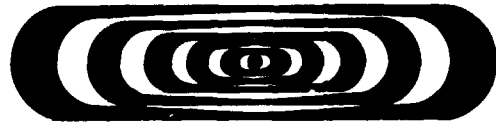


B23022.824

ISSN 0101-3084



CNEN/SP

ipen Instituto de Pesquisas
Energéticas e Nucleares

**REFINAMENTO DAS FASES FERRI E PARAMAGNÉTICA
DA MAGNETITA MEDIDAS COM DIFRAÇÃO
MÚLTIPLA DE NÉUTRONS**

Vera Lucia MAZZOCCHI e Carlos Benedicto Ramos PARENTE

IPEN - PUB. - 274.

PUBLICAÇÃO IPEN 274

OUTUBRO/1999

SÃO PAULO

PUBLICAÇÃO IPEN 274

OUTUBRO/1989

**REFINAMENTO DAS FASES FERRI E PARAMAGNÉTICA DA MAGNETITA
MEDIDAS COM DIFRAÇÃO MÚLTIPLA DE NÉUTRONS**

Vera Lucia MAZZOCCHI e Carlos Benedicto Ramos PARENTE

DEPARTAMENTO DE FÍSICA E QUÍMICA NUCLEARES

**CNEN/SP
INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
SÃO PAULO – BRASIL**

Série PUBLICAÇÃO IPEN

INIS Categories and Descriptors

A13.10

MAGNETIC MATERIALS
MAGNETITE
MULTIPLE SCATTERING
NEUTRON DIFFRACTION

IPEN - Doc - 3327

Aprovado para publicação em 09/05/89

Nota: A redação, ortografia, conceitos e revisão final são de responsabilidade do(s) autor(es).

REFINAMENTO DAS FASES FERRI E PARAMAGNÉTICA DA MAGNETITA
MEDIDAS COM DIFRAÇÃO MÚLTIPLA DE NÊUTRONS*

Vera Lucia MAZZOCCHI e Carlos Benedicto Ramos PARENTE

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR-SP
INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Caixa Postal 11049 - Pinheiros
05499 - São Paulo - BRASIL

RESUMO

Parâmetros estruturais, das fases ferri e paramagnética da magnetita, foram refinados a partir de dados de difração múltipla de nêutrons. Diagramas experimentais foram obtidos com a reflexão primária 111 de um monocristal natural desse composto, na temperatura ambiente para a fase ferrimagnética, e em 703 °C para a fase paramagnética. Diagramas teóricos correspondentes foram calculados através do programa MULTI, que usa o método iterativo. Neste método, as intensidades são calculadas como expansões em série de Taylor, somadas até uma ordem suficiente para uma boa aproximação. Um processo passo a passo foi usado nos refinamentos, analogamente ao método de mudança de parâmetros. Os valores finais encontrados para as fases ferri e paramagnética foram $R = 3,96\%$ e $R = 3,46\%$, respectivamente.

(*) Trabalho apresentado no "XII Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada" - Caxambu - MG, de 09 a 13 de maio de 1989.

REFINEMENT OF THE FERRI AND PARAMAGNETIC PHASES OF MAGNETITE
MEASURED BY NEUTRON MULTIPLE DIFFRACTION*

Vera Lucia MAZZOCCHI and Carlos Benedicto Ramos PARENTE

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR-SP
INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Caixa Postal 11049 - Pinheiros
05499 - São Paulo - BRASIL

ABSTRACT

Structural parameters of the ferri and paramagnetic phases of magnetite have been refined from neutron multiple diffraction data. Experimental patterns were obtained by measuring the 111 primary reflection of a natural single crystal of this compound, at room temperature for the ferrimagnetic phase and 703 °C for the paramagnetic phase. Theoretical multiple diffraction patterns for both phases have been calculated by the program MULTI which uses the iterative method. In this method intensities are calculated as Taylor series expansions summed up to a order sufficient for a good approximation. A step by step process has been used in the refinements similarly to the parameter-shift method. Final values for the discrepancy factor found for the ferri and paramagnetic phases were $R = 3.96\%$ and $R = 3.46\%$, respectively.

(*) Paper presented at the "XII Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada", held in Caxambu, MG, May 09 - 13, 1989.

INTRODUÇÃO

Recentemente, foram estudadas as fases ferri e paramagnética da magnetita, com difração múltipla de nêutrons⁽⁶⁾, visando estender ao estudo de estruturas magnéticas a técnica já aplicada ao estudo de estruturas cristalinas⁽⁵⁾. Neste trabalho, é feito um refinamento dos parâmetros estruturais da magnetita, tanto para a fase ferri quanto para a fase paramagnética. O refinamento da fase para, realizado no trabalho anterior, serviu como um primeiro ciclo de refinamento para este trabalho.

