

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE FÍSICA**

**REFINAMENTO ESTRUTURAL COM O
MÉTODO RIETVELD:
IMPLEMENTAÇÃO E ENSAIOS COM O
PROGRAMA FULLPROF**

ÉDER JULIO KINAST

Porto Alegre, Abril de 2000

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE FÍSICA**

**REFINAMENTO ESTRUTURAL COM O
MÉTODO RIETVELD:
IMPLEMENTAÇÃO E ENSAIOS COM O
PROGRAMA FULLPROF***

ÉDER JULIO KINAST

Dissertação realizada sob a orientação do Dr. Carlos Alberto dos Santos, apresentada ao Instituto de Física da UFRGS em preenchimento parcial dos requisitos para a obtenção do grau de Mestre em Física.

Porto Alegre, Abril de 2000

* Trabalho parcialmente financiado pela Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), Fundação de Apoio à Pesquisa do Rio Grande do Sul (FAPERGS) e Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP).

para Leo Kinast

Agradecimentos

AO MEU ORIENTADOR CARLOS ALBERTO DOS SANTOS POR TODA AJUDA, NÃO SÓ NESTE TRABALHO, MAS TAMBÉM AO LONGO DE MINHA INICIAÇÃO CIENTÍFICA;

Aos professores Luci Irene Zawislak, João Batista Marimon da Cunha e Lívio Amaral pelo apoio e ajuda;

À “Família Mössbauer”, meus amigos, Jules Batista, Leandro Kerber e Sílvio Rutz;

À mais nova integrante da Família Mössbauer, Myriam Pereira Kapczinski;

A um outro grande amigo *mössbauriano*, que dedico também parte deste trabalho, Volmir Antonietti;

Ao amigo, *sempre de fé*, Martin Zimmer;

Aos trabalhos experimentais de Otelo José Machado e Maria Geci Wieliczko;

A todo pessoal da Biblioteca da Física pelos livros, referências, tabelas, artigos e paciência;

À Giovanna Machado e Dimitrius Samios, do Instituto de Química, que em conjunto realizamos os estudos sobre a quantificação relativa de fases em polímeros. Também ao professor Sérgio Ribeiro Teixeira pela ajuda experimental e teórica;

À Universidade Federal do Rio Grande do Sul, em especial ao Instituto de Física por seus serviços em minha formação;

À minha família (novos e nem tanto!) pelo apoio e preciosa ajuda;

À minha mãe, Maria Edel Schneider Kinast, certamente a principal responsável por estar concluindo esse trabalho;

À outra Maria de minha vida, Maria Elisa Kinast, minha irmã;

A Deus.

Sumário

Lista de Tabelas

Lista de Figuras

Lista de Abreviaturas e Siglas

Lista de Símbolos

Resumo

Abstract

1 Introdução	1
2 Fundamentos de Difração de Raios-X	5
2.1 Lei de Bragg	5
2.2 Forma e Intensidade da Linha	8
2.3 Fator de Polarização	9
2.4 Fator de Lorentz	10
2.5 Fator de Temperatura	11
2.6 Fator de Espalhamento Atômico	12
2.7 Fator de Estrutura	12
2.8 Fator de Multiplicidade	14
2.9 Outros Fatores	14
2.10 Difrátômetros Usados	15

3 Método Rietveld	17
3.1 Apresentação	17
3.2 Descrição	17
3.3 Requerimentos Experimentais	18
3.4 Forma e Intensidade da Linha	19
3.5 Largura de Linha	20
3.6 Fator de Estrutura	21
3.7 Parâmetros de Mínimos Quadrados	22
3.8 Método dos Mínimos Quadrados	22
3.9 Fatores de Qualidade de Ajuste	23
4 O Programa FullProf	25
4.1 Informações Gerais	25
4.2 Vantagens do Programa FullProf	25
4.3 Rodando o Programa FullProf,	26
4.4 Fator de Espalhamento Atômico	28
4.5 Linha de Base	29
4.6 Função de Forma da Linha	30
4.7 Fatores de Polarização, Lorentz e Monocromador	33
4.8 Fatores de Assimetria	34
4.9 Orientação Preferencial	34
4.10 Absorção (e Microabsorção)	35
4.11 Método de Refinamento Numérico	36
4.12 Análise Quantitativa de Fases	36
5 Ensaio e Aplicações com o Programa FullProf	38
5.1 Sensibilidade ao Parâmetro Zero 2θ	38
5.2 Uso dos Parâmetros de Assimetria	39
5.3 Sensibilidade ao Grupo Espacial	40
5.4 Erros Admitidos nos Parâmetros Iniciais	43
5.5 Estratégia de Refinamento	45
5.6 Confiabilidade dos Fatores de Qualidade de Ajuste	46
5.7 Estudos Sistemáticos com Amostras do tipo $Fe_xCo_{1-x}Ta_2O_6$	47
5.8 Determinação da Cristalinidade de Polímeros via Difração de Raios-X	50
5.9 Indexação de Fases em Ligas de Ti-6Al-4V Submetidas a Tratamentos de Superfície	52
5.10 Indexação de Fases em Ligas de Ti Submetidas a Tratamentos de Superfície	56
6 Conclusões	58

Referências Bibliográficas 60

Apêndice Guia Rápido FullProf 64

Lista de Tabelas

Capítulo 2

Tabela 2.1 – Especificações experimentais do difratômetro Siemens do IF-UFRGS.	15
Tabela 2.2 – Especificações experimentais do difratômetro Philips do IF-UFRGS.	16

Capítulo 4

Tabela 4.1 – Alguns dos valores dos coeficientes de espalhamento atômico para alguns átomos.	28
--	----

Capítulo 5

Tabela 5.1 – Parâmetros de qualidade de ajuste dos refinamentos do $\text{Fe}(\text{Nb}_{0.6}\text{Ta}_{0.4})_2\text{O}_6$ com e sem uso dos parâmetros de assimetria.	40
Tabela 5.2 – Parâmetros reportados por Wenger et al. (1991) e Heid et al. (1986) para o grupo espacial Pbcn, respectivamente um sobre o outro.	41
Tabela 5.3 – Parâmetros resultantes dos REs para o $\text{Fe}(\text{Nb}_{0.6}\text{Ta}_{0.4})_2\text{O}_6$, com valores iniciais de Wenger et al. (1991) e Heid et al. (1986) respectivamente um sobre o outro.	42
Tabela 5.4 – Valores típicos tomados como iniciais nos refinamentos.	45
Tabela 5.5 – Ensaio sobre os dados experimentais do difratograma de $\text{Fe}(\text{Nb}_{0.6}\text{Ta}_{0.4})_2\text{O}_6$, para observação da variação dos fatores de qualidade de ajuste.	46
Tabela 5.6 – Parâmetros resultantes do RE para o FeTa_2O_6 . Embaixo estão os valores reportados por Eicher et al. (1986).	48
Tabela 5.7 – Parâmetros operacionais dos difratogramas das amostras do sistema $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{Ta}_2\text{O}_6$	49
Tabela 5.8 – Parâmetros de rede resultantes dos REs do sistema $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{Ta}_2\text{O}_6$	49
Tabela 5.9 – Parâmetros de rede resultantes da IRB na amostra GV181102.	52
Tabela 5.10 – Condições de preparação das amostras de Ti-6Al-4V.	53
Tabela 5.11 – Parâmetros de rede das fases indexadas na amostra C1.	53
Tabela 5.12 – Parâmetros de rede das fases indexadas na amostra C2.	54
Tabela 5.13 – Parâmetros de rede das fases indexadas da amostra C3.	55
Tabela 5.14 – Condições de preparação das amostras de Ti.	56
Tabela 5.15 – Fases indexadas e parâmetros de rede nas amostras nitretadas em 600 °C.	57

Lista de Figuras

Capítulo 2

Figura 2.1 – Representação esquemática da DRX.	6
Figura 2.2 – Parâmetros de rede numa célula unitária.	7
Figura 2.3 – Pico difratado de raios-x.	8
Figura 2.4 – Polarização de um feixe de raios-x difratado pela amostra.	9
Figura 2.5 – Representação esquemática do efeito do fator de temperatura.	12
Figura 2.6 – (a) Estrutura bidimensional de dois tipos de átomos distintos; (b) Planos de reflexão para ambos os tipos de átomos.	13

Capítulo 3

Figura 3.1 – Ajuste de três funções a um pico do difratograma experimental (Exp) de FeTa_2O_6 . As funções são Gaussiana (Ω_G), Lorentziana (Ω_L) e pseudo-Voigt (Ω_{pV}).	19
---	----

Capítulo 4

Figura 4.1 – Janela principal do Programa FullProf durante o processo de refinamento.	27
Figura 4.2 – Janela para definição do arquivo de entrada de informações .PCR.	27
Figura 4.3 – Janela para definição do arquivo contendo os dados experimentais .DAT.	27

Capítulo 5

Figura 5.1 – Refinamento dos pontos experimentais ajustados por duas funções, com (linha cheia) e sem (linha ponto-tracejada) refinamento dos parâmetros de assimetria. Abaixo as respectivas funções de erro.	39
Figura 5.2 – Refinamento do $\text{Fe}(\text{Nb}_{0,6}\text{Ta}_{0,4})_2\text{O}_6$ com grupo espacial Pbam.	40
Figura 5.3 – Refinamento do $\text{Fe}(\text{Nb}_{0,6}\text{Ta}_{0,4})_2\text{O}_6$ usando valores iniciais de Wenger et al. (1991). Tomando os valores iniciais conforme Heid et al. (1986) não observamos modificações visuais nestas escalas.	42

Figura 5.4 – Representações atômicas do $\text{Fe}(\text{Nb}_{0,6}\text{Ta}_{0,4})_2\text{O}_6$ geradas com o RE a partir dos parâmetros iniciais conforme Wenger et al. (1991): (a) átomos; (b) octaédros tradicionais; (c) octaédros 3D com átomos.	43
Figura 5.5 – Representações atômicas do $\text{Fe}(\text{Nb}_{0,6}\text{Ta}_{0,4})_2\text{O}_6$ geradas com o RE a partir dos parâmetros iniciais conforme Heid et al. (1986): (a) átomos; (b) octaédros tradicionais; (c) octaédros 3D com átomos.	43
Figura 5.6 – Ensaio do número de ciclos usados pelo PF para convergência em função do erro no parâmetro inicial informado z_{Ta}	44
Figura 5.7 – Difratoograma experimental do composto FeTa_2O_6 ; os pontos experimentais foram ligados para melhor visualização.	47
Figura 5.8 – Gráfico de refinamento do FeTa_2O_6	48
Figura 5.9 – Representações atômicas do FeTa_2O_6 geradas com o RE: (a) Átomos e ligações de um octaédro; (b) Octaédros 3D com átomos.	49
Figura 5.10 – Gráficos dos parâmetros de rede em função da fração molar em %: (a) Parâmetro a; (b) Parâmetro c.	50
Figura 5.11 – Difratoograma experimental de uma amostra de polipropileno isotático.	51
Figura 5.12 – Refinamento da amostra GV181102.	52
Figura 5.13 – Refinamento da amostra C1.	53
Figura 5.14 – Refinamento da amostra C2.	54
Figura 5.15 – Refinamento da amostra C3.	55
Figura 5.16 – Detalhe do refinamento da amostra C3.	56
Figura 5.17 – Refinamento das amostras D60028, D60064 e D60082 de cima para baixo respectivamente. São mostradas com diferentes triângulos as posições dos picos das fases α com diferentes parâmetros de rede.	57

Lista de Abreviaturas e Siglas

u. a. – unidades arbitrárias

CTMH – *Monochromator Polarization Correction*

DRX – Difração de Raios-X

FWHM – *Full Width Half Maximum*

GRF – Guia Rápido FullProf

ICDD – *International Centre for Diffraction Data*

IRB – Indexação das Reflexões de Bragg

JCPDS – *Joint Committee on Powder Diffraction Standards*

LB – Linha de Base

MPF – Manual do Programa FullProf

MR – Método Rietveld

PF – Programa FullProf

RE – Refinamento Estrutural

TDS – *Temperature Diffuse Scattering*

Lista de Símbolos

a, b, c – parâmetros de rede, medidos em Angstroms

a^*, b^*, c^* – parâmetros de rede no espaço recíproco

a_0, a_1, a_2, a_3, a_4 e a_5 – coeficientes para cálculo de linha de base, quando $G = 5$

$a_0, \dots, a_5, b_1, \dots, b_6, d_1, \dots, d_6$ – coeficientes para cálculo de linha de base, contidos em Q_i

$a_1, b_1, a_2, b_2, a_3, b_3, a_4, b_4$ e c – coeficientes de espalhamento atômico

A_a – área devido a contribuição amorfa

A_c – área devido a contribuição cristalina

A_k – fator de assimetria

$Asy1, Asy2, Asy3, Asy4$ – parâmetros de assimetria

ATZ – parâmetro para cálculo de porcentagem de fases

B – fator de dispersão térmica, também conhecido como fator de temperatura

B_{over} – fator de temperatura isotrópico geral

C – número de equações de vínculo entre os parâmetros

C_n – coeficientes para cálculo das funções de perfil

C_p – parâmetro refinável de microabsorção

CTHM – fator de correção devido a polarização do monocromador

D – medida do tamanho linear de uma partícula

d – distância interplanar

d_{hkl} – distância entre planos da família h, k, l

f (cálculo de ATZ) – número de ocupação corrigido

f_j – fator de espalhamento atômico do j -ésimo átomo na célula unitária

F_k – fator de estrutura da k -ésima reflexão

G – número de coeficientes para cálculo de linha de base

G_1, G_2 – parâmetros de orientação preferencial

h, k, l – índices de Miller

H_k – largura de linha a meia altura (FWHM)

$I_k(\text{calc})$ – intensidade integrada calculada da reflexão com índices hkl contida no índice k
 $I_k(\text{obs})$ – intensidade integrada “observada” da reflexão com índices hkl contida no índice k
 $K_{\alpha 1}, K_{\alpha 2}$ – comprimento de onda 1 e 2
L – fator de Lorentz
 L_p – fator de Lorentz-polarização
 L_i – fator polarização de Lorentz, sem levar em conta multiplicidade
 L_k – engloba os fatores de Lorentz-polarização e multiplicidade da k-ésima reflexão
 m_k – fator de multiplicidade
M – fator de temperatura
 M_j – fator de temperatura do j-ésimo sítio atômico
 M_j – peso molecular da fórmula da j-ésima fase
 M_p – função minimizada no métodos dos mínimos quadrados
N – número de pontos do difratograma
 N_j – número de ocupação do j-ésimo sítio atômico
N-P+C – número de graus de liberdade
Occ – fração de ocupação da espécie atômica no sítio
p – fator de polarização
P – número de parâmetros refinados
 P_0 – parâmetro refinável de microabsorção
 P_k – função de orientação preferencial da k-ésima reflexão
 Q_i – parâmetro para cálculo de linha de base
 R_e – fator esperado
 R_p – fator de perfil
 R_{wp} – fator de perfil ponderado
s – fator de escala
 s_j – fator de escala da j-ésima fase
 t_j – fator de absorção da partícula da j-ésima fase
 T_k – fator de transmissão
U, V, W – parâmetros de largura a meia altura
 U_1, V_1, W_1 – parâmetros de largura a meia altura de $K_{\alpha 1}$
 U_2, V_2, W_2 – parâmetros de largura a meia altura de $K_{\alpha 2}$
 V_j – volume da célula unitária da j-ésima fase
 w_i – peso estatístico observado no ponto $2\theta_i$.

W_j – fração de peso da fase j
 x_j, y_j, z_j – posições atômicas do j -ésimo sítio atômico
 X – parâmetro linear de variação de η , partindo de η_0
 $y_i(\text{bkg})$ – intensidade de linha de base (*background*) no i -ésimo ponto
 $y_i(\text{calc})$ – intensidade calculada na posição $2\theta_i$
 $y_i(\text{corrigida})$ – valor corrigido de intensidade observada subtraído da linha de base
 $y_i(\text{obs})$ – intensidade experimental na posição $2\theta_i$
ZERO – zero da escala 2θ
 Z_j – número de fórmulas por célula unitária da j -ésima fase
 α, β, γ - parâmetros de rede, medidos em graus
 β_{ij} – fatores de temperatura anisotrópicos
 χ^2 – fator de qualidade de *fitting*
 η – fração de função lorentziana para cálculo do perfil de pico difratado
 η_0 – fração inicial de função lorentziana para cálculo de perfil de pico difratado
 λ – comprimento de onda
 Γ_G – componente gaussiana da largura a meia altura
 Γ_L – componente lorentziana da largura a meia altura
 μ – coeficiente de absorção linear
 θ – ângulo de contagem entre a direção de incidência do feixe e o plano da amostra
 θ_{hkl} – ângulo de contagem entre a direção de incidência do feixe e a família de planos h, k, l
 θ_M – ângulo de polarização do monocromador
 σ^2 – variância
 τ – parâmetro refinável de microabsorção
 Ω – função de perfil da reflexão
 Ω_G – Função gaussiana
 Ω_L – Função Lorentziana
 Ω_{ML1} – Função Lorentziana Modificada 1
 Ω_{ML2} – Função Lorentziana Modificada 2
 Ω_{pV} – Função pseudo-Voigt
 Ω_{pVII} – Função Pearson VII
 Ω_{TCHpV} – Função Thompson-Cox-Hastings pseudo-Voigt
 $2\theta_k$ – a posição central do k -ésimo pico de Bragg

Resumo

O trabalho que se descreve consiste na implementação do programa FullProf para refinamento estrutural. Trata-se de um programa baseado no método Rietveld, disponível na internet.

Uma vez adaptado às instalações locais, o programa foi submetido a uma série de ensaios para avaliação de seu comportamento frente a possíveis artefatos experimentais e computacionais, bem como frente à estratégia de refinamento.

Constatou-se que o programa é muito sensível à estratégia de refinamento, podendo-se perder em mínimos locais; os parâmetros de rede e as posições atômicas informados inicialmente podem apresentar erro máximo de cerca de 1 % e 20 %, respectivamente, dependendo da amostra; erros na interpretação do refinamento podem resultar de equívocos de apreciação dos fatores de qualidade de ajuste, uma vez que são susceptíveis a alguns tipos de artefatos experimentais e computacionais; a sensibilidade frente à correta definição do grupo espacial é grande e erros nesta definição acarretam em divergência no processo de refinamento; os parâmetros de assimetria são importantes para o ajuste de picos difratados a baixos ângulos; o uso do parâmetro refinável que descreve o deslocamento experimental da origem da escala 2θ , é imprescindível.

Finalmente o programa foi usado para refinamento estrutural de amostras do tipo $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{Ta}_2\text{O}_6$; determinação de cristalinidade relativa em polipropilenos isotáticos e identificação de fases em ligas submetidas a tratamentos de superfície.

Abstract

The work described in the present Dissertation consists of the program FullProf implementation. It is a program for structural refinement, based on the Rietveld method, available in the internet.

Once adapted to the local facilities, the program was submitted to a series of evaluation essays of its behaviour against possible experimental and computational artefacts and refinement strategy as well.

It was verified that the program is very sensitive to the refinement strategy, occasionally going to be trapped in local minima; the initial cell parameters and atomic positions can present, respectively, maximum deviation of about 1% and 20%, depending on the sample; mistakes on the refinement interpretation can result from equivocated appreciation of the agreement factors, since they are susceptible to some kind of experimental and computational artefacts; the sensibility facing the correct definition of the space group is high and mistakes in this definition usually result in refinement divergence; the asymmetry parameters are important for the fitting of diffracted peaks in low angles; the use of the zero- 2θ parameter, related to the experimental shift of the 2θ -scale origin, is indispensable.

Finally, the program was used for structural refinement of samples of the type $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{Ta}_2\text{O}_6$; determination of relative crystalline fraction in isotactic polypropylene and phase identification in alloys submitted to surface treatments.

1 Introdução

O método Rietveld é amplamente usado para caracterização estrutural de compostos cristalinos. Sua utilização vem crescendo desde a sua criação na década de 60 (Rietveld, 1967, 1969), existindo atualmente inúmeros programas computacionais dedicados à implementação desse método de refinamento estrutural.

Dentre esses programas destaca-se, devido ao seu uso na literatura, o Programa FullProf (Rodriguez-Carbajal, 1997).

A implementação do Programa FullProf no Laboratório Mössbauer do IF-UFRGS iniciou em 1996. Desde então a principal dificuldade tem sido, além do entendimento teórico do Método Rietveld, a interface com o usuário, tanto em nível da própria utilização como em relação à compreensão de seu manual ou guia de referência.

As primeiras versões, feitas em Fortran 77 e usadas até 1997, eram em formato DOS. A partir da versão 3.5 de 1997 feita em Fortran 90 para Windows 95, houve melhora na interface com o usuário, mas ainda persistem dificuldades na sua utilização.

O principal objetivo desta dissertação é descrever a implementação do programa FullProf na rotina de análise estrutural realizada pelos usuários do Laboratório Mössbauer do IF-UFRGS. Atualmente o pacote computacional também está disponível para outros usuários.

Além da mera adaptação deste pacote (Rodriguez-Carbajal, 1997), a implementação aqui descrita envolve o estudo sistemático dos fundamentos da difração de raios-X, do método Rietveld, bem como a necessária compreensão do algoritmo e dos parâmetros utilizados pelo programa FullProf.

Os fundamentos de difração de raios-X são apresentados no capítulo 2. Inicialmente é discutida a Lei de Bragg, que determina, juntamente com os conceitos de grupo espacial e parâmetros de rede, as posições dos picos difratados. Depois vem a forma da distribuição dos pontos experimentais, que podem ser descritos teoricamente por uma função analítica. Por fim

são descritos os diversos fatores que determinam a intensidade de linha:

- Fator de Polarização – fator que descreve a variação da intensidade do feixe difratado em função do ângulo de incidência;
- Fator de Lorentz – é necessário para fazermos correções devido à não monocromaticidade do feixe difratado, bem como a falta de paralelismo deste;
- Fator de Estrutura – é o principal fator para determinação da intensidade da linha, sendo função dos parâmetros atômicos, da agitação térmica dos átomos (fator de temperatura) e dos fatores individuais de espalhamento, diferentes para cada átomo;
- Fator de Multiplicidade – pondera as múltiplas contribuições dos diferentes planos formados pelos átomos;

Além destes fatores são discutidos ainda os fatores de absorção atômica, assimetria dos picos a baixo ângulo, orientação preferencial e linha de base.

Depois, no capítulo 3, são discutidos os fundamentos do método Rietveld. Como refinamento estrutural, o método Rietveld consiste basicamente em ajustar uma curva teórica ao difratograma experimental, por meio do método dos mínimos quadrados. A curva teórica contém parâmetros estruturais, tais como dimensões de célula unitária e posições atômicas, de modo que o procedimento de ajuste resulta no refinamento dos parâmetros inicialmente utilizados.

Além de refinamento estrutural, o método Rietveld permite a identificação de fases presentes na amostra, através de indexação dos picos de Bragg.

O difratograma sobre o qual será realizada a análise Rietveld deve seguir algumas especificações experimentais para a boa qualidade do ajuste e precisão nos parâmetros envolvidos. O intervalo de contagem em 2θ deve ser grande, pois dessa forma podemos determinar os fatores de temperatura com maior significância física; o passo angular deve ser pequeno para uma boa definição dos picos difratados; a amostra deve estar bem pulverizada, para evitar orientação preferencial, e os dados devem ser digitalizados, de forma que o computador possa interpretá-los.

Devido ao fato dos picos não serem uma função delta, eles devem ser descritos por uma função analítica de distribuição. Inicialmente o Método Rietveld era aplicado somente ao caso da difração de nêutrons e os picos difratados eram bem descritos por curvas gaussianas. No caso da difração de raios-X os picos possuem forma mais complicada, principalmente as extremidades não seguem uma função gaussiana. A tentativa para usar a função lorentziana

não foi bem sucedida, mas uma combinação linear das funções gaussiana e lorentziana, chamada pseudo-Voigt, ajusta razoavelmente bem os picos difratados, gerando resultados mais precisos e significativos fisicamente.

A equação de intensidade é detalhadamente descrita em seus termos matemáticos, com ênfase no fator de estrutura. Juntamente é discutido o fato dos picos difratados possuírem largura de linha não nula.

Os parâmetros envolvidos no método dos mínimos quadrados são divididos em duas categorias: os estruturais e os de perfil dos picos difratados. Na primeira categoria estão as posições atômicas, números de ocupação, fatores de temperatura e fator de escala; na segunda categoria entram os parâmetros de rede, fatores de assimetria, orientação preferencial, zero da escala 2θ e os parâmetros de largura de linha.

Para avaliação do ajuste são usados os fatores de qualidade de ajuste, chamados de fatores R e χ^2 , baseados na minimização das diferenças ponto a ponto ou das intensidades integradas entre o padrão experimental e o calculado.

No capítulo 4 é descrito o programa FullProf, onde são apresentados suas opções e vantagens, além de uma descrição matemática detalhada dos parâmetros, fatores e funções envolvidas no refinamento.

