (10) Katayama,C., Sakabe,N. and Sakabe,K. Acta Cryst.A28, 293,
(1972).
- (11) Azaroff,L.V. and Buerger,M.J. The Powder Method in X-Ray
Crystallography. McGraw-Hill Book Company Inc. (1958).
- (12) Roof,R.B. A Theoretical Extension of the Reduced Cell
Concept in Crystallography. Report of the Los Alamos
Scientific Laboratory, USA. Atomic Energy Commission (1969).

- (13) CAD-4 Operation Manual. Enraf Nonius, Delft, Holland ,
(August 1977).
- (14) Computing Methods in Crystallography. Edited by J.S.Rollett.
Oxford: Pergamon Press (1965).
- (15) Bishop,R.E.D., Gladwell,G.M.L. and Michelson,S. The Matrix
Analysis of Vibration. Cambridge University Press, London
and New York, p.265 (1965).
- (16) Kowalik,J. and Osborne,M.R. Methods for Unconstrained
Optimization Problems. American Elsevier Publishing
Company Inc. New York (1968).
- (17) Wilkinson,J.H. Error Analysis of Direct Methods of Matrix
Inversion. J.Assoc.Comput.Mech.8, 281 (1961).
- (18) Enraf Nonius Structure Determination Package. Delft ,
Holland (1975).
- (19) Buerger,M.J. Crystal-Structure Analysis. John Wiley &
Sons.Inc., New York, London, Sydney (1960).