

**DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS DA REDE HEXAGONAL DO QUARTZO  $\beta$**   
**UTILIZANDO DIFRAÇÃO MÚLTIPLA DE NÊUTRONS**

**Campos, L. C.<sup>1</sup>; Parente, C. B. R.<sup>1</sup>; Mazzocchi, V. L.<sup>1</sup>; Helene, O.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – lccampos@curiango.ipen.br

<sup>2</sup>Instituto de Física da Universidade de São Paulo – otaviano@if.usp.br

**ABSTRACT**

In this work, neutron multiple diffraction is employed for the determination of the parameters **a** and **c** of the  $\beta$ -quartz hexagonal cell. This crystalline phase of silica ( $\text{SiO}_2$ ) occurs in temperatures between ca. 846 and 1143 K. A  $\beta$ -quartz neutron multiple diffraction pattern has been used in the determinations. This pattern was obtained with a natural quartz single crystal heated to 1003 K. During the indexing of the pattern it was verified that most of the pairs of secondary reflections, which are responsible for the formation of peaks, could be classified as ‘good for the determination of **a**’ or ‘good for the determination of **c**’. With this classification, it became possible to employ an iterative method for the determination of both parameters. After 8 cycles of iteration the values found for the parameters were **a** =  $4.9964 \pm 0.0018$  and **c** =  $5.46268 \pm 0.00052$  Å.

**RESUMO**

Neste trabalho, difração múltipla de nêutrons é utilizada na determinação dos parâmetros **a** e **c** da rede hexagonal do quartzo  $\beta$ . Esta fase cristalina da sílica ( $\text{SiO}_2$ ) ocorre em temperaturas entre cerca de 846 e 1143 K. Um diagrama experimental de difração múltipla do quartzo  $\beta$ , obtido com um monocristal natural de quartzo aquecido a uma temperatura de 1003 K, foi utilizado nas determinações. Durante a indexação do diagrama, foi verificado que muitos dos pares de reflexões secundárias, que são responsáveis pela formação dos picos, podem ser classificados como ‘bons para a determinação de **a**’ ou ‘bons para a determinação de **c**’. Com esta classificação, tornou-se possível empregar um método iterativo para a determinação de ambos os parâmetros. Após 8 ciclos de iteração, os valores encontrados para os parâmetros foram **a** =  $4,9964 \pm 0,0018$  e **c** =  $5,46268 \pm 0,00052$  Å.

## INTRODUÇÃO

A utilização da difração múltipla para a determinação de parâmetros de rede foi estudada por vários autores. Kossel, em 1936 [1], foi o primeiro a reconhecer as possibilidades de utilização do método do feixe divergente para a determinação de parâmetros de rede. Em 1937, em um método alternativo, Renninger [2] observou variações da intensidade de uma reflexão de Bragg, enquanto o cristal era girado ao redor da normal aos planos que produziam a reflexão. Este método ficou conhecido como varredura Renninger. No trabalho deste autor é feita a primeira determinação do valor de um parâmetro de rede utilizando difração múltipla. As posições angulares azimutais de alguns picos do diagrama de difração múltipla da reflexão 222 de um cristal de diamante, diagrama obtido com radiação  $\text{CuK}\alpha_1$ , foram utilizadas na determinação. A posição azimutal de um pico era medida a partir de um dos espelhos de simetria do diagrama. O parâmetro da rede cúbica do diamante foi então determinado como sendo  $a = 3,5594 \text{ \AA}$ , com uma precisão de  $10^{-4} \text{ \AA}$ . Segundo Post [3], este procedimento pode se revelar muito bem adequado para a determinação de parâmetros de rede com alta precisão. Ele permite o uso de um grande número de reflexões, medidas ao longo da rotação do cristal ao redor da normal ao plano primário. Hom, Kiszenik e Post [4] repetiram os experimentos de Renninger, com um arranjo experimental melhorado, e determinaram os parâmetros de rede do diamante, do germânio e do silício, como sendo, respectivamente,  $3,566986 \text{ \AA}$ ,  $5,657819 \text{ \AA}$  e  $5,430941 \text{ \AA}$ , com precisão da ordem de  $10^{-5} \text{ \AA}$ .

Até onde vai o nosso conhecimento, os trabalhos realizados até o momento trataram do caso mais simples de determinação do parâmetro de uma rede cúbica. Apenas Caticha-Ellis, em trabalho teórico sobre a sensibilidade do método de difração múltipla para medir parâmetros de rede, tratou do caso geral, porém com ênfase maior no caso cúbico [5]. No presente trabalho, são apresentados os resultados da determinação dos parâmetros de rede da cela hexagonal do quartzo  $\beta$ , empregando difração múltipla de nêutrons.

## PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Para o desenvolvimento deste trabalho, foi utilizado um diagrama experimental de difração múltipla da reflexão 00.1 do quartzo  $\beta$ , obtido com nêutrons. A Figura 1 mostra um trecho deste diagrama, no intervalo do ângulo azimutal de  $110^\circ$  a  $130^\circ$ , na escala de indexação. O quartzo  $\beta$  é uma fase hexagonal do  $\text{SiO}_2$ , que ocorre em altas temperaturas entre  $846 \text{ K}$  e  $1143 \text{ K}$ . O referido diagrama foi obtido por Mazzocchi [6,7], utilizando uma cápsula em aço

inoxidável, construída nas oficinas do IPEN-CNEN/SP, para o aquecimento de um monocristal de quartzo natural até aproximadamente 1023 K (750°C). O aquecimento ocorreu em duas etapas. Na primeira delas, de 823 K a 873 K (550°C a 600°C), foi feito mais lentamente, com uma taxa média de aquecimento de 0,66 K/min para evitar a ruptura do cristal na temperatura de transição da fase  $\alpha$  para a fase  $\beta$  (846 K). Na segunda etapa, de 873 K até 1023 K (600°C a 750°C), o aquecimento foi mais rápido, com uma taxa média de 2,2 K/min, uma vez que o cristal já se encontrava na fase  $\beta$ . As medições foram feitas com a temperatura do cristal estabilizada em 1003 K (730°C). O diagrama estendeu-se de 0 a 86°, na escala de medida, resultando em um intervalo de 44 a 130°, na escala de indexação.

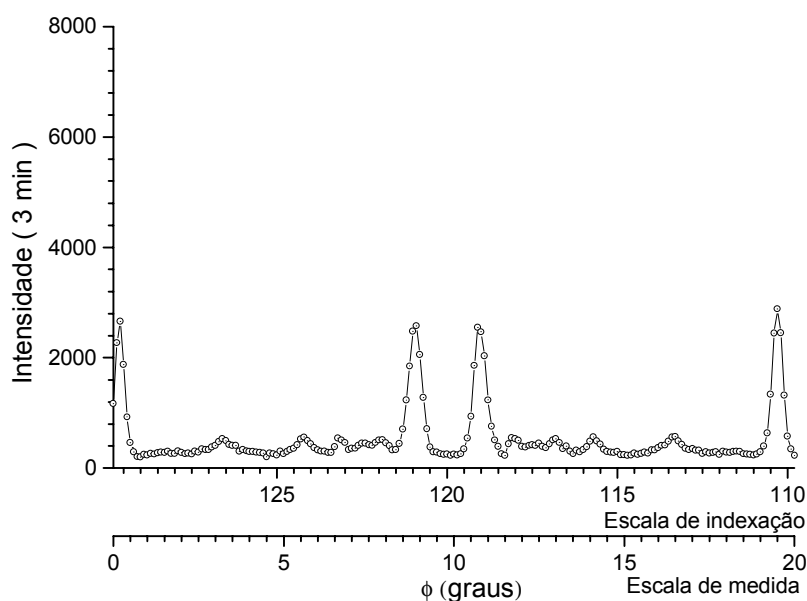


Figura 1 - Trecho do diagrama experimental de difração múltipla do quartzo  $\beta$ .

## METODOLOGIA UTILIZADA

### A) Indexação do diagrama

A indexação de um diagrama, obtido com um cristal de estrutura hexagonal, pode ser realizada com o programa de computador INDEXHEX. Este programa foi desenvolvido pelo Grupo de Difractometria de Nêutrons do IPEN-CNEN/SP para a determinação das posições angulares azimutais ( $\phi$ ) dos picos produzidos pelas reflexões secundárias produzidas no fenômeno de difração múltipla. A Figura 2 mostra a variação das posições das diversas reflexões secundárias que ocorrem no intervalo de 115 a 120°, uma parte menor do intervalo da Figura 1. As curvas foram obtidas com o programa INDEXHEX, com o parâmetro **c** fixado em 5,4601 Å e o parâmetro **a** variando entre 4,94 e 5,04 Å. A Figura 3 é equivalente à Figura

2, exceto que ela mostra a variação do parâmetro  $c$ , no intervalo 5,41 a 5,51 Å, com o parâmetro  $a$  fixado em 4,9977 Å. Deve ser notado que, para ambos os casos, as reflexões secundárias sempre ocorrem em pares do tipo  $hk/l/hk(1-l)$  [7].