O Programa FullProf dispõe internamente de 7 funções para ajuste dos perfis difratométricos: Gaussiana, Lorentziana, Lorentzianas Modificadas (1 e 2), pseudo-Voigt, Pearson-VII e Thompson-Cox-Hastings. Podem ser feitos refinamentos de até 8 fases, a partir da difração de raios-X (com duas larguras de linha) ou nêutrons. O programa pode ainda gerar um difratograma simulado a partir de dados informados a respeito do composto. Os refinamentos geram listas dos índices de Miller, intensidades integradas, larguras de linha, 2θ , multiplicidade, entre outras opções. A visualização dos gráficos de refinamento é feita com o uso do programa WinPlotR, a partir de um arquivo gerado pelo FullProf.

Os arquivos de entrada e saída são brevemente discutidos no capítulo, e detalhados no apêndice Guia Rápido FullProf. Nele podem ser encontrados descrições da grande maioria dos parâmetros, fatores e opções de refinamento.

A formulação matemática usada pelo algoritmo do programa exposta neste capítulo é de grande valia para novos usuários, para entendimento do processo interno de refinamento e escolha das particularidades buscadas. O manual disponível no programa não é de fácil compreensão. O capítulo 4 e o apêndice foram elaborados com a intenção de superar dificuldades de compreensão dos usuários potenciais.

O capítulo 5 é reservado para a descrição de ensaios e exemplos de aplicações com o programa. São apresentados resultados de ensaios feitos com a sensibilidade do zero de contagem em 2θ , o chamado fator Zero- 2θ ; uso ou não dos parâmetros de assimetria; alterações e definições com grupos espaciais; erros permitidos nas definições dos parâmetros iniciais; uso de uma estratégia de refinamento e sobre a confiabilidade dos fatores de qualidade de ajuste.

As aplicações apresentadas abrangem uma faixa grande de possibilidades e opções de refinamentos disponíveis:

- Refinamento estrutural – com o estudo sistemático de compostos do tipo $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{Ta}_2\text{O}_6$;
- Quantificação relativa de fases cristalinas e amorfa em polipropilenos isotáticos – esta é uma aplicação desenvolvida no Laboratório Mössbauer, com amostras cedidas pelo Instituto de Química da UFRGS;
- Indexação das reflexões de Bragg – os exemplos tomados de ligas submetidas a tratamentos de superfície são bastante apropriados, pois apresentam grande número de fases presentes. Neste estudo foi possível determinar procedimentos experimentais que causavam as presenças de certas fases e suas peculiaridades.

Por fim, no capítulo 6 são colocadas as considerações finais e conclusões em torno deste trabalho sobre o método Rietveld e o programa FullProf.

2 Fundamentos de Difração de Raios-X

Neste capítulo serão apresentados os conceitos básicos referentes à técnica de difração de raios-X (DRX). Será dada ênfase às equações que descrevem a intensidade de linha e os fatores que a influenciam. Esses conceitos são necessários para posterior discussão do método Rietveld.

Por outro lado, não serão discutidos os conceitos experimentais da DRX, pois esses já fazem parte da rotina dos laboratórios de difratometria do IF-UFRGS. Entretanto serão especificadas as condições experimentais dos difratômetros usados e dos difratogramas apresentados neste trabalho.

Quando não for especificado o contrário, estaremos sempre nos referindo a materiais policristalinos, sob condições ideais de cristalitos suficientemente grandes e não-tensionados.

As referências seguidas neste capítulo são Klug e Alexander, (1954), Cullity, (1959) e Moura, (1998).

2.1 Lei de Bragg

Os elementos que basicamente fazem parte da técnica DRX são um feixe incidente, a amostra que servirá como rede de difração, e os feixes difratados, como ilustra a Fig. 2.1. Além, é claro, de detectores, fendas, motores de rotação, sistemas de contagem, etc.

A idéia básica da difração, está ligada às relações de fase das ondas difratadas. Se essas estão em fase, diz-se que esta posição de contagem do aparato experimental gera um pico difratado.

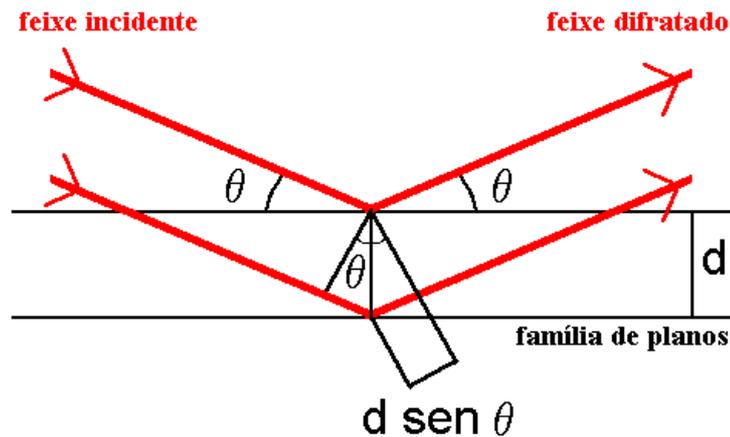


Figura 2.1 – Representação esquemática da DRX.

O ângulo θ é o ângulo entre o feixe incidente e o plano da amostra. Os planos de uma família, formados pelos átomos da amostra, são todos paralelos e possuem uma distância interplanar d constante. As ondas difratadas estarão em fase se a diferença de caminho percorrido por um feixe em relação a outro for um múltiplo inteiro do comprimento de onda. Essa condição é descrita pela lei de Bragg

$$2d \sin\theta = n\lambda \quad (2.1)$$

onde λ é o comprimento de onda da radiação incidente e n é a ordem de difração. As reflexões de ordem superior a 1 são de baixa intensidade, contribuindo essencialmente para a elevação da linha base, de modo que a forma usual e prática da lei de Bragg é

$$2d_{hkl} \sin\theta_{hkl} = \lambda \quad (2.2)$$

Cada material, caracterizado por um determinado grupo espacial (que define os conjuntos de planos hkl existentes neste material), apresenta uma família de reflexões centradas nos ângulos θ_{hkl} , mais conhecidos como ângulos de Bragg.

O grupo espacial, por outro lado, define as ausências sistemáticas nos índices hkl do material. Por exemplo, uma rede genérica não contém qualquer vínculo em relação aos índices de Miller. Já uma rede de face centrada contém vínculos da forma $(h+k) = \text{impar}$, $(h+l) = \text{impar}$ e $(k+l) = \text{impar}$. Uma rede de corpo centrado possui o vínculo $(h+k+l) = \text{impar}$.

Falta ainda a relação entre as distâncias interplanares e os parâmetros de rede, que definem as posições das reflexões no difratograma. A Fig. 2.2 é a ilustração de uma célula unitária,

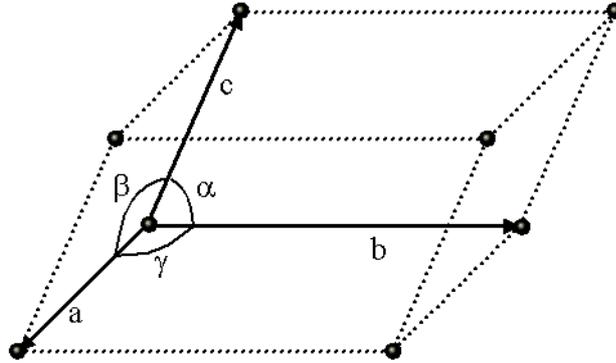


Figura 2.2 – Parâmetros de rede numa célula unitária.

Para um sistema cúbico ($a = b = c$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$), a relação entre a distância interplanar d da família de planos hkl e o parâmetro de rede a é

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (2.3)$$

Para um sistema genérico ($a \neq b \neq c$; $\alpha \neq \beta \neq \gamma$), a relação fica

$$d_{hkl} = \left(\frac{\begin{vmatrix} \frac{h}{a} & \cos\gamma & \cos\beta \\ \frac{h}{a} & \frac{k}{b} & 1 \\ \frac{l}{c} & \cos\alpha & 1 \end{vmatrix} + \frac{k}{b} \begin{vmatrix} 1 & \frac{h}{a} & \cos\beta \\ \cos\gamma & \frac{k}{b} & \cos\alpha \\ \cos\beta & \frac{l}{c} & 1 \end{vmatrix} + \frac{l}{c} \begin{vmatrix} 1 & \cos\gamma & \frac{h}{a} \\ \cos\gamma & 1 & \frac{k}{b} \\ \cos\beta & \cos\alpha & \frac{l}{c} \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} 1 & \cos\gamma & \cos\beta \\ \cos\gamma & 1 & \cos\alpha \\ \cos\beta & \cos\alpha & 1 \end{vmatrix}} \right)^{-1/2} \quad (2.4)$$

Assim, as posições das reflexões de Bragg dependem unicamente de parâmetros estruturais: grupo espacial (que define as famílias hkl) e parâmetros de rede (que definem as distâncias interplanares).

2.2 Forma e Intensidade da Linha

Em função de aspectos experimentais e atômicos, os picos de raios-X difratados, possuem uma largura não nula, de modo que um modelo para descrever o perfil da reflexão deverá levar em conta a intensidade e a largura do pico, além, é claro, da forma ou perfil que o pico apresenta.

A Fig. 2.3 ilustra que um pico difratado possui intensidade $y_k(\text{obs})$ e largura de linha não nula, descrita pela largura à meia altura H_k

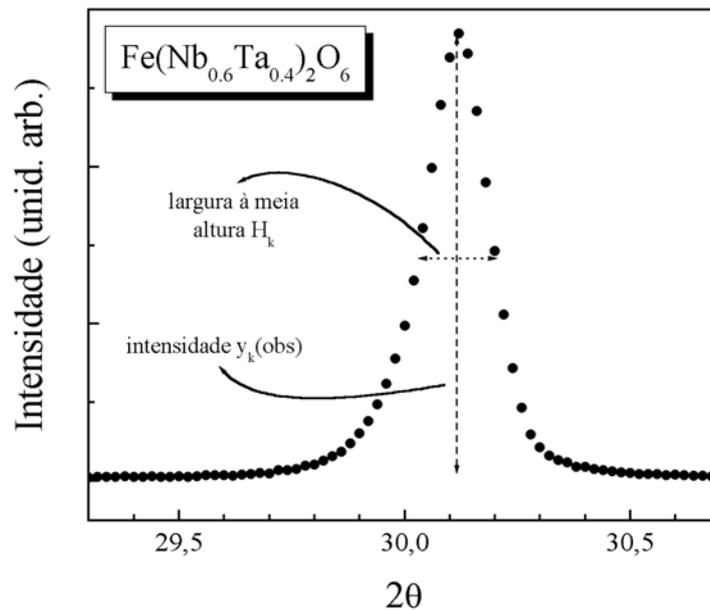


Figura 2.3 – Pico difratado de raios-X.

Teoricamente, a intensidade integrada I_k do k -ésimo pico difratado depende de diversos fatores: polarização, de Lorentz, estrutura e multiplicidade, além de outros fatores geométricos.

$$I_k \propto m_k Lp_k |F_k|^2 \quad (2.5)$$

onde m_k é o fator de multiplicidade; Lp_k engloba os fatores de Lorentz e polarização e F_k é o fator de estrutura, fatores que serão aqui brevemente discutidos.

A descrição da intensidade ponto a ponto ou do perfil do pico difratado será discutida no Capítulo 3.

2.3 Fator de Polarização

O feixe de raios-X incidente na amostra é não polarizado. Porém, como se sabe, ondas eletromagnéticas ao serem espalhadas por uma superfície sofrem polarização parcial de sua intensidade. Podemos considerar o feixe incidente como sendo formado por dois vetores perpendiculares à direção de propagação, cada um proporcional a $\sqrt{2}/2$ da intensidade total. Os elétrons da superfície são forçados a vibrar ao longo desses dois vetores. O feixe não desviado não sofre polarização. Já o feixe difratado, na componente horizontal não sofre variação de amplitude, mas na componente vertical há decréscimo de intensidade, pois os elétrons da amostra não irradiam energia paralelamente à sua direção de vibração. Portanto, a polarização do feixe difratado dependerá do ângulo de incidência na amostra. A intensidade da componente vertical cai por um fator $\cos(2\theta)$, ficando proporcional a $(\sqrt{2}/2)\cos 2\theta$, enquanto a componente horizontal não sofre decréscimo, de modo que

$$I \propto (\sqrt{2}/2)^2 + (\sqrt{2}/2)^2 \cos^2 2\theta \quad (2.6)$$

$$I \propto \frac{2}{4} + \frac{2}{4} \cos^2 2\theta = \frac{1}{2} (1 + \cos^2 2\theta) \quad (2.7)$$

A Fig. 2.4, ilustra a situação

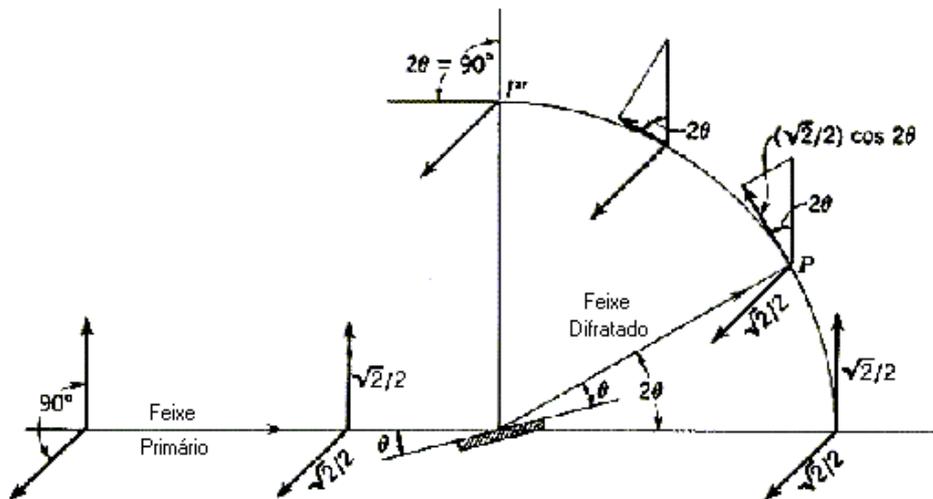


Figura 2.4 – Polarização de um feixe de raios-X difratado pela amostra.

O fator de polarização é comum a todos os métodos de DRX, exceto quando o feixe passa por um cristal monocromador; neste caso o fator de polarização tem outra forma, pois o feixe incidente já é polarizado. A obtenção de uma expressão equivalente à 2.7 é mais complicada e depende do arranjo experimental. No caso de difratometria do pó, usado no IF-UFRGS (difratômetro com geometria de Bragg-Brentano), a intensidade total do feixe difratado será

$$I \propto \frac{1 + 2 \cos^2 2\theta_M \cos^2 2\theta}{1 + \cos^2 2\theta_M} \quad (2.8)$$

onde $2\theta_M$ é o ângulo de difração do cristal monocromador.

2.4 Fator de Lorentz

O fator de Lorentz surge do fato que o feixe incidente não é estritamente monocromático, nem paralelo. Para o método de Laue, com comprimento de onda incidente variável, a intensidade é proporcional a $1/\sin^2 \theta$; é o chamado fator policromático de Lorentz.

Com os trabalhos de Debye e Scherrer a intensidade do feixe difratado passou a ser corrigido pelo fator monocromático de Lorentz

$$I \propto \frac{1}{(2 \sin^2 \theta \cos \theta)} = \frac{1}{\sin 2\theta \sin \theta} \quad (2.9)$$

Usualmente os fatores de Lorentz L , e polarização com uso de monocromador p são considerados em um só fator chamado de fator de Lorentz-polarização Lp , que tem a seguinte forma

$$I \propto Lp = L \cdot p = \frac{1}{\sin^2 \theta \cos \theta} \cdot \frac{1 + \cos^2 2\theta_M \cos^2 2\theta}{1 + \cos^2 2\theta_M} \cong \frac{1 + \cos^2 2\theta_M \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} \quad (2.10)$$

onde θ_M é o ângulo do monocromador.

2.5 Fator de Temperatura

Sabemos, a partir da teoria cinética dos materiais, que os átomos em um sólido cristalino vibram em torno de sua posição de equilíbrio na célula unitária. Este movimento implica em variações das fases dos feixes de raios-X difratados, fazendo com que as grandes vibrações, em altas temperaturas, destruam as interferências construtivas. Neste caso, a intensidade do feixe difratado vai a zero.

Para corrigir este efeito térmico usa-se o fator Debye-Waller, dado por e^{-2M} , onde

$$M = \frac{B \sin^2 \theta}{\lambda^2}, \quad (2.11)$$

e B é o fator de dispersão térmica, mais conhecido como fator de temperatura; λ é o comprimento de onda da fonte de raios-X.

Portanto, a intensidade do feixe difratado cai exponencialmente à medida que cresce a razão $(\sin \theta)/\lambda$. Este modelo é estritamente aplicável apenas no caso de cristais cúbicos com um único tipo de átomo. Quando a simetria é outra, ou o cristal contém mais de um tipo de átomo, devemos considerar um fator B anisotrópico para cada tipo de átomo. Todavia, para casos em que a temperatura de Debye é suficientemente maior do que a temperatura em que as medidas de DRX são realizadas o fator de temperatura tem efeito muito pequeno, podendo ser considerado isotrópico. Experimentalmente o que se nota é uma leve diminuição nas intensidades de picos a altos ângulos. Quando necessário, o fator anisotrópico pode ser obtido a partir de uma relação do tipo

$$M = \frac{1}{4} (\beta_{11} h^2 a^{*2} + \beta_{22} k^2 b^{*2} + \beta_{33} l^2 c^{*2} + 2\beta_{12} hka^*b^* + 2\beta_{13} hla^*c^* + 2\beta_{23} klb^*c^*) \quad (2.12)$$

onde hkl são os índices de Miller, $a^*b^*c^*$ são os parâmetros de rede no espaço recíproco e os coeficientes β são os fatores de temperatura anisotrópicos.

Além do fator Debye-Waller, há outro fator dependente da temperatura. Este fator, conhecido na literatura inglesa como *temperature diffuse scattering* (TDS), tem a forma $(1 - e^{-2M})$. O seu efeito é o de sobrepor uma espécie de linha de base a cada pico e causar um aumento da largura de linha, em especial em altos ângulos, como ilustrado na Fig. 2.5.

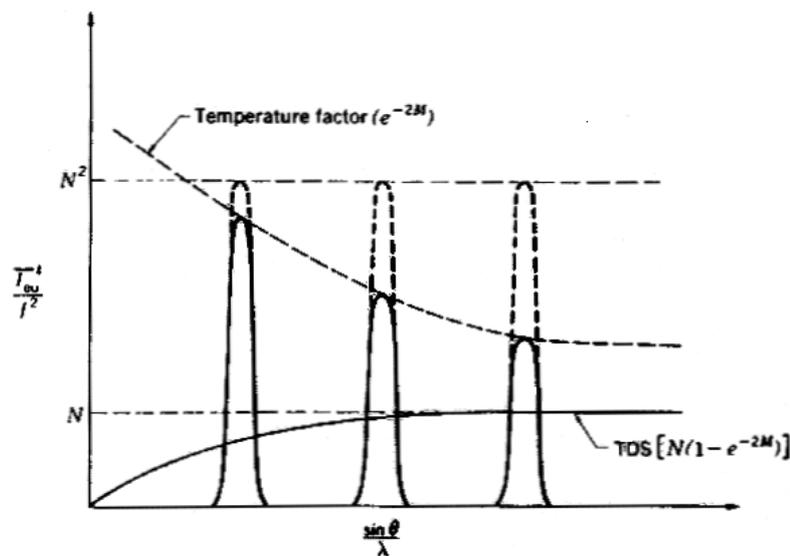


Figura 2.5 – Representação esquemática do efeito do fator de temperatura.

2.6 Fator de Espalhamento Atômico

Como o átomo não é uma partícula pontual, o espalhamento de um feixe de raios-X será influenciado pela distribuição espacial dos seus elétrons. O efeito dessa distribuição se reflete na mudança de fase dos vários feixes resultantes do espalhamento em diferentes pontos do átomo. Em consequência das diferentes fases, interferências parciais resultarão na diminuição da intensidade do feixe difratado. A demonstração quantitativa do efeito está além dos objetivos deste capítulo. No presente caso é suficiente ter em mente que a eficiência do espalhamento atômico cai (quase exponencialmente) à medida que cresce a razão $(\sin \theta)/\lambda$. Este fator de espalhamento atômico, usualmente representado por f , desempenha papel fundamental no cálculo do fator de estrutura, discutido a seguir.

As expressões analíticas e uma discussão mais detalhada deste fator estão na seção 4.4.

2.7 Fator de Estrutura

Este é, certamente, o fator mais importante no cálculo da intensidade do feixe difratado. Para este fator contribuem o fator de espalhamento atômico, o fator de temperatura, e uma combinação das posições atômicas com o número de ocupação destes átomos no

respectivo sítio.

Apenas uma quantidade insignificante de substâncias cristalinas são compostas por um único tipo de átomo. O mais comum é a composição de dois ou mais átomos. Este fato tem uma conseqüência marcante na DRX. Para ilustrar, vejamos a estrutura bidimensional apresentada na Fig. 2.6. Este cristal bidimensional pode ser considerado como formado por duas estruturas interpenetrantes, uma para os átomos claros e outra para os átomos escuros.

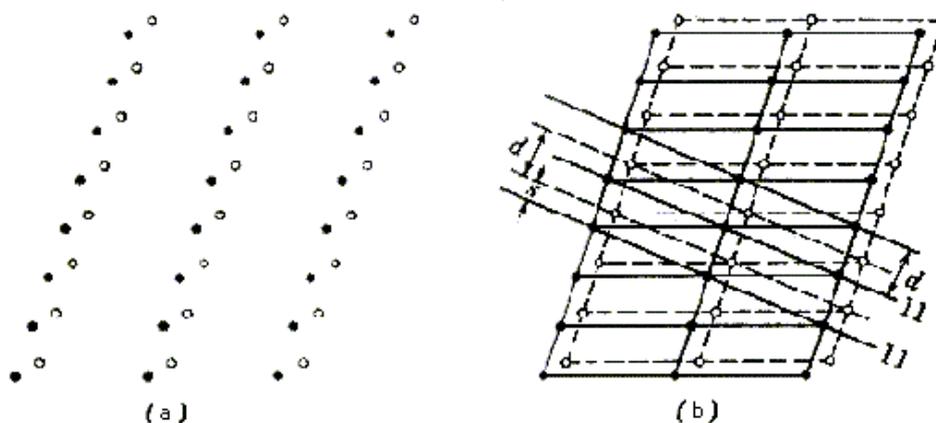


Figura 2.6 – (a) Estrutura bidimensional de dois tipos de átomos distintos;
(b) Planos de reflexão para ambos os tipos de átomos.

Na Fig 2.6-b, a distância interplanar d é a mesma para uma mesma família de planos de qualquer uma das subestruturas.

Sejam os planos (11) de cada estrutura. Eles têm distância interplanar d , de modo que as difrações de ambas as estruturas resultam em picos de Bragg em posições idênticas. No entanto, os feixes de cada família de planos não estão em fase. Isto é, os feixes dos átomos escuros não estão em fase com os feixes dos átomos claros. Portanto, a reflexão observada é uma composição dos dois tipos de onda, com mesmo λ , mas com diferentes fases.

No caso geral, pode-se dizer que, não importa quão complicada seja a estrutura, é sempre possível associá-la a um conjunto de estruturas interpenetrantes, uma para cada espécie atômica. A difração de Bragg será a mesma para as famílias de planos correspondentes, i.e., para o mesmo conjunto hkl , mas cada espécie atômica controla a fase do feixe difratado.

A expressão matemática do fator de estrutura é discutida na seção 3.6, juntamente com o método Rietveld, pois esse fator entra indiretamente na expressão da intensidade calculada.

2.8 Fator de Multiplicidade

Este fator deve ser introduzido para corrigir a superposição de reflexões oriundas de diferentes planos hkl. Consideremos, para simplificar, um cristal cúbico com parâmetro de rede a. Neste caso,

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (2.13)$$

Vê-se logo que, por exemplo, as seis reflexões resultantes da permutação dos índices h,k,l = 1,2,3, fornecem o mesmo valor de d_{hkl} . Além disso, cada uma dessas reflexões apresenta oito permutações de sinais, resultando em 48 reflexões contribuindo para o mesmo pico centrado em θ_{123} . Portanto, a intensidade do pico (123) é 48 vezes mais intensa do que se fosse o resultado da difração de apenas um plano. Ainda temos os casos em que planos com diferentes índices de Miller levam a uma mesma soma $h^2+k^2+l^2$, como os pares (300) e (221) ou (333) e (511).

Os fatores de multiplicidade dependem apenas da simetria do cristal. Em vários tipos de simetria, há planos com o mesmo d, mas com fatores de estrutura diferentes, o que deve ser levado em conta no fator de correção.

