

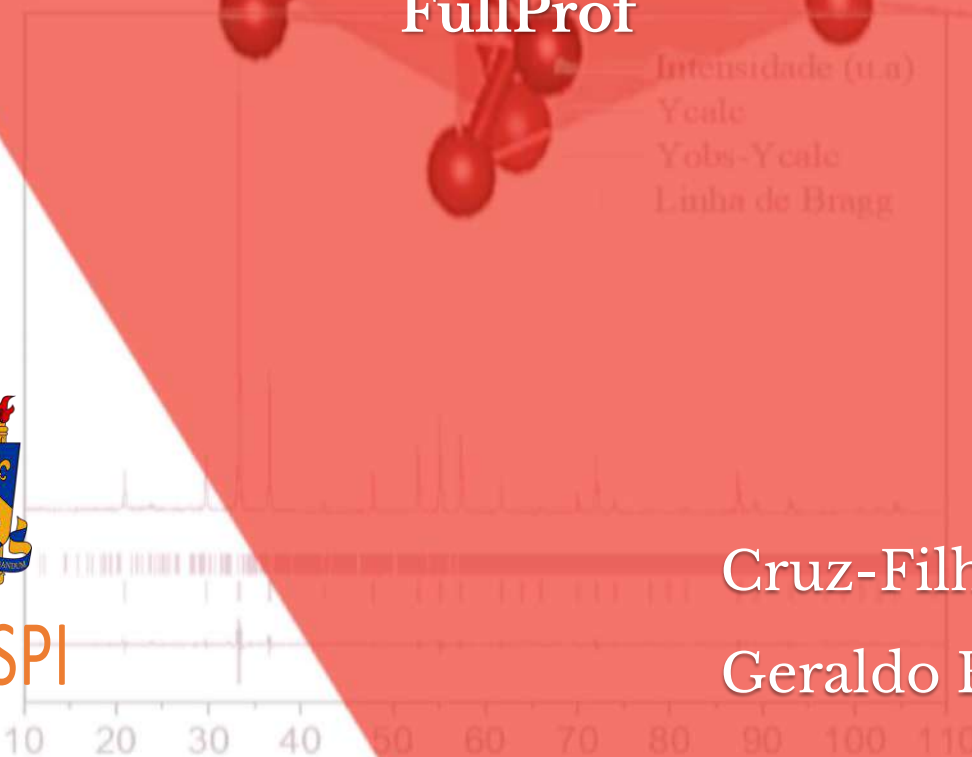
Vol.1

Refinamento Rietveld & análise quantitativa de fases

Guia prático e ensaios usando o programa
FullProf



EdUESPI



Cruz-Filho

Geraldo E Luz Jr.

Refinamento Rietveld e análise quantitativa de fases

Guia Prático e Ensaios Usando o Programa FullProf

João Ferreira da Cruz Filho
Geraldo Eduardo da Luz Júnior



UNIVERSIDADE ESTADUAL DO PIAUÍ – UESPI

Evandro Alberto de Sousa
Reitor

Jesus Antônio de Carvalho Abreu
Vice-Reitor

Mônica Maria Feitosa Braga Gentil
Pró-Reitora de Ensino de Graduação

Josiane Silva Araújo
Pró-Reitora Adj. de Ensino de Graduação

Raurys Alencar de Oliveira
Pró-Reitor de Pesquisa e Pós-Graduação

Fábia de Kássia Mendes Viana Buenos Aires
Pró-Reitora de Administração

Rosineide Candeia de Araújo
Pró-Reitora Adj. de Administração

Lucídio Beserra Primo
Pró-Reitor de Planejamento e Finanças

Joseane de Carvalho Leão
Pró-Reitora Adj. de Planejamento e Finanças

Ivoneide Pereira de Alencar
Pró-Reitora de Extensão, Assuntos Estudantis e Comunitários

Marcelo de Sousa Neto
Editor da Universidade Estadual do Piauí



GOVERNO DO ESTADO DO PIAUÍ
UNIVERSIDADE ESTADUAL DO PIAUÍ - UESPI



Rafael Tajra Fonteles **Governador do Estado**
Themístocles de Sampaio Pereira Filho **Vice-Governador do Estado**
Evandro Alberto de Sousa **Reitor**
Jesus Antônio de Carvalho Abreu **Vice-Reitor**

Conselho Editorial EdUESPI

Marcelo de Sousa Neto **Presidente**
Algemira de Macedo Mendes **Universidade Estadual do Piauí**
Ana de Lourdes Sá de Lira **Universidade Estadual do Piauí**
Antonia Valtéria Melo Alvarenga **Academia de Ciências do Piauí**
Cláudia Cristina da Silva Fontineles **Universidade Federal do Piauí**
Fábio José Vieira **Universidade Estadual do Piauí**
Sammy Sidney Rocha Matias **Universidade Estadual do Piauí**
Gladstone de Alencar Alves **Universidade Estadual do Piauí**
Maria do Socorro Rios Magalhães **Academia Piauiense de Letras**
Nelson Nery Costa **Conselho Estadual de Cultura do Piauí**
Orlando Maurício de Carvalho Berti **Universidade Estadual do Piauí**
Paula Guerra Tavares **Universidade do Porto - Portugal**
Pedro Pio Fontineles Filho **Universidade Estadual do Piauí**

Marcelo de Sousa Neto **Editor**

Autores **Projeto Gráfico e Diagramação**

Autores **Revisão**

Editora e Gráfica UESPI **E-book**

Endereço eletrônico da publicação: <https://editora.uespi.br/index.php/editora/catalog/book/223>

C955r Cruz Filho, João Ferreira da.

Refinamento Rietveld e análise quantitativa de fases: guia prático e ensaios usando o programa FullProf / João Ferreira da Cruz Filho, Geraldo Eduardo da Luz Júnior. - Teresina: EdUESPI, 2025.

E-book.

ISBN: 978-65-81376-63-5

1. Refinamento Rietveld. 2. Programa FullProf. 3. Semicondutores Fotocatalíticos. I. Luz Júnior, Geraldo Eduardo da . II. Título.

CDD 540.7

Ficha elaborada pelo Serviço de Catalogação da Biblioteca da UESPI
ANA ANGELICA PEREIRA TEIXEIRA (Bibliotecário) CRB-3ª/1217

Editora da Universidade Estadual do Piauí - EdUESPI

Rua João Cabral • n. 2231 • Bairro Pirajá • Teresina-PI
Todos os Direitos Reservados

Este livro é dedicado à minha família, em especial a minha pequena Sofia, o qual o tempo juntos nunca é desperdiçado nem tão pouco suficiente. Também a meus amigos de pesquisa que souberam lidar com o meu “*delay*” em responder uma simples pergunta há minutos atrás entre um café e outro na cantina do laboratório.

Prefácio

O presente guia prático, que se iniciou durante a minha formação no mestrado em Química na Universidade Estadual do Piauí (PPGQ-UESPI) e prosseguiu até meados de 2024, sob a orientação do Prof. Dr. Geraldo Eduardo da Luz Jr., tem como objetivo desenvolver junto ao grupo de pesquisa expertises sobre o tema, explorando o conhecimento adquirido no refinamento estrutural através do programa FullProf em diversos trabalhos, dos quais algumas publicações foram excelentes ao longo dessa trajetória.

Os temas abordados nesse trabalho são um “preâmbulo” e têm a finalidade de orientar o grupo de pesquisa e demais colegas pesquisadores na caracterização de semicondutores fotocatalíticos, dentre outras estruturas cristalinas de interesse. Apesar de a análise microestrutural não estar presente integralmente nesta edição (o que não a torna menos relevante), é crucial que o leitor tenha em mente que, uma vez compreendido, o conteúdo deste trabalho será base para técnicas complementares de caracterização.

Apesar de serem breves, os procedimentos apresentados neste trabalho apresentam, sobretudo, etapas relevantes e diretrizes a serem seguidas para que se tenha êxito no refinamento e quantificação de fases presentes em uma amostra usando o programa FullProf. Além disso, o usuário deve ter em mente que o refinamento de Rietveld não é um programa, mas sim um método, que, uma vez compreendido, poderá ser interpretado em qualquer outro programa de refinamento a que se destina, apesar de cada programa ter formas diferentes de implementar o método, assim como FullProf.

Por ser um trabalho introdutório ao FullProf, o presente guia prático não se aprofundará na maioria do formalismo que o programa traz, uma vez que há na *web* publicações que abortam com mais detalhes sobre o que é o método, fenômenos referentes a natureza da fonte de raios X, natureza da amostra e seu preparo, bem como, a geometria do equipamento de difração de raios X. Mas em pontos específicos abordaremos problemas que de vez por outra são comuns durante análise do padrão de difração e serviram para nortear o usuário iniciante nessa jornada. Dentre as bibliografias que sugiro como leitura obrigatória, o trabalho do professor Dr. Paiva-Santos, Aplicações do método de Rietveld e potencialidades do método de Scarlett-Madsen (2009).

Sumário

1.Introdução.....	5
PARTE I: Da coleta de dados à rotina de refinamento pelo método Rietveld.....	8
1.1 Coleta dos dados.....	8
2. Efeito do tamanho dos cristais.....	11
3. Tratamento dos dados de difração.....	12
4. Entrada dos dados no FullProf.....	14
5. Rotina de refinamento.....	31
6. Ajuste da radiação de fundo por interpolação linear usando o programa WinPLOTTR.....	48
PARTE II: Interpretação e exportação dos dados pós-refinamento.....	56
7. Desvio padrão estimado (esd's) ou incerteza padrão (su).....	56
8. Fatores de qualidade.....	57
9. Assimetria do pico de difração.....	64
10. Orientação preferencial.....	67
11. Estimativa da distância e ângulo de ligação usando o programa BondStr.....	72
12. Exportação dos dados utilizando o programa WinPLOTTR.....	75
PARTE III: Quantificação de fases e método de Le Bail.....	77
13. Quantificação de fases usando o método de Rietveld.....	77
14. Método de Le Bail.....	93
PARTE IV: Análise Microestrutural.....	97
15. Caracterização microestrutural via refinamento estrutural.....	97
16. Análise microestrutural (tamanho aparente do cristalito).....	103
17. Análise microestrutural (Combinação de Harmônicos Esféricos).....	109
Considerações do autor.....	132
Bibliografia.....	133
Informações de suporte.....	136
Índice remissivo.....	137
Agradecimentos.....	138
Sobre os autores.....	139

Lista de Figuras

Figura 1 - Número de passos no intervalo predito.....	10
Figura 2 - Estrutura comum de um arquivo de difração de raios X.....	12
Figura 3 - Configuração do novo arquivo no formato .dat.	13
Figura 4 - Seleção do diretório de trabalho.....	15
Figura 5 - Ícone de acesso ao programa ED PCR.....	15
Figura 6 - Seleção da carta cristalográfica / arquivo .cif.....	16
Figura 7 - Informações referentes aos parâmetros de cela, grupo espacial e átomos do modelo escolhido.....	17
Figura 8 - Guia de inclusão das informações referente ao modelo matemático adequado ao perfil difratométrico.....	18
Figura 9 - Aba relacionada à geometria do equipamento e a natureza da amostra selecionada.	18
Figura 10 - Guia de seleção para o padrão cristalográfico.....	19
Figura 11 - Guia de seleção do tipo de arquivo de entrada e a função matemática que se adequa ao perfil.....	19
Figura 12 - Aba de seleção do formato do arquivo de entrada.....	21
Figura 13 - Tipo de alvo e especificação técnica do instrumento de DRX para pó.....	22
Figura 14 - Guia referente à função do pico de difração, o intervalo estudado e o passo.....	22
Figura 15 - Guia de seleção para os parâmetros de fase.....	24
Figura 16 - Guia de seleção para nomeação da fase, método de refinamento e parâmetros de contribuições do modelo investigado.....	24
Figura 17 - Guia de seleção para a contribuição do perfil, tipo de padrão e função matemática correlacionada ao perfil do pico.....	25
Figura 18 - Guia de seleção para acesso ao padrão e parâmetros relacionados à fase e ao modelo.....	26
Figura 19 - Aba de seleção do número de ciclos durante a rotina de refinamento.....	27
Figura 20 - Aba de seleção para o tipo de arquivo de saída gerados.....	28
Figura 21 - Caixa de seleção destinada a criar após a rotina de refinamentos um .cif correlacionado à amostra investigada em relação ao modelo proposto.....	28
Figura 22 - Guia opcional que norteia o usuário acerca do julgamento da qualidade do refinamento após alcançar a convergência.....	29
Figura 23 - Mensagem gerada no arquivo .sum após a convergência.....	30
Figura 24 - Guia para geração do arquivo .hkl.....	31
Figura 25 - Ícone gráfico para inicialização da rotina de refinamento.....	34
Figura 26 - Definição do número de ciclos.....	36