No trabalho, acima citado, referente ao estudo das fases ferri e paramagnética da magnetita com difração múltipla de nêutrons, dos cerca de 80° medidos foram aproveitados, para a comparação, apenas 30° , isto é, metade de um diagrama completo de difração múltipla, quando, como é o caso, a reflexão primária utilizada corresponde a um eixo de ordem 3. Convém observar que a outra metade do diagrama é uma imagem especular da primeira, devido à própria simetria do eixo 3. Sendo assim, neste trabalho, decidimos por somar as intensidades correspondentes de uma metade com a outra, visando uma melhoria na intensidade dos pontos. O diagrama assim obtido revelou-se de melhor qualidade que o anterior, quando analisado qualitativamente. Quanto aos diagramas teóricos de ambas as fases, usados na comparação, estes foram obtidos com o auxílio de um programa de computador, MULTI, de cálculo de diagramas de difração múltipla em casos de muitos feixes⁽⁵⁾. No programa, o cálculo de intensidades utiliza a aproximação em série de Taylor, proposta por Moon e Shull⁽⁷⁾, estendida a sua validade para os casos de alta extinção secundária e alta absorção, pelo método iterativo de cálculo⁽⁹⁾. Este programa permite o cálculo de intensidades, ponto a ponto, em função do ângulo azimutal ϕ . Isto é feito considerando não só as reflexões secundárias que têm máximos ocorrendo em uma determinada posição azimutal, mas também aquelas que têm máximos ocorrendo próximos a esse ponto⁽¹⁰⁾. Essa forma de tratamento leva a que, praticamente, todos os casos devam ser considerados casos de muitos feixes, mesmo aqueles em que o diagrama não apresenta alta densidade de reflexões secundárias. O método de refinamento utilizado, para ambas as fases, foi o método de mudança de parâmetros, proposto por Bhuiya e Stanley⁽³⁾. De acordo com o método, cada parâmetro foi refinado isoladamente, e as intensidades teóricas e

experimentais comparadas ponto a ponto. O grau de discordância entre os diagramas foi verificado por meio de um programa de computador que calcula o fator de discordância R, expresso pela bem conhecida fórmula:

$$R = \frac{\sum_k \left| Y_k(\text{obs}) - C \cdot Y_k(\text{calc}) \right|}{\sum_k Y_k(\text{obs})},$$

em função de C, fator de escala entre os diagramas teórico e experimental. Na fórmula, os $Y_k(\text{obs})$ e $Y_k(\text{calc})$ são, respectivamente, os valores, ponto a ponto, da intensidade observada e da calculada. Através da relação acima o programa fornece para C variando em um intervalo previamente escolhido, R como função de C. Se o intervalo foi convenientemente escolhido a função R passará por um mínimo, R_{\min} , cujo valor é assumido como sendo o fator de discordância entre os diagramas teórico e experimental, em relação ao particular valor do parâmetro considerado. O correspondente valor de C é admitido como fator de escala entre as respectivas intensidades. Desta forma, inicialmente foram calculados diversos diagramas teóricos com o parâmetro da rede (a) variando, mantendo o parâmetro térmico (BT) e o de posição do átomo de oxigênio (x) fixos, o que permitiu o cálculo de diversos valores R_{\min} , um para cada um dos valores de a. O melhor valor de a foi considerado como aquele correspondente ao menor valor entre os R_{\min} . Em seguida, a foi conservado com o seu melhor valor, x com o antigo valor e BT foi refinado. Da mesma forma, o melhor valor de BT foi considerado como aquele correspondente ao menor valor entre os R_{\min} . Finalmente, conservando a e BT com seus melhores valores, x foi refinado, usando do mesmo procedimento. Os resultados finais foram obtidos após 2 ciclos de refinamento para cada uma das fases da magnetita. Além disso, foram feitos dois tipos de refinamento para cada fase: o primeiro, considerando os parâmetros térmicos isotrópicos iguais, para todas as posições atômicas na cela unitária; o segundo, considerando parâmetros térmicos isotrópicos diferentes, para cada uma das posições especiais (8a), (12d) e (32e), ocupadas pelos íons constituintes da magnetita⁽⁶⁾.

O coeficiente linear de absorção (μ), necessário ao cálculo dos diagramas teóricos, foi calculado segundo a relação⁽²⁾:

$$\mu = \rho_{\text{Fe}_3\text{O}_4} \left\{ \omega_{\text{Fe}} \left(\frac{\mu}{\rho} \right)_{\text{Fe}} + \omega_{\text{O}} \left(\frac{\mu}{\rho} \right)_{\text{O}} \right\}$$

onde $\rho_{\text{Fe}_3\text{O}_4}$ é a densidade da magnetita no estado sólido, ω_{Fe} e ω_{O} são, respectivamente, as proporções em peso do ferro e do oxigênio contidos em uma cela unitária, $(\mu/\rho)_{\text{Fe}}$ e $(\mu/\rho)_{\text{O}}$ são os respectivos coeficientes de absorção de massa para nêutrons. Neste trabalho, $\rho_{\text{Fe}_3\text{O}_4}$ foi calculada resultando em $5,1974 \text{ g/cm}^3$, $\omega_{\text{Fe}} = 0,72$ e $\omega_{\text{O}} = 0,28$. Os valores de $(\mu/\rho)_{\text{Fe}}$ e $(\mu/\rho)_{\text{O}}$ foram encontrados tabelados⁽²⁾ e iguais a $0,015 \text{ cm}^2/\text{g}$ e $0,00001 \text{ cm}^2/\text{g}$, respectivamente. Com isso, o valor calculado para o coeficiente linear de absorção da magnetita é de $0,056 \text{ cm}^{-1}$.