### B) Determinação das reflexões secundárias efetivas

A comparação das Figuras 2 e 3 com o trecho correspondente na Figura 1, mostra que os pares de reflexões secundárias encontrados na indexação são muito mais numerosos do que os picos experimentais. Em outras palavras, a indexação mostra uma alta densidade de picos enquanto o diagrama experimental exhibe uma baixa densidade. Este fato trouxe uma primeira dificuldade: como associar os picos experimentais às reflexões secundárias, indicadas pela indexação, que efetivamente são formadoras dos picos. O problema foi resolvido com o emprego do programa MULTIQZB, desenvolvido pelo Grupo de Difractometria de Nêutrons do IPEN-CNEN/SP, o qual simula diagramas de difração múltipla de nêutrons para reflexões

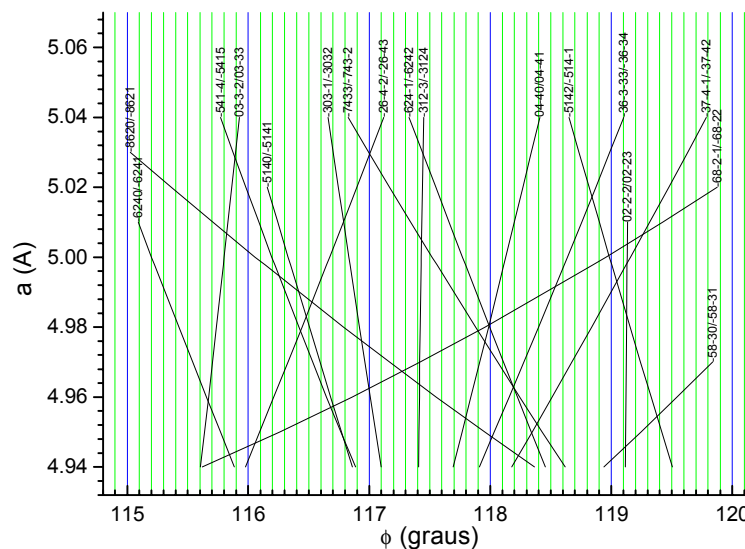


Figura 2 – Curvas de variação das posições das reflexões secundárias, no intervalo 115 a 120°, com  $c$  fixo e  $a$  variável.

primárias  $00.l$  do quartzo  $\beta$ , com bastante precisão uma vez que emprega parâmetros térmicos anisotrópicos no cálculo. Este programa é, essencialmente, o mesmo programa MULTI [8], anteriormente escrito para outros trabalhos do grupo envolvendo difração múltipla de nêutrons [7,9]. O emprego do MULTIQZB aliado ao programa GAUSS, de ajuste de Gaussianas aos picos, e INDEXHEX levou à determinação inequívoca das reflexões secundárias predominantes na formação de cada pico.

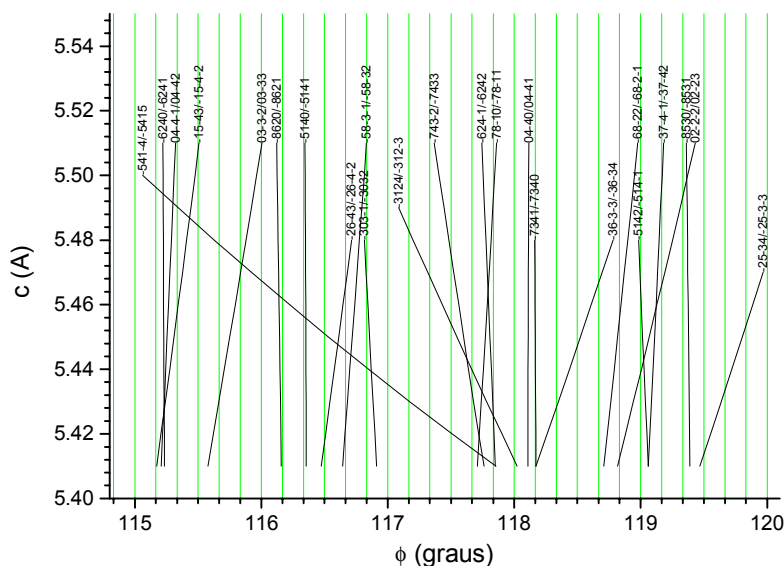


Figura 3 – Curvas de variação das posições das reflexões secundárias, no intervalo 115 a 120°, com **a** fixo e **c** variável.

As Figuras 4 e 5 mostram os resultados do processo de identificação das reflexões secundárias predominantes na formação dos picos no intervalo de 115 a 120°. Para a identificação, primeiro foram simulados 5 diagramas com 5 diferentes valores de um dos parâmetros, adotando-se um só valor fixo para o outro parâmetro. No caso da Figura 4, **a** variou e **c** foi mantido fixo. Vice-versa no caso da Figura 5, onde **c** variou e **a** foi mantido fixo. Em seguida, todos os diagramas foram ajustados por Gaussianas. As posições angulares azimutais dos picos simulados, obtidas no ajuste de Gaussianas, foram então aplicadas sobre as Figuras 2 e 3. A aplicação mostrou que as posições caem sobre algumas das curvas. Desta forma, a maioria das curvas e, conseqüentemente, os pares de reflexões secundárias correspondentes foram eliminadas. A concordância entre os pares da Figura 4 com os pares da Figura 5, comprova a validade do processo. A aglomeração dos pontos na Figura 4, quando comparada à Figura 5, é apenas o resultado de uma maior extensão do intervalo de variação de **a**, na Figura 4. Este processo de seleção foi estendido para todos os picos selecionados no intervalo angular azimutal do diagrama experimental.