Figura 27 - Seleção do fator escalar.....	36
Figura 28 - Seleção do parâmetro de deslocamento zero.....	37
Figura 29 - Guia de seleção dos coeficientes de fundo.....	38
Figura 30 - Coeficientes de fundo (background).	39
Figura 31 - Guia de seleção do perfil.....	39
Figura 32 - Etapa de seleção dos parâmetros de cela.....	40
Figura 33 - Etapa de seleção dos parâmetros de perfil do pico.....	40
Figura 34 - Etapa de seleção dos parâmetros da largura a meia altura FWHM.	41
Figura 35 - Representação gráfica do refinamento Rietveld durante a rotina de refinamento....	42
Figura 36 - Guia de seleção para as contribuições atômicas.....	44
Figura 37- Etapa de refinamento das contribuições atômicas e parâmetros associados.	45
Figura 38 - Guia de seleção para verificação das contribuições de simetria.....	45
Figura 39 - Interface gráfica demonstrando a obtenção das informações sobre a simetria da fase.	46
Figura 40- Etapa de seleção para o refinamento do parâmetro B- global.....	47
Figura 41 - Ícone para a execução do programa WinPLOTTR.....	49
Figura 42 - Etapa de seleção do arquivo .dat referente ao perfil difratométrico investigado.	50
Figura 43 - Etapa automática ou manual para a plotagem do ponto relacionado ao fundo.	50
Figura 44 - Etapa automática para a plotagem dos pontos relacionados ao fundo.	51
Figura 45 - Perfil do arquivo .bkg gerado após a indexação dos pontos via seleção automática.	52
Figura 46 - Guia de seleção para acesso ao comando de interpolação linear do perfil de fundo.	53
Figura 47 - Etapa de seleção do método de interpolação linear da radiação de fundo.	53
Figura 48 - Etapas para realização da interpolação linear do fundo.	54
Figura 49 - Interface gráfica do refinamento Rietveld após alcançar a convergência (fim da rotina de refinamento e avaliação dos parâmetros de qualidade).....	55
Figura 50 - Valores de sigma (σ) associado aos parâmetros refináveis ao final da rotina de refinamento disponibilizada no arquivo de saída .out.....	57
Figura 51 - Interface gráfica do refinamento Rietveld após alcançar a convergência.	60
Figura 52 - Estrutura inicial do arquivo de saída .sum.	61
Figura 53 - Estrutura do arquivo de saída .sum, relacionada aos parâmetros atômicos e de cela.	62
Figura 54 - Estrutura do arquivo de saída .sum, relacionada aos parâmetros: escalar, FWHM, orientação preferencial e parâmetros de perfil relacionados à função de perfil.....	62

Figura 55 - Resultados referentes aos principais fatores de qualidade e de estrutura calculados pelo programa FullProf e extraído arquivo .sum.	63
Figura 56 - Guia de seleção para o padrão cristalográfico.....	64
Figura 57 - Etapa de seleção da opção de geometria e parâmetros instrumentais.	65
Figura 58 - Etapa de seleção do valor limite para a correção da assimetria do pico de difração.....	65
Figura 59 - Seleção dos parâmetros refináveis de assimetria de perfil de pico de difração.....	66
Figura 60- Interface gráfica do refinamento Rietveld após refinamento dos parâmetros de assimetria.	66
Figura 61 - Guia de seleção para o padrão cristalográfico.....	69
Figura 62 - Etapa de seleção das opções de geometria e parâmetros instrumentais.	69
Figura 63 - Aba de acesso às funções referente à orientação preferencial.....	70
Figura 64 - Etapa de seleção das opções de tratamento do efeito da preferência de orientação sobre o difratograma.	70
Figura 65 - Etapa de seleção dos parâmetros refináveis G1 e G2 conforme o método escolhido, bem como o plano preferencial.....	71
Figura 66 - Interface gráfica do refinamento Rietveld após refinamento dos parâmetros preferência de orientação.	71
Figura 67 - Ícone para a execução do programa BondStr.....	73
Figura 68 - Ícone da barra de ferramentas utilizado para importar o arquivo .cif gerado ao fim da rotina de refinamento.	73
Figura 69 - Etapa de ajuste de parâmetros desejados com posterior execução do programa.....	73
Figura 70 - Terminal do programa BondStr em execução e exibição dos resultados no arquivo .bvs.....	74
Figura 71 - Ícone para a execução do programa WinPLOT.....	75
Figura 72 - Etapas de extração dos dados referente à representação gráfica do método de refinamento.	76
Figura 73 – Tratamento dos dados em softwares específicos (Origin Lab.) bem como a visualização da cela unitária utilizando o programa VESTA.	76
Figura 74 - Etapa inicial para o refinamento Rietveld na análise quantitativa de fases.....	78
Figura 75 - Etapa de nomeação do método bem como a otimização do trabalho.....	78
Figura 76 - Etapa de seleção para descrição dos parâmetros cristalográficos.	79
Figura 77 - Etapa de seleção do tipo de arquivo de entrada e a função matemática que se adequa ao perfil.	79
Figura 78 - Etapa de seleção do formato do arquivo de entrada.....	80
Figura 79 - Etapa de especificação técnica do instrumento de DRX para pó.	80
Figura 80 - Etapa referente à função do pico de difração, o intervalo estudado e o passo.	81

Figura 81 - Etapa de seleção para os parâmetros de fase presente no difratograma investigado.	82
Figura 82 - Seleção para nomeação da fase, método de refinamento e parâmetros de contribuições do modelo investigado para a fase com maior contribuição no difratograma.	82
Figura 83 - Etapa de seleção para a contribuição do perfil, tipo de padrão e função matemática correlacionada ao perfil do pico.....	83
Figura 84 - Etapa de seleção da simetria da fase e grupo espacial das estruturas.....	84
Figura 85 - inserção do grupo espacial das estruturas investigadas.....	85
Figura 86 - Etapa de acesso aos parâmetros relacionado as fases e aos modelos.....	86
Figura 87 - Guias com suas respectivas fases em ordem de inserção pré-definida conforme a concentração.	86
Figura 88 - Etapa de inserção do número de linhas onde serão inseridos os dados de ocupação espacial, os fatores de ocupação e os fatores térmicos “B” para cada átomo de cada fase presente no difratograma.....	87
Figura 89 - Etapa de definição do número de ciclos e parâmetros refináveis de cada fase.	88
Figura 90 - Etapa de inserção do fator escalar inicial, parâmetros de cela e parâmetros refináveis de FWHM e de perfil de pico para cada fase.....	88
Figura 91 - Procedimento de criação de pontos de restauração do arquivo .pcr durante a rotina de refinamento.	91
Figura 92 - Representação gráfica do refinamento Rietveld/ análise quantitativa de fases.	91
Figura 93 - Etapa de implementação do método Le Bail.....	94
Figura 94 - Verificação da efetivação do método pela desabilitação da caixa Atoms.....	95
Figura 95 - Representação gráfica do refinamento de Le Bail após a convergência alcançada..	96
Figura 96 - Ícone para a execução do programa WinPLOTR-2006.	98
Figura 97 - Etapa de importação dos dados referente ao padrão instrumental.	98
Figura 98 - Processo de habilitação do ajuste de perfil do padrão difratométrico.	99
Figura 99 - Processo de autodetecção do perfil do padrão difratométrico instrumental.....	100
Figura 100 - Rotina de refinamento do padrão difratométrico instrumental.....	100
Figura 101 - Etapas da rotina de refinamento do padrão difratométrico instrumental.....	101
Figura 102 - Convergência do refinamento com demonstrativo do fator de qualidade χ^2	101
Figura 103 - Arquivo .irf gerado e modificado para o intervalo do padrão difratométrico da amostra problema.....	102
Figura 104 - Etapa de seleção da opção de geometria e parâmetros instrumentais via arquivo .irf.....	103
Figura 105 - Etapa de importação do arquivo .irf.....	104
Figura 106 - Refino do parâmetro IG.....	105

Figura 107 - Interface gráfica do refinamento Rietveld após refinamento dos parâmetros IG.	106
Figura 108 - Arquivo .mic gerado após o refinamento do parâmetro IG.....	106
Figura 109 - Ícone para a execução do programa WinPLOTR.....	107
Figura 110- Etapa de importação dos dados ao arquivo .mic e seleção do método microestrutural.	107
Figura 111 - Execução do ajuste linear da reta gerada pelo método microestrutural.	108
Figura 112 - Ajuste linear, bem como, o tamanho aparente do cristalito.	108
Figura 113 - Interface gráfica exibida durante a rotina de refinamento do padrão LaB ₆	109
Figura 114 - Obtenção dos parâmetros instrumentais e de perfil do padrão LaB ₆	110
Figura 115 - Indexação dos parâmetros instrumentais e de perfil no arquivo .irf.....	110
Figura 116 - Etapa de seleção das opções de geometria e parâmetros instrumentais via arquivo .irf.....	111
Figura 117 - Etapa de seleção da função de resolução instrumental, bem como o arquivo .irf.	111
Figura 118 - Refinamento do parâmetro de forma do perfil Y.	113
Figura 119 - Refinamento do parâmetro IG.....	113
Figura 120 - Etapa de seleção da rotina de análise microestrutural por HS.....	114
Figura 121 - Etapa de seleção dos coeficientes HS conforme a classe de Laue pertencente a fase investigada, bem como o modelo de análise microestrutural.	116
Figura 122 - Refinamento do parâmetro SZ.	117
Figura 123 - Interface gráfica exibida após a rotina de refinamento/analise microestrutural. ..	117
Figura 124 - Estrutura do arquivo .mic com suas contribuições relacionada ao tamanho aparente do cristalito, bem como, a deformação aparente do mesmo.	118
Figura 125 - Ícone gráfico para inicialização do programa WinPLOTR.....	119
Figura 126 - Etapa de importação do arquivo .mic para o tratamento dos dados via análise microestrutural.	119
Figura 127 - Execução do ajuste linear da reta gerada pelo método microestrutural.	120
Figura 128 - Ajuste linear, bem como, o tamanho/deformação aparente do cristalito.	120
Figura 129 - Etapa de importação do arquivo .mic para o tratamento dos dados via análise microestrutural.	122
Figura 130 - Ajuste linear da reta.....	122
Figura 131 - Obtenção dos dados referente a inclinação da reta e sua interseção.	123
Figura 132 - Exportação do gráfico de Williamson-Hall.....	123
Figura 133 - Tratamento dos dados em software gráfico Origin Lab.	124
Figura 134 - Modificação do argumento da linha [104] Jvi=5 para obtenção do arquivo .bin.	125
Figura 135 - Ícone de inicialização do programa GFourier.....	125
Figura 136- Importação do arquivo .bin. para o programa GFourier.....	125

Figura 137 - Representação gráfica da forma aparente do cristalito.....	126
Figura 138 - Etapa de refinamento através do método de Le Bail para análise microestrutural.	127
Figura 139 - Etapa de seleção dos coeficientes HS conforme a classe de Laue correspondente a fase investigada, bem como o modelo de análise microestrutural.	129
Figura 140 - Refinamento do parâmetro SZ.	129
Figura 141 - Interface gráfica exibida após o refinamento do parâmetro SZ.	130
Figura 142 - Forma aparente e tamanho do cristalito obtidos via programa GFourier.	131

Lista de tabelas

Tabela 1 - Ordem geral da rotina de refinamento Rietveld.....	33
Tabela 2 - Grupo espacial das fases presente no difratograma problema.	85
Tabela 3 - Parâmetros de rede e de cela para cada fase presente no difratograma analisado.	89
Tabela 4 - Parâmetros refináveis.....	89
Tabela 5 - Ordem geral para o refinamento pelo método de Le Bail.....	95
Tabela 6 - Ordem geral para o refinamento estrutural via análise microestrutural.	104
Tabela 7- Ordem geral de refinamento Rietveld via análise microestrutural HS.	112
Tabela 8 - Lista dos coeficientes HS para cada grupo espacial específico para o grupo de simetria da rede cristalina.	115
Tabela 9 - Ordem geral para o refinamento pelo método de Le Bail/ análise microestrutural.	128

Introdução

O tratamento de dados e análise de estruturas mono e policristalinas a partir da técnica de difração de raios X, nas últimas décadas, vem atraindo interesse considerável e gradativa após o final dos anos 60, sobretudo na percepção do potencial que a técnica demonstrava no decorrer do desenvolvimento de metodologias que ao passar do tempo demonstrava sinais em extrapolar a simples indexação das estruturas cristalinas. Com o desenvolvimento de processadores eficientes e a popularização o computador pessoal, o ajuste de perfil e a decomposição do padrão de difração proporcionou ao pesquisador de bancada a possibilidade de associar os métodos de refinamento a uma ampla gama de aplicações, especialmente métodos via *ab initio* de forma mais cômoda.