REFINAMENTO DA FASE FERRIMAGNÉTICA

A figura 1 mostra uma comparação entre diagramas teóricos (linhas contínuas) e experimentais, correspondentes à fase ferrimagnética da magnetita. O diagrama teórico em A., foi obtido considerando os parâmetros estruturais dados na literatura, a saber: $a = 8,39425 \text{ \AA}$ ⁽⁸⁾, $BT = 0,98 \text{ \AA}^{-2}$ ⁽⁴⁾ e $x = 0,3790$ ⁽¹³⁾. Para este caso, foi encontrado $R = 4,15\%$ com $C = 1,6 \cdot 10^5$. No que se refere aos diagramas teóricos em B. e C., estes foram obtidos após o refinamento considerando, em B., o mesmo parâmetro térmico isotrópico para todas as posições atômicas na cela unitária e, em C., diferentes parâmetros térmicos isotrópicos para cada uma das posições na cela unitária. Os resultados obtidos após os refinamentos acima citados são apresentados nas tabelas 1 e 2, respectivamente.

REFINAMENTO DA FASE PARAMAGNÉTICA

A figura 2 mostra a evolução do 2º ciclo de refinamento, dos parâmetros estruturais da fase paramagnética da magnetita, considerando um mesmo parâmetro térmico isotrópico para todas as posições atômicas na cela unitária. O diagrama teórico (linha contínua) em A. foi obtido após o refinamento do parâmetro a , conservando os parâmetros BT e x fixos e iguais a $2,75 \text{ \AA}^{-2}$ e $0,3830$ respectivamente, valores resultantes do 1º ciclo de refinamento efetuado no trabalho anteriormente citado⁽⁶⁾. O valor do parâmetro a , após seu refinamento, resultou igual a

8,486 Å. Os valores de R e C correspondentes foram, respectivamente, 4,36% e $1,7 \cdot 10^5$. O diagrama teórico em B. foi obtido após o refinamento de BT. Com isto, os valores dos parâmetros passaram então a ser $a = 8,486$ Å, $BT = 1,425$ Å² e $x = 0,3830$. R e C passaram a ser 3,74% e $1,78 \cdot 10^5$, respectivamente. Finalmente, o diagrama em C. foi obtido após o refinamento do parâmetro x e os valores finais deste processo de refinamento podem ser encontrados na tabela 1.

A figura 3 é equivalente à figura 2, para o caso em que os parâmetros térmicos isotrópicos foram considerados diferentes para cada uma das posições especiais da cela unitária. Entretanto, a ordem seguida para o refinamento foi diferente daquela seguida na figura 2. Esta ordenação e uma descrição sucinta de cada etapa do refinamento são mostradas a seguir:

- A. - refinamento do parâmetro a, com resultados: $a = 8,4905$ Å, $x = 0,3815$, $BTA = BTD = BTE = 1,425$ Å², $R = 3,53\%$ e $C = 2,0475 \cdot 10^5$;
- B. - refinamento do parâmetro x. Neste caso não houve alteração do valor de x, e os resultados foram idênticos aos de A.;
- C. - refinamento dos parâmetros térmicos. Neste caso a curva teórica mostrada na figura foi obtida após o refinamento dos 3 parâmetros térmicos BTA, BTD e BTE, correspondentes às posições (8a), (16d) e (32e). Os valores finais desta última etapa, que são os resultados do refinamento como um todo, podem ser encontrados na tabela 2.

A figura 4 mostra a curva de variação do parâmetro a da magnetita com a temperatura. Essa curva foi obtida através do conhecimento do coeficiente de expansão térmica (α_T) da magnetita, determinado por Sharma⁽¹¹⁾, para temperaturas abaixo e acima da temperatura de Curie. De acordo com este autor,

$$\alpha_T = 8,417 \cdot 10^{-6} + 4,051 \cdot 10^{-9} T + 4,146 \cdot 10^{-11} T^2, \text{ para } T < T_c$$

$$\alpha_T = 7,674 \cdot 10^{-6} + 1,235 \cdot 10^{-9} T + 4,029 \cdot 10^{-11} T^2, \text{ para } T > T_c.$$

Por outro lado, como é bem conhecido, este coeficiente é dado por:

$$\alpha_T = \frac{l}{l_0} \cdot \frac{dl}{dT}$$

onde l_0 é o valor de uma dimensão linear na temperatura T_0 . No caso deste trabalho, a dimensão linear a ser considerada é o parâmetro da rede. Portanto, após a integração da equação acima, chega-se facilmente a:

$$a = a_0 (1 + \alpha' \cdot \Delta T), \text{ onde:}$$

$$\alpha' = 8,417 \cdot 10^{-6} + 2,0255 \cdot 10^{-9} \cdot \Delta T + 1,382 \cdot 10^{-11} \cdot \Delta T^2, \text{ para } T < T_c$$

$$\alpha' = 7,674 \cdot 10^{-6} + 6,175 \cdot 10^{-10} \cdot \Delta T + 1,343 \cdot 10^{-11} \cdot \Delta T^2, \text{ para } T > T_c.$$