### C) Seleção dos picos

No desenvolvimento da análise, foi verificado que existem picos cujas posições angulares azimutais ( $\phi$ ) são mais sensíveis à variação do parâmetro **a** da rede do que à variação de **c**. Por

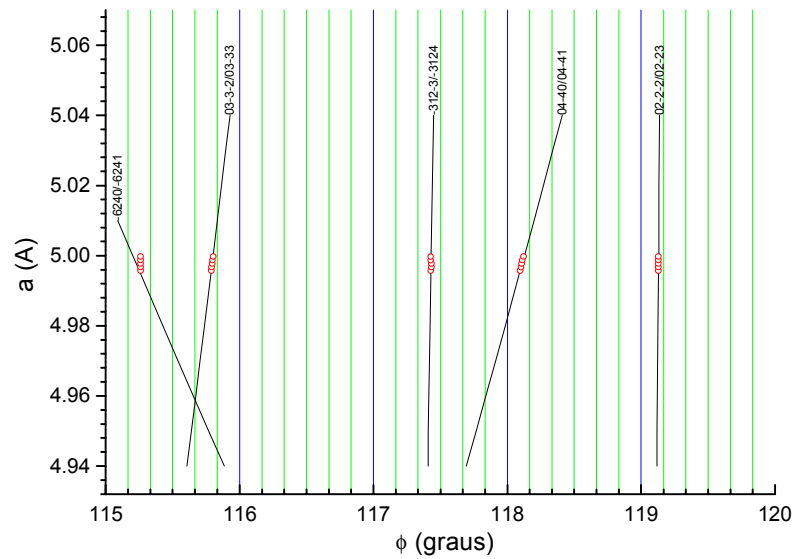


Figura 4 –Reflexões secundárias predominantes na formação dos picos sensíveis a **a**, no intervalo de 115 a 120°.

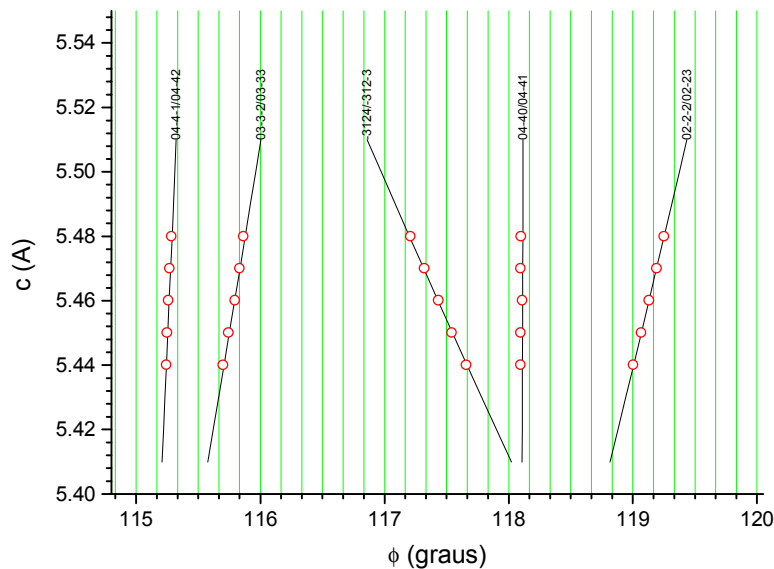


Figura 5 –Reflexões secundárias predominantes na formação dos picos sensíveis a **c**, no intervalo de 115 a 120°.

outro lado, existem picos cujas posições são mais sensíveis à variação de **c** do que de **a**. Tendo por base este fato, e para uma melhor determinação destes parâmetros, após uma primeira seleção de picos em que foi levada em conta a qualidade de cada um deles, isto é, se o pico tinha uma forma bem definida e era suficientemente isolado de seus vizinhos, os picos

