

BR 87 14293



ISSN 0101-3084

**CNEN/SP**

**ipen** Instituto de Pesquisas  
Energéticas e Nucleares

DETERMINAÇÃO DA FRAÇÃO DE GEMINAMENTO DAUPHINÉ  
INDUZIDO EM UM CRISTAL NATURAL DE QUARTZO UTILIZANDO  
DIFRAÇÃO DE NÉUTRONS

Vera Lucia Mazzocchi e Carlos Benedicto Ramos Parente

PUBLICAÇÃO IPEN 98

FEVEREIRO/1986

SÃO PAULO

PUBLICAÇÃO IPEN 98

ISSN 0101-3084

FEVEREIRO/1986

**DETERMINAÇÃO DA FRAÇÃO DE GEMINAMENTO DAUPHINÉ INDUZIDO  
EM UM CRISTAL NATURAL DE QUARTZO UTILIZANDO  
DIFRAÇÃO 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

NEUTRON DIFFRACTION

QUARTZ

TWINNING

# DETERMINAÇÃO DA FRAÇÃO DE GEMINAMENTO DAUPHINÉ INDUZIDO EM UM CRISTAL NATURAL DE QUARTZO UTILIZANDO DIFRAÇÃO DE NÉUTRONS

Vera Lucia Mazzocchi e Carlos Benedicto Ramos Parente

## RESUMO

Neste trabalho, foi determinada a fração de geminamento Dauphiné de um monocristal de quartzo natural utilizando difração de nêutrons. O cristal, com formato cilíndrico e dimensões iguais a 5 cm de altura x 5 cm de diâmetro, foi submetido às transformações de fase  $\alpha \rightarrow \beta \rightarrow \alpha$ , antes das medições. Após o tratamento empregado nas transformações de fase, foram medidas algumas razões de intensidade  $I_{hk, \ell} / I_{\bar{h}\bar{k}, \bar{\ell}}$  em temperatura ambiente. Os vários pares de reflexões  $hk, \ell$  e  $\bar{h}\bar{k}, \bar{\ell}$  foram escolhidos por suas sensibilidades como indicadores de geminamento Dauphiné. As razões de intensidades experimentais foram comparadas com curvas teóricas que representam a variação da razão  $|F_{hk, \ell}|^2 / |F_{\bar{h}\bar{k}, \bar{\ell}}|^2$  como função da fração de geminamento Dauphiné  $x$ , a fim de se obter alguns valores de  $x$  para o geminamento Dauphiné secundário produzido pela inversão a 573°C. Foi encontrado um valor médio de  $x$  igual a 0,5, valor este comumente encontrado em quartzo natural. Para comparação e avaliação do método empregado, foi também determinada a fração de geminamento em um monocristal sintético, com a forma de um prisma reto medindo 3 cm x 3 cm x 0,8 cm. Para esta amostra, foi encontrado o valor  $x \approx 0,18$ , valor este mais alto do que os usualmente encontrados para quartzo sintético.

## DETERMINATION OF THE DAUPHINÉ TWINNING VOLUME FRACTION INDUCED IN A NATURAL QUARTZ CRYSTAL USING NEUTRON DIFFRACTION

### ABSTRACT

The Dauphiné twinning volume fraction of a natural quartz crystal has been determined by neutron diffraction. The crystal shaped into a cylinder 5 cm height x 5 cm diameter was submitted to the  $\alpha \rightarrow \beta \rightarrow \alpha$  phase transformations before the measurements. Several intensity ratios  $I_{hk, \ell} / I_{\bar{h}\bar{k}, \bar{\ell}}$  were measured at room temperature, after the heat treatment employed in the phase transformations. The various pairs of reflections  $hk, \ell$  -  $\bar{h}\bar{k}, \bar{\ell}$  were chosen for their sensitivity as Dauphiné twinning indicators. The experimental intensity ratios were compared to theoretical curves, representing the variation of the ratio  $|F_{hk, \ell}|^2 / |F_{\bar{h}\bar{k}, \bar{\ell}}|^2$  as function of the Dauphiné twinning volume fraction  $x$ , in order to obtain several values of  $x$  for the secondary Dauphiné twinning produced by the inversion at 573°C. An average value of  $x$  was found to be 0.5, which is commonly found in natural quartz. For comparison and evaluation of the method employed, the twinning volume fraction has also been determined for a synthetic quartz single crystal shaped into a 3 cm x 3 cm x 0.8 cm orthogonal prism. For this sample the value of  $x$  was found to be 0.18, which is higher than usually found for synthetic quartz.

## INTRODUÇÃO

O geminamento Dauphiné está presente em praticamente todos os cristais de quartzo, sejam eles naturais ou sintéticos. Este tipo de geminamento começou a receber atenção especial à partir do momento em que se verificou que o sinal do efeito piezoelétrico, ao longo de qualquer direção perpendicular ao eixo cristalino  $c$ , é invertido nas partes geminadas, fato de grande interesse para a indústria de osciladores de quartzo.

