

ANÁLISE DE DADOS DE UMA AMOSTRA DE NÍQUEL POLICRISTALINO
OBTIDOS COM DIFRAÇÃO DE NÊUTRONS

Professores Responsáveis

Carlos Benedicto Ramos Parente

Vera Lucia Mazzocchi

Participantes

Jorge Ricardo de Araujo Kaschny, Marcio Silva da Costa

Paschoal Rizzo e Wilna M. Soares Campos

RESUMO

Neste trabalho foi feita uma análise simples da estrutura do níquel. Foram utilizados dados de difração de nêutrons, obtidos com níquel policristalino, colocado em um porta-amostra cilíndrico com dimensões de 1,5 cm de diâmetro e 5 cm de altura. O trabalho teve como objetivo a familiarização dos participantes do Curso Experimental da Escola de Verão Jorge André Swieca com os conceitos básicos de uma análise estrutural com difração de nêutrons. As intensidades teóricas foram calculadas de 3 formas: 1. sem considerar os efeitos de temperatura e de absorção, 2. considerando somente o efeito de temperatura e 3. considerando tanto o efeito de temperatura como o de absorção. Os fatores de discordância encontrados nesses 3 casos foram, respectivamente, $R_1 = 13,4\%$, $R_2 = 7,7\%$ e $R_3 = 7,5\%$.

INTRODUÇÃO

Este trabalho, proposto aos participantes do Curso Experimental da Escola de Verão Jorge André Swieça, corresponde a uma aplicação de alguns dos princípios básicos da técnica de difração de nêutrons quando aplicada à determinação de estruturas. Corresponde a uma complementação prática das aulas teóricas ministradas no curso⁽⁵⁾. Tem como objetivo, calcular as intensidades teóricas para uma substância bastante simples e muito bem conhecida, e comparar com as intensidades integradas experimentais, dessa mesma substância. Visa facilitar o entendimento dos conceitos básicos envolvidos em uma análise estrutural com difração de nêutrons.

A amostra escolhida foi a do níquel, o qual cristaliza com rede de Bravais cúbica de faces centradas, com parâmetro $a = 3,52387 \text{ \AA}$ ⁽⁷⁾. Os átomos na unidade cúbica tem as seguintes posições:

(4a) 0 0 0; 1/2 0 1/2; 1/2 1/2 0; 0 1/2 1/2.

A análise proposta compreende, à partir do diagrama obtido experimentalmente, a indexação desse diagrama, o cálculo das intensidades integradas experimentais dos picos de difração, o cálculo das intensidades teóricas desses picos, segundo o modelo conhecido da estrutura do níquel e, finalmente, uma comparação entre as intensidades teóricas e experimentais, em 3 casos distintos:

1. não considerando tanto os efeitos do fator de temperatura como do fator de absorção;
2. considerando apenas o efeito do fator de temperatura;
3. considerando ambos os efeitos.

A evolução da análise, é acompanhada através da variação de um fator de discordância R. O fator de discordância considerado neste trabalho é dado pela relação:

$$R = \frac{\sum_k | I_k(\text{obs}) - C \cdot I_k(\text{calc}) |}{\sum_k I_k(\text{obs})} \quad (1)$$

onde os $I_k(\text{obs})$ são as intensidades integradas experimentais, os $I_k(\text{calc})$ são as correspondentes intensidades teóricas e C é o fator de escala entre as intensidades.

A análise acima proposta é, como já foi dito, bastante simplificada, tendo o intuito didático de correlacionar a teoria de espalhamento coerente de nêutrons, exposta nas aulas teóricas do curso, com resultados reais de difração de nêutrons. De um modo geral, uma análise estrutural com nêutrons, ou com raios-X, segue os passos acima citados. Entretanto, a análise parte normalmente de um conhecimento menor da estrutura, ou mesmo do seu total desconhecimento. Deve-se acrescentar que, em um caso real de determinação de estrutura, é imprescindível a utilização de métodos de refinamento de parâmetros. Esses métodos procuram determinar os valores dos parâmetros estruturais, inclusive os de temperatura, que permitam uma melhor concordância entre as intensidades calculadas e aquelas obtidas experimentalmente, ou seja, permitam uma minimização de R .