utilizáveis foram divididos em duas categorias: *aqueles que são bons para a determinação do parâmetro a* e *aqueles que são bons para a determinação do parâmetro c*. Esta última seleção foi feita baseada na razão  $R = \Delta\phi_a / \Delta\phi_c$ , onde os  $\Delta\phi$ s foram obtidos de picos simulados, quando um dos parâmetros é mantido fixo e o outro, aquele que é correspondente ao sub-índice, assume dois valores diferentes. Para valores de  $R > 1$ , a posição azimutal dos picos selecionados é mais sensível à variação de **c** do que de **a**. Neste caso, eles são bons para a determinação de **c**. Inversamente, para valores de  $R < 1$ , a posição azimutal dos picos é mais sensível à variação de **a** do que de **c**, sendo bons para a determinação de **a**. No caso em que  $R \sim 1$ , os picos são igualmente sensíveis a ambos os parâmetros. Deve ser acrescentado que a determinação de um parâmetro é tanto melhor quanto maior for o valor algébrico de R. A partir da razão R, calculada para todos os picos do diagrama experimental, selecionamos aqueles que são bons para as determinações dos parâmetros **a** e **c**. Para uma melhor precisão das posições azimutais dos picos selecionados, ajustamos o zero da escala de indexação. Para tanto, tomamos vários pares de picos ajustados pelas Gaussianas, simétricos em relação à posição  $\phi = 90^\circ$  tomada como espelho, e calculamos o valor médio da posição do espelho para este conjunto de posições. A média aritmética dos valores encontrados,  $\phi_m = 89,9947^\circ$ , foi adotada para ser feita a correção da origem do diagrama. Nestas condições, a diferença entre o valor da escala de indexação, com erro, e da escala corrigida foi de  $\Delta\phi = 90^\circ - \phi_m = 0,0053^\circ$ . Esta diferença foi acrescentada a cada posição azimutal, anteriormente determinada pelo ajuste de Gaussianas, a fim de se obter a posição mais precisa para cada pico. As Tabelas 1 e 2 apresentam os picos selecionados, com suas posições azimutais ( $\phi_{aj}$ ) já corrigidas para o ajuste do zero da escala de indexação.

Tabela 1. Seleção dos picos bons para determinação do parâmetro c.

| Pico | Par predominante | $\phi_{aj} \pm \Delta\phi (^\circ)$ | R       |
|------|------------------|-------------------------------------|---------|
| 1    | 20-2-2/20-23     | $59,1345 \pm 0,0258$                | 32,00   |
| 2    | -220-2/-2203     | $60,8759 \pm 0,0241$                | 40,73   |
| 3    | -321-2/-3213     | $81,6280 \pm 0,0075$                | 2,16    |
| 4    | 12-3-2/12-33     | $98,4135 \pm 0,1778$                | 214,14  |
| 5    | -312-2/-3123     | $103,4024 \pm 0,0120$               | 2,06    |
| 6    | 03-3-2/03-33     | $115,8012 \pm 0,0079$               | 11,99   |
| 7    | 02-2-2/02-23     | $119,1351 \pm 0,0271$               | 2444,00 |
| 8    | -202-2/-2023     | $120,8752 \pm 0,0253$               | 34,49   |

Tabela 2. Seleção dos picos bons para determinação do parâmetro a.

| Pico | Par predominante | $\phi_{aj} \pm \Delta\phi (^{\circ})$ | R      |
|------|------------------|---------------------------------------|--------|
| 1    | -34-10/-34-11    | 44,5789 $\pm$ 0,0196                  | 0,12   |
| 2    | -4400/-4401      | 61,8952 $\pm$ 0,0073                  | 0,009  |
| 3    | 30-3-1/30-32     | 63,2187 $\pm$ 0,0031                  | 0,11   |
| 4    | 30-30/30-31      | 66,6543 $\pm$ 0,0049                  | 0,04   |
| 5    | -541-1/-5412     | 80,8279 $\pm$ 0,0025                  | 0,11   |
| 6    | 21-3-1/21-32     | 84,7730 $\pm$ 0,0078                  | 0,05   |
| 7    | -4220/-4221      | 87,2301 $\pm$ 0,0065                  | 0,05   |
| 8    | 21-30/21-31      | 88,6205 $\pm$ 0,0218                  | 0,40   |
| 9    | -3120/-3121      | 91,3652 $\pm$ 0,0090                  | 0,11   |
| 10   | 22-40/22-41      | 92,7785 $\pm$ 0,0072                  | 0,07   |
| 11   | -312-1/-3122     | 95,2763 $\pm$ 0,0062                  | 0,08   |
| 12   | -1010/-1011      | 97,5942 $\pm$ 0,0292                  | 0,09   |
| 13   | -4130/-4131      | 104,5839 $\pm$ 0,0178                 | 0,16   |
| 14   | 04-40/04-41      | 118,1139 $\pm$ 0,0093                 | 0,47   |
| 15   | -4040/-4041      | 121,8972 $\pm$ 0,0074                 | 0,0007 |
| 16   | 30-30/30-31      | 126,6341 $\pm$ 0,0055                 | 0,08   |