O geminamento Dauphiné pode ser descrito por uma rotação de  $180^\circ$  ao redor do eixo de ordem 3 (eixo  $c$  do cristal). Uma rotação deste tipo em uma parte do cristal com relação a outra vizinha, implica na existência de uma fronteira, separando regiões de quartzo de lado esquerdo e de lado direito, que podem ser identificados como cristal I e cristal II, indistintamente. Essa rotação de  $180^\circ$  ao redor do eixo  $c$  superpõe, na rede recíproca, o nó  $hk.l$  do cristal I ao nó  $\bar{h}\bar{k}.l$  do cristal II o qual, pela simetria de Laue, é equivalente ao nó  $kh.l$  (ou  $hk.\bar{l}$ ) do mesmo cristal II. Todas as vezes em que o fator de estrutura  $F_{hk.l}$  for suficientemente diferente de  $F_{kh.l}$ , o par torna-se um indicador do geminamento Dauphiné. Desta forma, uma intensidade observada  $I_{hk.l}$  é, na realidade,

$$I_{hk.l} \text{ (obs)} = x \cdot I_{hk.l} + (1-x) \cdot I_{kh.l}$$

Sendo a intensidade proporcional ao quadrado do fator de estrutura, pode-se escrever:

$$|F_{hk.l}|^2 \text{ (obs)} = x \cdot |F_{hk.l}|_I^2 + (1-x) \cdot |F_{kh.l}|_{II}^2 \quad (1)$$

onde  $x$  é a fração de volume do cristal I contida no volume total, chamada de fração de geminamento.

No caso de nêutrons espalhados por um cristal de quartzo<sup>(3)</sup>,  $F_{hk.l}$  é dado por:

$$F_{hk.l} = \left\{ b_{Si} \sum_{r=1}^3 \exp \left[ 2\pi i (hx_r + ky_r + lz_r) \right] \right\} \cdot \exp(-M_{Si}) + \left\{ b_O \sum_{r=1}^6 \exp \left[ 2\pi i (hx_r + ky_r + lz_r) \right] \right\} \cdot \exp(-M_O), \quad (1.a)$$

onde  $b$  é a amplitude de espalhamento coerente de nêutrons do átomo ligado,  $h, k$  e  $l$  são os índices de Miller da reflexão considerada e  $x, y, z$  são as coordenadas relativas das posições dos átomos constituintes da substância, presentes na cela unitária.  $M$  é o fator anisotrópico de temperatura que é dado por:

$$M = h^2 \cdot \beta_{11} + k^2 \cdot \beta_{22} + l^2 \cdot \beta_{33} + 2hk \cdot \beta_{12} + 2hl \cdot \beta_{13} + 2kl \cdot \beta_{23} \quad (1.b)$$

onde os  $\beta_{11}, \beta_{22}, \dots, \beta_{23}$  são os chamados parâmetros térmicos. Na expressão (1.a), os índices Si e O referem-se, respectivamente, aos átomos de silício e de oxigênio.

A fração de geminamento Dauphiné presente em cristais naturais de quartzo é da ordem de 0,5<sup>(5)</sup>. Em 1945, Frondel<sup>(2)</sup> procurou estabelecer um método de remover, artificialmente, o geminamento Dauphiné de placas de quartzo natural, objetivando poder utilizá-las como osciladores. O geminamento Dauphiné reduz, ou elimina totalmente, a atividade piezoelétrica no quartzo, alterando também suas características ligadas à frequência de oscilação. A estratégia de Frondel consistia em

aquecer as placas a uma temperatura acima da transição  $\alpha \rightarrow \beta$  onde, por razões de simetria, o geminamento Dauphiné não pode existir; em seguida, abaixar a temperatura de modo controlado, de forma a fazer com que a reversão  $\beta \rightarrow \alpha$  ocorresse a partir de um único núcleo, conseguindo assim, em princípio, um cristal sem geminamento. Este autor, embora não tenha conseguido chegar ao método visado inicialmente, obteve importantes resultados no que diz respeito ao geminamento Dauphiné induzido, ou geminamento secundário, em quartzo natural ou sintético. Frondel também estudou o geminamento Dauphiné secundário, empregando outro processo térmico que não envolvia a passagem pela fase  $\beta$ . O processo consistia em resfriar rapidamente o cristal a partir de temperaturas abaixo da transição. As temperaturas variavam em um intervalo de 200°C a 550°C. A seguir, é feita uma síntese dos resultados conseguidos por Frondel, através da inversão do quartzo a 573°C, por serem resultados mais diretamente ligados a este trabalho.

Frondele examinou centenas de placas de quartzo natural e sintético, antes e após a passagem pela transição de fase, empregando diversas taxas de resfriamento. Em linhas gerais, os resultados encontrados foram os seguintes:

- 1) A quantidade de geminamento, produzido pela inversão a 573°C, é influenciada pela taxa de resfriamento através do ponto de inversão, pelo tamanho do cristal de quartzo e pela quantidade e distribuição do geminamento Dauphiné originalmente presente.
- 2) De um modo geral, o resfriamento lento tende a aumentar a quantidade de geminamento induzido e a diminuir a quantidade de rachaduras no cristal. O resfriamento rápido tende ao efeito contrário.
- 3) Teoricamente não deveria existir nenhuma diferença entre uma placa com geminamento inicial e outra sem, uma vez que esse geminamento desaparece acima de 573°C. Entretanto, tensões são aparentemente criadas pelo aquecimento e persistem acima de 573°C, predispondo uma placa ao geminamento secundário, quando do seu resfriamento.
- 4) As amostras utilizadas tinham a forma de placas quadradas, com cerca de 19 mm de lado (0,75 de polegada) e 0,38 mm de espessura (0,015 de polegada), na sua maioria. Algumas amostras, de maior espessura e sem geminamento inicial, empregadas no estudo, mostraram que sempre se desenvolvia geminamento Dauphiné induzido, quando a espessura ultrapassava aproximadamente 1 mm (0,040 de polegada), independentemente da taxa de resfriamento utilizada no ponto de inversão.

As tensões mencionadas em 3), seriam as responsáveis pelo aparecimento de geminamento em placas originalmente livres do fenômeno. Por outro lado, placas de quartzo natural, estudadas por Frondel, mostraram a existência de um fenômeno de "memorização" da incidência e distribuição do geminamento original, de tal forma que, após o resfriamento, a incidência e a distribuição do geminamento secundário mostravam-se grandemente influenciadas pelas originais.

