

UM PROGRAMA PARA A SIMULAÇÃO DE LAUEGRAMAS

H. S. de Amorim e M. R. do Amaral Jr.

Instituto de Física da U.F.R.J. - Laboratório de Cristalografia e Raio-X / FIS - Cidade Universitária - Centro de Tecnologia - Bloco A - Cx. P. 68.528 - 21949-900 - Rio de Janeiro - RJ

Fernando Cezar A. Gonçalves

Escola Naval - Departamento de Física - Ilha de Villegagnon - 20180-000 - Rio de Janeiro - RJ

Recebido em 21/9/93; aceito em 11/10/94

We have developed a program for simulation of transmission and back-reflection x-ray Laue pattern, useful in different crystallography laboratory applications. Written in advanced Basic language is simple and versatile.

Keywords: crystallography; x-ray diffraction; Laue method; structure analysis.

INTRODUÇÃO

O Método de Laue para a produção de difração de raio-x em cristais, deriva do arranjo experimental originalmente utilizado na clássica experiência de 1912 em que Laue, Friedrich e Knipping<sup>1</sup> tornaram evidentes a natureza ondulatória da radiação x e o caráter regular periódico da distribuição atômica nos cristais. Tanto a simplicidade conceitual, hoje bastante conhecida\*, quanto a simplicidade e o baixo custo do aparato experimental envolvido foram aspectos propulsores para a sua popularização nos laboratórios de cristalografia.

O método é ainda hoje largamente aplicado para o estudo de simetrias pontuais dos reticulados cristalinos, na orientação de cristais segundo direções dadas e, a um nível mais restrito, na identificação química de amostras cristalinas, para citarmos as aplicações mais rotineiras. É visando os aspectos práticos destas aplicações que formulamos os objetivos computacionais deste trabalho. Na fig. 1 apresentamos um esquema de um aparato experimental típico para a aplicação do Método de Laue, a câmara plana, junto com definições e convenções que serão aqui adotadas. O feixe de raio-x é colimado e incide sobre o cristal mantido imóvel a uma distância DR e DT das chapas fotográficas. Na chapa frontal coletamos a "figura de difração" por transmissão denominado LAUEGRAMA POR TRANSMISSÃO e na

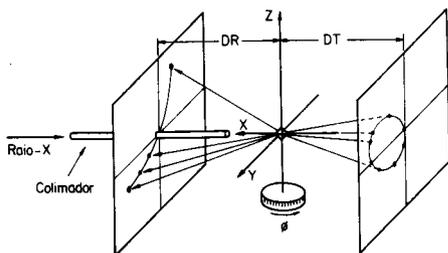


Figura 1. Representação esquemática de uma câmara plana para aplicação do método de Laue. O sistema de eixos cartesianos serve de base para a orientação do cristal.

\* Há uma grande variedade de bons textos sobre o fenômeno de difração de raio-x por cristais onde o método de Laue recebe um tratamento formal. Para os que desejam uma noção geral sugerimos o livro de C. Kittel "Introduction to Solid State Physics", capítulos I e II<sup>2</sup>. Para um estudo aprofundado e exaustivo da matéria recomendamos o livro de Amoros et al "The Laue Method"<sup>3</sup>.

chapa oposta obtemos o LAUEGRAMA POR REFLEXÃO.

A formação dos feixes de interferência construtiva é regido pelas equações de Laue,

$$\vec{a} \cdot (\vec{k} - \vec{k}_0) = h \cdot \lambda$$

$$\vec{b} \cdot (\vec{k} - \vec{k}_0) = k \cdot \lambda$$

$$\vec{c} \cdot (\vec{k} - \vec{k}_0) = l \cdot \lambda$$

onde  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$  e  $\vec{c}$  são os eixos cristalográficos, h, k e l são números inteiros,  $\vec{k}$  é o unitário da direção de propagação do feixe de interferência construtiva,  $\vec{k}_0$  vetor unitário da direção de propagação do feixe incidente e  $\lambda$  o comprimento de onda. Essas equações são equivalentes à clássica equação de Bragg,

$$2 \cdot d_{h,k,l} \cdot \text{sen } \theta = \lambda \tag{2}$$

onde mantemos para os símbolos  $d_{h,k,l}$ ,  $\theta$  e  $\lambda$  as suas definições usuais. Os números inteiros h, k e l das equações de Laue (1), denominados índices de Bragg-Miller, especificam uma família de planos atômicos que distam entre si a quantidade  $d_{h,k,l}$  que aparece explicitamente na equação de Bragg (2).

No método de Laue a amostra (cristal) permanece imóvel, com os eixos cristalográficos mantendo uma orientação fixa em relação ao feixe de raio-x incidente. Para uma amostra orientada de forma arbitrária em relação a um feixe de raio-x de natureza monocromática, as equações (1) e (2) indicam que a formação de um feixe de interferência construtiva é um evento muito pouco provável de ocorrer. Assim para a obtenção dos Lauegramas, qualquer que seja a orientação da amostra, empregamos raio-x com um contínuo de comprimentos de onda. Essas características básicas do método de Laue têm por consequência duas propriedades limitativas quanto a aplicação do método a rotinas de determinação de estruturas cristalinas: a cada máximo de interferência que se forma corresponde, de um modo geral, um comprimento de onda específico e para uma única mancha registrada nas chapas fotográficas corresponde, na sua quase totalidade, a superposição de mais de um máximo de interferência construtiva. Essa última propriedade além de limitar a aplicação do método ao problema da determinação de estruturas cristalinas limita também, severamente, a possibilidade de se caracterizar as simetrias de translação da rede cristalina pois mascara as regras para possíveis reflexões associadas ao grupo espacial próprio do cristal.

Como sabemos os Lauegramas são imagens fortemente

distorcidas do reticulado recíproco, que exigem técnicas trabalhadas para interpretação como é o caso, por exemplo, dos métodos gráficos de projeções estereográfica e gnomônica<sup>3,4</sup>. Muitas manipulações e cálculos trabalhosos no entanto podem ser simplificadas ou mesmo omitidas se pudermos simular os Lauegramas para condições reais de trabalho. No caso específico da identificação química de uma substância cristalina o método de Laue pode ser usado como técnica não destrutiva de análise, em que pese as limitações inerentes a uma técnica goniométrica. Neste caso, sempre que a identificação se restrinja a um conjunto definido de possibilidades o programa de simulação pode ser utilizado como auxílio. Lauegramas de amostras muito pequenas (< 0.5mm de dimensão linear) podem ser obtidos e confrontados com Lauegramas simulados no computador para os casos sob suspeição. Por inspeção visual a identificação pode ser conclusiva evitando cálculos trabalhosos para a obtenção dos ângulos alfa, beta e gama e das razões dos eixos cristalográficos, a : b : c. Não encontramos na literatura afim exemplos de aplicação deste procedimento.

Além das aplicações em atividades práticas de um laboratório de cristalografia acreditamos que o programa de simulação possa ser utilizado com vantagens no ensino, ilustrando uma série de conceitos e propriedades da radiocristalografia em geral e do método de Laue em particular. Muitos exercícios podem ser programados com os estudantes antes de se iniciar as atividades práticas propriamente ditas.

## DESCRIÇÃO DO PROGRAMA

O programa foi escrito em linguagem Basic avançada. A versão atual contém dois arquivos executáveis e um arquivo texto contendo orientações aos usuários. Além do programa principal de simulação (SIMULAUE) construímos um programa subsidiário (PLOTLAUE) específico para a apresentação no monitor de lauegramas gerados pelo programa principal facilitando assim o reexame de arquivos importantes. Ocupando no total menos de 120kB pode ser utilizado em qualquer equipamento do tipo IBM-AT ou compatível (80286, 80386 ou 80486) operando com o MSDOS versão 5.0 ou melhor. Não requer a presença de co-processadores aritméticos e tem flexibilidade para aceitar vários adaptadores gráficos.

Nesta fase o programa não simula intensidades de feixes difratados e portanto não há nenhum tratamento gráfico para caracterizar os diferentes graus de enegrecimento das manchas de difração. A simulação de intensidades no método de Laue não é um problema simples mas será abordado na próxima versão.

O programa foi estruturado em dois sistemas de orientação do cristal frente ao feixe de raio-x primário e em três modos independentes de trabalho. Um sistema de eixos ortogonais fixos em relação à câmara é definido para referência dos cálculos. A posição do cristal define a origem. A direção do feixe primário define o eixo-x e a incidência sobre o cristal se dá segundo o sentido negativo (fig. 1). O eixo-z coincide com eixo de rotação azimutal da cabeça goniométrica e o eixo-y é definido de forma a constituir um sistema ortogonal direto. O plano yz é conseqüentemente paralelo às chapas fotográficas.

São os seguintes os sistemas de orientação do cristal:

### 1.1) Eixos Cristalográficos:

Neste caso especifica-se a direção de incidência do feixe de raio-x através dos índices inteiros u, v e w. O sentido de incidência do feixe de raio-x é o negativo, como mostramos na fig. 2a. Como indicado, a especificação do eixo racional [u,v,w] não é suficiente para uma completa orientação do cristal, havendo a necessidade de introduzir o ângulo  $\rho$ , definido na própria figura, que serve assim para rotacionar o cristal em torno do feixe de raio-x.

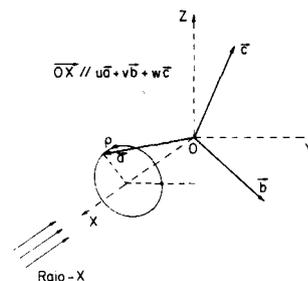


Figura 2a. O esquema representa a orientação de um cristal em relação ao sistema de eixos cartesianos fixos na câmara plana. Serve para ilustrar o "sistema de orientação por eixos cristalográficos" (ver texto). Além dos índices u, v e w a rotação em torno do eixo-x representa um grau de liberdade que precisa ser fixado para uma completa orientação do cristal. Isto é feito através do ângulo  $\rho$ .

No caso em que o eixo seja da forma [u,0,0] não é mais possível definir  $\rho$  em função do eixo-a. Neste caso usamos trivialmente o eixo-b.

### 1.2) Ângulos de Euler:

Neste caso especifica-se a orientação do cristal em relação à direção de incidência do raio-x através dos ângulos de Euler em conformidade aos graus de liberdade disponíveis numa cabeça goniométrica. Os ângulos phi ( $\phi$ ), teta ( $\theta$  - não deve ser confundido com o ângulo teta da equação de Bragg) e psi ( $\psi$ ) são definidos da forma usual<sup>5</sup>. A orientação do cristal é feita a partir de uma posição inicial (default) na qual o vetor  $\vec{a}$  é paralelo ao eixo-x,  $\vec{b}$  está contido no plano xy e a componente z do vetor  $\vec{c}$  é positiva (fig. 2b):

$$\begin{aligned}\vec{a} &= l\vec{i} \\ \vec{b} &= b_x\vec{i} + b_y\vec{j}, \quad (b_y > 0) \\ \vec{c} &= c_x\vec{i} + c_y\vec{j} + c_z\vec{k}, \quad (c_z > 0)\end{aligned}\quad (3)$$

Aplicando-se rotações  $\phi$ ,  $\theta$  e  $\psi$  sobre o sistema de coordenadas xyz é assim possível se estabelecer qualquer orientação para o cristal. Usualmente as rotações segundo esses arcos são reproduzidas naturalmente, com grande precisão, apenas, em suspenções Eulerianas que são dispositivos mecânicos sofisticados comuns aos difratômetros de monocristais. Para as cabeças goniométricas no entanto, esses movimentos não são completamente naturais mas ainda podem ser executados tornando assim esse sistema de orientação bastante conveniente para a confrontação da simulação com a experimentação.

Os modos de trabalho são os seguintes:

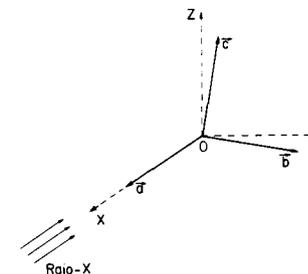


Figura 2b. O esquema representa a convenção para orientação inicial do cristal adotada no "sistema de orientação por ângulos de Euler" (ver texto). Por rotações sucessivas segundo o esquema de Euler é possível variar continuamente a orientação do cristal.

## 2.1) Modo Integral:

Neste modo lauegramas de transmissão e reflexão completos podem ser gerados. Regiões restritas do reticulado recíproco podem ser selecionadas indicando-se os valores limites de  $h$ ,  $k$  e  $l$ . Caso esse valores não sejam indicados o programa determina a região do espaço recíproco contida entre as esferas limites de Ewald, e gera os lauegramas automaticamente.

As esferas limites estão relacionadas aos extremos do espectro da radiação empregada. O diâmetro da esfera maior corresponde ao inverso do menor comprimento de onda, que por sua vez, como sabemos, depende da alta-tensão aplicada ao tubo de raio-x através da relação<sup>2,4</sup>,

$$\lambda_{\min} (\text{angstrom}) = 12,397/kV, \quad (4)$$

Correlativamente o diâmetro da esfera menor corresponde ao inverso do maior comprimento de onda útil, que depende por sua vez de uma série de fatores relacionados ao cristal estudado, ao tipo de filme empregado, a montagem experimental adotada e deve portanto ser especificado para cada caso. Fatores como o coeficiente de absorção do cristal e a sensibilidade espectral do filme são determinantes. Neste caso o programa faculto ao usuário a entrada deste parâmetro, mantendo como "default" o valor de 2.6 Å.

Um arquivo de dados contendo todas as informações relevantes sobre os lauegramas é gerado e o próprio Lauegrama é apresentado na tela. Os pontos gerados (ou manchas) podem ser examinados diretamente na tela, com auxílio de um cursor que sobreposto ao ponto de interesse informa suas coordenadas, os comprimentos de onda, o valor de  $d$  e os índices de Miller. Essa flexibilidade pode ser usada para fins de indexação das manchas do filme. Para a impressão dos lauegramas não desenvolvemos nenhuma rotina específica tendo em vista a existência de bons programas profissionais para o traçado de gráficos e que podem ser facilmente encontrados no mercado. De um modo geral este programas têm todas as facilidades desejáveis para a impressão dos Lauegramas, incluindo a mais importante que é a flexibilidade de impressão em escala real ou 1:1. Criamos no programa a possibilidade de gerar um arquivo de dados apropriados para o uso em tarefas de impressão. Nas figuras 3, 4 e 5 apresentamos alguns resultados.

## 2.2) Modo Condicional:

Neste modo temos a opção de construir os lauegramas zona por zona. Entramos com os índices inteiros  $u$ ,  $v$  e  $w$  do eixo da zona e o programa apresenta na tela a locação dos pontos ou manchas referentes as reflexões nos planos da zona

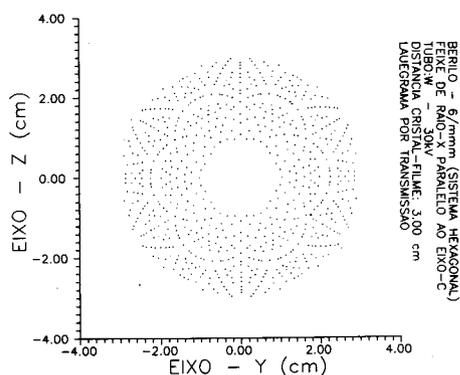


Figura 3. Simulação de um Lauegrama por transmissão para uma amostra do mineral Berilo ( $Be_3Al_2(Si_6O_{18})$ ). A simulação é obtida através do sistema de orientação por eixos cristalográficos e o modo integral (ver texto). Diâmetro útil do filme: 6.00 cm.

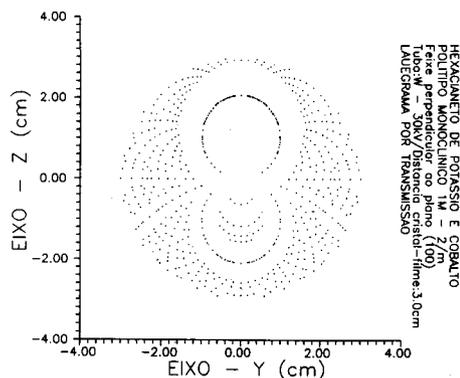


Figura 4. Simulação de um Lauegrama por transmissão para uma amostra do politipo monoclínico do hexacianeto de potássio e cobalto ( $K_3Co(CN)_6$ ). O feixe de raio-x está perpendicular ao plano (100). Neste caso a simulação é obtida pelo sistema de orientação por ângulos de Euler e o modo integral (ver texto). Diâmetro útil do filme: 6.00 cm.

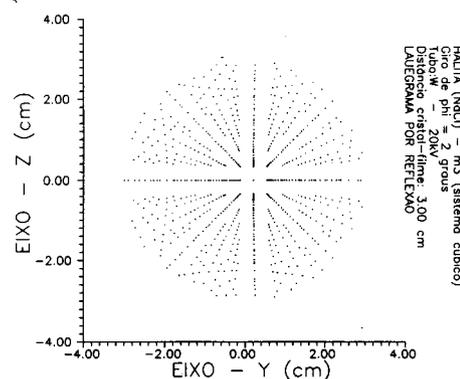


Figura 5. Simulação de um Lauegrama por reflexão para uma amostra de Cloreto de Sódio (NaCl). A simulação é feita usando-se o sistema de orientação por ângulos de Euler e o modo integral, com  $\phi = 2^\circ$ . Podemos observar a simetria de rotação quaternária ligeiramente distorcida. Diâmetro útil do filme: 6.00 cm.

especificada. Essas manchas se distribuem em seções cônicas com índices de Bragg-Miller que satisfazem a conhecida lei das Zonas de Weiss<sup>3,4</sup>:

$$h.u + k.w + l.v = 0, \quad (5)$$

Um arquivo contendo dados relativos a figura produzida é gerado, permitindo a sua posterior impressão. Na fig. 6 apresentamos uma simulação contendo apenas algumas zonas selecionadas.

## 2.3) Modo Manual:

Neste modo fornecemos os valores de  $h$ ,  $k$  e  $l$  um a um e obtemos diretamente no monitor a locação da mancha. Informações sobre o "status" do cálculo é apresentado sempre que o ponto do reticulado recíproco escolhido não for apropriado. Na tela são também apresentados as coordenadas ( $y, z$ ) da mancha, o ângulo de Bragg, a distância interplanar e o comprimento de onda.

Os cálculos realizados pelo programa para simular os Lauegramas são baseados na construção geométrica de P. P. Ewald para a difração de raio-x por cristais<sup>2,3</sup> e não envolvem nenhum tipo de aproximação. As coordenadas ( $y, z$ ) das manchas na chapa fotográfica são calculadas em precisão dupla e armazenadas nos arquivos de dados, em centímetros, até a segunda casa decimal. Assim, a precisão final das coordenadas é

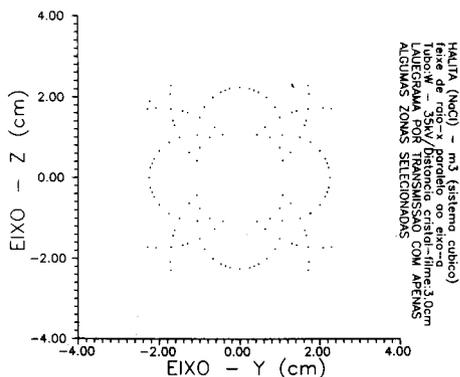


Figura 6. Simulação de um Lauegrama por transmissão para o Cloreto de Sódio (NaCl) onde apresentamos apenas algumas zonas. Foi usado o modo condicionado e o sistema de orientação por eixos cristalográficos. Diâmetro útil do filme: 6.00 cm.

função apenas da precisão dos parâmetros de cela do cristal, fornecidos pelo usuário. Quanto a precisão final do Lauegrama apresentado na tela do monitor ou obtido numa impressora, é afetada pela resolução gráfica destes acessórios e devem ser avaliados em cada caso.

### CONCLUSÃO

Estão previstas versões futuras do programa onde pretendemos introduzir vários aperfeiçoamentos e a implementação de outras atribuições de cálculo. Na versão atual não foram introduzidas facilidades que permitam a introdução de restrições

sobre os índices de Bragg-Miller. Esse ponto não é absolutamente crítico mas restringe o processo de simulação. Por exemplo, no que se refere aos lauegramas de transmissão as regras para possíveis reflexões do grupo espacial de simetria próprio do cristal podem alterar a configuração das manchas dispostas em ângulos de Bragg pequenos, particularmente quando a cela do cristal é não primitiva.

Um sistema a mais de orientação além dos já implementados será desenvolvido o qual, permitirá a orientação do cristal segundo direções racionais  $[hkl]^*$  do reticulado recíproco. Isso facilitará a simulação de lauegramas quando o feixe de raio-x for perpendicular a um plano  $(hkl)$  de interesse. O problema das intensidades também será tratado.

Cópias podem ser obtidas com os autores que agradecem desde já a comunicação de sugestões e quaisquer falhas encontradas.

### REFERÊNCIAS

1. Friedrich, W.; Knipping, P.; Laue, M. *Proceedings of Bavarian Academy of Sciences*, (1912), 303.
2. Kittel, C.; *Introduction to Solid State Physics*, John Wiley and Sons, Inc. Fifth Edition (1976).
3. Amorós, J. L.; Buerger, M. J.; Amorós, M. C.; *The Laue Method*, Academic Press, (1975).
4. Borges, F. S.; *Elementos de Cristalografia*, Fundação Calouste Gulbenkian, (1982).
5. Goldstein, H.; *Mécanica Clássica*, Aguilar s. a. de ediciones - Espanha, (1972).
6. Deer, W. A.; Howie, R. A.; Zussman, J.; *Minerais Constituintes das Rochas - Uma Introdução*, Fundação Calouste Gulbenkian - Lisboa, 1981.
7. Kohn, J. A.; Townes, W. D.; *Acta Cryst.*, (1961), 14, 617.