2.9 Outros Fatores

Sem entrar em maiores detalhes, relacionaremos outros fatores que interferem na intensidade do feixe difratado, em menor ou maior grau, dependendo do tipo da amostra e do arranjo experimental:

- Fator de absorção – depende do coeficiente de absorção linear do material, bem como do ângulo de Bragg;
- Fator de orientação preferencial – este surge quando os cristalitos da amostra não estão aleatoriamente distribuídos. No caso da difratometria do pó, esse efeito pode ser diminuído através de processo de moagem;
- Fator de assimetria – vários fatores instrumentais produzem picos assimétricos, cujas proporções de assimetria dependem do ângulo de Bragg. Para baixos

ângulos, os efeitos dimensionais tanto da amostra quanto das fendas são bastante significativos. O deslocamento do centro da reflexão do pico não implica em mudança da sua área total;

- Linha de base – fatores experimentais fazem com que além dos picos difratados, apareçam também contagens somadas a todo difratograma.

Todos esses efeitos devem ser levados em conta na descrição analítica do feixe difratado.

2.10 Difrátômetros Usados

Aqui serão expostos os arranjos experimentais e opções dos difratômetros usados neste trabalho. Foram usados dois difratômetros do IF-UFRGS, um Siemens e um Philips. No difratômetro Siemens foram usados dois tubos, um de cobre e outro de cobalto. No Philips foi usado somente um tubo de cobre. As demais especificações experimentais estão nas tabelas a seguir.

Tabela 2.1 – Especificações experimentais do difratômetro Siemens do IF-UFRGS.

Descrição do instrumento	Siemens D500, 400mm diam vertical diffractometer
Discriminador	Feixe difratado curvado com cristal monocromador de grafite
Detector	Sintilador (NaI)
Fenda Soller	Número 1
Posição	Lado do feixe difratado
Fenda divergente	1°
Fenda de recepção	0.15°
Radiações	Cu $K\alpha_1$ e $K\alpha_2$ Co $K\alpha_1$ e $K\alpha_2$
λ Cu $K\alpha_1$ e $K\alpha_2$ (Å)	1.54056 e 1.54439
$I(K\alpha_2)/I(K\alpha_1)$ Cu	0.4998
λ Co $K\alpha_1$ e $K\alpha_2$ (Å)	1.78897 e 1.79285
$I(K\alpha_2)/I(K\alpha_1)$ Co	0.4970

Tabela 2.2 – Especificações experimentais do difratômetro Philips do IF-UFRGS.

Descrição do instrumento	Philips XL30
Discriminador	Cristal plano de grafite
Detector	Contador proporcional
Fenda Soller	Número 1
Posição	Lado da fonte
Orientação	Horizontal
Fenda Soller Longa	Número 2
Posição	Lado do feixe difratado
Orientação	Vertical
Fenda divergente	0.3°
Fenda de recepção	0.25°
Radiações	Cu $K\alpha_1$ e $K\alpha_2$
λ Cu $K\alpha_1$ e $K\alpha_2$ (Å)	1.54056 e 1.54439
$I(K\alpha_2)/I(K\alpha_1)$ Cu	0.4998

3 Método Rietveld

3.1 Apresentação

O MR (Rietveld, 1967, 1969) foi proposto como alternativa ao método das intensidades integradas, que consideravam os picos difratados individualmente. Os principais problemas do método das intensidades integradas estão relacionados com as reflexões superpostas e conseqüente perda de informações por não levar em conta as formas dos respectivos picos. O MR considera todo o conjunto dos picos do difratograma, além de levar em conta os detalhes dos perfis destes e conseguir, de uma forma mais qualificada, separar as contribuições dos picos superpostos. O MR pode ser aplicado a estruturas nucleares e magnéticas.

No final da década de 1960, o MR era aplicado apenas a difratogramas gerados a partir da difração de nêutrons. Somente em 1977, o método foi utilizado para o refinamento de difratogramas de raios-X (Young et al., 1977). Uma adaptação foi necessária, pois o aparato e o procedimento experimental são diferentes dos usados na difração de nêutrons, resultando em picos com formatos diferentes. Desde então o método vem sendo rotineiramente usado para caracterização estrutural.

3.2 Descrição

O MR consiste em ajustar uma curva teórica aos picos do difratograma experimental, minimizando a diferença entre o padrão de pontos experimentais e o padrão de pontos calculados, pelo método dos mínimos quadrados.

O que o MR define são as equações que calcularão as intensidades e formas dos picos da curva teórica.

Os parâmetros inicialmente informados são refinados ou “melhorados” iterativamente através de um processo cuja convergência, resulta no ajuste da curva teórica.

Existem duas categorias de ajuste. Uma delas, o refinamento estrutural (RE), também chamado refinamento Rietveld, leva em conta toda estrutura cristalina do composto estudado. Por ser um método de refinamento, devemos partir de um modelo cristalino (basicamente posições atômicas, parâmetros de rede e grupo espacial) que seja parecido com a estrutura real, pois o padrão de difração calculado, é gerado com base neste modelo.

A segunda categoria de ajuste é o ajuste das posições dos picos difratados, também chamado de indexação das reflexões de Bragg (IRB). Para esse tipo de procedimento, basta que saibamos os parâmetros de rede e o grupo espacial do composto, suficientes para a indexação dos picos do difratograma.

Através do MR torna-se possível a determinação (refinamento) de parâmetros de rede, posições atômicas, fatores de vibração térmica, números de ocupação, identificação de impurezas e numa análise mais profunda é possível determinar o tamanho de grão da amostra e fazer a quantificação de múltiplas fases.

A seguir será feita uma discussão dos diversos parâmetros envolvidos no ajuste, tendo como base os trabalhos de Rietveld (1967, 1969), Young et al. (1977); Wiles, e Young, (1981); Young e Wiles, (1982); Young e Prince, (1982) e Thompson et al. (1987) para o caso da DRX.

3.3 Requerimentos Experimentais

Para realização de análise Rietveld, três condições experimentais são essenciais.

- o intervalo angular de contagem deve ser grande (ex.: $10^\circ \leq 2\theta \leq 120^\circ$), possibilitando ao método precisão na determinação dos fatores de temperatura envolvidos;
- o passo angular deve ser pequeno (ex.: entre $0,01^\circ$ e $0,02^\circ$ em 2θ), possibilitando boa definição dos perfis dos picos difratados e conseqüente precisão na determinação de parâmetros que dependem de posição e forma dos picos do difratograma;
- a amostra deve estar bem pulverizada para minimizar o efeito de randomização e orientação preferencial.

A boa qualidade de um difratograma também depende do tempo de contagem por passo angular e o uso de fendas e monocromadores adequados. A própria manipulação da amostra deve ser feita com cuidado para não ocasionar orientação preferencial em excesso.

3.4 Forma e Intensidade da Linha

A forma de linha da reflexão também é chamada de perfil do pico difratado. É a distribuição dos pontos em torno do posição de Bragg.

A linha difratada não é caracterizada por uma função delta. Fatores atômicos e instrumentais implicam no seu alargamento.

Inicialmente, Rietveld considerou a forma gaussiana para os picos difratados por nêutrons, obtendo bons resultados. No caso da DRX essa não é uma boa aproximação. Existem diversos trabalhos, tais como Young et al. (1977); Wiles, e Young, (1981); Young e Wiles, (1982) e Thompson et al. (1987) com o objetivo de encontrar a forma ideal para a descrição dos perfis dos picos difratados.

Uma das funções mais usadas e que apresenta bons resultados, é a função pseudo-Voigt. Essa função é a combinação linear das funções gaussianas e lorentzianas. As fórmulas matemáticas destas e outras funções analíticas se encontram na seção 4.6.

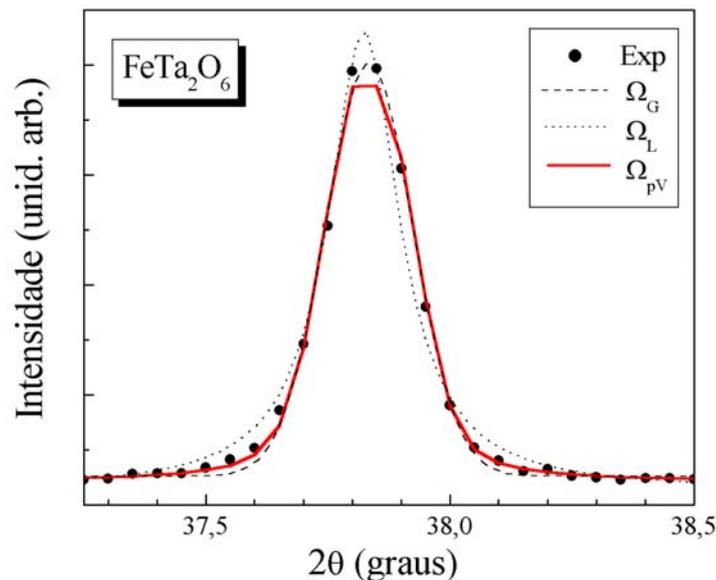


Figura 3.1 – Ajuste de três funções a um pico do difratograma experimental (Exp) de FeTa_2O_6 . As funções são Gaussiana (Ω_G), Lorentziana (Ω_L) e pseudo-Voigt (Ω_{pV}).

Na Fig. 3.1 podemos visualizar o ajuste de três curvas aos pontos experimentais: gaussiana, lorentziana e pseudo-Voigt. A curva pseudo-Voigt foi a que melhor se ajustou ao pico experimental.

A medida de DRX em cada ponto representa a soma da linha de base experimental mais a contribuição de reflexões de Bragg, caso hajam naquele ponto. Teoricamente, a intensidade calculada na posição $2\theta_i$ é

$$y_i(\text{calc}) = s \sum_k [L_k |F_k|^2 \Omega(2\theta_i - 2\theta_k) A_k T_k P_k] + y_i(\text{bkg}) \quad (3.1)$$

onde o índice de soma k são os índices de Miller, hkl , que contribuem na intensidade, e

- s é o fator de escala;
- L_k contém os fatores de Lorentz-polarização e multiplicidade;
- F_k é o fator de estrutura;
- $2\theta_k$ é a posição central do pico k de Bragg;
- A_k fator de assimetria;
- T_k fator de transmissão;
- P_k descreve a orientação preferencial na amostra;
- Ω é a função que descreve o perfil da reflexão, depende da diferença entre a posição $2\theta_i - 2\theta_k$ e da largura de linha a meia altura H_k ;
- $y_i(\text{bkg})$ é a linha de base no i -ésimo ponto.

A descrição matemática dos fatores L_k , A_k , T_k e as funções P_k , Ω , $y_i(\text{bkg})$ estão descritos no capítulo 4. O fator de temperatura M_j encontra-se descrito na seção 2.5.

A largura de linha e fator de estrutura serão descritos a seguir.

3.5 Largura de Linha

O cálculo da largura de linha foi inicialmente descrito por Caglioti et al. (1958). A expressão da largura de linha à meia altura, H_k , como função do ângulo de contagem é

$$H_k^2 = U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W \quad (3.2)$$

onde U, V e W são os chamados parâmetros de largura à meia altura. É uma fórmula que descreve muito bem as larguras das linha de todo difratograma. Essa fórmula ainda pode levar em conta o tamanho de partícula, se acrescido de alguns fatores (ver seção 4.6).

Uma determinação inicial para refinamento pode ser realizada manualmente no difratograma, ou usando os valores iniciais propostos no apêndice.

As larguras de linha geradas com diferentes comprimentos de onda, não costumam ter a mesma dependência angular. Por isso, no caso de tubos de raios-X de cobre ou cobalto ou outros que possuem dois comprimentos de onda possíveis de radiação $K_{\alpha 1}$ e $K_{\alpha 2}$, são usados duas funções definidas como na eq. (3.2), cada uma para descrever uma das dependências das larguras à meia altura com o ângulo de contagem. Assim, ao invés de 3 parâmetros de largura de linha, teremos 6 parâmetros: U_1, V_1, W_1, U_2, V_2 e W_2 .

3.6 Fator de Estrutura

O fator de estrutura é dado por

$$F_k = \sum_j N_j f_j \exp[2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)] \exp(-2M_j), \quad (3.3)$$

onde o índice j se refere aos átomos da célula unitária e

- h, k, l são os índices de Miller da k-ésima reflexão;
- x_j, y_j, z_j são os parâmetros de posições atômicas;
- f_j é o fator de espalhamento atômico (discutido na seção 4.4);
- M_j é o fator de dispersão térmica;
- N_j é o número de ocupação do sítio do átomo j. O número de ocupação N_j tem a forma $\text{Occ} \cdot m / M$, onde Occ é a fração de ocupação da espécie atômica no sítio, m é a multiplicidade do sítio e M é a multiplicidade geral do grupo espacial do composto.

A fração de intensidades entre os dois comprimentos de onda estão incluídos no cálculo de F_{hkl}^2 . Por isso somente um fator de escala é necessário.

3.7 Parâmetros de Mínimos Quadrados

Os parâmetros usados no método dos mínimos quadrados podem ser divididos em dois grupos. O primeiro deles, os parâmetros de perfil dos picos, definem as posições dos picos difratados, as larguras a meia altura, as assimetrias e os efeitos de orientação preferencial:

- U_1, V_1, W_1 e U_2, V_2, W_2 parâmetros de largura de linha à meia altura para os comprimentos de onda $K_{\alpha 1}$ e $K_{\alpha 2}$;
- ZERO zero da escala 2θ ;
- $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$ parâmetros da célula unitária;
- $Asy1, Asy2, Asy3, Asy4$ parâmetros de assimetria;
- G_1, G_2 parâmetros de orientação preferencial.

O segundo grupo, os parâmetros estruturais, que definem as propriedades físicas do cristal analisado, são:

- s fator de escala;
- B_{over} fator de temperatura isotrópico geral;
- x_j, y_j, z_j parâmetros de posições atômicas;
- B_j fatores de temperatura isotrópicos do sítio j ;
- N_j é o número de ocupação do sítio do átomo j .

Todos esses parâmetros necessitam de um valor inicial para realizarmos o refinamento por mínimos quadrados. Alguns destes valores podem ser encontrados em artigos que reportam estruturas parecidas ou nas microfichas do JCPDS, (Powder Diffraction File, 1995).

3.8 Método dos Mínimos Quadrados

A função convencional minimizada no MR é

$$M_p = \sum_i w_i [y_i(obs) - y_i(calc)] \quad (3.4)$$

onde i corresponde a cada ponto medido, $y_i(obs)$ é a intensidade experimental e $y_i(calc)$ é a intensidade calculada na posição $2\theta_i$. O peso w_j é um parâmetro estatístico dado por

$w_i = 1/\sigma_i^2(obs)$, onde σ^2 é a variância, que neste caso vale $\sigma_i^2(obs) = y_i(obs)$.

3.9 Fatores de Qualidade de Ajuste

Os fatores de qualidade de ajuste servem para avaliação do refinamento realizado. Basicamente, cada um deles estabelece os resíduos ou desvios entre os pontos experimentais e os pontos calculados.

Existem dois tipos básicos de fatores de qualidade de ajuste: aqueles que consideram e aqueles que não consideram a correção de linha de base (fatores R convencionais de Rietveld e fatores do Programa FullProf respectivamente).

Os fatores R (todos em %) mais usuais são:

- Fator de Perfil R_p

$$R_p = 100 \frac{\sum_i |y_i(obs) - y_i(calc)|}{\sum_i |y_i(obs)|} \quad (3.5)$$

onde $y_i(obs)$ e $y_i(calc)$ são as intensidades observadas e calculadas no ponto $2\theta_i$ respectivamente. No caso dos fatores R convencionais de Rietveld as intensidades y_i são subtraídas do correspondente valor da linha de base, de modo que $y_i(corrigida) = y_i(obs) - y_i(bkg)$.

- Fator de Perfil Ponderado R_{wp}

$$R_{wp} = 100 \left[\frac{\sum_i w_i |y_i(obs) - y_i(calc)|^2}{\sum_i w_i |y_i(obs)|^2} \right]^{1/2} \quad (3.6)$$

onde w_i é o peso estatístico observado no ponto $2\theta_i$.

- Fator de Bragg R_B

$$R_B = 100 \frac{\sum_k |I_k(obs) - I_k(calc)|}{\sum_k |I_k(obs)|} \quad (3.7)$$

onde $I_k(obs)$ e $I_k(calc)$ são as intensidades integradas “observada” e calculada correspondente à k -ésima reflexão. A intensidade integrada “observada” é, na verdade, calculada pela fórmula de Rietveld

$$I_k(obs) = I_k(calc) \sum_i \left[\Omega(2\theta_i - 2\theta_k) \frac{y_i(obs) - y_i(bkg)}{y_i(calc) - y_i(bkg)} \right] \quad (3.8)$$

onde Ω é a função analítica que descreve o perfil do pico difratado.

- Fator Esperado R_e

$$R_e = 100 \left[\frac{N - P + C}{\sum_i w_i y_i^2(obs)} \right]^{1/2} \quad (3.9)$$

onde $(N-P+C)$ é o número de graus de liberdade (N é o número de pontos do difratograma, P é o número de parâmetros refinados e C é o número de equações de vínculo entre os parâmetros).

Teoricamente R_e corresponde ao menor valor de R_{wp} , já que fisicamente significa o número de graus de liberdade sobre o total somado dos pontos.

Também bastante usual é o fator de qualidade de ajuste χ^2

$$\chi^2 = \left(\frac{R_{wp}}{R_e} \right)^2 \quad (3.10)$$

É muito importante ter em mente que todos esses fatores de qualidade de ajuste são essencialmente numéricos, e por esse motivo podem não refletir de fato a qualidade de um bom ajuste. É necessário que o usuário possa analisar visualmente os gráficos do refinamento, principalmente averiguar se os picos propostos pelo modelo usado se apresentam no difratograma experimental. Essa rotina de visualização dos gráficos dará ao usuário capacidade de reconhecer falhas de ajuste e/ou experimentais e concluir melhor os refinamentos realizados.

4 O Programa FullProf

4.1 Informações Gerais

O Programa FullProf (PF) é usado para realizar refinamento Rietveld, através de padrões gerados por difração de nêutron ou raios-X, coletados com passo de contagem constante em 2θ . Outra possibilidade é realizar a indexação das reflexões de Bragg (IRB) de um padrão, ajustando o perfil, sem conhecimento da estrutura completa.

Rodriguez-Carnajal, (1997) é o autor do PF, baseado no código original provido por Wiles e Young, (1981).

A fonte está escrita na linguagem Fortran 77, organizada de modo a ser facilmente adequada para diferentes computadores. A versão atual do PF pode rodar em Linux, Vax, Alpha, computadores Unix, Macintosh e PC (processador melhor ou igual a 386/4Mb com co-processador).

A versão mais atualizada do PF é sempre disponibilizada pelo autor via ftp em “pub/divers/fullprof.98” da área de ftp do LLB. O acesso por internet é feito pelo endereço <ftp://charybde.saclay.cea.fr>.

4.2 Vantagens do Programa FullProf

São diversas as vantagens do PF, entre as quais destacam-se:

- Escolha de uma função de linha (Gaussiana, Lorentziana, Lorentzianas Modificadas 1 e 2, pseudo-Voigt, Pearson-VII ou Thompson-Cox-Hastings) diferente para cada fase;
- Realiza refinamentos em dados difratados por nêutrons ou raios-X;

- Uso de uma ou duas larguras de linha de difração ($K_{\alpha 1} + K_{\alpha 2}$);
- A linha de base experimental do difratograma pode ser refinado com um polinômio de grau 5 ou interpolado com pontos tomados manualmente;
- Refinamento de múltiplas fases, até um máximo de 8;
- Possibilidade de duas funções de orientação preferencial;
- Possibilidade de correção por absorção atômica;
- Geração da lista de picos difratados com respectivos valores de hkl, multiplicidade, 2θ , intensidade integrada calculada e observada, largura à meia altura (FWHM) e erro;
- Refinamento de estruturas magnéticas;
- Refinamento considerando a dependência dos valores de FWHM com hkl para efeitos de estresse e tamanho de grão.
- Correções devido ao aparato experimental com deslocamento da origem em 2θ e assimetria de picos;
- Refinamento de perfil (indexação das reflexões de Bragg), sem necessidade de informar os parâmetros estruturais (parâmetros atômicos);
- Análise quantitativa;
- Possibilidade de vincular distâncias interatômicas e momentos magnéticos;
- Possibilidade de usar subrotinas do usuário para cálculos em modelos estruturais ou magnéticos;
- Geração de relatórios com informações completas do refinamento realizado;
- Facilidade quanto à visualização de gráficos (através do programa WinPlotR).

4.3 Rodando o Programa FullProf

Nas discussões que se seguem, consideramos que o PF será rodado em PC (386/4Mb com coprocessador, ou superior) com sistema operacional Windows 95 ou superior. Para realizarmos um refinamento estrutural ou indexação das reflexões de Bragg com o PF devemos usar dois arquivos: um com os dados experimentais e outro com informações sobre a estrutura, perfis dos picos e opções de refinamento.

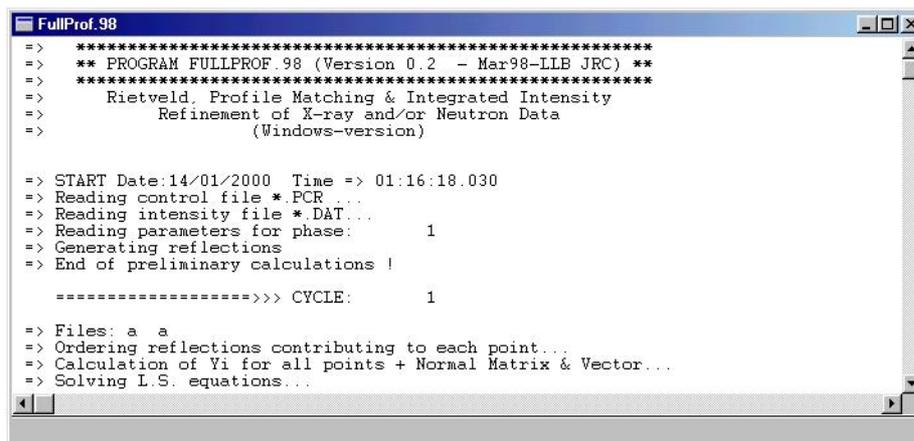


Figura 4.1 – Janela principal do Programa FullProf durante o processo de refinamento.

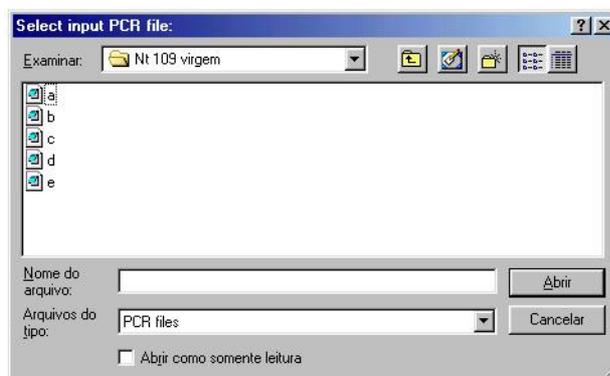


Figura 4.2 – Janela para definição do arquivo de entrada de informações .PCR.



Figura 4.3 – Janela para definição do arquivo contendo os dados experimentais .DAT.

Os formatos destes arquivos, uma descrição das opções e regras de colocação de parâmetros, bem como uma discussão sobre o processo de refinamento podem ser encontrados no apêndice desta dissertação, Guia Rápido FullProf (GRF). Porém para uma discussão mais aprofundada sobre o PF, o leitor pode consultar o Manual do Programa FullProf (MPF), (Rodriguez-Carnajal, 1997).

Nas seções seguintes serão apresentadas as formulações matemáticas dos conceitos já vistos no MR, transcritos de forma computacional, do modo como o PF faz uso.

No PF são usadas variáveis de controle que conforme seu valor, selecionam determinada opção de refinamento ou modo de funcionamento do programa. Mais adiante serão discutidas algumas destas variáveis e seus possíveis valores.

4.4 Fator de Espalhamento Atômico

O fator de espalhamento atômico f_j do j -ésimo átomo na célula unitária pode ser empiricamente descrito pela fórmula

$$f_j\left(\frac{\text{sen}\theta}{\lambda}\right) = \sum_{i=1}^4 a_i \exp\left(-b_i \frac{\text{sen}^2\theta}{\lambda^2}\right) + c \quad (4.1)$$

onde os coeficientes a_i , b_i e c são constantes para cada átomo j .

Faz parte do PF, como uma biblioteca interna, uma tabela com os fatores de espalhamento dos principais átomos e estados iônicos mais comuns. Para uma exposição destes valores, o leitor poderá consultar as Tabelas Internacionais de Cristalografia por Raios-X (*International Tables for X-ray Crystallography*, 1974).

Alguns dos átomos em seus estados iônicos mais usados na rotina do Laboratório Mössbauer do IF-UFRGS em seus refinamentos estruturais encontram-se na tabela 4.1.

Tabela 4.1 – Alguns dos valores dos coeficientes de espalhamento atômico para alguns átomos.