O valor de a_0 , adotado para o cálculo da curva da figura 4, corresponde àquele obtido em temperatura ambiente, no caso em que os parâmetros térmicos foram considerados diferentes. Este valor, encontrado na tabela 2, está indicado na figura como um círculo sobre a curva. O círculo inferior corresponde ao caso em que os parâmetros térmicos foram considerados iguais. Seu valor é encontrado na tabela 1. Em 703 °C, na fase paramagnética, a situação é análoga à fase ferri, e os valores correspondentes podem ser encontrados nas tabelas citadas. Os pontos indicados em forma de cruz correspondem a valores encontrados por outros autores^(1,12,14), em diferentes temperaturas, e foram colocados na figura para efeito de comparação.

O objetivo da figura 4, é mostrar que o valor do parâmetro da rede, encontrado para a fase paramagnética, é consistente com o valor que se deve esperar, considerando-se os efeitos de dilatação térmica da magnetita. Foi a forma encontrada para se poder avaliar o resultado obtido, uma vez que a literatura não apresenta valores para os parâmetros estruturais, nesta temperatura ou em temperaturas próximas.

CONCLUSÕES

Neste trabalho, é feito o refinamento de parâmetros obtidos em uma análise estrutural das fases ferri e paramagnética da magnetita, realizada a partir de dados de difração múltipla de nêutrons. Em função do método de refinamento utilizado, é possível acompanhar a evolução do processo, pela constatação de que o fator de discrepância R diminui, à

medida que cada um dos parâmetros vai sendo refinado. Por outro lado, a introdução de parâmetros térmicos isotrópicos diferentes, para as diferentes posições dos íons na cela unitária, permitiu uma melhoria da concordância, embora pequena. A observação atenta das figuras pode dar uma idéia qualitativa do refinamento, embora não se possa concluir facilmente que houve melhoria. Assim é que, para o ciclo de refinamento da fase ferrimagnética mostrado na figura 1, embora exista uma melhoria na concordância entre os diagramas teórico e experimental, da curva A. para a curva C., esta é dificilmente avaliada pela simples observação das curvas. Entretanto, o valor de R passou de 4,15% em A., para 3,99% em B. e 3,96% em C., estes dois últimos já citados e constando das tabelas 1 e 2, respectivamente. Isto é, a melhoria foi pouco significativa, 0,19%, quando se passou de valores encontrados na literatura para valores refinados, onde o parâmetro térmico foi feito diferente para as diferentes posições dos íons.

A situação é essencialmente a mesma, com relação à fase paramagnética, embora seja um pouco mais visível a melhoria na concordância, pelo menos para alguns dos picos, como pode ser verificado na figura 2. Para o caso tratado nesta figura, em que o parâmetro térmico isotrópico foi considerado único, o valor de R passou de 4,36% em A., para 3,74% em B. e 3,56% em C., este último valor também já citado e constando da tabela 1. Neste caso, a diminuição do valor de R foi de 0,8%, maior do que no caso da figura 1, o que explicaria ser mais fácil verificar, na própria figura, a evolução do refinamento.

Os mesmos comentários feitos para a figura 1 são válidos para a figura 3, onde é mostrada a evolução da 2ª etapa do refinamento da fase paramagnética, em que foram introduzidos fatores de temperatura diferentes para as diferentes posições dos íons. De fato, R passou de 3,53% em A., para o mesmo valor em B. e 3,46% em C., os dois primeiros já citados anteriormente e o último constando da tabela 2. Isto é, a diminuição de R foi de apenas 0,07%, quando se passa do refinamento do parâmetro a com o parâmetro térmico ainda único, para o final do refinamento, com parâmetros térmicos diferentes. Com um progresso tão pequeno no refinamento, não é surpresa constatar que as curvas teóricas parecem exatamente iguais, ajustando-se de forma igual as curvas experimentais. Uma

observação bem mais cuidadosa permite, porém, verificar que existem diferenças na concordância.

Finalmente, deve-se acrescentar que, diferentemente do que foi feito para o parâmetro a na fase paramagnética, nenhum procedimento foi tentado para a verificação da consistência dos valores dos outros parâmetros estruturais. É possível que não exista uma forma confiável de se fazer esta verificação. Outro aspecto a ser comentado é que, a introdução de parâmetros térmicos anisotrópicos na análise, poderá melhorar a concordância. Entretanto, o método de refinamento utilizado impede, virtualmente, esta introdução, uma vez que se torna impraticável o refinamento de um número muito grande de parâmetros. O refinamento pelo método dos mínimos quadrados é, por certo, mais indicado. Mas, até onde vai o conhecimento dos autores, não existe, presentemente, nenhum programa de computador utilizando este método que possa realizar o refinamento de parâmetros obtidos de dados de difração múltipla.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a todas as pessoas que, direta ou indiretamente, contribuíram para a execução deste trabalho. Em especial, agradecem a Hércules Lopes a sua inestimável colaboração na execução dos programas utilizados no refinamento. Agradecem também a André Sassine que, juntamente com Hércules Lopes, participou da feitura dos gráficos deste trabalho, empregando o SAS-gráfico da Divisão de Apoio à Engenharia e à Pesquisa (IPP) do Departamento de Processamento de Dados (IP) do IPEN. Querem agradecer também a Antonio Soares de Gouvêa, chefe do IPP e, em especial, a Maria do Carmo Costa Falcão (Cacá), pelo competente apoio que deram a Hércules Lopes e André Sassine durante a utilização do SAS-gráfico. Finalmente, agradecem a Sabrina Metairon e Gil Fernando Libman pelas pequenas mas valiosas tarefas que executaram.