A indexação correta dos picos, aliada à classificação desses mesmos picos, tornou possível a utilização destes na determinação dos parâmetros **a** e **c** da cela hexagonal do quartzo  $\beta$ . O método pode ser descrito da seguinte forma: utilizando-se, inicialmente, um dos dois tipos de pico, por exemplo os picos sensíveis a **a**, determina-se um valor inicial para este parâmetro, para um certo valor assumido para **c**. Para os vários picos utilizados na determinação confrontam-se as posições azimutais dos picos, no diagrama experimental, com as posições azimutais determinadas pelo diagrama de indexação. Em seguida, com o valor de **a**, que foi determinado, passa-se então à determinação de um valor mais preciso de **c**, usando-se agora os picos sensíveis à variação deste parâmetro. Essa determinação é feita calculando, com o valor de **a**, novas curvas de variação das posições  $\phi$ , em função de **c**. Com as posições azimutais dos picos experimentais sensíveis a **c**, determinam-se então diversos valores para este parâmetro. O processo é repetido, iterativamente, até se conseguir valores bem precisos, convergentes, dos dois parâmetros.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO



Cada etapa da determinação de um parâmetro, com o outro fixado, foi denominado de ciclo de cálculo do parâmetro. O primeiro ciclo de cálculo foi realizado para o parâmetro **a**, assumindo-se o valor  $c = 5,4601 \text{ \AA}$ , da literatura [10], como fixo. Para este valor do parâmetro **c**, efetuamos a indexação com o parâmetro **a** variando de 4,94 a 5,04  $\text{ \AA}$ , para todos os picos selecionados como bons para a determinação do parâmetro **a**. Os valores das posições azimutais ajustadas ( $\phi_{aj}$ ) destes picos (Tabela 2) foram então confrontados com as posições azimutais obtidas na indexação. Um determinado valor de  $\phi_{aj}$  coloca-se, em geral, entre dois valores de  $\phi$ , no diagrama de indexação. Para a determinação de um valor mais correto, utiliza-se o programa de computador INTERPOL, também desenvolvido pelo Grupo de Difractometria de Nêutrons do IPEN-CNEN/SP. Este programa efetua uma interpolação linear de  $\phi_{aj}$  entre os dois outros valores, permitindo assim a obtenção do valor interpolado do parâmetro, em função da posição azimutal do pico. Com os procedimentos acima, determinou-se um valor do parâmetro **a** para cada pico selecionado. Deve-se ressaltar que o procedimento foi repetido duas vezes para cada pico, obtendo-se valores correspondentes às posições azimutais ajustadas e suas incertezas, isto é,  $\phi_{aj} + \Delta\phi$  e  $\phi_{aj} - \Delta\phi$ . A média aritmética das diferenças entre dois os valores obtidos fornece a incerteza  $\sigma_i$  do parâmetro calculado para a posição  $\phi_{aj}$  correspondente. Para a determinação do parâmetro **a**, foram utilizados os 16 picos selecionados. Para cada pico foi determinado  $a_i \pm \sigma_i$ . O conjunto dos valores obtidos para todos os picos foi utilizado para o cálculo do valor médio do parâmetro no ciclo em estudo com a respectiva incerteza associada. No 1º ciclo, portanto, foi determinado  $a_1 \pm \sigma_1$ . É importante salientar que os valores médios dos parâmetros foram calculados pela média ponderada e as incertezas associadas à média ponderada foram calculadas em termos da consistência do conjunto de dados. Segundo Chechev e Egorov [11], na análise de um conjunto de dados existem quatro tipos de conjuntos. Estes tipos de conjuntos de dados são definidos em termos dos valores de  $\chi^2$ , como indica a Tabela 3.

Tabela 3. Incertezas recomendadas para um conjunto de dados com base no valor de  $\chi^2$ .

| Tipo do conjunto de dados | Grau de discrepância dos dados ( valor de $\chi^2$ )           | Incerteza recomendada                                   |
|---------------------------|--|---|
| 1                         | $\chi^2 \leq (n - 1)$  | $\sigma = \sigma_{int}$                                 |
| 2                         | $(n-1) < \chi^2 \leq (\chi^2)_{n-1}^{0,05}$                    | $\sigma = \sigma_{int} \times [ \chi^2 / (n-1) ]^{1/2}$ |
| 3                         | $(\chi^2)_{n-1}^{0,05} < \chi^2 \leq 10 (\chi^2)_{n-1}^{0,05}$ | $\sigma = \sigma_{int} \times [ \chi^2 / (n-2) ]^{1/2}$ |
| 4                         | $\chi^2 > 10 (\chi^2)_{n-1}^{0,05}$                            | $\sigma = \sigma_{int} \times [ \chi^2 / (n-3) ]^{1/2}$ |