Átomo	a_1	b_1	a_2	b_2	a_3	b_3	a_4	b_4	c
Fe ²⁺	11.0424	4.6538	7.3740	0.3053	4.1346	12.0546	0.4399	31.2809	1.0097
Fe ³⁺	11.1764	4.6147	7.3863	0.3005	3.3948	11.6729	0.0724	38.5566	0.9707
Co ²⁺	11.2296	4.1231	7.3883	0.2726	4.7393	10.2443	0.7108	25.6466	0.9324
Nb ⁵⁺	17.9163	1.12446	13.3417	0.028781	10.7990	9.28206	0.337905	25.7228	-6.3934
Ta ⁵⁺	29.1587	1.50711	18.8407	0.116741	12.8268	6.31524	5.38695	12.4244	1.78555

Caso o PF não tenha na tabela interna os valores dos coeficientes de alguns dos átomos requeridos pelo usuário, este poderá fornecer os coeficientes no arquivo .PCR. O número de átomos para os quais iremos informar os coeficientes de espalhamento é selecionado no parâmetro NSCAT da linha 2 do MPF (NSC do GRF). Devem ser acrescentadas

então as linhas 8-1 e 8-2, tantas vezes quantas forem os átomos informados em NSCAT. Na linha 8-1, deve ser posto o nome do átomo, com dígitos maiúsculos, e o respectivo estado iônico. Por exemplo para O^{2-} deverá ser posto O2-. Na linha 8-2 são postos os nove coeficientes de espalhamento atômico, na ordem $a_1, b_1, a_2, b_2, a_3, b_3, a_4, b_4$ e c.

4.5 Linha de Base

A linha de base (LB) de um difratograma pode ser incorporada na eq. 3.1 através de 5 procedimentos básicos, cujos resultados são informados através da variável NBCKGD do MPF (ou Nba do GRF), linha 2. Um desses procedimentos consiste em realizar uma interpolação a partir da escolha de alguns pontos da LB. De forma que definindo NBCKGD = 6 equivale a uma interpolação com 6 pontos.

Outro procedimento consiste em considerar a LB como um polinômio de quinto grau. Neste caso se faz necessário o uso da variável BKPOS linha 4 do MPF (Bkpos do GRF), que define a origem do polinômio. No PF, para usar um polinômio deste tipo devemos selecionar NBCKGD = 0, e acrescentar os seis coeficientes que serão refinados. A fórmula do polinômio é

$$y_i(bkg) = \sum_{m=0}^G a_m \left(\frac{2\theta_i}{BKPOS} - 1 \right)^m \quad (4.2)$$

com $G = 5$. Os parâmetros refináveis são a_0, a_1, a_2, a_3, a_4 e a_5 .

Podemos refinar um polinômio de grau onze ($G = 11$), para isso selecionamos NBCKGD = -3.

A quarta forma de descrevermos a LB é usar um polinômio e considerar ainda uma contribuição da intensidade como função da largura de linha. O ajuste será feito então com onze parâmetros refináveis. A forma de $y_i(bkg)$ fica

$$y_i(bkg) = \sum_{m=0}^5 \left[a_m \left(\frac{2\theta_i}{BKPOS} - 1 \right)^m \right] + \sum_{k=1}^6 \left[b_k \frac{\text{sen}(Q_i d_k)}{Q_i d_k} \right] \quad (4.3)$$

Para usarmos essa descrição selecionamos NBCKGD = -1. Os parâmetros d_k são medidos em Å e Q_i é dado pela relação

$$Q_i = 4\pi \frac{\text{sen}(\theta_i)}{\lambda_1} \quad (4.4)$$

Com esse tratamento teremos 18 parâmetros refináveis: $a_0, a_1, \dots, a_5, b_1, b_2, \dots, b_6, d_1, d_2, \dots, d_6$.

Por fim podemos também fazer o PF ler os pontos de LB de um arquivo chamado FILE.BAC.

4.6 Função de Forma da Linha

No PF a função teórica que descreverá os picos difratados é selecionado com a variável NPROF, linha 2 do MPF (N_{pr} no GRF). Podemos inclusive selecionar uma função para cada fase presente e definida no processo de refinamento; o controle desta opção é feito pela variável NPRO, linha 11-2 do MPF (também denominada N_{pr} no GRF).

Os valores possíveis de NPROF (e NPRO) e as respectivas definições das funções são:

- NPROF = 1 Gaussiana (Ω_G)

$$\Omega_G = \frac{C_0^{1/2}}{H_k \pi^{1/2}} \exp\left(\frac{-C_0 (2\theta_i - 2\theta_k)^2}{H_k^2}\right) \quad (4.5)$$

- NPROF = 2 Lorentziana (Ω_L)

$$\Omega_L = \frac{C_1^{1/2}}{H_k \pi} \left(1 + C_1 \frac{(2\theta_i - 2\theta_k)^2}{H_k^2}\right)^{-1} \quad (4.6)$$

- NPROF = 3 Lorentziana Modificada 1 (Ω_{ML1})

$$\Omega_{ML1} = \frac{2C_2^{1/2}}{H_k \pi} \left(1 + C_2 \frac{(2\theta_i - 2\theta_k)^2}{H_k^2} \right)^{-2} \quad (4.7)$$

- NPROF = 4 Lorentziana Modificada 2 (Ω_{ML2})

$$\Omega_{ML2} = \frac{C_3^{1/2}}{2H_k} \left(1 + C_3 \frac{(2\theta_i - 2\theta_k)^2}{H_k^2} \right)^{-3/2} \quad (4.8)$$

- NPROF = 5 pseudo-Voigt (Ω_{pV})

$$\Omega_{pV} = \eta \Omega_L + (1 - \eta) \Omega_G \quad (4.9)$$

o parâmetro η pode ser refinado como função linear de 2θ ,

$$\eta = \eta_0 + 2\theta \cdot X, \quad (4.10)$$

onde η_0 (GAM1 da linha 11-5-1 do MPF e Shape1 do GRF) e X da linha 11-6-1 do MPF (e GRF) são parâmetros refináveis

- NPROF = 6 Pearson VII (Ω_{pVII})

$$\Omega_{pVII} = \frac{C_4}{H_k} \left(1 + 4(2^{1/m} - 1) \frac{(2\theta_i - 2\theta_k)^2}{H_k^2} \right)^{-m} \quad (4.11)$$

o parâmetro m pode ser refinado como função de 2θ ,

$$m = m_0 + 100 \frac{X}{2\theta} + 10000 \frac{Y}{(2\theta)^2}, \quad (4.12)$$

onde m_0 (GAM1 da linha 11-5-1 do MPF e Shape1 do GRF), X da linha 11-6-1 do MPF (e GRF) e Y da linha 11-6-1 do MPF (e GRF) são parâmetros refináveis

- NPROF = 7 Thompson-Cox-Hastings pseudo-Voigt (Ω_{TCHpV})

$$\Omega_{TCHpV} = \eta\Omega_L + (1 - \eta)\Omega_G \quad (4.13)$$

O parâmetro η é calculado da forma

$$\eta = 1,36603 \frac{\Gamma_L}{H_k} - 0,47719 \frac{\Gamma_L}{H_k} + 0,1116 \frac{\Gamma_L}{H_k} \quad (4.14)$$

H_k tem duas componentes, uma gaussiana (Γ_G) e outra lorentziana (Γ_L)

$$\Gamma_G = [(U + DTS^2) \tan^2 \theta + V \tan \theta + W + IG \cos^{-2} \theta]^{1/2} \quad (4.15)$$

$$\Gamma_L = X \tan \theta + (Y + F) \cos^{-1} \theta \quad (4.16)$$

onde U , V e W são os parâmetros de largura a meia altura, que caracterizam a resolução instrumental; DTS é a contribuição gaussiana de micro-estresse, calculado na subrotina STRAIN do PF; IG é o parâmetro gaussiano de tamanho de grão; X é o parâmetro lorentziano de estresse; Y é o parâmetro lorentziano de tamanho de grão; F parâmetro lorentziano para tamanho de grão, depende ainda de valores calculados na subrotina SIZE e do valor SZ.

Os parâmetros refináveis são U , V , W , X , Y , IG e SZ . No MPF esses parâmetros possuem tais nomes exatamente, no GRF correspondem respectivamente a U , V , W , X , Y , GauSiz e LorSiz, todos da linha 11-5-1.

A largura de linha H_k resultante das contribuições gaussiana e lorentziana é

$$H_k = \left(\Gamma_G^5 + A\Gamma_G^4\Gamma_L + B\Gamma_G^3\Gamma_L^2 + C\Gamma_G^2\Gamma_L^3 + D\Gamma_G\Gamma_L^4 + \Gamma_L^5 \right)^{1/5} \quad (4.17)$$

onde $A = 2,69269$; $B = 2,42843$; $C = 4,47163$ e $D = 0,07842$.

- NPROF = 8 A seleção da função que será usada será lida no arquivo com extensão .SHP ou no arquivo GLOBAL.SHP.

H_k é a largura a meia altura (FWHM) e as definições dos parâmetros C são:

$$C_0 = 4 \ln 2; C_1 = 4; C_2 = 4(2^{1/2} - 1); C_3 = 4(2^{2/3} - 1); C_4 = 2 \sqrt{\frac{(2^{1/m} - 1)m}{(m - 0,5)\pi}}.$$

4.7 Fatores de Polarização, Lorentz e Monocromador

As correções devido à polarização pelo monocromador são levados em conta nos parâmetros CTHM e K da linha 4 do MPF (respectivamente C_{thm} e R_{polarz} do GRF). Esses parâmetros entram no cálculo do fator polarização de Lorentz L_i (sem levar em conta multiplicidade)

$$L_i = \frac{1 - K + K \cdot CTHM \cdot \cos(2\theta_i)^2}{2 \sin^2 \theta_i \cos \theta_i} \quad (4.18)$$

onde o fator *monochromator polarization correction* $CTHM = \cos(2\theta_M)^2$, e θ_M é o ângulo de polarização do monocromador. Para monocromadores de grafite, definimos $CTHM = 0.8351$ e 0.7998 para K_β e K_α do cobre (Cu) e $CTHM = 0.7200$ para K_α do cobalto (Co).

K só é definido pelo usuário em caso da fonte ser de luz síncrotron, para o caso de raios-X, L_i tem a fórmula

$$L_i = \frac{1 + CTHM \cdot \cos(2\theta_i)^2}{2 \sin^2 \theta_i \cos \theta_i} \quad (4.19)$$

que corresponde à fórmula geral multiplicada por 2 e $K = 0.5$.

O fator L_k de Lorentz, polarização e multiplicidade é obtido com a multiplicação da multiplicidade da reflexão hkl (m_k) pelo fator L_i da forma

$$L_k = m_k L_i \quad (4.20)$$

4.8 Fatores de Assimetria

No PF definimos a posição 2θ , abaixo da qual os picos são assimétricos, com o parâmetro $RLIM$ da linha 4 do MPF ($ASYLim$ do GRF). A expressão dada por Bérar e Baldinozzi, (1993) é

$$A_k = 1 + \frac{Pas_1 \cdot F_a(z) + Pas_2 \cdot F_b(z)}{\tan\theta} + \frac{Pas_3 \cdot F_a(z) + Pas_4 \cdot F_a(z)}{\tan 2\theta} \quad (4.21)$$

onde $F_a = 2z \exp(-z^2)$; $F_b = 2(2z^2 - 3)F_a$ e $z = (2\theta_i - 2\theta_k - zero2\theta) / H_k$. O índice k corresponde a determinado conjunto de índices de Miller hkl , e o parâmetro $zero2\theta$ corrige o erro experimental do difratômetro relacionado com o zero do difratograma em 2θ , de modo que $2\theta_{corrigido} = 2\theta_{experimental} - zero2\theta$.

Os parâmetros refináveis são $Pas1$, $Pas2$, $Pas3$ e $Pas4$ da linha 11-8-1 do MPF ($Asy1$, $Asy2$, $Asy3$ e $Asy4$ do GRF), além de $zero2\theta$ que é o parâmetro ZER da linha 10-1 do MPF ($Zero$ do GRF).

4.9 Orientação Preferencial

Existem duas funções para correção de orientação preferencial no PF. Para selecionarmos qual das funções iremos utilizar, definimos a variável $NORI$ da linha 2 do MPF (NOR do GRF).

- $NORI = 0$ – Função usual de Rietveld para orientação preferencial

$$P_k = G_2 + (1 - G_2) \exp(G_1 \alpha^2) \quad (4.22)$$

onde $G1$ e $G2$ são os parâmetros refináveis na linha 11-8-1 do MPF (respectivamente $Pref1$ e $Pref2$ do GRF), e α é o ângulo agudo entre o vetor de espalhamento e a normal dos cristalitos.

- NORI = 1 – Função de March

$$P_k = G_2 + (1 - G_2) \left[(G_1 \cos \alpha)^2 + \frac{\sin^2 \alpha}{G_1} \right]^{-3/2} \quad (4.23)$$

onde G1 é o parâmetro refinável da linha 11-8-1 do MPF (Prefl do GRF) e G2 é a fração de amostra que não tem textura; o PF coloca seu valor entre 0 e 1.

4.10 Absorção (e Microabsorção)

O fator de absorção depende da geometria usada no experimento. Para dados coletados com a geometria Debye-Scherrer, as intensidades devem ser corrigidas aplicando o fator de transmissão T_k

$$T_k = \exp[-(1,7133 - 0,0368 \sin^2 \theta) \mu R + (0,0927 + 0,375 \sin^2 \theta) (\mu R)^2] \quad (4.24)$$

onde μ é o coeficiente de absorção linear e R é o raio cilíndrico da amostra.

Para a geometria de Bragg-Brentano, (Pitschke, Hermann, Mattern, 1993) propuseram um fator de transmissão dependente do ângulo de contagem

$$T_k = \frac{1}{2\mu} \left[1 - P_0 - C_p \frac{\tau}{\sin \theta} \left(1 - \frac{\tau}{\sin \theta} \right) \right] \quad (4.25)$$

onde μ é o coeficiente de absorção linear e P_0 , C_p e τ são parâmetros refináveis de microabsorção. Podemos refinar esses parâmetros selecionando o parâmetro IGLMORE = 1 na linha 10-1 do MPF (MORE no GRF). Acrescentamos então mais uma linha imediatamente abaixo da linha 10-1, que conterà os parâmetros P0, Cp, Tau e seus respectivos códigos de controle (explicados no GRF e MPF).

4.11 Método de Refinamento Numérico

A função a ser minimizada no PF é também do tipo

$$M_p = \sum_i w_i [y_i(\text{obs}) - y_i(\text{calc})] \quad (4.26)$$

onde i varia entre 2θ inicial e 2θ final de contagem. O peso w_j é um parâmetro estatístico dado como $w_i = 1/\sigma_i^2(\text{obs})$, onde σ^2 é a variância, que neste caso vale $\sigma_i^2(\text{obs}) = y_i(\text{obs})$.

4.12 Análise Quantitativa de Fases

É possível fazer um cálculo aproximado das porcentagens relativas de fases de uma amostra multifase, a partir da técnica DRX. Porém, para análise quantitativa é essencial que sejam cumpridas duas condições:

- A amostra deve ser cuidadosamente preparada de acordo com a definição de pó, i.e., possuir homogeneidade, número suficientemente grande de partículas com orientação aleatória;
- Os fatores de estrutura das fases devem ser calculados corretamente.

É conveniente classificar os pós misturados de acordo com o valor do produto μD onde μ é o coeficiente de absorção linear e D uma medida do tamanho linear de uma partícula. Quatro casos devem ser considerados:

- Boas misturas de pó: $\mu D < 0,01$. As partículas individuais do pó têm absorção desprezível e nenhuma correção tem que ser aplicada aos dados;
- Pós médios: $0,01 < \mu D < 0,1$;
- Pós grossos: $0,1 < \mu D < 1$;
- Pós muito grossos: $\mu D > 1$.

Em uma mistura de n fases cristalinas a fração de peso W_j da fase j é dada por

$$W_j = \frac{s_j Z_j M_j V_j t_j^{-1}}{\sum_n s_n Z_n M_n V_n t_n^{-1}} \quad (4.27)$$

onde s_j é o fator de escala, Z_j é o número de fórmulas por célula unitária, M_j é o peso molecular da fórmula, V_j é o volume da célula unitária e t_j é o fator de absorção das partículas da fase j . Para o cálculo preciso de t_j , o leitor poderá consultar as referências citadas em Rodriguez-Carvajal (1997). No PF, o usuário dispõe de um parâmetro para definir Z_j , M_j e t_j ; é o parâmetro ATZ da linha 11-2 do MPF (e do GRF).

$$ATZ = \frac{Z_j M_j f^2}{t_j} \quad (4.28)$$

onde f serve para transformar os valores de multiplicidade usadas na linha 11-4-1 nos seus valores corretos. Para fórmulas estequiométricas $f = 1$. Para fases não estequiométricas, $f = \text{Occ.m}/M$, onde m é a multiplicidade de Wyckoff e M a multiplicidade geral da fase, Occ é o número de ocupação (linha 11-4-1). O fator t_j geralmente pode ser aproximado para 1, dependendo das condições de pulverização da amostra.

5 Ensaios e Aplicações com o Programa FullProf

Neste capítulo serão discutidos exemplos. Ensaios com os parâmetros refináveis e aplicações realizadas com o PF, tanto a nível como RE, quanto como IRB.

Os ensaios realizados com o PF tem objetivo de medir a sensibilidade dos parâmetros envolvidos no processo de ajuste. São feitas alterações “forçadas” nos ajustes, para avaliar a convergência nos ciclos de refinamento. Por “forçadas” entende-se feitas manualmente para proporcionar a investigação do comportamento do programa.

5.1 Sensibilidade ao Parâmetro Zero 2θ

Esse ensaio foi realizado com o parâmetro ZER (linha 10-1 do MPF, zero do GRF), que descreve o deslocamento do zero da escala 2θ , devido a erros no aparato experimental.

Nosso procedimento foi o de deslocar os dados experimentais manualmente para observar a exatidão ou coerência do parâmetro ZER. Para ilustrar este estudo, tomamos o exemplo dos dados medidos no difratômetro Siemens (tubo de cobre) do IF-UFRGS, de uma amostra de CoTa_2O_6 , realizado com faixa angular de 15.05° até 75.00° em 2θ e o passo de contagem igual a 0.05° em 2θ .

Esse foi um dos difratogramas que apresentam o comportamento *padrão* neste ensaio, i.e., representam bem o que acontece se deslocarmos manualmente a origem da escala 2θ . No caso, o RE do difratograma, sem deslocamento artificial da origem, gerou um parâmetro ZER = -0.0272 . Deslocando a origem dos dados experimentais em -0.05 , o RE encontrou o valor de ZER = -0.0772 , que confere exatamente com o deslocamento artificial causado.

Em todos os ensaios, o parâmetro ZER foi refinado simultaneamente com o fator de escala e os coeficientes da LB. Os parâmetros refináveis seguem a estratégia normal de

refinamento discutida na seção 5.5. Conseguimos convergência do parâmetro ZER deslocando artificialmente a origem entre os limites de $+0.35^\circ$ e -0.45° , ou seja, 7 vezes o valor do passo angular para mais e 9 vezes o valor do passo angular para menos. Tudo isso demonstra a enorme possibilidade do PF de corrigir erros envolvidos nas posições em 2θ dos difratogramas analisados. Em geral, erros devido aos deslocamentos da origem não ultrapassam 3 passos angulares e o PF faz a correção numérica destes erros. Neste ensaio todos os valores de R_p (Rietveld) ficaram na faixa entre 9 e 10 %.

5.2 Uso dos Parâmetros de Assimetria

O uso ou não dos parâmetros de assimetria foi outro ensaio realizado. Os parâmetros de assimetria são os coeficientes de uma função de correção aos deslocamentos dos centros dos picos difratados. Em geral os picos assimétricos aparecem abaixo de $2\theta = 40^\circ$. No PF, conforme está descrito na seção 4.8, existe um parâmetro em que o usuário define o limite abaixo do qual acha os picos assimétricos. Além disso existem até 4 parâmetros para serem refinados. Para exemplificar é ilustrado o RE do $Fe(Nb_{0.6}Ta_{0.4})_2O_6$, com e sem o refinamento dos parâmetros de assimetria. Os parâmetros de qualidade de ajuste e o aspecto visual refletem claramente a importância do uso dos parâmetros de assimetria.

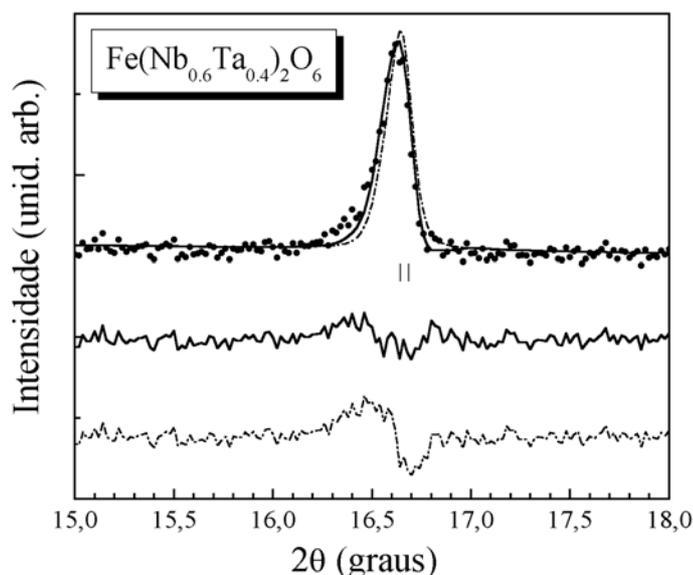


Figura 5.1 – Refinamento dos pontos experimentais ajustados por duas funções, com (linha cheia) e sem (linha ponto-tracejada) refinamento dos parâmetros de assimetria. Abaixo as respectivas funções de erro.

Tabela 5.1 – Parâmetros de qualidade de ajuste dos refinamentos do $\text{Fe}(\text{Nb}_{0.6}\text{Ta}_{0.4})_2\text{O}_6$ com e sem uso dos parâmetros de assimetria.

Parâmetro de qualidade	com correções de assimetria	sem correções de assimetria
$R_p(\text{FullProf})$ (%)	7.15	8.72
$R_p(\text{Rietveld})$ (%)	12.5	15.1
R_B (%)	5.61	6.21

5.3 Sensibilidade ao Grupo Espacial

A geração das posições dos picos de Bragg é feita a partir dos parâmetros de rede, porém as ausências sistemáticas são conhecidas a partir do grupo espacial do composto. O PF é muito sensível quanto à escolha correta do grupo espacial da amostra estudada, de modo que a definição de outro grupo que não o correto implica em divergência no processo de refinamento. Esse fato serve para identificação e confirmação do grupo espacial informado.

Foram feitos refinamentos em que propositalmente foram informados grupos errados como sendo da amostra do difratograma refinado. Os resultados para grande número de ciclos é a divergência. Somente para ilustração, foram feitos refinamentos com poucos ciclos para visualização dos gráficos de refinamento.

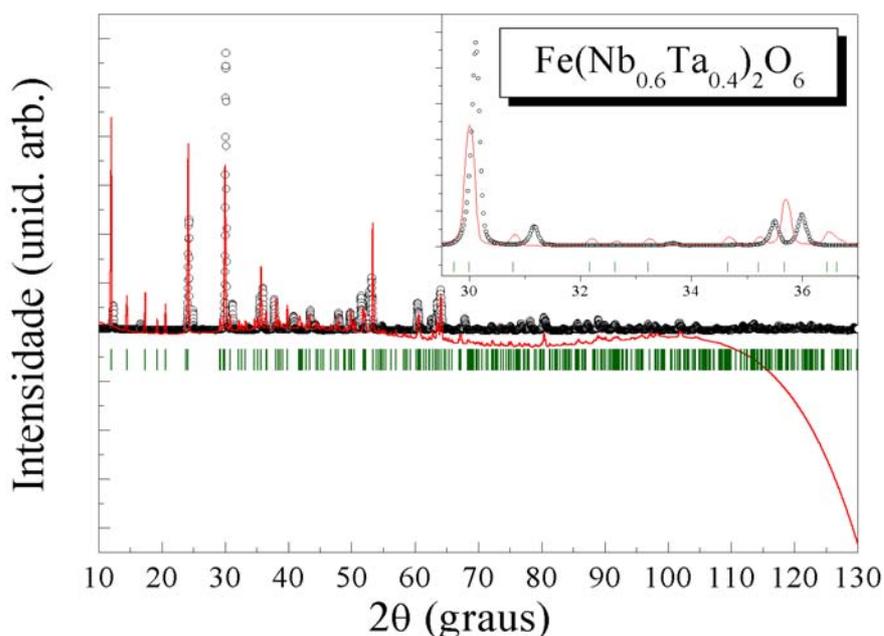


Figura 5.2 – Refinamento do $\text{Fe}(\text{Nb}_{0.6}\text{Ta}_{0.4})_2\text{O}_6$ com grupo espacial Pbam.