Tsinzerling<sup>(4)</sup>, posteriormente a Frondel, tentou vários métodos de estabilização de um geminado sobre o outro, utilizando também o processo de resfriamento através da temperatura de transição. Os métodos utilizados incluíam resfriamento lento, resfriamento em um campo elétrico e cuidadosa remoção de impurezas por "varredura eletrolítica".

Em trabalho mais recente, Young<sup>(6)</sup>, ao estudar o mecanismo de transição no quartzo, deteve-se no estudo do geminamento Dauphiné em várias amostras de quartzo natural claro e leitoso, bem como em quartzo sintético. O método utilizado consistia em determinar, utilizando difração de raios-X, razões entre intensidades de um par indicador de geminamento Dauphiné, em temperatura ambiente e em várias outras temperaturas, após cada um dos vários ciclos de aquecimento pelos quais passava uma determinada amostra. As amostras eram preparadas na forma esférica, com diâmetros variando entre 0,1 e 0,4 mm. Um ciclo de aquecimento correspondia, geralmente, em elevar a temperatura acima da temperatura de transição, e em manter o cristal na fase  $\beta$  por períodos variando de alguns pou-

cos minutos até mais de uma hora, retornando, em seguida, à temperatura ambiente. Em geral, as taxas de variação de temperatura, nos ciclos, era superior a  $15^{\circ}\text{C}/\text{min}$  e o número de ciclos, em um mesmo cristal, podia chegar a 20. De um modo geral, durante os primeiros ciclos de aquecimento, todas as amostras examinadas por Young exibiram alterações aleatórias no geminamento, com tendência geral a aumentar o seu grau. Nos ciclos subseqüentes, a razão entre intensidades (R) freqüentemente parecia não poder atingir o valor unitário, indicativo de que o cristal apresentava igualdade entre os volumes dos geminados, flutuando, entretanto, em torno desse valor. Foi observado também que a razão entre intensidades oscilava, com freqüência, entre R e  $1/R$ , como se o cristal fosse dividido em dois tipos de região, com volumes desiguais, de tal forma que, aleatoriamente na seqüência de ciclos, se uma dessas regiões assumisse uma das duas formas de geminado, a outra teria de assumir necessariamente a forma oposta. Foram também observadas variações consideráveis, tanto na quantidade de geminamento Dauphiné original, quanto no comportamento desse geminamento, em amostras retiradas de um mesmo cristal.

Em um estudo recente das fases  $\alpha$  e  $\beta$  do quartzo, Mazzocchi<sup>(3)</sup>, empregando a difração múltipla de nêutrons como método de análise estrutural, verificou a necessidade da determinação da fração de geminamento contida em uma amostra de quartzo- $\alpha$ , após a mesma ter passado pela fase  $\beta$ . O conhecimento do grau do geminamento induzido na amostra, tornou-se necessário quando do cálculo do diagrama teórico de difração múltipla do quartzo- $\alpha$ , a fim de possibilitar a comparação com o diagrama obtido experimentalmente. Esta necessidade deveu-se ao fato de que não era possível afirmar, com certeza, que o cristal conservara o mesmo grau de geminamento original, quando de seu retorno à fase  $\alpha$ , em conseqüência direta dos resultados da literatura. Convém mencionar que, por ter sido a amostra preparada a partir de quartzo- $\alpha$  natural, a fração de geminamento foi considerada como sendo igual a 0,5, antes da passagem pela fase  $\beta$ . Para efeito de valiação do método utilizado, a autora determinou também a fração de geminamento Dauphiné em uma amostra de quartzo- $\alpha$  sintético. Uma vez que o geminamento do tipo Dauphiné pode ser facilmente produzido em cristais de quartzo, por efeito de choques mecânicos relativamente pequenos, é de se esperar que cristais sintéticos, mesmo aqueles crescidos de forma a não possuírem este tipo de geminamento, acabem por tê-lo, ainda que em forma pouco acentuada, particularmente se o cristal for submetido a processos mecânicos de corte e polimento.

O presente trabalho reúne os resultados das determinações da fração de geminamento, do último trabalho mencionado acima. Essas determinações foram feitas utilizando-se as intensidades integradas, obtidas experimentalmente, para diversos pares indicadores de geminamento Dauphiné, em forma semelhante aquela empregada por Young.

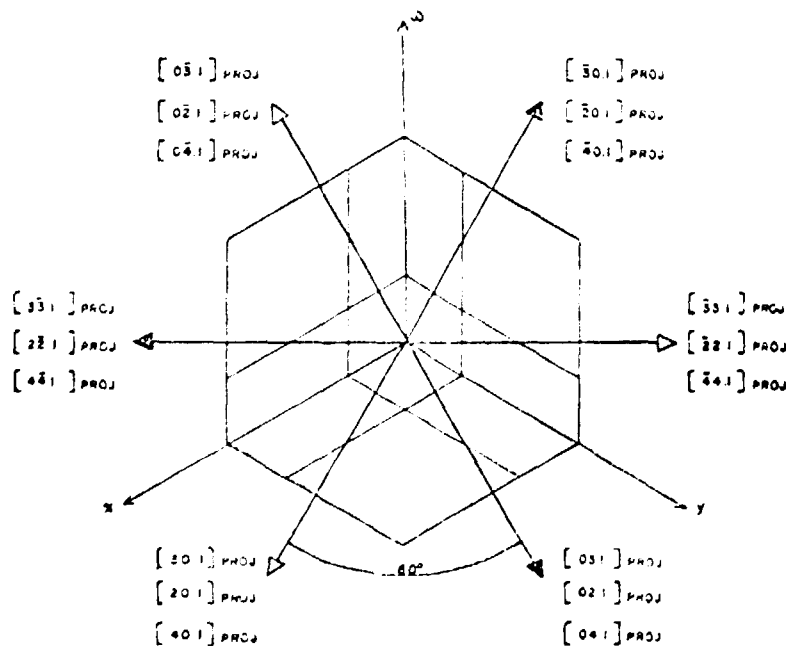
## MATERIAIS E MÉTODOS

As medições das intensidades de alguns pares indicadores de geminamento Dauphiné, foram realizadas no difratômetro de nêutrons do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN-CNEN/SP).

A amostra de quartzo natural utilizada tinha a forma cilíndrica com dimensões iguais a 5 cm de diâmetro e 5 cm de altura. A amostra foi colocada em uma cápsula de aquecimento, especialmente preparada para ela, ligada a um sistema controlador de temperatura<sup>(3)</sup>. O aquecimento foi controlado com maior cuidado, a partir de aproximadamente  $550^{\circ}\text{C}$ , sendo feito em duas etapas: a primeira, de  $550$  a  $600^{\circ}\text{C}$ , passando portanto pela temperatura de transição de fase ( $573^{\circ}\text{C}$ ), e a segunda, de  $600$  a  $750^{\circ}\text{C}$ . Na primeira etapa, o aquecimento foi feito mais lentamente, para evitar ruptura do cristal, a qual poderia ocorrer durante a transição de fase. A taxa média de aquecimento, nesta etapa, foi da ordem de  $0,66^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . Na segunda etapa, o aquecimento foi mais rápido, com taxa média igual a  $2,22^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , uma vez que o cristal já se encontrava na fase  $\beta$ . Quanto ao resfriamento, este não ocorreu de forma gradativa, devido a uma inesperada ruptura das resistências de aquecimento, após cerca de 430 horas de permanência do cristal na fase  $\beta$ . Assim, o resfriamento até a temperatura ambiente, ocorreu naturalmente e com taxa alta o suficiente para provocar a ruptura do cristal, no ponto de inversão. De fato, após a abertura da

cápsula verificou-se a existência de rachaduras no cristal. Entretanto, como a cápsula foi construída de forma a manter a integridade desse cristal<sup>(3)</sup>, não houve qualquer prejuízo nas medições de intensidade, tanto em difração múltipla, quanto em difração simples. No que se refere à amostra de quartzo sintético, esta tinha a forma de um prisma reto de dimensões iguais a 3cm x 3 cm x 0,8 cm, sendo suas faces maiores polidas. Esta amostra não sofreu qualquer tratamento térmico.

As medições foram feitas, nas duas amostras, para 15 pares de reflexões do tipo  $hk.l$  e  $\bar{h}\bar{k}.\bar{l}$ , pertencentes aos pares das formas de planos  $\{02.1\}$  e  $\{02.\bar{1}\}$ ,  $\{03.1\}$ , e  $\{03.\bar{1}\}$ ,  $\{04.1\}$  e  $\{04.\bar{1}\}$ ,  $\{23.1\}$  e  $\{23.\bar{1}\}$ . O método de medida utilizado foi o método do cristal girante. A Figura 1 mostra as projeções, no plano basal, das direções dos vetores de espalhamento das reflexões estudadas, com índices  $l$  positivos e pertencentes a essas formas de planos, excetuando-se as reflexões pertencentes às formas  $\{23.1\}$  e  $\{23.\bar{1}\}$ . Os segmentos das retas paralelas aos eixos  $x, y$  e  $w$ , na figura, indicam somente os traços dos planos das formas  $\{03.1\}$  e  $\{03.\bar{1}\}$ . Deve-se notar que as formas de planos consideradas no estudo não são equivalentes entre si, no sistema trigonal. Na realidade, devido à diferença apreciável entre os valores correspondentes dos fatores de estrutura, das reflexões pertencentes aos pares de formas acima, essas reflexões formam pares indicadores de geminamento do tipo Dauphiné, ou seja, pares formados por reflexões dos tipos  $hk.l$  e  $hk.\bar{l}$  muito diferentes em intensidade. No desenho, as setas escuras e claras servem para diferenciar as reflexões de uma forma de planos da outra. Um giro de  $180^\circ$  na figura, correspondente ao que ocorre no geminamento Dauphiné, sobrepõe reflexões da forma  $\{hk.l\}$  a reflexões da forma  $\{hk.\bar{l}\}$ , ou seja as setas escuras às setas claras. Uma vez que o cristal foi fixado no goniostato com o eixo cristalográfico coincidente com o eixo  $\phi$ , ao ter sido encontrada uma dada reflexão, as outras puderam ser encontradas a cada  $60^\circ$ , a partir do valor de  $\phi$  correspondente à primeira reflexão. No que se refere às formas  $\{23.1\}$  e  $\{23.\bar{1}\}$ , a Figura 2 mostra as projeções, sobre o plano  $xy$  da rede recíproca do quartzo- $\alpha$ , dos vetores de espalhamento das reflexões estudadas todas pertencentes a essas duas formas. Também, neste caso, as reflexões estudadas tinham todas  $l > 0$ , e formavam pares indicadores de geminamento Dauphiné. Após ter sido encontrada a primeira reflexão, as outras puderam ser sucessivamente encontradas através de um giro no eixo  $\phi$ , levando em conta os ângulos previamente calculados, que estão indicados na própria figura.



**Figura 1** – Projeções, sobre o Plano Basal da Cella Unitária do Quartzo- $\alpha$ , das Direções dos Vetores de Espalhamento das Reflexões Pertencentes às Formas de Planos  $\{02.1\}$ ,  $\{02.\bar{1}\}$ ,  $\{03.1\}$ ,  $\{03.\bar{1}\}$ ,  $\{04.1\}$  e  $\{04.\bar{1}\}$ , com Índices  $l$  Positivos.



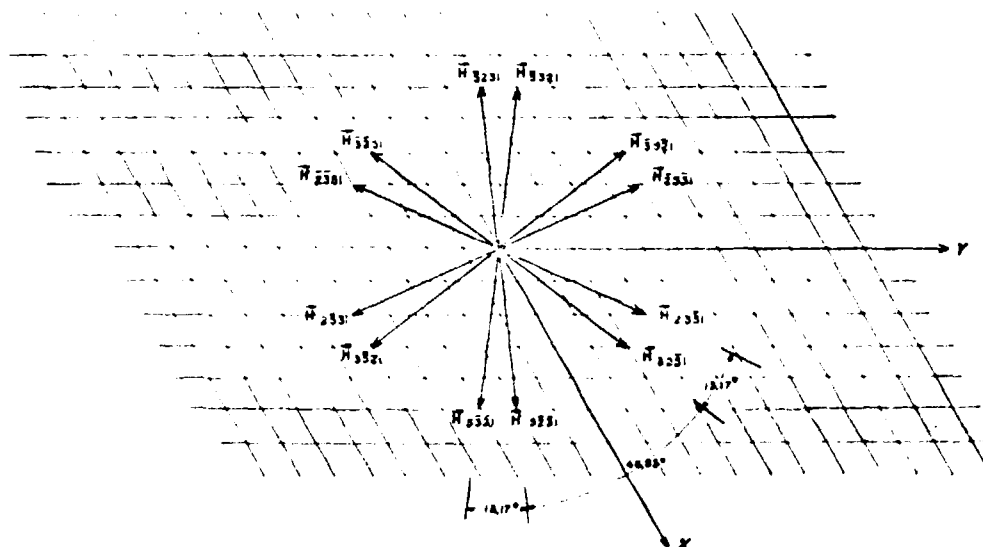


Figura 2 - Projeções, sobre o Plano xy da Rede Recíproca do Quartzo- $\alpha$ , dos Vetores de Espalhamento das Reflexões Pertencentes às Formas de Planos  $\{23.1\}$  e  $\{23.\bar{1}\}$ , com Índices  $l$  Positivos.

Para facilitar o cálculo da fração de geminamento, tanto na amostra de quartzo natural como na de quartzo sintético, foi preparado um programa de computador que, após selecionar todas as reflexões possíveis dentro de um intervalo determinado, considerando um valor máximo absoluto para os índices de Miller, calcula, para cada reflexão, o quadrado do fator de estrutura, levando em consideração a existência de geminamento, de acordo com a relação (1), e a existência de anisotropia no fator de temperatura, de acordo com as relações (1.a) e (1.b). Através da variação da fração de geminamento de 0 a 1, com acréscimos de 0,2, a utilização desse programa permitiu que fossem construídas as curvas de variação de  $|F_{hk,l}|^2 / |F_{\bar{h}\bar{k},l}|^2$ , em função da fração de geminamento  $x$ , para os 15 pares de reflexões consideradas. A Figura 3 mostra duas dessas curvas, obtidas para os pares de reflexões pertencentes às formas  $\{02.1\}$  e  $\{02.\bar{1}\}$ . Com as curvas, e conhecendo-se as razões entre as intensidades integradas experimentais para cada par de reflexões, pôde-se determinar a fração de geminamento correspondente. As intensidades integradas experimentais foram calculadas através da relação:

$$I = \sum_{i=1}^n (y_i - B_i) \quad (2)$$

onde  $y_i$  é a ordenada do ponto  $i$ ,  $B_i$  é a radiação de fundo nesse ponto e  $n$  é o número de pontos que constituem o pico.

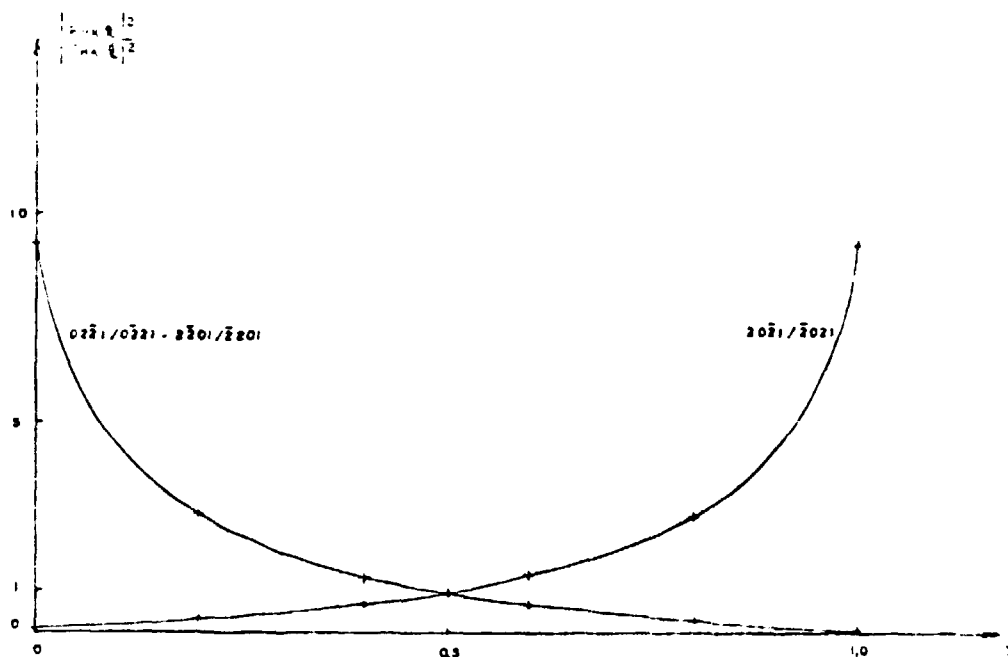


Figura 3 – Curvas de Variação de  $|F_{hk,l}|^2 / |F_{\bar{h}\bar{k},l}|^2$  com a Fração de Geminamento  $x$ , para Pares Formados com Reflexões das Formas  $\{02\bar{2}1\}$  e  $\{20\bar{2}1\}$ , no Quartzo- $\alpha$ .

## RESULTADOS E DISCUSSÕES

Logo após a obtenção das primeiras curvas de intensidade das reflexões escolhidas, pôde-se verificar a existência de geminamento do tipo Dauphiné no cristal de quartzo natural. Isto pode ser verificado através da Figura 4, que mostra as curvas de intensidade obtidas para as reflexões  $04\bar{4}1$  e  $0\bar{4}41$ . Para essas reflexões, os quadrados dos fatores de estrutura são, respectivamente,  $5,8 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^2$  e  $0,2 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^2$ , portanto, muito diferentes. Dessa forma, caso não houvesse geminamento Dauphiné na amostra em questão, as intensidades observadas para as duas reflexões seriam muito diferentes. Uma vez que essas intensidades são praticamente iguais, pode-se concluir que existe geminamento e que, em uma primeira aproximação, a fração de geminamento, se não for igual a 0,5, deve ser muito próxima desse valor. Quanto à amostra sintética, a mesma Figura 4 mostra que, se existir geminamento, a fração de geminamento, como previsto para esse caso, deve ser baixa, uma vez que as intensidades observadas estão coerentes com os respectivos valores dos quadrados dos fatores de estrutura. Na figura, estão indicadas também as larguras na meia altura ( $\beta$ ) das curvas, notando-se que, para o cristal sintético, os valores encontrados são cerca de 1/3 dos valores para o cristal natural.

A Tabela I mostra, para cada par de reflexões, os valores de  $\phi$  onde elas foram encontradas ( $\phi \text{ Exp}$ ), as suas intensidades integradas experimentais ( $I_{hk,l} \text{ Exp}$ ) e as razões entre essas intensidades ( $I_{hk,l} / I_{\bar{h}\bar{k},l}$ ), no caso da amostra de quartzo- $\alpha$  natural, após a mesma ter passado pela fase  $\beta$ . Os valores da fração de geminamento ( $x$ ) da tabela, foram encontrados com o auxílio de curvas similares às que são mostradas na Figura 3, conforme mencionado anteriormente. A extinção secundária certamente era bastante intensa na amostra em questão, por esta ser de grande tamanho, afetando as intensidades experimentais. Entretanto, dois aspectos devem ser aqui salientados: o primeiro é que, pelo fato das medições de intensidade, em um par de reflexões, terem ocorrido sem mudança da geometria da amostra no feixe, por esta ter a forma cilíndrica e ter sido girada em torno de seu eixo, pode-se afirmar que os comprimentos médios dos feixes envolvidos eram sempre os mesmos. O segundo fato é que, no cristal natural, as reflexões de um mesmo par são praticamente iguais em intensidade. Como consequência desses fatos, pode-se concluir que o fator de extinção secundária é o mesmo para as reflexões de um par.

Assim, a extinção secundária, embora existente, não altera os resultados, uma vez que é utilizada a razão entre as intensidades. Este fato permite que uma média aritmética simples possa ser extraída de todos os valores obtidos. Desta forma, encontrou-se para a fração de geminamento na amostra de quartzo- $\alpha$ , após a mesma ter passado pela fase  $\beta$ , o valor médio  $x = 0,5$ .

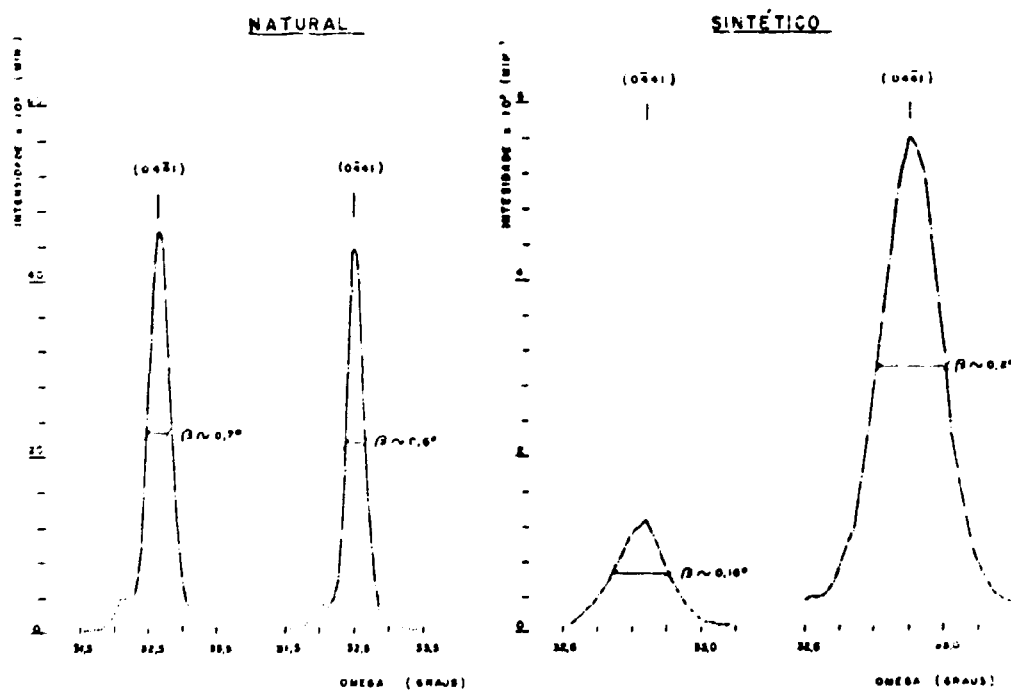


Figura 4 - Curvas de Difração de Nêutrons das Reflexões  $04.1$  e  $04.\bar{1}$  dos Cristais de Quartzo- $\alpha$  Natural e Sintético.

A Tabela II é o equivalente à Tabela I para a amostra de quartzo- $\alpha$  sintético. Os valores de  $x$  apresentados nesta tabela foram obtidos da mesma forma que no caso da amostra natural. Entretanto, no que se refere ao valor médio da fração de geminamento, este não pôde ser obtido de forma análoga à empregada para o cristal natural. Os motivos desse impedimento são expostos a seguir. Assim como na amostra natural, foram escolhidos pares de reflexões do tipo  $hk.l$  e  $\bar{h}\bar{k}.l$ , as quais se encontram a  $180^\circ$  uma da outra, com relação ao ângulo  $\phi$ . Por este motivo, os comprimentos médios dos feixes são iguais para reflexões de um mesmo par, independentemente da forma da amostra. Contudo, este cuidado não é, por si só, suficiente para eliminar totalmente o efeito da extinção, uma vez que, neste caso, as reflexões envolvidas em um mesmo par têm intensidades bem diferentes. Como é bem conhecido<sup>(1)</sup>, quanto maior a intensidade de uma reflexão, mais ela estará afetada pela extinção secundária. Considerando-se, na Tabela II, os quatro conjuntos de reflexões, cada um dos quais constituídos, respectivamente, pelos pares pertencentes às formas  $\{02.1\}$  e  $\{02.\bar{1}\}$ ,  $\{03.1\}$  e  $\{03.\bar{1}\}$ ,  $\{04.1\}$  e  $\{04.\bar{1}\}$ ,  $\{23.1\}$  e  $\{23.\bar{1}\}$ , pode-se verificar que as maiores flutuações dos valores obtidos para  $x$ , correspondem aos conjuntos constituídos pelos pares de reflexões de maior intensidade. Por este motivo, para o cálculo da fração de geminamento nesta amostra, foi extraída a média aritmética simples somente dos valores obti-

dos com as reflexões das formas  $\{23.1\}$  e  $\{2\bar{3}.1\}$ , onde são observadas as menores intensidades e, de fato, menores flutuações dos valores de  $x$ . Sendo assim, o resultado encontrado para a amostra de quartzo- $\alpha$  sintético foi  $x = 0,82$  ou, mantendo-se  $x$  no intervalo de 0 a 0,5, o seu valor complementar  $x = 0,18$ .

Tabela I

Valores Encontrados para as Frações de Geminamento Correspondentes aos Pares de Reflexões Estudados na Amostra de Quartzo- $\alpha$  Natural, após a Mesma Ter Passado pela Fase  $\beta$ .

REFLEXÃO	$\phi_{Exp}$	$I_{hk.l Exp}$	$I_{hk.l} / I_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}}$	X
02 $\bar{2}$ 1 0 $\bar{2}$ 21	37,3 217,3	823427 858580	0,96	0,55
20 $\bar{2}$ 1 $\bar{2}$ 021	97,3 277,3	738286 766390	0,96	0,49
2 $\bar{2}$ 01 $\bar{2}$ 201	157,3 337,3	754551 747695	1,01	0,50
03 $\bar{3}$ 1 0 $\bar{3}$ 31	37,3 217,3	819703 809202	1,01	0,50
30 $\bar{3}$ 1 $\bar{3}$ 031	97,3 277,3	727450 714611	1,02	0,50
3 $\bar{3}$ 01 $\bar{3}$ 301	157,3 337,3	713429 748149	0,95	0,48
04 $\bar{4}$ 1 0441	37,0 217,0	385443 357572	1,08	0,48
40 $\bar{4}$ 1 $\bar{4}$ 041	97,0 277,0	306762 352703	0,87	0,48
4 $\bar{4}$ 01 $\bar{4}$ 401	157,0 337,0	351898 354471	0,99	0,50
23 $\bar{5}$ 1 $\bar{2}$ 351	0,85 180,68	151604 150852	1,00	0,50
32 $\bar{5}$ 1 $\bar{3}$ 251	14,02 193,93	157618 164723	0,96	0,51
52 $\bar{3}$ 1 $\bar{5}$ 231	60,73 241,27	141587 159506	0,89	0,52
5 $\bar{3}$ 21 $\bar{5}$ 321	73,93 254,15	144153 153600	0,94	0,48
35 $\bar{2}$ 1 3521	120,73 300,90	136656 147192	0,93	0,48
25 $\bar{3}$ 1 $\bar{2}$ 531	133,93 314,01	141391 154462	0,92	0,52

Tabela II

Valores Encontrados para as Frações de Geminamento Correspondentes aos Pares de Reflexões Estudados na Amostra de Quartzo- $\alpha$  Sintético

REFLEXÃO	$\phi_{Exp}$	$I_{hk.l Exp}$	$I_{hk.l} / I_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}}$	X
02 $\bar{2}$ 1 0 $\bar{2}$ 21	23,29 203,29	38357 95784	0,40	0,75
20 $\bar{2}$ 1 $\bar{2}$ 021	83,29 263,29	102421 48366	2,12	0,71
2 $\bar{2}$ 01 $\bar{2}$ 201	143,29 323,29	36722 111880	0,32	0,81
03 $\bar{3}$ 1 0331	22,45 202,45	97421 43718	2,23	0,77
30 $\bar{3}$ 1 $\bar{3}$ 031	82,45 262,45	65029 103018	0,63	0,63
3 $\bar{3}$ 01 $\bar{3}$ 301	142,45 322,45	91442 66863	1,37	0,61
04 $\bar{4}$ 1 0441	22,44 202,44	11238 73576	0,15	0,93
40 $\bar{4}$ 1 4041	82,44 262,44	71716 16187	4,43	0,85
4 $\bar{4}$ 01 $\bar{4}$ 401	142,44 322,44	10642 77730	0,14	0,93
23 $\bar{5}$ 1 $\bar{2}$ 351	46,05 226,05	31199 8335	3,74	0,81
32 $\bar{5}$ 1 $\bar{3}$ 251	59,10 239,10	9370 38635	0,24	0,82
52 $\bar{3}$ 1 5231	106,05 286,05	9286 41388	0,22	0,82
5 $\bar{3}$ $\bar{2}$ 1 $\bar{5}$ 321	119,10 299,10	39071 10772	3,63	0,81
35 $\bar{2}$ 1 $\bar{3}$ 521	166,05 346,05	34720 8869	3,91	0,82
25 $\bar{3}$ 1 $\bar{2}$ 531	179,10 358,10	9291 37950	0,24	0,81

## CONCLUSÕES

A fração de geminamento encontrada para a amostra de quartzo- $\alpha$  natural, ou seja,  $x = 0,5$ , indica que o ciclo térmico ao qual ela foi submetida, não alterou, substancialmente, o grau de geminamento anteriormente existente, admitindo-se que este era também da ordem de 0,5, valor comum em cristais naturais. Na literatura, verifica-se que não existe um padrão bem definido de comportamento do geminamento Dauphiné induzido, em relação ao ciclo térmico empregado. Aparentemente, a alteração do geminamento de um cristal, após um determinado ciclo térmico envolvendo a transição de fase  $\alpha$ - $\beta$ , depende mais de propriedades intrínsecas desse cristal ainda não bem estabelecidas, do que de características do ciclo, tais como, tempo de permanência na fase  $\beta$  e taxa de resfriamento no ponto de inversão. De qualquer forma, o ciclo empregado neste trabalho diferencia-se particularmente no que se refere ao tempo de permanência utilizado, em consequência do emprego da amostra em medições de intensidade em difração múltipla. De fato, foram cerca de 430 horas, a uma temperatura em torno de 750°C. Quanto à taxa de aquecimento, outra das características de um ciclo térmico, pouca importância tem sido dada a ela, uma vez que é entendido que nenhuma influência teria no geminamento induzido. No caso deste trabalho, os cuidados tomados durante o aquecimento visavam, tão somente, evitar a fragmentação do cristal durante a transição de fase. A ruptura da resistência de aquecimento da cápsula, impediu que o mesmo cuidado fosse tomado durante o resfriamento do cristal. É provável que a fragmentação observada, após a abertura da cápsula, tenha ocorrido durante esta etapa.

A literatura mostra ainda que, em um cristal natural, torna-se muito difícil a eliminação total do geminamento Dauphiné, independentemente da taxa de resfriamento utilizada. Esta dificuldade aumenta com a espessura, para cristais em forma de placa. A amostra utilizada neste trabalho é de dimensões muito maiores do que as utilizadas na literatura, o que poderia explicar o grau máximo atingido pelo geminamento Dauphiné induzido, a despeito do longo tempo de permanência do cristal na fase  $\beta$ , a uma temperatura cerca de 170°C acima da temperatura de transição.

No que se refere à amostra de quartzo- $\alpha$  sintético, a fração de geminamento encontrada foi  $x = 0,18$ , o que mostra a existência de geminamento Dauphiné pouco acentuado, provavelmente ocasionado durante os processos de corte e polimento do cristal.

## AGRADECIMENTOS

Um dos autores, V. L. Mazzocchi, agradece à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), pela concessão de bolsa de mestrado, processo nº 81/1440-1, que permitiu a realização deste trabalho, parte integrante de Dissertação submetida para a obtenção do grau de Mestre em Tecnologia Nuclear Básica, conferido pela Universidade de São Paulo. Ambos os autores agradecem o suporte financeiro fornecido pela Comissão Nacional de Energia Nuclear (CNEN), dentro da pesquisa/tarefa "Estudos Estruturais por Difração de Nêutrons", código 820, e à Secretaria de Cooperação Econômica e Técnica Internacional da Secretaria de Planejamento da Presidência da República (SUBIN), dentro do Convênio SUBIN/CNPq/SBCr, nº 065/82.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Bacon, G. E. *Neutron diffraction*, 3 ed. Oxford, Clarendon, 1975.
2. Frondel, C. Secondary Dauphiné twinning in quartz. *Am. Mineral.* **30**, 447-69, 1945.
3. Mazzocchi, V. L. *Estudo das fases  $\alpha$  e  $\beta$  do quartzo com difração múltipla de nêutrons*. São Paulo, 1984. (Dissertação de Mestrado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares).
4. Tsinkerling, E. V. Artificial stabilization of the quartz lattice. *Doklay Akad. Nauk. SSSR*, **95**:529-30, 1954 apud Young, R. A. *Mechanism of the phase transition in quartz*. Washington, D. C., Air Force Office of Scientific Research, 1962. (AFOSR - 2569). (Final Report).

5. Wright, A. F.; Lehmann, M. S. The structure of quartz at 25 and 590°C determined by neutron diffraction. *J. Solid State Chem.*, 36:371-80, 1981.
6. Young, R. A. *Mechanism of the phase transition in quartz*. Washington, D. C., Air Force Office of Scientific Research, 1962. (AFOSR - 2569). (Final Report).