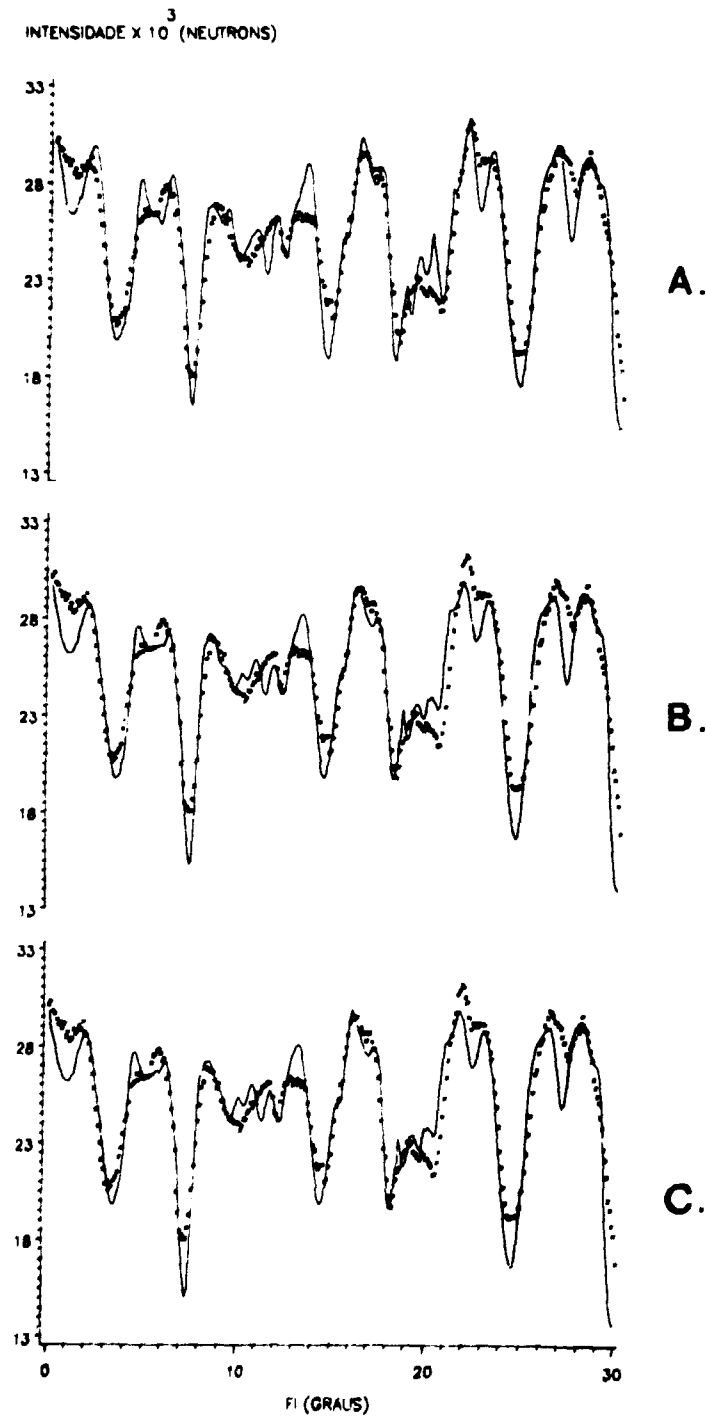


FIGURA 1 - COMPARAÇÃO ENTRE DIAGRAMAS TEÓRICOS (LINHAS CONTÍNUAS) E DIAGRAMAS EXPERIMENTAIS, CORRESPONDENTES A FASE FERRIMAGNÉTICA DA MAGNETITA, OBTIDOS COM: A. PARÂMETROS ESTRUTURAIS DA LITERATURA; B. PARÂMETROS OBTIDOS APOIS REFINAMENTO, CONSIDERANDO UM MESMO PARÂMETRO TÉRMICO ISOTRÓPICO PARA TODAS AS POSIÇÕES ATÔMICAS NA CELA UNITÁRIA; C. PARÂMETROS OBTIDOS APOIS REFINAMENTO, CONSIDERANDO DIFERENTES PARÂMETROS TÉRMICOS ISOTRÓPICOS PARA CADA UMA DAS POSIÇÕES ESPECIAIS NA CELA UNITÁRIA.