A Fig. 5.2 é o gráfico de refinamento do $\text{Fe}(\text{Nb}_{0.6}\text{Ta}_{0.4})_2\text{O}_6$, (difratograma experimental medido no difratômetro Siemens do IF-UFRGS, com tubo de cobre, 4 segundos por ponto, na faixa de 10.05° a 130.00° e passo angular de 0.02° em 2θ), que possui simetria ortorrômbica e grupo espacial Pbcn. No entanto, o refinamento foi feito com a definição do grupo espacial Pbam, também ortorrômbico. Foram feitos somente dois ciclos de refinamento; caso contrário o programa divergiria.

Os grupos espaciais apresentam outra nuança: as posições atômicas de um mesmo grupo espacial podem ser descritas por mais de uma forma, através de transformações de simetria que recuperam a célula unitária no espaço. Um exemplo prático deste fato são as posições atômicas usadas para descrever o composto $\text{Fe}(\text{Nb}_{0.6}\text{Ta}_{0.4})_2\text{O}_6$, de simetria ortorrômbica Pbcn. Podemos encontrar na literatura pelo menos dois conjuntos de posições atômicas que descrevem corretamente os átomos no espaço deste composto (Wenger et al., 1991 e Heid et al., 1996). Na primeira referência descreve-se a tantalita MnTa_2O_6 , e na segunda a columbita FeNb_2O_6 , ambas com grupo espacial Pbcn que correspondem à mesma simetria da columbita-tantalita $\text{Fe}(\text{Nb}_{0.6}\text{Ta}_{0.4})_2\text{O}_6$. Os parâmetros de rede reportados são bastante parecidos, mas o conjunto das posições atômicas são diferentes, conforme mostra a Tabela 5.2.

Tabela 5.2 – Parâmetros reportados por Wenger et al. (1991) e Heid et al. (1996) para o grupo espacial Pbcn, respectivamente um sobre o outro.

Parâmetros de Rede (Å)				
a	b	c		
14.221(2)	5.727(1)	5.102(1)		
14.2367(16)	5.7322(3)	5.0433(3)		
Posições Atômicas				
Sítio Ocupacional	x	y	z	$B_{\text{isotrópico}}(\text{Å}^2)$
A (Mn)	“0”	0.3327(4)	“1/4”	0.80(3)
(Fe)	“0”	0.1657(12)	“1/4”	
B (Ta)	0.16391(9)	0.1725(1)	0.7462(4)	0.49(1)
(Nb)	0.1632(6)	0.3199(10)	0.7509(25)	
O1 (O)	0.0941(7)	0.107(1)	0.072(2)	0.7(2)
	0.0985(7)	0.3988(17)	0.4303(15)	
O2 (O)	0.4211(6)	0.117(1)	0.090(2)	0.4(2)
	0.0817(6)	0.1182(19)	0.8952(15)	
O3 (O)	0.7577(7)	0.120(1)	0.082(2)	0.6(2)
	0.2542(7)	0.1273(23)	0.5758(12)	

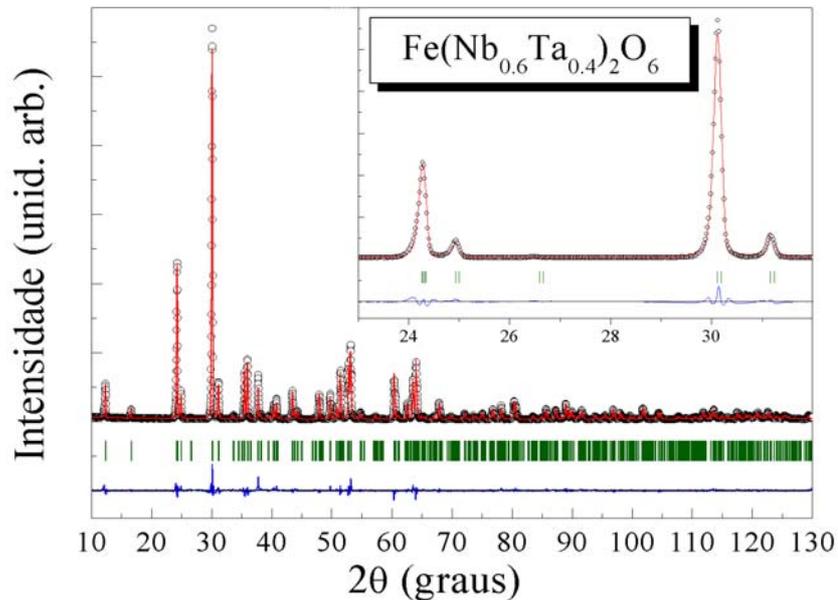


Figura 5.3 – Refinamento do $\text{Fe}(\text{Nb}_{0.6}\text{Ta}_{0.4})_2\text{O}_6$ usando valores iniciais de Wenger et al. (1991). Tomando os valores iniciais conforme Heid et al. (1996) não observamos modificações visuais nestas escalas.

Os resultados obtidos (R_p de Rietveld = 12.1 % e R_B = 5.61 %) foram idênticos para ambas as posições iniciais (Wenger et al., 1991 e Heid et al., 1996), conforme a Tabela 5.3.

Tabela 5.3 – Parâmetros resultantes dos REs para o $\text{Fe}(\text{Nb}_{0.6}\text{Ta}_{0.4})_2\text{O}_6$, com valores iniciais de Wenger et al. (1991) e Heid et al. (1996) respectivamente um sobre o outro.

Parâmetros de Rede (Å)				
a	b	c		
14.273(7)	5.7353(6)	5.0553(6)		
14.273(7)	5.7353(6)	5.0553(6)		
Posições Atômicas				
Sítio Ocupacional	x	y	z	$B_{\text{isotrópico}}(\text{Å}^2)$
A (Fe)	“0”	0.335(9)	“1/4”	1.0(4)
	“0”	0.164(0)	“1/4”	1.0(4)
B (Nb, Ta)	0.1618(8)	0.179(2)	0.744(4)	0.4(0), 0.4(1)
	0.1618(8)	0.320(7)	0.755(5)	0.4(0), 0.4(1)
O1 (O)	0.096(4)	0.11(0)	0.06(8)	0.4(5)
	0.096(4)	0.38(9)	0.43(1)	0.4(5)
O2 (O)	0.418(8)	0.11(8)	0.07(8)	0.3(4)
	0.081(1)	0.11(8)	0.92(1)	0.3(4)
O3 (O)	0.765(8)	0.11(6)	0.08(6)	1.0(2)
	0.265(8)	0.11(6)	0.58(6)	1.0(2)

Diversos parâmetros resultaram no mesmo valor, fato esperado para os parâmetros de rede e os fatores de temperatura. Diversas posições atômicas variaram, conforme os valores iniciais informados.

Matematicamente, esses dois conjuntos de valores iniciais não são iguais, porém fisicamente, na distribuição espacial, as descrições se equivalem, conforme mostram as figuras de representação atômica. Parte dos dados aqui expostos foram publicados por Santos et al. (1999).

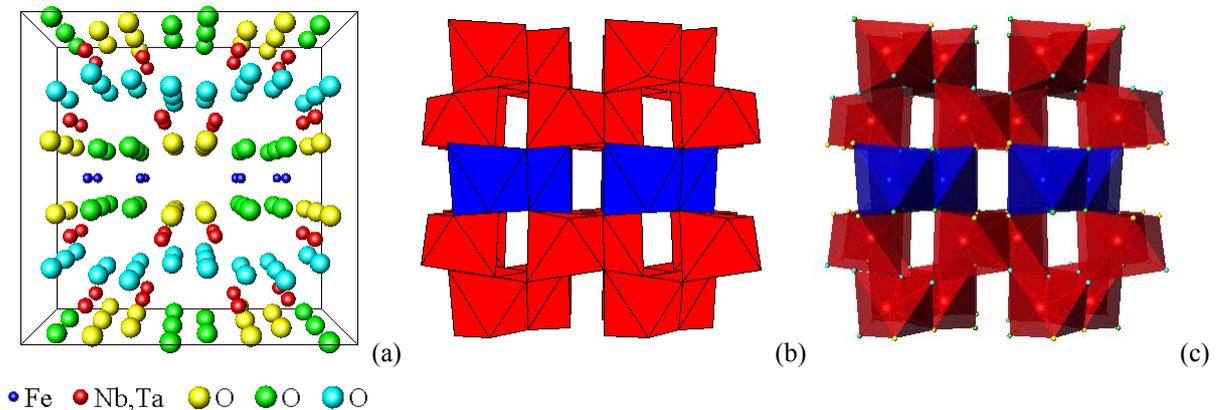


Figura 5.4 – Representações atômicas do $\text{Fe}(\text{Nb}_{0.6}\text{Ta}_{0.4})_2\text{O}_6$ geradas com o RE a partir dos parâmetros iniciais conforme Wenger et al. (1991): (a) átomos; (b) octaedros tradicionais; (c) octaedros 3D com átomos.

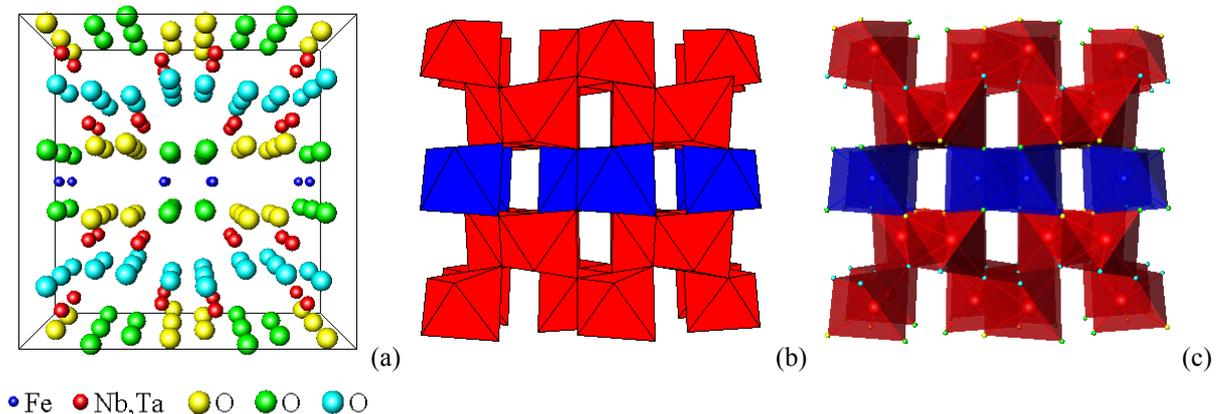


Figura 5.5 – Representações atômicas do $\text{Fe}(\text{Nb}_{0.6}\text{Ta}_{0.4})_2\text{O}_6$ geradas com o RE a partir dos parâmetros iniciais conforme Heid et al. (1996): (a) átomos; (b) octaedros tradicionais; (c) octaedros 3D com átomos.

5.4 Erros Admitidos nos Parâmetros Iniciais

Os parâmetros iniciais usados no método dos mínimos quadrados devem ser próximos dos reais parâmetros físicos do composto estudado. Foram realizados ensaios para verificar

quanto os parâmetros iniciais poderiam ser informados fora dos valores reais.

Os parâmetros de rede podem estar até 1% fora dos seus valores reais. Vale dizer que esse é um erro bastante grande. Para se ter uma idéia, uma amostra do tipo FeTa_2O_6 possui parâmetros de rede $a = b \approx 4,75 \text{ \AA}$ e $c \approx 9,20 \text{ \AA}$. Os erros permitidos seriam $4,7025 \leq a \leq 4,7975 \text{ \AA}$ e $9,108 \leq c \leq 9,292 \text{ \AA}$. Evidentemente esses erros variam um pouco de amostra para amostra, mas até 1% em geral o PF consegue convergir para o valor real da amostra.

Para as posições atômicas, o erro permitido está em torno de 20%, também variando um pouco de amostra para amostra. No RE da amostra FeTa_2O_6 , foram variadas algumas posições atômicas e observado se o PF conseguiria a convergência destes valores para o valor real, contando o número de ciclos para a convergência. No caso da posição atômica z do sítio do Ta, em que o valor estável (considerado real) é $z_{\text{Ta}} = 0.330(6)$, conseguiu-se informar este valor em 20% abaixo do valor real [$z_{\text{Ta}} = 0.26448$] e 25% acima [$z_{\text{Ta}} = 0.41325$], de modo que o PF conseguiu convergência no processo de refinamento para o valor real. A Fig. 5.6 ilustra esse ensaio:

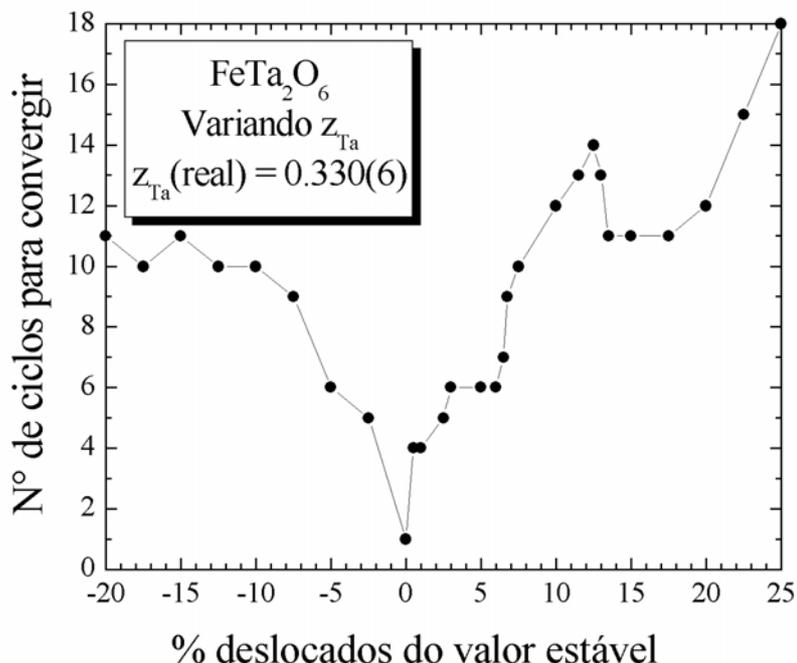


Figura 5.6 – Ensaio do número de ciclos usados pelo PF para convergência em função do erro no parâmetro inicial informado z_{Ta} .

Para os parâmetros relacionados na Tabela 5.4 usamos valores iniciais típicos, encontrados na literatura e confirmados em diversos testes com os materiais aqui descritos.

Caso haja divergência ou dificuldade para convergência com esses valores, podemos utilizar valores similares, até que haja convergência. Em geral somente os parâmetros de largura de linha causam esse tipo problema.

Tabela 5.4 – Valores típicos tomados como iniciais nos refinamentos.

Parâmetro	Valor inicial (IRB)	Valor inicial (RE)
Fator de escala (Scale)	1.00 (não refinado)	0.001
Zero – shift (Zero)	0.00	0.00
η_0 (Shapel)	0.50	0.50
X (variação de η_0)	0.00	0.00
U1; V1; W1	0.20; -0.20; 0.20	0.20; -0.20; 0.20
U2; V2; W2	0.02; -0.02; 0.02	0.02; -0.02; 0.02
Asy1;Asy2;Asy3;Asy4	0.20; 0.02; 0.00; 0.00	0.20; 0.02; 0.00; 0.00
Biso	-	0.50

5.5 Estratégia de Refinamento

Diversos são os fatores que influenciam no processo de convergência dos ajustes no RE e no IRB. Entre eles estão os valores iniciais informados e a estratégia para o refinamento dos parâmetros. Sobre os valores iniciais foram apresentadas na seção anterior algumas alternativas e cuidados a serem tomados.

Já a estratégia de refinamento foi amplamente experimentada e modificada, até à definição de uma que parece ser a mais adequada. Cada difratograma a ser refinado apresenta peculiaridades quanto à estrutura, as quais devem ser levadas em conta. O uso de uma estratégia adequada de refinamento se faz necessária por três motivos básicos:

- 1- fazer o PF entrar no processo de convergência;
- 2- esse processo de convergência deve ser o mínimo global do sistema;
- 3- os parâmetros resultantes do refinamento devem possuir significado físico.

Na verdade o uso de uma estratégia correta fará com que esses três objetivos sejam cumpridos. Existem estratégias publicadas que foram analisadas, (Pitschke, Mattern, Hermann 1993 e Young, 1993).

Ensaio realizados mostraram que uma boa estratégia, composta por partes das já publicadas e por algumas alterações próprias, é a usada atualmente na rotina do Laboratório Mössbauer do IF-UFRGS. Esta se encontra descrita na seção 5.5 do apêndice.

5.6 Confiabilidade dos Fatores de Qualidade de Ajuste

Existem trabalhos que analisam a validade dos fatores de qualidade de ajuste usados no MR (Young e Wiles, 1982; Hill, 1992; Hill e Cranswick, 1994). Esses trabalhos comparam a validade de cada fator segundo critérios de visualização e análise estatística dos fatores. Não há, entretanto, ensaios que analisam os parâmetros fazendo mudanças propositalmente nos arquivos de dados dos difratogramas estudados. Por exemplo, somar ou multiplicar um valor constante a todos os dados experimentais e verificar alterações dos fatores de qualidade de ajuste.

Seis ensaios diferentes foram realizados com o difratograma do $\text{Fe}(\text{Nb}_{0.6}\text{Ta}_{0.4})_2\text{O}_6$, que originalmente possui LB média de 200 contagens. Após o processo de RE foram analisados os fatores R do PF, de Rietveld, de Bragg e o χ^2 . Cada ensaio consistiu de uma manipulação dos dados experimentais do difratograma: somar 2000 contagens, somar 4000 contagens, multiplicar por 2 e multiplicar por 4. Foram também calculados os valores de desvio padrão sobre as variações dos fatores de qualidade.

Tabela 5.5 – Ensaio sobre os dados experimentais do difratograma de $\text{Fe}(\text{Nb}_{0.6}\text{Ta}_{0.4})_2\text{O}_6$, para observação da variação dos fatores de qualidade de ajuste.

Fator	Padrão	+ 2000	+ 4000	× 2	× 4	Desvio Padrão
$R_P(\text{PF}^\dagger)$	7.15	1.31	0.73	7.15	7.15	3.41
$R_{WP}(\text{PF})$	9.73	2.12	1.25	9.73	9.73	4,42
$R_E(\text{PF})$	4.74	2.02	1.50	3.35	2.37	1,28
$R_P(\text{R}^\ddagger)$	12.5	12.8	13.1	12.5	12.5	0,27
$R_{WP}(\text{R})$	14.5	10.1	9.11	14.5	14.5	2,70
$R_E(\text{R})$	7.04	9.59	10.9	4.98	3.52	3,08
χ^2	4.22	1.10	0.698	8.44	16.89	6,70
R_B	5.61	6.41	6.83	5.62	5.64	0,56
LB média	200	2200	4200	400	800	-

[†] - fatores usuais do Programa FullProf

[‡] - fatores convencionais de Rietveld

Podemos observar que o parâmetro que menos variou foi o R_P de Rietveld, depois o fator R_B de Bragg. São esses os fatores mais confiáveis ou menos susceptíveis a manipulação de dados experimentais.

5.7 Estudo Sistemático com Amostras do tipo $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{Ta}_2\text{O}_6$

O primeiro exemplo a ser discutido é o refinamento estrutural do sistema tetragonal $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{Ta}_2\text{O}_6$, com $0 \leq x \leq 1$, realizado a partir do difratograma experimental feito no difratômetro Siemens do IF-UFRGS, com parâmetros operacionais conforme Tabela 5.7. O sistema pertence ao grupo espacial $P4_2/mnm$, com valores de parâmetros de rede e posições atômicas dos quatro sítios da célula unitária similares àqueles publicados por Eicher et al. (1986). Os parâmetros atômicos e de rede resultantes do processo de RE estão na Tabela 5.6 ($B_{\text{isotrópico}}$ = fator de temperatura isotrópico). A casa decimal entre parênteses indica que nesta se encontra a incerteza.

Em se tratando de uma solução sólida, obedecendo à lei de Vegard, os resultados das diversas amostras são bastante similares, razão pela qual difratogramas, detalhes do refinamento e esquemas estruturais serão apresentados apenas para o composto FeTa_2O_6 . Outros detalhes poderão ser obtidos em publicações recentes (Zawislak et al., 1997 e Mello et al., 1999).

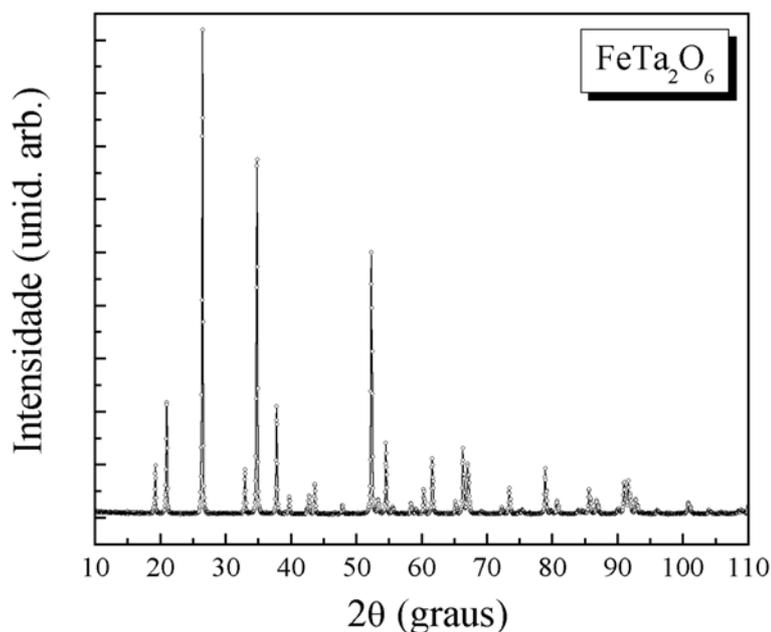


Figura 5.7 – Difratograma experimental do composto FeTa_2O_6 ; os pontos experimentais foram ligados para melhor visualização.

Tabela 5.6 – Parâmetros resultantes do RE para o FeTa_2O_6 . Embaixo estão os valores reportados por Eicher et al. (1986).

Parâmetros de Rede (Å)				
a	b	c		
4.7563(0)	4.7563(0)	9.198(7)		
4.749(2)	4.749(2)	9.192(4)		
Posições Atômicas				
Sítio Ocupacional	x	y	z	$B_{\text{isotrópico}}(\text{Å}^2)$
A (Fe)	“0”	“0”	“0”	0.5(0)
				0.7(4)
B (Ta)	“0”	“0”	0.330(6)	0.3(9)
			0.333(2)	0.5(4)
O1 (O)	0.312(8)	0.312(8)	“0”	0.5(5)
	0.307(5)	0.307(5)		0.4(4)
O2 (O)	0.292(8)	0.292(8)	0.320(5)	0.4(3)
	0.297(3)	0.297(3)	0.322(1)	0.7(3)

O gráfico de refinamento apresenta os pontos experimentais, a curva teórica de ajuste, os picos de Bragg e a linha de diferença entre pontos experimentais e teóricos na parte mais embaixo do gráfico. Os resultados de refinamento para todas as amostras encontram-se na Tabela 5.8.

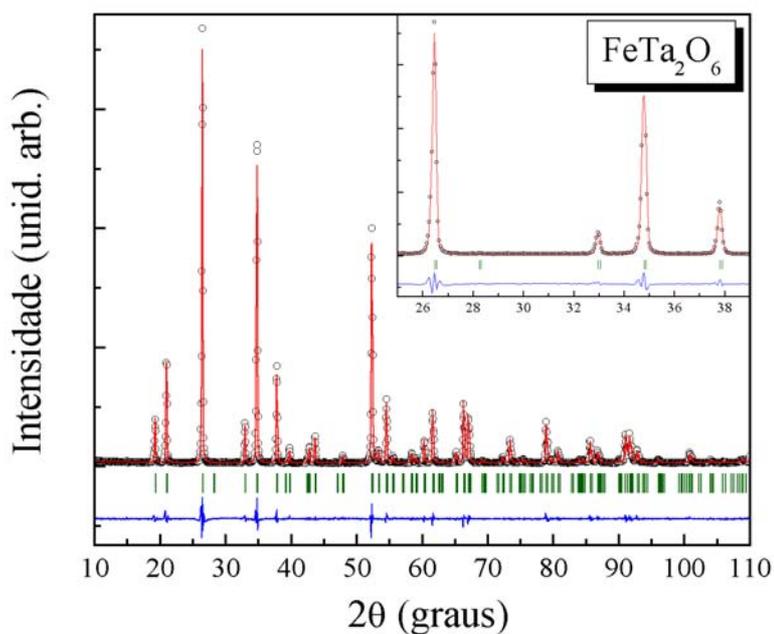


Figura 5.8 – Gráfico de refinamento do FeTa_2O_6 .

Com as posições atômicas obtidas, é possível reproduzir a estrutura atômica para visualização, tanto para apresentação dos átomos, como para os octaedros formados pelos átomos de oxigênio em torno dos átomos de Fe e Ta.