O método de refinamento de perfil completo em difração em pó ou método de Rietveld [1] é uma técnica robusta desenvolvida por Hugo M. Rietveld que trouxe avanço no campo da química moderna, nos materiais e nas ciências estruturais, uma vez que utiliza o perfil completo de difração ao invés de reflexões individuais [2]. Inicialmente o método se aplicava a dados de difração de nêutrons, sendo que o avanço das técnicas de difração em pó favoreceu não apenas implementação do método em refinamentos de estrutura com dados de difração de raios X mas também a quantificação e fases cristalinas e teor total de amorfo presente na amostra investigada [2, 3]. Decerto, dificilmente há em algum campo da cristalografia onde os dados de difração não tenham sido testados via método de Rietveld, ou de padrão integral para a indexação da fase ou mesmo análise quantitativa de fases.

No geral, o método se baseia no ajuste do perfil teórico de uma fase padrão obtida em bases de dados, literatura ou proposta teórica, a um difratograma obtido experimentalmente no laboratório [4]. O formalismo que o método de Rietveld (Eq.1) oferece uma maneira elegante de contornar o problema da sobreposição acidental e sistemática dos picos de difração ocasionada pela perda importante de informações ao tentar interpretar as contribuições de uma estrutura 3D em um plano unidimensional [5]. A ideia subjacente ao método de Rietveld se baseia no método de mínimos quadrados, os quais são uma ferramenta estatística que tem em vista obter a convergência através do melhor ajuste, para um conjunto de pontos dados.

A convergência que o método realiza entre os dados dos teóricos e experimental, além da inclusão de novos modelos para ajuste do perfil, parâmetros de rede, fatores instrumentais, estruturais, microestruturais e funções polinomiais de ajuste para a radiação de fundo faz do método de Rietveld uma opção atraente no refinamento estrutural e quantificação de fases uma vez que graça a sua implementação em programas específicos o método pode ser “modulado” conforme a necessidade do usuário uma vez que os parâmetros podem ser incluídos, omitidos, corrigidos ou propriamente dito refinados.

$$y_i^{calc} = s \sum_k L_K |F_K|^2 \phi(2\theta_i - 2\theta_k) P_K A + y_i^{fundo} \quad (1)$$

Onde y_i^{calc} é a intensidade calculada no ponto i , s o fator escalar, \sum_k a soma de todos os picos de Bragg em K e as contribuições das intensidades no ponto i , $|F_K|^2$ é quadrado do módulo do fator estrutural para os picos de Bragg em K , $\phi(2\theta_i - 2\theta_k)$ é a função de perfil, P_K é a preferência de orientação do cristal, A a absorção e y_i^{fundo} a contribuição do fundo no perfil difratométrico.

O programa FullProf dentre outros softwares de refinamento de estrutura cristalina, é um programa amplamente utilizado na comunidade científica no campo da química, física e ciência dos materiais para estudar a estrutura e as propriedades dos materiais cristalinos. Ele é usado para analisar dados de difração de raios X e nêutrons visando determinar a estrutura atômica de materiais cristalinos [6] uma vez que apresenta uma grande variedade de funcionalidades que permitem a determinação de parâmetros estruturais, aprimoramento de modelos, simulação de padrões e ajuste de modelos teóricos às curvas de difração experimental, considerando diversos fatores, tais como as posições dos átomos, o tamanho do cristal, os efeitos térmicos, entre outros. Além disso, o FullProf também possui recursos para realização de análises de difração de pós e refinamento de estruturas magnéticas, o que o torna uma ferramenta poderosa na análise de materiais cristalinos [7]. Apesar de as técnicas de análise por difração estarem se tornando cada vez mais eficazes, os programas de refinamento estrutural ainda não atingiram a automaticidade necessária. Sendo assim, tanto para o método de Rietveld quanto para este guia, o usuário deve, antes de mais nada, buscar conhecimentos sobre cristalografia, física de difração, magnetismo e análise de dados.

Dentre algumas funcionalidades consideradas essenciais implementadas no programa estão: (i) a possibilidade de indexação e refino de fases a partir de dados de difração, desde dispositivos de bancada e energia síncrotron a dados oriundos de difração de nêutrons tanto para comprimento de onda constante, quanto para tempo de voo (TOF); (ii) a possibilidade em trabalhar com a variável de espalhamento em 2θ em grau ou TOF em microssegundos e energia em KeV; (iii) O tratamento do plano de fundo, sendo este, podendo ser refinado, fixo ou filtrado via formalismo de Fourier; (iv) o refinamento multifásico de até 16 fases em uma mesma rotina de refinamento; (v) a escolha pelo usuário da função de ajuste formato do pico, geração automática ou implementada dos operadores *hkl* ou simetria, e a escolha de três esquemas sofisticado de ponderação (mínimos quadrados, máxima verossimilhança e pesos unitários); (vi) Correção da absorção e microabsorção para diferentes geometrias do instrumento; (vii) Refinamento de estrutura magnética mediante dois métodos complementares que descrevem simultaneamente a estrutura magnética na cela unitária utilizando como parâmetros vetores de propagação correlacionado aos parâmetros do retículo cristalino; (viii) Análise da dependência do *hkl* tanto para efeitos de deformação e domínio de cristalito (tamanho), quanto para mudanças na posição das linhas de Bragg para tipos especiais de defeito de rede cristalina; (ix) Ajuste do perfil difratométrico sem conhecimento prévio da estrutura cristalina necessitando apenas de bons parâmetros de cela e de função de perfil do pico de difração; (x) análise quantitativa das fases presente na amostra sem a necessidade de cálculos relacionado a fator de estrutura; (xi) A facilidade na obtenção dos parâmetros de distância, ângulos e momento magnéticos gerados durante ou ao final da rotina de refinamento; (xii) Incorporação de função de resolução instrumental a partir de um arquivo **.irf** para problemas envolvendo análise microestruturais; a possibilidade de trabalhar com cartas cristalográficas de estruturas monocristalino ou intensidades integradas e direcionadas para análise de amostras policristalinas.

Desde 2023 até o ano de publicação deste manual, dois tipos de distribuições para Windows estarão disponíveis: uma distribuição construída sob um compilador Intel clássico (*ifort*) e, a outra, construída sob um novo compilador Intel (*ifx*). Percebi muitas incongruências e erros na hora de migração para o compilador *ifx* como, por exemplo, rodar o programa após nomear arquivos no método quantitativo, mas creio que, no futuro, esses erros sejam corrigidos à medida que reste apenas a versão com o novo compilador *ifx*.

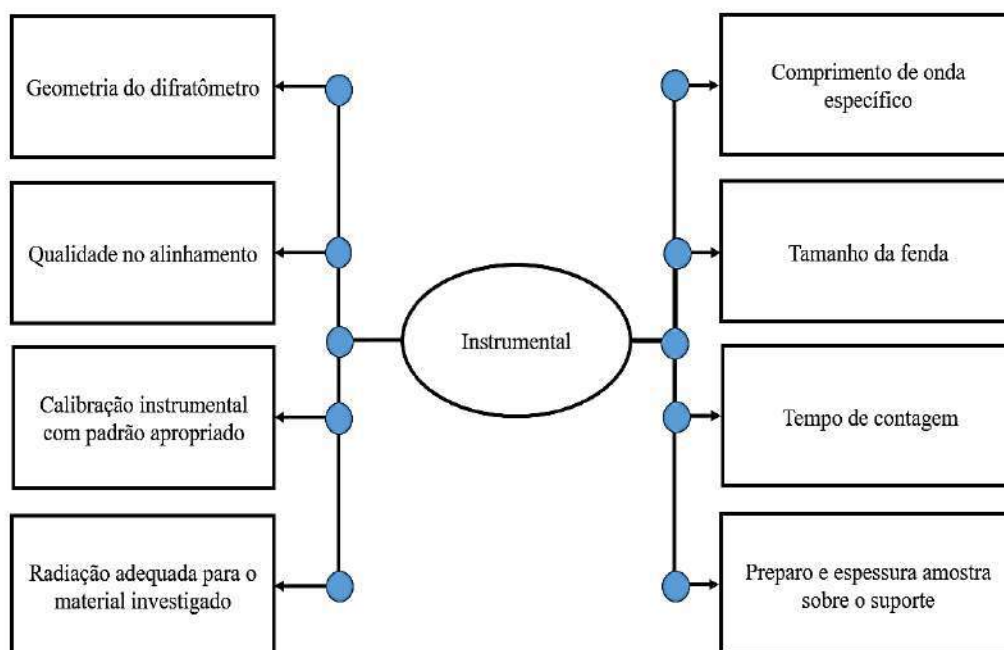
PARTE I: Da Coleta de dados à rotina de refinamento pelo método Rietveld

(1) Coleta de dados

Nesta primeira parte, abordaremos algumas diretrizes a serem consideradas durante o preparo da amostra, coleta de dados e a sua correta entrada no programa FullProf. Estas etapas devem ser consideradas, uma vez que são as principais fontes de erro na criação de arquivos de entrada e ao longo da rotina de refinamento. Os padrões de difração, assim como os arquivos referentes às informações cristalográficas utilizadas nesse guia, estarão disponibilizados no link (1). A *UICr* disponibiliza padrões de raios X de alta qualidade com um intervalo amplo de 2θ (5 – 150) que também são uma excelente opção para fixação do conteúdo (2). Baixe inicialmente os exemplos “ASCII column” referente à fase simples e ao composto utilizado neste guia “Sample 1e (simple) Corundum, Fluorite, Zincite” arquivo “cpd-1e.prn” e salve como **.txt**. O mesmo processo deve ser executado para o exemplo “Zincite.prn”. Os arquivos utilizados nesse manual estão disponibilizados nas informações de suporte em anexo.

Um conjunto de diretrizes gerais com algumas cautelares para o refinamento da estrutura usando o método de Rietveld para difração de pó foram elaborados pela *UICr* (Comissão da União internacional de Cristalografia e específica, dentre outras técnicas instrumentais, a caracterização de dados obtidos por difratômetro de raios X convencionais de laboratório [8]. As recomendações trazem como destaque as principais contribuições instrumentais que devem ser consideradas na obtenção de um bom difratograma (fluxograma.1).

Fluxograma 1 -principais contribuições instrumentais que devem ser consideradas na obtenção de um bom difratograma.



Fonte: Adaptação da referência [8].

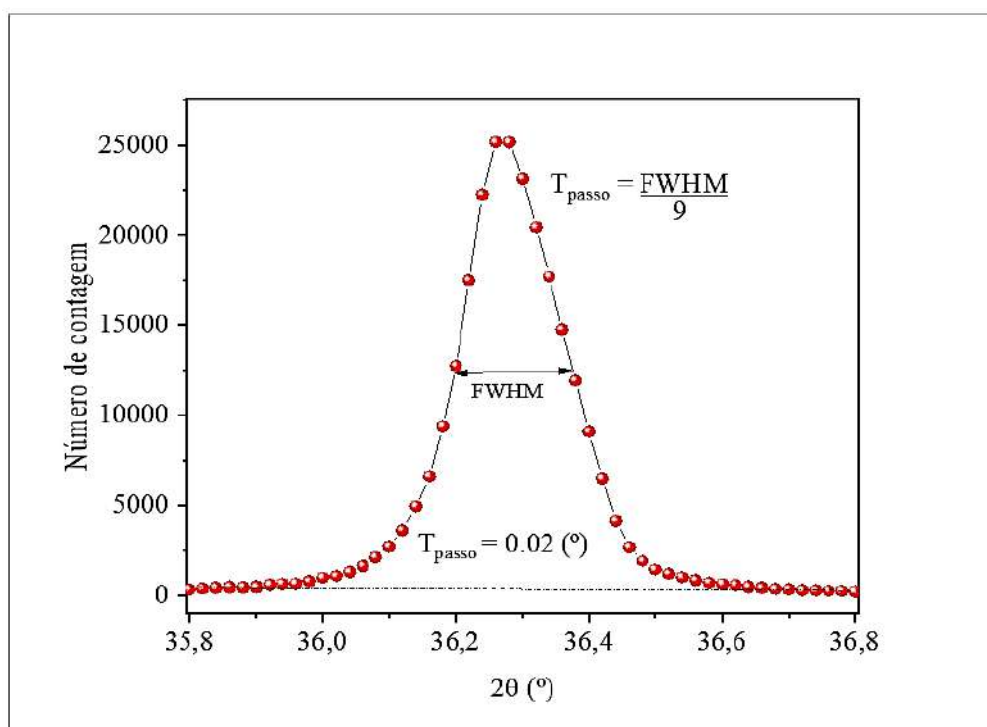
Em relação à amostra, no geral, para assegurar uma boa estatística de dados ao longo de um padrão de difração de raios X (dependendo da amostra), mais tempo de análise deve ser deliberado na coleta dos dados, principalmente em regiões de alto ângulo, isto devido a fenômenos que contribuem negativamente na qualidade do difratômetro como: (i) baixa intensidade do perfil de difração coletado; (ii) efeito de alargamento de pico ao longo do difratograma; (iii) deterioração progressiva da resolução do pico de difração ao longo do difratogramas e (iv) grau de sobreposição dos picos em fases de média e alta complexas.

Deve-se atentar aos problemas característicos das amostras “transparentes” (constituídas, majoritariamente, por elementos leves) e amostras com alta absorção de raios X associada ou não a rugosidade superficial, essas características podem levar a redução na intensidade do pico de difração em regiões de baixo ângulo e por consequência reduzir os valores de parâmetros térmicos abaixo do esperado durante a rotina de refinamento [9, 10].

Outra informação importante para obtenção de padrões de difração com boa qualidade reside no intervalo 2θ que deve ser amplo o suficiente para abranger as principais reflexões da amostra analisada. E não menos importante, para difratômetros de raios X de laboratório, o

tamanho do passo a ser aplicado para obtenção do perfil do pico de difração refinável deve ser igual ou inferior a cinco passos no topo de cada pico de difração e preferencialmente não superior a dez passos na largura total na metade do máximo (FWHM) ou seja, para o exemplo na Figura 1 o tamanho do passo deve coincidir com o valor de T_{passo} que é a razão entre a largura total na metade do máximo e o número de passo no intervalo predito. Portanto, $T_{\text{passo}} = 0,02$ ($^{\circ}$) [8].

Figura 1 - Número de passos no intervalo predito.



Fonte: Elaborado pelo autor.

2. Efeito do tamanho dos cristais

Uma característica importante e que geralmente contribui para divergências nos resultados durante a rotina de refinamento é o fenômeno provocado pelo tamanho dos cristalitos sobre a forma do perfil de difração. A prevalência de cristalitos grandes em detrimento aos cristalitos menores presentes na amostra ocasiona reflexões muito altas, podendo ocasionar erros não sistemáticos nas intensidades relativas, o que de fato está correlacionado a não aleatoriedade dos cristalitos sobre a porta amostra [11]. Todavia, ainda que a rotação da amostra seja uma técnica recomendada (caso o difratômetro possua acessório para essa análise), uma forma relativamente fácil de preparo da amostra de modo a suprimir esse efeito seria a moagem e a ciclos de peneiração, que apesar de promover uma melhora considerável na aleatoriedade dos cristalitos, pode trazer consigo problemas relacionado ao aparente alargamento do sinal acompanhada de diminuição na intensidade dos picos de difração (amorfização) [2, 12].

No geral, um tamanho de partículas ideal presente na amostra deve possuir de 1 a 5 μm tendo como ideal a morfologia esférica, já que amostras com características morfológicas folhear, placas planas ou acicular (forma de agulha), geralmente, apresentam efeitos relacionados a orientação preferencial podendo levar a medições de intensidade incorretas. No geral, caso as intensidades demonstrem uma forte correlação em que todas as reflexões em $00l$ são intensas ou seguidas de baixa intensidade em todas as reflexões em $hk0$ em comparação às intensidades relativas exibidas em um modelo estrutural, o usuário deve suspeita de orientação preferencial [8, 13, 14]. Apesar da preferência de orientação ser um fenômeno difícil de eliminar, o programa FullProf atribui em até certo ponto o refinamento de parâmetros de orientação preferencial em relação ao vetor cristalográfico específico usando o método de March-Dollase modificado [15], entretanto, assim como o tamanho de cristalito, a correção do problema por meio de técnicas experimentais no tratamento da amostra deve ser priorizada.

3. Tratamento dos dados de difração

O programa tem compatibilidade com 16 tipos de formatos de dados de difração, porém é comum recebermos do analista diversos formatos de arquivo, muitos dos quais específicos do programa do difratômetro de raios X. Sendo assim, o formato utilizado para fins didáticos serão os arquivos com o formato **.txt** e **.dat** já que estes podem ser facilmente editados em programas simples como, por exemplo, o bloco de notas do Windows. A estrutura comum de um arquivo de difração de raios X (Fig.2) exibe um cabeçalho contendo as informações acerca dos parâmetros técnicos utilizados na obtenção do difratograma. Também, no mesmo arquivo se pode obter dados referente as ordenadas e abcissas para elaboração do gráfico do perfil de difração de raios X da amostra analisada.

Para esse exemplo, utilizei um difratograma de uma amostra ZnO realizada pelo grupo de pesquisa em um difratograma comum, onde o intervalo e dados complementares estão descritos no cabeçalho do arquivo disponibilizado pelo técnico do equipamento.

Figura 2 - Estrutura comum de um arquivo de difração de raios X.

```

1  ////////////////////////////////////////////////////////////////////
2  /// Profile Data Ascii Dump (XRD)
3  ////////////////////////////////////////////////////////////////////
4
5  Group      : GreenTec
6  Data       : 20/07/2023
7  File Name  :
8  # Profile Datafile
9      comment                =
10     date & time            = 10-26-17 14:42:37
11 # Measurement Condition
12     X-ray tube
13     target                 = Cu
14     voltage                = 40.0 (kV)
15     current                = 30.0 (mA)
16     Slits
17     divergence slit       = 1.00000 (deg)
18     scatter slit         = 1.00000 (deg)
19     receiving slit        = 0.30000 (mm)
20     Scanning
21     drive axis            = Theta-2Theta
22     scan range            = 10.000 - 110.000
23     scan mode             = Continuous Scan
24     scan speed            = 1.0000 (deg/min)
25     sampling pitch        = 0.0200 (deg)
26     preset time          = 1.20 (sec)
27 # Data [ Total No. = 5001 ]
28     <2Theta> < I >
29     10.0094 9.2
30     10.0295 7.3
31     10.0495 7.5
32     .....

```

Fonte: Elaborado pelo autor.

Vale ressaltar, com o propósito de facilitar a compreensão acerca do tratamento dos dados para ingresso no programa, optou-se por converter o arquivo **.txt** para o formato **.dat** (já que este é o formato padrão pré-estabelecido pelo programa para os dados contendo o perfil experimental de difração de raios X da amostra). Nesse formato de arquivo, a coluna será plotada apenas na coluna “< I >” [linha 29] da Figura 2. O novo arquivo no formato **.dat** deve conter no cabeçalho as seguintes informações: $2\theta_{(inicial)}$, passo e $2\theta_{(final)}$, conforme o exemplo da figura abaixo (Fig.3).

Figura 3 - Configuração do novo arquivo no formato .dat.

1	10 0.02 110
2	9.2
3	7.3
4	7.5
5	9.2
6	7.9
7	7.3
8

Fonte: Elaborado pelo autor.

Os dados contidos no cabeçalho do arquivo de entrada **.dat** e extraído do arquivo fornecido pelo técnico (Fig.2) compreendem os seguintes dados: o intervalo da análise de difração “**scan range = 10.000 – 110.000**” e dados separados pelo “passo” em graus “(**sampling pitch = 0.0200 (deg)**)” A vantagem no formato deste arquivo se deve na exigência mínima de dados para reconhecimento pelo programa, já que o passo pode ser obtido pela diferença dos valores obtidos na abcissa.

O arquivo pode ser facilmente modificado utilizando programas como, por exemplo, o Excel ou Origin Lab. Lembrando que o arquivo gerado deve estar a princípio no formato **.dat**. Não menos importante, as vírgulas “,” devem ser substituídas por “.” No arquivo de entrada para evitar divergências quando iniciada a rotina de refinamento (de certo esse é a maior fonte de erro durante a entrada dos dados na rotina de refinamento). Programas como o próprio bloco de notas do Windows ou o Notepad++ (esse é meu preferido!!!), facilitam a edição e visualização não só do arquivo de difração, mas praticamente todos os arquivos de entrada e saída para o FullProf.

À medida que o operador vai adquirindo *expertise* no ambiente do programa, outros formatos e configurações de arquivos de entrada serão interativamente assimilados, mas por hora, o

iniciante deve procurar seguir o formato demonstrado nesse manual, uma vez que todos os exemplos estão baseados nesse formato de entrada.

4. Entrada dos dados no FullProf

Ao dar continuidade à entrada dos dados no FullProf deve-se criar uma pasta específica onde estarão contidas inicialmente os arquivos “.dat” proveniente dos dados obtidos na análise instrumental (difratograma) e o arquivo “.cif” *Crystallographic Information File* que é a carta cristalográfica propriamente dita que representa as informações cristalográficas de um modelo estrutural obtidas experimentalmente ou proposta empiricamente por outros grupos de pesquisa. Existem bancos de dados como o CCDC, ICSD, AMCSD, COD dentre outros, que disponibilizam arquivos cristalográficos via *internet*, caso já se conheça a natureza do material analisado. Senão, programas como o X’pert HyghScore Plus ou Match! podem facilitar a busca, exibindo possíveis candidatos à fase investigada. Também, não menos importante, muitas publicações trazem consigo informações cristalográficas como informação de suporte que facilita a edição de um arquivo .cif caso a carta cristalográfica não conste nos bancos de dados (o que é pouco provável).

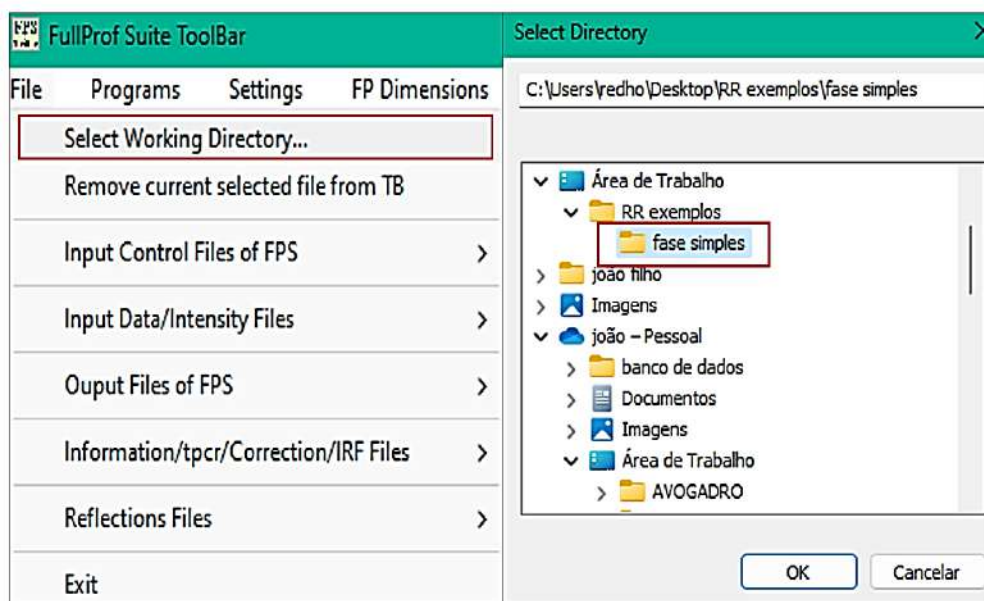
Para os exemplos aqui demonstrado a princípio o método se desenvolve com relativa facilidade, porém, quando não se conhece a amostra, as possíveis fases presentes ou até mesmo a morfologia dos cristalitos, bem como seus agregados cristalinos o método se torna um verdadeiro desafio de paciência onde não muito raro a melhor alternativa para a economia de tempo é a suspensão da rotina de refinamento até que se conheça todos os parâmetros que estão influenciando negativamente no refinamento.

Conforme figura abaixo, selecione a guia “**File**” e em seguida selecione “**Select Working Directory**” (Fig.4) e marque a pasta criada para salvar os arquivos de entrada/saída e de onde devem estar contidos os arquivos .dat e cif. A partir de agora, o programa, automaticamente, irá acessar esse diretório de trabalho durante a rotina de refinamento dos dados analisados e salvará a cada rotina um conjunto variado de arquivos.

É de grande importância organizar o diretório de trabalho para cada fase analisada com seu respectivo arquivo .pcr para cada fase analisada. Isso pode-lhe auxiliar a não se perder durante a rotina de refinamento (à medida que se trabalha com um número considerável de

fases, a tendência é o caos). À medida que o usuário for se familiarizando com o programa, compreenderá como essa dica é valiosa.

Figura 4 - Seleção do diretório de trabalho.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Na caixa de ferramentas seleccione o programa hospedado “ED PCR” conforme a Figura 5 abaixo.

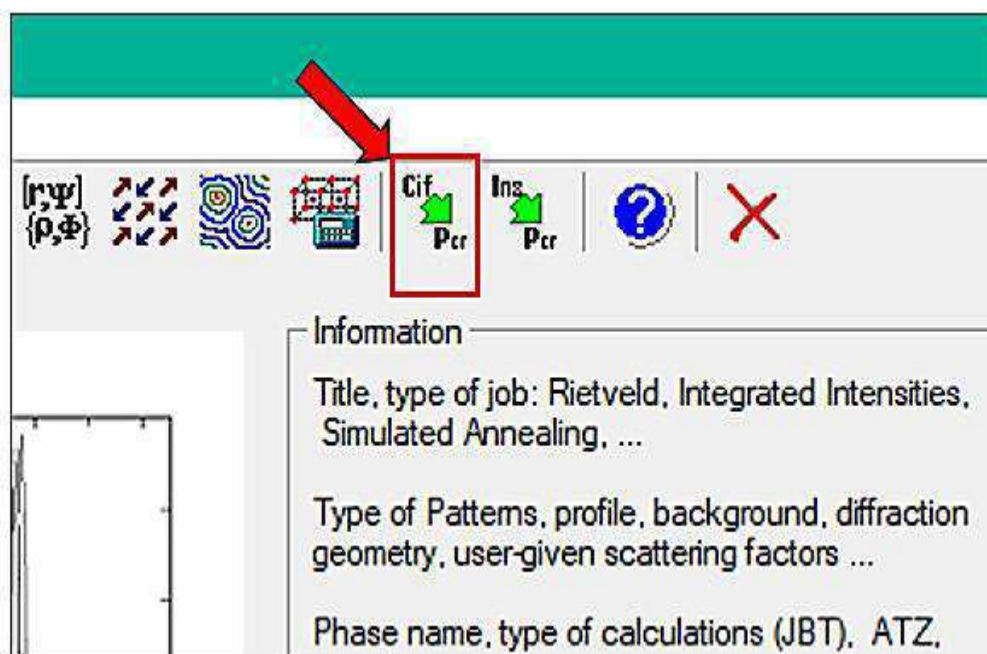
Figura 5 - Ícone de acesso ao programa ED PCR.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Logo em seguida, selecione a caixa de conversão **.cif** para arquivo **.pcr** (Fig.6) e dentro da pasta criada, selecione a carta cristalográfica (arquivo **.cif**) contida no diretório de trabalho. E logo após abrirá uma janela (Fig.7) onde serão exibidos os parâmetros de célula e grupo espacial da fase candidata a ser investigada. Esta função reduz bastante o trabalho de edição do arquivo de entrada **.pcr** já que automaticamente as informações sobre a fase são inseridas no arquivo de entrada. Apesar de cada refinamento possuir as suas próprias idiossincrasias e exigir soluções intuitivas devido à natureza geral. Não se pode descartar que a fonte de erros mais frequente advém do ingresso inadvertido de divergências estruturais no arquivo **.cif** ou de sintaxe no arquivo **.pcr**. Todavia, deve se tomar cuidado acerca dos dados obtidos diretamente por arquivo **.cif** devido à facilidade com que os erros de edição do arquivo **.cif** levam a divergências ou na pior das hipóteses a interrupção do processo logo no início da rotina de refinamento, forçando o usuário a repetir todo o procedimento de criação do arquivo **.pcr**. Sendo assim, deve-se realizar a depuração dos dados acerca da célula unitária e grupo espacial específico do modelo estrutural, e caso não haja divergências, confirme para dar continuidade à rotina. Este procedimento fará com que um arquivo específico de entrada **.pcr** seja criado.

Figura 6 - Seleção da carta cristalográfica / arquivo .cif.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 7 - Informações referentes aos parâmetros de cela, grupo espacial e átomos do modelo escolhido.

Simple Calculation Template

Type: Xray Neutron T.O.F.

Import Files:

Instrumental Resolution File:
 Default values
 IRF File

Cell Parameters/ SpaceGroup | Atoms Information |

a	b	c	alpha	beta	gamma
3.241700	3.241700	5.187600	90.000	90.000	120.000

Space Group: Magnetic Phase

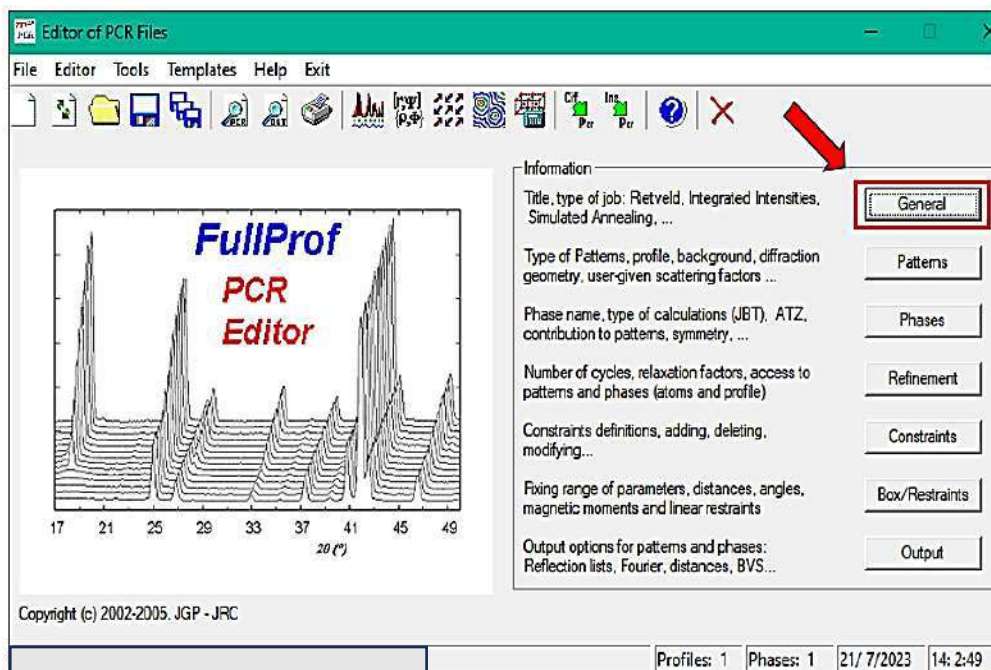
Number of total Operators:

Num	Symmetry	Phase

Fonte: Elaborado pelo autor.

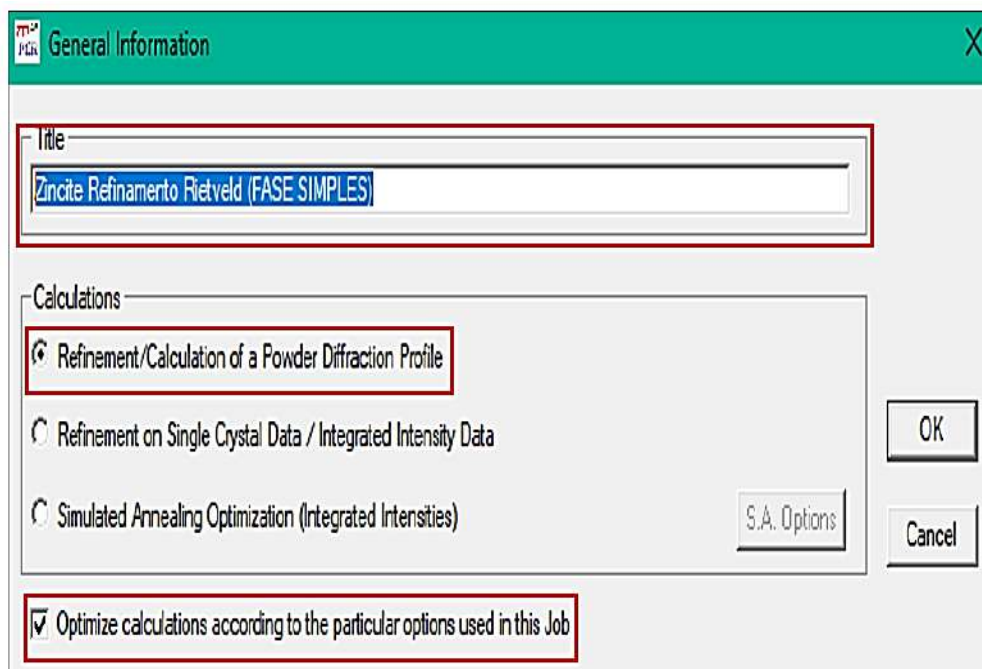
Dando continuidade ao procedimento de criação do arquivo de entrada **.pcr** é necessário selecionar informações referente ao modelo matemático adequado ao perfil do pico de difração e a rotina de refinamento que será incluída no arquivo. Selecione a guia “**General**” (Fig.8) e intitule os arquivos a serem gerados. Também dentro da mesma guia (Fig.9) selecione a caixa “**optimize calculations according to the particular options used in this job.**” Em “**Calculation**” mantenha selecionado o campo “**Refinement/Calculation of a Powder Diffraction Profile**”. Este campo está relacionado a geometria do equipamento e a natureza da amostra selecionada.

Figura 8 - Guia de inclusão das informações referente ao modelo matemático adequado ao perfil difratométrico.



Fonte: Elaborado pelo autor.

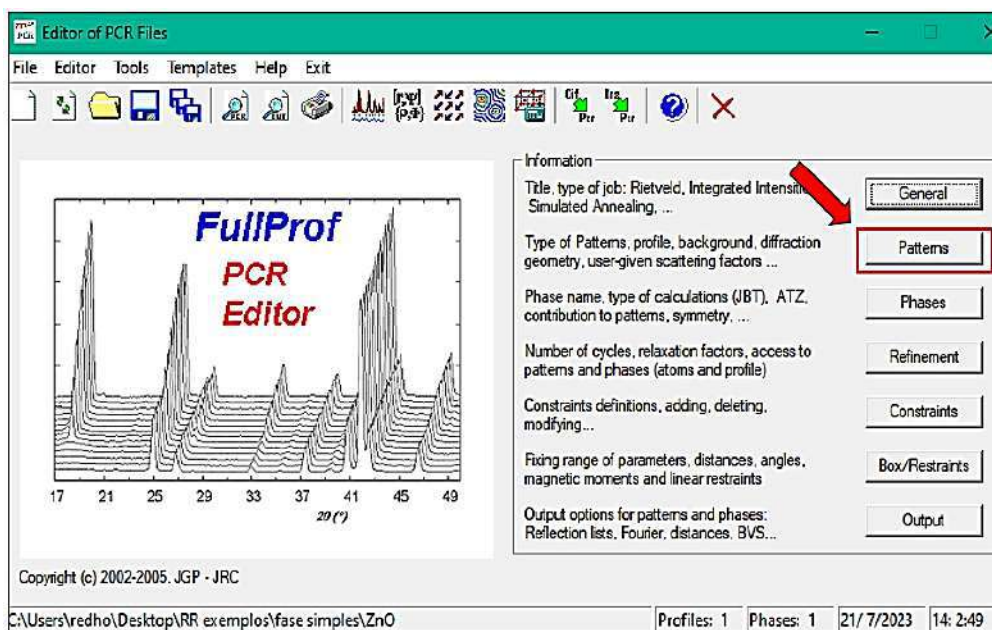
Figura 9 - Aba relacionada à geometria do equipamento e a natureza da amostra selecionada.



Fonte: Elaborado pelo autor.

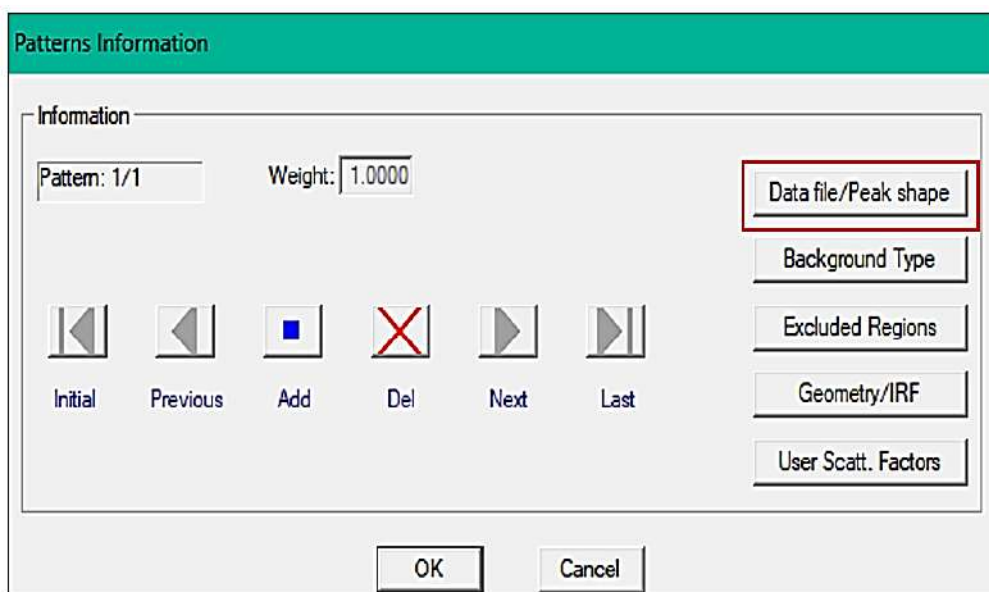
Abra a próxima guia “Patterns” (Fig.10) e em “Patterns Information” selecione a caixa “Data file/ Peak shape” (Fig.11).

Figura 10 - Guia de seleção para o padrão cristalográfico.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 11 - Guia de seleção do tipo de arquivo de entrada e a função matemática que se adequa ao perfil.



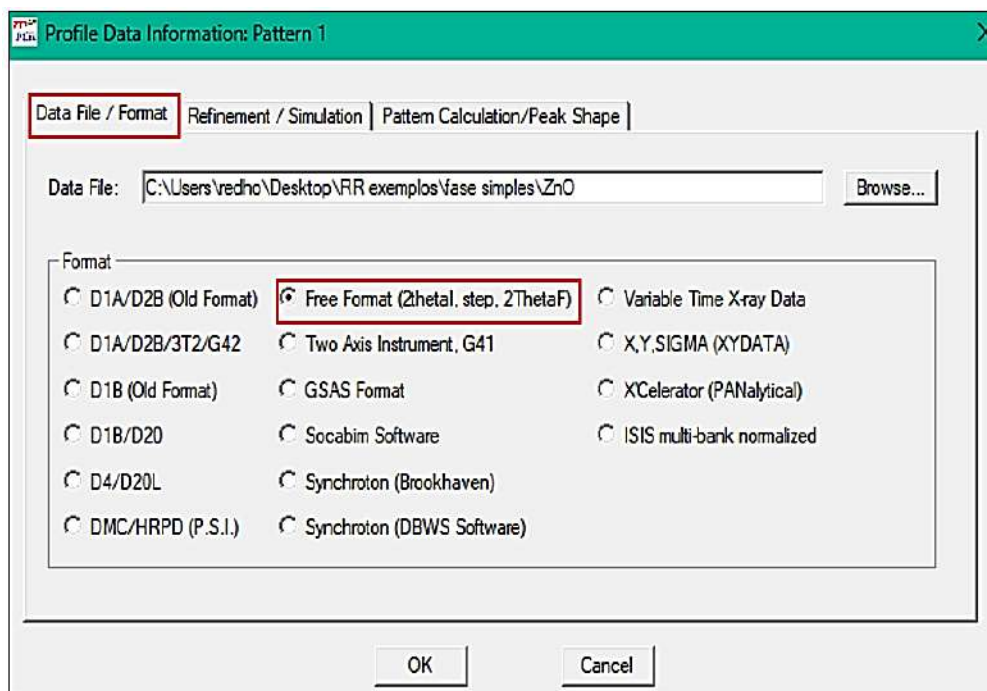
Fonte: Elaborado pelo autor.

Destaca-se na próxima janela (Fig.12) que o programa possui compatibilidade com 16 tipos de formatos de dados de difração, mas para fins didáticos o formato de arquivo “**Free Format (2thetaI, step, 2ThetaF)**” será utilizado. Na janela estarão as seguintes guias;

- (i) **Data File / Format:** Onde o formato do arquivo já está pré-selecionado para o formato de difração de raios X criado “**Free Format (2thetaI, step, 2ThetaF)**”;
- (ii) **Refinement / Simulation:** Onde a opção “**X-Ray**” deve ser selecionada para a difração de pó em “**wavelength**” o tipo de alvo utilizado na técnica de DRX (Fig.13). Por ser um alvo comum a difratômetros de bancada, o alvo de Cobre (Cu) já está pré-estabelecido no programa, porém o software possui seletividade para outros alvos específicos menos usuais;
- (iii) **Pattern Calculation (X-Ray):** O modelo matemático deve ser selecionado em “**Peak Shape**” para esse exemplo a função matemática já está pré-estabelecida para TCH-Pseudo-Voigt (Fig.14), e em “**Range**” acrescentar em “**Theta_min**” e “**Theta_max**” o intervalo $10 - 110 2\theta(^{\circ})$ e em “**Step**” o passo 0.02. Observação: (para o exemplo utilizado nesse manual o perfil de difração para o óxido de zinco é de $10 - 110 2\theta(^{\circ})$ e o passo 0,02.

Vale ressaltar que a inserção das informações em relação ao intervalo e passo é facultativa ao formato de arquivo utilizado como exemplo, haja vista que os dados já se encontram inseridos no cabeçalho do arquivo de entrada.

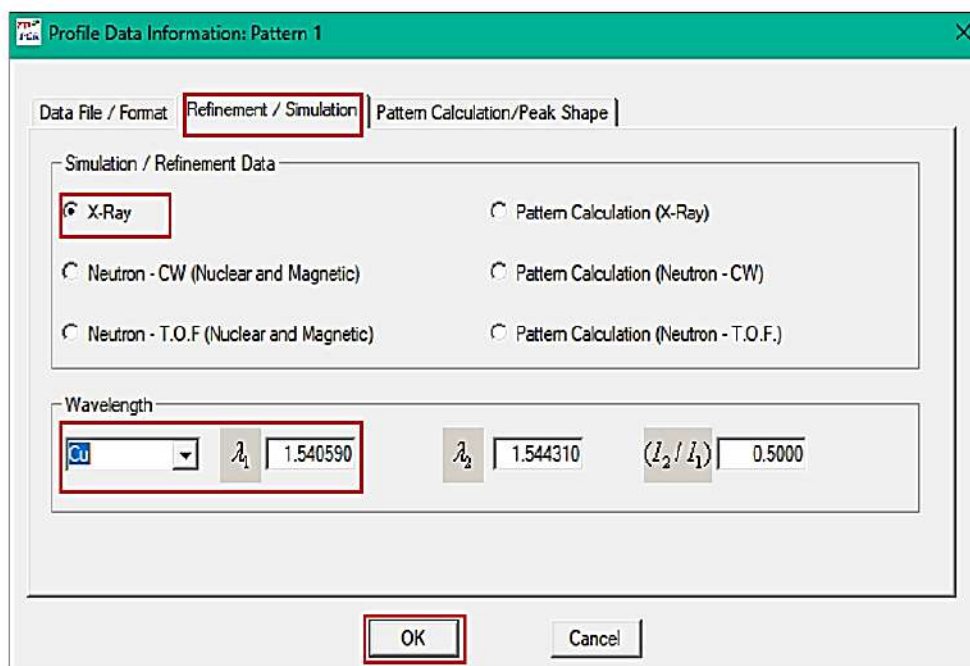
Figura 12 - Aba de seleção do formato do arquivo de entrada.



Fonte: Elaborado pelo autor.

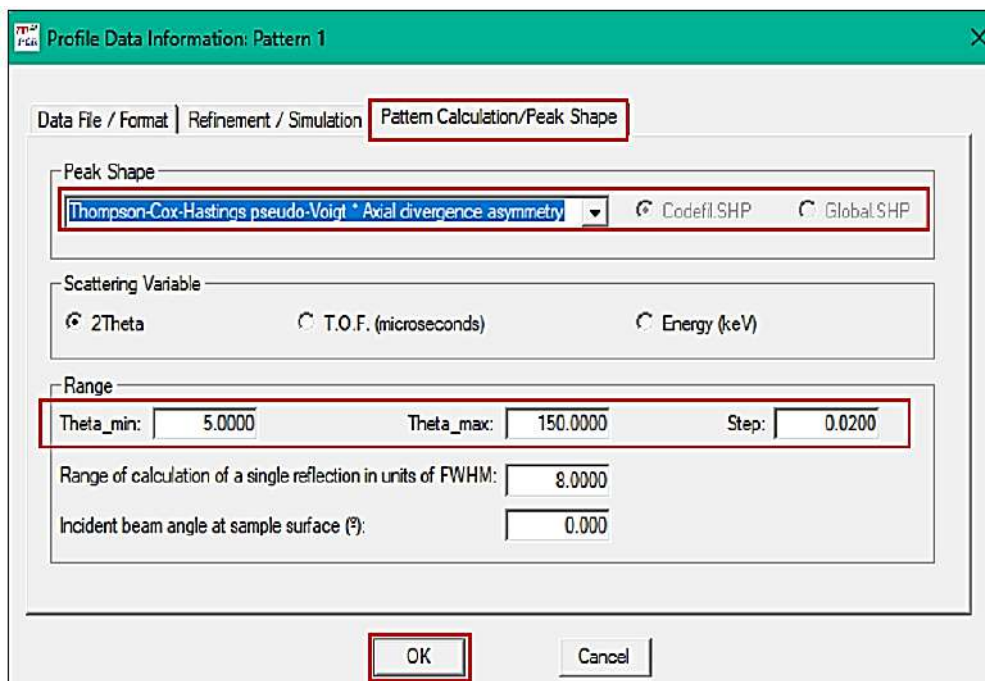
A última versão do programa até a publicação deste manual permite a edição em formato **.dat** de um arquivo onde se pode trabalhar o arquivo com duas colunas no arquivo de entrada e sem o cabeçalho, sendo que a opção para esse formato é a opção “**X,Y,SIGMA (XYDATA)**” na Figura 12 e é a que atualmente utilizo quando trabalho com arquivos do tipo **.txt**.

Figura 13 - Tipo de alvo e especificação técnica do instrumento de DRX para pó.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 14 - Guia referente à função do pico de difração, o intervalo estudado e o passo.



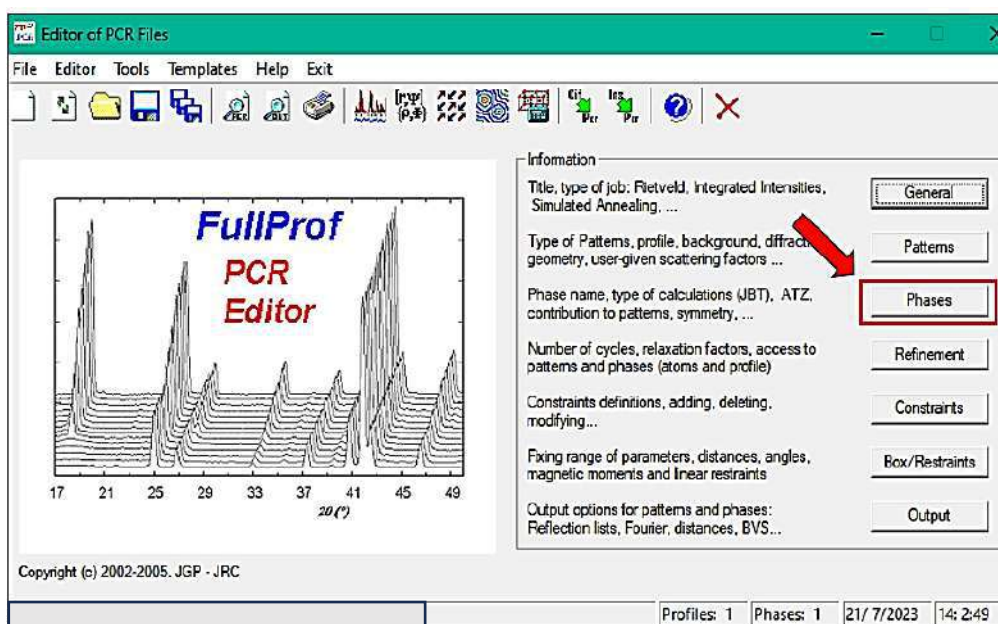
Fonte: Elaborado pelo autor.

Na próxima guia (Fig.15) “**Phases**” abrirá uma janela onde se poderá nomear a fase “**Name of Phase**” (Fig.16) mantenha selecionada a rotina de refinamento “**Structural Model (Rietveld Method)**” e conseguinte ao selecionar a caixa “**Contribution to Patterns**” Abrirá uma janela dedicada as contribuições do padrão de difração (Fig.17). Nela deve ser selecionada a opção “**X-Ray**” e em “**Peak Shape**” deve ser selecionada a função de forma de pico pré-estabelecido em Pattern Calculation (X-Ray) “**TCH-Pseudo Voigt**”. Em “**Intensities**” selecione à opção “**Use special control of parameters for peak overlap, rejected reflections for current phase**”.

Inquestionavelmente, uma descrição precisa da forma do pico de difração em um padrão de pó é importante para obtenção de bons resultados ao fim da rotina de refinamento. Se o perfil calculado for mal descrito, os resultados não serão satisfatórios, portanto, ao acomodar todos os aspectos que contribui para a formação do perfil do pico de difração como, por exemplo, as contribuições do instrumento (fonte de radiação, geometria, tamanho da fenda) e da amostra (tamanho de cristalito, tensão/deformação, defeitos) em uma única descrição “o que não é uma tarefa trivial”, haverá à possibilidade de indexação entre todas essas contribuições sobre um padrão de difração em função de 2θ e índices hkl , simultaneamente.

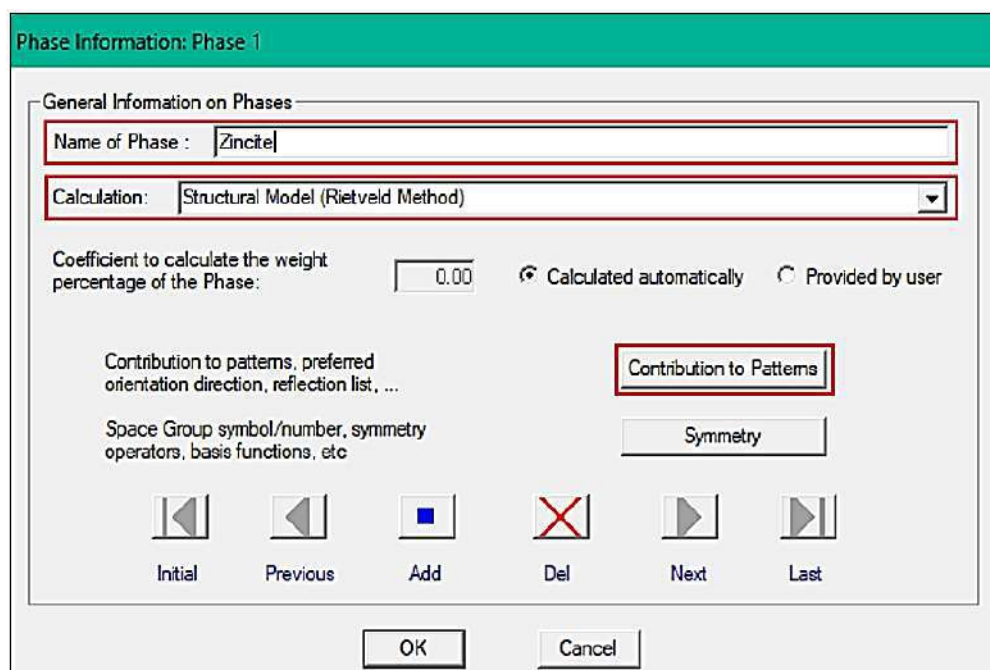
Dentre as funções de perfil de pico, a função pseudo-Voigt é de longe a mais amplamente usada, por apresentar combinações lineares das componentes lorentzianas e gaussianas, portanto, descrevendo bem a parte simétrica do pico de difração de raios X [16]. Entretanto, o programa sugere como padrão de função “**TCH- Pseudo Voigt**” (Eq.2 e 3) por essa permitir uma descrição mais precisa de assimetria devido à divergência axial do feixe difratado em ângulos baixos [17].

Figura 15 - Guia de seleção para os parâmetros de fase.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 16 - Guia de seleção para nomeação da fase, método de refinamento e parâmetros de contribuições do modelo investigado.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 17 - Guia de seleção para a contribuição do perfil, tipo de padrão e função matemática correlacionada ao perfil do pico.

Pattern Contribution Information for Phase 1

Pattern 1 | Pattern 2 | Pattern 3 | Pattern 4 | Pattern 5 | Pattern 6 | Pattern 7

Current Phase contributes to the pattern

Type of Pattern

X-Ray Pattern Calculation (X-Ray)

Neutron (Constant Wavelength) Pattern Calculation (Neutron - Constant Wavelength)

Neutron (T.O.F.) Pattern Calculation (Neutron - T.O.F.)

Nuclear and Magnetic

Peak Shape

Thompson-Cox-Hastings pseudo-Voigt * Axial divergence asymmetry

Codefil.shp Global.shp

Intensities

Reflection list: Automatically generated from the Space Group symbol

Use special control of parameters for peak overlap, rejected reflections for current phase

Brindley coefficient: 1.000

Global weight of the integrated intensity data vs profile data: 0.0000

Factor for excluding reflections [$I < \text{Factor} * \text{Sigma}(I)$]: 0.000

Weights are divided by reduced Chi**2 of precedent cycle: 0.000

OK Cancel

Fonte: Elaborado pelo autor.

$$H_G = \sqrt{U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W + \frac{Z}{\cos^2 \theta}} \quad (2)$$

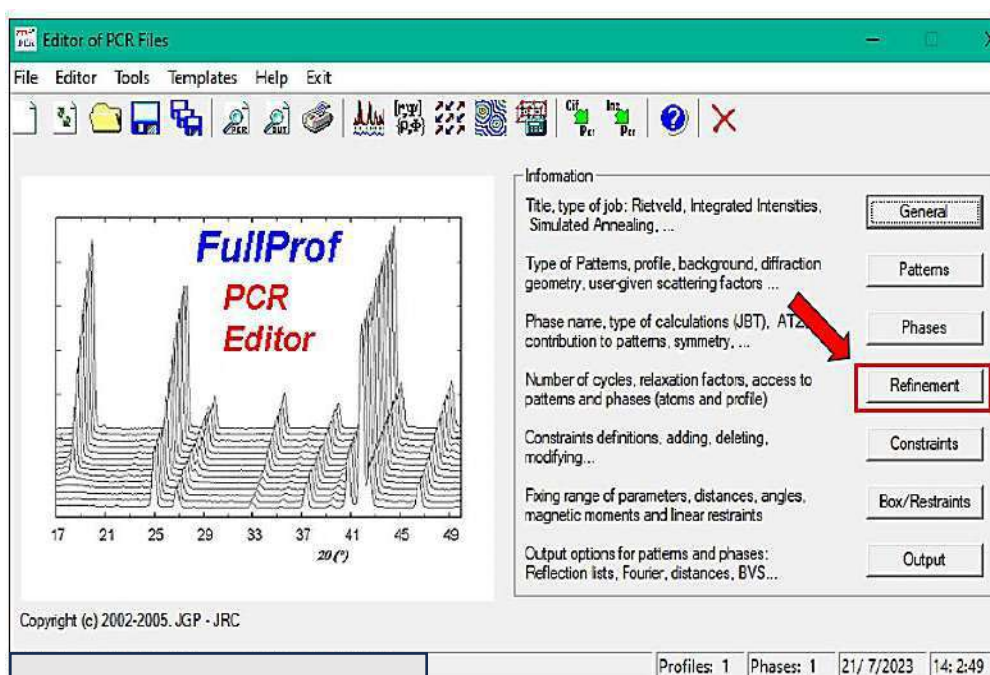
$$H_L = X \tan \theta + \frac{Y}{\cos^2 \theta} \quad (3)$$

Onde U e X podem ser correlacionados às contribuições de deformação, V e W correlacionadas à dependência do perfil do pico, a natureza da amostra e Y e Z as contribuições correlacionadas ao tamanho do domínio cristalino. Em outras palavras, X e Y são as

contribuições Lorentzianas para o perfil de difração, enquanto os parâmetros U , V e W descrevem as contribuições Gaussianas para o perfil de difração para essa função.

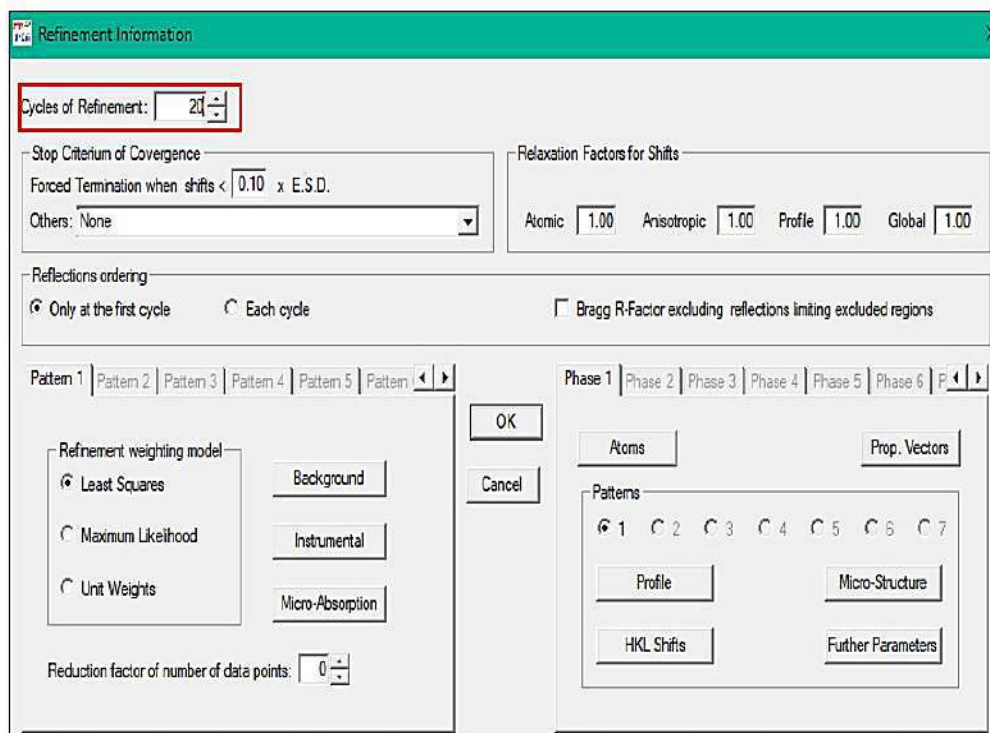
Ao selecionar a próxima guia (Fig.18) “**Refinement**” automaticamente abrirá uma janela onde se poderá ter acesso aos parâmetros refináveis, digite em “**Cycles of Refinement**” (Fig.19) um valor acima da unidade (um valor razoável de ciclos entre 10 e 20).

Figura 18 - Guia de seleção para acesso ao padrão e parâmetros relacionados à fase e ao modelo.



Fonte: Elaborado pelo autor.