A INTENSIDADE DIFRATADA EM AMOSTRAS POLICRISTALINAS

O cálculo da intensidade difratada por uma amostra policristalina vai depender da forma do porta-amostra utilizado. Mais comumente são utilizados porta-amostras cilíndricos, geralmente de vanádio ou alumínio, com paredes finas e totalmente banhados pelo feixe de nêutrons. É o caso dos dados obtidos para a execução deste trabalho. Para esse tipo de porta-amostras, o número de nêutrons difratados por minuto na direção do detetor é dado por⁽¹⁾:

$$P = I_0 \frac{\lambda^3 s}{8\pi r} V \frac{\rho'}{\rho} j \frac{N_c^2 F_{hkl}^2}{\sin\theta \cdot \sin 2\theta} e^{-2M} A_{hkl} \quad (2)$$

onde:

- P_0 = n° de nêutrons, por minuto, no feixe monocromático incidente;
- I_0 = fluxo de nêutrons incidente na amostra;
- λ = comprimento de onda do feixe incidente;
- s = altura da abertura colocada diante do detetor;
- r = distância da amostra ao detetor;
- V = volume da amostra no feixe;
- ρ' = densidade medida da amostra (densidade do pó);
- ρ = densidade teórica (densidade da amostra sólida);
- j = multiplicidade da reflexão considerada;
- N_c = n° de celas unitárias por unidade de volume;
- F_{hkl} = fator de estrutura por cela unitária;
- θ = ângulo de Bragg;
- e^{-2M} = fator de correção de temperatura de Debye;
- A_{hkl} = fator de absorção.

Para se poder calcular a intensidade difratada por uma amostra cristalina, seja ela monocristalina ou policristalina, é necessário conhecer a secção de choque total de espalhamento coerente do material em estudo. Isto corresponde a calcular a interferência das ondas espalhadas individualmente pelos átomos, uma vez conhecido o arranjo desses átomos dentro da cela unitária e a amplitude de espalhamento para cada átomo. O fator que dá conta dessa interferência, e que é uma medida da amplitude da onda espalhada, é o fator de estrutura F_{hkl} dado por⁽¹⁾:

$$F_{hkl} = \sum_r b_r \exp \{2\pi i (h \cdot x_r / a_0 + k \cdot y_r / b_0 + l \cdot z_r / c_0)\} \quad (3)$$

onde:

b = amplitude de espalhamento coerente de nêutrons do átomo ligado;

h, k, l = índices de Miller da reflexão considerada;

x_r, y_r, z_r = coordenadas relativas das posições dos átomos na cela unitária;

a_0, b_0, c_0 = parâmetros da rede da cela unitária.

O fator de estrutura, na forma apresentada acima, supõe uma estrutura bem ordenada, com átomos em posições bem definidas, situação que não se altera com o tempo. Porém, na realidade, os átomos têm movimentos devidos a temperatura, o que faz com que as distâncias entre eles variem com o tempo. Em sendo assim, os átomos não espalham exatamente em fase, ocasionando um valor menor para o fator de estrutura, e portanto para a intensidade difratada. A correção para esse efeito é conseguida pelo fator de temperatura de Debye e^{-2M} , onde M é função do desvio quadrático médio das posições ocupadas pelos átomos, em uma estrutura ideal. Não é fácil encontrar uma fórmula teórica para M , devido a complexa dependência do deslocamento quadrático médio dos átomos com a temperatura e com as forças interatômicas, motivo pelo qual são usadas aproximações. No caso de cristais cúbicos contendo um só tipo de átomo, onde o fator de temperatura é isotrópico⁽²⁾, tem-se:

$$M = \frac{11492 T}{w \cdot \theta^2} \phi(\theta/T) + \frac{2873}{w \cdot \theta} \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2} \quad (4)$$

onde T é a temperatura absoluta do cristal, θ é a temperatura característica de Debye⁽²⁾ e w é o peso atômico. A função $\phi(\theta/T)$ encontra-se tabelada para uma série de valores⁽²⁾. No caso de estruturas complexas M é, via de regra, anisotrópico e só pode ser deduzido dos próprios dados experimentais.