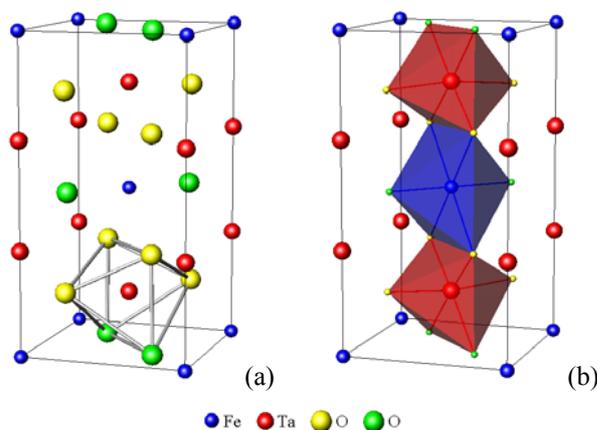


Figura 5.9 – Representações atômicas do FeTa₂O₆ geradas com o RE:
(a) Átomos e ligações de um octaedro; (b) Octaedros 3D com átomos.

Tabela 5.7 – Parâmetros operacionais dos difratogramas das amostras do sistema Fe_xCo_{1-x}Ta₂O₆.

Amostra	Fórmula Química	Faixa 2θ	Passo em 2θ	Tempo por ponto
A1	FeTa ₂ O ₆	10.05 – 110.00	0.05	1 segundo
A2	Fe _{0.8} Co _{0.2} Ta ₂ O ₆	10.02 – 80.00	0.02	4 segundos
A3	Fe _{0.5} Co _{0.5} Ta ₂ O ₆	10.02 – 100.00	0.02	4 segundos
A4	Fe _{0.2} Co _{0.8} Ta ₂ O ₆	10.02 – 110.00	0.02	4 segundos
A5	CoTa ₂ O ₆	15.05 – 75.00	0.05	1 segundo

O que podemos observar, mesmo visualmente, é o deslocamento progressivo dos picos difratados, no sentido de mais altos ângulos da amostra A1 para a amostra A5. Isso é um indício do aumento sistemático dos parâmetros de rede, o que foi confirmado pelos REs. A Fig. 5.10 reflete claramente a validade da lei de Vegard para o sistema em discussão.

Tabela 5.8 – Parâmetros de rede resultantes dos REs do sistema Fe_xCo_{1-x}Ta₂O₆.

Amostra	a (Å)	c (Å)	R _p (Rietveld)	R _B (%)
FeTa ₂ O ₆	4.7563(0)	9.198(7)	11.7	3.14
Fe _{0.8} Co _{0.2} Ta ₂ O ₆	4.7520(0)	9.193(3)	9.73	3.78
Fe _{0.5} Co _{0.5} Ta ₂ O ₆	4.7464(5)	9.186(1)	9.88	2.7
Fe _{0.2} Co _{0.8} Ta ₂ O ₆	4.7409(3)	9.177(9)	10.7	3.35
CoTa ₂ O ₆	4.7339(2)	9.172(2)	9.69	2.74

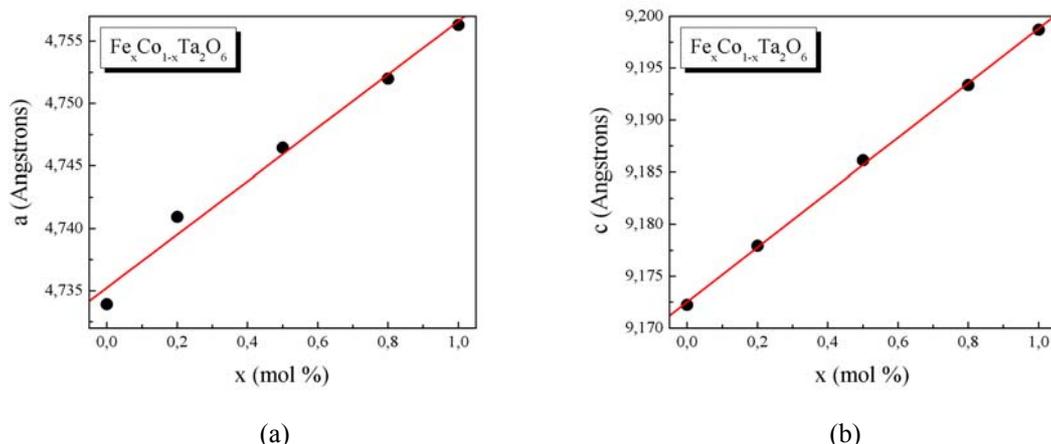


Figura 5.10 – Gráficos dos parâmetros de rede em função da fração molar em %:
(a) Parâmetro a ; (b) Parâmetro c .

5.8 Determinação da Cristalinidade de Polímeros via Difração de Raios-X

A difração de raios-X é freqüentemente usada para se determinar cristalinidade em polímeros (Weidinger e Hermans, 1961 e Jones et al., 1963). Os polímeros semi-cristalinos contêm duas fases: uma cristalina e outra amorfa. Embora não exista uma interface bem definida entre estas duas regiões, este modelo de “duas fases” é bastante aceito. Um dos métodos usados (Lima, 1998) para a determinação da cristalinidade relativa baseia-se na relação das áreas das fases cristalina e amorfa, de modo que a cristalinidade x_c de uma amostra é dada por

$$x_c = \frac{A_c}{A_c + A_a} \quad (5.1)$$

onde A_c refere-se ao total das áreas correspondentes às frações cristalinas e A_a à área sob o halo amorfo. A fase amorfa apresenta-se no difratograma como um pico único de grande largura de linha, conforme mostra a Fig. 5.11. Portanto, para aplicação da eq. (5.1), há necessidade de separação das contribuições dos dois tipos de fases.

Para ilustrar a aplicação do MR a este tipo de problema, será discutida a determinação das áreas dos picos difratados de uma amostra de polipropileno isotático. Os dados foram obtidos no difratômetro Philips do IF-UFRGS, na região de 2θ entre 2.52° e 47.48° , passo

angular de 0.02° , tempo de contagem de 15 segundos/ponto.

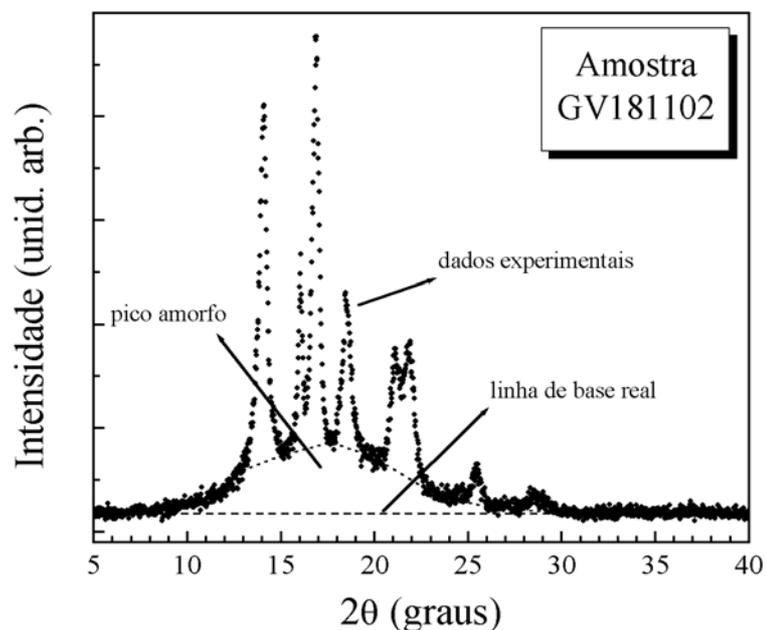


Figura 5.11 – Difratograma experimental de uma amostra de polipropileno isotático.

Como se vê no difratograma experimental, há uma linha de base bastante distorcida, sugerindo a existência de uma contribuição amorfa, representada por um pico com grande largura de linha. As reflexões usuais foram indexadas a duas α -iPP, monoclinica e β -iPP, hexagonal. Os parâmetros de rede iniciais para a fase α -iPP foram extraídos de Brückner et al. (1991). Já a β -iPP não possui na literatura concordância quanto aos seus parâmetros de rede, inclusive existem artigos que ilustram as tentativas de determinação do próprio grupo espacial até mesmo antes dos parâmetros de rede (Dorset et al., 1998 e Meille et al., 1993). Usamos as diversas possibilidades de grupos espaciais e parâmetros de rede destes artigos e realizamos a IRB para cada uma destas possibilidades até encontrarmos a opção que melhor ajustasse os picos de fase β -iPP, fornecendo grupo espacial e parâmetros de rede conforme Tabela 5.9.

As contribuições cristalinas para a área total sob o difratograma foram obtidas a partir de um procedimento de refinamento, no qual a LB é definida ponto a ponto, fazendo-se uso de um recurso de seleção de pontos do programa WinPlotR. Com esta LB e o procedimento usualmente adotado para refinamento, foi obtido o ajuste mostrado na Fig. 5.12 e área total da contribuição cristalina, $A_c = 1424.9$ u.a. (1129.7 u.a. devido a fase α e 295.2 u. a. devido a fase β).

A contribuição amorfa foi obtida com o programa Origin, através de uma simples manipulação da LB usada no refinamento descrito acima, resultando em $A_a = 1286.1$ u. a., portanto, a cristalinidade relativa dessa amostra é $x_c \cong 52.5$ %.

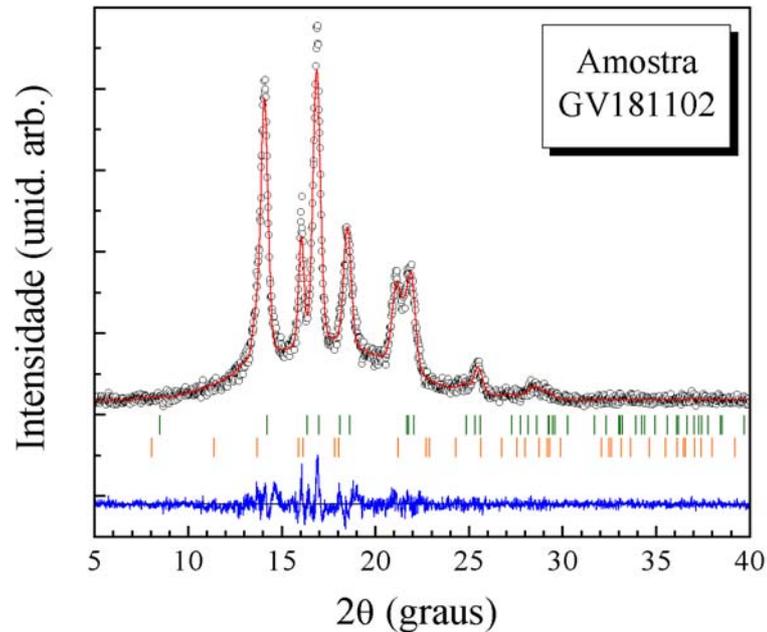


Figura 5.12 – Refinamento da amostra GV181102.

Tabela 5.9 – Parâmetros de rede resultantes da IRB na amostra GV181102.

Fase	Grupo Espacial	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)	R_B (%)
α	C2/c	6.6(5)	20.8(8)	6.45(4)	100.7(3)	0.822
β	P3 ₁ 2 ₁	10.98(9)	10.98(9)	6.47(6)	90	1.07

5.9 Indexação de Fases em Ligas de Ti-6Al-4V Submetidas a Tratamentos de Superfície

Aqui discutiremos a caracterização de amostras de Ti-6Al-4V nitretadas e oxidadas em reator a plasma construído no Laboratório Mössbauer do IF-UFRGS. Esta liga é uma solução sólida do tipo $\alpha+\beta$ (Donachie, 1988), i.e, na temperatura ambiente ela pode apresentar duas fases α (hexagonal) e β (cúbica). Os resultados aqui discutidos referem-se a 3 amostras submetidas a tratamentos conforme Tabela 5.10. Todos os difratogramas de raios-X foram realizados no difratômetro D500 do IF-UFRGS, com tubo de Cu, na faixa de 20.05° até 90.00° , com passo angular de 0.05° em 2θ e 1 segundo de contagem por ponto.

Tabela 5.10 – Condições de preparação das amostras de Ti-6Al-4V.

Amostra	Tratamento de Superfície	Constituição do Gás	Tempo de Processo
C1	Pura (amostra padrão)	-	-
C2	Oxidação	100% O ₂	3 horas
C3	Nitretação	60% N ₂ / 40% H ₂	3 horas

Foram realizados a IRB desses difratogramas, procurando identificar as fases presentes e determinar os parâmetros de rede. Os parâmetros iniciais foram retirados de microfichas JCPDS, correspondente a α -Ti (n° 44-1294) β -Ti (n° 44-1288), TiO (n° 29-1361), TiO₂ (n° 34-0180), TiN (n° 38-1420) e Ti₂N (n° 23-1455).

Na caso da amostra pura foram confirmadas as presenças das fases α e β , com parâmetros de rede similares àqueles de α -Ti e β -Ti, conforme a Tabela 5.11. Vê-se claramente na Fig. 5.13, um pico em $2\theta \cong 39.2^\circ$, característico da fase β .

Tabela 5.11 – Parâmetros de rede das fases indexadas na amostra C1.

Fase	Grupo Espacial	a (Å)	b (Å)	c (Å)	R _B (%)
α	P6 ₃ /mmc	2.926(4)	2.926(4)	4.673(6)	4.23
β	Im3m	3.216(3)	3.216(3)	3.216(3)	5.88

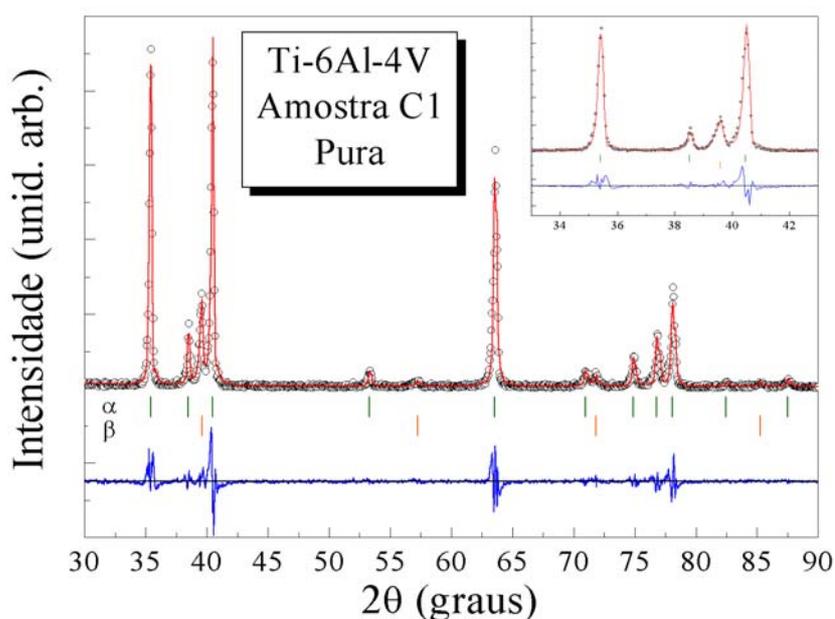


Figura 5.13 – Refinamento da amostra C1.

Na amostra C2 foram identificadas as fases α e, em pequena quantidade, TiO_2 . Por outro lado, não foi mais encontrada a presença da fase β . Tanto o gás N_2 , como o gás O_2 , quando servem de atmosfera no processo de tratamento de superfície, são estabilizadores da fase α nas ligas Ti-6Al-4V. Isso quer dizer que quando realizarmos nitretação ou oxidação neste material, iremos diminuir a quantidade superficial de fase β no material, estabilizando a presença da fase α . Na Fig. 5.14 é notória a extinção da fase β , devido à extinção do pico difratado em $2\theta \cong 39,2^\circ$. Podemos ainda observar a presença de picos da fase TiO_2 , através do pico de baixa intensidade em $2\theta \cong 42^\circ$.

Tabela 5.12 – Parâmetros de rede das fases indexadas na amostra C2.

Fase	Grupo Espacial	a (Å)	b (Å)	c (Å)	R _B (%)
α	P6 ₃ /mmc	2.935(7)	2.935(7)	4.743(7)	1.22
TiO_2	P4 ₂ /mnm	4.499(7)	4.499(7)	2.930(5)	5.6

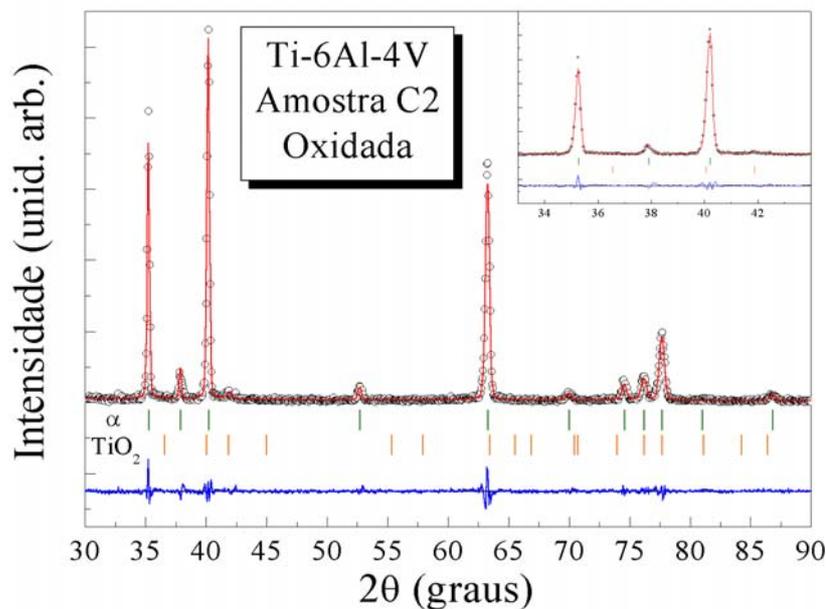


Figura 5.14 – Refinamento da amostra C2.

Na amostra C3 foram identificadas duas fases α com diferentes parâmetros de rede. Foram também indexadas as fases β , TiO , TiN e Ti_2N . Mesmo com o tratamento de superfície

não houve extinção da fase β . É conveniente mostrarmos uma ampliação do gráfico deste refinamento para melhor visualização. O primeiro pico difratado em $2\theta \cong 34.6^\circ$ não foi indexado, possivelmente seja de um óxido de titânio, conforme pode-se ver nas figuras 5.15 e 5.16.

Tabela 5.13 – Parâmetros de rede das fases indexadas da amostra C3.

Fase	Grupo Espacial	a (Å)	b (Å)	c (Å)	R _B (%)
α	P6 ₃ /mmc	2.9256(9)	2.9256(9)	4.680(8)	3.23
α	P6 ₃ /mmc	2.910(1)	2.910(1)	4.674(9)	1.87
β	Im3m	3.232(6)	3.232(6)	3.232(6)	6.41
TiO	Fm3m	4.289(1)	4.289(1)	4.289(1)	0.927
TiN	Fm3m	4.232(6)	4.232(6)	4.232(6)	8.68
Ti ₂ N	I4 ₁ /amd	4.06(3)	4.06(3)	8.62(8)	2.32

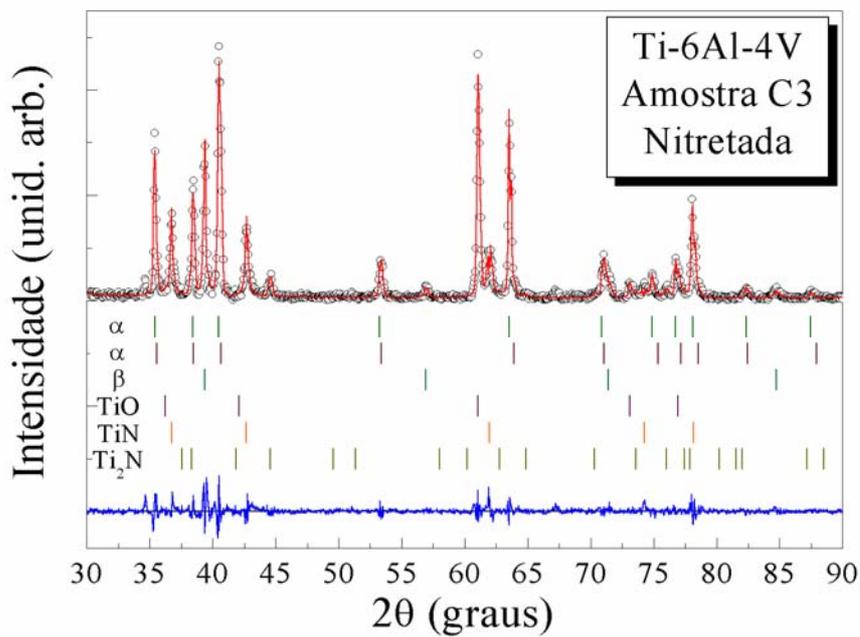


Figura 5.15 – Refinamento da amostra C3.

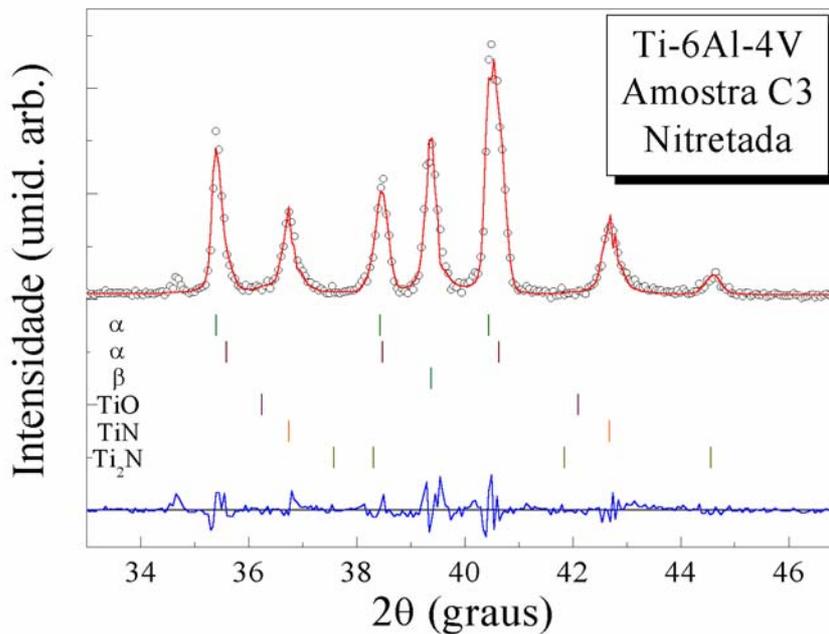


Figura 5.16 – Detalhe do refinamento da amostra C3.

5.10 Indexação de Fases em Ligas de Ti Submetidas a Tratamentos de Superfície

Foi realizada a IRB em nove amostras com diferentes condições de nitretação, além de uma amostra padrão sem tratamento de superfície. Alguns destes resultados serão aqui destacados.

As condições de nitretação das amostras seguem a Tabela 5.14.

Tabela 5.14 – Condições de preparação das amostras de Ti.

Amostra	Tratamento de Superfície	Temperatura de Processo (°C)	Tempo de Processo (horas)	Constituição do Gás
D40028	Nitretação	400	3	20% N ₂ / 80% H ₂
D40064	Nitretação	400	3	60% N ₂ / 40% H ₂
D40082	Nitretação	400	3	80% N ₂ / 20% H ₂
D60028	Nitretação	600	3	20% N ₂ / 80% H ₂
D60064	Nitretação	600	3	60% N ₂ / 40% H ₂
D60082	Nitretação	600	3	80% N ₂ / 20% H ₂
D80028	Nitretação	800	3	20% N ₂ / 80% H ₂
D80064	Nitretação	800	3	60% N ₂ / 40% H ₂
D80082	Nitretação	800	3	80% N ₂ / 20% H ₂
Dpura	Pura	-	-	-

Nas amostras nitretadas em 400 °C foi identificada a presença de uma única fase α . Como se vê na Fig. 5.17, as amostras tratadas em 600 °C apresentam mais de uma fase α e também a fase TiO_2 . Todavia, na faixa angular representada nesta figura, a única amostra que apresenta contribuição de TiO_2 é D60028 (pico em $2\theta \cong 46^\circ$).

Os parâmetros de rede destas amostras estão na Tabela 5.15.