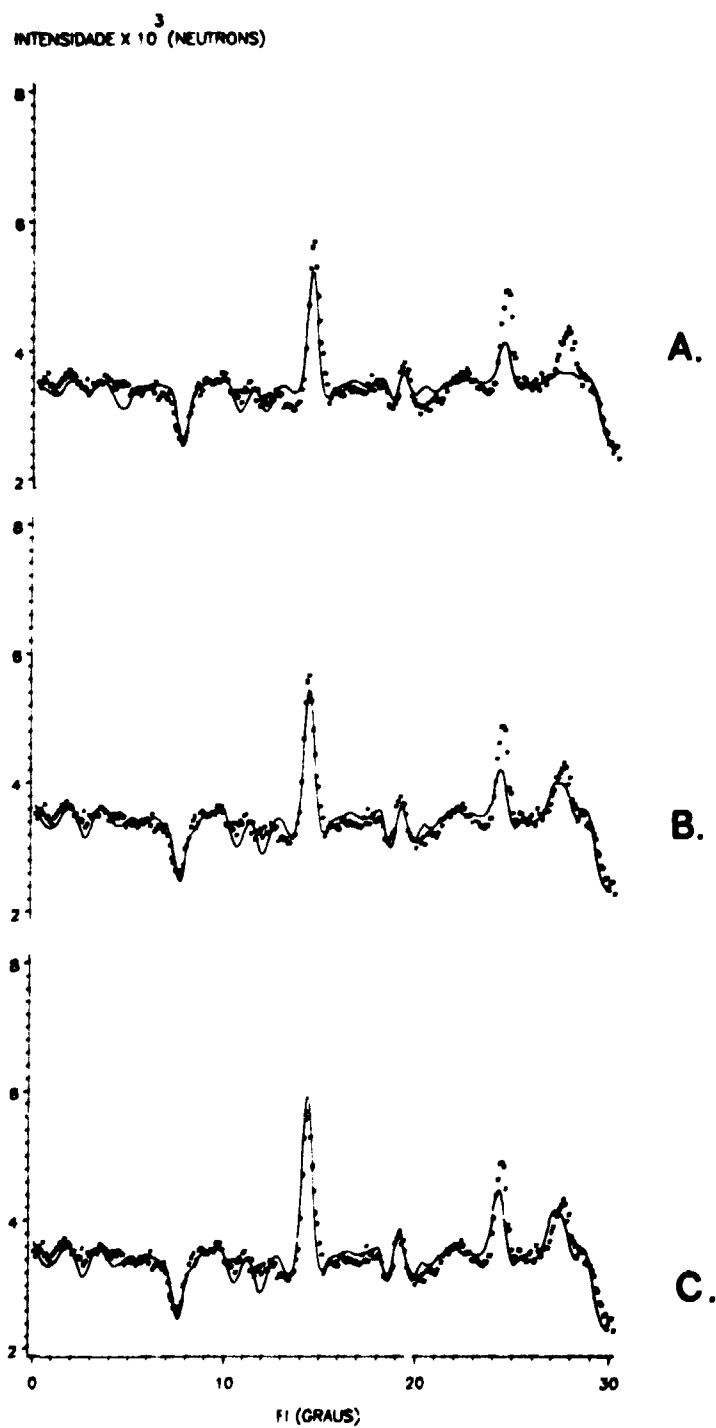


FIGURA 2 - EVOLUÇÃO DO REFINAMENTO DOS PARÂMETROS ESTRUTURAIS DA FASE PARAMAGNÉTICA DA MAGNETITA, CONSIDERANDO UM PESO PARAMETRO TÉRMICO ISOTRÓPICO PARA TODAS AS POSIÇÕES ATÔMICAS NA CELA UNITÁRIA. AS CURVAS TEÓRICAS (LINHAS CONTÍNUAS) FORAM OBTIDAS APÓS: A. REFINAMENTO DE A, PARÂMETRO DA REDE; B. REFINAMENTO DE A E B_T , PARÂMETRO TÉRMICO ISOTRÓPICO; C. REFINAMENTO DE A, B_T E X, PARÂMETRO DE POSIÇÃO DO ÁTOMO DE OXIGÊNIO.