No caso de um porta-amostra na forma cilíndrica,

a correção da absorção é um tanto difícil pois, dependendo de onde um nêutron atinge a amostra, o caminho que ele percorre dentro da mesma e, caso seja espalhado, o caminho que ele percorre como nêutron difratado, podem variar muito. Assim, é preciso calcular o fator de absorção como sendo $A_{hkl} = f(\mu R_s, \theta)$, ou seja, A_{hkl} depende de μR_s , onde R_s é o raio interno do porta-amostra, μ é o coeficiente linear de absorção da amostra e θ é o ângulo de Bragg da reflexão hkl . Em difração de nêutrons, μR_s é, via de regra, menor do que 0,5, uma vez que μ , na maioria dos casos, é bem menor do que 1. Assim, o que se observa é que, no caso de nêutrons, geralmente pode-se desprezar a absorção. Se, entretanto, ela tiver de ser corrigida, a sua dependência de θ será pequena o suficiente para ser possível, de um modo geral, desconsiderá-la. O fator A_{hkl} encontra-se também tabelado, no caso de cristais cilíndricos, para diversos valores de μR_s e de $\sin^2 \theta$ variando de 0 a 0,7⁽⁶⁾.

Na expressão (2), que fornece o número de nêutrons difratados por minuto que atingem o detetor, existem constantes que dependem do arranjo experimental utilizado. Essas constantes são I_0 , r , λ , I_0 e V . Elas podem ser agrupadas em uma única constante, ou seja,

$$\frac{I_0 \lambda^3 I_s V}{8 \pi r} = C$$

Uma forma de se conhecer essa constante, é determinar o seu valor experimental, utilizando uma amostra padrão. É a determinação de uma escala absoluta para as medições experimentais⁽¹⁾. Outra forma, é calcular C como sendo o fator de normalização entre a intensidade integrada, do pico mais intenso, e a correspondente intensidade teórica. Algumas vezes é utilizada a integral de vários picos.

Assim, a potência difratada para uma substância

qualquer, contida em um porta-amostra na forma cilíndrica ,
fica:

$$P = C. \frac{\rho'}{\rho} j \frac{N^2 F^2}{\text{sen } \theta \cdot \text{sen } 2\theta} e^{-2M} \cdot A_{hk\ell} \quad (5)$$

onde C é o fator de normalização.

PARTE EXPERIMENTAL

Toda a parte experimental de que trata o presente trabalho foi realizada no difratômetro de nêutrons do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares da Comissão Nacional de Energia Nuclear (IPEN-CNEN/SP). Uma descrição das partes constituintes do instrumento pode ser encontrada nos trabalhos de Parente⁽⁴⁾ e Mazzocchi⁽³⁾. Neste último trabalho é apresentada uma versão mais moderna do instrumento, incluindo a sua automatização por computador.

Os dados foram obtidos com 25,65 g de níquel polícristalino, contido em um porta-amostra cilíndrico com 1,5 cm de diâmetro interno e 5 cm de altura. Nas medições, o tempo de duração das contagens foi de 4 minutos e o passo angular adotado de 0,1°. O difratograma obtido é apresentado na figura 1. Resta salientar que, para efeito de otimização do tempo gasto na parte experimental, o difratograma não foi obtido por completo, sendo medidas somente as regiões que continham picos de difração, dentro do intervalo de 0° a 120°. Essas regiões foram estendidas de forma a incluírem uma parte da radiação de fundo ("background"), necessária na correção das intensidades integradas.

ANÁLISE DOS RESULTADOS

Para a obtenção das intensidades integradas experimentais, foi feito um programa de computador que tinha

por objetivo o cálculo das áreas de cada um dos picos do difratograma. Uma listagem deste programa é apresentada em Apêndice, no final deste trabalho. Os valores das intensidades experimentais integradas, assim obtidas, bem como os índices de Miller correspondentes e as respectivas posições angulares dos picos, são apresentados na Tabela 1.

No que se refere à obtenção dos valores das intensidades teóricas, estes foram calculados de acordo com a expressão (5) e podem ser encontrados nas Tabelas 2, 3 e 4. Nessas tabelas, $I_1(\text{calc})$ corresponde ao valor da intensidade sem correções, isto é, não considerando tanto o fator de temperatura de Debye quanto o fator de absorção, $I_2(\text{calc})$, corresponde ao valor da intensidade quando somente o fator de temperatura é considerado e $I_3(\text{calc})$ corresponde ao valor da intensidade quando são considerados tanto os efeitos de temperatura quanto de absorção. Ainda nessas tabelas, são apresentados também os valores encontrados para o fator de temperatura e de absorção, correspondentes aos picos de difração considerados. Nos três cálculos de intensidades acima citados, optou-se por determinar o fator de escala como sendo, simplesmente, o fator de normalização entre a maior intensidade integrada experimental e a correspondente intensidade teórica. Os fatores de escala encontrados foram, respectivamente,

$$C_1 = 1,4892 \cdot 10^{-19}, \quad C_2 = 1,5703 \cdot 10^{-19} \quad \text{e} \quad C_3 = 2,1599 \cdot 10^{-19}.$$