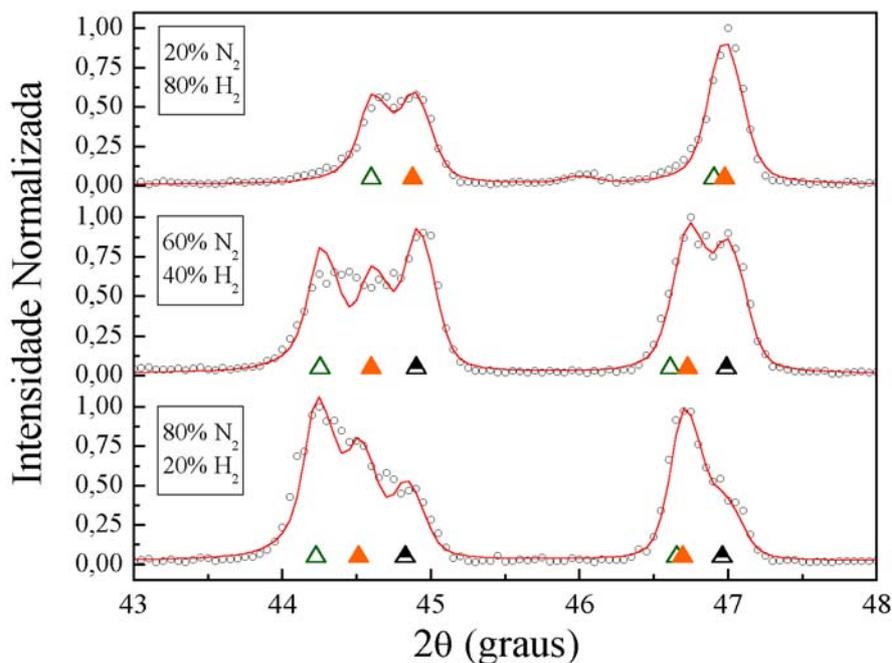


Figura 5.17– Refinamento das amostras D60028, D60064 e D60082 de cima para baixo respectivamente. Os símbolos representam fases α com diferentes parâmetros de rede.

Tabela 5.15 – Fases indexadas e parâmetros de rede nas amostras nitretadas em 600 °C.

Amostra	Grupo Espacial	a (Å)	b (Å)	c (Å)	R _B (%)
D60028	P6 ₃ /mmc [†]	2.952(3)	2.952(3)	4.714(7)	3.98
	P6 ₃ /mmc	2.951(9)	2.951(9)	4.687(0)	2.35
	P4 ₂ /mnm [‡]	4.581(1)	4.581(1)	3.02(8)	5.55
D60064	P6 ₃ /mmc	2.968(4)	2.968(4)	4.749(6)	4.46
	P6 ₃ /mmc	2.951(4)	2.951(4)	4.684(6)	3.46
	P6 ₃ /mmc	2.966(0)	2.966(0)	4.714(7)	2.59
D60082	P6 ₃ /mmc	2.96(4)	2.96(4)	4.752(3)	3.73
	P6 ₃ /mmc	2.952(1)	2.952(1)	4.692(0)	5.37
	P6 ₃ /mmc	2.966(9)	2.966(9)	4.723(2)	3.72
	P4 ₂ /mnm	4.59(6)	4.59(6)	2.972(2)	7.85

[†] - devido à presença da fase α

[‡] - devido à presença do composto TiO_2

6 Conclusão

Foram alcançados os objetivos deste trabalho, no sentido de implementar o pacote computacional do programa FullProf na rotina do Laboratório Mössbauer do IF-UFRGS. Esse pacote encontra-se disponível na internet, no diretório “pub/divers/fullprof.98” do endereço [ftp://charybde.saclay.cea.fr](ftp://charybde.saclay cea.fr).

Como programa que aplica o método Rietveld, o FullProf apresenta diversas vantagens, entre as quais destacam-se: refinamento de até oito fases simultâneas, sete funções internas de ajuste, linha de base polinomial ou interpolada, uso de duas larguras de linha, simulação de refinamentos a partir de dados estruturais, além de possibilitar correções quanto à orientação preferencial, assimetrias de picos, origem da escala 2θ , microabsorção. Também apresenta bom desempenho de velocidade e facilidades quanto à visualização de resultados. Suas desvantagens estão relacionadas à interface com o usuário e dificuldade de compreensão dos usos e funções dos diversos parâmetros. Para facilitar o uso do programa, sobretudo por usuários principiantes, foi elaborado o Guia Rápido FullProf.

O comportamento do programa frente a artefatos experimentais e computacionais, bem como frente às estratégias de refinamento foi avaliado através de diversos ensaios, dos quais pode-se concluir:

- os parâmetros de rede iniciais podem apresentar erro máximo de cerca de 1 % e as posições atômicas erro máximo de cerca de 20 %;
- o programa é muito sensível à estratégia de refinamento. Frequentemente ele se “perde” em mínimos locais;
- os fatores de qualidade de ajuste são susceptíveis a flutuações estatísticas, e os fatores mais confiáveis neste sentido são o R_p de Rietveld e o R_B de Bragg;

- o processo de ajuste é bastante sensível quanto à correta definição do grupo espacial do composto a ser refinado. Erros nesta definição implicam em divergência numérica, facilitando a identificação de fases espúrias nas amostras;
- o uso dos parâmetros de assimetria são relevantes para o ajuste dos picos difratados a baixos ângulos, os fatores de qualidade de ajuste e a simples análise visual indicam isso;
- o parâmetro refinável que descreve o deslocamento experimental da origem da escala 2θ , tem significância física comprovada e seu uso é relevante. Em geral esse deslocamento experimental não ultrapassa três vezes o valor do passo angular de contagem. O parâmetro faz correções até nove vezes o valor do passo angular.

A utilidade do programa foi corroborada através de resultados obtidos em aplicações específicas, tais como:

- determinação das estruturas cristalinas de compostos do tipo $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{Ta}_2\text{O}_6$, demonstrando ser uma solução sólida que segue a lei de Vegard;
- determinação de cristalinidade relativa em polipropilenos isotáticos;
- identificações de fases em ligas submetidas a tratamentos de superfície.

Referências Bibliográficas

- BÉRAR, J.- F., BALDINOZZI, G. Modeling of line-shape asymmetry in powder diffraction. *J.Appl.Crystallogr.*, Copenhagen, v. 26, n. 1, p. 128-129, Feb. 1993.
- BEVINGTON, P. R. *Data reduction and error analysis for the physical sciences*. New York: McGraw-Hill, 1969.
- BRÜCKNER, S., MEILLE, S. V., PETRACCONE, V., PIROZZI, B. Polymorphism in isotactic polypropylene. *Prog. Polym. Sci.*, Oxford, v. 16, n. 2/3, p. 361-404, 1991.
- CAGLIOTTI, G., PAOLETTI, A., RICCI, F. P. Choice of collimators for a crystal spectrometer for neutron diffraction. *Nucl. Instrum.*, Amsterdam, v. 3, p. 223-228, 1958.
- CULLITY, B. D. *Elements of X-ray diffraction*. Reading: Addison-Wesley, 1959.
- DONACHIE, Jr., M. J. *Titanium: a technical guide*. Metals Park: ASM International, 1988.
- DORSET, D. L., McCOURT, M. P., KOPP, S., SCHUMACHER, M., OKIHARA, T., LOTZ, B. Isotactic polypropylene, β -phase: a study in frustration. *Polymer*, Oxford, v. 39, n. 25, p. 6331-6337, Dec. 1998.
- EICHER, S. M., GREEDAN, J. E., LUSHINGTON K. J. The magnetic properties of FeTa_2O_6 . Magnetic structure and low-dimensional behavior. *J. Solid State Chem.*, Duluth, v. 62, n. 2, p. 220-230, Apr. 1986.

- GRICE, J. D., FERGUSON, R. B., HAWTHORNE, F. C. The crystal structures of tantalite, ixiolite and wodginite from Bernic Lake, Manitoba; I. Tantalite and ixiolite. *Canadian Mineralogist*, Ottawa, v. 14, p. 540-549, 1976.
- HEID, C., WEITZEL, H., BOURDAROT, F., CALEMCZUK, R., VOGT, T., FUESS, H. Magnetism in FeNb_2O_6 and NiNb_2O_6 . *J. Phys: Condens. Matter*, Bristol, v. 8, n. 49, p. 10609-10625, Dec. 1996.
- HILL, R. J. Rietveld refinement round Robin. I. Analysis of standard X-ray and neutron data for PbSO_4 . *J. Appl. Crystallogr.*, Copenhagen, v. 25, n. 5, p. 589-610, Oct. 1992.
- HILL, R. J., CRANSWICK, L. M. D. Rietveld refinement round Robin. II. Analysis of monoclinic ZrO_2 . *J. Appl. Crystallogr.*, Copenhagen, v. 27, n. 5, p. 802-844, Oct. 1994.
- INTERNATIONAL tables for X-ray crystallography. Birmingham: Kynoch Press, 1974. v. 4, p. 71, 99-101.
- KLUG, H. P., ALEXANDER, L. E. *X-ray diffraction procedures*. New York: John Wiley, 1954.
- LIMA, M. F. S. *Polipropileno isotático modificado via recozimento e deformação plástica: estudo da morfologia e comportamento térmico*. Porto Alegre: Curso de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – UFRGS, 1998. Tese.
- MEILLE, S. V., FERRO, D. R., BRÜCKNER, S., LOVINGER, A. J., PADDEN, F. J. Structure of β -Isotactic polypropylene: a long-standing structural puzzle. *Macromolecules*, Washington, v. 27, n. 9, p. 2615-2622, Apr. 25th 1994.
- MELLO, V. D., ZAWISLAK, L. I., CUNHA, J. B. M. da, KINAST, E. J., SOARES, J. B., SANTOS, C. A. dos. Structure and magnetic properties of layered $(\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x})\text{Ta}_2\text{O}_6$ compounds. *J. Magn. Magn. Mater.*, Amsterdam, v. 196/197, p. 846-847, May 1999.

- MOURA, C. S. *Difratometria de raio-x e espectroscopia Mössbauer de warwickitas, pinakiolitas e ludwigitas sintéticas*. Porto Alegre: Curso de Pós-Graduação em Física – UFRGS, 1997. Diss. mestr. Física.
- PITSCHKE, W., HERMANN, H., MATTERN, N. The influence of surface roughness on diffracted X-ray intensities in Bragg-Brentano geometry and its effects on the structure determination by means of Rietveld analysis. *Powder Diffr.*, Woodbury, v. 8, n. 2, p. 74-83, June 1993.
- PITSCHKE, W., MATTERN, N., HERMANN, H. Incorporation of microabsorption corrections into Rietveld analysis. *Powder Diffr.*, Woodbury, v. 8, n. 4, p. 223-228, Dec. 1993.
- POWDER DIFFRACTION FILE. Pennsylvania: International Centre for Diffraction Data, v. 1-45, 1985 - 1995.
- RIETVELD, H. M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *J. Appl. Cryst.*, Copenhagen, v. 2, n. 2, p. 65-71, June 1969.
- RIETVELD, H. M. Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement. *Acta Cryst.*, Copenhagen, v. 22, n. 1, p. 151-152, Jan. 1967.
- RODRIGUEZ-CARBAJAL, J. *Short reference guide of the program FullProf*. Version 3.5. Disponível na Internet. <ftp://charybde.saclay.cea.fr>. 31 July 1998.
- SANTOS, C. A. dos, ZAWISLAK, L. I., ANTONIETTI, V., KINAST, E. J., CUNHA, J. B. M. da. Iron oxidation and order-disorder in the $(\text{Fe}^{2+}, \text{Mn})(\text{Ta}, \text{Nb})_2\text{O}_6 \rightarrow (\text{Fe}^{2+}, \text{Mn})\text{Fe}^{3+}(\text{Ta}, \text{Nb})_2\text{O}_8$ transition. *J. Phys.: Condens. Matter.*, Bristol, v. 11, n. 36, p. 7021-7033, Sept. 1999.
- THOMPSON, P., COX, D. E., HASTINGS, J. B. Rietveld refinement of Debye-Scherrer synchrotron X-ray data from Al_2O_3 . *J. Appl. Crystallogr.*, Copenhagen, v. 20, n. 2, p. 79-83, Apr. 1987.

- TURNER-JONES, A., AIZLEWOOD, J. M., BECKETT, D. R. Crystalline forms of isotactic polypropylene. *Makromol. Chem.*, Basel, v. 75, p. 134-158, Juni 1964.
- WEIDINGER, A., HERMANS, P. H. On the determination of the crystalline fraction of isotactic polypropylene from X-ray diffraction. *Makromol. Chem.*, Basel, v. 50, p. 98-115, 1961.
- WENGER, M., ARMBRUSTER, T., GEIGER, C. A. Cation distribution in partially ordered columbite from the Kings Mountain pegmatite, North Carolina. *Am. Mineral.*, Lawrence, v. 76, n. 11/12, p. 1897-1904, Nov./Dec. 1991.
- WILES, D. B., YOUNG, R. A. A new computer program for Rietveld analysis of X-ray powder diffraction patterns. *J. Appl. Crystallogr.*, Copenhagen, v. 14, n. 2, p. 149-151, Apr. 1981.
- YOUNG, R. A. *The Rietveld method*. Oxford: Oxford University Press, 1993.
- YOUNG, R. A., MACKIE, P. E., Von DREELE, R. B. Application of the pattern-fitting structure-refinement method to X-ray powder diffractometer patterns. *J. Appl. Crystallogr.*, Copenhagen, v. 10, n. 4, p. 262-269, Aug. 1977.
- YOUNG, R. A., PRINCE, E. Suggested guidelines for the publication of Rietveld analysis and pattern decomposition studies. *J. Appl. Crystallogr.*, Copenhagen, v. 15, n. 3, p. 357-359, June 1982.
- YOUNG, R. A., WILES, D. B. Profile shape functions in Rietveld refinements. *J. Appl. Crystallogr.*, Copenhagen, v. 15, n. 4, p. 430-438, Aug. 1982.
- ZAWISLAK, L. I., FRAGA, G. L. F., CUNHA, J. B. M. da, SCHMITT, D., CARRIÇO, A. S., SANTOS, C. A. dos. Magnetic behaviour of the antiferromagnet FeTa₂O₆. *J. Phys.: Condens. Matter.*, Bristol, v. 9, n. 10, p. 2295-2302, Mar. 1997.

Apêndice Guia Rápido FullProf

Guia Rápido FullProf

Laboratório Mössbauer – IF – UFRGS

Éder Julio Kinast

Sumário

- 1 Apresentação
- 1.1 o programa FullProf
- 1.2 Refinamento estrutural
- 1.3 Tipos de refinamento
- 2 Dados experimentais
- 3 Arquivos utilizados
- 4 Como rodar o FullProf
- 5 Arquivo .PCR
- 5.1 Refinamento sem átomos
- 5.2 Refinamento com átomos
- 5.3 Valores iniciais
- 5.4 Linha de base polinomial
- 5.5 Estratégia de refinamento
- 6 Referências

1 – Apresentação

Essa é a terceira versão do Guia Rápido FullProf. Como o nome sugere, este é um guia introdutório. Para uma compreensão mais aprofundada dos parâmetros expostos, o leitor poderá consultar o manual do programa FullProf (Rodriguez-Carvajal, 1997).

O propósito deste guia rápido é facilitar o uso do programa para os usuários principiantes, uma vez que o manual do programa não é de fácil compreensão. Além disso, a interface do programa com o usuário não é “amigável”.

Aqui serão discutidos os aspectos mais freqüentes na rotina do Laboratório Mössbauer do IF-UFRGS.

1.1 – O programa FullProf

O programa FullProf é de autoria de Juan Rodriguez-Carvajal, do Laboratoire Leon Brillouin (CEA-CNRS). Seu e-mail é juan@bali.saclay.cea.fr.

O programa está disponível na internet pelo <ftp://charybde.saclay.cea.fr>, no diretório `pub/divers/fullprof.98`. Neste diretório pode-se também obter o utilíssimo programa WinPlotR, para visualização de gráficos. Aliás, a compatibilidade entre os programas é de tal ordem que podemos comandar o FullProf no ambiente do WinPlotR.

O pacote de programas contém os seguintes arquivos:

`wfp98.exe`

programa FullProf

Winplotr.exe	programa WinPlotR
Lf90.eer	arquivo de Erros
Readme	instruções iniciais
Warning	cuidados a serem tomados
Fullprof.htm	manual do FullProf em html
Fullprof.ins	manual do FullProf em texto
Winplotr.htm	manual do WinPlotrR em html
Winplotr.ins	manual do WinPlotrR em texto
Fp98.new	novidades do FullProf
Winplotr.new	novidades do WinPlotR

Para rodar o programa FullProf basta clicar em seu ícone de atalho ou sobre o arquivo Wfp98.exe. O mesmo para o WinPlotR.

O arquivo Lf90.eer é um arquivo de erros utilizado pela linguagem Fortran 90. Tal arquivo deve estar no mesmo diretório que o FullProf e WinPlotR.

1.2 – Refinamento estrutural

Fazer o refinamento estrutural de um difratograma de raio-x consiste em determinar os parâmetros estruturais, a partir do ajuste de uma curva teórica aos pontos experimentais.

1.3 – Tipos de refinamento

Existem basicamente dois tipos de refinamentos: o refinamento estrutural (RE) e a indexação das reflexões de Bragg (IRB). A principal diferença entre esses dois tipos de refinamentos é que no RE devemos informar a estrutura atômica completa do composto, além dos parâmetros de rede e grupo espacial; já no IRB basta informarmos os parâmetros de rede e o grupo espacial. Por isso, usualmente chamamos o RE de refinamento “com átomos”, e o IRB de refinamento “sem átomos”.

O refinamento sem átomos é mais simples e geralmente é feito primeiro para obtermos melhores parâmetros de rede e confirmação rápida do grupo espacial. O refinamento com átomos tem algumas complicações devido ao grande número de parâmetros envolvidos. Mas, uma vez bem feito, gera toda distribuição atômica, parâmetros de rede, etc, com precisão maior do que o refinamento sem átomos. Neste guia rápido discutiremos os dois tipos de refinamentos.

2 – Dados experimentais

Os dados gerados pelos difratômetros de raios-X possuem variados formatos de saída. O difratômetro D500 do IF-UFRGS gera os dados experimentais em arquivos ASCII de formato “XY”. Isto é, apresentam duas colunas de números, sendo a primeira o ângulo de contagem em 2θ , e a segunda as contagens registradas, como ilustra a Fig. 1.1. Esses dados são gravados em arquivos com nomes tais como RX7381.DAT, convencionados pelos operadores do difratômetro. Existe ainda um arquivo texto que nos apresenta os parâmetros operacionais, com nomes tais como RX7381.TXT.

- a) com uso do programa Origin (que gera o novo arquivo de dados tal como o da Fig. 1.3 ou fig. 1.4);
- b) com uso do programa Convert (que gera o novo arquivo de dados tal como o da fig. 1.2).

Vejamos as duas maneiras.

a) No programa Origin (versões 4.1, 5.0 e 6.0), seguimos os seguintes passos para a transformação dos dados:

- importamos o arquivo de dados original. Para isso clique em **File**, depois em **Import**, escolhendo a opção **ASCII**;
- selecione a segunda coluna, clicando em **B(Y)**, que aparece na planilha onde estão os dados escritos. Essa deve ficar com fundo preto;
- copie para memória. Para isso clique em **Edit**, depois em **Copy**;
- abra uma nova planilha. Para isso clique em **File**, depois em **New**, e dentro deste menu selecione a opção **Worksheet**;
- selecione a primeira coluna da nova planilha. Para isso clique em **A(X)** desta planilha, que deverá ficar com fundo preto;
- cole o conteúdo da memória. Para isso, clique em **Edit**, e após em **Paste**;
- exporte o arquivo. Para isso clique em **File**, depois em **Export ASCII**, dê um nome para o arquivo e selecione o diretório a ser salvo. Daí clique em **Salvar** ou **Save**. Aparecerá uma janela de perguntas, com “Include Headers” (não deixar selecionado com $\dot{\cup}$), “Export Selection” (não deixar selecionado com $\dot{\cup}$) e “Separator” (selecionar separação por vírgula);
- a seguir, devemos adequar a primeira linha do novo arquivo de dados. Para isso abra o arquivo novo, com um editor de texto qualquer.
- insira uma linha no início do arquivo, com o ângulo inicial de contagem, um dígito em branco, o passo de contagem, um dígito em branco e o ângulo final de contagem.

b) Para o uso do programa Convert[†] deve-se ter certa noção do uso de pastas no ambiente Windows ou diretórios em ambiente DOS. Porém sua utilização é mais rápida e eficiente. Para usar este programa, basta digitar CONV no *prompt* do DOS ou clicar em seu ícone no ambiente Windows. O programa deve estar no mesmo diretório que se quer converter, ou deve ser rodado a partir do diretório onde se quer fazer a conversão. Seguem abaixo seus passos de execução:

- rode o Convert no diretório determinado. Aparecerá o seguinte texto:

```

*****
*** Convert for DOS - Made in Mössbauer ***
*****
          By EJKINAST and JBAT - Jun/98

Programa para mudança de formato de dados
de XY para free format do Fullprof

Digite nome do arquivo XY -com extensão- --->>

```

Figura 2.1 – Programa Convert.

[†] Escrito em Fortran 77, com a colaboração do prof. J. B. Marimon da Cunha.

- digite o nome do arquivo de dados inicial, com extensão, i. é., com o .DAT. Digite **Enter**.

- digite o nome do novo arquivo, com extensão. Digite **Enter**.

- digite o ângulo inicial. Digite **Enter**.

- digite o ângulo final. Digite **Enter**.

- digite o passo. Digite **Enter**.

3 – Arquivos Utilizados

Para rodar o programa FullProf, devemos fornecer basicamente dois arquivos: o dos dados experimentais .DAT e o de entrada de informações e opções .PCR.

Depois de rodar o programa pelo menos uma vez, ele gerará uma série de arquivos, esses terão o mesmo nome do .PCR, mas extensões diferentes. Para exemplificar, chamaremos nossos arquivos informados de A.DAT e A.PCR. Todos os arquivos, de entrada ou de saída serão em formato ASCII. Os arquivos que mais nos interessam são:

- A.PCR arquivo principal de entrada de informações. Contém valores de constantes, parâmetros usados e opções selecionadas para o refinamento;

- A.DAT arquivo de dados experimentais;

- A.OUT arquivo principal de saída de dados, com todos os valores refinados, bem como os valores de verificação de qualidade de ajuste;

- A.PRF arquivo para visualização do ajuste para com o programa WinPlotR;

- A.RPA arquivo contendo dados do histórico do refinamento em questão, útil para correção de erros feitos pelo usuário;

- A.HKL arquivo contendo os dados do difratograma para todas as fases refinadas (índices de Miller, intensidades, 2θ , multiplicidade e erros na determinação das intensidades);

- An.HKL arquivo similar ao anterior, correspondente à n-ésima fase.

4 – Diretórios

É conveniente ter um diretório principal com um nome tal como “FULLP” ou “FULLPROF”, que contenha os arquivos básicos para rodar os programas, e um subdiretório para cada nova amostra a ser refinada.

Note que o diretório FULLPROF contém apenas os arquivos necessários, e diversas subpastas, uma para cada amostra. O usuário deverá ter controle de modo a saber a qual amostra está atribuindo cada subpasta.

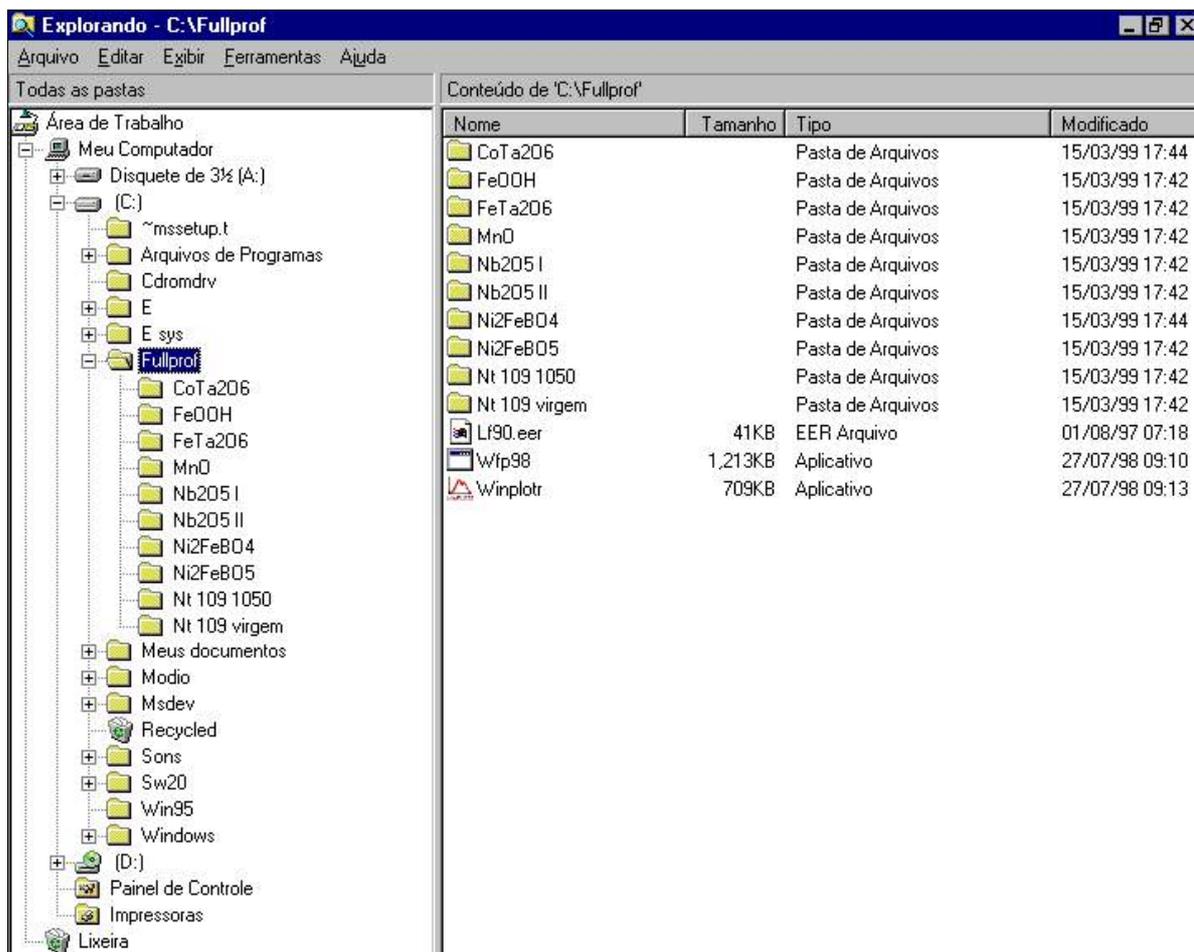


Figura 4.1 – Esquema de diretórios.