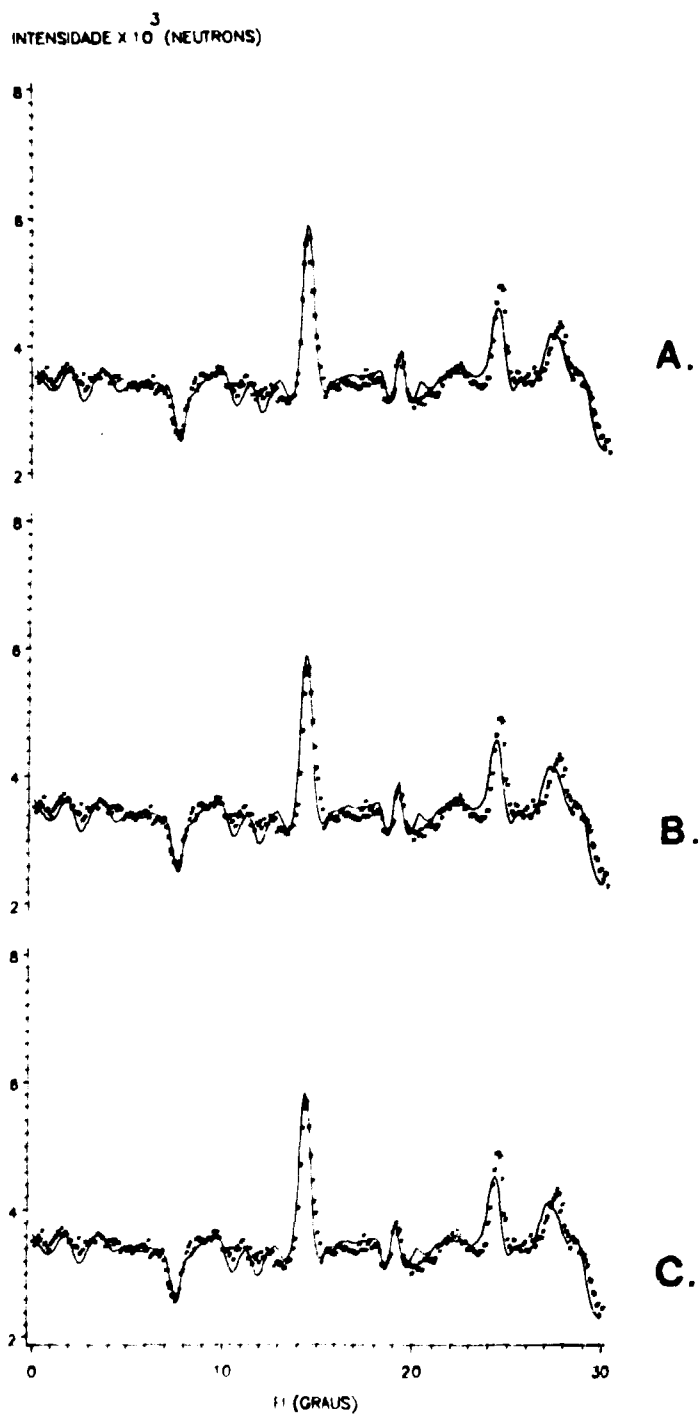


FIGURA 3 - EVOLUCAO DO REFINAMENTO DOS PARAMETROS ESTRUTURAIS DA FASE PARAMAGNETICA DA MAGNETITA, CONSIDERANDO DIFERENTES PARAMETROS TERMICOS ISOTROPICOS PARA CADA UMA DAS POSICOES ESPECIAIS NA CELA UNITARIA. AS CURVAS TEORICAS (LINHAS CONTINUAS) FORAM OBTIDAS APÓS: A. REFINAMENTO DE A; B. REFINAMENTO DE A E X; C. REFINAMENTO DE A, X E DOS PARAMETROS TERMICOS ISOTROPICOS BTA, BTD E BTE, CORRESPONDENTES AS POSICOES (8A), (16D) E (32E).