Os outros valores, necessários aos cálculos das intensidades teóricas, adotados neste trabalho foram os seguintes: densidade do níquel: $8,9 \text{ g/cm}^3$; peso atômico do níquel, com relação ao ^{12}C : 58,70; temperatura ambiente: 30°C ; comprimento de onda do feixe monocromático: $1,137 \text{ \AA}$; peso do porta-amostra vazio: 12,0 g; peso do porta-amostra cheio: 37,65 g; amplitude de espalhamento do níquel: $1,03 \cdot 10^{-12} \text{ cm}$; coeficiente

de absorção linear do níquel: $0,25 \text{ cm}^{-1}$; temperatura característica de Debye para o níquel: 375 K; temperatura absoluta do cristal: 303 K.

A partir desses resultados, foram calculados os fatores de discordância em cada um dos casos analisados, de acordo com a expressão (1) e os resultados encontrados foram, respectivamente,

$$R_1 = 13,3\%, R_2 = 7,7\% \text{ e } R_3 = 7,5\%.$$

CONCLUSÕES

A análise realizada neste trabalho, embora simples, permitiu a aplicação dos princípios básicos de uma análise estrutural com difração de nêutrons. Os resultados, expressos na forma do fator de discordância R , permitiram também a avaliação da importância da introdução de fatores corretivos da intensidade teórica. Assim sendo, pode-se constatar que a introdução do fator de temperatura permitiu uma melhora apreciável na concordância, com R passando de 13,3 % a 7,7 %. Já a introdução do fator de absorção, contribuiu muito pouco para a melhoria da concordância, com R passando dos 7,7% aos 7,5%. De fato, no caso de difração de nêutrons, o fator de absorção é, de um modo geral, desprezível para a maioria dos elementos. E o níquel não é exceção. O mesmo não ocorre com o fator de temperatura que, na verdade, depende pouco ou nada da radiação utilizada. Os valores de R , embora ainda muito altos para os padrões atuais, estão coerentes com as simplificações introduzidas na análise. Melhora apreciável nesses valores só pode ser conseguida com maior cuidado na obtenção e tratamento dos dados, bem como com o refinamento de parâmetros, utilizando um dos métodos existentes.

AGRADECIMENTOS

Os professores responsáveis agradecem aos bolsistas Hércules Lopes e André Sassine, integrantes do Grupo de Difractometria de Nêutrons do IPEN-CNEN/SP, por toda a colaboração prestada durante a preparação deste curso.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. BACON, G.E. Neutron diffraction. 3 ed. Oxford, Clarendon, 1975.
2. INTERNATIONAL UNION OF CRYSTALLOGRAPHY. International tables of x-ray crystallography. Birmingham, Kynoch, 1967. v. 2,3.
3. MAZZOCCHI, V.L. Estudo das fases α e β do quartzo com difração múltipla de nêutrons. São Paulo, 1984. (Dissertação de Mestrado, IPEN-CNEN/SP, USP).
4. PARENTE, C.B.R. Difração múltipla de nêutrons em um cristal de alumínio. São Paulo, 1972. (Tese de Doutorado, Instituto de Física, USP).
5. PARENTE, C.B.R.; MAZZOCCHI, V.L. A Difração de nêutrons e suas aplicações. Escola de Verão Jorge André Swieca, IV Sessão de Física Nuclear Experimental, IPEN-CNEN/SP, Fevereiro de 1990.
6. ROUSE, K.D.; COOPER, M.J.; YORK, E.J.; CHAKERA, A. Absorption corrections for neutron diffraction. Acta Crystallogr., A.26: 682-91, 1970.
7. WYCKOFF, R.W.G. Crystal structures. 2 ed. New York, Wiley, 1965. v. 1.

TABELA 1 - Valores das Intensidades Integradas Experimentais,
 sendo $I(\text{exp}) = I(\text{obs}) - I(\text{BG})$.