Na Tabela 3:

$$\chi^2 = \Sigma [ ( x_i - x_m )^2 / \sigma_i^2 ]$$

$$\sigma_{\text{int}} = [ 1 / ( \Sigma ( 1 / \sigma_i^2 ) ) ]^{1/2}$$

sendo que

$$x_m = [ ( \Sigma ( x_i / \sigma_i^2 ) ) / ( \Sigma ( 1 / \sigma_i^2 ) )$$

Na formulação acima, os  $x_i$  e os  $\sigma_i$  referem-se aos dados individuais dos parâmetros calculados e suas incertezas associadas, respectivamente,  $x_m$  é a média ponderada do conjunto de dados e  $\sigma_{\text{int}}$  a incerteza associada à média. Os conjuntos de dados utilizados no nosso trabalho, apresentam 8 e 16 picos selecionados. Portanto, temos dois conjuntos de dados com 7 e 15 graus de liberdade, respectivamente. Dessa forma, encontramos tabelados:  $(\chi^2)_7^{0,05} = 14,1$  e  $(\chi^2)_{15}^{0,05} = 25,0$ . Analisando os valores de  $\chi_c^2$  e  $\chi_a^2$ , mostrados na Tabela 4, verificamos que para todos os ciclos  $\chi_c^2 < 7$  e  $\chi_a^2 > 250$ . Com isso, os conjuntos de dados relativos aos parâmetros **c** e **a** foram classificados como pertencentes aos tipos 1 e 4, respectivamente. As incertezas associadas às médias dos respectivos parâmetros foram então calculadas de acordo com aquelas recomendadas para tais tipos. Com o valor do parâmetro **a**, determinado no 1º ciclo, assumido como valor fixo acompanhado de sua incerteza,  $a_1 \pm \sigma_1$ , e utilizando os 8 picos selecionados sensíveis à variação do parâmetro **c**, realizamos o 1º ciclo de determinação de **c**, obtendo o valor  $c_1 \pm \sigma_1$ . Assumindo agora o valor  $c_1 \pm \sigma_1$  como valor fixo, repetimos o processo para o 2º ciclo de **a**, obtendo como resultado o valor  $a_2 \pm \sigma_2$ . Com o resultado do 2º ciclo de **a** assumido como fixo, repetimos o processo para o 2º ciclo de **c**, obtendo como resultado o valor  $c_2 \pm \sigma_2$ .

Tabela 4. Valores dos parâmetros obtidos nos ciclos com os respectivos valores de  $\chi^2$ .

| Ciclo | $\chi_a^2$ | $\chi_c^2$ | $a_m \pm \sigma_a$ (Å) | $c_m \pm \sigma_c$ (Å) |
|-------|------------|------------|------------------------|------------------------|
| 1     | 630,3      | 4,2        | 4,9959±0,0015          | 5,46293±0,00066        |
| 2     | 943,0      | 1,2        | 4,9980±0,0020          | 5,46176±0,00032        |
| 3     | 775,0      | 2,9        | 4,9964±0,0017          | 5,46270±0,00052        |
| 4     | 730,3      | 3,2        | 4,9969±0,0018          | 5,46243±0,00053        |
| 5     | 708,9      | 2,6        | 4,9969±0,0018          | 5,46246±0,00053        |
| 6     | 568,3      | 3,5        | 4,9963±0,0016          | 5,46284±0,00069        |
| 7     | 946,6      | 1,6        | 4,9979±0,0019          | 5,46173±0,00032        |
| 8     | 757,1      | 2,9        | 4,9964±0,0018          | 5,46268±0,00052        |

O procedimento descrito acima foi repetido em um total de 8 ciclos para cada parâmetro. A Tabela 4 mostra os valores obtidos para os dois parâmetros nos 8 ciclos realizados.

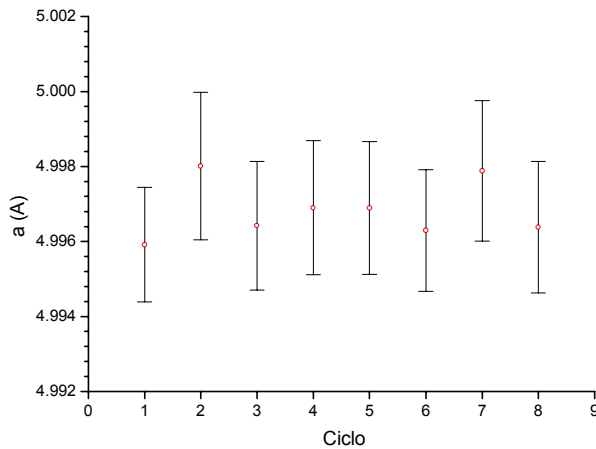


Figura 6 - Valores encontrados para o parâmetro **a** nos 8 ciclos efetuados.