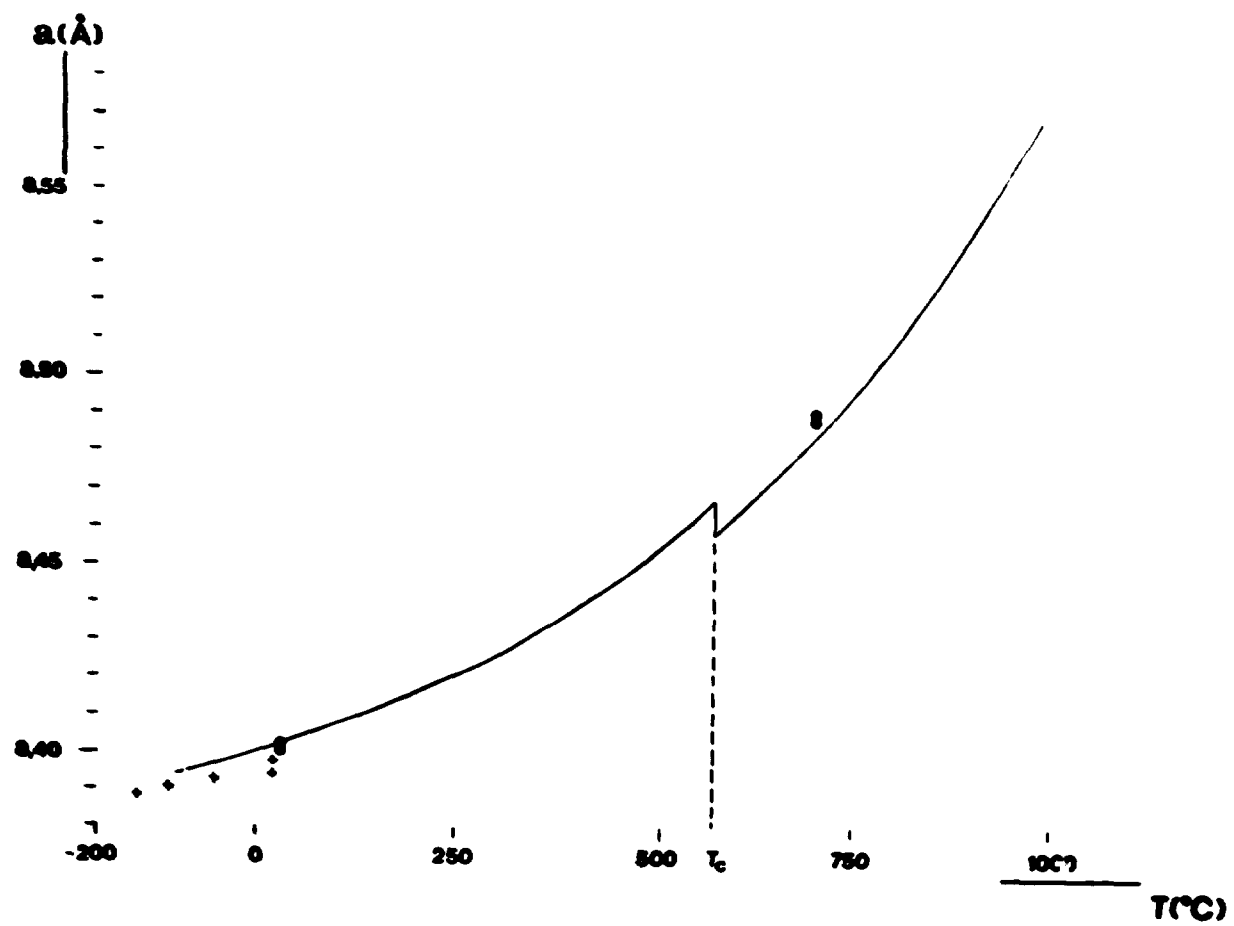


FIGURA 3 - COMPARAÇÃO ENTRE OS VALORES DO PARÂMETRO a , OBTIDOS NESTE TRABALHO, E A CURVA DE VARIAÇÃO DESTES VALORES COM A TEMPERATURA, DE ACORDO COM S.S. SHARMA (1950).

TABELA 1- Refinamento considerando um mesmo parâmetro térmico para todos os tipos de átomos.

	FASE FERRI (30 °C)	FASE PARA (703 °C)
a (Å)	8,401	8,486
x	0,3705	0,3815
BT (Å ⁻²)	1,150	1,425
R (%)	3,99	3,56
C	1,62.10 ⁵	2,04.10 ⁵

TABELA 2 - Refinamento considerando parâmetros térmicos Isotrópicos diferentes para cada tipo de átomo

	FASE FERRI (30 °C)	FASE PARA (703 °C)
a (Å)	8,4020	8,4905
x	0,3700	0,3815
BTA (Å ⁻²)	0,90	1,85
BTD (Å ⁻²)	1,13	1,15
BTE (Å ⁻²)	1,30	1,80
R (%)	3,96	3,46
C	1,63.10 ⁵	1,995.10 ⁵

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ABRAHAMS, S.C.; CALHOUN, B.A. The low-temperature transition in magnetite. Acta Crystallogr., 6:105-6, 1953.
2. BACON, G.E. Neutron diffraction. 3 ed. Oxford, Clarendon, 1975.
3. BHUIYA, A.K.; STANLEY, E. The refinement of atomic parameters by direct calculation of the minimum residual. Acta Crystallogr., 16:981-4, 1963.
4. HAMILTON, W.C. Neutron diffraction investigation of the 119° transition in magnetite. Phys. Rev., B, 110:1050-7, 1958.
5. MAZZOCCHI, V.L. Estudo das fases alfa e beta do quartzo com difração múltipla de nêutrons. São Paulo, 1984. (Dissertação de mestrado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares).
6. MAZZOCCHI, V.L.; PARENTE, C.B.R. Difração múltipla magnética de nêutrons em um cristal natural de magnetita. (Publicação IPEN 212) 1988.
7. MOON, R.M.; SHULL, C.G. The effects of simultaneous reflections on single-crystal neutron multiple diffraction intensities. Acta Crystallogr., 17:805-12, 1964.
8. OLES, A.; KAJZAR, F.; KUCAB, M.; SIKORA, W. Magnetic structures determined by neutron diffraction. Kraków, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, 1976.
9. PARENTE, C.B.R.; CATICHA-ELLIS, S. Multiple scattering of x-rays and neutrons. I. A recurrence formula for the Taylor series expansion in the calculation of intensities. Japan. J. Appl. Phys., 13:1501-5, 1974.
10. PARENTE, C.B.R.; MAZZOCCHI, V.L.; PIMENTEL, F.J.F. Approximate intensity solutions for the multiple diffraction of neutrons in a many-beam case. 1989. (to be published).
11. SHARMA, S.S. Thermal expansion of crystals. II. Magnetite and fluorite. Proc. Ind. Acad. Sci., A, 31:261-75, 1950.
12. TOMBS, N.C.; ROOKSBY, H.P. Structure transition and antiferromagnetism in magnetite. Acta Crystallogr., 4:474-5, 1951.

13. WYCKOFF, R.W.G. Crystal structures. 2 ed. New York, Wiley, 1965.
3v.
14. YOSHIDA, J.; IIDA, S. X-ray study of the phase transition in magnetite. J. Phys. Soc. Japan, 47, 5:1627-33, 1979.