PICO / 2θ	I(obs)	I(BG)	I(exp)
111 / 32,4	31839	8756	23083
300 / 33,6	20929	8361	12568
220 / 54,2	21621	9975	11646
113 / 64,7	30166	11085	19081
222 / 67,9	16163	10293	5870
400 / 80,1	21707	17974	3733
331 / 89,4	30077	17624	12453
420 / 92,3	28245	1685	11390
422 / 104,3	34922	23848	11074
333			
511 / 113,7	43498	28611	14877

**TABELA 2 - Valores das Intensidades Teóricas, sem correções,
encontradas para o Ni.**

PICO / 2θ	j	sen θ	sen 2θ	I_1 (calc)
111 / 32,4	8	0,2790	0,5358	23083
200 / 37,6	6	0,3223	0,6101	13120
220 / 50,2	12	0,4563	0,8121	13924
113 / 64,7	24	0,5351	0,9041	21295
222 / 67,9	8	0,5585	0,9265	6657
400 / 80,1	6	0,6435	0,9851	4065
331 / 89,4	24	0,7034	0,9999	14684
420 / 92,3	24	0,7212	0,9992	14326
422 / 104,3	24	0,7896	0,9690	13492
333	24			
511 / 113,7	8	0,8377	0,9150	17945

TABELA 3 - Valores das Intensidades Teóricas, corrigidas para o efeito de temperatura, encontradas para o Ni.

PICO / 2θ	j	e^{-2M}	$I_2(\text{calc})$
111 / 32,4	8	0,949	23083
200 / 37,6	6	0,932	12824
220 / 50,2	12	0,868	12744
113 / 64,7	24	0,824	18503
222 / 67,9	8	0,809	5678
400 / 80,1	6	0,755	3236
331 / 89,4	24	0,715	11070
420 / 92,3	24	0,703	10619
422 / 104,3	24	0,655	9318
333	24		
511 / 113,7	8	0,622	11769

TABELA 4 - Valores das Intensidades Teóricas, corrigidas tan
to para o efeito de temperatura quanto de absor
ção, encontradas para o Ni.

PICO / 2θ	j	$\text{sen}^2\theta$	A_{hkl}	$I_3(\text{calc})$
111 / 32,4	8	0,0778	0,7270	23083
200 / 37,6	6	0,1039	0,7272	12895
220 / 50,2	12	0,2075	0,7280	12830
113 / 64,7	24	0,2863	0,7288	18575
222 / 67,9	8	0,3119	0,7291	5702
400 / 80,1	6	0,4140	0,7303	3240
331 / 89,4	24	0,4948	0,7316	11145
420 / 92,3	24	0,5201	0,7320	10692
422 / 104,3	24	0,6235	0,7332	9396
333	24			
511 / 113,7	8	0,7010	0,7343	11880

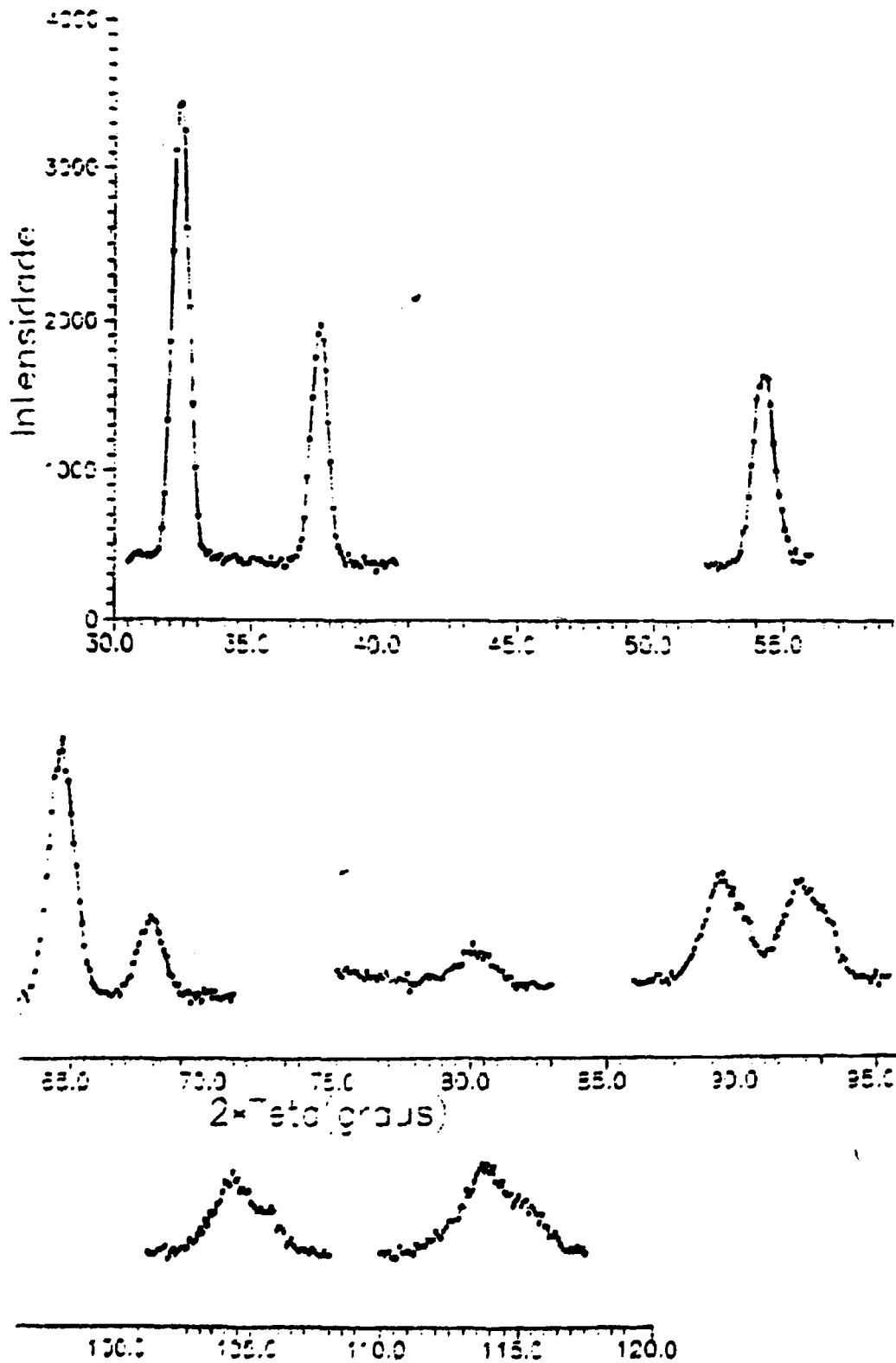


FIGURA 1 - Figura de difração da amostra de Ni policristalino.

**APÊNDICE - PROGRAMA PARA CÁLCULO DAS INTENSIDADES INTEGRADAS
EXPERIMENTAIS.**

```

1  CLS
5  DIM X(400),Y(400)
10 INPUT "arquivo: ",A$
20 A$="A:"+A$+".DAT"
30 OPEN A$ FOR INPUT A$ #1
40 FOR I=1 TO 400
50 IF EOF(1) THEN GOTO 80
60 INPUT #1,X(I),Y(I)
70 NEXT I
80 N=I-1
90 CLOSE #1
94 PRINT
95 PRINT "integrando... "
98 A=0
100 INPUT "angulos min./max.: ",XMIN,XMAX
110 FOR I=1 TO N
120 IF X(I)>=XMIN AND X(I)<=XMAX THEN A=A+Y(I)
130 NEXT I
140 PRINT "area aprox. = ",A
150 PRINT
155 PRINT "calculo de media e maximo ... "
158 J=0:S1=0:S2=0
160 FOR I=1 TO N
170 IF X(I)<XMIN OR X(I)>XMAX THEN GOTO 170
172 J=J+1
174 S1=S1+Y(I)*S(I)
176 S2=S2+Y(I)
180 NEXT I
190 YMEDIO=A/J
200 XMEDIO=S1/S2
210 YMAX=0:XX=1
220 FOR X=1 TO N
230 IF X(I)<XMIN OR X(I)>XMAX THEN GOTO 250
240 IF Y(I)>YMAX THEN YMAX=Y(I):XX=X(I)
250 NEXT I
260 PRINT "ymedio = ", YMEDIO
270 PRINT "ymax   = ", YMAX
280 PRINT "xmedio = ", XMEDIO
290 PRINT "xpmx   = ", XX
300 END

```