5 – Arquivo .PCR

O arquivo com extensão .PCR é o arquivo de entrada de parâmetros referentes à amostra, e no qual são selecionadas as opções do refinamento. É a partir dele também que o programa FullProf será informado sobre quais parâmetros serão refinados e a forma como serão refinados. Sua estrutura é organizada por linhas. Cada uma dessas linhas do arquivo contém certo número de parâmetros.

Na discussão que se segue consideramos um difratograma da amostra FeTa_2O_6 , feito de 10.05° até 75.00° em 2θ , com passo angular de 0.05° . A amostra possui grupo espacial $P4_2/mnm$, parâmetros de rede iniciais $a = b = 4.75 \text{ \AA}$ e $c = 9.19 \text{ \AA}$. As posições atômicas seguem a tabela:

Tabela 5.1 – Parâmetros atômicos do composto FeTa_2O_6 .

Átomo	x	y	z
Fe	0	0	0
Ta	0	0	0.33
O1	0.28	0.28	0
O2	0.29	0.29	0.32

```

FeTa206
! Files => DAT-file: A, PCR-file: A
!Job Npr Nph Nba Nex Nsc Nor Dum Iwg Ilo Ias Res Ste Nre Cry Uni Cor
  0  5  1  5  0  0  0  0  0  0  0  0  0  0  0  0  0  0  0
!
!Ipr Ppl Ioc Mat Pcr Ls1 Ls2 Ls3 Syo Prf Ins Rpa Sym Hkl Fou Sho Ana
  0  0  0  0  1  0  0  0  0  1  0  0  0  0  0  1  0
!
! lambda1 Lambda2      Ratio      Bkpos      Wdt      Cthm      muR      AsyLim      Rpolarz
1.540600 1.544400 -0.5000 30.0000 10.0000 0.7998 0.0000 30.00 0.0000
!
!NCY Eps R_at R_an R_pr R_gl      Thmin      Step      Thmax      PSD      Sent0
10 0.05 1.00 1.00 1.00 1.00      15.0500      0.0500      75.0000 0.000 0.000
! 2Theta/TOF      Background
  16.550      240.00
  30.600      220.00
  41.150      218.00
  57.150      230.00
  70.000      225.00
!
      13      !Number of refined parameters
!
! Zero      Code      Sycos      Code      Sysin      Code      Lambda      Code      MORE
0.0000 11.00 0.0000 0.00 0.0000 0.00 0.000000 0.00 0
!-----
! Data for PHASE number: 1 ==> Current R_Bragg: 0.00
!-----
FeTa206
!Nat Dis Mom Pr1 Pr2 Pr3 Jbt Irf Isy Str Furth      ATZ      Nvk Npr More
  0  0  0 0.0 0.0 1.0  2  0  0  0  0      0.00  0  5  0
!
P 42/m n m      <--Space group symbol
! Scale      Shape1      Bov      Str1      Str2      Str3      Strain-Model
  1.0000      0.5000      0.0000      0.0000      0.0000      0.0000      0
  0.00000      41.00      0.00      0.00      0.00      0.00
!      U      V      W      X      Y      GauSiz      LorSiz      Size-Model
  0.20000 -0.20000 0.20000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0
  71.00 81.00 61.00 51.00 0.00 0.00 0.00
!      a      b      c      alpha      beta      gamma
  4.750000 4.750000 9.190000 90.000000 90.000000 90.000000
  21.00000 21.00000 31.00000 0.00000 0.00000 0.00000
! Pref1 Pref2 Asy1 Asy2 Asy3 Asy4
  0.00000 0.00000 0.20000 0.02000 0.00000 0.00000
  0.00 0.00 121.00 131.00 0.00 0.00
!Additional U,V,W parameters for Lambda2
  0.02000 -0.02000 0.02000 <-- U2,V2,W2 for lambda(2)
  101.00000 111.00000 91.00000

```

Figura 5.1 – Arquivo .PCR inicial para refinamento sem átomos.

Os dados iniciais são suficientes para fazermos o refinamento estrutural desta amostra tanto sem, como com átomos. Inicialmente discutiremos o refinamento sem átomos.

Diversas linhas iniciam com o símbolo de exclamação (!). Tais linhas são as linhas de comentários, usadas para facilitar a localização dos parâmetros. Para passar as instruções sobre cada parâmetro, serão descritas todas as linhas. A numeração não segue a ordem numérica, mas sim a ordem que corresponde à ordem dada no manual do programa FullProf.

5.1 – Refinamento sem átomos

Seguem as descrições das linhas do arquivo .PCR:

☒ Linha 1:

```

FeTa206
! Files => DAT-file: A, PCR-file: A

```

Título do refinamento / Comentário sobre os nomes dos arquivos

α Linha 2:

!Job	Npr	Nph	Nba	Nex	Nsc	Nor	Dum	Iwg	Ilo	Ias	Res	Ste	Nre	Cry	Uni	Cor
0	5	1	5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

Job - Tipo de refinamento 0 → raio-x
2 → difratograma simulado

Npr - Tipo de função para a forma de linha, 5 → pseudo-Voigt

Nph - Número de fases refinadas

Nba - Número de pontos para a linha de base; se Nba = 0 serão refinados seis coeficientes de um polinômio para a linha de base

Nex - Número de regiões excluídas

Nsc - Número de átomos para os quais serão declarados os coeficientes de espalhamento

Nor - Número da função de orientação preferencial

Dum - Use 0

Iwg - Use 0

Ilo - Tipo de geometria usada (0 → Debye-Scherrer ou Bragg-Brentano)

Ias - Use 0

Res - Resolução do equipamento (0 → Não é dada)

Ste - Use 0

Nre - Número de parâmetros vinculados entre limites estabelecidos pelo usuário

Cry - Use 0

Uni - Unidade de medida da variável de espalhamento 0 → 2θ

Cor - Use 0

α Linha 3:

!Ipr	Ppl	Ioc	Mat	Pcr	Ls1	Ls2	Ls3	Syo	Prf	Ins	Rpa	Sym	Hkl	Fou	Sho	Ana
0	0	0	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	1	0

Nesta linha geralmente 0 = desligado e outro valor = ligado

Ipr - Use 0

Ppl - Use 0

Ioc - Lista das linhas observadas e calculadas no .OUT

Mat - Use 0

Pcr - Re-escrever o .PCR com parâmetros refinados

Ls1 - Use 0

Ls2 - Use 0

Ls3 - Use 0

Syo - Use 0

Prf - Formato dos dados para gráficos de saída (Se 1 → Usa o programa WinPlotR)

Ins - Formato do formato de dados de entrada (Se 0 → Usa *free format*)

Rpa - Gerador do arquivo .RPA

Sym - Gerador do arquivo .SYM

Hkl - Gerador do arquivo .HKL

Fou - Gerador do arquivo .FOU

Sho - Use 1

Ana - Se igual a 1, dá uma análise do refinamento no arquivo .SUM

☒ Linha 4:

!	lambda1	lambda2	Ratio	Bkpos	Wdt	Cthm	muR	AsyLim	Rpolarz
	1.540600	1.544400	-0.5000	30.0000	10.0000	0.7998	0.0000	30.00	0.0000

lambda1 - Comprimento de onda $K_{\alpha 1}$

lambda2 - Comprimento de onda $K_{\alpha 2}$

Ratio - Razão das intensidades $I(K_{\alpha 2}) / I(K_{\alpha 1})$, se negativo indica o uso de parâmetros separados para as larguras de linha

Bkpos - Ângulo inicial para consideração de linha de base polinomial

Wdt - Largura em unidade de largura a meia altura para consideração de pico difratado

Cthm - Coeficiente de correção de polarização do monocromador

muR - Fator de absorção

AsyLim - Valor limite abaixo do qual as formas dos picos serão corrigidas de assimetria

Rpolarz - Use 0.00 (Usado com refinamentos com luz síncrotron)

☒ Linha 5:

!	NCY	Eps	R_at	R_an	R_pr	R_gl	Thmin	Step	Thmax	PSD	Sent0
	10	0.05	1.00	1.00	1.00	1.00	15.0500	0.0500	75.0000	0.000	0.000

NCY - Número de ciclos do refinamento

Eps - Valor limite de término de processo

R_at - Use 1.00

R_an - Use 1.00

R_pr - Use 1.00

R_gl - Use 1.00

Thmin - 2θ inicial do difratograma experimental

Step - Passo entre pontos de contagem

Thmax - 2θ final do difratograma experimental

PSD - Use 0.00

Sent0 - Use 0.00

☒ Linha 6: Esta linha é subdividida conforme o número de pontos para linha de base, definido no parâmetro Nba da linha 2.

!	2Theta/TOF	Background
	16.550	240.00
	30.600	220.00
	41.150	218.00
	57.150	230.00
	70.000	225.00

2Theta/TOF - Posição 2θ do ponto de linha de base

Background - Contagem do ponto de linha de base

☒ Linha 9:

13	!Number of refined parameters
----	-------------------------------

Número de parâmetros refinados

Todos os parâmetros refináveis estão associados a códigos de controle, chamados de *codeword*, e definidos da seguinte forma:

$$codeword = \text{sinal}(a) \cdot (10p + |a|)$$

onde **p** define a ordem em que o parâmetro será refinado, e **a** é um multiplicador que será aplicado sobre o resultado do refinamento. Quando $p = 0$ o parâmetro não será refinado. Quando há correlação competitiva entre dois parâmetros, necessariamente um terá valor negativo para **a**. Por exemplo, um *codeword* = 10.50 significa que o parâmetro será o primeiro a ser refinado, e que o resultado será multiplicado por 0.50. Obviamente, um *codeword* = 0.00 ou 1.00 significa que o parâmetro não será refinado. Um *codeword* = 310.70 significa que o parâmetro será o 31º a ser refinado, e que o resultado será multiplicado por 0.70.

☒ Linha 10 – 1:

!	Zero	Code	Sycos	Code	Sysin	Code	Lambda	Code	MORE
	0.0000	11.00	0.0000	0.00	0.0000	0.00	0.000000	0.00	0

Zero - Deslocamento de 2θ , da forma $2\theta_{\text{true}} = 2\theta_{\text{exp}} - \text{zero}$

Code - *codeword* do zero

Sycos - Dependência do deslocamento de 2θ com $\cos(2\theta)$

Code - *codeword* de sycos

Sysin - Dependência do deslocamento de 2θ com $\sin(2\theta)$

Code - *codeword* de sysin

Lambda - Comprimento de onda para ser refinado

Code - *codeword* de lambda

MORE - Use 0

☒ Linha 11: (parâmetros para cada fase)

• Linha 11 – 1:

FeTa206

Nome da fase

• Linha 11 – 2:

!	Nat	Dis	Mom	Pr1	Pr2	Pr3	Jbt	Irf	Isy	Str	Furth	ATZ	Nvk	Npr	More
	0	0	0	0.0	0.0	1.0	2	0	0	0	0	0.00	0	5	0

Nat - Número de átomos da célula unitária

Dis - Número de vínculos de distâncias atômicas

Mon - Número de vínculos de momentos magnéticos

Pr1 - Direção de orientação preferencial

Pr2 - Direção de orientação preferencial

Pr3 - Direção de orientação preferencial

Jbt - 0 → fase com tratamento de RE (com átomos)

2 → refinamento IRB (sem átomos)

Irf - 0 → gera a lista de reflexões, usado quando rodado pela primeira vez

2 → a lista de reflexões será lida do arquivo CODFILn.HKL

Isy - Operadores de simetria gerados automaticamente pelo programa

Str - Use 0

Furth - Use 0

ATZ - Use 0.00

Nvk - Use 0

Npr - Indica o número da função usada para refinar a fase (5 → pseudo-Voigt)

More - Use 0

• Linha 11 - 8 - 1 e 11 - 8 - 2:

!	Pref1	Pref2	Asy1	Asy2	Asy3	Asy4
	0.00000	0.00000	0.20000	0.02000	0.00000	0.00000
	0.00	0.00	121.00	131.00	0.00	0.00

Pref1 - 1° parâmetro de orientação preferencial
 Pref2 - 2° parâmetro de orientação preferencial
 Asy1 - 1° Parâmetros de assimetria
 Asy2 - 2° Parâmetros de assimetria
 Asy3 - 3° Parâmetros de assimetria (geralmente não usado)
 Asy4 - 4° Parâmetros de assimetria (geralmente não usado)

• Linha 11 - 8 - 4 e 11 - 8 - 5:

!	Additional U,V,W parameters for Lambda2					
	0.02000	-0.02000	0.02000	<--	U2,V2,W2 for lambda(2)	
	101.00000	111.00000	91.00000			

U2 - Parâmetro de largura de linha para λ_2
 V2 - Parâmetro de largura de linha para λ_2
 W2 - Parâmetro de largura de linha para λ_2

5.2 – Refinamento com átomos

Para realizarmos o refinamento com átomos, basta acrescentar as linhas referentes aos parâmetros dos próprios átomos e seus *codewords*. Além disso é necessário fazer algumas mudanças em algumas linhas já explicadas.

• Linha 11 – 2:

- è Mudar número de átomos da célula unitária (no caso Nat = 4).
- è Mudar Jbt para 0 (refinamento com átomos)
- è Mudar Irf para 0 (reflexões geradas em cada ciclo)

Teremos o seguinte aspecto:

!	Nat	Dis	Mom	Pr1	Pr2	Pr3	Jbt	Irf	Isy	Str	Furth	ATZ	Nvk	Npr	More
	4	0	0	0.0	0.0	1.0	0	0	0	0	0	0.00	0	5	0

• Linha 11 – 4 – 1 e 11 – 4 – 2:

è Estas linhas são num total de 8 (fora a primeira que é de comentário), porque são 4 átomos e para cada átomo temos duas linhas (os parâmetros e os respectivos *codewords*).

!	Atom	Typ	X	Y	Z	Biso	Occ	In	Fin	N_t	/Codes
Fe	FE+2		0.00000	0.00000	0.00000	0.50000	0.12500	0	0	0	
			0.00	0.00	0.00	211.00	0.00				
Ta	TA+5		0.00000	0.00000	0.33000	0.50000	0.25000	0	0	0	
			0.00	0.00	171.00	221.00	0.00				
O1	O-2		0.28000	0.28000	0.00000	0.50000	0.25000	0	0	0	
			181.00	181.00	0.00	231.00	0.00				
O2	O-2		0.29000	0.29000	0.32000	0.50000	0.50000	0	0	0	
			191.00	191.00	201.00	241.00	0.00				

Atom -	Nome do átomo dado pelo usuário (até 4 dígitos)
Typ -	Nome real do átomo e seu estado de oxidação (sempre caracteres maiúsculos)
X -	Coordenada x do átomo
Y -	Coordenada y do átomo
Z -	Coordenada z do átomo
Biso -	Fator de temperatura isotrópico
Occ -	Número de ocupação
In -	Use 0
Fin -	Use 0
N _t -	0 → para fator de temperatura isotrópico 2 → para fatores de temperatura anisotrópicos
/Codes -	(outra linha) <i>codewords</i> dos parâmetros

5.3 – Valores iniciais

Os parâmetros refináveis devem possuir valores iniciais. Para os parâmetros de rede e posições atômicas, usamos valores tomados em tabelas ou artigos. Para os demais, usamos tipicamente os seguintes:

Tabela 5.2 – Valores iniciais para os parâmetros refináveis

Parâmetro	Valor inicial (sem átomos)	Valor inicial (com átomo)
Fator de escala (Scale)	1.00	0.001
Zero – shift (Zero)	0.00	0.00
η_0 (Shape1)	0.50	0.50
X (variação de η_0)	0.00	0.00
U1; V1; W1	0.20; -0.20; 0.20	0.20; -0.20; 0.20
U2; V2; W2	0.02; -0.02; 0.02	0.02; -0.02; 0.02
Asy1;Asy2;Asy3;Asy4	0.20; 0.02; 0.00; 0.00	0.20; 0.02; 0.00; 0.00
Biso	-	0.50

5.4 – Linha de Base Polinomial

Até aqui, está sendo considerado como linha de base pontos interpolados no difratograma. Porém em muitos casos, essa aproximação não é razoável. Assim, usamos a chamada linha de base polinomial.

Para refinamentos com linha de base polinomial, o parâmetro Nba do linha 2 deve ser deixado 0 (zero), e deve ser adicionada a linha 10-2 no refinamento, depois da linha 10-1, além de serem retiradas as linhas 6, que continham os pontos de linha de base tomadas do difratograma.

⌘ Linha 10 – 2: (é subdividida em duas linhas uma de coeficientes outra de *codewords*)

!	Background coefficients/codes						
	220.00	00.000	00.000	00.000	00.000	0.000	
	31.000	41.000	51.000	61.000	71.000	81.000	

Coeficientes de Background

/codes - *codewords* dos coeficientes

Como valores iniciais, usamos um valor do linha de base média para o primeiro parâmetro (y_0^{BKG}) e 0.00 para os demais.

5.5 – Ordenamento dos parâmetros

O procedimento ou estratégia de refinamento é de fundamental importância para a obtenção de um ajuste de qualidade. Assim, o usuário deve se preocupar principalmente com a ordem segundo a qual os parâmetros serão refinados. As tabelas a seguir mostram as estratégias para refinamento sem átomos e com átomos. A coluna “ordem” define a ordem em que o parâmetro entra no processo de ajuste. Por exemplo, na Tabela 5.3 o parâmetro W2 é o 10º parâmetro a ser ajustado. A coluna “passo” indica a vez em que o programa foi disparado. Por exemplo, o parâmetro W2, foi ajustado pela primeira vez na 8ª rodada do programa. Nesta oportunidade, também foram ajustados pela primeira vez os parâmetros U2 e V2. Como rotina, uma vez ajustado, cada parâmetro continua sendo submetido a ajuste nos passos subsequentes.

Uma dica importante é primeiro refinar sem átomos e sem linha de base polinomial. Após, utilizando os novos parâmetros de rede, refinamos com linha de base polinomial ainda sem átomos. Por fim, com os parâmetros já refinados, refinamos com linha de base polinomial e com átomos.

Tabela 5.3 – Ordenamento dos parâmetros refináveis em refinamentos sem átomos

Ordem	Parâmetro	Passo
1	Zero – shift (Zero)	1
2	Background y_0^{BKG}	2
3	Background $y_1^{\text{BKG}} \sim y_5^{\text{BKG}}$	3
4	Parâmetros de rede	4
5	η_0 (Shape1)	5
6	X	5
7	Largura de linha W1	6
8	Largura de linha U1	7
9	Largura de linha V1	7
10	Largura de linha W2	8
11	Largura de linha U2	8
12	Largura de linha V2	8
13	Parâmetro de assimetria Asy1	9
14	Parâmetro de assimetria Asy2	9

Tabela 5.4 – Ordenamento dos parâmetros refináveis em refinamentos com átomos

Ordem	Parâmetro	Passo
1	Fator de escala (Scale)	1
2	Zero – shift (Zero)	2
3	Background y_0^{BKG}	3
4	Background $y_1^{\text{BKG}} \sim y_5^{\text{BKG}}$	4
5	Parâmetros de rede	5
6	η_0 (Shape1)	6
7	X	6
8	Largura de linha W1	7
9	Largura de linha U1	8
10	Largura de linha V1	8
11	Largura de linha W2	9
12	Largura de linha U2	9
13	Largura de linha V2	9
14	Parâmetro de assimetria Asy1	10
15	Parâmetro de assimetria Asy2	10
16	Parâmetro de assimetria Asy3	10
17	Parâmetro de assimetria Asy4	10
18	Posições atômicas de átomos “pesados”	11
19	Posições atômicas de átomos “leves”	12
20	Fatores de temperatura isotrópicas (singularmente [†])	13

[†] - refinado um de cada vez.

```

FeTa206
! Files => DAT-file: A, PCR-file: A
!Job Npr Nph Nba Nex Nsc Nor Dum Iwg Ilo Ias Res Ste Nre Cry Uni Cor
  0  5  1  0  0  0  0  0  0  0  0  0  0  0  0  0  0  0  0
!
!Ipr Ppl Ioc Mat Pcr Ls1 Ls2 Ls3 Syo Prf Ins Rpa Sym Hkl Fou Sho Ana
  0  0  0  0  1  0  0  0  0  1  0  0  0  0  0  1  0
!
! lambda1 Lambda2      Ratio      Bkpos      Wdt      Cthm      muR      AsyLim      Rpolarz
1.540600 1.544400 -0.5000 30.0000 10.0000 0.7998 0.0000 30.00 0.0000
!
!NCY Eps R_at R_an R_pr R_gl      Thmin      Step      Thmax      PSD      Sent0
10 0.05 1.00 1.00 1.00 1.00      15.0500      0.0500      75.0000 0.000 0.000
!
      1      !Number of refined parameters
!
! Zero      Code      Sycos      Code      Sysin      Code      Lambda      Code MORE
0.0000      21.00 0.0000      0.00 0.0000      0.00 0.000000      0.00 0
! Background coefficients/codes
220.00      00.000      00.000      00.000      00.000      0.000
31.000      41.000      51.000      61.000      71.000      81.000
!-----
! Data for PHASE number: 1 ==> Current R_Bragg: 0.00
!-----
FeTa206
!
!Nat Dis Mom Pr1 Pr2 Pr3 Jbt Irf Isy Str Furth      ATZ      Nvk Npr More
  4  0  0  0.0 0.0 1.0  0  0  0  0  0      0.00  0  5  0
!
P 42/m n m      <--Space group symbol
!Atom Typ      X      Y      Z      Biso      Occ      In Fin N_t /Codes
Fe FE+2      0.00000 0.00000 0.00000 0.50000 0.12500 0 0 0
      0.00      0.00      0.00      271.00 0.00
Ta TA+5      0.00000 0.00000 0.33000 0.50000 0.25000 0 0 0
      0.00      0.00      231.00 281.00 0.00
O1 O-2      0.28000 0.28000 0.00000 0.50000 0.25000 0 0 0
      241.00 241.00      0.00      291.00 0.00
O2 O-2      0.29000 0.29000 0.32000 0.50000 0.50000 0 0 0
      251.00 251.00 261.00 301.00 0.00
! Scale      Shape1      Bov      Str1      Str2      Str3      Strain-Model
0.0010      0.5000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0
      11.00000 111.00 0.00 0.00 0.00 0.00
!
      U      V      W      X      Y      GauSiz LorSiz Size-Model
0.20000 -0.20000 0.20000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0
141.00 151.00 131.00 121.00 121.00 0.00 0.00 0.00
!
      a      b      c      alpha      beta      gamma
4.750000 4.750000 9.190000 90.000000 90.000000 90.000000
91.00000 91.00000 101.00000 0.00000 0.00000 0.00000
! Pref1 Pref2 Asy1 Asy2 Asy3 Asy4
0.00000 0.00000 0.20000 0.02000 0.00000 0.00000
0.00 0.00 191.00 201.00 211.00 221.00
!Additional U,V,W parameters for Lambda2
0.02000 -0.02000 0.02000 <-- U2,V2,W2 for lambda(2)
171.00000 181.00000 161.00000

```

Figura 5.2 – Arquivo .PCR inicial para refinamento com átomos e linha de base polinomial.

6 – Referências

YOUNG, R. A. *The Rietveld method*. Oxford: Oxford University Press, 1993.

PITSCHKE, W., MATTERN, N., HERMANN, H. Incorporation of microabsorption corrections into Rietveld analysis. *Powder Diffr.*, Woodbury, v. 8, n. 4, p. 223-228, Dec. 1993.

RODRIGUEZ-CARBAJAL, J. *Short reference guide of the program FullProf*. Version 3.5. Disponível na Internet. <ftp://charybde.saclay cea.fr> 31 July 1998.