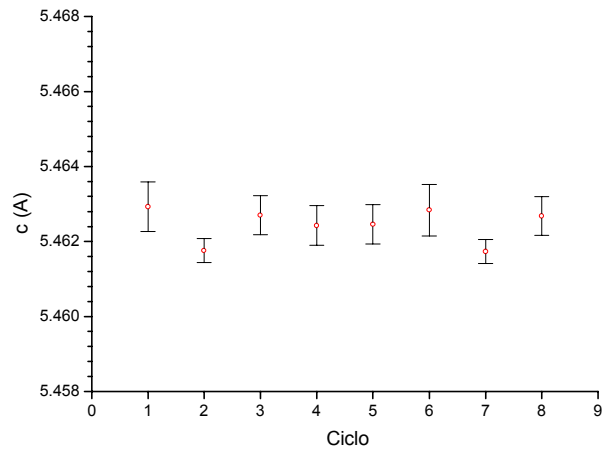


Figura 7 - Valores encontrados para o parâmetro **c** nos 8 ciclos efetuados.

As Figuras 6 e 7 mostram os resultados obtidos para os parâmetros **a** e **c**, respectivamente, nos 8 ciclos efetuados. As Figuras foram construídas com a intenção de verificar a convergência dos resultados. No entanto, essa convergência não se manifestou claramente, uma vez que a dispersão dos resultados iniciais voltou a aparecer nos resultados finais. Na verdade, parece existir um espelho de simetria colocado entre os valores do 4º e 5º ciclos. Ademais, se os valores de **a** e **c** fossem colocados em um mesmo gráfico, um outro espelho horizontal poderia ser colocado entre os dois conjuntos de valores. Os valores ficariam, então, em posições simétricas com relação a esse espelho. Esta última simetria, evidentemente não se aplica quando os valores são considerados com suas incertezas. Um outro ponto a ser observado, é que as incertezas nos valores de **a** são bem maiores do que aquelas dos valores de **c** (notar que as escalas, nas duas Figuras, têm mesma extensão). Isto se explica com o fato de que, no caso de **a**, o conjunto foi classificado como “conjunto de dados discrepantes” e, no caso de **c**, como “conjunto de dados consistentes” de acordo com a classificação proposta por Chechev e Egorov [11]. Finalmente, não pode ser afirmado que o comportamento dos valores de cada parâmetro irá se repetir, ciclicamente, com a introdução de novos ciclos. Isto só poderá ser verificado futuramente, com novos ciclos realizados. De

qualquer forma, os resultados do 8º ciclo para os dois parâmetros devem, em princípio, ser adotados como os melhores valores para esses parâmetros. Esses resultados são:

$$a = 4,9964 \pm 0,0018 \text{ \AA} \quad e \quad c = 5,46268 \pm 0,00052 \text{ \AA}$$

#### REFERÊNCIAS:

- [1] Kossel, W. **Ann. Phys. (Leipzig)** **25**: 512, 1936, apud Chang, S.L. **Multiple diffraction of x-rays in crystals**. Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg- New York - Tokyo, 1984.
- [2] Renninger, M. “Umweganregung”, eine bisher unbeachtete Wechselwirkungserscheinung bei Raumgitterinterferenzen. **Z. Phys.** **106**: 141-176, 1937
- [3] Post, B. Accurate lattice constants from multiple diffraction measurements. **J. Appl. Cryst.** **8**: 452-456, 1975.
- [4] Hom, T.; Kiszénik, W.; Post, B. **J. Appl. Cryst.** **8**: 457, 1975, apud Chang, S.L. **Multiple diffraction of x-rays in crystals**. Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York-Tokyo, 1984.
- [5] Caticha-Ellis, S. Simultaneous reflections and the mosaic spread in a crystal plate. **Acta Cryst.** **A25**: 666-673, 1969.
- [6] Mazzocchi, V.L. Estudo das fases  $\alpha$  e  $\beta$  do quartzo com difração múltipla de nêutrons. IPEN/CNEN-SP, USP, 1984. (Dissertação de Mestrado ).
- [7] Mazzocchi, V.L ; Parente, C.B.R. Study of  $\beta$ -Quartz by Neutron Multiple Diffraction. **J. Appl. Cryst.** **27**: 475-481, 1994.
- [8] 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. **J. Appl. Cryst.** **27**: 463-474, 1994.
- [9] Mazzocchi, V.L. ; Parente, C.B.R. Refinement of the Ferri- and Paramagnetic Phases of Magnetite from Neutron Multiple Diffraction Data. **J. Appl. Cryst.** **31**: 718-725, 1998.
- [10] Wright, F. & Lehmann, M.S. The structure of quartz at 25 and 590°C determined by neutron diffraction. **J. Solid State Chem.** **36**: 371-380, 1981.
- [11] Chechev, V.P ; Egorov, A.G. Search for optimum approach to the evaluation of data of varying consistency: half-life evaluations for  $^3\text{H}$ ,  $^{35}\text{S}$ ,  $^{55}\text{Fe}$ ,  $^{99}\text{Mo}$  and  $^{111}\text{In}$ . **Applied Radiation and Isotopes**, **52**: 601-608, 2000.

#### Apoio financeiro:

Universidade de Mogi das Cruzes (UMC), Pontifícia Universidade Católica de São Paulo (PUC/SP) e Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq).