

UNIVERSIDADE PRESBITERIANA MACKENZIE

AFFONSO SÉRGIO FAMBRINI

ESTUDO DA ORIENTAÇÃO PREFERENCIAL PELO MÉTODO DE RIETVELD  
EM AMOSTRAS DE LIGAS DE ALUMÍNIO

SÃO PAULO  
2010

AFFONSO SÉRGIO FAMBRINI

ESTUDO DA ORIENTAÇÃO PREFERENCIAL PELO MÉTODO DE RIETVELD EM  
AMOSTRAS DE LIGAS DE ALUMÍNIO

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós Graduação em Engenharia de Materiais da Universidade Presbiteriana Mackenzie, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre Profissional em Engenharia de Materiais.

ORIENTADOR: PROF. DR. JUAN ALFREDO GUEVARA CARRIÓ

São Paulo  
2010

F198e Fambrini, Affonso Sérgio.

Estudo da orientação preferencial pelo método de Rietveld em amostras de ligas de alumínio / Affonso Sérgio Fambrini - 2010.

104 f. : il. ; 30 cm + 1 CD-ROM

Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) -  
Universidade Presbiteriana Mackenzie, São Paulo, 2010.

Bibliografia: f. 103-104.

1. Cristalografia. 2. Método Rietveld. 3. Difração. 4. *GSAS*  
(*General Structure Analysis System*). I. Título.

CDD 548.83

AFFONSO SÉRGIO FAMBRINI

ESTUDO DA ORIENTAÇÃO PREFERENCIAL PELO MÉTODO DE RIETVELD  
EM AMOSTRAS DE LIGAS DE ALUMÍNIO

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós Graduação em Engenharia de Materiais da Universidade Presbiteriana Mackenzie, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre Profissional em Engenharia de Materiais.

Aprovado em 09 de fevereiro de 2010.

BANCA EXAMINADORA

---

Prof. Dr. Juan Alfredo Guevara Carrió  
Universidade Presbiteriana Mackenzie

---

Prof. Dr. Waldemar Alfredo Monteiro  
Universidade Presbiteriana Mackenzie

---

Prof<sup>a</sup> Dra. Denise Ribeiro dos Santos  
Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro - UENF

São Paulo  
2010

“ A melhor maneira que a gente tem de fazer possível amanhã alguma coisa que não é possível de ser feita hoje, é fazer hoje aquilo que hoje pode ser feito. Mas se eu não fizer hoje o que hoje pode ser feito e tentar fazer hoje o que hoje não pode ser feito, dificilmente eu faço amanhã o que hoje também não pude fazer.”

Paulo Freire

## AGRADECIMENTOS

Deixo nesta página a minha gratidão àquelas pessoas que me incentivaram e auxiliaram na preparação deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Juan Alfredo Guevara Carrió pela sua atenção e apoio como professor e orientador desta dissertação de mestrado.

Ao Prof. Dr. Antonio Hortêncio, coordenador e professor do curso de mestrado em Engenharia de Materiais, que me convidou e ofereceu todo apoio necessário para que eu chegasse até o final desta dissertação.

Aos professores doutores Antônio Augusto Couto, Jan Vatauvuk, Leila Figueiredo Miranda, Mauro Terence, Sonia Faldini e Waldemar Monteiro que, além de ministrarem as aulas, em muito me ajudaram no acompanhamento do curso.

Aos meus colegas do curso de mestrado que estiveram sempre solícitos para colaborar comigo na superação das dificuldades enfrentadas no período de aulas.

A Universidade Presbiteriana Mackenzie, representada pelos seus gestores, minha eterna gratidão por fazer parte da história da minha vida, desde o período de estudante do antigo colegial (hoje considerado ensino médio), como professor universitário e, atualmente, também como mestrando.

Aos professores e parceiros que compartilham a minha vida acadêmica no Mackenzie agradeço por estarem ao meu lado no fazer pedagógico cotidiano.

Aos meus filhos, genros, nora e netos valorizo a parceria e o acolhimento sempre presentes, ainda que todos desejassem atenção e carinho.

Por fim, com especial dedicação, manifesto meu reconhecimento pela compreensão com que minha esposa, Eunice, me acompanhou e incentivou sempre muito resignada com a ausência no período de frequência e empenho no curso de mestrado.

## RESUMO

Este trabalho está baseado em pesquisa realizada pelo grupo que estudou a orientação preferencial dos planos cristalográficos de materiais policristalinos. Ele tem como objetivo desvendar as equações envolvidas e dar continuidade ao estudo por difração por raios X da textura cristalográfica em um material metálico policristalino. Para isso foi utilizado o GSAS (Estrutura Geral de Sistema de Análise) que é um pacote de programação livre de cristalografia, criado pelos cientistas Allen C. Larson e Robert B. Von Dreele em 1991, o qual utiliza o método de Rietveld para fazer análise de dados coletados por difração de nêutrons e de raios X. Para atingir o objetivo deste trabalho, que é analisar os planos de orientação preferencial, partiu-se de equações complexas que foram estabelecidas no estudo de cristalografia e são fornecidas no manual GSAS.

---

O GSAS (General Structural Analysis System) está disponível no site da União Internacional de Cristalografia (IUCr) em [www.ccp14.ac.uk/solution/gras/index.html](http://www.ccp14.ac.uk/solution/gras/index.html)

Palavras chave: cristalografia, método de Rietveld, difração, GSAS.

## ABSTRACT

This work is based on research conducted by the group that studied the preferred orientation of crystallographic planes of polycrystalline materials by a systematic careful analysis of the mathematical equations involved. It aims to continue the X rays diffraction study on the crystallographic texture in polycrystalline metallic materials by a systematic careful analysis of the mathematical equations involved. For this purpose we used the GSAS (General Structural Analysis System) a package free software, created by scientists Allen C. Larson and Robert B. Von Dreele in 1991, which uses the Rietveld method to analyze data collected by neutrons or X rays diffraction, text repeated in the footnote. The equations used in this work were established in the study of crystallography and are provided in the GSAS manual.

---

The GSAS program is available on the website of the international union of crystallography (IUCr) in <http://www.ccp14.ac.uk/solution/gras/index.html>

Keywords: crystallography, Rietveld method, diffraction, GSAS.



## SUMÁRIO

ITEM	TEMA	PÁG.
	<b>RESUMO</b> .....	i
	<b>ABSTRACT</b> .....	ii
	<b>SUMARIO</b> .....	iii
	<b>LISTA DE FIGURAS</b> .....	v
	<b>LISTA DE TABELAS</b> .....	vii
	<b>LISTA DE MATRIZES</b> .....	viii
1.	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	1
2.	<b>OBJETIVOS GERAIS E ESPECÍFICOS</b> .....	3
3.	<b>DIFRAÇÃO DE RAIOS X – LEI DE BRAGG</b> .....	4
4.	<b>TÉCNICAS DE DIFRAÇÃO</b> .....	7
5.	<b>MÉTODO DE RIETVELD</b> .....	9
6.	<b>CARACTERIZAÇÃO DA ORIENTAÇÃO PREFERENCIAL PELO MÉTODO RIETVELD</b> .....	10
6.1	FUNÇÃO DE MARCH-DOLLASE.....	10
6.2	MODELO DOS HARMÔNICOS ESFÉRICOS.....	13
7.	<b>DETERMINAÇÃO DA EQUAÇÃO DIFERENCIAL GENERALIZADA DE LEGENDRE A PARTIR DA EQUAÇÃO DE LAPLACE EM COORDENADAS ESFÉRICAS</b> .....	16
8.	<b>MODELO MATEMÁTICO USADO NO PROGRAMA GSAS</b> .....	29
9.	<b>FUNÇÃO DE DISTRIBUIÇÃO AXIAL GERAL</b> .....	35
10	<b>REPRESENTAÇÃO MATRICIAL DE UMA ROTAÇÃO</b> .....	42
10.1	MATRIZ DE ROTAÇÃO NO $\mathbb{R}^2$ .....	42
10.2	MATRIZ DE ROTAÇÃO NO $\mathbb{R}^3$ .....	43
10.3	1º EXEMPLO DE MATRIZ DE ROTAÇÃO NO $\mathbb{R}^3$ .....	44
10.4	2º EXEMPLO DE MATRIZ DE ROTAÇÃO NO $\mathbb{R}^3$ .....	46
10.5	3º EXEMPLO DE MATRIZ DE ROTAÇÃO NO $\mathbb{R}^3$ .....	47
10.6	<b>MATRIZ DE ROTAÇÃO NO <math>\mathbb{R}^3</math> COMO PRODUTO DAS MATRIZES DE ROTAÇÃO <math>M_3(\alpha)</math>, <math>M_1(\beta)</math> E <math>M_3(\gamma)</math></b> .....	48
10.7	<b>4º. - EXEMPLO DE MATRIZ DE ROTAÇÃO NO <math>\mathbb{R}^3</math> COMO PRODUTO DE TRÊS MATRIZES</b> .....	48

## SUMÁRIO (continuação)

ITEM	TEMA	PÁG.
11	<b>REPRESENTAÇÕES DE UMA ROTAÇÃO PELOS ÂNGULOS DE EULER.....</b>	50
11.1	ÂNGULOS EULERIANOS.....	50
11.2	EIXOS E ÂNGULOS DE ROTAÇÃO.....	56
11.3	DIREÇÃO E ÂNGULO DO CRISTAL.....	58
11.4	DIREÇÃO E ÂNGULO DA AMOSTRA.....	59
11.5	REPRESENTAÇÃO DA ORIENTAÇÃO DA FIGURA DE PÓLO.....	62
11.6	REPRESENTAÇÃO DA ORIENTAÇÃO DE UMA FIGURA DE PÓLO INVERSA.....	63
11.7	REPRESENTAÇÃO DE UMA ORIENTAÇÃO PELOS ÍNDICES DE MILLER.....	63
12	<b>REPRESENTAÇÃO MATRICIAL DAS ROTAÇÕES.....</b>	65
13	<b>RELAÇÕES ENTRE ORIENTAÇÕES COM PARÂMETROS DIFERENTES.....</b>	70
14	<b>DISCUSSÃO DA PARTE TEÓRICA.....</b>	84
15	<b>RESULTADOS EXPERIMENTAIS</b>	86
15.1	REFINAMENTO DA ESTRUTURA DE UMA CHAPA DA LIGA AL - 6063.....	86
15.2	DISCUSSÃO DA PARTE EXPERIMENTAL.....	92
16	<b>CONCLUSÕES.....</b>	98
17	<b>ANEXO 1.....</b>	99
18	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	103

## LISTA DE FIGURAS

Nº.	FIGURA	PÁG.
1	Tela do programa GSAS mostrando a janela de refinamento da orientação preferencial usando o modelo dos harmônicos esféricos.....	2
2	Difração de Raios X - Lei de Bragg .....	5
3	Representação do vetor de difração e o ângulo de Bragg nos planos cristalinos.....	6
4	Geometria de Bragg-Brentano para difratômetro de raios X.....	8
5	Difratograma do $Al_2O_3$ .....	8
6	Representação gráfica da função de March-Dollase.....	12
7	Relação entre o sistema de coordenadas $K_A$ , o sistema de coordenadas $K_B$ e o sistema adicional de coordenadas $K$ .....	35
8	Rotação de eixos no $IR^2$ .....	42
9	Rotação de eixos no $IR^3$ .....	44
10	Ângulos eulerianos .....	51
11	Representação dos ângulos $\varphi_1, \phi, \varphi_2$ no espaço de Euler.....	53
12	Representação da orientação espacial para as duas definições dos ângulos de Euler	54
13	Célula unitária e unidade assimétrica no espaço de Euler.....	54
14	Representação dos segundos ângulos de Euler no espaço euleriano.....	55
15	Representação do espaço euleriano com a direção do laminado em projeção estereográfica.....	56
16	Representação de uma rotação pelo eixo $\vec{d}$ e o ângulo $\omega$ .....	56
17	Representação da direção DL em projeção estereográfica.....	57
18	Representação da orientação espacial pelas coordenadas esféricas $\vartheta, \psi, \omega$ .....	57
19	Orientação da direção $[hkl]$ de um cristal em relação ao sistema de coordenadas $K_A$ da amostra.....	58
20	Orientação da direção $\vec{y}$ da amostra em relação ao sistema de coordenadas $K_B$ do cristal.....	58
21	Representação das coordenadas de orientação biaxial.....	60
22	Representação da unidade assimétrica cúbica no caso do cristal e simetria ortorrômbica no caso da amostra.....	61
23	Representação das direções de orientação em projeção estereográfica.....	61
24	Representação das coordenadas $(\rho_1, \rho_2, \rho_3)$ de orientação.....	62
25	Representação de algumas direções cristalográficas em relação ao sistema de coordenadas da amostra em projeção estereográfica.....	63
26	Linhas e colunas da matriz $A_{ij}$ .....	68
27	Ajuste do difratograma da chapa usando o modelo estrutural do alumínio puro.....	87

**LISTA DE FIGURAS (CONTINUAÇÃO)**

<b>Nº.</b>	<b>FIGURA</b>	<b>PÁG.</b>
28	Ajuste de perfil da reflexão (220) .....	88
29	Ajuste de perfil da reflexão (311).....	88
30	Figura de polo do plano (111) .....	90
31	Figura de polo do plano (200).....	91
32	Figura de polo do plano (220).....	91
33	Figura de polo do plano (311).....	92
34	Distribuição axial do plano (220) para a) $\gamma = 0^0$ ,b) $45^0$ ,c) $90^0$ A maior densidade da distribuição está em $0^0$ e em $90^0$ com mais de 60 contagens.....	95
35	Distribuição axial do plano (111) para a) $\gamma = 90^0$ , b) $30^0$ .....	96
36	Distribuição axial do plano (311) para a) $\gamma = 0^0$ , b) $20^0$ ,c) $45^0$ .....	97

## LISTA DE TABELAS

Nº.	TABELA	PÁG.
1	Valores da Função de March-Dollase para $R = 0,5$ .....	12
2	Polinômios de Legendre.....	23
3	Números reais e imaginários na expressão $\bar{P}_l^{mm}(\phi)$ .....	32
4	Parâmetros de rede, fator de vibração térmica e fatores de discordância.....	86
5	Coefficientes de perfil refinados da função 4 do GSAS. ....	87
6	Refinamento da orientação preferencial por harmônicos esféricos.....	89
7	Comparação das intensidades das reflexões com e sem orientação referencial.....	90

## LISTA DE MATRIZES

Nº.	MATRIZ	PÁG.
1	Matriz de Rotação no $\mathbb{R}^2$ .....	42
2	Matriz de Rotação no $\mathbb{R}^3$ .....	43
3	1º exemplo de Matriz de Rotação no $\mathbb{R}^3$ com ângulo $\alpha$ em torno do eixo $e_3 = 0z$ .....	44
4	2º exemplo de Matriz de rotação no $\mathbb{R}^3$ com ângulo $\beta$ em torno do eixo $e_1 = 0x$ .....	46
5	3º exemplo de Matriz de rotação no $\mathbb{R}^3$ com ângulo $\gamma$ em torno do eixo $e_3 = 0z$ .....	47
6	4º exemplo de Matriz de rotação no $\mathbb{R}^3$ como produto de três matrizes.....	49
7	Matrizes de orientação em coordenadas esféricas das direções da amostra e do cristal.....	70
8	1ª. Relação de Euler expressa pela matriz de rotação do ângulo $\varphi_1$ em torno do eixo $Z'$ .....	73
9	2ª. Relação de Euler expressa pela matriz de rotação do ângulo $\phi$ em torno do eixo $X'$ .....	74
10	3ª. Relação de Euler expressa pela matriz de rotação do ângulo $\varphi_2$ em torno do eixo $Z'$ .....	75
11	Matriz produto das três relações de Euler $\mathfrak{R}_{\varphi_2}^{Z'} \cdot \mathfrak{R}_{\phi}^{X'} \cdot \mathfrak{R}_{\varphi_1}^{Z'}$ .....	76
12	Matriz de Rotação $M_I(\Phi^*)$ , onde $\Phi^*$ é o 3º. ângulo de rotação e $I = e_1$ é o 1º. eixo de rotação.....	80
13	Matriz de Rotação $M_J(X^*)$ , onde $X^*$ é o 2º. ângulo de rotação e $J = e_2$ é o 2º. eixo de rotação.....	81
14	Matriz de Rotação $M_I(\Omega^*)$ , onde $\Omega^*$ é o 1º. ângulo de rotação e $I = e_1$ é o 1º. eixo de rotação.....	81
15	Matriz de Rotação como produto das três matrizes de rotação: $M_I(\Phi^*)$ , $M_J(X^*)$ e $M_I(\Omega^*)$ .....	82
16	Coordenada de orientação $\psi$ em função da matriz produto $M(\Omega^*, X^*, \Phi^*)$ , onde $\Omega^* = \Omega - \theta$ , $X^* = \chi\chi_s$ e $\Phi^* = \phi + \phi_s$ são correções nos ângulos de orientação.....	83
17	Coordenada de orientação $\gamma$ em função da matriz produto $M(\Omega^*, X^*, \Phi^*)$ onde $\Omega^*$ , $X^*$ , $\Phi^*$ são correções nos ângulos de orientação.....	83

# 1. INTRODUÇÃO

Esta dissertação foi produzida por meio do estudo de bibliografias sobre cristalografia, voltada para a orientação preferencial dos planos cristalográficos.

Como este assunto é extenso e possui muita especificidade optou-se por resumir e explicar a orientação preferencial com base em três tópicos:

- O software GSAS (General Structural Analysis System) (Larson e Von Dreele, 2004).
- O artigo Quantitative Texture Analysis by Rietveld Refinement (Journal of Applied Crystallography, 1997).
- Rotações de matrizes pelos ângulos de Euler (Texture Analysis in Materials Science, 1982).

A proposta deste trabalho é dar continuidade ao estudo da difração por raios X da textura de uma amostra de liga de alumínio (Hattori, 2009). Foi feita uma análise nas equações apresentadas por Allen C. Larson e Robert B. Von Dreele para realizar as correções na orientação preferencial dos planos cristalográficos. A tela principal do programa G S A S, em sua fase inicial, é mostrada na figura 1, onde se vê as opções MD Preferred Orientation (March Dollase) e SH Preferred Orientation (spherical harmonics preferred orientation) que podem ser selecionadas nas fases finais de refinamento.

A importância no desenvolvimento desta dissertação é a utilização de tópicos da Matemática Superior envolvendo a solução da Equação Diferencial de Laplace em coordenadas esféricas, a solução da Equação Diferencial de Legendre e a Rotação de Matrizes para determinar os ângulos de Euler nos movimentos dos sistemas de coordenadas da amostra e dos cristais.

A dificuldade está no entendimento e interpretação das séries múltiplas envolvendo duplas e triplas somatórias contendo índices que variam de zero ao infinito para descrever os fenômenos que ocorrem na difração. Muitas dúvidas são frequentes quando se tenta visualizar as rotações dos sistemas de coordenadas e as posições dos eixos no espaço tridimensional para localização dos ângulos de Euler.

Este trabalho auxilia os estudiosos de cristalografia, uma vez que apresenta um desenvolvimento matemático envolvendo equações de Laplace, de Legendre, Série de Fourier e os Harmônicos Esféricos na determinação dos coeficientes para a correção da orientação preferencial dos planos cristalográficos.

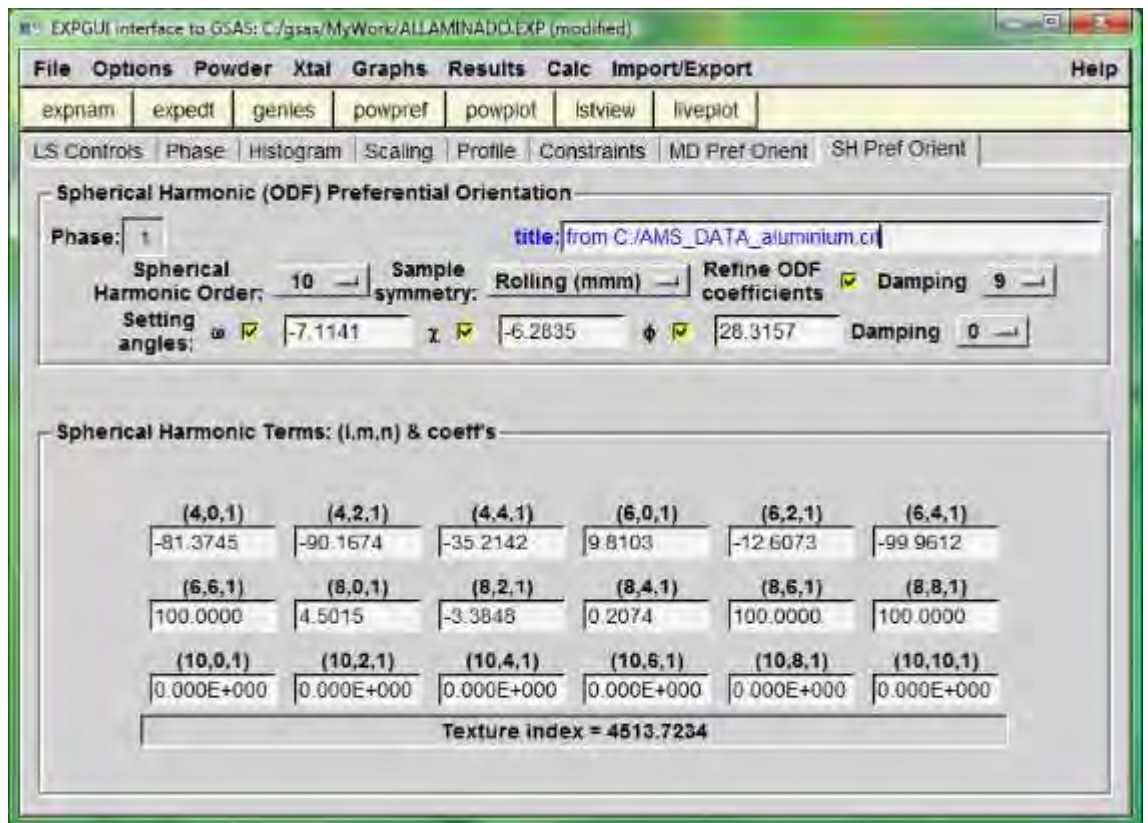


Figura 1 - Tela do programa GSAS mostrando a janela de refinamento da orientação preferencial usando o modelo dos harmônicos esféricos.



## **2. OBJETIVOS GERAIS E ESPECÍFICOS**

### **2.1. OBJETIVOS GERAIS**

Este trabalho realiza um estudo dos fundamentos teóricos da caracterização da orientação preferencial, usando os resultados do refinamento da estrutura cristalina pelo método de Rietveld.

Na análise da orientação dos sistemas de coordenadas da amostra e dos cristais (grãos), através dos ângulos de Euler, foi utilizada uma aplicação de matrizes de rotação no espaço  $\mathbb{R}^3$ .

Este estudo se complementa com a obtenção de figuras de polo de amostras laminadas de uma liga de alumínio.

### **2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

Apresentar uma discussão detalhada das deduções das equações que descrevem a correção por harmônicos esféricos generalizados da orientação preferencial e sua implementação no método de Rietveld.

Estudar a orientação preferencial de materiais metálicos através da obtenção de figuras de polo como resultado do refinamento da estrutura pelo método de Rietveld.

### 3. DIFRAÇÃO DE RAIOS X – LEI DE BRAGG

O fenômeno difração ocorre quando uma onda eletromagnética encontra uma série de obstáculos regularmente espaçados entre si, com espaços de magnitude igual ao comprimento de onda provocando um espalhamento da onda incidente. Na difração por um cristal são observadas relações entre as fases de duas ou mais ondas que foram espalhadas pelos obstáculos (átomos, íons ou moléculas da rede cristalina), resultando em picos provenientes da interferência entre as ondas espalhadas.

Os raios X são radiações eletromagnéticas que possuem elevada energia e curto comprimento de onda com magnitude da mesma ordem de grandeza dos espaçamentos atômicos nos sólidos.

O pó de metal policristalino, cujos planos cristalográficos estão aleatoriamente orientados, é prensado ou laminado de modo que se obtenha uma superfície plana e, através de raios X, seja possível obter medida dos diversos ângulos de inclinação entre a superfície e o plano de difração.

Quando um feixe de raios X incide sobre a superfície de um material cristalino, uma parte desses raios é espalhada em todas as direções pelos elétrons de cada átomo ou íon que se encontram no caminho do feixe. Observa-se que o feixe incidente no plano de difração produz um feixe de raios difratados cujo ângulo com a superfície da amostra é igual ao ângulo de incidência.

Considerando dois planos atômicos A e B paralelos, que possuem o mesmo espaçamento interplanar  $d_{hkl}$  e destacando dois raios com comprimento de onda  $\lambda$  e ângulo incidente  $\theta$  com os planos, pode-se estabelecer uma relação entre  $\lambda$ ,  $\theta$  e  $d_{hkl}$  (figura 2).

Na figura 2 vê-se que os raios com comprimento de onda  $\lambda$  refletidos na segunda camada (ou plano) percorrem uma distância maior do que aquela dos raios refletidos na primeira camada. A diferença de percurso entre os raios incidentes 1 e 2 é  $\overline{SQ}$  e a diferença entre os raios refletidos 1' e 2' é  $\overline{QT}$ . Na figura 2 nota-se também que  $\overline{SQ} = \overline{QT} = d_{hkl} \sin \theta$ . Se a diferença total entre as trajetórias 1-1' e 2 - 2', ou seja  $\overline{SQ} + \overline{QT}$  for igual a um  $n^\circ$  inteiro  $n$  de comprimentos de onda  $\lambda$  tem-se que  $n \lambda = \overline{SQ} + \overline{QT}$ , ou  $n \lambda = 2 d_{hkl} \sin \theta$ .

Esta é a condição para que ocorra o máximo de difração de raios X através da interferência construtiva entre os dois raios.

A equação  $n \lambda = 2d \cdot \sin \theta$  é chamada lei de Bragg em homenagem aos dois físicos ingleses William Henry Bragg (pai) e William Laurence Bragg (filho) que foram os primeiros a usar a difração de raios X em seus estudos de estrutura cristalina dos materiais. Essa equação relaciona o comprimento de onda  $\lambda$  dos raios X e o espaçamento interatômico  $d_{hkl}$  com o ângulo  $\theta$  do feixe difratado.

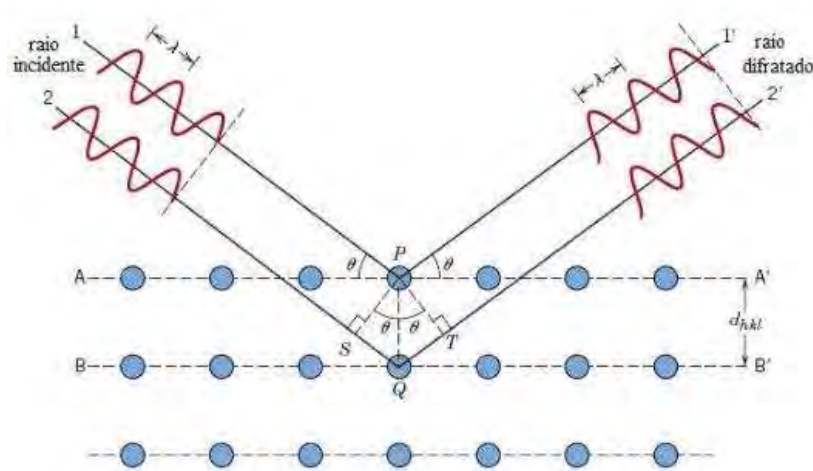


Figura 2 - Difração de raios X - Lei de Bragg

Para uma estrutura cristalina com simetria cúbica a distância entre dois planos de átomos adjacentes e paralelos é uma função dos índices h, k, l de Miller dada por

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$
 onde a é o parâmetro da rede cristalina ou comprimento da aresta da célula unitária.

A lei de Bragg é uma condição necessária para haver picos ou máximos de difração por cristais. Se a lei de Bragg não for satisfeita, então a incidência de raios irá produzir um feixe de difração com intensidade muito baixa. Quando os átomos estão situados em outras posições como nas faces e no interior das células unitárias, como ocorre nas estruturas cristalinas CFC (Cúbica de Faces Centradas) e CCC (Cúbica de Corpo Centrado), eles atuam como centros de dispersão que podem produzir um espalhamento fora de fase em certos ângulos de Bragg.

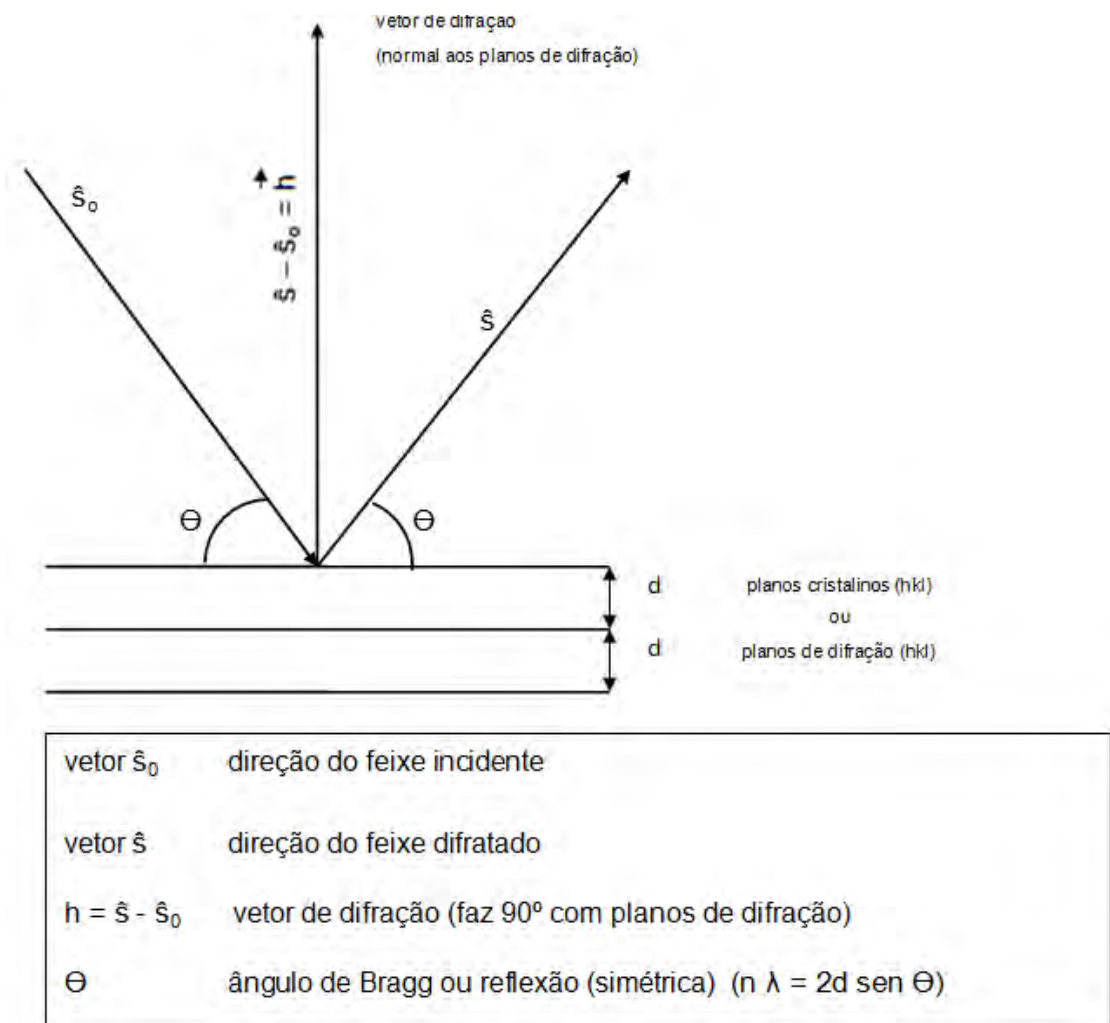


Figura 3 - Representação do vetor de difração e o ângulo de Bragg nos planos cristalinos

A consequência disso é a ausência de alguns feixes difratados. Assim na estrutura cristalina CCC a soma  $h + k + l$  deve ser um número par para que a difração ocorra, enquanto que nas estruturas CFC todos os valores de  $h$ ,  $k$  e  $l$  devem ser números pares ou ímpares (Callister, 2006).

#### 4. TÉCNICAS DE DIFRAÇÃO

Uma técnica de difração usual utiliza uma amostra pulverizada ou policristalina composta por inúmeras partículas finas e orientadas de maneira aleatória, a qual é exposta a um feixe de radiação de raios X. Cada partícula de pó ou grão é um cristal e a existência de um grande número deles com orientações aleatórias garante que pelo menos algumas partículas estarão orientadas de maneira correta, de modo que todos os conjuntos de planos cristalográficos estejam disponíveis para difração, isto é, estejam obedecendo a condição imposta pela Lei de Bragg.

O aparelho usado para medir os ângulos nos quais ocorre a difração em amostras pulverizadas é o difratômetro (figura 3). Para esta técnica de difração é colocada no centro do difratômetro uma amostra S de material policristalino que gira em torno do eixo perpendicular ao plano do difratômetro passando pelo ponto O.

O feixe monocromático de raios X é gerado no ponto T e as intensidades dos raios difratados são detectadas num contador ou detector no ponto C. A amostra, a fonte de raios X e o detector estão todos no mesmo plano (figura 3).

O detector está afixado num suporte móvel graduado, que também gira em torno do eixo perpendicular no ponto O. O suporte móvel e a amostra estão acoplados mecanicamente de modo que uma rotação da amostra de um ângulo  $\theta$  corresponde a uma rotação do contador de um ângulo  $2\theta$ , o que assegura que os ângulos de incidência e de reflexão são mantidos iguais entre si.

Quando o contador gira com uma velocidade angular constante, um marcador registra automaticamente a intensidade do feixe difratado em relação ao valor do ângulo  $2\theta$  chamado ângulo de difração medido experimentalmente.

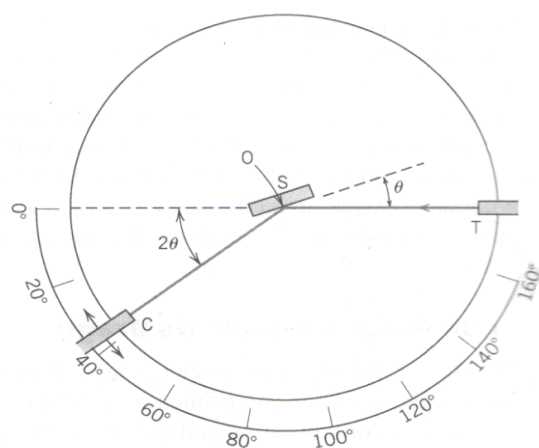


Figura 4 – Geometria de Bragg-Brentano para difratômetro de raios X

T = fonte de raios X

S = amostra

C = detector

O = eixo em torno do qual a amostra e o detector giram

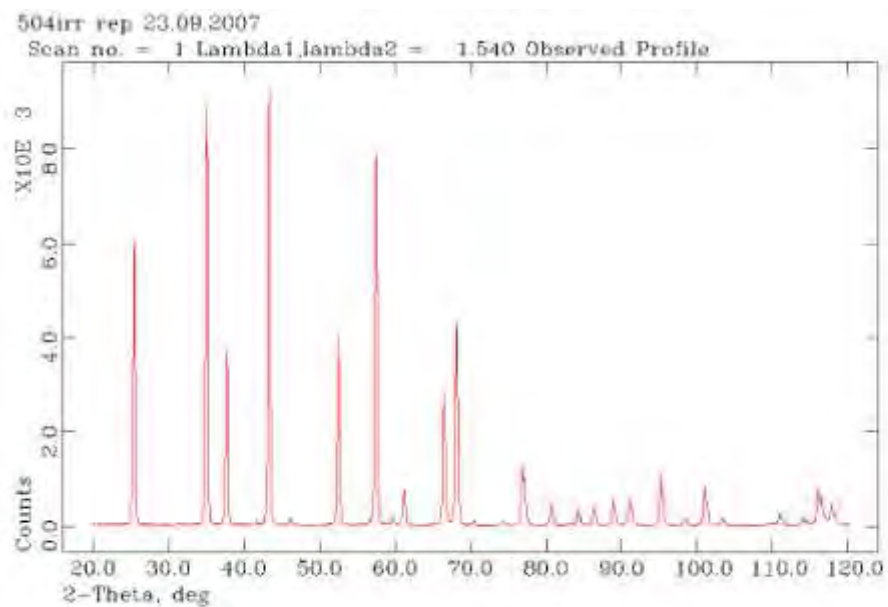


Figura 5 – Difratograma do  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (alumina irradiada, Carrió, J. A. G. et al, 2007)

## 5. MÉTODO DE RIETVELD

Nos últimos anos tem sido de grande interesse para os pesquisadores a análise estrutural e quantitativa de um material policristalino. No caso de um metal como a liga de alumínio–cobre ou de alumínio–estanho, seu comportamento estrutural pode ser analisado utilizando o método de Rietveld criado para realizar o refinamento de estruturas com coleta de dados por difração de nêutrons ou de raios X.

O cientista Hugo M. Rietveld estudou na Austrália entre 1961 e 1964, período em que fez o seu doutorado e iniciou uma pesquisa sobre difração para análise da estrutura de materiais policristalinos. Rietveld escreveu um programa para ser utilizado na difração de nêutrons, o qual foi publicado em 1967. Ele usou um aparelho para a difração de nêutrons chamado difratômetro e, mais tarde, esse difratômetro foi adaptado para obter difração de raios X.

Em 1969 Rietveld apresentou ao Congresso Internacional de Cristalografia seu trabalho que continha a teoria sobre difração, utilizando um feixe de nêutrons para refinamento de estruturas cristalinas. O difratômetro (figura 3) é um aparelho utilizado para medir as posições angulares e as intensidades dos raios na difração (figura 4), os quais estão relacionados ao arranjo dos átomos no interior de uma célula unitária quando uma amostra é examinada.

Para obter o padrão de difração de um material policristalino, coloca-se a amostra no difratômetro e no detector são registradas intensidades as medidas em contagem por segundo correspondentes a cada posição angular. Um gráfico de intensidade do feixe em função da posição angular mostra os picos de difração com informações para identificação das fases, determinação dos parâmetros da célula unitária e os valores das distâncias interplanares. Os dados coletados são processados em um computador de acordo com um programa específico de cristalografia como o GSAS.de Allen C. Larson e Robert Von Dreele.

## 6. CARACTERIZAÇÃO DA ORIENTAÇÃO PREFERENCIAL PELO MÉTODO DE RIETVELD

O programa GSAS usa duas funções diferentes para caracterizar a orientação preferencial: função de March Dollase e o modelo dos Harmônicos Esféricos.

### 6.1. FUNÇÃO DE MARCH DOLLASE

Na função de March Dollase há duas maneiras de efetuar as correções de orientação preferencial disponíveis no GSAS.

A primeira é uma formulação de March (1932) e de Dollase (1986), dada pela equação (6.1) que se aplica tanto para cristais em forma de agulha quanto para cristais em forma de lâmina com resultado correto quando a amostra tem simetria cilíndrica ao longo do vetor de difração e uma aproximação razoável se o eixo do cilindro é perpendicular ao plano de difração.

De acordo com a geometria de Bragg-Brentano essa formulação é usada na maior parte dos difratômetros de pó de raios X. Nesse caso, obtém-se uma boa aproximação na orientação preferencial quando a amostra é girada em torno do eixo escolhido, a fim de garantir uma simetria cilíndrica.

$$O_{ph} = \frac{1}{M_p} \sum_{j=1}^{M_p} \left[ R_0^2 \cos^2 A_j + \frac{\sin^2 A_j}{R_0} \right]^{-\frac{3}{2}} \quad (6.1.)$$

onde  $A_j$  é o ângulo entre o eixo de orientação preferencial e o vetor de reflexão  $\vec{h}$ ,  $M_p$  indica o total de parcelas,  $j$  o índice de cada termo na somatória e o coeficiente de refinamento  $R_0$  indica a compressão ou extensão da amostra ao longo do eixo do cilindro devido à orientação preferencial. Se não houver orientação preferencial, então  $R_0 = 1$ .

Neste caso o eixo de orientação preferencial para a amostra considerada está na direção da reta normal ao plano de difração, ou coincide com o vetor de difração. Assim, o valor do coeficiente de correção depende da geometria de difração e da forma do cristal.

A geometria de Debye-Scherrer é a mais usada em difração de nêutrons e a geometria focalizante de Bragg-Brentano é a mais usada para raios X em difratômetros de pó.



Nos difratômetros, geralmente a amostra é girada em relação ao próprio eixo para assegurar a simetria cilíndrica.

Se uma amostra cilíndrica é usada, os planos cristalográficos se acumulam de modo perpendicular ao plano de difração e  $R_0$  resulta maior que 1.

Para uma amostra em forma de placa plana, os planos cristalográficos se acumulam de modo paralelo ao vetor de difração e, neste caso,  $R_0$  será menor que 1.

Para cristais em forma de agulha ocorrem resultados invertidos nos valores de  $R_0$

Uma função muito utilizada para corrigir a distorção na orientação preferencial dos planos cristalográficos é a função de March Dollase para  $M_p = 1$ , dada pela equação

$$P_\alpha = \left( r^2 \cos^2 \alpha + \frac{\sin^2 \alpha}{r} \right)^{-\frac{3}{2}} \quad (6.2.)$$

onde  $\alpha$  é o ângulo formado entre o vetor de orientação preferencial e o vetor de reflexão e  $r$  é o parâmetro a ser refinado.

Por exemplo, escolhendo  $r = 0,5$  e tomando  $\alpha$  variando de  $0^\circ$  a  $95^\circ$  pode-se calcular os valores de  $P_\alpha$  e construir o gráfico de  $P_\alpha$  em função de  $\alpha$ . A tabela de valores e o gráfico de  $P_\alpha$  são apresentados a seguir.

Tabela – 1 Valores da Função de March - Dollase para  $r = 0,5$

$\alpha$	$0^\circ$	$5^\circ$	$10^\circ$	$15^\circ$	$20^\circ$	$25^\circ$	$30^\circ$	$35^\circ$	$40^\circ$	$45^\circ$
$P_\alpha$	8	7,402	6,003	4,493	3,261	2,370	1,754	1,332	1,042	0,838
$\alpha$	$50^\circ$	$55^\circ$	$60^\circ$	$65^\circ$	$70^\circ$	$75^\circ$	$80^\circ$	$85^\circ$	$90^\circ$	$95^\circ$
$P_\alpha$	0,693	0,588	0,518	0,456	0,415	0,388	0,362	0,357	0,353	0,349

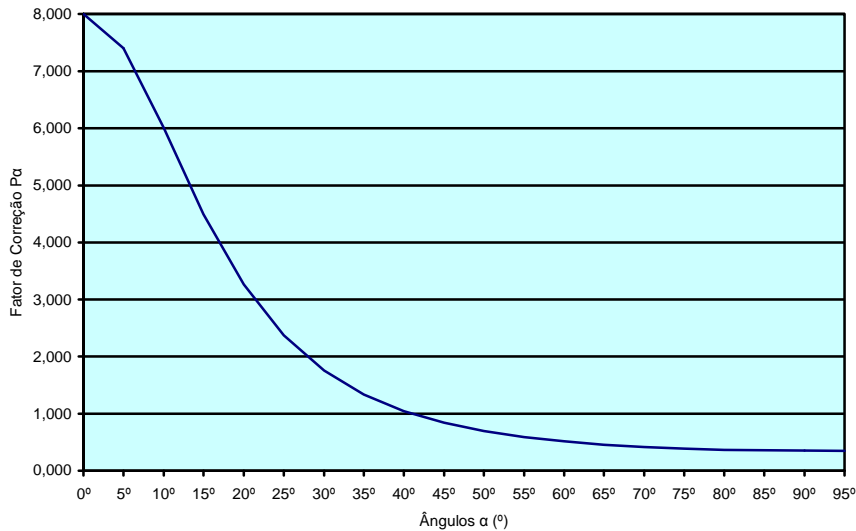


Figura 6 – Representação gráfica da função de March- Dollase para  $r = 0,5$

Para  $r = 0,5$ , quando o ângulo  $\alpha = 0^\circ$ , o vetor de orientação preferencial é paralelo ao vetor de reflexão e  $P_\alpha = 8$  indica que o pico é amplificado. Para  $r = 0,5$ , quando o ângulo  $\alpha = 90^\circ$ , o vetor de orientação preferencial é perpendicular ao vetor de reflexão e  $P_\alpha = 0,353$  indica que o pico terá sua intensidade  $I$  reduzida para 35%  $I$ .

A segunda maneira de efetuar a correção da orientação preferencial na difração dos raios X consiste em usar a fórmula de March-Dollase para uma distribuição cilíndrica, simétrica, com direção paralela ao feixe incidente. A função de March-Dollase toma agora a forma:

$$O_{ph} = \frac{1}{M_p} \sum_{j=1}^{M_p} \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N \left[ R_o^2 B_{kj}^2 + \frac{1-B_{kj}^2}{R_0} \right]^{\frac{-3}{2}} \quad (6.3)$$

onde  $B_{kj} = \cos A_j \text{sen} \theta + \text{sen} \Delta_k \theta \cdot \text{sen} A_j \cdot \cos \theta$ , onde  $\theta$  é o ângulo entre o feixe incidente e os planos de difração (h, k,l) e  $0 \leq \Delta_k \theta \leq 2\pi$  é a variação de  $\theta$ ,  $M_p$  e  $N$  são números de parcelas nas somatórias,  $k$  é o índice de cada termo na segunda somatória e  $j$  é o índice na primeira somatória.  $A_j$  é o ângulo entre o eixo de orientação preferencial e o vetor  $\vec{h}_p$  de reflexão.

Esta fórmula é usada quando a amostra é colocada de modo que a orientação preferencial fique alinhada com o feixe incidente. Neste caso, o eixo de orientação preferencial para a amostra considerada está situado entre a normal e o plano de difração ou coincide com o vetor de difração. O valor do coeficiente  $R_0$ , nesse caso, depende tanto da inclinação do feixe incidente, quanto da forma da amostra utilizada.

Para ambas as funções é possível definir um conjunto de orientações preferenciais e a correção é feita escolhendo os eixos de orientação para aferir o coeficiente  $R_0$  e o indicador de refinamento.

No caso em que as intensidades difratadas no plano de difração são mais intensas, a orientação preferencial produz distorções sistemáticas na intensidade de algumas reflexões e estas podem ser calculadas matematicamente.

## 6.2. MODELO DOS HARMÔNICOS ESFÉRICOS

A segunda função para correção de orientação preferencial disponível no GSAS usa a equação geral axial como descrita por Bunge (1982) e complementada no GSAS por Von Dreele (1977). A correção de orientação preferencial,  $O_p(\vec{h}, \vec{y})$  para esta formulação depende da reflexão  $\vec{h}$  do cristal e da orientação  $\vec{y}$  da amostra.

A equação geral axial é

$$O_p(\vec{h}, \vec{y}) = 1 + \sum_{l=2}^{N(l)} \frac{4\pi}{2l+1} \sum_{m=-l}^l \sum_{n=-l}^l C_l^{mn} Y_l^m(\vec{h}) Y_l^n(\vec{y}) \quad (6.4)$$

onde  $C_l^{mm}$  são coeficientes de refinamento da orientação preferencial determinados pelos harmônicos esféricos  $Y_l^m$  e  $Y_l^n(\vec{y})$ .

Os dois fatores harmônicos  $Y_l^m(\vec{h})$  e  $Y_l^n(\vec{y})$ , tomam valores de acordo com as simetrias do cristal e da amostra, respectivamente e assim as duas somatórias internas são obtidas somente em relação aos termos harmônicos resultantes, que não sejam nulos. Estes únicos termos são automaticamente selecionados pelo GSAS de acordo com o gráfico espacial simétrico e a simetria da amostra escolhida. Esta escolha afeta a determinação dos coeficientes harmônicos.

No caso de uma amostra com simetria cilíndrica como na textura de fibra, somente  $Y_l^0(\vec{y})$  são termos não nulos e os restantes são excluídos da somatória e o conjunto de coeficientes  $C_l^{mo}$  é suficiente para descrever o efeito do padrão de difração conveniente para a textura.

O fator harmônico do cristal,  $Y_l^m(\vec{h})$  é definido para cada reflexão  $\vec{h}$  por meio das coordenadas polar e azimutal  $(\phi, \beta)$  de um vetor unitário coincidente com o vetor de reflexão  $\vec{h}$ .

Para a maioria das simetrias nos cristais,  $\phi$  é o ângulo entre a reflexão  $\vec{h}$  e o eixo principal de rotação de ordem  $n$  no gráfico espacial e  $\beta$  é o ângulo entre as projeções da reflexão  $\vec{h}$  e algum eixo secundário sobre o plano normal.

De modo análogo, o fator harmônico da amostra  $Y_l^n(\vec{y})$  é definido pelas coordenadas polar e azimutal  $(\psi, \gamma)$  de um vetor unitário coincidente com o vetor na direção do feixe difratado em relação a um sistema de coordenadas aplicado na parte externa da amostra.

Como exemplo, no caso de uma placa laminada com simetria plana, o ângulo polar  $\psi$  é medido na direção normal (DN) e o ângulo azimutal  $\gamma$  é então medido a partir da direção do laminado (DL) para o plano DT – DL onde DT significa direção transversal.

Dessa forma a equação geral axial é dada por

$$O_p(\phi, \beta, \psi, \gamma) = 1 + \sum_{l=2}^{N(l)} \frac{4\pi}{2l+1} \sum_{m=-l}^l \sum_{n=-l}^l C_l^{mn} Y_l^m(\phi, \beta) Y_l^n(\psi, \gamma) \quad (6.5)$$

Em uma experiência de difração, as coordenadas  $(\phi, \beta)$  de reflexão do cristal são determinadas pela escolha dos índices de Miller da reflexão (hkl), enquanto que as coordenadas  $(\psi, \gamma)$  de reflexão da amostra são determinadas pela orientação da amostra no difratômetro.

Para definir as coordenadas  $(\psi, \gamma)$  da amostra, toma-se um sistema instrumental de coordenadas (I, J, K) tal que o eixo I é normal ao plano de difração e J é um eixo coincidente com a direção do feixe de radiação incidente em pontos afastados da fonte.

A determinação dos ângulos  $\phi, \beta$  e  $\psi, \gamma$  na equação axial usual geral é feita por meio do estudo de matrizes de rotação utilizando os ângulos de Euler.

A determinação dos harmônicos esféricos generalizados  $Y_l^m(\phi, \beta)$ ,  $Y_l^n(\psi, \gamma)$  em termos dos ângulos de Euler envolve a equação de Legendre obtida como solução geral da equação de Laplace em coordenadas esféricas.

## 7. DETERMINAÇÃO DA EQUAÇÃO DIFERENCIAL GENERALIZADA DE LEGENDRE A PARTIR DA EQUAÇÃO DE LAPLACE EM COORDENADAS ESFÉRICAS.

A equação de Laplace para uma certa função  $f$  em coordenadas esféricas  $\rho, \theta, \varphi$  é dada pela expressão

$$\nabla^2 f = \frac{1}{\rho^2} \frac{\partial}{\partial \rho} \left( \rho^2 \frac{\partial f}{\partial \rho} \right) + \frac{1}{\rho^2 \sin \theta} \cdot \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial f}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\rho^2 \sin^2 \theta} \cdot \frac{\partial^2 f}{\partial \varphi^2} = 0 \quad (7.1)$$

Supondo que a equação admita uma solução dada pela função  $f(\rho, \theta, \varphi) = R(\rho) \cdot Y(\theta, \varphi)$ , onde  $Y(\theta, \varphi)$  é uma função angular denominada harmônico esférico, obtém-se a equação diferencial a variáveis separáveis

$$\frac{1}{\rho^2} \frac{\partial}{\partial \rho} \left\{ \rho^2 \frac{\partial [R(\rho) \cdot Y(\theta, \varphi)]}{\partial \rho} \right\} + \frac{1}{\rho^2 \sin \theta} \cdot \frac{\partial}{\partial \theta} \left\{ \sin \theta \frac{\partial [R(\rho) \cdot Y(\theta, \varphi)]}{\partial \theta} \right\} + \frac{1}{\rho^2 \sin^2 \theta} \cdot \frac{\partial^2 [R(\rho) \cdot Y(\theta, \varphi)]}{\partial \varphi^2} = 0 \quad (7.2)$$

A bibliografia que subsidia esta dissertação apresenta o estudo da equação de Laplace com uma função composta por três fatores, o que facilita o desenvolvimento da parte operacional.

Tendo em vista que o propósito da pesquisa trata da simulação da orientação preferencial dos planos cristalográficos, foi adotada uma função composta por apenas dois fatores contendo as três variáveis em questão  $\rho, \theta$  e  $\varphi$ .

Para separar as variáveis, são retiradas das derivadas as funções que não estão variando com as mesmas, obtendo-se:

$$\frac{Y(\theta, \varphi)}{\rho^2} \cdot \frac{d}{d\rho} \left[ \rho^2 \cdot \frac{dR}{d\rho} \right] + \frac{R(\rho)}{\rho^2 \sin \theta} \cdot \frac{\partial}{\partial \theta} \left[ \sin \theta \cdot \frac{\partial Y(\theta, \varphi)}{\partial \theta} \right] + \frac{R(\rho)}{\rho^2 \sin^2 \theta} \cdot \frac{\partial^2 Y(\theta, \varphi)}{\partial \varphi^2} = 0 \quad (7.3)$$

Multiplicando a equação por  $\frac{\rho^2 \sin^2 \theta}{R(\rho) \cdot Y(\theta, \varphi)}$  e transpondo o último termo ao segundo membro tem-se:

$$\frac{\sin^2 \theta}{R(\rho)} \cdot \frac{d}{d\rho} \left[ \rho^2 \cdot \frac{dR}{d\rho} \right] + \frac{\sin \theta}{Y(\theta, \varphi)} \cdot \frac{\partial}{\partial \theta} \left[ \sin \theta \cdot \frac{\partial Y(\theta, \varphi)}{\partial \theta} \right] = - \frac{1}{Y(\theta, \varphi)} \cdot \frac{\partial^2 Y(\theta, \varphi)}{\partial \varphi^2} \quad (7.4)$$

ou então:

$$\frac{\text{sen}^2\theta}{R(\rho)} \left[ 2\rho \cdot \frac{dR}{d\rho} + \rho^2 \cdot \frac{d^2R}{d\rho^2} \right] + \frac{\text{sen}\theta}{Y(\theta, \varphi)} \cdot \left[ \cos\theta \cdot \frac{\partial Y(\theta, \varphi)}{\partial \theta} + \text{sen}\theta \cdot \frac{\partial^2 Y(\theta, \varphi)}{\partial \theta^2} \right] = -\frac{1}{Y(\theta, \varphi)} \cdot \frac{\partial^2 Y(\theta, \varphi)}{\partial \varphi^2} \quad (7.5)$$

Observa-se que nessa equação, o segundo membro é função apenas da variável  $\varphi$ , uma vez que  $\theta$  permanece fixo, sem variar, enquanto que o primeiro membro é função das variáveis  $\theta$  e  $\rho$ . Como a variável  $\varphi$  está separada no segundo membro, existe uma constante de separação que pode ser indicada por  $m^2$ , dando origem às duas equações:

$$\frac{\text{sen}^2\theta}{R(\rho)} \left[ 2\rho \cdot \frac{dR}{d\rho} + \rho^2 \cdot \frac{d^2R}{d\rho^2} \right] + \frac{\text{sen}\theta}{Y(\theta, \varphi)} \cdot \left[ \cos\theta \cdot \frac{\partial Y(\theta, \varphi)}{\partial \theta} + \text{sen}\theta \cdot \frac{\partial^2 Y(\theta, \varphi)}{\partial \theta^2} \right] = m^2 \quad (7.6)$$

$$-\frac{1}{Y(\theta, \varphi)} \cdot \frac{\partial^2 Y(\theta, \varphi)}{\partial \varphi^2} = m^2 \quad (7.7)$$

Resolvendo esta última equação por ser mais simples, tem-se:

$$\frac{d^2 Y(\theta, \varphi)}{d\varphi^2} + m^2 \cdot Y(\theta, \varphi) = 0 \quad (7.8)$$

que é uma equação diferencial ordinária de 2ª ordem na variável  $\varphi$  com coeficientes constantes.

Para  $m \neq 0$ , pondo  $\frac{d}{d\varphi} = p$  tem-se a equação característica  $p^2 + 0 \cdot p + m^2 = 0$ .

$$\text{Assim } p^2 + m^2 = 0 \Rightarrow p^2 = -m^2 \Rightarrow p = 0 \pm im \Rightarrow \begin{cases} p_1 = 0 + im \\ p_2 = 0 - im \end{cases}$$

$$p_1 = im \Rightarrow Y_1(\theta, \varphi) = e^{p_1 \varphi} = e^{(0+im)\varphi} = e^{im\varphi}$$

$$p_2 = -im \Rightarrow Y_2(\theta, \varphi) = e^{p_2 \varphi} = e^{(0-im)\varphi} = e^{-im\varphi}$$

Pela fórmula de Euler para números complexos tem-se que

$$e^{0 \pm im} = e^0 (\cos m \pm isenm) \quad (7.9)$$

Como a solução geral da equação diferencial acima é  $Y(\theta, \varphi) = C_1 Y_1 + C_2 Y_2$ , substituindo as soluções particulares  $Y_1$  e  $Y_2$  na solução geral tem-se:

$$Y(\theta, \varphi) = C_1 \{e^0 [\cos(m\varphi) + i \operatorname{sen}(m\varphi)]\} + C_2 \{e^0 [\cos(m\varphi) - i \operatorname{sen}(m\varphi)]\}$$

$$= (C_1 + C_2)e^0 \cos(m\varphi) + i(C_1 - C_2)\operatorname{sen}(m\varphi) = A \cos(m\varphi) + B \operatorname{sen}(m\varphi) \quad (7.10)$$

$$\frac{d^2 Y(\theta, \varphi)}{d\varphi^2} = 0 \Rightarrow \frac{d}{d\varphi} \left( \frac{dY}{d\varphi} \right) = 0 \Rightarrow \frac{dY}{d\varphi} = a \text{ (constante)} \Rightarrow Y(\theta, \varphi) = a\varphi + b \dots \quad (7.11)$$

Continuando com a obtenção da solução geral da equação de Laplace em coordenadas esféricas, é preciso considerar agora a outra equação diferencial escrita na forma

$$\frac{\rho^2 \operatorname{sen}^2 \theta}{R(\rho)} \cdot \frac{d^2 R(\rho)}{d\rho^2} + \frac{2\rho \operatorname{sen}^2 \theta}{R(\rho)} \cdot \frac{dR(\rho)}{d\rho} + \frac{\operatorname{sen} \theta \cdot \cos \theta}{Y(\theta, \varphi)} \cdot \frac{\partial Y(\theta, \varphi)}{\partial \theta} + \frac{\operatorname{sen}^2 \theta}{Y(\theta, \varphi)} \cdot \frac{\partial^2 Y(\theta, \varphi)}{\partial \theta^2} = m^2 \quad (7.12)$$

Dividindo a equação por  $\operatorname{sen}^2 \theta$ , resulta

$$\frac{\rho^2}{R(\rho)} \cdot \frac{d^2 R(\rho)}{d\rho^2} + \frac{2\rho}{R(\rho)} \cdot \frac{dR(\rho)}{d\rho} = -\frac{\cos \theta}{\operatorname{sen} \theta \cdot Y(\theta, \varphi)} \cdot \frac{\partial Y(\theta, \varphi)}{\partial \theta} - \frac{1}{Y(\theta, \varphi)} \cdot \frac{\partial^2 Y(\theta, \varphi)}{\partial \theta^2} + \frac{m^2}{\operatorname{sen}^2 \theta} \quad (7.13)$$

Essa expressão apresenta variáveis separáveis, pois o lado direito depende apenas de  $\theta$ . Neste caso é conveniente adotar uma constante de separação na forma  $l(l+1)$  em fonte itálico para caracterizar a forma  $l(l+1)$  em fonte times new roman usada nas expressões, obtendo-se as equações:

$$\frac{\rho^2}{R(\rho)} \cdot \frac{d^2 R}{d\rho^2} + \frac{2\rho}{R(\rho)} \cdot \frac{dR}{d\rho} = l(l+1) \quad (7.14)$$

$$\frac{-\cos \theta}{\operatorname{sen} \theta Y(\theta, \varphi)} \cdot \frac{\partial Y(\theta, \varphi)}{\partial \theta} - \frac{1}{Y(\theta, \varphi)} \cdot \frac{\partial^2 Y(\theta, \varphi)}{\partial \theta^2} + \frac{m^2}{\operatorname{sen}^2 \theta} = l(l+1) \quad (7.15)$$



A primeira equação pode ser colocada na forma

$$\rho^2 \cdot \frac{d^2 R(\rho)}{d\rho^2} + 2\rho \cdot \frac{dR(\rho)}{d\rho} - l(l+1) \cdot R(\rho) = 0 \quad (7.16)$$

que é uma equação diferencial ordinária de Cauchy-Euler e pode ser resolvida através da substituição  $\rho = e^t$  ou  $t = \ln \rho$ . Pela regra de cadeia resulta

$$\frac{dR(\rho)}{d\rho} = \frac{dR}{dt} \cdot \frac{dt}{d\rho} = \frac{1}{\rho} \cdot \frac{dR}{dt} \quad (7.17)$$

e assim a derivada de 2ª ordem fica:

$$\begin{aligned} \frac{d^2 R(\rho)}{d\rho^2} &= \frac{d}{d\rho} \left( \frac{dR}{d\rho} \right) = \frac{d}{d\rho} \left( \frac{1}{\rho} \cdot \frac{dR}{dt} \right) = \frac{1}{\rho} \cdot \frac{d}{d\rho} \left( \frac{dR}{dt} \right) - \frac{1}{\rho^2} \cdot \frac{dR}{dt} = \\ &= \frac{1}{\rho} \cdot \frac{d}{dt} \left( \frac{dR}{dt} \right) \cdot \frac{dt}{d\rho} - \frac{1}{\rho^2} \cdot \frac{dR}{dt} = \frac{1}{\rho^2} \cdot \frac{d^2 R}{dt^2} - \frac{1}{\rho^2} \cdot \frac{dR}{dt} = \frac{1}{\rho^2} \cdot \left( \frac{d^2 R}{dt^2} - \frac{dR}{dt} \right) \end{aligned} \quad (7.18)$$

Substituindo essas derivadas na equação diferencial para  $R(\rho)$ , tem-se:

$$\rho^2 \frac{1}{\rho^2} \left( \frac{d^2 R}{dt^2} - \frac{dR}{dt} \right) + 2\rho \frac{1}{\rho} \frac{dR}{dt} - l(l+1)R(\rho) = 0 \quad (7.19)$$

$$\frac{d^2 R(\rho)}{dt^2} + \frac{dR(\rho)}{dt} - l(l+1) \cdot R(\rho) = 0 \quad (7.20)$$

que é uma equação diferencial ordinária de 2ª ordem a coeficientes constantes. Sua equação característica é  $p^2 + p - l(l+1) = 0$ , que pode ser escrita na forma

$$p(p+1) - l(l+1) = 0, \text{ cujas raízes são } p_1 = l \text{ e } p_2 = -l - 1$$

Com estes valores para  $p$ , a solução em  $t$  é

$$R(t) = C \cdot e^{-(l+1)t} + D \cdot e^{lt} \quad (7.21)$$

Voltando de  $t$  para  $\rho$  tem-se  $e^t = \rho \Rightarrow e^{-t} = \rho^{-1}$

$$R(t) = Ce^{-t} \cdot e^{-t} + De^{t} = C(e^{-t})^2 + D(e^t)^1 \quad (7.22)$$

$$R_l(\rho) = C_l \cdot \rho^{-l} \cdot \rho^{-1} + D_l \cdot \rho^l = C_l \cdot \rho^{-(l+1)} + D_l \cdot \rho^l \quad (7.23)$$

solução que vale inclusive quando  $l = 0$

Neste caso a equação diferencial (7.16) torna-se

$$\rho^2 \cdot \frac{d^2 R}{d\rho^2} + 2\rho \cdot \frac{dR}{d\rho} = 0 \text{ ou } \rho \cdot \frac{d^2 R}{d\rho^2} + 2 \cdot \frac{dR}{d\rho} = 0 \quad (7.24)$$

que também é uma equação diferencial ordinária de Cauchy-Euler.

Considerando  $\rho = e^t$ , obtém-se

$$\frac{dR}{d\rho} = \frac{1}{\rho} \cdot \frac{dR}{dt} \text{ e } \frac{d^2 R}{d\rho^2} = \frac{1}{\rho^2} \left( \frac{d^2 R}{dt^2} - \frac{dR}{dt} \right) \quad (7.25)$$

Substituindo essas derivadas na equação anterior tem-se

$$\rho^2 \cdot \frac{1}{\rho^2} \left( \frac{d^2 R}{dt^2} - \frac{dR}{dt} \right) + 2\rho \cdot \frac{1}{\rho} \cdot \frac{dR}{dt} = 0 \text{ ou } \frac{d^2 R}{dt^2} + \frac{dR}{dt} = 0 \quad (7.26)$$

que é uma equação diferencial ordinária de segunda ordem a coeficientes constantes. A sua equação característica é  $p^2 + p = 0$  ou

$$p(p+1) = 0 \Rightarrow \begin{cases} p_1 = -1 \\ p_2 = 0 \end{cases} \Rightarrow R(t) = Ce^{-t} + De^{0t} \quad (7.27)$$

$$e^t = \rho \Rightarrow e^{-t} = \rho^{-1}$$

$$R_0(\rho) = C_0 \rho^{-1} + D_0 \quad (7.28)$$

Assim, a solução  $R_l(\rho) = C_l \rho^{-(l+1)} + D_l \cdot \rho^l$  (7.23) identifica-se com a solução (7.28).

no caso em que o parâmetro  $l = 0$

Falta resolver a equação diferencial (7.15) para a variável  $\theta$ , ou seja:

$$\frac{m^2}{\text{sen}^2\theta} - \frac{\cos\theta}{\text{sen}\theta \cdot Y(\theta, \varphi)} \cdot \frac{\partial Y(\theta, \varphi)}{\partial \theta} - \frac{1}{Y(\theta, \varphi)} \cdot \frac{\partial^2 Y(\theta, \varphi)}{\partial \theta^2} = l(l+1)$$

$$\frac{m^2}{\text{sen}^2\theta} - \frac{1}{\text{sen}\theta \cdot Y(\theta, \varphi)} \cdot \frac{d}{d\theta} \left[ \text{sen}\theta \cdot \frac{dY(\theta, \varphi)}{d\theta} \right] - l(l+1) = 0 \quad (7.29)$$

Multiplicando a equação por  $-Y(\theta, \varphi)$ , resulta:

$$\frac{1}{\text{sen}\theta} \cdot \frac{d}{d\theta} \left[ \text{sen}\theta \cdot \frac{dY}{d\theta} \right] + \left[ l(l+1) - \frac{m^2}{\text{sen}^2\theta} \right] Y = 0 \quad (7.30)$$

Substituindo  $x = \cos\theta$  e considerando a derivação composta

$$\frac{d}{d\theta} = \frac{dx}{d\theta} \cdot \frac{d}{dx} = -\text{sen}\theta \cdot \frac{d}{dx}, \text{ resulta}$$

$$\frac{1}{\text{sen}\theta} \cdot (-\text{sen}\theta) \cdot \frac{d}{dx} \left[ \text{sen}\theta \cdot \frac{dY}{dx} \cdot \frac{dx}{d\theta} \right] + \left[ l(l+1) - \frac{m^2}{1 - \cos^2\theta} \right] Y = 0 \quad (7.31)$$

$$-\frac{d}{dx} \left[ \text{sen}\theta \frac{dY}{dx} (-\text{sen}\theta) \right] + \left[ l(l+1) - \frac{m^2}{1-x^2} \right] Y = 0 \quad (7.32)$$

$$\frac{d}{dx} (\text{sen}^2\theta \cdot \frac{dY}{dx}) + \left[ l(l+1) - \frac{m^2}{1-x^2} \right] Y = 0 \quad (\text{sen}^2\theta = 1 - \cos^2\theta = 1 - x^2) \quad (7.33)$$

$$\frac{d}{dx} \left[ (1-x^2) \cdot \frac{dY}{dx} \right] + \left[ l(l+1) - \frac{m^2}{1-x^2} \right] Y = 0 \quad (7.34)$$

$$(1-x^2) \cdot \frac{d^2Y}{dx^2} - 2x \cdot \frac{dY}{dx} + \left[ l(l+1) - \frac{m^2}{1-x^2} \right] Y = 0 \quad (7.35)$$

Esta equação diferencial é chamada "equação diferencial generalizada de Legendre". Quando  $m = 0$ , ela se torna

$$(1-x^2) \cdot \frac{d^2 Y}{dx^2} - 2x \cdot \frac{dY}{dx} + l(l+1) \cdot Y = 0 \quad (7.36)$$

chamada apenas "equação de Legendre".

Tanto a equação de Legendre quanto a equação generalizada são resolvidas pelo método de séries e suas soluções são polinômios conhecidos como polinômios de Legendre na forma  $P_l(x)$  ou polinômios generalizados de Legendre na forma  $P_{lm}(x)$  que também são representados por  $P_l^m(x)$ .

A resolução completa e detalhada das equações é trabalhosa e pode ser encontrada em livros de Cálculo Avançado. Aqui serão utilizadas suas soluções sem, contudo, resolvê-las.

Para ilustrar o que foi exposto, será apresentado um exemplo da equação de Laplace em coordenadas esféricas envolvendo os polinômios de Legendre. Os polinômios de Legendre  $P_l(x)$  são soluções da equação de Legendre quando  $m = 0$ , que correspondem ao caso em que o sistema de coordenadas tem uma simetria axial ao redor de um eixo, como é o caso de um disco, um cilindro, um anel, uma esfera, um hemisfério e outros.

Esses polinômios podem ser obtidos através da expressão

$$P_l(x) = \frac{1}{2^l \cdot l!} \cdot \frac{d^l}{dx^l} (x^2 - 1)^l \quad (7.37)$$

que é a fórmula de Rodrigues para os polinômios de Legendre. Exemplo:

$$\begin{aligned} P_2(x) &= \frac{1}{2^2 \cdot 2!} \cdot \frac{d^2}{dx^2} (x^2 - 1)^2 = \frac{1}{8} \frac{d}{dx} [2(x^2 - 1)2x] = \frac{1}{8} \frac{d}{dx} [(2x^2 - 2)2x] = \\ &= \frac{1}{8} \frac{d}{dx} [4x^3 - 4x] = \frac{1}{8} (12x^2 - 4) = \frac{1}{2} (3x^2 - 1) \end{aligned} \quad (7.38)$$

A tabela a seguir apresenta alguns polinômios de Legendre em função de  $x$  e do  $\cos \theta$  para  $l$  com valores de 0 a 5, normalizados para terem valor unitário quando  $x$  for igual a 1. Os polinômios de Legendre possuem uma paridade bem definida e os valores para  $l$  são apenas números naturais.

Tabela 2 – Polinômios de Legendre

l	$P_l(x)$	$P_l(\cos \theta)$
0	1	1
1	x	$\cos \theta$
2	$\frac{1}{2}(3x^2 - 1)$	$\frac{1}{2}(3\cos^2 \theta - 1)$
3	$\frac{1}{2}(5x^3 - 3x)$	$\frac{1}{2}(5\cos^3 \theta - 3\cos \theta)$
4	$\frac{1}{8}(35x^4 - 30x^2 + 3)$	$\frac{1}{8}(35\cos^4 \theta - 30\cos^2 \theta + 3)$
5	$\frac{1}{8}(63x^5 - 70x^3 + 15x)$	$\frac{1}{8}(63\cos^5 \theta - 70\cos^3 \theta + 15\cos \theta)$

Quando  $m = 0$ , as soluções são formadas pelas equações:

$$Y(\theta, \varphi) = a_0 \varphi + b_0 \quad (7.39)$$

$$R_l(\rho) = C_l \rho^{-(l+1)} + D_l \rho^l \quad (7.40)$$

e pelo polinômio  $P_l(\cos \theta)$  de Legendre.

Assim as funções do tipo

$$f_{l,0}(\rho, \theta, \varphi) = R_l(\rho) Y_0(\theta, \varphi) \quad (7.41)$$

suposta no início, escritas na forma

$$f_{l,0}(\rho, \theta, \varphi) = (a_0 \varphi + b_0) \cdot (C_l \rho^{-(l+1)} + D_l \rho^l) \cdot P_l(\cos \theta) \quad (7.42)$$

são soluções que somadas formam a solução geral

$$f_0(\rho, \theta, \varphi) = (a_0 \varphi + b_0) \sum_{l=0}^{\infty} (C_l \cdot \rho^{-(l+1)} + D_l P_l(\cos \theta)) \dots \quad (7.43)$$

resultante para problemas em que  $m = 0$ , ou para aqueles em que há uma simetria axial em torno de um eixo, como numa esfera, num hemisfério, num disco, num cilindro, num anel, etc.

Observe que, se a origem fizer parte do domínio da solução, pode ser necessário zerar alguns dos coeficientes  $D_l$

Um exemplo de aplicação é o cálculo do potencial elétrico numa esfera. Este problema é resolvido na literatura através da função que considera o produto de três funções de variáveis independentes:

$$f(\rho, \theta, \varphi) = R(\rho) \cdot Y(\theta) \cdot \phi(\varphi) \quad (7.44)$$

Neste trabalho foi feito o desenvolvimento usando a função solução como o produto de duas funções, ou seja,

$$f(\rho, \theta, \varphi) = R(\rho) \cdot Y(\theta, \varphi) \quad (7.45)$$

Exemplo -

Considere uma esfera de raio  $R$ , submetida a um potencial  $V_0$  na superfície. Calcular o potencial dentro e fora da esfera.

1) Este problema apresenta uma simetria esférica em torno de qualquer eixo que passe pelo centro da esfera e assim  $m = 0$ , o que significa que é necessário utilizar a solução dada pela equação (7.45) para obter o potencial dentro da esfera.

A região interna da esfera corresponde a um raio  $r < R$ . Neste caso, como não há carga livre dentro da esfera e como a origem faz parte da solução, os coeficientes  $D_l$ , com  $l \geq 0$  são todos nulos. Fixando esta condição, a equação (7.45) é desprovida do termo  $D_l r^l$  e o potencial fica expresso por

$$V_0(r, \theta, \varphi) = (a_0 \varphi + b_0) \sum_{l=0}^{\infty} C_l \cdot r^{-(l+1)} P_l(\cos \theta) \quad (7.46)$$

O ângulo  $\varphi$  é ilimitado, pois gira no interior da esfera em torno do eixo fixado e, portanto, o potencial precisa ter o mesmo valor em  $\varphi = 0$  e em  $\varphi = 2\pi$  devido à simetria.

Isso faz com que a constante  $b_0$  se anule e assim a constante  $a_0$  pode ser introduzida no coeficiente  $C_1$  resultando a expressão

$$V_o(r, \theta) = \sum_{l=0}^{\infty} C_l \cdot r^{-(l+1)} \cdot P_l(\cos \theta) \quad (7.47)$$

onde se observa que o potencial elétrico não depende da coordenada  $\varphi$ . Nos pontos onde

$r = R$ , o potencial elétrico vale  $V_o$  dado por

$$V_o(R, \theta) = \sum_{l=0}^{\infty} C_l \cdot R^{-(l+1)} P_l(\cos \theta) \quad (7.48)$$

e nesse caso tem-se uma expansão em série de  $V_o$  em termos dos polinômios de Legendre  $P_l(\cos \theta)$ .

Definindo cada coeficiente  $c_l = C_l R^l$ , vê-se que esta série é exatamente aquela dada pela função  $f(x) = \sum_{l=0}^{\infty} A_l \cdot P_l(x)$ , chamada série de Legendre.

Os coeficientes  $A_l$  são obtidos através da expressão

$$A_l = \frac{2l+1}{2} \int_{-1}^1 f(x) \cdot P_l(x) dx \quad (7.49)$$

No caso considerado  $A_l = c_l$ ,  $x = \cos \theta$  e  $f(x) = V_o$ . Então,

$$A_l = C_l R^l \text{ e } C_l = \frac{A_l}{R^l} = \frac{2l+1}{2R^l} \int_{-1}^1 V_o \cdot P_l(x) dx \text{ e assim } C_l = \frac{(2l+1) \cdot V_o}{2R^l} \int_{-1}^1 P_l(x) dx \quad (7.50)$$

A integral é deixada em função de  $x$  porque assim é mais fácil de calculá-la. Determinando alguns valores para  $C_l$  tem-se:

Para  $l = \ell = 0$

$$C_0 = \frac{(2 \cdot 0 + 1) V_o}{2R^0} \int_{-1}^1 P_0(x) dx = \frac{V_o}{2} \int_{-1}^1 1 \cdot dx = \frac{V_o}{2} [x]_{-1}^1 = \frac{V_o}{2} (1+1) = V_o \therefore C_0 = V_o. \quad (7.51)$$

Para  $l = 1$

$$C_1 = \frac{(2 \cdot 1 + 1)V_0}{2R^1} \int_{-1}^1 P_1(x) dx = \frac{V_0}{2} \int_{-1}^1 1 \cdot dx = \frac{3}{2R} \int_{-1}^1 x dx = \frac{3V_0}{2R} \left[ \frac{x^2}{2} \right]_{-1}^1 = \frac{3V_0}{4R} (1 - 1) = 0 \therefore C_1 = 0 \quad (7.52)$$

Para  $l = 2$

$$C_2 = \frac{(2 \cdot 2 + 1)V_0}{2R^2} \int_{-1}^1 P_2(x) dx = \frac{5V_0}{2R^2} \int_{-1}^1 \left( \frac{3x^2 - 1}{2} \right) dx = \frac{5V_0}{4R^2} [x^3 - x]_{-1}^1 = \frac{5V_0}{4R^2} [(1 - 1) - (-1 + 1)] = 0 \quad (7.53)$$

Portanto,  $C_2 = 0$

Pode-se perceber que todos os coeficientes  $C_l$  se anulam quando  $l \geq 1$  e assim resta apenas  $C_0$ , que vale  $V_0$ . Assim a solução para o potencial elétrico fica simplesmente  $V_0(r, \theta) = V_0$  para  $r \leq R$  e o potencial elétrico dentro da esfera é constante. Como o campo elétrico é o gradiente negativo do potencial ( $\vec{E} = -\vec{\nabla}V$ ), então dentro da esfera o campo elétrico é nulo.

2) O cálculo do potencial fora da esfera com  $r > R$ , é obtido pela solução geral da equação diferencial de Legendre dada pela expressão

$$V_0(r, \theta, \varphi) = (a_0' \varphi + b_0') \sum_{l=0}^{\infty} (C_l' r^l + D_l' r^{-(l+1)}) P_l(\cos \theta) \quad (7.54)$$

Como antes, o ângulo  $\varphi$  é ilimitado em torno de qualquer eixo que passe pelo centro da esfera e, portanto, o potencial deve ter o mesmo valor em  $\varphi = 0$  e  $\varphi = 2\pi$  de modo que a constante  $a_0'$  se anula. Agora a solução para o potencial é calculada quando  $r \rightarrow \infty$  e como neste caso não há cargas livres fora da esfera, necessariamente  $C_l' = 0$  se  $l \geq 1$

O potencial com estas condições é independente do ângulo  $\varphi$  e pode ser obtido pela solução geral na forma

$$V_0(r, \theta) = \sum_{l=0}^{\infty} D_l' r^{-(l+1)} \cdot P_l(\cos \theta) + b_0' \cdot C_0' \quad (7.55)$$

ou então incluindo a constante  $b_0'$  nas outras parcelas tem-se

$$V_0(r, \theta) = \sum_{l=0}^{\infty} D_l' r^{-(l+1)} \cdot P_l(\cos \theta) + C_0' \quad (7.56)$$



Quando  $r = R$  (sobre a superfície), o potencial vale  $V_0$ , ou seja,

$$V_o(r, \theta) = \sum_{l=0}^{\infty} D_l' r^{-(l+1)} \cdot P_l(\cos \theta) + C_0' = V_0 \quad (7.57)$$

Esta expressão também é uma série de Legendre se se considerar  $C_0' = 0$  e

$d_l' = D_l' R^{-(l+1)}$  cujo resultado é

$$V_o = \sum_{l=0}^{\infty} d_l' P_l(\cos \theta) \quad (7.58)$$

em que os coeficientes  $d_l'$  são obtidos através da expressão

$$A_l = \frac{2l+1}{2} \int_{-1}^1 f(x) P_l(x) dx \quad (7.59)$$

que no caso presente é

$$d_l' = \frac{2l+1}{2} \int_{-1}^1 V_0 P_l(x) dx \quad (7.60)$$

e como  $D_l' = d_l' \cdot R^{-(l+1)}$  então

$$D_l' = \frac{(2l+1)V_0 R^{-(l+1)}}{2} \int_{-1}^1 P_l(x) dx \quad (7.61)$$

Lembrando (na tabela) que  $P_l(x)$  é uma função ímpar se  $l$  é ímpar, tem-se que a integral acima se anula nestes casos. Além disso, quando  $l \geq 2$ , a integral também se anula, restando apenas o caso  $l = 0$  que vale

$$D_0' = \frac{(2 \cdot 0 + 1) \cdot V_0 R^{0+1}}{2} \int_{-1}^1 P_0(x) dx = \frac{V_0 R}{2} \int_{-1}^1 1 \cdot dx = \frac{V_0 R}{2} \cdot [x]_{-1}^1 \quad D_0' = V_0 R \quad (7.62)$$

e assim o potencial neste caso, fica igual a

$$V_o(r, \theta) = V_0 R r^{-1} P_0(\cos \theta) = \frac{V_0 R}{r} \cdot 1 \quad \text{ou} \quad V_o(r) = V_0 \frac{R}{r}, r \geq R \quad (7.63)$$

que é o potencial fora da esfera  $\left( \lim_{r \rightarrow \infty} V_0 \frac{R}{r} = 0 \right)$ . Sobre a superfície esférica, quando

$r = R$  o potencial é

$$V_o(R) = V_0. \quad (7.64)$$

Como conclusão deste exemplo pode-se observar que foi obtido o mesmo resultado para o potencial descrito na literatura como aplicação do eletromagnetismo (Kleber Daum Machado, 2005).

## 8. MODELO MATEMÁTICO USADO NO PROGRAMA GSAS

No método de refinamento de Rietveld é desenvolvido um modelo matemático que descreve a intensidade observada  $Y_c$  em todos os pontos do padrão da difração de uma amostra policristalina. A variável independente para o padrão de difração é o espaçamento interplanar  $d_{hkl}$  ou o ângulo de difração  $2\theta$  para o caso dos raios X e é o tempo para o caso de difração por nêutrons.

A intensidade  $Y_c$  calculada inclui contribuições do espalhamento de Bragg e do "fundo"  $Y_b$  (base entre os picos) e é obtida pela fórmula:

$$Y_c = Y_b + \sum_h S \cdot K \cdot F_h^2 P(\Delta T_h) \quad (8.1)$$

onde a intensidade de Bragg é a soma das contribuições das reflexões na vizinhança do ponto que está sendo modelado.

Cada contribuição à intensidade de Bragg na soma está composta pelo fator de estrutura  $F_h^2$  multiplicado por um fator de escala  $S$ , pelo produto de alguns fatores de correção  $K$  e pelo valor da função do perfil  $P(\Delta T_h)$  que é uma função do deslocamento  $\Delta T_h$  do ponto do perfil em relação à posição de reflexão.

Dentro de cada fator de correção  $K$  há um fator  $O_p(\vec{h}, \vec{y})$  que descreve a variação na intensidade de Bragg para uma reflexão devido à textura. Este fator de correção da textura é também dependente da orientação  $\vec{y}$  da amostra e tem sua origem na função de distribuição axial geral apresentada por Bunge (1982), a qual foi obtida partindo de duas rotações dos sistemas de coordenadas,  $K_A$  da amostra e  $K_B$  do cristal.

Para obter a descrição da textura através dos harmônicos esféricos generalizados, parte-se da equação axial geral na forma

$$O_p(\vec{h}, \vec{y}) = 4\pi \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \sum_{n=-l}^l \frac{C_l^{mn}}{2l+1} Y_l^m(\vec{h}) Y_l^n(\vec{y}) \quad (8.2)$$

onde os termos  $Y_l^m(\vec{h})$  e  $Y_l^n(\vec{y})$  são os harmônicos esféricos generalizados, m, n são índices no intervalo  $[-l, l]$  nas somatórias,  $C_l^{mn}$  são os coeficientes do polinômio de Legendre. Foi escrito o intervalo  $[-l, l]$  em fonte mistral e não em fonte times new roman  $[-l, l]$  para não ser confundido com o intervalo  $[-1, 1]$ .

Essa expressão é resultante da expansão das funções de distribuição de orientação desenvolvida pelo professor Dr. H. J. Bunge (1982).

Nesse texto uma função  $f(\mathfrak{R})$ , que depende de uma orientação  $\mathfrak{R}$ , a qual pode ou não ter propriedades simétricas, é desenvolvida em uma série de harmônicos esféricos generalizados por meio da fórmula

$$f(\mathfrak{R}) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{+l} \sum_{n=-l}^{+l} C_l^{mn} T_l^{mn}(\mathfrak{R}) \quad \text{onde} \quad T_l^{mn}(\mathfrak{R}) = Y_l^m(\vec{h}) Y_l^n(\vec{y}) \frac{4\pi}{2l+1} \quad (8.3)$$

são certas generalizações das funções associadas de Legendre para m, n no intervalo  $[-l, l]$ .

Nessa expressão, a orientação  $\mathfrak{R}$  por meio dos ângulos de Euler  $\varphi_1, \phi, \varphi_2$  é obtida por  $f(\varphi_1, \phi, \varphi_2) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{+l} \sum_{n=-l}^{+l} C_l^{mn} e^{im\varphi_2} P_l^{mn}(\phi) e^{in\varphi_1}$  (8.4)

É indicada por  $\mathfrak{R}$  a rotação que transforma um sistema de coordenadas  $K_A$  da amostra em um sistema de coordenadas  $K_B$  do cristal. Nota-se também que existe uma série de rotações que transforma a orientação do cristal para uma orientação simetricamente equivalente.

Essas rotações serão indicadas por  $\mathfrak{R}_B$ , elementos do grupo  $G_B$  de simetria do cristal. Um cristal cuja orientação é representada por  $\mathfrak{R}$  pode também ser indicada pela orientação  $\mathfrak{R}_B \cdot \mathfrak{R}$ . Isso pode ser considerado para todas as orientações simultâneas. Daí decorre a condição de simetria  $f(\mathfrak{R}_B \cdot \mathfrak{R}) = f(\mathfrak{R})$  (8.5)

De modo análogo à simetria do cristal, a amostra pode também possuir simetria da distribuição da orientação. Pode acontecer que as orientações individuais dos cristais resultantes da rotação em relação a certa direção da amostra ocorra com igual frequência.

Para tanto, a direção de laminação, a direção transversal e a direção normal numa chapa ou lâmina delgada podem ter o eixo de rotação duplicado. Assim os elementos simétricos desta amostra são relativos à amostra, mas não são relativos aos eixos dos cristais individuais; eles seguem, em geral, para orientações cristalográficas não equivalentes àquelas. A simetria da amostra é diferenciada da simetria cristalográfica dos cristais.

Neste caso, a função de distribuição precisa satisfazer uma segunda condição de simetria que é  $f(\mathfrak{R} \cdot \mathfrak{R}_A) = f(\mathfrak{R})$  (8.6)

onde  $\mathfrak{R}_A$  são os elementos do grupo espacial  $G_A$  de simetria da amostra.

A representação em série na equação (8.3) é válida para funções arbitrárias  $f(\mathfrak{R})$ , isto é, para aquelas que não satisfazem as condições das equações (8.5) e (8.6). Se a função  $f(\mathfrak{R})$  precisa satisfazer ambas as condições de simetria, é claro que os valores dos coeficientes  $C_l^{mn}$  não podem ser tomados arbitrariamente. Alguns deles devem ser nulos, outros precisam ter valores definidos.

Ocorre que, no caso de simetrias muito grandes no cristal, surgem relações complicadas entre os coeficientes, os quais não são considerados neste cálculo mais simples.

Por causa disso, introduz-se, no lugar da expansão em série (8.3), uma expressão análoga, em que cada termo da série satisfaz separadamente ambos os tipos de condições simétricas, ou seja, (8.5) e (8.6).

Os harmônicos esféricos generalizados são elementos da matriz de representação de uma rotação no espaço tridimensional. Eles são definidos por

$$T_l^{mn}(\mathfrak{R}) = T_l^{mn}(\varphi_1, \phi, \varphi_2) = e^{im\varphi_2} P_l^{mn}(\cos \phi) e^{in\varphi_1} \quad (8.7)$$

onde

$$P_l^{mn}(\cos \phi) = P_l^{mn}(x) = \frac{(-1)^{l-m} i^{n-m}}{2^l (l-m)!} \left[ \frac{(l-m)!(l+n)!}{(l+m)!(l-n)!} \right]^{\frac{1}{2}} \cdot (1-x)^{-\frac{n-m}{2}} \cdot (1+x)^{-\frac{n+m}{2}} \cdot \frac{d^{l-n}}{dx^{l-n}} \left[ (1-x)^{l-m} \cdot (1+x)^{l+m} \right] \quad (8.8)$$

As funções  $P_l^{mn}(x)$  para  $-1 \leq x \leq 1$  são números reais ou imaginários, conforme seja  $m+n$  par ou ímpar. Assim é possível introduzir as funções reais

$$Q_l^{mn}(x) = i^{m+n} \cdot P_l^{mn}(x) \quad (8.9)$$

Em particular, tem-se para  $\ell = 0$  que:

$$T_0^{00}(\mathfrak{R}) = P_0^{00}(\cos \phi) = 1 \quad (8.10)$$

Para  $\ell = 1$  a função  $P_1^{mn}(\phi)$  toma as formas dadas na tabela 3 abaixo:

Tabela 3 – Números reais e imaginários na expressão  $P_1^{mn}(\phi)$  para  $\ell = 1$  (Bunge, 1982)

$P_1^{mn}(\phi)$			
m	n = - 1	n = 0	n = +1
-1	$\frac{1}{2}(1 + \cos \phi)$	$\frac{-i}{\sqrt{2}} \text{sen} \phi$	$\frac{1}{2}(\cos \phi - 1)$
0	$\frac{-i}{\sqrt{2}} \text{sen} \phi$	$\cos \phi$	$\frac{-i}{\sqrt{2}} \text{sen} \phi$
+1	$\frac{1}{2}(\cos \phi - 1)$	$\frac{-i}{\sqrt{2}} \text{sen} \phi$	$\frac{1}{2}(1 + \cos \phi)$

Se duas rotações  $\mathfrak{R}_1$  e  $\mathfrak{R}_2$  são efetuadas sucessivamente, as matrizes correspondentes de sua representação são multiplicadas, obtendo-se a função:

$$T_{\mathfrak{R}_1 \mathfrak{R}_2} = T_{\mathfrak{R}_2} T_{\mathfrak{R}_1} \quad (8.11)$$

A fórmula seguinte, resultante do teorema da adição, é usada para o cálculo dos elementos da matriz produto

$$T_l^{mn}(\mathfrak{R}_2, \mathfrak{R}_1) = \sum_{s=-l}^{+l} T_l^{ms}(\mathfrak{R}_2) T_l^{sn}(\mathfrak{R}_1) \quad (8.12)$$

onde m, s, n indicam índices de linhas e colunas em cada matriz individual e na matriz produto.

Em particular se os conjuntos de rotações forem

$\mathfrak{R}_1 = \{0, \phi, 0\}$  e  $\mathfrak{R}_2 = \{0, \phi', 0\}$ , obtém-se

$$P_l^{mn}(\phi + \phi') = \sum_{s=-l}^{+l} P_l^{ms}(\phi) P_l^{sn}(\phi') \quad (8.13)$$

Para simplificar a notação, costuma-se escrever  $P_l^{mn}(\phi)$  ao invés de  $P_l^{mn}(\cos \phi)$ .

As funções  $T_l^{mn}(\mathfrak{R})$  formam um sistema completo de funções ortonormais. No desenvolvimento desse sistema resulta

$$\oint T_l^{mn}(\mathfrak{R}) T_l^{m'n'}(\mathfrak{R}) d\mathfrak{R} = \frac{1}{2l+1} \delta_{mm'} \delta_{nn'} \quad (\text{valor da integral}) \quad (8.14)$$

onde o asterisco \* indica o complexo conjugado de  $T_l^{m'n'}$

$$\text{No caso, } d\mathfrak{R} = \frac{1}{8\pi^2} \sin \phi \, d\phi \, d\varphi_1 \, d\varphi_2 \quad (8.15)$$

onde  $\varphi_1, \phi, \varphi_2$  são os ângulos de Euler na primeira rotação.

Da condição de ortonormalização para  $P_l^{mn}(\phi)$  resulta:

$$\int_0^\pi P_l^{mn}(\phi) P_l^{m'n'}(\phi) d\phi = \frac{2}{2l+1} \delta_{mm'} \delta_{nn'} \quad (\text{valor da integral em função de } \delta) \quad (8.16)$$

O desenvolvimento dessas equações (H. J. Bunge, 1982) foi pesquisado com a intenção de justificar o aparecimento da equação axial geral para a descrição dos harmônicos esféricos generalizados R. B. Von Dreele, 1982), na forma

$$A(\vec{h}, \vec{y}) = 1 + \sum_{l=2}^L \frac{4\pi}{2l+1} \sum_{m=-l}^l \sum_{n=-l}^l C_l^{mn} Y_l^m(\vec{h}) Y_l^n(\vec{y}) \quad (8.17)$$

onde os dois fatores  $Y_l^m(\vec{h})$  e  $Y_l^n(\vec{y})$  tomam valores de acordo com a simetria da amostra e do cristal, respectivamente.

Assim para chegar à equação da função de distribuição axial geral na forma (8.17) e descrita no artigo do prof. Dr. R. B. Von Dreele foi necessário fazer um estudo do comportamento dos sistemas de coordenadas  $K_A$  da amostra e  $K_B$  do cristal.



## 9. FUNÇÃO DE DISTRIBUIÇÃO AXIAL GERAL – A ( $\vec{h}, \vec{y}$ )

Em adição aos dois sistemas de coordenadas  $K_A$  da amostra e  $K_B$  do cristal, introduz-se um sistema adicional de coordenadas intermediárias K. Seu eixo Z pode ter a direção  $\vec{y}$  no sistema fixado na amostra com coordenadas angulares esféricas  $\phi_A$  e  $\gamma_A$ , no sistema  $K_A$  e a direção  $\vec{h}$  no sistema de coordenadas fixado no cristal com coordenadas angulares esféricas  $\phi_B$  e  $\beta_B$ , no sistema  $K_B$ .

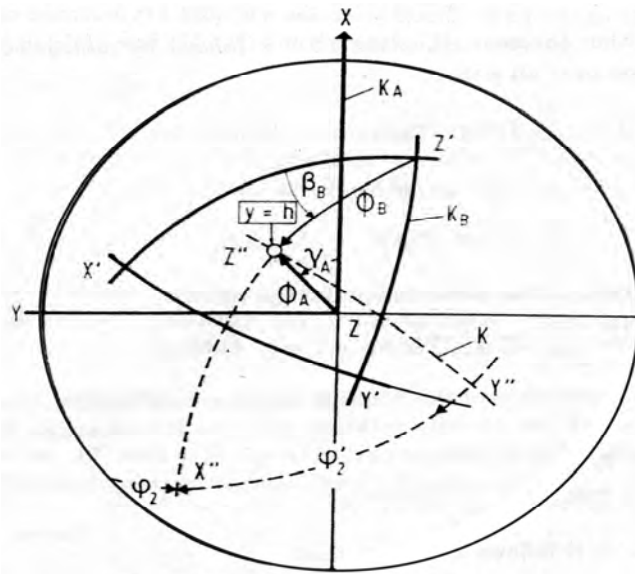


Figura 7 - Relação entre o sistema de coordenadas  $K_A$ , o sistema de coordenadas  $K_B$  e o sistema adicional de coordenadas K (Bunge, 1982)

Os vetores  $\vec{h}$  e  $\vec{y}$  serão usados no lugar dessas quatro coordenadas. A 1ª rotação  $\mathfrak{R}_1 = \left\{ \gamma_A + \frac{\pi}{2}, \phi_A, \phi_2 \right\}$  transforma o sistema de coordenadas  $K_A$  em K e a 2ª rotação

$\mathfrak{R}_2 = \left\{ \phi_2', \phi_B, \frac{\pi}{2} - \beta_B \right\}$  transforma o sistema de coordenadas K em  $K_B$ . O sistema  $K_A$  é então transformado no sistema  $K_B$  através do sistema K. Para a rotação  $\mathfrak{R}$ , que vai de  $K_A$  para  $K_B$  tem-se que  $\mathfrak{R} = \mathfrak{R}_2 \cdot \mathfrak{R}_1$ .

Fixada a rotação  $\mathfrak{R}_1$  e igualmente os ângulos  $\phi_B$  e  $\beta_B$  da rotação  $\mathfrak{R}_2$ , o ângulo  $\varphi_2'$  fica livre para variar. Neste caso obtêm-se todas as rotações  $\mathfrak{R}$  para as quais a direção  $\vec{h}$  do cristal coincide com a direção  $\vec{y}$  da amostra.

Assim pode-se obter um valor médio da função de distribuição de orientações sobre todas estas orientações. Ela é uma função  $A(\vec{h}, \vec{y})$  das direções  $\vec{h}$  e  $\vec{y}$  expressa por:

$$A(\vec{h}, \vec{y}) = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} f(\mathfrak{R}_2, \mathfrak{R}_1) d\varphi_2' \quad (9.1)$$

Numa notação simbólica abreviada pode-se escrevê-la na forma:

$$A(\vec{h}, \vec{y}) = \frac{1}{2\pi} \int_{[\vec{h}, \vec{y}]} f(\mathfrak{R}) d\varphi_2' \quad (9.2)$$

Substituindo em  $A(\vec{h}, \vec{y})$  a função  $f(\mathfrak{R})$  contida em (8.3), resulta:

$$A(\vec{h}, \vec{y}) = \frac{1}{2\pi} \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{+l} \sum_{n=-l}^{+l} C_l^{mn} \int_{[\vec{h}, \vec{y}]} T_l^{mn}(\mathfrak{R}) d\varphi_2' \quad (9.3)$$

Voltando à expressão  $\mathfrak{R} = \mathfrak{R}_2 \cdot \mathfrak{R}_1$  das rotações, pelo teorema da adição de rotações expresso na fórmula (8.12), tem-se que:

$$T_l^{mn}(\mathfrak{R}) = T_l^{mn}(\mathfrak{R}_2 \cdot \mathfrak{R}_1) = \sum_{s=-l}^{+l} T_l^{ms}(\mathfrak{R}_2) \cdot T_l^{sn}(\mathfrak{R}_1) \quad (9.4)$$

Pela definição dos harmônicos esféricos generalizados em termos dos ângulos de Euler tem-se a expressão:

$$T_l^{mn}(\mathfrak{R}) = T_l^{mn}(\varphi_1, \phi, \varphi_2) = e^{im\varphi_2} \cdot P_l^{mn}(\cos\phi) \cdot e^{in\varphi_1} = P_l^{mn}(\phi) \left[ (\cos m\varphi_2 \cdot \cos n\varphi_1 - \text{sen } m\varphi_2 \cdot \text{sen } n\varphi_1) + i (\cos m\varphi_2 \cdot \text{sen } n\varphi_1 + \text{sen } m\varphi_2 \cdot \cos n\varphi_1) \right] \quad (9.5)$$

de acordo com a fórmula de Euler para números complexos.

Os harmônicos esféricos normalizados numa superfície são definidos por:

$$Y_l^m(\phi, \beta) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\beta} \bar{P}_l^m(\cos \phi) \quad (9.6)$$

onde  $\bar{P}_l^m(\cos \phi)$  indica a função normalizada de Legendre.

A função associada de Legendre normalizada  $\bar{P}_l^m(\cos \phi)$  é definida pela expressão:

$$\bar{P}_l^m(\cos \phi) = \bar{P}_l^m(x) = \sqrt{\frac{(l+m)!}{(l-m)!}} \cdot \sqrt{\frac{2l-1}{2}} \cdot \frac{(-1)^{l-m} (1-x^2)^{\frac{m}{2}}}{2^l l!} \cdot \frac{d^{l-m}(1-x^2)}{dx^{l-m}} \quad (9.7)$$

que é uma função real para  $-1 \leq x \leq 1$ , como equação diferencial de ordem  $n$  na solução da equação de Laplace.

A direção  $\vec{h}$  do cristal pode ser indicada pelas componentes  $(h_1, h_2, h_3)$  de um vetor unitário. Às vezes é conveniente substituí-lo pelas coordenadas angulares esféricas  $\Phi, \beta$ , isto é,  $\vec{h} = \{\Phi, \beta\}$ . O ângulo  $\Phi$  é medido no eixo Z do sistema fixado do cristal, enquanto o ponto zero para o ângulo  $\beta$  é fixado no eixo X.

Os ângulos  $\Phi$  e  $\beta$  estão relacionados com os ângulos  $\varphi_1, \phi, \varphi_2$  de Euler. O ângulo  $\phi$  de Euler é identificado com o ângulo  $\Phi$  no eixo Z e a relação entre os ângulos  $\varphi_2$  e  $\beta$  é  $\beta = \frac{\pi}{2} - \varphi_2$ . A direção  $\vec{y}$  da amostra pode ser indicada pelas componentes  $(y_1, y_2, y_3)$  de um vetor unitário.

Será necessário, entretanto, empregar no lugar de  $\vec{y}$  as coordenadas angulares esféricas  $\Phi, \gamma$ , ou seja,  $\vec{y} = \{\Phi, \gamma\}$ . O ângulo  $\Phi$  é medido no eixo Z do sistema de coordenadas fixado na amostra e o ponto zero do ângulo  $\gamma$  é dado pelo eixo X.

Se for tomado o sistema fixo de coordenadas do cristal de modo que seu eixo Z coincida com a única direção do cristal, o ângulo  $\phi$  de Euler coincide com o ângulo aqui indicado por  $\Phi$ , enquanto a relação entre os ângulos  $\varphi_1$  e  $\gamma$  é  $\gamma = \varphi_1 - \frac{\pi}{2}$

Nessas expressões, para maior simplicidade nas notações considera-se  $\bar{P}_l^m(\Phi)$  no lugar de  $\bar{P}_l^m(\cos \Phi)$ . Retomando a expressão de  $T_l^{mn}(\mathfrak{R})$ , constante na expressão (9.4) resulta:

$$T_l^{mn}(\mathfrak{R}) = \sum_{s=-l}^l T_l^{ms}(\mathfrak{R}_2) T_l^{sn}(\mathfrak{R}_1) = \sum_{s=-l}^l e^{im\left(\frac{\pi}{2}-\beta_B\right)} \cdot P_l^{ms}(\phi_B) \cdot e^{is\phi_2} e^{is\phi_1} P_l^{sn}(\phi_A) \cdot e^{im\left(\gamma_A+\frac{\pi}{2}\right)} \quad (9.8)$$

Integrando em relação a  $\phi_2$  resulta:

$$\int_0^{2\pi} T_l^{mn}(\mathfrak{R}) d\phi_2 = 2\pi e^{im\left(\frac{\pi}{2}-\beta_B\right)} P_l^{mo}(\phi_B) P_l^{on}(\phi_A) \cdot e^{im\left(\gamma_A+\frac{\pi}{2}\right)} = 2\pi T_l^{mo}(\mathfrak{R}_2) \cdot T_l^{on}(\mathfrak{R}_1) \quad (9.9)$$

De acordo com as relações  $\beta = \frac{\pi}{2} - \phi_2$  e  $\gamma = \phi_1 - \frac{\pi}{2}$ , tem-se que:

$$T_l^{mo}(\phi, \phi_2) = \sqrt{\frac{4\pi}{2l+1}} Y_l^m\left(\phi, \frac{\pi}{2} - \phi_2\right) = \sqrt{\frac{4\pi}{2l+1}} Y_l^m(\phi, \beta) \quad (9.10)$$

$$T_l^{on}(\phi_1, \phi) = \sqrt{\frac{4\pi}{2l+1}} Y_l^n\left(\phi, \phi_1 - \frac{\pi}{2}\right) = \sqrt{\frac{4\pi}{2l+1}} Y_l^n(\phi, \gamma) \quad (9.11)$$

De modo análogo, como  $\bar{P}_l^{-m}(\phi) = (-1)^m \bar{P}_l^m(\phi)$ , segue-se que:

$$T_l^{-mo}(\phi, \phi_2) = \sqrt{\frac{4\pi}{2l+1}} Y_l^m(\phi, \beta + \pi) \quad (9.12)$$

$$T_l^{o(-n)}(\phi_1, \phi) = \sqrt{\frac{4\pi}{2l+1}} Y_l^n(\phi, \gamma + \pi) \quad (9.13)$$

As funções  $T_l^{m,0}(\mathfrak{R})$  são assim independentes de  $\phi_1$  e as funções  $T_l^{0,n}(\mathfrak{R})$  são independentes de  $\phi_2$ . Elas possuem simetria rotacional em relação ao eixo Z do sistema fixo na amostra e do sistema fixo no cristal, respectivamente.

Se no teorema da adiç3o para os harm3nicos esf3ricos generalizados considerar conjuntos para  $m = 0$ , obtem-se o teorema da adiç3o para harm3nicos esf3ricos de superf3cie.

De acordo com a express3o de  $\bar{P}_l^m(\cos\phi) = \bar{P}_l^m(x)$ , obt3m-se as igualdades

$$P_l^{0,m}(\phi) = P_l^{m,0}(\phi) = i^{-m} \sqrt{\frac{2}{2l+1}} \bar{P}_l^m(\phi) \quad (9.14)$$

$$\bar{P}_l^n(\phi + \phi') = \sum_{s=-l}^{+l} i^{n-s} \bar{P}_l^s(\phi) \cdot P_l^{sn}(\phi') \quad (9.15)$$

$$\bar{P}_l(\phi + \phi') = \sqrt{\frac{2}{2l+1}} \sum_{s=-l}^{+l} (-1)^s \bar{P}_l^s(\phi) \cdot \bar{P}_l^s(\phi') \quad (9.16)$$

Assim retomando a express3o

$$\int_0^{2\pi} T_l^{mn}(\mathfrak{R}) d\varphi_2 = 2\pi T_l^{m,0}(\mathfrak{R}_2) T_l^{0,n}(\mathfrak{R}_1) \quad (9.17)$$

e as equa33es (9.10) e (9.11), reescritas abaixo

$$T_l^{m,0}(\phi, \phi_2) = \sqrt{\frac{4\pi}{2l+1}} Y_l^m(\phi, \beta) \quad (9.18)$$

$$T_l^{0,n}(\phi_1, \phi) = \sqrt{\frac{4\pi}{2l+1}} Y_l^n(\phi, \gamma) \quad (9.19)$$

obtem-se a integral

$$\int_{[\vec{h}, \vec{y}]} T_l^{mn}(\mathfrak{R}) d\varphi_2 = \frac{8\pi^2}{2l+1} Y_l^m(\phi_B, \beta_B) Y_l^n(\phi_A, \gamma_A) \quad (9.20)$$

Substituindo essa integral na funç3o

$$A(\vec{h}, \vec{y}) = \frac{1}{2\pi} \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=1}^{M(l)} \sum_{n=1}^{N(l)} C_l^{mn} \int_{[\vec{h}, \vec{y}]} T_l^{mn}(\mathfrak{R}) d\varphi_2 \quad (9.21)$$

e reescrevendo os 3ndices das somat3rias internas no intervalo  $[-l, l]$  resulta a funç3o

$$A(\vec{h}, \vec{y}) = 4\pi \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \sum_{n=-l}^l \frac{C_l^{mn}}{2l+1} Y_l^m(\vec{h}) Y_l^n(\vec{y}) \quad (9.22)$$

onde  $Y_l^m(\vec{h})$  e  $Y_l^n(\vec{y})$  são os harmônicos esféricos generalizados.

O índice  $[\vec{h}\vec{y}]$  na integral indica que a integração é sobre todas aquelas orientações  $\mathfrak{R}$  para as quais a direção  $\vec{y}$  do primeiro sistema de coordenadas  $K_A$  coincide com a direção  $\vec{h}$  do segundo sistema de coordenadas  $K_B$  e assim a direção  $\vec{h}$  do cristal com a direção  $\vec{y}$  da amostra.

Na equação (8.2) anterior, observa-se na primeira somatória que

$$4\pi \sum_{l=0}^{\infty} \frac{1}{2l+1} = 4\pi \left( \frac{1}{3} + \frac{1}{7} + \frac{1}{11} + \dots \right) \text{ para } l = 1, 3, 5, \dots \quad (9.23)$$

$$\sum_{l=2}^L \frac{4\pi}{2l+1} = \frac{4\pi}{5} + \frac{4\pi}{9} + \frac{4\pi}{13} + \dots = 4\pi \left( \frac{1}{5} + \frac{1}{9} + \frac{1}{13} + \dots \right) \text{ para } l = 2, 4, 6, \dots \quad (9.24)$$

Após o desenvolvimento das somatórias a função  $A(\vec{h}, \vec{y})$  (9.22) pode ser escrita na forma

$$A(\vec{h}, \vec{y}) = 1 + \sum_{l=2}^L \frac{4\pi}{2l+1} \sum_{m=-l}^l \sum_{n=-l}^l C_l^{mn} Y_l^m(\vec{h}) Y_l^n(\vec{y}) \quad (9.25)$$

onde  $C_l^{mn}$  são os coeficientes de refinamento da orientação preferencial determinados pelos harmônicos esféricos  $Y_l^m(\vec{h})$  e  $Y_l^n(\vec{y})$ .

Os termos harmônicos de ordem ímpar ( $l = 1, 3, 5, \dots$ ) não são determinados devido a equivalência dos números  $I_{hkl}$  e  $I_{h\bar{k}l}$ , conforme estabelecido por Bunge. Os números  $I_{hkl}$  e  $I_{h\bar{k}l}$  indicam planos com a segunda coordenada  $k$  oposta, tais como (111) e  $(1\bar{1}1)$ . No caso de uma orientação aleatória de um pó, todos os coeficientes  $C_l^{mn}$  resultam nulos. Nesse caso os valores dos coeficientes harmônicos  $C_l^{mn}$ , não nulos, que aparecem na fórmula, são determinados pelo método de Rietveld, mediante a aplicação do método dos mínimos quadrados.

Os dois termos harmônicos  $Y_l^m(\vec{h})$  e  $Y_l^n(\vec{y})$  tomam valores de acordo com as simetrias do cristal e da amostra e assim as duas somatórias internas são obtidas somente em relação aos termos harmônicos que não sejam nulos.

Os fatores harmônicos  $Y_l^m(\varphi, \beta)$  e  $Y_l^n(\psi, \gamma)$ , foram desenvolvidos por Bunge (Mathematical Aids, 1982) através da expressão

$$Y_l^m = \left[ \frac{1}{(2\pi)^{\frac{1}{2}}} \right] \exp(im\beta) \tilde{P}_l^m(\cos \varphi) \quad (9.26)$$

onde as funções associadas de Legendre normalizadas  $\tilde{P}_l^m(x)$  são definidas por uma expansão de Fourier dada por

$$\tilde{P}_l^m(\cos \varphi) = \sum_{s=0}^l a_l^{ms} \cos(s\varphi) \quad (9.27)$$

para m par e

$$\tilde{P}_l^m(\cos \varphi) = \sum_{s=1}^l a_l^{ms} \text{sen}(s\varphi) \quad (9.28)$$

para m ímpar.

Cada soma é calculada apenas em relação a um dos valores par ou ímpar de s, respectivamente, por causa das propriedades dos coeficientes  $a_l^{ms}$  de Fourier.

Estes coeficientes de Fourier são determinados pela expressão

$$\bar{P}_l^m(\cos \varphi) = \tilde{P}_l^m(x) = \left[ \frac{(l+m)}{(l-m)} \right]^{\frac{1}{2}} \left[ \frac{2l+1}{2} \right]^{\frac{1}{2}} \left[ \frac{(-1)^{l-m}}{2^l l!} \right] (1-x^2)^{\frac{m}{2}} \left[ \frac{d^{l-m}(1-x^2)}{dx^{l-m}} \right] \quad (9.29)$$

## 10. REPRESENTAÇÃO MATRICIAL DE UMA ROTAÇÃO

### 10.1. MATRIZ DE ROTAÇÃO NO ESPAÇO $\mathbb{R}^2$

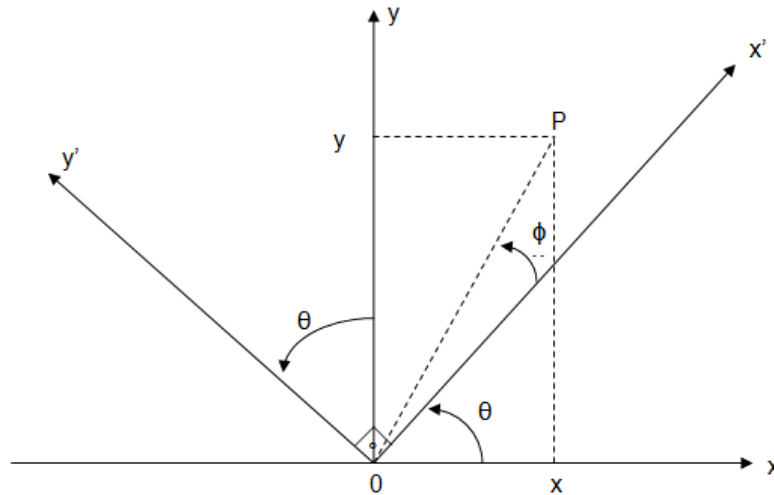


Figura 8 – Rotação de eixos no  $\mathbb{R}^2$

Dado um sistema de eixos cartesianos  $xOy$  no plano  $\mathbb{R}^2$  achar o sistema  $x'Oy'$  mediante a rotação de um ângulo  $\theta$  com o sentido positivo do eixo  $Ox$ , indicada na figura 6.

$$\begin{cases} x' = r \cos \phi \\ y' = r \sin \phi \end{cases} \quad \begin{cases} x = r \cos(\theta + \phi) \\ y = r \sin(\theta + \phi) \end{cases}$$

$$\begin{cases} x = r \cos \theta \cos \phi - r \sin \theta \sin \phi \\ y = r \sin \theta \cos \phi + r \cos \theta \sin \phi \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} x = x' \cos \theta - y' \sin \theta \\ y = x' \sin \theta + y' \cos \theta \end{cases} \quad (10.1)$$

Em forma matricial tem-se:

$$\begin{bmatrix} x \\ y \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \cos \theta & -\sin \theta \\ \sin \theta & \cos \theta \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} x' \\ y' \end{bmatrix}, \text{ onde } \begin{bmatrix} \cos \theta & -\sin \theta \\ \sin \theta & \cos \theta \end{bmatrix} = M_{rot}(\theta) \quad (10.2)$$

é a matriz de rotação com ângulo  $\theta$  em relação ao sistema  $xOy$

Para achar as novas coordenadas em função das velhas, considera-se



$$\begin{bmatrix} x \\ y \end{bmatrix} = M_{rot} \begin{bmatrix} x' \\ y' \end{bmatrix} \Rightarrow \begin{bmatrix} x' \\ y' \end{bmatrix} = M_{rot}^{-1} \begin{bmatrix} x \\ y \end{bmatrix}, \quad M_{rot}^{-1} = \frac{adj \text{ de } M}{\det M} = \frac{(cof. de M)^T}{\det M} \quad (10.3)$$

$$M_{rot} = \begin{bmatrix} \cos \theta & -\text{sen} \theta \\ \text{sen} \theta & \cos \theta \end{bmatrix} \Rightarrow cof. M_{rot} = \begin{bmatrix} +\cos \theta & -\text{sen} \theta \\ -(-\text{sen} \theta) & +\cos \theta \end{bmatrix} \quad (10.4)$$

$$(cof. M_{rot})^T = \begin{bmatrix} \cos \theta & -\text{sen} \theta \\ \text{sen} \theta & +\cos \theta \end{bmatrix}^T = \begin{bmatrix} \cos \theta & \text{sen} \theta \\ -\text{sen} \theta & \cos \theta \end{bmatrix} = (adj. M_{rot}) \quad (10.5)$$

$$\det M_{rot} = \cos^2 \theta + \text{sen}^2 \theta = 1$$

$$M_{rot}^{-1} = \frac{adj M_{rot}}{\det M} = \frac{\begin{bmatrix} \cos \theta & \text{sen} \theta \\ -\text{sen} \theta & \cos \theta \end{bmatrix}}{1} = \begin{bmatrix} \cos \theta & \text{sen} \theta \\ -\text{sen} \theta & \cos \theta \end{bmatrix} = [M_{rot}]^T \therefore X' = M_{rot}^{-1} \cdot X \quad (10.6)$$

onde  $X'$  é a matriz das novas coordenadas  $x', y'$  e  $X$  é a matriz das velhas coordenadas  $x, y$ .

## 10. 2. MATRIZ DE ROTAÇÃO NO ESPAÇO $\mathbb{R}^3$

Se o sistema  $xOy$  girar de um ângulo  $\alpha$  em torno do eixo  $z(e_3)$  vai haver um ângulo  $\alpha$  entre o eixo  $e_1$  e o novo eixo  $e'_1$  e entre o eixo  $e_2$  e o novo eixo  $e'_2$  resultando o novo sistema  $e'_1, e'_2$  permanecendo fixo o eixo  $z(e_3)$ , indicado na figura 7.

Em forma matricial tem-se:

$$\begin{bmatrix} x'_1 \\ x'_2 \\ x'_3 \end{bmatrix} = [M_{e_3}(\alpha)]^{-1} \cdot \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \end{bmatrix} \quad (10.7)$$

onde  $M_{e_3}(\alpha)$  é a matriz de rotação do ângulo  $\alpha$  em torno do eixo  $z(e_3)$

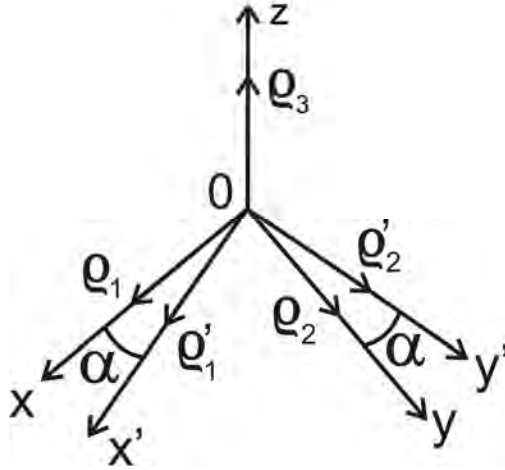


Figura 9 – Rotação de eixos no  $\mathbb{R}^3$

Se o eixo de rotação é  $I$ , então a matriz de rotação  $M_I$  é dada por

$$M_I(\alpha) = \begin{bmatrix} M_{11} & M_{12} & M_{13} \\ M_{21} & M_{22} & M_{23} \\ M_{31} & M_{32} & M_{33} \end{bmatrix} \quad (10.8)$$

onde

$$\begin{cases} M_{ij} = \delta_{ij} \text{ para } i = j = I \\ M_{ij} = \delta_{ij} \cos \alpha + \varepsilon_{ijI} \sin \alpha \text{ para } i, j \neq I \end{cases} \quad \text{e} \quad \delta_{ij} = \begin{cases} 1 \text{ se } i = j \\ 0 \text{ se } i \neq j \end{cases}$$

é o símbolo de Kronecker,  $\varepsilon_{ijk}$  é o operador cíclico de Levi-Civita, tal que se  $ijk$  é cíclico no sentido anti-horário (positivo), então  $\varepsilon_{ijk} = +1$ ;  $\varepsilon_{123} = \varepsilon_{231} = \varepsilon_{312} = +1$ ;

se  $ijk$  é cíclico no sentido horário (negativo), então  $\varepsilon_{ijk} = -1$ ;  $\varepsilon_{321} = \varepsilon_{213} = -1$ ; se  $i = j$ ,  $i = k$  ou  $j = k$ , então  $\varepsilon_{ijk} = 0$ ;  $\varepsilon_{113} = \varepsilon_{322} = \varepsilon_{233} = 0$

### 10.3. 1º EXEMPLO DE MATRIZ DE ROTAÇÃO NO $\mathbb{R}^3$

Determinação no  $\mathbb{R}^3$  dos elementos da matriz de rotação  $M_3(\alpha)$  com ângulo  $\alpha$  em torno do eixo  $Ox$  pelas fórmulas de Levi-Civita

$$M_3(\alpha) = \begin{bmatrix} M_{11} & M_{12} & M_{13} \\ M_{21} & M_{22} & M_{23} \\ M_{31} & M_{32} & M_{33} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} M_{11} & M_{12} & M_{1I} \\ M_{21} & M_{22} & M_{2I} \\ M_{31} & M_{32} & M_{II} \end{bmatrix} = M_{e_3}(\alpha) = M_I(\alpha) \quad (10.9)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} M_{ij} = \delta_{ij} \text{ para } i = j = I = 3; \text{ nesse caso } \delta_{ii} = \begin{cases} 1 & \text{se } i = I \\ 0 & \text{se } i \neq I \end{cases} \text{ e } \delta_{ij} = \begin{cases} 1 & \text{se } j = I \\ 0 & \text{se } j \neq I \end{cases} \\ M_{ij} = \delta_{ij} \cos \alpha + \varepsilon_{ij} \sin \alpha \text{ onde } I = 3 = k(3^0 \text{ eixo}) \end{array} \right.$$

Assim

$$M_{11} = \delta_{11} \cos \alpha + \varepsilon_{311} \sin \alpha = 1 \cdot \cos \alpha + 0 \cdot \sin \alpha = \cos \alpha$$

$i = j$ ,      311 não é cíclico, é repetido.

$$M_{12} = \delta_{12} \cos \alpha + \varepsilon_{312} \sin \alpha = 0 \cdot \cos \alpha + 1 \cdot \sin \alpha = \sin \alpha$$

$i \neq j$       312 é cíclico positivo

$$M_{1I} = M_{13} = \delta_{13} \cos \alpha + \varepsilon_{313} \sin \alpha = 0 \cdot \cos \alpha + 0 \cdot \sin \alpha = 0$$

$i \neq j$       313 não é cíclico, é repetido

$$M_{21} = \delta_{21} \cos \alpha + \varepsilon_{321} \sin \alpha = 0 \cdot \cos \alpha + (-1) \sin \alpha = -\sin \alpha$$

$i \neq j$       321 é cíclico negativo

$$M_{22} = \delta_{22} \cos \alpha + \varepsilon_{322} \sin \alpha = 1 \cdot \cos \alpha + 0 \cdot \sin \alpha = \cos \alpha$$

$$M_{23} = \delta_{23} \cos \alpha + \varepsilon_{323} \sin \alpha = 0 \cdot \cos \alpha + 0 \cdot \sin \alpha = 0$$

$$M_{II} = M_{31} = \delta_{31} \cos \alpha + \varepsilon_{331} \sin \alpha = 0 \cdot \cos \alpha + 0 \cdot \sin \alpha = 0$$

$$M_{I2} = M_{32} = \delta_{32} \cos \alpha + \varepsilon_{332} \sin \alpha = 0 \cdot \cos \alpha + 0 \cdot \sin \alpha = 0$$

$$M_{II} = M_{33} = \delta_{33} = 1, \text{ pois } i = j = I = 3$$

Assim a matriz de rotação no  $\mathbb{R}^3$  com ângulo  $\alpha$  em torno do eixo  $I = e_3(z)$  é

$$M_3(\alpha) = \begin{bmatrix} \cos \alpha & \text{sen} \alpha & 0 \\ -\text{sen} \alpha & \cos \alpha & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (10.10)$$

#### 10.4. 2º EXEMPLO DE MATRIZ DE ROTAÇÃO NO $\mathbb{R}^3$

Determinação no  $\mathbb{R}^3$  dos elementos da matriz  $M_1(\beta)$  de rotação com ângulo  $\beta$  em torno do eixo  $e_1(0x)$ .

$$M_1(\beta) = \begin{bmatrix} M_{11} & M_{12} & M_{13} \\ M_{21} & M_{22} & M_{23} \\ M_{31} & M_{32} & M_{33} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} M_{I1} & M_{I2} & M_{I3} \\ M_{2I} & M_{22} & M_{23} \\ M_{3I} & M_{32} & M_{33} \end{bmatrix} \quad (10.11)$$

$M_1(\beta) = M_{e_1}(\beta) = M_I(\beta)$ , pois  $I = e_1 =$  direção do eixo  $0x$ .

$$\begin{cases} M_{ij} = \delta_{ij} \text{ para } i = j = I = 1; \text{ nesse caso } \delta_{ii} = \begin{cases} 1 & \text{se } i = I \\ 0 & \text{se } i \neq I \end{cases} \text{ e } \delta_{ij} = \begin{cases} 1 & \text{se } j = I \\ 0 & \text{se } j \neq I \end{cases} \\ M_{ij} = \delta_{ij} \cos \beta + \varepsilon_{ij} \text{sen} \beta \text{ onde } I = 1 = i \text{ (1º eixo)} \end{cases}$$

$$M_{I1} = M_{11} = \delta_{11} = 1, \text{ pois } i = j = I = 1$$

$$M_{I2} = M_{12} = \cos \delta_{12} \cos \beta + \varepsilon_{112} \text{sen} \beta = 0 \cdot \cos \beta + 0 \cdot \text{sen} \beta = 0, i \neq j \text{ e } 112 \text{ é repetido}$$

$$M_{I3} = M_{13} = \delta_{13} \cos \beta + \varepsilon_{113} \text{sen} \beta = 0 \cdot \cos \beta + 0 \cdot \text{sen} \beta = 0$$

$$M_{2I} = M_{21} = \delta_{21} \cos \beta + \varepsilon_{121} \text{sen} \beta = 0 \cdot \cos \beta + 0 \cdot \text{sen} \beta = 0$$

$$M_{22} = \delta_{22} \cos \beta + \varepsilon_{122} \text{sen} \beta = 1 \cdot \cos \beta + 0 \cdot \text{sen} \beta = \cos \beta, \text{ pois } i = j \neq I$$

$$M_{23} = \delta_{23} \cos \beta + \varepsilon_{123} \text{sen} \beta = 0 \cdot \cos \beta + 1 \cdot \text{sen} \beta = \text{sen} \beta$$

$$M_{3I} = M_{31} = \delta_{31} \cos \beta + \varepsilon_{131} \text{sen} \beta = 0 \cdot \cos \beta + 0 \cdot \text{sen} \beta = 0$$

$$M_{32} = \delta_{32} \cos \beta + \varepsilon_{132} \text{sen} \beta = 0 \cdot \cos \beta - 1 \cdot \text{sen} \beta = -\text{sen} \beta$$

$$M_{33} = \delta_{33} \cos \beta + \varepsilon_{133}(\text{sen}\beta) = 1 \cdot \cos \beta + 0 \cdot \text{sen}\beta = \cos \beta$$

Assim a matriz de rotação no  $\mathbb{R}^3$  com ângulo  $\beta$  em torno do eixo I =  $e_1(0x)$  é

$$M_1(\beta) = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos \beta & \text{sen}\beta \\ 0 & -\text{sen}\beta & \cos \beta \end{bmatrix} \quad (10.2)$$

### 10.5. 3º EXEMPLO DE MATRIZ DE ROTAÇÃO NO $\mathbb{R}^3$

Determinação no  $\mathbb{R}^3$  dos elementos da matriz  $M_3(\gamma)$  de rotação com o ângulo  $\gamma$  em torno do eixo Oz

$$M_3(\gamma) = \begin{bmatrix} M_{11} & M_{12} & M_{13} \\ M_{21} & M_{22} & M_{23} \\ M_{31} & M_{32} & M_{33} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} M_{I1} & M_{I2} & M_{I3} \\ M_{21} & M_{22} & M_{23} \\ M_{31} & M_{32} & M_{33} \end{bmatrix} \quad (10.13)$$

$M_3(\gamma) = M_{e_3}(\gamma) = M_I(\gamma)$ , pois I =  $e_3$  = direção do eixo Oz

$$\begin{cases} M_{ij} = \delta_{ij}, i = j = I = 3; \text{ nesse caso } \delta_{ii} = \begin{cases} 1 & \text{se } i = I \\ 0 & \text{se } i \neq I \end{cases} \text{ e } \delta_{ij} = \begin{cases} 1 & \text{se } j = I \\ 0 & \text{se } j \neq I \end{cases} \\ M_{ij} = \delta_{ij} \cos \gamma + \varepsilon_{3ij} \text{sen} \gamma, \text{ se } i, j \neq I \end{cases}$$

$$M_{11} = \delta_{11} \cos \gamma + \varepsilon_{311} \text{sen} \gamma = 1 \cdot \cos \gamma + 0 \cdot \text{sen} \gamma = \cos \gamma$$

$$M_{12} = \delta_{12} \cos \gamma + \varepsilon_{312} \text{sen} \gamma = 0 \cdot \cos \gamma + 1 \cdot \text{sen} \gamma = \text{sen} \gamma$$

$$M_{13} = \delta_{13} \cos \gamma + \varepsilon_{313} \text{sen} \gamma = 0 \cdot \cos \gamma + 0 \cdot \text{sen} \gamma = 0$$

$$M_{21} = \delta_{21} \cos \gamma + \varepsilon_{321} \text{sen} \gamma = 0 \cdot \cos \gamma + (-1) \text{sen} \gamma = -\text{sen} \gamma$$

$$M_{22} = \delta_{22} \cos \gamma + \varepsilon_{322} \text{sen} \gamma = 1 \cdot \cos \gamma + 0 \cdot \text{sen} \gamma = \cos \gamma$$

$$M_{23} = \delta_{23} \cos \gamma + \varepsilon_{323} \text{sen} \gamma = 0 \cdot \cos \gamma + 0 \cdot \text{sen} \gamma = 0$$

$$M_{31} = \delta_{31} \cos \gamma + \varepsilon_{331} \text{sen} \gamma = 0 \cdot \cos \gamma + 0 \cdot \text{sen} \gamma = 0$$

$$M_{12} = M_{32} = \delta_{32} \cos \gamma + \varepsilon_{332} \operatorname{sen} \gamma = 0 \cdot \cos \gamma + 0 \cdot \operatorname{sen} \gamma = 0$$

$$M_{11} = M_{33} = \delta_{33} = 1, \text{ pois } i = j = I$$

Assim a matriz de rotação no  $\mathbb{R}^3$  com ângulo  $\gamma$  em torno do eixo  $I = e_3$  ( $Oz$ ) é dada por

$$M_3(\gamma) = \begin{bmatrix} \cos \gamma & \operatorname{sen} \gamma & 0 \\ -\operatorname{sen} \gamma & \cos \gamma & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (10.14)$$

### 10.6. MATRIZ DE ROTAÇÃO NO $\mathbb{R}^3$ COMO PRODUTO DAS MATRIZES DE ROTAÇÃO $M_3(\alpha)$ , $M_1(\beta)$ e $M_3(\gamma)$

De um modo geral, a matriz de transformação da rotação dos ângulos  $\alpha, \beta, \gamma$  em torno de um eixo qualquer  $I$ , passando pela origem dos eixos cartesianos ortogonais  $e_1, e_2, e_3$ , é definida pela igualdade:

$$M(\alpha, \beta, \gamma) = M_3(\gamma) \cdot M_1(\beta) \cdot M_3(\alpha)$$

ou na forma matricial

$$X' = M(\alpha, \beta, \gamma) \cdot X, \text{ onde } X = \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \end{bmatrix} \text{ e } X' = \begin{bmatrix} x'_1 \\ x'_2 \\ x'_3 \end{bmatrix} \text{ sendo}$$

$X'$  = Matriz de novas coordenadas

$M(\alpha, \beta, \gamma)$  = Matriz de rotação dos ângulos  $\alpha, \beta, \gamma$

$X$  = Matriz de coordenadas antigas

10.7. 4º EXEMPLO DE MATRIZ DE ROTAÇÃO NO  $\mathbb{R}^3$  COMO PRODUTO DE TRÊS MATRIZES

Determinação da matriz de rotação  $M(\alpha, \beta, \gamma) = M_3(\gamma)M_1(\beta)M_3(\alpha)$

$$M(\alpha, \beta, \gamma) = \begin{bmatrix} \cos \gamma & \text{sen} \gamma & 0 \\ -\text{sen} \gamma & \cos \gamma & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos \beta & \text{sen} \beta \\ 0 & -\text{sen} \beta & \cos \beta \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \cos \alpha & \text{sen} \alpha & 0 \\ -\text{sen} \alpha & \cos \alpha & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (10.15)$$

$$\begin{bmatrix} (\cos \gamma \cdot 1 + 0 + 0) & (0 + \text{sen} \gamma \cdot \cos \beta + 0) & (0 + \text{sen} \beta \text{sen} \gamma + 0) \\ (-\text{sen} \gamma \cdot 1 + 0 + 0) & (0 + \cos \beta \cdot \cos \gamma + 0) & (0 + \text{sen} \beta \cos \gamma + 0) \\ (0 + 0 + 0) & (0 + 0 - \text{sen} \beta) & (0 + 0 + \cos \beta) \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \cos \alpha & \text{sen} \alpha & 0 \\ -\text{sen} \alpha & \cos \alpha & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} = \quad (10.16)$$

$$\begin{bmatrix} (\cos \alpha \cdot \cos \gamma - \text{sen} \alpha \cos \beta \text{sen} \gamma) & (\text{sen} \alpha \cdot \cos \gamma + \cos \alpha \cdot \cos \beta \cdot \text{sen} \gamma) & (+ \text{sen} \beta \cdot \text{sen} \gamma) \\ (-\cos \alpha \text{sen} \gamma - \text{sen} \alpha \cos \beta \cos \gamma) & (-\text{sen} \alpha \cdot \text{sen} \gamma + \cos \alpha \cdot \cos \beta \cos \gamma) & (\text{sen} \beta \cdot \cos \gamma) \\ (\text{sen} \alpha \cdot \text{sen} \beta) & (-\cos \alpha \cdot \text{sen} \beta) & (\cos \beta) \end{bmatrix}$$

## 11. REPRESENTAÇÕES DE UMA ROTAÇÃO PELOS ÂNGULOS DE EULER

Para análise do comportamento do sistema de coordenadas ( $I_S, J_S, K_S$ ) da amostra em relação ao sistema de coordenadas instrumentais ( $I, J, K$ ) é feito um estudo sobre os ângulos de Euler nas rotações, envolvendo um sistema de coordenadas  $K_A(X, Y, Z)$  da amostra e um sistema de coordenadas  $K_B(X', Y', Z')$  do cristal.

Na representação de uma rotação existem muitas maneiras possíveis para descrever uma rotação entre dois sistemas de coordenadas, um em relação ao outro, com a finalidade de representar as orientações dos planos cristalográficos de um cristal, ou grão em relação a uma amostra de material metálico.

### 11.1. ÂNGULOS EULERIANOS

De início considera-se a representação de uma rotação muito especial usada atualmente, chamada ângulos de Euler. Ela começa com uma orientação do sistema de coordenadas  $x' y' z'$  do cristal cujos eixos são paralelos aos eixos do sistema de coordenadas  $x, y, z$  da amostra.

O sistema de coordenadas do cristal é girado primeiro em relação ao eixo  $z'$  com um ângulo  $\varphi_1$  (figura 10 - b), depois em relação ao eixo  $x'$  (em sua nova orientação) com um ângulo  $\phi$  (figura 10 - c) e, finalmente, outra vez em torno do eixo  $z'$  (em sua nova orientação) através de um ângulo  $\varphi_2$  (figura 10 - d). A rotação  $\mathfrak{R}$  é representada pelos três ângulos de Euler  $\varphi_1 \phi \varphi_2$ , ou seja, por  $\mathfrak{R} = \{\varphi_1, \phi, \varphi_2\}$ .



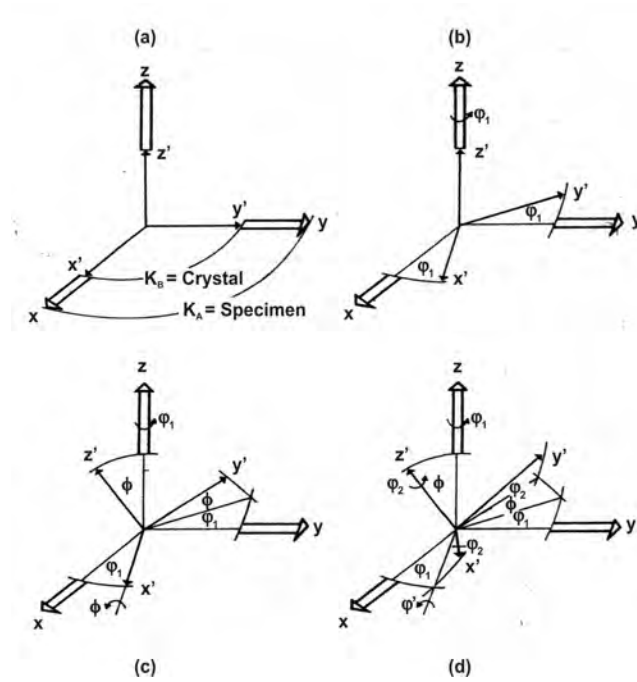


Figura 10 – Ângulos eulerianos  $\varphi_1\phi\varphi_2$

- a) o sistema de coordenadas do cristal  $K_B$  ( $x'y'z'$ ) é paralelo ao sistema de coordenadas da amostra  $K_A(xyz)$ .
- b) o sistema de coordenadas do cristal  $K_B$  é girado em torno do eixo  $z'$  com ângulo  $\varphi_1$ .
- c) o sistema de coordenadas do cristal  $K_B$  é girado com relação a orientação b) em torno do eixo  $X'$  com ângulo  $\phi$ .
- d) o sistema de coordenadas do cristal  $K_B$  é girado com relação a orientação c) em torno do eixo  $Z'$  com ângulo  $\varphi_2$ .

Considerando os eixos  $z-z'$  dos dois sistemas de coordenadas sobre o plano  $x-y$  ou  $x'-y'$  (figura 10), observa-se que os ângulos de Euler são simétricos em relação aos dois sistemas de coordenadas. O ângulo  $\phi$  é o ângulo entre os dois eixos  $z$  e  $z'$ ,  $\varphi_1$  e  $\varphi_2$  são as distâncias dos dois eixos  $x$  e  $x'$  até a reta intersecção dos dois planos  $x-y$ ,  $x'-y'$ . Com a notação de produto descrita para duas rotações sucessivas, pode-se escrever  $\mathfrak{R} = \mathfrak{R}_{\varphi_2}^{z'} \cdot \mathfrak{R}_{\phi}^{x'} \cdot \mathfrak{R}_{\varphi_1}^{z'}$ , onde o índice inferior representa o ângulo de rotação e o índice superior representa o eixo de rotação.

A primeira rotação de  $\varphi_1$  ocorre no plano xy em torno do eixo z. Em seguida o plano xy roda com ângulo  $\phi$  para x'y' em torno do eixo x' e por último, o plano x'y' gira com ângulo  $\varphi_2$  em torno do eixo z'.

A igualdade anterior pode ser entendida observando a propriedade de duas rotações sucessivas. Assim se duas rotações  $\mathfrak{R}_1$  e  $\mathfrak{R}_2$  são feitas seguidamente, o resultado é também uma rotação  $\mathfrak{R}$  e escreve-se isto na forma  $\mathfrak{R} = \mathfrak{R}_2 \cdot \mathfrak{R}_1$ .

No sentido matemático, as rotações formam um grupo (na teoria matricial). Para cada rotação o grupo também contém uma rotação inversa indicada por  $\mathfrak{R}^{-1}$ . Esta rotação inversa é expressa com os ângulos de Euler através do conjunto  $\mathfrak{R}^{-1} = \{\pi - \varphi_2, \phi, \pi - \varphi_1\}$ .

Se os três ângulos de Euler são nulos, então o sistema de coordenadas  $K_B$  do cristal coincide com o sistema de coordenadas  $K_A$  da amostra (figura 10-a). Assim o elemento unidade do grupo rotação tem a forma  $e = \{0,0,0\} = \{\varphi_1, 0, -\varphi_1\}$ . Nota-se, então, que toda rotação pode ser descrita pela especificação dos eixos e por um certo ângulo  $\omega$ . Este ângulo  $\omega$  indica o valor absoluto da rotação, isto é,  $\omega = |\mathfrak{R}|$ .

É costume representar os três parâmetros da rotação  $\mathfrak{R}$ , ou seja, os ângulos  $\varphi_1, \phi, \varphi_2$  como coordenadas cartesianas no espaço tri-dimensional, orientação espacial ou espaço de Euler (figura 10). Então cada ponto do espaço de Euler corresponde a uma particular rotação do cristal e, reciprocamente, cada rotação do cristal corresponde a um ponto no espaço tri-dimensional.

Este espaço tem, contudo, uma singularidade para  $\phi = 0$ . Pela definição dos ângulos de Euler (figura 11), reconhece-se que para  $\phi = 0$  a rotação é determinada apenas pela soma  $\varphi_1 + \varphi_2$  dos dois ângulos de rotação.

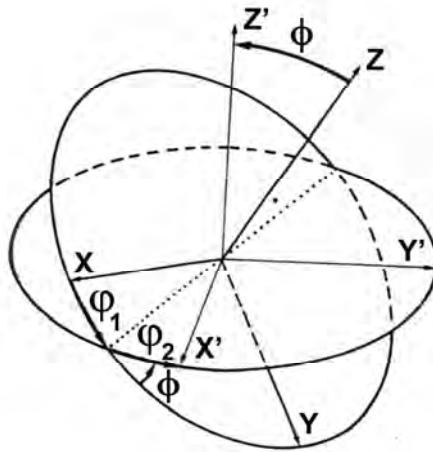


Figura 11- Representação dos ângulos  $\varphi_1, \varphi_2$  no espaço de Euler

Todos os pontos da reta  $\varphi_1 + \varphi_2 = \text{constante}$  representam assim a mesma rotação. Da definição dos ângulos de Euler segue-se que eles são periódicos com período  $2\pi$ . A seguinte identidade é então válida:

$$\mathfrak{R}\{\varphi_1 + 2\pi, \varphi + 2\pi, \varphi_2 + 2\pi\} = \mathfrak{R}\{\varphi_1, \varphi, \varphi_2\} \quad (11.1)$$

O espaço euleriano representado em coordenadas cartesianas é desta maneira tri-dimensional e periódico com período  $2\pi$  nas direções dos três eixos. Além disso, com auxílio da figura 10 pode-se facilmente verificar a seguinte identidade:

$$\mathfrak{R}\{\varphi_1 + \pi, 2\pi - \varphi, \varphi_2 + \pi\} = \mathfrak{R}\{\varphi_1, \varphi, \varphi_2\} \quad (11.2)$$

Esta relação representa uma reflexão no plano  $\varphi = \pi$  com simultâneos deslocamentos iguais a  $\pi$  nas direções  $\varphi_1$  e  $\varphi_2$  e assim um plano deslocado no espaço euleriano (figura 12).

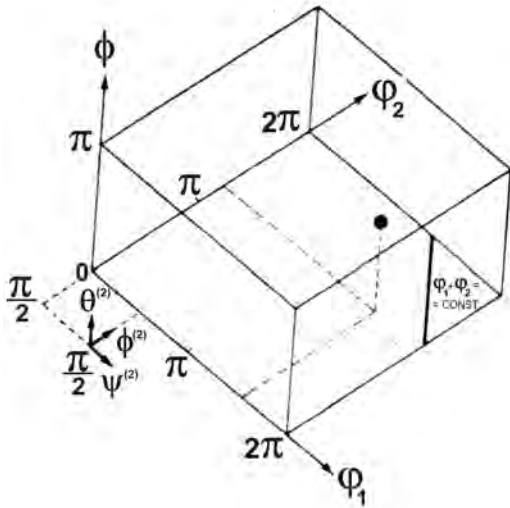


Figura 12 – Representação da orientação espacial para as duas definições dos ângulos de Euler

O espaço euleriano forma assim um "corpo" tri-dimensional periódico com célula unitária  $\{2\pi, 2\pi, 2\pi\}$ . A unidade assimétrica é, entretanto, restrita à região  $\{2\pi, \pi, 2\pi\}$  por um plano deslocado como é mostrado na figura 12. Esta simetria corresponde a apenas uma parte do espaço euleriano.

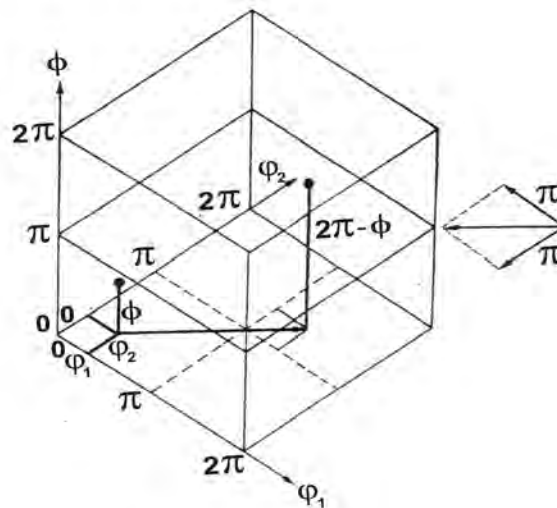


Figura 13 - Célula unitária e unidade assimétrica no espaço de Euler

Uma outra variação dos ângulos de Euler na segunda rotação não ocorre em relação ao eixo X', mas em relação ao eixo Y' (figura 14). A primeira e terceira rotações permanecem como antes em relação ao eixo Z'.

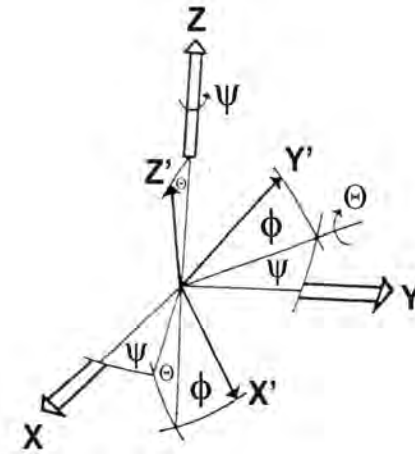


Figura 14 - Representação dos segundos ângulos de Euler no espaço euleriano

É também habitual indicar os ângulos de Euler assim definidos por  $\Psi\Theta\Phi$ . Logo para distinguir a indicação destes ângulos da notação dos ângulos anteriores, será usado um índice superior (2) como está representado na rotação:

$$\mathfrak{R} = \{\Psi^{(2)}, \Theta^{(2)}, \Phi^{(2)}\} = \mathfrak{R}_{\phi^{(2)}}^{Z'} \cdot \mathfrak{R}_{\theta^{(2)}}^{Y'} \cdot \mathfrak{R}_{\psi^{(2)}}^{Z'} \quad (11.3)$$

Ambas as espécies de ângulos de Euler podem ser relacionadas umas com as outras mediante as igualdades

$$\varphi_1 = \psi^{(2)} + \frac{\pi}{2}; \varphi = \theta^{(2)}; \varphi_2 = \phi^{(2)} - \frac{\pi}{2} \quad (11.4)$$

Obtem-se outra representação do espaço euleriano se se considerar a orientação da direção de laminação (DL) em projeção estereográfica com relação aos eixos do cristal e usar o ângulo  $\varphi_2$  como a terceira coordenada ortogonal (figura 15). (Bunge, 1982)

Na figura 15 a direção de laminação é indicada por RD (Rolling Direction).

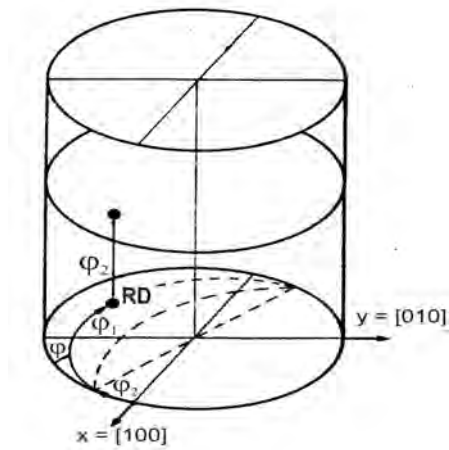


Figura 15 - Representação do espaço euleriano com a direção do laminado em projeção estereográfica.

### 11.2. EIXOS E ÂNGULOS DE ROTAÇÃO

Uma outra forma de apresentar uma rotação pode ser obtida escolhendo os eixos de rotação em função dos ângulos de rotação. O eixo de rotação pode ser indicado por um vetor  $\vec{d}$ , que pode ser representado pelas componentes  $d_x, d_y, d_z$ , de seus cossenos diretores ou pelas coordenadas esféricas  $\vartheta\psi\omega$ .

Neste caso o ângulo de rotação em relação a direção  $\vec{d}$  é  $\omega$ . Nesta representação pode-se escrever a rotação  $\mathfrak{R}$  na forma

$$\mathfrak{R} = \{\vec{d}, \omega\} = \{\vartheta, \psi, \omega\} \tag{11.5}$$

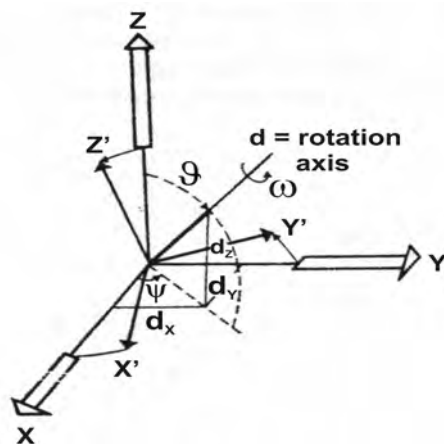


Figura 16 - Representação de uma rotação pelo eixo  $\vec{d}$  e ângulo  $\omega$

Descreve-se a orientação do eixo de rotação  $\vec{d}$  por um ponto na projeção estereográfica e usa-se o ângulo de rotação  $\omega$  como a terceira coordenada, obtendo-se assim uma representação tri-dimensional da rotação ou da orientação do cristal. (figura 17).

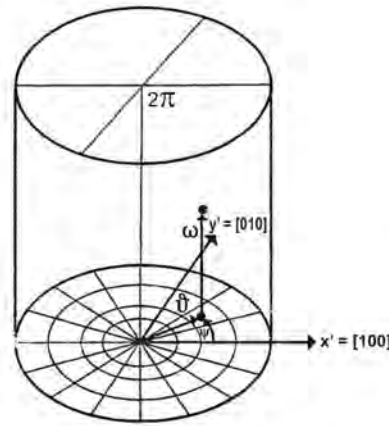


Figura 17 – Representação da direção DL em projeção estereográfica

Pode-se, entretanto, também dar a orientação espacial do eixo de rotação por ele próprio e medir o ângulo de rotação  $\omega$  como distância até a origem. Obtem-se, então, uma orientação espacial pelas coordenadas esféricas  $\vartheta\psi\omega$  (figura 18).

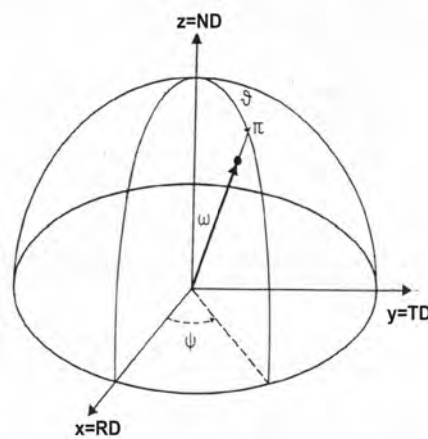


Figura 18 - Representação da orientação espacial pelas coordenadas esféricas  $\vartheta\psi\omega$

Na figura 17,  $x = RD$  (Rolling Direction) representa a direção de laminação indicada no texto por DL;  $y = TD$  (Transverse Direction) representa a direção transversal à lâmina indicada no texto por DT;  $z = ND$  (Normal Direction) representa a direção da normal à lâmina indicada no texto por DN. (Bunge, 1982)

### 11.3. DIREÇÃO E ÂNGULO DO CRISTAL

Dada uma representação da orientação pela escolha de uma direção  $[hkl]$  do cristal e assim uma direção fixada no sistema de coordenadas  $K_B$  do cristal, obtêm-se uma orientação no sistema de coordenadas  $K_A$  da amostra por meio de dois ângulos representados pelas coordenadas esféricas  $\alpha, \beta$  (figura 19).

O sistema de coordenadas do cristal não fica completamente identificado por esses dois ângulos, pois ele tem um grau de liberdade, ou seja, uma rotação na direção  $[hkl]$  que precisa ser fixada por um terceiro parâmetro  $\gamma$  (ângulo).

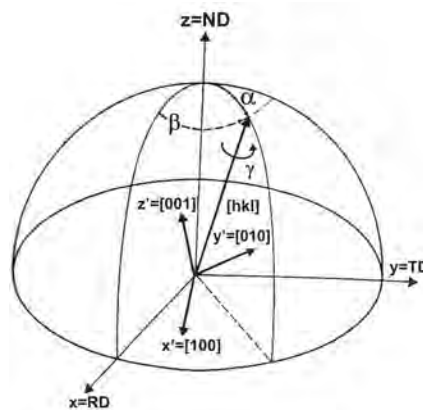


Figura 19 - Orientação da direção  $[hkl]$  de um cristal em relação ao sistema de coordenadas  $K_A$  da amostra

Assim, a orientação de uma direção específica  $[hkl]$  do cristal relativa ao sistema de coordenadas da amostra  $K_A = \{XYZ\}$  é descrita pelas coordenadas espaciais  $\alpha, \beta, \gamma$

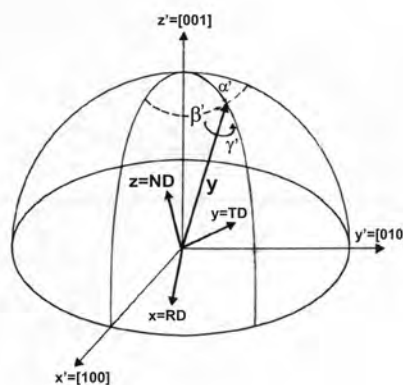


Figura 20 - Orientação da direção  $\bar{y}$  da amostra em relação ao sistema de coordenadas  $K_B$  do cristal (Bunge, 1982)



#### 11.4. DIREÇÃO E ÂNGULO DA AMOSTRA

Como os dois sistemas de coordenadas, o sistema de coordenadas da amostra e o sistema de coordenadas do cristal são em princípio equivalentes, todas as representações de orientação, previamente descritas, podem ser usadas reciprocamente, começando com o sistema de coordenadas do cristal e buscando a orientação do sistema de coordenadas da amostra em relação a ele.

A orientação da amostra começa com uma direção escolhida, a qual é fixada em relação ao sistema de coordenadas  $K_A$  da amostra (direção normal a lâmina), e indica uma orientação relativa ao sistema de coordenadas  $K_B$  do cristal por meio de dois parâmetros (ou ângulos)  $\alpha', \beta'$ , conforme mostra a figura 19.

A posição da orientação do sistema de coordenadas da amostra precisa, entretanto, ser indicada por um parâmetro adicional  $\gamma'$  (figura 19). Essa escolha será particularmente simples se a direção da amostra for a direção do eixo Z do sistema de coordenadas da amostra. Por exemplo, uma escolha apropriada do sistema de coordenadas da amostra pode corresponder à direção normal ao laminado.

Indicando, neste caso, as coordenadas do sistema  $K_B$  do cristal por  $\rho$  e  $\alpha$  (figura 20), é necessário um parâmetro adicional  $\beta$  para identificar completamente a orientação do sistema  $K_A$  da amostra. Esse parâmetro é definido pela distância angular da direção de laminação (DL) dada pela direção X da reta de intersecção S do plano de laminação (plano X-Y) e o plano (100).

A representação das coordenadas de orientação biaxial está indicada na figura 21, itens a e b. A orientação da direção normal em relação ao eixo do cristal é descrita pelos ângulos  $\omega, \psi$ , os quais não formam um sistema de coordenadas esféricas. A rotação em relação à direção normal é medida pelo ângulo  $\rho$  (figura 22).

Obtem-se a origem para o ângulo  $\rho$  girando o sistema de coordenadas da amostra na direção paralela ao sistema de coordenadas do cristal, de modo que a direção normal siga o trajeto mais curto do ponto de intersecção  $\omega, \psi$ , isto é, a rotação se dá em relação a um eixo no plano (001), que forma o ângulo  $\psi$  com a direção [100]. Assim a

direção de laminação, que originalmente está na direção  $[100]$ , é transformada num ponto O, que é a origem do ângulo  $\rho$ .

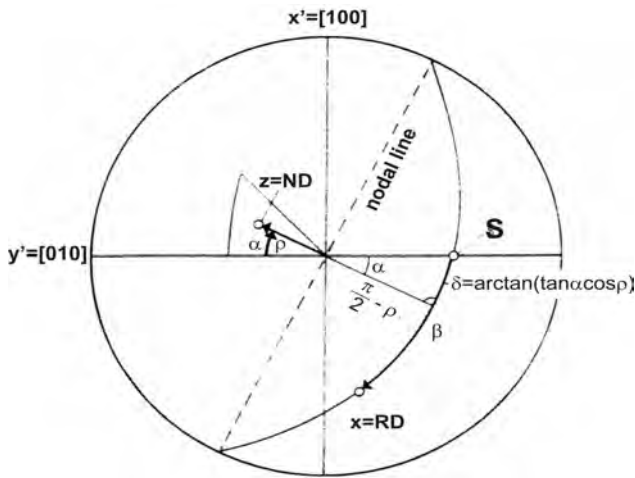


Figura 21 - Representação das coordenadas de orientação biaxial

Indica-se a orientação da direção normal por suas coordenadas em projeção estereográfica e o ângulo  $\beta$ , que pode variar entre  $0^\circ$  e  $180^\circ$ , como a terceira coordenada ortogonal e, assim, obtém-se a representação da orientação como um ponto no volume indicado na figura 22 (a).

Esta representação de orientação tem sido chamada de figura de polo biaxial (por R. O. Williams). Desse modo, a orientação é representada pelos polos das duas direções  $X = DL$  e  $Z = DN$  na projeção estereográfica, apresentada na figura 21.

Nessas condições a orientação é representada pelos polos das duas direções  $X = DL$  e  $Z = DN$ , indicadas na figura 21, em projeção estereográfica.

Observa-se que a simetria do cristal é cúbica e a simetria da amostra é ortorrômbica. Pela consideração dessas duas simetrias pode-se também usar o volume representado na figura 22 (b) no lugar daquele dado na figura 22 (a).

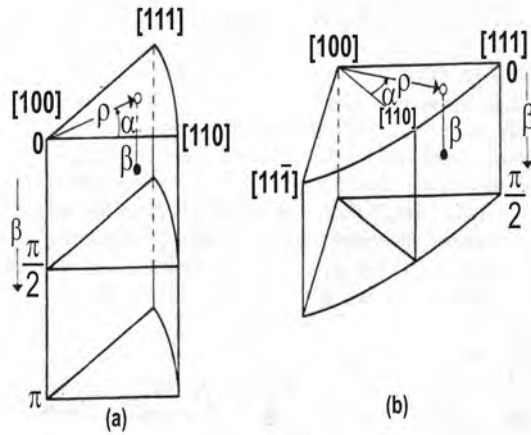


Figura 22 - Representação da unidade assimétrica cúbica no caso do cristal e simetria ortorrômbica no caso da amostra.

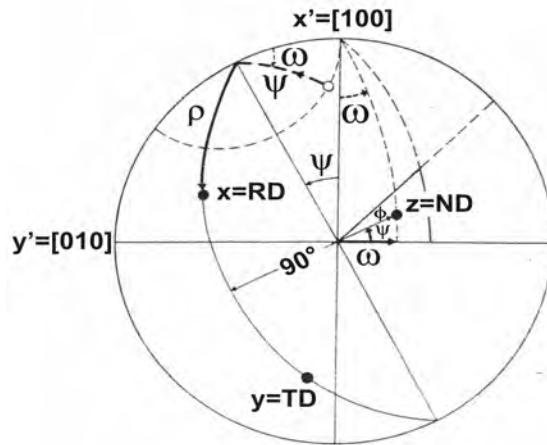


Figura 23 – Representação das direções de orientação em projeção estereográfica

Uma representação similar que também está neste grupo é a orientação da direção normal pelas coordenadas esféricas. Entretanto a direção  $[110]$  é usada como polo do sistema de coordenadas  $(\rho_1, \rho_2, \rho_3)$ , descrita pela figura 24.

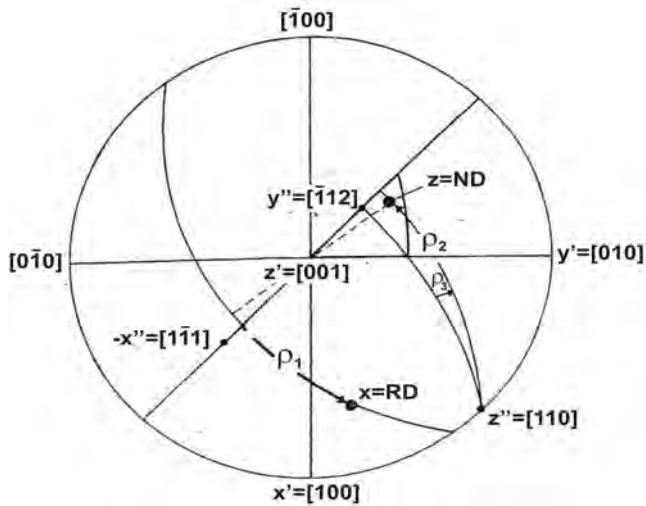


Figura 24 - Representação das coordenadas  $(\rho_1, \rho_2, \rho_3)$  de orientação.

A coordenada  $\rho_1$  é medida da intersecção do plano (110) que está no plano  $X'' - Y''$  no sistema de coordenadas usado. Estas coordenadas são identificadas pelos ângulos de Euler se as direções cristalográficas  $X'' = [\bar{1} 1 \bar{1}]$ ,  $Y'' = [\bar{1} 1 2]$ ,  $Z'' = [110]$  são usadas como o sistema de coordenadas do cristal. (Bunge, 1982).

### 11.5. REPRESENTAÇÃO DA ORIENTAÇÃO DA FIGURA DE POLO

É comum usar uma representação da orientação dos polos específicos de uma direção cristalográfica (hkl) por meio das coordenadas da amostra em projeção estereográfica.

Como exemplo, uma orientação desse tipo é representada na figura 24-a, pelos seus pólos  $\langle 100 \rangle$ ,  $\langle 110 \rangle$  e  $\langle 111 \rangle$ . A orientação de um polo pode então ser descrita pelas coordenadas polares  $\phi_{hkl}$  e  $\gamma_{hkl}$ , onde  $\langle hkl \rangle$  inclui todas as direções simétricas e equivalentes.

Nesta representação o  $\phi_{hkl}$  e  $\gamma_{hkl}$  não são independentes, pois a orientação é determinada pelos dois polos.

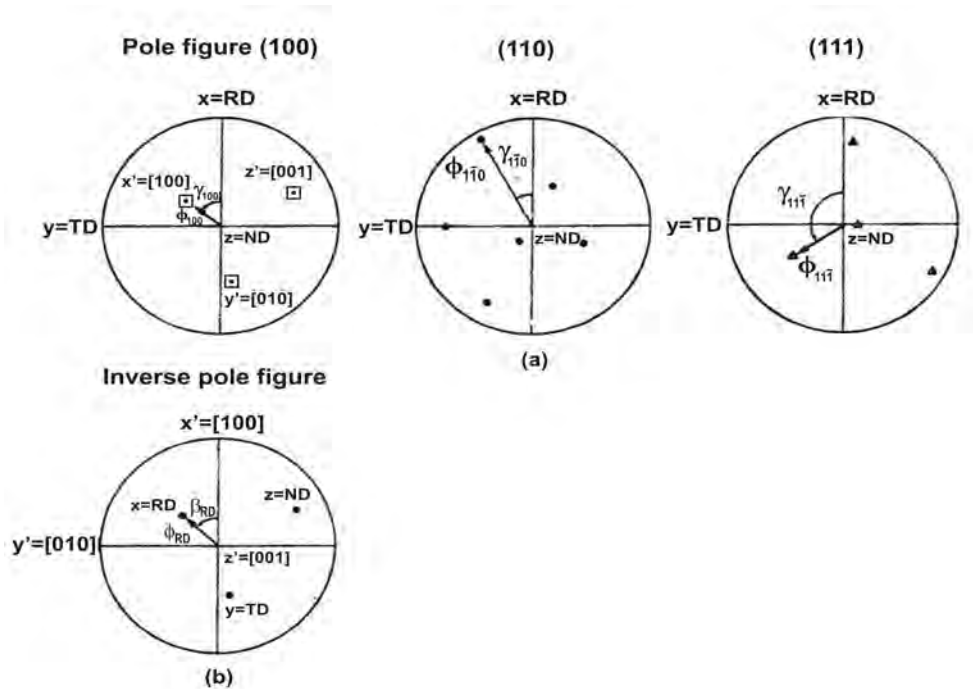


Figura 25 - Representação de algumas direções cristalográficas em relação ao sistema de coordenadas da amostra em projeção estereográfica. (Bunge, 1982).

#### 11.6. REPRESENTAÇÃO DA ORIENTAÇÃO DE UMA FIGURA DE PÓLO INVERSA

De modo análogo é possível descrever a orientação pelos polos do sistema de coordenadas da amostra em relação ao sistema de coordenadas do cristal em projeção estereográfica figura 22 (b).

A orientação é então dada pelas coordenadas polares dos três polos  $\phi_{DL}, \beta_{DL}; \phi_{DT}, \beta_{DT}; \phi_{DN}, \beta_{DN}$ .

Esta representação é análoga aquela da figura 22 (a) para os polos  $\langle 100 \rangle$ . Uma representação com polos em outras direções, tais como X = DL, Y = DT, Z = DN não é peculiar, embora seja também possível. (Bunge, 1982).

#### 11.7. REPRESENTAÇÃO DE UMA ORIENTAÇÃO PELOS INDICES DE MILLER

Uma apresentação freqüentemente usada das orientações cristalográficas em lâminas consiste na especificação dos Índices de Miller daquele plano cristalográfico que é paralelo ao plano da lâmina, bem como daqueles índices da direção cristalográfica paralela à

direção de laminação que podem ser dado pela igualdade  $\mathfrak{R} = (hkl) \cdot [uvw]$  onde  $(hkl)$  indica os planos e  $[uvw]$  indica as direções desses planos. (Bunge, Texture Analysis, 1982)

Esta expressão é geralmente indicada para a representação da figura de polo inversa para representar a orientação das direções  $X = DL$  e  $Z = DN$  pelos correspondentes índices de Miller do mesmo modo que pelas coordenadas polares  $\phi, \beta$ . (Bunge, 1982).

## 12. REPRESENTAÇÃO MATRICIAL DAS ROTAÇÕES

Na equação  $\mathfrak{R} = (hkl)[uvw]$  antes descrita não serão usados os índices inteiros de Miller normais, mas a direção correspondente aos cossenos diretores  $h',k',l',u',v',w'$  (normalizados para unidade ou como versores) e adicionados a estes, os versores  $r',s',t'$  da direção transversal, obtendo-se assim uma representação da orientação  $\mathfrak{R}$  na forma matricial dada por

$$\mathfrak{R} = \begin{bmatrix} u' & r' & h' \\ v' & s' & k' \\ w' & t' & l' \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{bmatrix} = [a_{ij}] \quad (12.1)$$

de acordo com propriedades dos operadores ortogonais em Álgebra Linear.

Esta expressão é equivalente para a representação da figura 24 (b), onde são expressas as três direções  $X = DL$ ,  $Y = DT$ ,  $Z = DN$  por seus cossenos diretores em substituição às coordenadas polares  $\Phi\beta$ . A matriz  $[a_{ij}]$  é a matriz de transformação das coordenadas  $xyz$  para as coordenadas  $x'y'z'$  de um ponto arbitrário no sistema de coordenadas  $K_B = \{X'Y'Z'\}$  do cristal expresso por meio das coordenadas  $xyz$  de um sistema de coordenadas  $K_A = \{XYZ\}$  da amostra.

De acordo com o estudo da matriz de rotação no  $\mathbb{R}^3$ , foi mostrado que se o sistema  $xyz$  gira com um ângulo  $\alpha$  em torno de um eixo  $I$  que passa pela origem, obtém-se um novo sistema de coordenadas  $x'y'z'$ . As "velhas" coordenadas  $xyz$ , expressas em função das "novas" coordenadas  $x'y'z'$  dão origem ao sistema de equações

$$\begin{cases} x = a_{11}x' + a_{12}y' + a_{13}z' \\ y = a_{21}x' + a_{22}y' + a_{23}z' \\ z = a_{31}x' + a_{32}y' + a_{33}z' \end{cases} \quad (12.2)$$

que em forma matricial são expressas por

$$\begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{bmatrix} \quad (12.3)$$

onde  $\begin{bmatrix} a_{ij} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{bmatrix}$  é a matriz de rotação do ângulo  $\alpha$  em torno do eixo I, a qual foi

indicada por  $M_{rot.}(\alpha)$  ou  $M_I(\alpha)$ . Assim a matriz

$$\begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = M_{rot.}(\alpha) \cdot \begin{bmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{bmatrix} \quad (12.4)$$

exprime as coordenadas xyz em função das coordenadas x'y'z' na rotação de um ângulo  $\alpha$  em torno de um eixo arbitrário I.

Para determinar as coordenadas x'y'z' em função das coordenadas xyz é preciso montar o sistema de equações

$$\begin{cases} x' = a_{11}x + a_{21}y + a_{31}z \\ y' = a_{12}x + a_{22}y + a_{32}z \\ z' = a_{13}x + a_{23}y + a_{33}z \end{cases} \quad (12.5)$$

ou na forma de equação matricial

$$\begin{bmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} a_{11} & a_{21} & a_{31} \\ a_{12} & a_{22} & a_{32} \\ a_{13} & a_{23} & a_{33} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} \quad (12.6)$$

onde  $\begin{bmatrix} a_{ij} \end{bmatrix}^{-1} = \begin{bmatrix} a_{ji} \end{bmatrix}$ , isto é, a inversa da matriz  $\begin{bmatrix} a_{ij} \end{bmatrix}$  é a transposta dessa matriz. Assim a equação (12.6) pode ser escrita na forma matricial

$$\begin{bmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{bmatrix} = M_{rot.}^{-1}(\alpha) \cdot \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} \quad (12.7)$$

Na rotação  $\mathfrak{R}$  dada pela equação (12.1), a matriz  $\begin{bmatrix} a_{ij} \end{bmatrix}$  é a transformação das coordenadas xyz para as coordenadas x'y'z' de um ponto arbitrário no sistema  $K_B = \{X'Y'Z'\}$  do cristal para um ponto do sistema  $K_A = \{XYZ\}$  da amostra. Relacionando essas novas coordenadas tem-se o sistema



$$\begin{cases} X' = a_{11}X + a_{12}Y + a_{13}Z \\ Y' = a_{21}X + a_{22}Y + a_{23}Z \\ Z' = a_{31}X + a_{32}Y + a_{33}Z \end{cases} \quad (12.8)$$

ou na forma matricial

$$\begin{bmatrix} X' \\ Y' \\ Z' \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} X \\ Y \\ Z \end{bmatrix} \quad (12.9)$$

Portanto a inversão das equações (12.8) ou da forma matricial (12.9) dá origem ao sistema

$$\begin{cases} X = a_{11}X' + a_{21}Y' + a_{31}Z' \\ Y = a_{12}X' + a_{22}Y' + a_{32}Z' \\ Z = a_{13}X' + a_{23}Y' + a_{33}Z' \end{cases} \quad (12.10)$$

ou na forma matricial

$$\begin{bmatrix} X \\ Y \\ Z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} a_{11} & a_{21} & a_{31} \\ a_{12} & a_{22} & a_{32} \\ a_{13} & a_{23} & a_{33} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} X' \\ Y' \\ Z' \end{bmatrix} \quad (12.11)$$

Das equações (12.8) segue-se que as colunas da matriz  $[a_{ij}]$  são os cossenos diretores das direções  $X=DL$ ,  $Y=DT$ ,  $Z=DN$  no sistema de coordenadas do cristal, isto é, os cossenos diretores das direções na figura de polo inverso (fig.24 b). Da inversão das equações (12.10), segue-se, então, de modo análogo, que as linhas da matriz  $[a_{ij}]$  são os cossenos diretores das direções  $X'=[100]$ ,  $Y'=[010]$ ,  $Z'=[001]$  na figura (fig.25).

Com as notações  $r_x$   $r_y$   $r_z$  para os cossenos diretores, a matriz orientação pode portanto, também ser escrita na forma

$$\begin{bmatrix} r_x^{[100]} & r_y^{[100]} & r_z^{[100]} \\ r_x^{[010]} & r_y^{[010]} & r_z^{[010]} \\ r_x^{[001]} & r_y^{[001]} & r_z^{[001]} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} r_{x'}^{DL} & r_{x'}^{DT} & r_{x'}^{DN} \\ r_{y'}^{DL} & r_{y'}^{DT} & r_{y'}^{DN} \\ r_{z'}^{DL} & r_{z'}^{DT} & r_{z'}^{DN} \end{bmatrix} \quad (12.12)$$

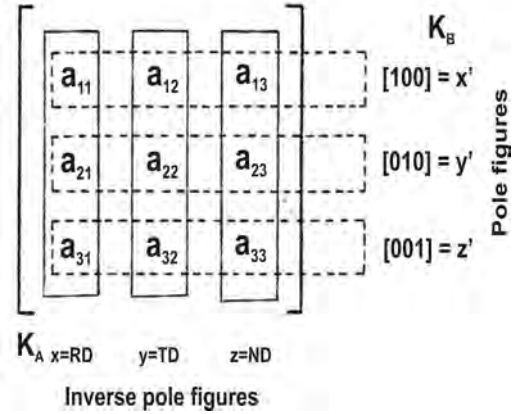


Figura 26 – Linhas e colunas da Matriz  $A_{ij}$

Essa matriz orientação pode ser interpretada de acordo com a disposição do produto de matrizes como está mostrado abaixo:

$$\begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} [100] \\ [010] \\ [001] \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} X' \\ Y' \\ Z' \end{bmatrix} \Leftrightarrow \begin{bmatrix} a_{11} \cdot [100] + a_{12} \cdot [010] + a_{13} \cdot [001] \\ a_{21} \cdot [100] + a_{22} \cdot [010] + a_{23} \cdot [001] \\ a_{31} \cdot [100] + a_{32} \cdot [010] + a_{33} \cdot [001] \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} X' \\ Y' \\ Z' \end{bmatrix} \quad (12.13)$$

A particular vantagem da representação matricial está no fato de que o resultado de duas rotações sucessivas é dado pelo produto de duas matrizes correspondentes e por esta razão não se fala da soma, mas do produto de duas rotações.

Considerando a transformação das equações (12.5) por duas rotações sucessivas, tem-se:

$$\begin{aligned} x_k'' &= \sum_{i=1}^3 a_{ki}^2 \cdot x_i'; & x_i' &= \sum_{j=1}^3 a_{ij}^1 \cdot x_j = a_{11}x_1 + a_{12}x_2 + a_{13}x_3 \text{ para } i = 1 \\ & & &= a_{21}x_1 + a_{22}x_2 + a_{23}x_3 \text{ para } i = 2 \\ & & &= a_{31}x_1 + a_{32}x_2 + a_{33}x_3 \text{ para } i = 3 \end{aligned} \quad (12.14)$$

Substituindo  $x_i^1$  em  $x_k^2$ , tem-se

$$\begin{aligned}
 x_k^2 &= \sum_{i=1}^3 \left[ \sum_{j=1}^3 a_{ki}^2 a_j^1 \right] x_j = \sum_{j=1}^3 a_{kj} x_j \\
 &= a_{11}x_1 + a_{12}x_2 + a_{13}x_3 \text{ para } k = 1 \\
 &= a_{21}x_1 + a_{22}x_2 + a_{23}x_3 \text{ para } k = 2 \\
 &= a_{31}x_1 + a_{32}x_2 + a_{33}x_3 \text{ para } k = 3
 \end{aligned} \tag{12.15}$$

Escrevendo na forma matricial essas relações contendo apenas os coeficientes  $a_{ij}$ , da matriz produto tem-se a igualdade:

$$\begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} a_{11}^2 & a_{12}^2 & a_{13}^2 \\ a_{21}^2 & a_{22}^2 & a_{23}^2 \\ a_{31}^2 & a_{32}^2 & a_{33}^2 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} a_{11}^1 & a_{12}^1 & a_{13}^1 \\ a_{21}^1 & a_{22}^1 & a_{23}^1 \\ a_{31}^1 & a_{32}^1 & a_{33}^1 \end{bmatrix} \tag{12.16}$$

$$\mathfrak{R} = \mathfrak{R}_2 \cdot \mathfrak{R}_1,$$

onde a regra para a multiplicação de matrizes é

$$[a_{kj}] = [a_{ki}^2] \cdot [a_{ij}^1] = \sum_{i=1}^3 a_{ki}^2 \cdot a_{ij}^1 \tag{12.17}$$

de modo que os elementos das linhas da matriz da esquerda (rotação  $\mathfrak{R}_2$ ) são assim multiplicadas pelos elementos das colunas da matriz da direita (rotação  $\mathfrak{R}_1$ ) e as somas dos produtos desses elementos formam os termos da matriz produto  $[a_{ij}]$ . (Bunge, 1982).

### 13. RELAÇÕES ENTRE ORIENTAÇÕES COM PARÂMETROS DIFERENTES

A orientação entre parâmetros diferentes para a descrição de orientações de direção e orientação de funções de distribuição tem sido usada por diferentes autores e empregada para converter parâmetros diferentes um em relação a outro. Isto tem sido feito para duas variáveis dos ângulos de Euler. No caso de cristal com simetria cúbica e uma amostra com simetria ortorrômbica, considera-se somente uma porção da orientação espacial, ou seja, aquela para a qual os ângulos  $\varphi_1\varphi_2$  ou  $\Psi\Theta\Phi$  são maiores que  $90^\circ$ . Nessa região de orientação espacial com as duas definições dos ângulos de Euler, têm-se as seguintes relações entre os mesmos:  $\varphi_1 = \frac{\pi}{2} - \Psi^{(2)}$ ;  $\phi = \Theta^{(2)}$ ;  $\varphi_2 = \frac{\pi}{2} - \Phi^{(2)}$ .

As relações entre as coordenadas polares  $\Phi, \beta$  e os cossenos diretores  $r_x r_y r_z$  de uma direção são dadas por:

$$\begin{cases} r_x = \text{sen}\phi \cos\beta \\ r_y = \text{sen}\phi \text{sen}\beta \\ r_z = \cos\Phi \end{cases} \quad (13.1)$$

Para a matriz de orientação  $[a_{ij}]$ , expressa em termos das coordenadas esféricas das direções da amostra, ou seja, X=DL, Y=DT, Z=DN, no sistema de coordenadas das direções do cristal tem-se a seguinte representação:

$$\mathfrak{R} = \begin{bmatrix} \text{sen}\phi_{DL} \cos\beta_{DL} & \text{sen}\phi_{DT} \cos\beta_{DT} & \text{sen}\phi_{DN} \cos\beta_{DN} \\ \text{sen}\phi_{DL} \text{sen}\beta_{DL} & \text{sen}\phi_{DT} \text{sen}\beta_{DT} & \text{sen}\phi_{DN} \text{sen}\beta_{DN} \\ \cos\phi_{DL} & \cos\phi_{DT} & \cos\phi_{DN} \end{bmatrix} \quad (13.2)$$

Correspondentemente a essa matriz de orientação expressa em termos das coordenadas esféricas das direções do cristal, ou seja, X'=[100], Y'=[010], Z'=[001] no sistema de coordenadas da amostra, obtém-se a matriz rotação:

$$\mathfrak{R} = \begin{bmatrix} \text{sen}\phi_{100} \cdot \cos\gamma_{100} & \text{sen}\phi_{100} \cdot \text{sen}\gamma_{100} & \cos\phi_{100} \\ \text{sen}\phi_{010} \cdot \cos\gamma_{010} & \text{sen}\phi_{010} \cdot \text{sen}\gamma_{010} & \cos\phi_{010} \\ \text{sen}\phi_{001} \cdot \cos\gamma_{001} & \text{sen}\phi_{001} \cdot \text{sen}\gamma_{001} & \cos\phi_{001} \end{bmatrix} \quad (13.3)$$

onde as relações entre as coordenadas esféricas  $\phi, \gamma$  e os cossenos diretores  $r_x, r_y, r_z$  de uma direção com ângulo  $\gamma$  são

$$r_x = \text{sen}\phi \cdot \cos\gamma, \quad r_y = \text{sen}\phi \cdot \text{sen}\gamma, \quad r_z = \cos\phi \quad (13.4)$$

Os índices de Miller são obtidos para os cossenos diretores pela multiplicação por um fator  $n$  de modo a torná-los números inteiros. Para os índices de Miller  $(hkl)$  do plano de laminação e os índices  $[uvw]$  da direção de laminação, definidos pela equação

$\mathfrak{R} = (hkl).[uvw]$ , tem-se:

$$h = n \cdot \text{sen}\phi_{DN} \cdot \cos\beta_{DN}$$

$$k = n \cdot \text{sen}\phi_{DN} \cdot \text{sen}\beta_{DN}$$

$$l = n \cdot \cos\phi_{DN}, \quad \text{onde } n = \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (13.5)$$

$$u = n \cdot \text{sen}\phi_{DL} \cdot \cos\beta_{DL}$$

$$v = n \cdot \text{sen}\phi_{DL} \cdot \text{sen}\beta_{DL}$$

$$w = n \cdot \cos\phi_{DL}, \quad \text{onde } n = \sqrt{u^2 + v^2 + w^2} \quad (13.6)$$

Como as relações entre os cossenos diretores  $r_x, r_y, r_z$  e as coordenadas esféricas  $\phi, \beta$  são  $r_x = \text{sen}\phi \cdot \cos\beta, r_y = \text{sen}\phi \cdot \text{sen}\beta, r_z = \cos\phi$ , então a inversão dessas equações fornece os ângulos  $\phi$  e  $\beta$  pelas equações:

$$\phi = \arccos r_z \quad (13.7)$$

$$\text{sen}\beta = \frac{r_y}{\text{sen}\phi} = \frac{r_y}{\sqrt{1 - \cos^2\phi}} = \frac{r_y}{\sqrt{1 - r_z^2}}, \quad (13.8)$$

$$\cos \beta = \frac{r_x}{\text{sen} \phi} = \frac{r_x}{\sqrt{1 - \cos^2 \phi}} = \frac{r_x}{\sqrt{1 - r_z^2}} \quad (13.9)$$

$$\beta = \arcsen \frac{r_y}{\sqrt{1 - r_z^2}} = \arccos \frac{r_x}{\sqrt{1 - r_z^2}} \quad (13.10)$$

Usando essas relações para os índices de Miller nas direções de laminação e normal a ela, obtêm-se as expressões

$$\begin{aligned} \phi_{DN} &= \arccos \frac{l}{n} = \arccos \frac{l}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \\ \beta_{DN} &= \arcsen \frac{k}{n \text{sen} \phi_{DN}} = \arcsen \frac{k}{n \sqrt{1 - \cos^2 \phi_{DN}}} \\ &= \arcsen \frac{k}{n \cdot \frac{\sqrt{n^2 - l^2}}{n}} = \arcsen \frac{k}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2 - l^2}} = \arcsen \frac{k}{\sqrt{h^2 + k^2}} = \arccos \frac{h}{\sqrt{h^2 + k^2}} \end{aligned} \quad (13.11)$$

para as coordenadas esféricas  $\phi_{DN}$  e  $\beta_{DN}$  da direção normal.

Para as coordenadas esféricas da direção de laminação têm-se as relações:

$$\phi_{DL} = \arccos \frac{w}{n'} = \arccos \frac{w}{\sqrt{u^2 + v^2 + w^2}} \quad (13.12)$$

$$\begin{aligned} \beta_{DL} &= \arccos \frac{u}{n' \cdot \text{sen} \phi_{DL}} = \arccos \frac{u}{n' \cdot \sqrt{1 - \cos^2 \phi_{DL}}} = \arccos \frac{u}{n' \cdot \sqrt{1 - \frac{w^2}{n'^2}}} = \arccos \frac{u}{n' \cdot \frac{\sqrt{n'^2 - w^2}}{n'}} \\ &= \arccos \frac{u}{\sqrt{u^2 + v^2 + w^2 - w^2}} = \arccos \frac{u}{\sqrt{u^2 + v^2}} = \arcsen \frac{v}{\sqrt{u^2 + v^2}} \end{aligned} \quad (13.13)$$

Para obter as relações entre a representação matricial e os ângulos de Euler é mais fácil começar com as matrizes que correspondem às três relações de Euler. A rotação através de um ângulo  $\alpha$  no plano  $xOy$  é descrita pelas equações de transformação

$$\begin{cases} x' = \cos \alpha \cdot x + \text{sen} \alpha \cdot y \\ y' = -\text{sen} \alpha \cdot x + \cos \alpha \cdot y \end{cases}, \text{ onde } M_{rot}(\alpha) = \begin{bmatrix} \cos \alpha & \text{sen} \alpha \\ -\text{sen} \alpha & \cos \alpha \end{bmatrix} \text{ é a matriz rotação com ângulo}$$

$\alpha$  do sistema  $xOy$  para o novo sistema  $x'Oy'$ . Como mostrado anteriormente, pode-se determinar as três rotações de Euler através dos seguintes cálculos:

1º) Determinação da matriz de rotação do ângulo de Euler  $\varphi_1$  em relação ao eixo  $Z'$  no espaço  $\mathbb{R}^3$ .

$$\mathfrak{R}_{\varphi_1}^{Z'} = \begin{bmatrix} M_{11} & M_{12} & M_{13} \\ M_{21} & M_{22} & M_{23} \\ M_{31} & M_{32} & M_{33} \end{bmatrix}, \text{ onde } Z' \text{ é o eixo com direção } e_3 \text{ que será indicado por } I \text{ e assim}$$

têm-se

$$\mathfrak{R}_{\varphi_1}^{Z'} = M_I(\varphi_1) = M_3(\varphi_1) = \begin{bmatrix} M_{11} & M_{12} & M_{1I} \\ M_{21} & M_{22} & M_{2I} \\ M_{I1} & M_{I2} & M_{II} \end{bmatrix}$$

que é a matriz de rotação com ângulo  $\varphi_1$  em torno do 3º eixo  $Z' = I = 3$ .

Usando o símbolo de Kronecker e o operador de LEVI-CIVITA, tem-se:

$$M_{ij} = \delta_{ij} \text{ para } i = j = I = 3 (e_3 \text{ ou } Z'), \text{ onde } \delta_{ij} = \begin{cases} 1 & \text{se } i = j \\ 0 & \text{se } i \neq j \end{cases}$$

$$M_{ij} = \delta_{ij} \cos \varphi_1 + \varepsilon_{ijI} \text{sen} \varphi_1 \text{ para } i, j \neq I \quad (13.14)$$

Calculando os elementos da matriz  $\mathfrak{R}_{\varphi_1}^{Z'}$ , tem-se:

$$M_{11} = \delta_{11} \cos \varphi_1 + \varepsilon_{311} \text{sen} \varphi_1 = 1 \cdot \cos \varphi_1 + 0 \cdot \text{sen} \varphi_1 = \cos \varphi_1$$

$$M_{12} = \delta_{12} \cos \varphi_1 + \varepsilon_{312} \text{sen} \varphi_1 = 0 \cdot \cos \varphi_1 + 1 \cdot \text{sen} \varphi_1 = \text{sen} \varphi_1$$

$$M_{1I} = M_{13} = \delta_{13} \cos \varphi_1 + \varepsilon_{313} \text{sen} \varphi_1 = 0 \cdot \cos \varphi_1 + 0 \cdot \text{sen} \varphi_1 = 0$$

$$M_{21} = \delta_{21} \cos \varphi_1 + \varepsilon_{321} \text{sen} \varphi_1 = 0 \cdot \cos \varphi_1 + (-1) \cdot \text{sen} \varphi_1 = -\text{sen} \varphi_1$$

$$M_{22} = \delta_{22} \cos \varphi_1 + \varepsilon_{322} \text{sen} \varphi_1 = 1 \cdot \cos \varphi_1 + 0 \cdot \text{sen} \varphi_1 = \cos \varphi_1$$

$$M_{2I} = M_{23} = \delta_{23} \cos \varphi_1 + \varepsilon_{323} \text{sen} \varphi_1 = 0 \cdot \cos \varphi_1 + 0 \cdot \text{sen} \varphi_1 = 0$$

$$M_{I1} = M_{31} = \delta_{31} \cos \varphi_1 + \varepsilon_{331} \text{sen} \varphi_1 = 0 \cdot \cos \varphi_1 + 0 \cdot \text{sen} \varphi_1 = 0$$

$$M_{I2} = M_{32} = \delta_{32} \cos \varphi_1 + \varepsilon_{332} \text{sen} \varphi_1 = 0$$

$$M_{II} = M_{33} = \delta_{33} = 1, \text{ pois } i = j = I$$

Assim a primeira relação de Euler ou matriz de rotação do ângulo  $\varphi_1$  em torno do eixo  $Z'$  é expressa por

$$\mathfrak{R}_{\varphi_1}^{Z'} = M_I(\varphi_1) = M_3(\varphi_1) = \begin{bmatrix} \cos \varphi_1 & \text{sen} \varphi_1 & 0 \\ -\text{sen} \varphi_1 & \cos \varphi_1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} = M_{Z'}(\varphi_1) = M_3(\varphi_1), \text{ para } Z' = I = 3 \quad (13.15)$$

2º) Determinação da matriz de rotação  $\mathfrak{R}_{\phi}^{X'}$  ou segunda relação de Euler

$$\mathfrak{R}_{\phi}^{X'} = M_I(\phi) = M_1(\phi) = \begin{bmatrix} M_{11} & M_{12} & M_{13} \\ M_{21} & M_{22} & M_{23} \\ M_{31} & M_{32} & M_{33} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} M_{I1} & M_{I2} & M_{I3} \\ M_{2I} & M_{22} & M_{23} \\ M_{3I} & M_{32} & M_{33} \end{bmatrix} = M_{X'}(\phi), \text{ para } X' = I = 1$$

Calculando os elementos da matriz  $\mathfrak{R}_{\phi}^{X'}$ , tem-se:

$$M_{I1} = M_{11} = \delta_{11} = 1, \text{ pois } i = j = I = 1$$

$$M_{I2} = M_{12} = \delta_{12} \cos \phi + \varepsilon_{112} \text{sen} \phi = 0 \cdot \cos \phi + 0 \cdot \text{sen} \phi = 0$$

$$M_{I3} = M_{13} = \delta_{13} \cos \phi + \varepsilon_{113} \text{sen} \phi = 0 \cos \phi + 0 \cdot \text{sen} \phi = 0$$

$$M_{2I} = M_{21} = \delta_{21} \cos \phi + \varepsilon_{121} \text{sen} \phi = 0 \cdot \cos \phi + 0 \cdot \text{sen} \phi = 0$$

$$M_{22} = \delta_{22} \cos \phi + \varepsilon_{122} \text{sen} \phi = 1 \cdot \cos \phi + 0 \cdot \text{sen} \phi = \cos \phi$$

$$M_{23} = \delta_{23} \cos \phi + \varepsilon_{123} \text{sen} \phi = 0 \cdot \cos \phi + 1 \cdot \text{sen} \phi = \text{sen} \phi$$

$$M_{3I} = M_{31} = \delta_{31} \cos \phi + \varepsilon_{131} \text{sen} \phi = 0 \cdot \cos \phi + 0 \cdot \text{sen} \phi = 0$$

$$M_{32} = \delta_{32} \cos \phi + \varepsilon_{132} \text{sen} \phi = 0 \cdot \cos \phi - 1 \cdot \text{sen} \phi = -\text{sen} \phi$$

$$M_{33} = \delta_{33} \cos \phi + \varepsilon_{133} \text{sen} \phi = 1 \cdot \cos \phi + 0 \cdot \text{sen} \phi = \cos \phi$$

Então a segunda relação de Euler ou matriz de rotação com ângulo  $\phi$  em torno do eixo  $X'$  é expressa por

$$\mathfrak{R}_{\phi}^{X'} = M_I(\phi) = M_1(\phi) = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos \phi & \text{sen} \phi \\ 0 & -\text{sen} \phi & \cos \phi \end{bmatrix} = M_{X'}(\phi), \text{ para } X' = I = 1 \quad (13.15)$$



3º) Determinação da matriz de rotação  $\mathfrak{R}_{\varphi_2}^{Z'}$  ou terceira relação de Euler.

$$\mathfrak{R}_{\varphi_2}^{Z'} = M_1(\varphi_2) = M_3(\varphi_2) = \begin{bmatrix} M_{11} & M_{12} & M_{13} \\ M_{21} & M_{22} & M_{23} \\ M_{31} & M_{32} & M_{33} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} M_{11} & M_{12} & M_{1I} \\ M_{21} & M_{22} & M_{2I} \\ M_{I1} & M_{I2} & M_{II} \end{bmatrix} = M_{Z'}(\varphi_2), \text{ para } Z' = I = 3$$

Calculando os elementos da matriz  $\mathfrak{R}_{\varphi_2}^{Z'}$ , tem-se:

$$M_{11} = \delta_{11} \cos \varphi_2 + \varepsilon_{311} \text{sen} \varphi_2 = 1 \cdot \cos \varphi_2 + 0 \cdot \text{sen} \varphi_2 = \cos \varphi_2$$

$$M_{12} = \delta_{12} \cos \varphi_2 + \varepsilon_{312} \text{sen} \varphi_2 = 0 \cdot \cos \varphi_2 + 1 \cdot \text{sen} \varphi_2 = \text{sen} \varphi_2$$

$$M_{13} = M_{13} = \delta_{13} \cos \varphi_2 + \varepsilon_{313} \text{sen} \varphi_2 = 0 \cdot \cos \varphi_2 + 0 \cdot \text{sen} \varphi_2 = 0$$

$$M_{21} = \delta_{21} \cos \varphi_2 + \varepsilon_{321} \text{sen} \varphi_2 = 0 \cdot \cos \varphi_2 + (-1) \cdot \text{sen} \varphi_2 = -\text{sen} \varphi_2$$

$$M_{22} = \delta_{22} \cos \varphi_2 + \varepsilon_{322} \text{sen} \varphi_2 = 1 \cdot \cos \varphi_2 + 0 \cdot \text{sen} \varphi_2 = \cos \varphi_2$$

$$M_{23} = M_{23} = \delta_{23} \cos \varphi_2 + \varepsilon_{323} \text{sen} \varphi_2 = 0 \cdot \cos \varphi_2 + 0 \cdot \text{sen} \varphi_2 = 0$$

$$M_{31} = M_{31} = \delta_{31} \cos \varphi_2 + \varepsilon_{331} \text{sen} \varphi_2 = 0 \cdot \cos \varphi_2 + 0 \cdot \text{sen} \varphi_2 = 0$$

$$M_{32} = M_{32} = \delta_{32} \cos \varphi_2 + \varepsilon_{332} \text{sen} \varphi_2 = 0 \cdot \cos \varphi_2 + 0 \cdot \text{sen} \varphi_2 = 0$$

$$M_{33} = M_{33} = \delta_{33} = 1, \text{ pois } 1 = j = I = 3$$

Então a terceira relação de Euler ou a matriz de rotação com ângulo  $\varphi_2$  em torno do eixo  $Z'$  é expressa por

$$\mathfrak{R}_{\varphi_2}^{Z'} = M_I(\varphi_2) = \begin{bmatrix} \cos \varphi_2 & \text{sen} \varphi_2 & 0 \\ -\text{sen} \varphi_2 & \cos \varphi_2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} = M_{Z'}(\varphi_2), \text{ para } Z' = I = 3 \quad (13.16)$$

Multiplicando essas três matrizes de acordo com a equação  $\mathfrak{R} = \mathfrak{R}_3 \bullet \mathfrak{R}_2 \bullet \mathfrak{R}_1$ , obtém-se a transformação das rotações dos ângulos  $\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3$  em torno de um eixo I passando pela origem dos eixos  $e_1, e_2, e_3$ , ou seja,

$$M(\varphi_1 \phi \varphi_3) = M_3(\varphi_2) \cdot M_2(\phi) \cdot M_1(\varphi_1). \quad (13.17)$$

Assim,

$$\begin{aligned} \mathfrak{R}(\varphi_1 \varphi_2 \varphi_3) &= \mathfrak{R}_{\varphi_2}^{Z'} \cdot \mathfrak{R}_{\phi}^{X'} \cdot \mathfrak{R}_{\varphi_1}^{Z'} = \begin{bmatrix} \cos \varphi_2 & \text{sen} \varphi_2 & 0 \\ -\text{sen} \varphi_2 & \cos \varphi_2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos \phi & \text{sen} \phi \\ 0 & -\text{sen} \phi & \cos \phi \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \cos \varphi_1 & \text{sen} \varphi_1 & 0 \\ -\text{sen} \varphi_1 & \cos \varphi_1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \\ &= \begin{bmatrix} \cos \varphi_2 & \text{sen} \varphi_2 \cos \phi & \text{sen} \varphi_2 \text{sen} \phi \\ -\text{sen} \varphi_2 & \cos \varphi_2 \cos \phi & \cos \varphi_2 \text{sen} \phi \\ 0 & -\text{sen} \phi & \cos \phi \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \cos \varphi_1 & \text{sen} \varphi_1 & 0 \\ -\text{sen} \varphi_1 & \cos \varphi_1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \\ &= \begin{bmatrix} (\cos \varphi_1 \cos \varphi_2 - \text{sen} \varphi_1 \text{sen} \varphi_2 \cos \phi) & (\text{sen} \varphi_1 \cos \varphi_2 + \cos \varphi_1 \text{sen} \varphi_2 \cos \phi) & (\text{sen} \varphi_2 \text{sen} \phi) \\ (-\cos \varphi_1 \text{sen} \varphi_2 - \text{sen} \varphi_1 \cos \varphi_2 \cos \phi) & (-\text{sen} \varphi_1 \text{sen} \varphi_2 + \cos \varphi_1 \cos \varphi_2 \cos \phi) & (\cos \varphi_2 \text{sen} \phi) \\ (\text{sen} \varphi_1 \cos \phi) & (-\cos \varphi_1 \text{sen} \phi) & (\cos \phi) \end{bmatrix} \quad (13.18) \end{aligned}$$

Comparando os elementos desta matriz produto com os elementos correspondentes u' v' w' e h' k' l' da equação (12.1) obtêm-se imediatamente a relação entre a representação dos ângulos de Euler e a representação da orientação pelos índices de Miller, ou seja,  $\mathfrak{R} = (hkl).[uvw]$ .

$$\text{Assim na equação (12.1) temos a matriz rotação } \mathfrak{R} = \begin{bmatrix} u' & r' & h' \\ v' & s' & k' \\ w' & t' & l' \end{bmatrix}, \text{ cujos}$$

elementos da terceira coluna comparados com os elementos da terceira coluna da matriz produto  $\mathfrak{R}(\varphi_1 \phi \varphi_2)$  dão as equações:

$$\begin{cases} h = n \cdot \text{sen} \phi \text{sen} \varphi_2 \\ k = n \cdot \text{sen} \phi \cos \varphi_2 \\ l = n \cdot \cos \phi \end{cases} \quad (13.19)$$

Os elementos da primeira coluna da equação (12.1) comparados com os elementos da primeira coluna da matriz produto  $\mathfrak{R}(\varphi_1 \phi \varphi_2)$  dão as equações:

$$\begin{cases} u = n' \cdot (\cos \varphi_1 \cos \varphi_2 - \text{sen} \varphi_1 \text{sen} \varphi_2 \cos \phi) \\ v = n' \cdot (-\cos \varphi_1 \text{sen} \varphi_2 - \text{sen} \varphi_1 \cos \varphi_2 \cos \phi) \\ w = n' \cdot (\text{sen} \varphi_1 \text{sen} \phi) \end{cases} \quad (13.20)$$

Pela inversão dessas relações, obtêm-se os ângulos de Euler, expressos em termos dos índices de Miller, ou seja, (h k l)[u v w].

Nas equações (13.21), da igualdade  $l = n \cdot \cos \phi$ , tem-se

$$\cos \phi = \frac{l}{n} \text{ e } \phi = \arccos \frac{l}{n} = \arccos \frac{l}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}. \quad (13.21)$$

e da igualdade  $h = n \cdot \sin \phi \cdot \sin \varphi_2$ , tem-se

$$\sin \varphi_2 = \frac{h}{n \cdot \sin \phi} = \frac{h}{n \cdot \sqrt{1 - \cos^2 \phi}} = \frac{h}{n \cdot \sqrt{1 - \frac{l^2}{n^2}}} = \frac{h}{n \cdot \frac{\sqrt{n^2 - l^2}}{n}} = \frac{h}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2 - l^2}} = \frac{h}{\sqrt{h^2 + k^2}} \quad (13.22)$$

$$\varphi_2 = \arcsen \frac{h}{\sqrt{h^2 + k^2}} \quad (13.23)$$

da igualdade  $k = n \cdot \sin \phi \cdot \cos \varphi_2$  resulta de modo análogo

$$\varphi_2 = \arccos \frac{k}{\sqrt{h^2 + k^2}} \quad (13.24)$$

$$\varphi_2 = \arcsen \frac{h}{\sqrt{h^2 + k^2}} = \arccos \frac{k}{\sqrt{h^2 + k^2}} \quad (13.25)$$

Nas equações (13.22), da igualdade  $w = n' \cdot \sin \varphi_1 \cdot \sin \phi$ , tem-se:

$$\sin \varphi_1 = \frac{w}{n' \cdot \sin \phi} = \frac{w}{n' \cdot \sqrt{1 - \cos^2 \phi}} = \frac{w}{n' \cdot \sqrt{1 - \frac{l^2}{n^2}}} = \frac{w}{n' \cdot \frac{\sqrt{n^2 - l^2}}{n}} = \frac{w}{\sqrt{u^2 + v^2 + w^2} \cdot \sqrt{\frac{h^2 + k^2 + l^2 - l^2}{h^2 + k^2 + l^2}}}$$

$$\sin \varphi_1 = \frac{w}{\sqrt{u^2 + v^2 + w^2} \cdot \frac{\sqrt{h^2 + k^2}}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}} = \frac{w}{\sqrt{u^2 + v^2 + w^2}} \cdot \frac{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}{\sqrt{h^2 + k^2}} \quad (13.26)$$

$$\varphi_1 = \arcsen \left[ \frac{w}{\sqrt{u^2 + v^2 + w^2}} \cdot \sqrt{\frac{h^2 + k^2 + l^2}{h^2 + k^2}} \right] \quad (13.27)$$

Por meio dessas fórmulas, os ângulos de Euler  $\varphi_1, \phi, \varphi_2$  podem ser calculados através dos índices de Miller numa rotação  $\mathfrak{R}=(hkl)[uvw]$ .

Exemplo: Numa rotação feita em torno de um eixo no plano  $(hkl) = (011)$  formando um ângulo  $\varphi$  com a direção  $[uvw] = [101]$ ,  $\varphi$  pode ser calculado por

$$\varphi = \arcsen \left[ \frac{1}{\sqrt{1^2+0^2+1^2}} \cdot \sqrt{\frac{0^2+1^2+1^2}{0^2+1^2}} \right] = \arcsen \left[ \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot \sqrt{2} \right] = \arcsen 1 = \frac{\pi}{2} \quad (13.28)$$

Em uma experiência de difração, as coordenadas  $\phi, \beta$  de reflexão do cristal são determinadas pela escolha do índice de reflexão  $(hkl)$ , enquanto que as coordenadas da amostra  $\psi, \gamma$  são determinadas pela orientação da amostra no difratômetro.

Para definir as coordenadas  $\psi, \gamma$  da amostra toma-se um sistema de coordenadas instrumentais  $(I, J, K)$ , tal que  $I$  é um eixo normal (perpendicular) ao plano de difração e  $J$  é um eixo coincidente com a direção do feixe de radiação incidente no plano de difração e que se afasta da fonte.

A partir daí define-se um conjunto padrão de ângulos eulerianos que são orientados à direita e representados por  $(\Omega, \chi, \phi)$ , tal que  $\Omega$  e  $\phi$  são ângulos de rotação em torno do eixo  $I$  e  $\chi$  é uma rotação em torno do eixo  $J$  a partir de  $\Omega, \chi, \phi = 0$ .

Uma vez que a amostra pode ser montada de modo que o sistema de coordenadas  $(I_s, J_s, K_s)$  da amostra não coincida com o sistema de coordenadas instrumentais  $(I, J, K)$ , definem-se três ângulos eulerianos de rotação  $(\Omega_s, \chi_s, \phi_s)$  da amostra que descrevem a rotação do sistema  $(I, J, K)$  para o sistema  $(I_s, J_s, K_s)$ .

Da mesma maneira como foram definidos os ângulos  $(\Omega, \chi, \phi)$ , os ângulos de rotação da amostra  $(\Omega_s, \chi_s, \phi_s)$  são definidos de modo que os ângulos  $\Omega_s$  e  $\phi_s$  sejam rotações em torno de  $I$  e  $\chi_s$  seja uma rotação em torno de  $J$ . Na aplicação deste método, os valores finais destes três ângulos de rotação da amostra podem ser refinados como parte da análise de Rietveld que esteja de acordo com a disposição angular na montagem da amostra.

Após a inclusão do ângulo de difração  $\theta$ , a matriz completa de rotação é

$$M = (\Omega - \theta)\chi(\phi + \phi_s)\chi_s\Omega_s \quad (13.29)$$

Considerando os ângulos  $\Omega, X, \Phi$  tais que  $\Omega$  e  $\Phi$  são rotações em torno do eixo I e  $X$  é uma rotação em torno do eixo J, o ângulo  $\Omega_s$  é uma correção do ângulo  $\Omega$ , o ângulo  $X_s$  é uma correção do ângulo  $X$  e o ângulo  $\phi_s$  é uma correção do ângulo  $\Phi$ .

Indicando  $(\Omega - \theta) = \Omega^*$ ,  $\chi\chi_s = X^*$  e  $(\phi + \phi_s) = \Phi^*$ , tem-se a matriz de rotação completa  $M(\Omega^*, X^*, \Phi^*) = M_I(\Phi^*).M_J(X^*).M_I(\Omega^*)$  de acordo com o produto das matrizes de rotação  $M_3(\alpha)$ ,  $M_1(\beta)$  e  $M_3(\gamma)$ , sendo  $\Omega^*$  o primeiro ângulo,  $X^*$  o segundo e  $\Phi^*$  o terceiro. I é o primeiro eixo de rotação e J é o segundo.

1º) Cálculo da matriz de rotação  $M_I(\Phi^*)$ , onde  $\Phi^*$  é o terceiro ângulo de rotação e  $I = e_1$  é o primeiro eixo de rotação.

$$M_I(\Phi^*) = \begin{bmatrix} M_{11} & M_{12} & M_{13} \\ M_{21} & M_{22} & M_{23} \\ M_{31} & M_{32} & M_{33} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} M_{I1} & M_{I2} & M_{I3} \\ M_{2I} & M_{22} & M_{23} \\ M_{3I} & M_{32} & M_{33} \end{bmatrix} \quad (13.30)$$

onde  $M_I(\Phi^*) = M_{e_1}(\Phi^*) = M_I(\Phi^*)$ , tomando  $I = e_1 = 1$

$$\{M_{ij} = \delta_{ij}, i = j = I \text{ e } \delta_{ii} = \begin{cases} 1 \text{ se } i = I \\ 0 \text{ se } i \neq I \end{cases}, \delta_{ij} = \begin{cases} 1 \text{ se } j = I \\ 0 \text{ se } j \neq I \end{cases}$$

$$\{M_{ij} = \delta_{ij} \cos \Phi^* + \varepsilon_{ij} \text{sen} \Phi^*, \text{ se } i, j \neq I, I = 1$$

$$M_{II} = M_{11} = \delta_{11} = 1, \text{ pois } i = j = I = 1$$

$$M_{I2} = M_{12} = \delta_{12} \cos \Phi^* + \varepsilon_{112} \text{sen} \Phi^* = 0 \cdot \cos \Phi^* + 0 \cdot \text{sen} \Phi^* = 0$$

$$M_{I3} = M_{13} = \delta_{13} \cos \Phi^* + \varepsilon_{113} \text{sen} \Phi^* = 0 \cdot \cos \Phi^* + 0 \cdot \text{sen} \Phi^* = 0$$

$$M_{2I} = M_{21} = \delta_{21} \cos \Phi^* + \varepsilon_{121} \text{sen} \Phi^* = 0 \cdot \cos \Phi^* + (-0) \cdot \text{sen} \Phi^* = 0$$

$$M_{22} = \delta_{22} \cos \Phi^* + \varepsilon_{322} \text{sen} \Phi^* = 1 \cdot \cos \Phi^* + 0 \cdot \text{sen} \Phi^* = \cos \Phi^*$$

$$M_{23} = \delta_{23} \cos \Phi^* + \varepsilon_{123} \text{sen} \Phi^* = 0 \cdot \cos \Phi^* + 1 \cdot \text{sen} \Phi^* = \text{sen} \Phi^*$$

$$M_{31} = M_{31} = \delta_{31} \cos \Phi^* + \varepsilon_{131} \text{sen} \Phi^* = 0 \cdot \cos \Phi^* + 0 \cdot \text{sen} \Phi^* = 0$$

$$M_{32} = \delta_{32} \cos \Phi^* + \varepsilon_{132} \text{sen} \Phi^* = 0 \cdot \cos \Phi^* + (-1) \cdot \text{sen} \Phi^* = -\text{sen} \Phi^*$$

$$M_{33} = \delta_{33} = \cos \Phi^* + \varepsilon_{133} \text{sen} \Phi^* = 1 \cdot \cos \Phi^* + 0 \cdot \text{sen} \Phi^* = \cos \Phi^*$$

$$M_I(\Phi^*) = M_{e_1}(\Phi^*) = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos \Phi^* & \text{sen} \Phi^* \\ 0 & -\text{sen} \Phi^* & \cos \Phi^* \end{bmatrix} \quad (13.31)$$

2º) Cálculo da matriz de rotação  $M_J(X^*)$ , onde  $X^*$  é o segundo ângulo de rotação e  $J$  é

o segundo eixo de rotação.

$$M_J(X^*) = \begin{bmatrix} M_{11} & M_{12} & M_{13} \\ M_{21} & M_{22} & M_{23} \\ M_{31} & M_{32} & M_{33} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} M_{11} & M_{1J} & M_{13} \\ M_{J1} & M_{JJ} & M_{J3} \\ M_{31} & M_{3J} & M_{33} \end{bmatrix} \quad (13.32)$$

onde  $M_J(X^*) = M_{e_2}(X^*) = M_2(X^*)$ , tomando  $J = e_2 = 2$

$$M_{11} = \delta_{11} \cos X^* + \varepsilon_{211} \text{sen} X^* = 1 \cdot \cos X^* + 0 \cdot \text{sen} X^* = \cos X^*$$

$$M_{1J} = M_{12} = \delta_{12} \cos X^* + \varepsilon_{212} \text{sen} X^* = 0 \cdot \cos X^* + 0 \cdot \text{sen} X^* = 0$$

$$M_{13} = \delta_{13} \cos X^* + \varepsilon_{213} \text{sen} X^* = 0 \cdot \cos X^* + (-1) \cdot \text{sen} X^* = -\text{sen} X^*$$

$$M_{J1} = M_{21} = \delta_{21} \cos X^* + \varepsilon_{221} \text{sen} X^* = 0 \cdot \cos X^* + 0 \cdot \text{sen} X^* = 0$$

$$M_{JJ} = M_{22} = \delta_{22} = 1, \text{ pois } i = j = J = 2$$

$$M_{J3} = M_{23} = \delta_{23} \cos X^* + \varepsilon_{223} \text{sen} X^* = 0 \cdot \cos X^* + 0 \cdot \text{sen} X^* = 0$$

$$M_{31} = \delta_{31} \cos X^* + \varepsilon_{231} \text{sen} X^* = 0 \cdot \cos X^* + 1 \cdot \text{sen} X^* = \text{sen} X^*$$

$$M_{3J} = M_{32} = \delta_{32} \cos X^* + \varepsilon_{232} \text{sen} X^* = 0 \cdot \cos X^* + 0 \cdot \text{sen} X^* = 0$$

$$M_{33} = \delta_{33} \cos X^* + \varepsilon_{233} \text{sen} X^* = 1 \cdot \cos X^* + 0 \cdot \text{sen} X^* = \cos X^*$$

$$M_J(X^*) = \begin{bmatrix} \cos X^* & 0 & -\text{sen} X^* \\ 0 & 1 & 0 \\ \text{sen} X^* & 0 & \cos X^* \end{bmatrix} \quad (13.33)$$

3º) Cálculo da matriz de rotação  $M_I(\Omega^*)$ , onde  $\Omega^*$  é o primeiro ângulo de rotação e  $I = e_1$  é o primeiro eixo de rotação.

$$M_I(\Omega^*) = \begin{bmatrix} M_{11} & M_{12} & M_{13} \\ M_{21} & M_{22} & M_{23} \\ M_{31} & M_{32} & M_{33} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} M_{I1} & M_{I2} & M_{I3} \\ M_{2I} & M_{22} & M_{23} \\ M_{31} & M_{32} & M_{33} \end{bmatrix} \quad (13.34)$$

onde  $M_I(\Omega^*) = M_{e_1}(\Omega^*) = M_I(\Omega^*)$ , tomando  $I = e_1 = I$

$$M_{II} = M_{11} = \delta_{11} = 1, \text{ pois } i = j = I = 1$$

$$M_{I2} = M_{12} = \delta_{12} \cos \Omega^* + \varepsilon_{112} \text{sen} \Omega^* = 0 \cdot \cos \Omega^* + 0 \cdot \text{sen} \Omega^* = 0$$

$$M_{I3} = M_{13} = \delta_{13} \cos \Omega^* + \varepsilon_{113} \text{sen} \Omega^* = 0 \cdot \cos \Omega^* + 0 \cdot \text{sen} \Omega^* = 0$$

$$M_{2I} = M_{21} = \delta_{21} \cos \Omega^* + \varepsilon_{121} \text{sen} \Omega^* = 0 \cdot \cos \Omega^* + 0 \cdot \text{sen} \Omega^* = 0$$

$$M_{22} = \delta_{22} \cos \Omega^* + \varepsilon_{122} \text{sen} \Omega^* = 1 \cdot \cos \Omega^* + 0 \cdot \text{sen} \Omega^* = \cos \Omega^*$$

$$M_{23} = \delta_{23} \cos \Omega^* + \varepsilon_{123} \text{sen} \Omega^* = 0 \cdot \cos \Omega^* + 1 \cdot \text{sen} \Omega^* = \text{sen} \Omega^*$$

$$M_{3I} = M_{31} = \delta_{31} \cos \Omega^* + \varepsilon_{131} \text{sen} \Omega^* = 0 \cdot \cos \Omega^* + 0 \cdot \text{sen} \Omega^* = 0$$

$$M_{32} = \delta_{32} \cos \Omega^* + \varepsilon_{132} \text{sen} \Omega^* = 0 \cdot \cos \Omega^* + (-1) \cdot \text{sen} \Omega^* = -\text{sen} \Omega^*$$

$$M_{33} = \delta_{33} \cos \Omega^* + \varepsilon_{133} \text{sen} \Omega^* = 1 \cdot \cos \Omega^* + 0 \cdot \text{sen} \Omega^* = \cos \Omega^*$$

$$M_I(\Omega^*) = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos \Omega^* & \text{sen} \Omega^* \\ 0 & -\text{sen} \Omega^* & \cos \Omega^* \end{bmatrix} \quad (13.35)$$

4º. Cálculo da matriz produto  $M(\Omega^*, X^*, \Phi^*) = M_I(\Phi^*) \cdot M_J(X^*) \cdot M_L(\Omega^*)$

$$= \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos \Phi^* & \text{sen} \Phi^* \\ 0 & -\text{sen} \Phi^* & \cos \Phi^* \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \cos X^* & 0 & -\text{sen} X^* \\ 0 & 1 & 0 \\ \text{sen} X^* & 0 & \cos X^* \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos \Omega^* & \text{sen} \Omega^* \\ 0 & -\text{sen} \Omega^* & \cos \Omega^* \end{bmatrix} =$$

$$\begin{bmatrix} (\cos X^* + 0 + 0) & (0 + 0 + 0) & (-\text{sen} X^* + 0 + 0) \\ (0 + 0 + \text{sen} \Phi^* \text{sen} X^*) & (0 + \cos \Phi^* + 0) & (0 + 0 + \text{sen} \Phi^* \cos X^*) \\ (0 + 0 + \text{sen} X^* \cdot \cos \Phi^*) & (0 - \text{sen} \Phi^* + 0) & (0 + 0 + \cos X^* \cdot \cos \Phi^*) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos \Omega^* & \text{sen} \Omega^* \\ 0 & -\text{sen} \Omega^* & \cos \Omega^* \end{bmatrix}$$

$$M(\Omega^*, X^*, \Phi^*) = \begin{bmatrix} (\cos X^*) & 0 & (-\text{sen} X^*) \\ (\text{sen} \Phi^* \text{sen} X^*) & (\cos \Phi^*) & (\text{sen} \Phi^* \cos X^*) \\ (\cos \Phi^* \text{sen} X^*) & (-\text{sen} \Phi^*) & (\cos \Phi^* \cdot \cos X^*) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos \Omega^* & \text{sen} \Omega^* \\ 0 & -\text{sen} \Omega^* & \cos \Omega^* \end{bmatrix}$$

$$M(\Omega^*, X^*, \Phi^*) =$$

$$\begin{bmatrix} (\cos X^*) & (\text{sen} X^* \text{sen} \Omega^*) & (-\text{sen} X^* \cos \Omega^*) \\ (\text{sen} \Phi^* \text{sen} X^*) & (\cos \Phi^* \cos \Omega^* - \text{sen} \Phi^* \cos \Phi^* \cos \Omega^*) & (\cos \Phi^* \text{sen} \Omega^* + \text{sen} \Phi^* \cos X^* \cos \Omega^*) \\ (\cos \Phi^* \text{sen} X^*) & (-\text{sen} \Phi^* \cos \Omega^* - \cos \Phi^* \cos X^* \text{sen} \Omega^*) & (-\text{sen} \Phi^* \text{sen} \Omega^* + \cos \Phi^* \cos X^* \cos \Omega^*) \end{bmatrix} \quad (13.36)$$

Substituindo  $\Omega^* = \Omega - \theta$ ,  $X^* = \chi \chi_s$  e  $\Phi^* = \phi + \phi_s$  na matriz M acima se obtém-se:

$$M(\Omega - \theta, \chi \chi_s, \phi + \phi_s) =$$

$$\begin{bmatrix} (\cos \chi \chi_s) & (\text{sen} \chi \chi_s \text{sen}(\Omega - \theta)) \\ (\text{sen}(\phi + \phi_s) \text{sen} \chi \chi_s) & (\cos(\phi + \phi_s) \cos(\Omega - \theta) - \text{sen}(\phi + \phi_s) \cos \chi \chi_s \text{sen}(\Omega - \theta)) \\ (\cos(\phi + \phi_s) \text{sen} \chi \chi_s) & (-\text{sen}(\phi + \phi_s) \cos(\Omega - \theta) - \cos(\phi + \phi_s) \cos \chi \chi_s \text{sen}(\Omega - \theta)) \\ (-\text{sen} \chi \chi_s \cos(\Omega - \theta)) & \\ (\cos(\phi + \phi_s) \text{sen}(\Omega - \theta) + \text{sen}(\phi + \phi_s) \cos \chi \chi_s \cos(\Omega - \theta)) & \\ (-\text{sen}(\phi + \phi_s) \text{sen}(\Omega - \theta) + \cos(\phi + \phi_s) \cos \chi \chi_s \cos(\Omega - \theta)) & \end{bmatrix} \quad (13.37)$$

Pela transformação dos vetores cartesianos unitários  $e_1 = (1,0,0)$ ,  $e_2 = (0,1,0)$  e  $e_3 = (0,0,1)$  com esta matriz de rotação M, as coordenadas de orientação  $(\psi, \gamma)$  da amostra são calculadas por:



$$\cos\psi = M \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -\text{sen}(\Omega_s) \cdot \text{sen}(\Omega - \theta) \cdot \cos(\phi + \phi_s) - \text{sen}(\Omega_s) \cdot \cos(\Omega - \theta) \cdot \cos(\chi) \cdot \text{sen}(\phi + \phi_s) \\ -\cos(\Omega_s) \cdot \cos(\Omega - \theta) \cdot \text{sen}(\chi_s) \cdot \text{sen}(\chi) - \cos(\Omega_s) \cdot \cos(\chi_s) \cdot \text{sen}(\Omega - \theta) \cdot \text{sen}(\phi + \phi_s) \\ + \cos(\Omega_s) \cdot \cos(\Omega - \theta) \cdot \cos(\chi_s) \cdot \cos(\chi) \cdot \cos(\phi + \phi_s) \end{bmatrix} \quad (13.38)$$

$$\tan \gamma = \frac{M \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{bmatrix}}{M \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}} = \frac{\left\{ \begin{array}{l} [\cos(\Omega - \theta) \cos(\chi) \cos(\phi + \phi_s) - \text{sen}(\Omega - \theta) \text{sen}(\phi + \phi_s)] \text{sen}(\Omega_s) \cos(\chi_s) \\ - [\cos(\Omega - \theta) \cos(\chi) \text{sen}(\phi + \phi_s) + \text{sen}(\Omega - \theta) \cos(\phi + \phi_s)] \cos(\Omega_s) \\ - \text{sen}(\Omega_s) \cos(\Omega - \theta) \text{sen}(\chi) \text{sen}(\chi_s) \end{array} \right\}}{\left\{ \begin{array}{l} [\text{sen}(\Omega - \theta) \text{sen}(\phi + \phi_s) - \cos(\Omega - \theta) \cos(\chi) \cos(\phi + \phi_s)] \cdot \\ \cdot \text{sen}(\chi_s) - \cos(\Omega - \theta) \text{sen}(\chi) \cos(\chi_s) \end{array} \right\}^{-1}} \quad (13.39)$$

$$\psi = \arccos \begin{bmatrix} -\text{sen}(\Omega_s) \cdot \text{sen}(\Omega - \theta) \cdot \cos(\phi + \phi_s) - \text{sen}(\Omega_s) \cdot \cos(\Omega - \theta) \cdot \cos(\chi) \cdot \text{sen}(\phi + \phi_s) \\ -\cos(\Omega_s) \cdot \cos(\Omega - \theta) \cdot \text{sen}(\chi_s) \cdot \text{sen}(\chi) - \cos(\Omega_s) \cdot \cos(\chi_s) \cdot \text{sen}(\Omega - \theta) \cdot \text{sen}(\phi + \phi_s) \\ + \cos(\Omega_s) \cdot \cos(\Omega - \theta) \cdot \cos(\chi_s) \cdot \cos(\chi) \cdot \cos(\phi + \phi_s) \end{bmatrix} \quad (13.40)$$

$$\gamma = \arctan \left\{ \begin{array}{l} [\cos(\Omega - \theta) \cos(\chi) \cos(\phi + \phi_s) - \text{sen}(\Omega - \theta) \text{sen}(\phi + \phi_s)] \text{sen}(\Omega_s) \cos(\chi_s) \\ - [\cos(\Omega - \theta) \cos(\chi) \text{sen}(\phi + \phi_s) + \text{sen}(\Omega - \theta) \cos(\phi + \phi_s)] \cos(\Omega_s) \\ - \text{sen}(\Omega_s) \cos(\Omega - \theta) \text{sen}(\chi) \text{sen}(\chi_s) \end{array} \right\} \cdot \left\{ \begin{array}{l} [\text{sen}(\Omega - \theta) \text{sen}(\phi + \phi_s) - \cos(\Omega - \theta) \cos(\chi) \cos(\phi + \phi_s)] \cdot \\ \cdot \text{sen}(\chi_s) - \cos(\Omega - \theta) \text{sen}(\chi) \cos(\chi_s) \end{array} \right\}^{-1} \quad (13.41)$$

## 14. DISCUSSÃO DA PARTE TEÓRICA

A correção da orientação preferencial para as intensidades dos raios difratados levou os pesquisadores de cristalografia a uma investigação teórica usando Matemática Superior com tópicos sobre Séries Infinitas com triplas somatórias, Equações Diferenciais e Derivadas Parciais de Laplace e de Legendre e a Função de Distribuição Axial Geral  $A(\vec{h}, \vec{y})$  que é uma função das direções  $\vec{h}$  do cristal e  $\vec{y}$  da amostra.

Para a caracterização da orientação preferencial dos raios difratados foi aplicado o programa GSAS que utiliza a função de March-Dollase e o modelo dos Harmônicos Esféricos para obter duas correções na distorção da orientação. A primeira forma de correção utiliza a fórmula de March-Dollase para uma distribuição cilíndrica e simétrica, com direção paralela ao feixe de raios incidentes. A segunda correção disponível no GSAS usa a função de distribuição axial geral descrita por Bunge (1982).

Na função de distribuição axial geral o fator harmônico  $Y_l^m(\vec{h})$  do cristal para cada reflexão  $\vec{h}$  é definido pelas coordenadas polar e azimutal  $(\phi, \beta)$  de um vetor unitário coincidente com o vetor  $\vec{h}$  e o fator harmônico  $Y_l^n(\vec{y})$  da amostra para cada difração  $\vec{y}$  é definido pelas coordenadas polar e azimutal  $(\psi, \gamma)$  de um vetor unitário coincidente com o vetor de difração  $\vec{y}$ .

A determinação dos ângulos  $\phi, \beta$  e  $\psi, \gamma$  na equação axial geral é feita por meio do estudo de matrizes de rotação utilizando os ângulos  $(\phi_1, \phi, \phi_2)$  de Euler. A determinação dos harmônicos esféricos  $Y_l^m(\phi, \beta)$  e  $Y_l^n(\psi, \gamma)$  em termos dos ângulos de Euler envolve a equação de Legendre obtida como solução geral da equação de Laplace em coordenadas esféricas.

O segundo ângulo  $\phi$  de Euler está calculado na equação (13.21), o terceiro ângulo  $\phi_2$  na equação (13.25) e o primeiro ângulo  $\phi_1$  na equação (13.27).

Num experimento de difração as coordenadas polares  $(\phi, \beta)$  de reflexão do cristal são determinadas pela escolha dos índices (h, k, l) de reflexão e são calculadas no

sistema de equações, onde  $r_x = \text{sen}\phi \cdot \cos\beta$ ,  $r_y = \text{sen}\phi \cdot \text{sen}\beta$ ,  $r_z = \cos\phi$  onde  $r_x$ ,  $r_y$  e  $r_z$  são os cossenos diretores em função dos ângulos  $(\phi, \beta)$  e estão expressas nas equações (13.7) e (13.10), respectivamente.

As coordenadas  $(\psi, \gamma)$  de reflexão da amostra são determinadas pela orientação da amostra no difratômetro. Para definir as coordenadas da amostra é considerado um sistema de coordenadas instrumentais (I, J, K), onde I é um eixo perpendicular ao plano de difração e J é um eixo coincidente com a direção do feixe de raios incidentes ao plano de difração.

Nesse sistema de coordenadas, definem-se os ângulos eulerianos representados por  $(\Omega, \chi, \phi)$ , onde  $\Omega$  e  $\phi$  são ângulos de rotação em torno do eixo I e  $\chi$  é uma rotação em torno do eixo J, a partir do ponto  $\Omega, \chi, \phi = 0$ . A partir daí foi criado para a amostra um sistema particular de coordenadas ( $I_s, J_s, K_s$ ) e os ângulos eulerianos de rotação  $(\Omega_s, \chi_s, \phi_s)$ .

Na aplicação desse método os valores finais desses três ângulos de rotação da amostra são refinados por meio da análise de Rietveld de acordo com a disposição angular na montagem da amostra. Incluindo entre esses ângulos eulerianos o ângulo de difração  $\theta$ , foi considerada uma matriz de rotação completa expressa por  $M = (\Omega - \theta)\chi(\phi + \phi_s)\chi_s\Omega_s$ , onde  $\Omega_s$  é uma correção do ângulo  $\Omega$ , o ângulo  $\chi_s$  é uma correção do ângulo  $\chi$  e o ângulo  $\phi_s$  é uma correção do ângulo  $\phi$ .

Substituindo  $\Omega - \theta = \Omega^*$ ,  $\chi\chi_s = X^*$  e  $(\phi - \phi_s) = \Phi^*$ , tem-se a matriz de rotação completa expressa por  $M(\Omega^*, X^*, \Phi^*)$ , de acordo com o produto de matrizes desenvolvido no item 10.6, sendo  $\Omega^*$  o primeiro ângulo,  $X^*$  o segundo e  $\Phi^*$  o terceiro, I é o primeiro eixo de rotação e J é o segundo eixo. Essa matriz foi calculada e está expressa pela equação (13.36) ou pela equação (13.37).

Fazendo uma transformação dessa matriz M mediante a aplicação dos vetores cartesianos unitários  $e_1 = (1,0,0)$ ,  $e_2 = (0,1,0)$  e  $e_3 = (0,0,1)$ , as coordenadas de orientação  $\psi, \gamma$  são calculadas pelas equações (13.40) e (13.41), respectivamente.

## 15. RESULTADOS EXPERIMENTAIS

### 15.1. REFINAMENTO DA ESTRUTURA DE UMA CHAPA DA LIGA AL-6063.

O refinamento da estrutura de uma amostra com orientação preferencial foi realizado usando dados de difração de raios X de uma chapa de alumínio Al-6063 laminada. Esta liga comercial pertence à série 6XXX das ligas de alumínio– magnésio- silício, que são muito utilizadas em produtos extrudados. A liga Al-6063 é de grande interesse industrial devido a sua alta produtividade por ser altamente extrudável, além de possuir uma elevada resistência mecânica. Na composição típica desta liga, a quantidade em peso de Mg<sub>2</sub>Si pode variar aproximadamente de 0,65% até 1,85%. Os dados de difração foram coletados em um difratômetro Rigaku MultiFlex com um monocromador fixo.

As condições experimentais foram: 40kV, 20mA,  $20^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$ ,  $\Delta 2\theta = 0.02^\circ$ , radiação  $\lambda_{\text{CuK}\alpha}$ , fenda de divergência = 0,5°, fenda de recepção = 0,3 mm e tempo de contagem 8 s. Para o refinamento da estrutura foi utilizado o modelo estrutural do arquivo aluminium.cif da MAS (“American Mineralogical Society”), com estrutura cúbica de grupo espacial Fm-3m. O ajuste do difratograma é apresentado na Figura 26 e os detalhes do ajuste do perfil dos picos são apresentados nas Figuras 27 e 28. Os resultados do refinamento são apresentados nas Tabelas 4 e 5. No anexo 1 se encontra um fragmento do arquivo de saída do GSAS, onde aparecem as incertezas de todos os parâmetros da Tabela 5.

Tabela 4 - Parâmetro de rede a, volume da célula unitária V, fator de vibração térmica U e fatores de discordância R.

---

$a = 4,06253(3) \text{ \AA}$	$V = 67,048(1) \text{ \AA}^3$	$U = 0,02(16) \text{ \AA}^2$
$R_{\text{wp}} = 15,04\%$		
$R_p = 10,39\%$		
$R_{\text{Bragg}} = 1,88\%$		
$\chi^2 = 2.773$		

---

Tabela 5 - Coeficientes de perfil refinados da função 4 do GSAS.

$GU = 1,137 \times 10^2$	$GV = -5,296 \times 10^1$	$GW = 4,859 \times 10^1$	$GP = 0,000$	$LX = 7,953$
$Ptec = 2,241 \times 10^{-1}$	$trns = -3,272 \times 10^1$	$shft = 5,203 \times 10^1$	$sfec = 0,000$	$S/L = 4,427 \times 10^{-2}$
$H/L = 5,000 \times 10^{-4}$	$eta = 1,000$	$S400 = 0,000$	$S220 = 0,000$	

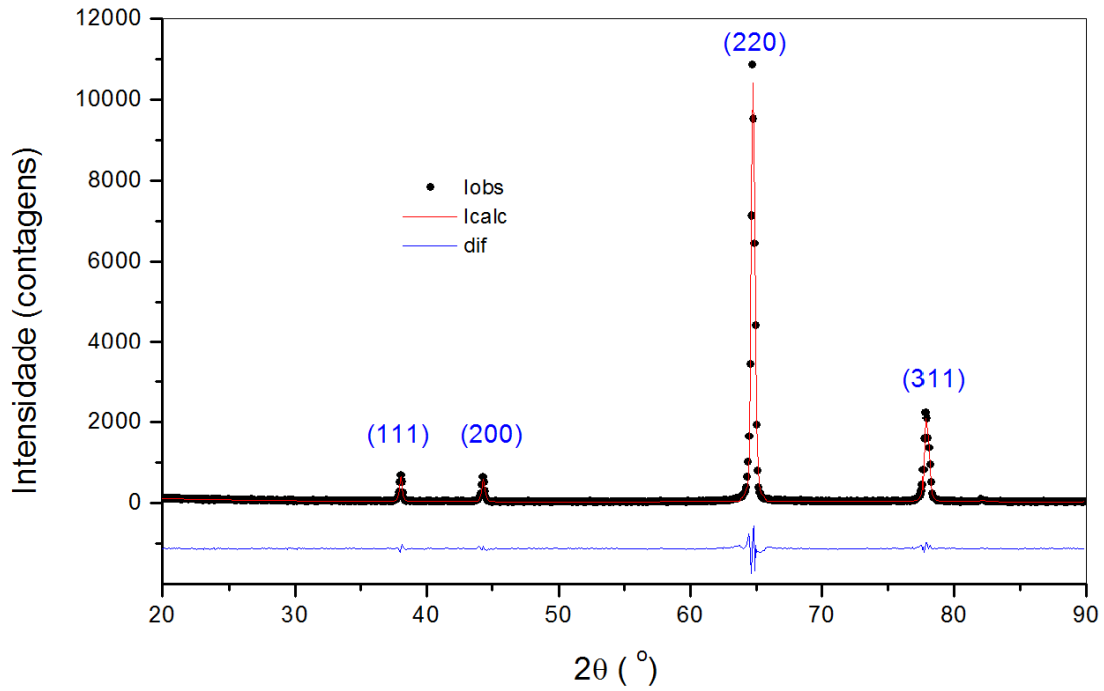


Figura 27 - Ajuste do difratograma da chapa usando o modelo estrutural do alumínio puro.

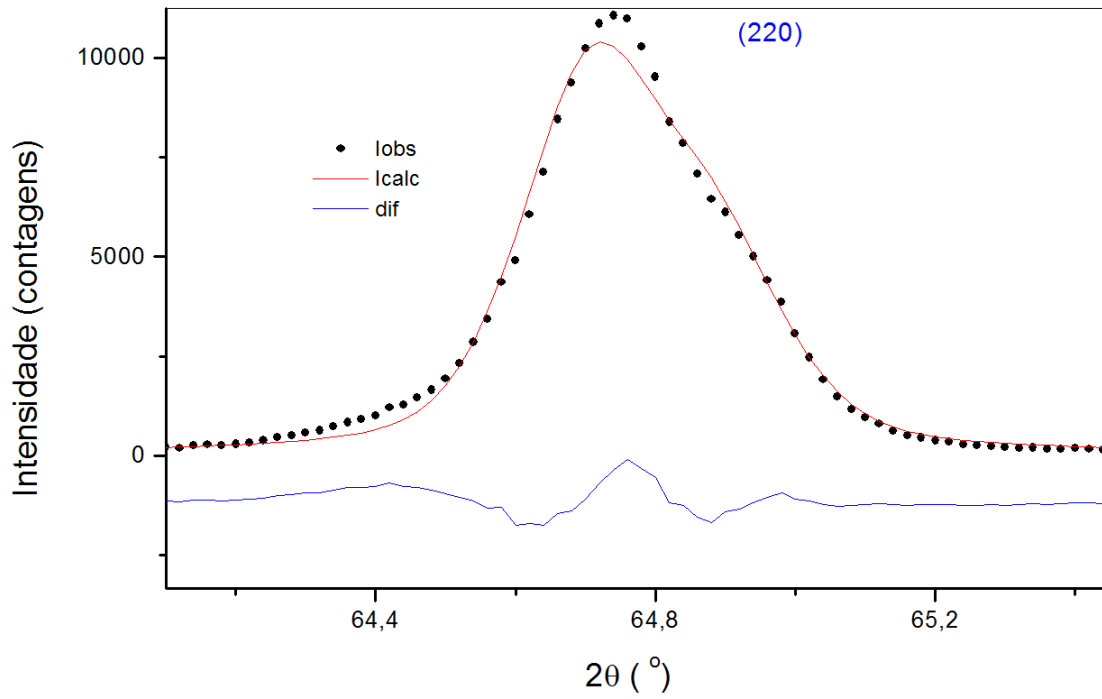


Figura 28 - Ajuste de perfil da reflexão (220).

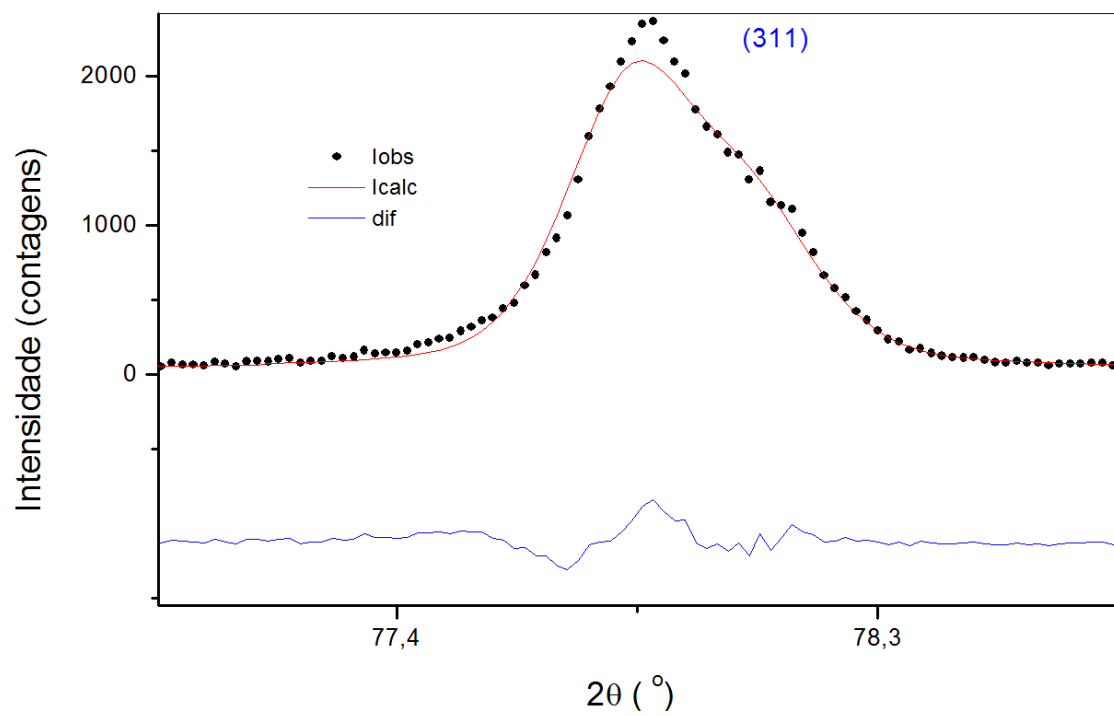


Figura 29 - Ajuste de perfil da reflexão (311).

O refinamento da orientação preferencial por harmônicos esféricos foi realizado usando uma simetria de amostra mmm (laminado) até a ordem de 10, embora os termos harmônicos sejam significativos só até a oitava ordem, como mostra a Tabela 6. O índice de textura, mostrado nessa tabela é calculado segundo a equação 15.1. No anexo 1 se encontra um fragmento do arquivo de saída do GSAS, onde aparecem as incertezas de todos os parâmetros da Tabela 6. Na Tabela 7 se mostra uma comparação das intensidades obtidas para chapa com as intensidades teóricas de uma amostra com cristalitos aleatoriamente orientados.

As figuras de pólo foram calculadas para os quatro planos cujas reflexões tiveram as maiores intensidades (Figuras 29 a 32). Em todas elas aparece uma legenda, gerada pelo programa, que indica a orientação da figura como segue: o eixo x da amostra está na direção horizontal e com sentido para a direita, o eixo y está na direção vertical, o ângulo  $\psi = 0^\circ$  no centro e  $90^\circ$  na borda e o ângulo  $\gamma = 0^\circ$  na direita e  $90^\circ$  no topo do gráfico. Além disso, a legenda também indica as densidades dos contornos representados com cores diferentes.

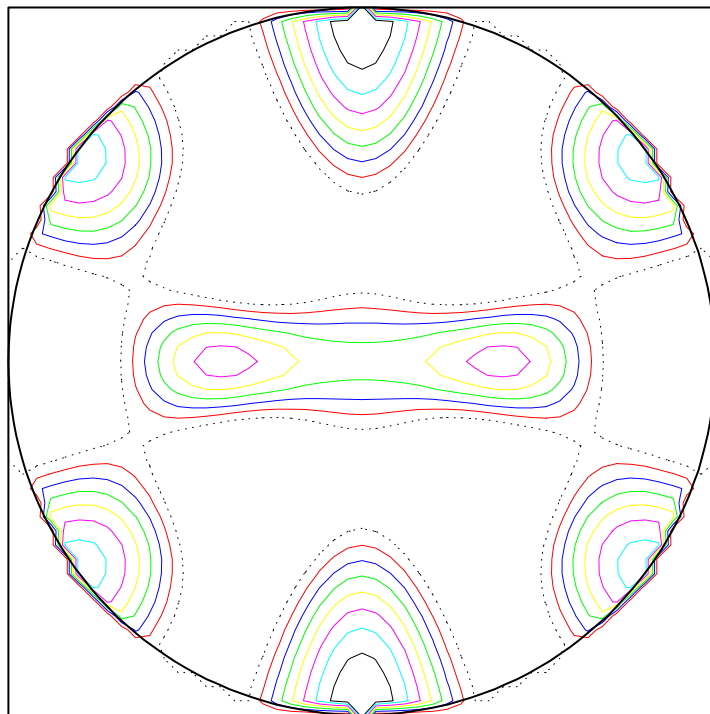
$$J = 1 + \sum_{l=2}^{N_l} \frac{1}{2l+1} \sum_{m=-l}^l \sum_{n=-l}^l |C_l^{mn}|^2 \quad (15.1)$$

Tabela 6 - Refinamento da orientação preferencial por harmônicos esféricos.

$\omega = -7,1141$		$\chi = -6,2835$		$\phi = 28,3157$	
Termos harmônicos esféricos (l,m,n) e coeficientes $Y_l^m(\vec{h})$ e $Y_l^n(\vec{y})$					
(4,0,1)	(4,2,1)	(4,4,1)	(6,0,1)	(6,2,1)	(6,4,1)
-81,3745	-90,1674	-35,2142	9,8103	-12,6073	-99,9612
(6,6,1)	(8,0,1)	(8,2,1)	(8,4,1)	(8,6,1)	(8,8,1)
100.0000	4.5015	-3.3848	0.2074	100.0000	100.0000
(10,0,1)	(10,2,1)	(10,4,1)	(10,6,1)	(10,8,1)	(10,10,1)
0	0	0	0	0	0
Índice de textura = 4513,7234					

Reflexão	Intensidade relativa (%)	
	Al puro sem textura	Chapa laminada de Al-6063
(111)	100	16
(200)	47	22
(220)	22	100
(311)	24	41
(222)	7	9

Tabela 7 - Comparação das intensidades das reflexões com e sem orientação referencial

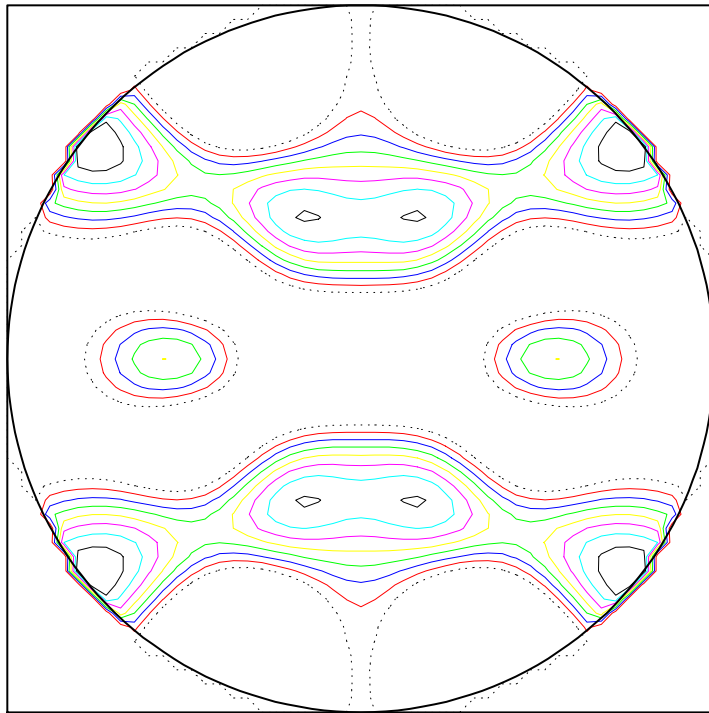


Sample X axis - horizontal to right  
Sample Y axis - vertical  
Pole figure psi 0 at center,  
90 at rim  
Pole figure gamma 0 at right,  
90 at top  
Contours are drawn at  
0.000 10.989 21.977  
32.966 43.954 54.943  
65.932 76.920 87.909

Al laminado 1  
1 1 1 Pole Figure - Stereographic Proj. from

Figura 30 - Figura de pólo do plano (111).

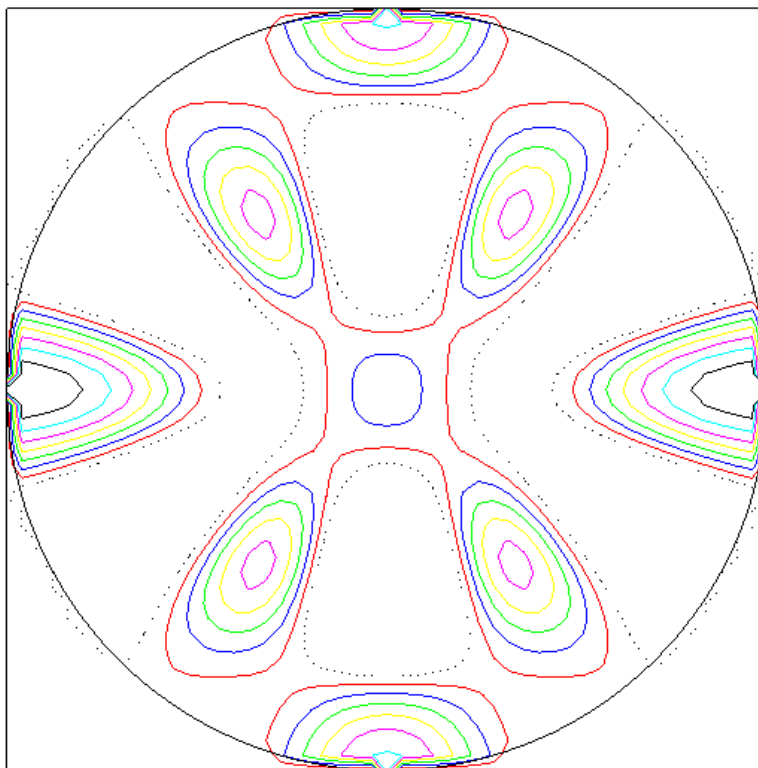




Sample X axis - horizontal to right  
 Sample Y axis - vertical  
 Pole figure psi 0 at center,  
 90 at rim  
 Pole figure gamma 0 at right,  
 90 at top  
 Contours are drawn at  
 0.000 10.645 21.291  
 31.936 42.582 53.227  
 63.873 74.518 85.164

Al laminado 1 from  
 2 0 0 Pole Figure - Stereographic Proj.

Figura 31 - Figura de pólo do plano (200).

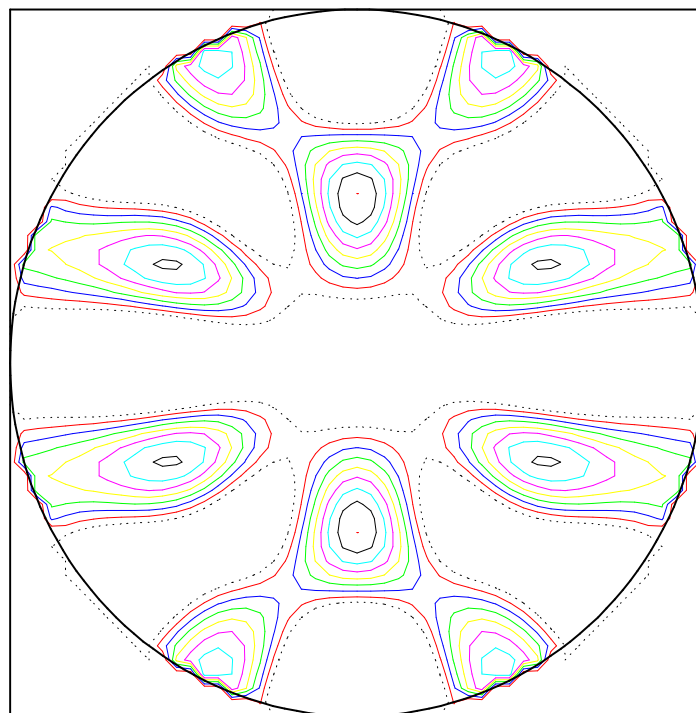


Sample X axis - horizontal to right  
 Sample Y axis - vertical  
 Pole figure psi 0 at center,  
 90 at rim  
 Pole figure gamma 0 at right,  
 90 at top  
 Contours are drawn at  
 0.000 9.015 18.030  
 27.045 36.060 45.075  
 54.090 63.105 72.120

Mouse (keyboard) commands  
 Left(H) - Give density  
 Right(W) - Give spherical coords.  
 Both(X) - Exit cursor mode

Al laminado 1 from  
 2 2 0 Pole Figure - Stereographic Proj.

Figura 32 - Figura de pólo do plano (220).



Sample X axis - horizontal to right  
 Sample Y axis - vertical  
 Pole figure psi 0 at center,  
 90 at rim  
 Pole figure gamma 0 at right,  
 90 at top  
 Contours are drawn at

0.000	4.331	8.663
12.994	17.326	21.657
25.989	30.320	34.652

Al laminado 1  
 3 1 1 Pole Figure - Stereographic Proj. from

Figura 33 - Figura de pólo do plano (311).

## 15.2. DISCUSSÃO DA PARTE EXPERIMENTAL

O refinamento da estrutura pode ser realizado até valores aceitáveis dos fatores de discordância, embora o perfil não conseguisse ser ajustado com a mesma alta precisão com que foram ajustadas as intensidades. Em tentativas posteriores de ajuste do perfil foram obtidos os valores de  $R_{wp} = 14,98\%$  e  $R_p = 10,55\%$ , junto com valores ainda menores de  $R_{Bragg} = 1,27\%$  e de  $\chi^2 = 2.710$ . Observa-se que apesar  $R_{wp}$  e  $\chi^2$  serem levemente melhores, não diferem muito dos valores que aparecem na Tabela 4, enquanto o  $R_{Bragg}$  melhorou significativamente. Isto indica a dificuldade que introduz a influência da assimetria experimental, característica do difratômetro na época em que foi realizada a coleta dos dados.

Essa assimetria é a que se pode observar nos dois picos mais intensos (220) e (311), aumentados nas Figuras 27 e 28, respectivamente. O refinamento pode ser realizado com o modelo do alumínio puro sem considerar  $Mg_2Si$  devido a que este seria quase impossível de detectar por sua quantidade em peso em torno de 1 %.

As quatro figuras de pólo apresentadas indicam uma distribuição não homogênea dos planos (111), (200), (220) e (311), sendo os três primeiros os que apresentam maiores densidades na distribuição. A maior densidade, de 87,909, aparece na figura de pólo do plano (111), seguida de 85,164 para o plano (200). Isto concorda com às intensidades relativas teoricamente aleatórias mostradas na Tabela 7. Como foi mencionado no caso de uma placa laminada, que tem simetria mmm, o ângulo polar  $\psi$  é medido a partir da direção normal ao laminado (ND) e o ângulo  $\gamma$  é medido a partir da direção do laminado (RD) na direção transversal (TD) no plano do laminado.

Na figura de polo do plano (220) (Figura 31), a maior densidade se encontra em torno do extremo direito, que corresponde a  $\gamma = 0^\circ$  e  $\psi = 90^\circ$ , ou seja, este plano aparece como mais favorecido na direção do laminado e, conseqüentemente por simetria, também na direção transversal. Pode-se concluir que os planos da família <220> estão orientados muito próximos à direção do laminado e, por simetria, muito próximos às direções perpendiculares ao laminado. Isto faz com que sua reflexão de Bragg seja a de maior intensidade no difratograma.

O caso oposto é o do plano (111), que aparece com densidade zero nessa direção (Figura 29), que significa que foi altamente “desfavorecido” como consequência do processo de laminação. A maior densidade dele aparece muito próxima à direção transversal ( $\gamma = 90^\circ$  e  $\psi = 90^\circ$ ) e, por simetria, em direções próximas de  $\gamma = 30^\circ$ , pois os planos da família <111> formam ângulos de  $60^\circ$  entre si. Os planos (200) e (311) aparecem com densidades altas em direções próximas, mas não coincidentes com a direção  $\gamma = 0^\circ$  e  $\psi = 90^\circ$ , em ângulos  $\gamma$  aparentemente menores que  $45^\circ$ , como se pode observar nas Figuras 30 e 32.

O programa GSAS também permite obter gráficos de distribuição axial de densidades para um ângulo  $\gamma$  fixo, nos quais, contrariamente às figuras de pólo, inclui densidades negativas. Todavia, esses gráficos ilustram com mais clareza algumas das observações anteriores, como por exemplo, a distribuição axial do plano (220) está representada na Figura 33 para  $\gamma = 0^\circ$ ,  $45^\circ$  e  $90^\circ$ , onde se pode notar que a maior densidade da distribuição está em  $0^\circ$  e em  $90^\circ$ .

Na Figura 34 tem-se distribuição axial do plano (111) com  $\gamma = 90^\circ$ ,  $30^\circ$ , mostrando as maiores densidades como foi discutido anteriormente. Para o plano (311) foram tomados juntos os gráficos da distribuição axial para  $\gamma = 0^\circ$ ,  $20^\circ$  e  $45^\circ$  e representados na

Figura 35, com o objetivo de ilustrar melhor a distribuição de densidades descrita anteriormente. Uma análise semelhante pode ser realizada com relação ao plano (200), cujos mínimos de densidade se encontram justamente na direção do laminado e na direção transversal.

Além das análises anteriores, o programa permite traçar gráficos de distribuição de erros para cada um dos gráficos de distribuição axial, assim como gerar um arquivo que permitiria desenhar uma figura de polo em três dimensões. Esses gráficos iriam aumentar o volume deste trabalho além dos objetivos propostos, porém, para um estudo detalhado de amostras, objeto de pesquisa pode ser de grande utilidade.

Levando em consideração o fato da dependência das propriedades físicas com a orientação preferencial, durante a realização deste trabalho foram realizadas medidas de condutividade elétrica na chapa de alumínio. As medidas foram tomadas com o sentido da corrente na direção do laminado e na direção transversal. Como resultado não se observou diferenças significativas entre ambas as medidas.

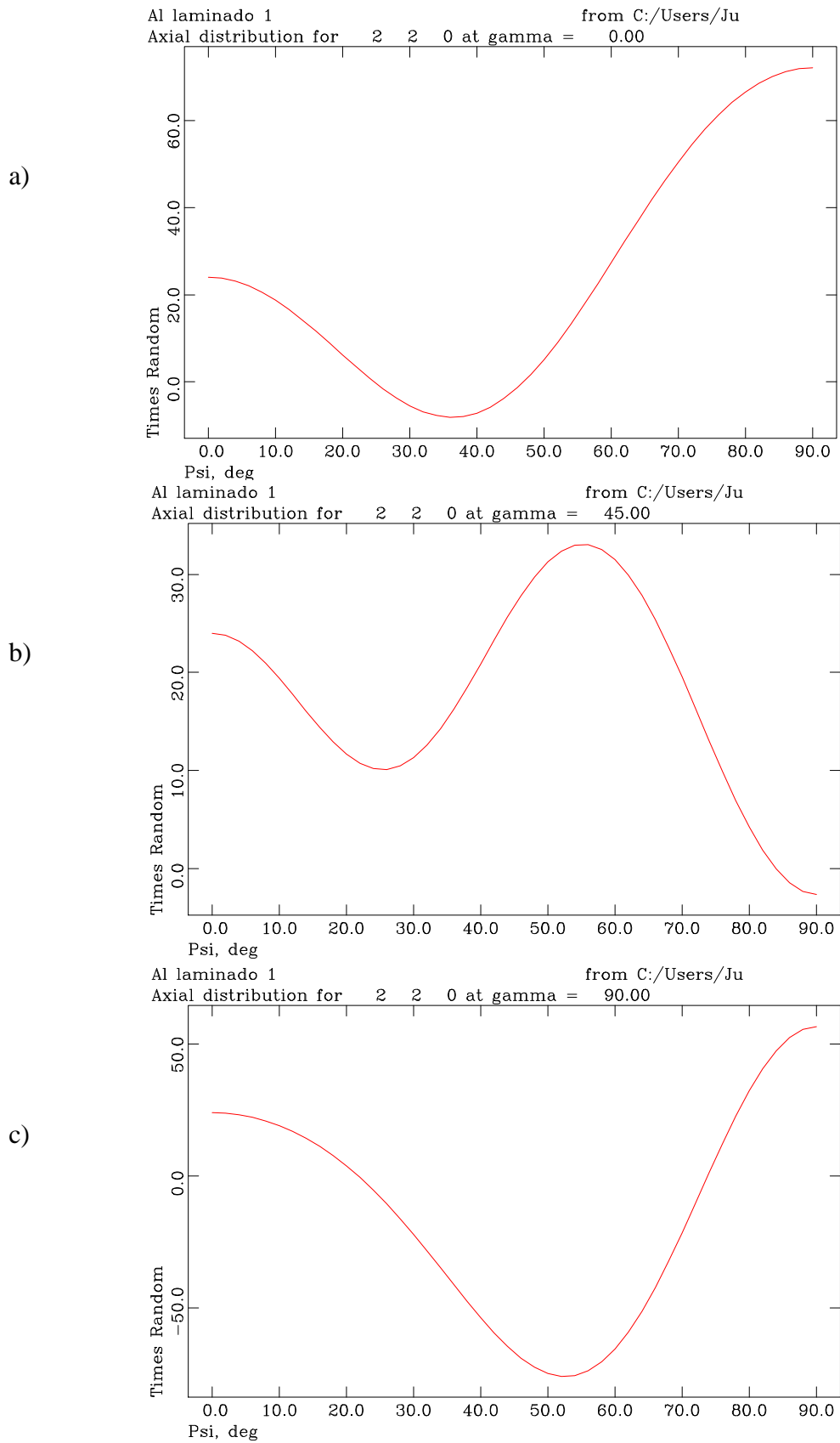


Figura 34 - Distribuição axial do plano (220) para a)  $\gamma = 0^\circ$ , b)  $45^\circ$  e c)  $90^\circ$ . A maior densidade da distribuição está em  $0^\circ$  e em  $90^\circ$ , com mais de 60 contagens.

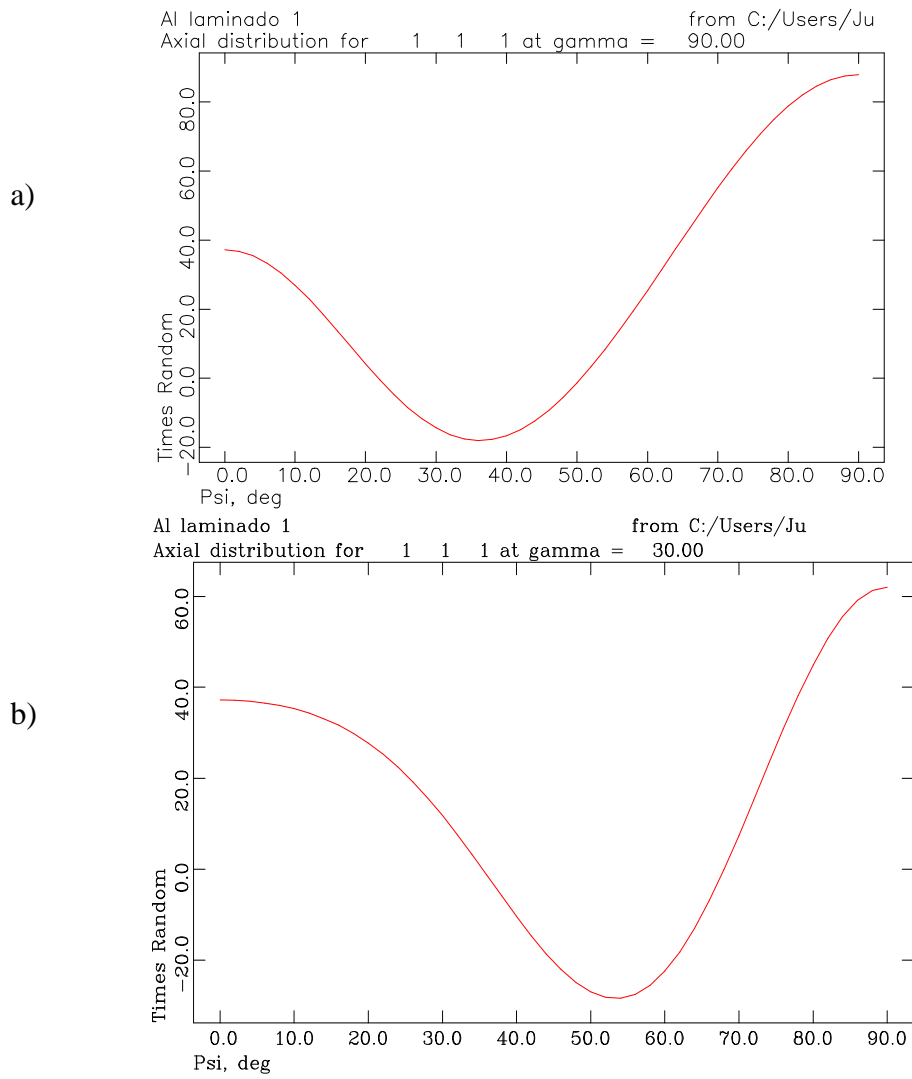


Figura 35 - Distribuição axial do plano (111) para a)  $\gamma = 90^\circ$ , b)  $30^\circ$ .

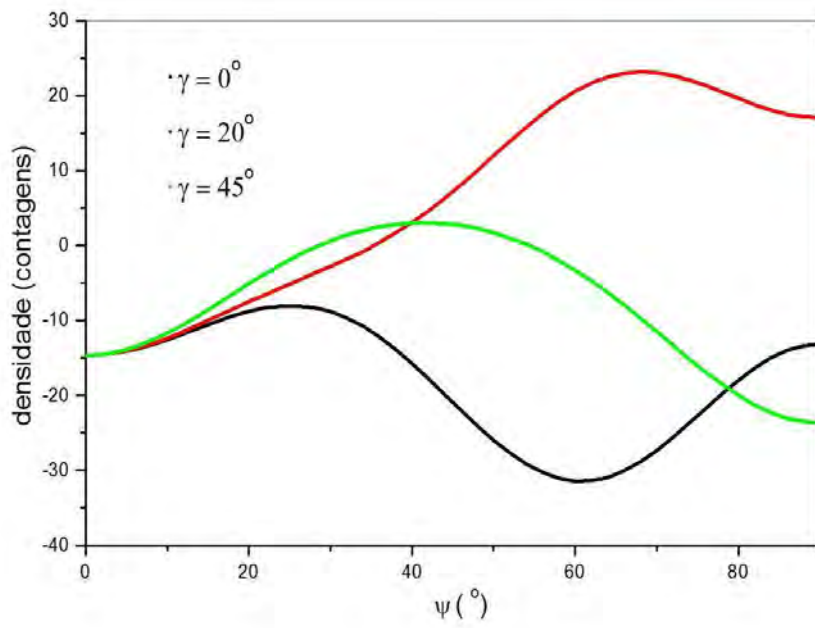


Figura 36 - Distribuição axial do plano (311) para  $\gamma = 0^\circ$ ,  $20^\circ$  e  $45^\circ$

## 16. CONCLUSÕES

Neste trabalho foi realizada uma descrição detalhada da aplicação dos harmônicos esféricos generalizados à correção da orientação preferencial em amostras policristalinas. Para isto foram desenvolvidas, passo a passo, algumas das deduções matemáticas indicadas por Bunge (*Texture Analysis in Materials Science*, 1982) e combinadas com as definições usadas por R. B. Von Dreele, no artigo que deu início a esta aplicação no GSAS (*Quantitative texture analysis by Rietveld refinement*, 1997; *Journal of Applied Crystallography*, 30, 517 – 525, 1997). Foi descrita em detalhe a origem dos parâmetros e variáveis utilizadas na base matemática do GSAS para implementar a equação axial geral, como parte do refinamento pelo Método de Rietveld.

O refinamento da estrutura de uma chapa de alumínio Al-6063 laminada foi realizado, a partir de dados de difração de raios X, usando a correção da orientação preferencial por harmônicos esféricos generalizados. Mostrou-se que a escolha da simetria do laminado mmm é a correta e única possível para estes casos. Foi obtido um fator de discordância  $R_{\text{Bragg}} = 1,88\%$ , o qual, por ser aquele relacionado especialmente com o ajuste das intensidades das reflexões, indica que a orientação preferencial foi corrigida com uma precisão publicável. Foram determinados os termos harmônicos até a 8a. ordem, que resultou ser a maior ordem com termos significativos. Várias figuras de polo da amostra foram calculadas para os quatro planos, cujas reflexões tiveram as intensidades mais afetadas pela orientação preferencial.

Uma análise dos resultados foi realizada em detalhe para várias famílias de planos cristalográficos, incluindo gráficos de distribuição axial de densidades, os quais permitem uma visão mais quantitativa da distribuição da textura. Especialmente, mostrou-se que os planos da família  $\langle 220 \rangle$  estão orientados muito próximos à direção do laminado. Uma informação deste tipo é de extrema importância para o estudo da relação entre a estrutura cristalina e as propriedades físicas e químicas dos materiais.



## 17. ANEXO 1

1Al laminado 1

GENLES Version Win32 Dec 07 15:16:17

2009 Page 11

Restraint data statistics:

No restraints used

Powder data statistics	Fitted	-Bknd	Free	Average					
Bank Ndata	Sum(w*d**2)	wRp	Rp	wRp	Rp	wRp	Rp	Nfree	DWd

Integral

Hstgm	1	PXC	1	3499	9342.3	0.1487	0.1025	0.1189	0.0886	0.0000	0.0000	0	0.809
-------	---	-----	---	------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	---	-------

0.962

Powder totals	3499	9342.3	0.1487	0.1025	0.1189	0.0886	0.0000	0.0000	0	0.809
---------------	------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	---	-------

No serial correlation in fit at 90% confidence for  $1.898 < DWd < 2.102$

Cycle4736 There were 3499 observations.

Total before-cycle  $CHI^{**2}$  (offset/sig) =  $9.3423E+03$  (  $6.9982E+01$ )

Reduced  $CHI^{**2}$  = 2.675 for 6 variables

Reflection data statistics

Histogram 1 Type PXC Nobs= 10  $R(F^{**2})$  = 0.0171

The value of the determinant is  $0.3626*10.0^{**}(-6)$

Atom parameters for phase no. 1

frac	x	y	z	100*Uiso	100*U11	100*U22	100*U33	100*U12	100*U13	100*U23
------	---	---	---	----------	---------	---------	---------	---------	---------	---------

Calculated unit cell formula weight: 107.928, density:  $2.673\text{gm/cm}^{**3}$

Profile coefficients for histogram no. 1 and for phase no. 1:

Coeff. :	GU	GV	GW	GP	LX	ptec	trns	shft	sfec
----------	----	----	----	----	----	------	------	------	------

S/L

Value :	1.137E+02	-5.296E+01	4.859E+01	0.000E+00	7.953E+00	2.241E+00	-	3.270E+01	5.230E+01	0.000E+00	4.427E-02
---------	-----------	------------	-----------	-----------	-----------	-----------	---	-----------	-----------	-----------	-----------

Sigmas :	5.948E+01	6.883E+01	1.984E+01		1.236E-01		4.612E-01	4.894E-			
----------	-----------	-----------	-----------	--	-----------	--	-----------	---------	--	--	--

01

Shift/esd:	0.04	-0.03	0.01		0.00		0.04	-0.04			
------------	------	-------	------	--	------	--	------	-------	--	--	--

Coeff. :	H/L	eta	S1	S2							
----------	-----	-----	----	----	--	--	--	--	--	--	--

Value : 5.000E-04 1.000E+00 0.000E+00 0.000E+00

Sigmas :

Shift/esd:

Profile coef. sum(shift/error)\*\*2 : 0.01

CPU times for matrix build 0.05 sec; matrix inversion 0.00 sec

Final variable sum((shift/esd)\*\*2) for cycle4736: 0.01 Time: 0.05 sec

Convergence was achieved

-----  
Archiving TEX4.EXP as TEX4.O41  
-----

1Al laminado 1

GENLES Version Win32 Dec 15 15:40:33

2009 Page 6

Restraint data statistics:

No restraints used

Powder data statistics	Fitted	-Bknd	Free	Average
Bank Ndata Sum(w*d**2) wRp Rp wRp Rp wRp Rp Nfree DWd				

Integral

Hstgm 1 PXC 1	3499	9469.9	0.1497	0.1031	0.1192	0.0888	0.0000	0.0000	0	0.795
---------------	------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	---	-------

Powder totals	3499	9469.9	0.1497	0.1031	0.1192	0.0888	0.0000	0.0000	0	0.795
---------------	------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	---	-------

No serial correlation in fit at 90% confidence for  $1.906 < DWd < 2.094$

Cycle4740 There were 3499 observations.

Total before-cycle  $CHI^{**2}$  (offset/sig) =  $9.4699E+03$  ( $7.1843E+01$ )

Reduced  $CHI^{**2}$  = 2.723 for 21 variables

Reflection data statistics

Histogram 1 Type PXC Nobs= 10  $R(F^{**2})$  = 0.0173

13 Columns of the 21 Column matrix are 0.0

Variable 1 OD 6 was not refined

Variable 1 OD 7 was not refined

Variable 1 SA 2 was not refined

Variable 1 OD 3 was not refined  
 Variable 1 OD 4 was not refined  
 Variable 1 OD 11 was not refined  
 Variable 1 OD 12 was not refined  
 Variable 1 OD 13 was not refined  
 Variable 1 OD 14 was not refined  
 Variable 1 OD 15 was not refined  
 Variable 1 OD 1 was not refined  
 Variable 1 OD 17 was not refined  
 Variable 1 SA 1 was not refined

The value of the determinant is 0.1147\*10.0\*\*(-31)

Atom parameters for phase no. 1

frac	x	y	z	100*Uiso	100*U11	100*U22	100*U33	100*U12	100*U13	100*U23

Calculated unit cell formula weight: 107.928, density: 2.673gm/cm\*\*3

ODF angle coefficients for phase no. 1:

Param. :	om-0	chi-0	phi-0
Coeff. :	-7.1141	-6.2816	28.3161
Sigmas :	0.0000	0.0000	0.1931
Shift/esd:	0.00	0.00	-0.02

ODF sph. harm. coefficients for phase no. 1:

Param. :	4 0 1	4 2 1	4 4 1	6 0 1	6 2 1	6 4 1	6 6 1	8 0 1	8 2 1	8 4 1
Coeff. :	-81.3740	-90.1581	-35.2140	9.8271	-12.5991	-100.0000	49.8162			
	4.5074	-3.3866	0.1631							
Sigmas :	0.0000	2.8150	0.0000	0.0000	1.4829	0.0000	0.0000	7.9195		
	3.5598	22.9881								
Shift/esd:	0.00	0.02	0.00	0.00	0.05	0.00	0.00	0.00	-0.02	-0.02
Param. :	8 6 1	8 8 1	10 0 1	10 2 1	10 4 1	10 6 1	10 8 1	10 10 1		
Coeff. :	100.0000	100.0000	0.0000	0.0000	-0.0070	-7.1087	0.0000	-100.0000		

Sigmas : 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 1475.2634

0.0000\*\*\*\*\*

Shift/esd: 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 -0.02 0.00 -0.04

ODF coeff. sum(shift/error)\*\*2 : 0.01

CPU times for matrix build 0.06 sec; matrix inversion 0.00 sec

Final variable sum((shift/esd)\*\*2) for cycle4740: 0.01 Time: 0.06 sec

1Al laminado 1

GENLES Version Win32 Dec 15 15:40:33

2009 Page 7

Convergence was achieved

ODF angle coefficients for phase no. 1:

Param. : om-0 chi-0 phi-0  
Coeff. : -7.1139 -6.2834 28.3172  
Sigmas : 0.0002 0.0000 0.0000  
Shift/esd: 0.12 0.00 0.00  
ODF coeff. sum(shift/error)\*\*2 : 0.01

ODF angle coefficients for phase no. 1:

Param. : om-0 chi-0 phi-0  
Coeff. : -7.1140 -6.2846 28.3172  
Sigmas : 0.0000 0.0019 0.0000  
Shift/esd: 0.00 -1.24 0.00  
ODF coeff. sum(shift/error)\*\*2 : 1.55

ODF angle coefficients for phase no. 1:

Param. : om-0 chi-0 phi-0  
Coeff. : -7.1140 -6.2834 28.3173  
Sigmas : 0.0000 0.0000 0.0002  
Shift/esd: 0.00 0.00 0.47  
ODF coeff. sum(shift/error)\*\*2 : 0.22

## 18. REFERÊNCIAS

BUNGE, H. J. *Texture Analysis in Materials Science*, London: Butterworth. 1982.

BUNGE, H. J. *Texture Analysis by orientation distribution functions*. Z. Metallkunde. 68, 571-581. 1977.

CALLISTER, William D. Jr. – *Fundamentos da Ciência e Engenharia de Materiais*. 2006, 2ª edição.

CARRIÓ, J. A. G. ; MIRANDA, L. F. ; KIYOHARA, P. K. ; SILVA, L. G. A. ; MUNHOZ Jr, A. H. ; MARANHÃO, D. S. A., *Study of the microstructure of aluminas obtained from irradiated pseudoboehmite, Size-Strain V, Diffraction Analysis of the Microstructure of Materials*, Garmisch-Partenkirchen, Germany, 2007 (figura 5).

DOLLASE, W. A. *Journal Applied Crystallography*. 19, 267-272. 1986

HALLIDAY, D., Resnick, R. *Fundamentos de Física*, vol. 4, Ótica e Física Moderna, Rio de Janeiro, LTC, 1991

HATTORI, Carolina, Sayuri , *Efeito da soldagem pelo processo TIG da liga Al-Mg-Si 6063 na microestrutura e no comportamento mecânico*, Trabalho de Conclusão de Curso, Universidade Presbiteriana Mackenzie, 2009.

KALN, Henrique - *Difração de raio X* - [www.angelfire.com/crazi3/qfl2308/1multipartxF8FF2.Difração.pdf](http://www.angelfire.com/crazi3/qfl2308/1multipartxF8FF2.Difração.pdf) acessado em 05.02.2010

LARSON, A.C. & VON DREELE, R.B. GSAS General Structure Analysis System.1986. Report. Laur 86-748. Los Alamos National Laboratory, NM, USA. 2004.

MACHADO, Kleber Daum, *Teoria do Eletromagnetismo*. Universidade Estadual de Ponta Grossa. Volume 2. 2ª. Edição.São Paulo. 2005

MARCH, A. Z. *Kristallogr.* 81, 285 – 297. 1932

MARTINS, Nelson. *Introdução à Teoria da Eletricidade e do Magnetismo*. Edgard Blucher Ltda. São Paulo, 1973.

MATHIES, S. , WENK, H – R & Lutterotti. L.. *J. Applied Crystallography*. 30, 31-42. 1997

MATHIES, S. WENK, H - R & VINEL, G. W. *Applied Crystallography*. 21, 285-304. 1988

POPA, N. C. *Journal of Applied Crystallography*. 33, 103-107. 2000..

POPA, N. C. *Journal of Applied Crystallography*. 32, 281-289. 1999.

POPA, N. C. *Journal of Applied Crystallography*. 2. 65, 71. 1992.

RIETVELD, H. M. *Acta Crystallografica*. 2, 65-71. 1969

RIETVELD, H. M . *Acta Crystallografica*. 22, 151-& . 1967

RIETVELD, H. M . *Acta Crystallografica*. S21, a228-& 151-& . 1966

SANTOS, Carlos de Oliveira Paiva. Aplicações do Método de Rietveld e Potencialidades do Método de Scarlett-Madsen - Instituto de Química. UNESP Maio 2009. acessado em 27 de julho de 2009, às 22 h. [http://labcacc.iq.unesp.br/publicacoes/aplic/Aplicacoes\\_do\\_Metodo\\_de\\_Rietveld.pdf](http://labcacc.iq.unesp.br/publicacoes/aplic/Aplicacoes_do_Metodo_de_Rietveld.pdf)

YOUNG, R. A. WILES, D. B. *Journal of Applied Crystallography* 15, 430 -438. 2000.