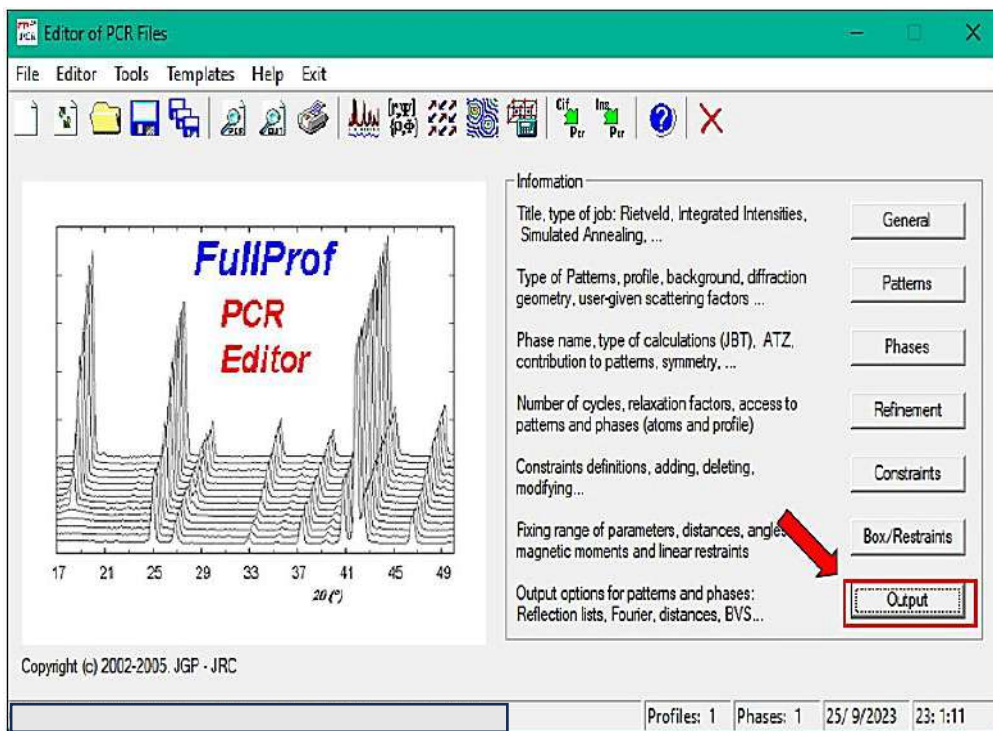
Figura 19 - Aba de seleção do número de ciclos durante a rotina de refinamento.



Fonte: Elaborado pelo autor.

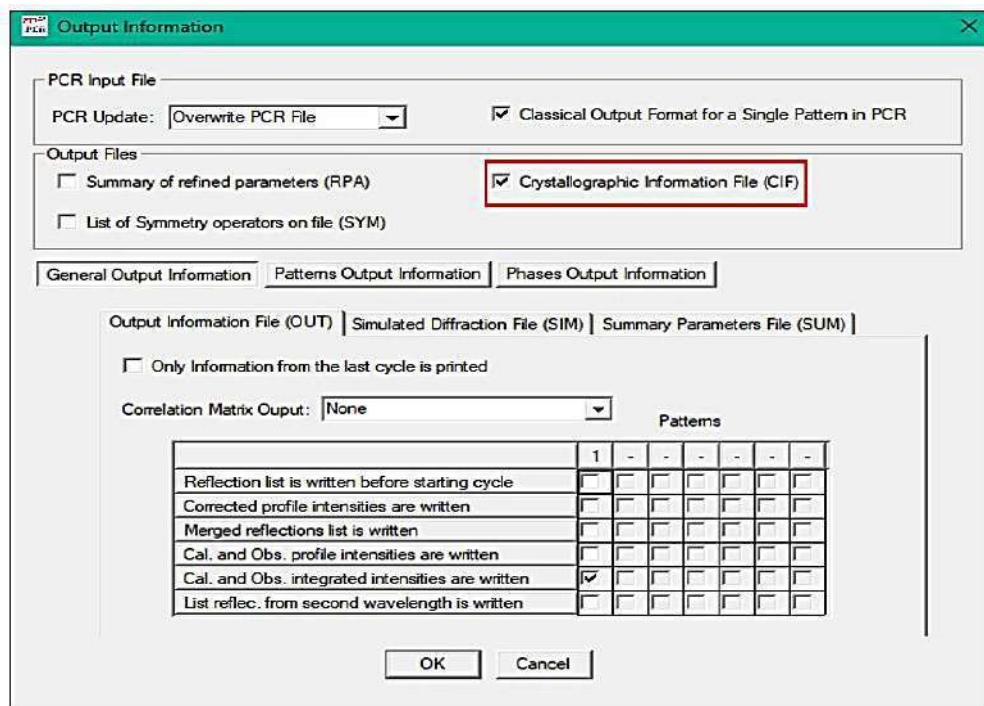
Na guia “**Output**” (Fig.20) selecione a opção “**Crystallographic Information File (CIF)**” para ao fim da convergência obter as informações cristalográficas em formato **.cif** referente a fase refinada para visualização ou manipulação da estrutura cristalina em programas específicos (Fig.21).

Figura 20 - Aba de seleção para o tipo de arquivo de saída gerados.



Fonte: Elaborado pelo autor.

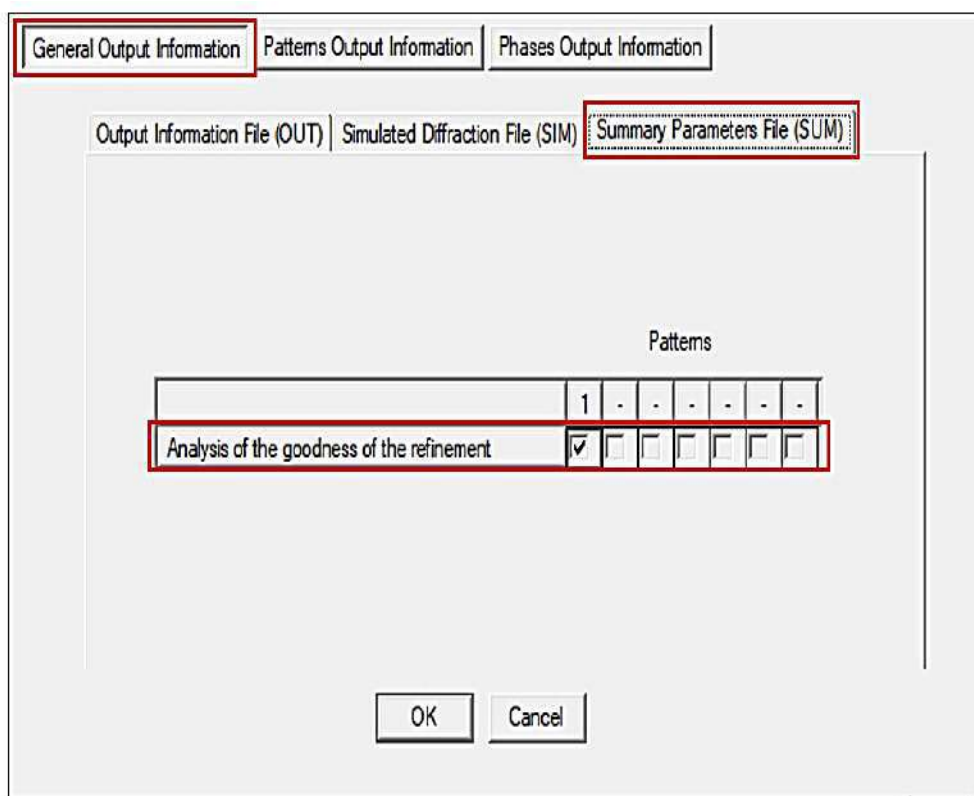
Figura 21 - Caixa de seleção destinada a criar após a rotina de refinamentos um .cif correlacionado à amostra investigada em relação ao modelo proposto.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Na caixa “**General Output Information**” (Fig.22) selecione aba “**Summary Parameters File (SUM)**” e marque a caixa “**Analysis of the goodness of the refinement**” com isso ao fim da rotina de refinamento haverá na linha [301] do arquivo **.sum** um informativo relatando se a convergência foi alcançada ou se há ajustes no modelo a serem considerados (Fig.23). De certa forma, a informação não parece relevante, haja vista que a decisão de tão quão está ajustado o difratograma ao modelo estrutural recai sobre os índices de qualidade e o perfil do gráfico. Porém, até certo ponto, a informação contida na mensagem norteia o usuário acerca do julgamento da qualidade do refinamento após alcançar a convergência.

Figura 22 - Guia opcional que norteia o usuário acerca do julgamento da qualidade do refinamento após alcançar a convergência.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 23 - Mensagem gerada no arquivo .sum após a convergência.

```
296 => ANALYSIS OF CORRELATED PARAMETERS
297
298 -> The parameter: 5 appears 3 times
299 -> The number of correlated parameters is : 1
300
301 => Your refinement seems to be rather good!
302
303
304 CPU Time: 11.406 seconds
305           0.190 minutes
306
307 => Run finished at: Date: 26/11/2023 Time: 19:59:48.069
308
```

Fonte: Elaborado pelo autor.

Na guia “**Patterns Output Information**” em “**Reflections File (HKL)**” (Fig.24) marque a caixa “**Code.h.k.l.mult,d,2TH,FWHM.I_o.I_c.(I_o-I_c)**” Fazendo essa etapa ao fim ou durante a rotina de refinamento, os arquivos no formato **.hkl** (conforme o número de fases refinada) serão gerados e corresponderão a informações relacionadas aos planos *hkl*, multiplicidade, distância interatômica, FWHM, intensidade observada e calculada e sua respectiva diferença. Vale ressaltar que aqui estão apenas alguns tópicos importantes para o exercício a serem abordados, entretanto, é de suma importância buscar se aprofundar nas opções oferecida na caixa “**Output**”.

Figura 24 - Guia para geração do arquivo .hkl.

The screenshot shows the 'Patterns Output Information' tab in the FullProf software. It contains several file output options: 'List Reflections File (SAV)', 'Refinement Plot on Screen', 'Refinement Profile File (PRF)', 'Calculated Profile File (SUB)', 'Background File (BAC)', 'Structure Factors File (FOU)', and 'Reflections File (HKL)'. The 'Reflections File (HKL)' option is highlighted with a red box. Below these options is a table titled 'Patterns' with columns for 'Code', '1', and six empty columns. The first row of the table is checked, and a red arrow points to the 'OK' button at the bottom.

Code	1					
h,k,l,mult,d,2TH,FWHM,I _o ,I _c ,(I _o -I _c)	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
h,k,l,mult,sin_TH/Lambda,2TH,FWHM,F**2,Sigm(F**2)	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
h,k,l,mult,F _{real} ,F _{imag} ,2Theta,Intensity	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
h,k,l,F**2,Sigma(F**2)	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
h,k,l,mult,F _{calc} ,T _{hkl} ,d _{hkl} ,Q _{hkl}	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

Fonte: Elaborado pelo autor.

5. Rotina de refinamento

A rotina de refinamento é de fundamental importância para obtenção de um ajuste de perfil de qualidade e que os resultados obtidos ao fim da convergência tenham sentido físico. A partir desse ponto o usuário deve se preocupar principalmente com a ordem segundo a qual os parâmetros serão refinados, sendo que independentemente do algoritmo empregado.

Em tese, embora a lógica por trás do método de refinamento Rietveld seja bastante trivial, o uso do método exige do usuário algum conhecimento prévio sobre o formalismo que dá base ao método. Isto porque o método traz consigo a técnica de minimização de mínimos quadrados que, assim como qualquer outro método estatístico de busca local, é propenso a se ater a falsos mínimos. Além disso, a correlação entre os parâmetros do modelo, ou um mau ponto de partida, pode por consequência causar divergência nos estágios iniciais da rotina de

refinamento. Porém, essas principais dificuldades podem ser facilmente transpostas seguindo algumas etapas iniciais simples como:

- (i) Antes de realizar o método computacional, colete todas as informações disponíveis na literatura em relação à amostra analisada (célula unitária, grupo espacial e parâmetros de posições atômicas) no tocante às condições experimentais: deslocamento de zero e resolução instrumental em relação ao difratômetro;
- (ii) Procure o melhor modelo estrutural inicial possível para a amostra investigada;
- (iii) Por mais tentador que seja, não comece refinando todos os parâmetros estruturais ao mesmo tempo, pois alguns parâmetros afetam fortemente os resíduos, enquanto outros produzem apenas pouca melhoria;
- (iv) Parâmetros que produzem significativa melhoria durante a rotina de refinamento é preferível serem refinados primeiro, enquanto aqueles que produzem poucas melhorias, devem ser mantidos fixos até as últimas etapas da rotina de refinamento.

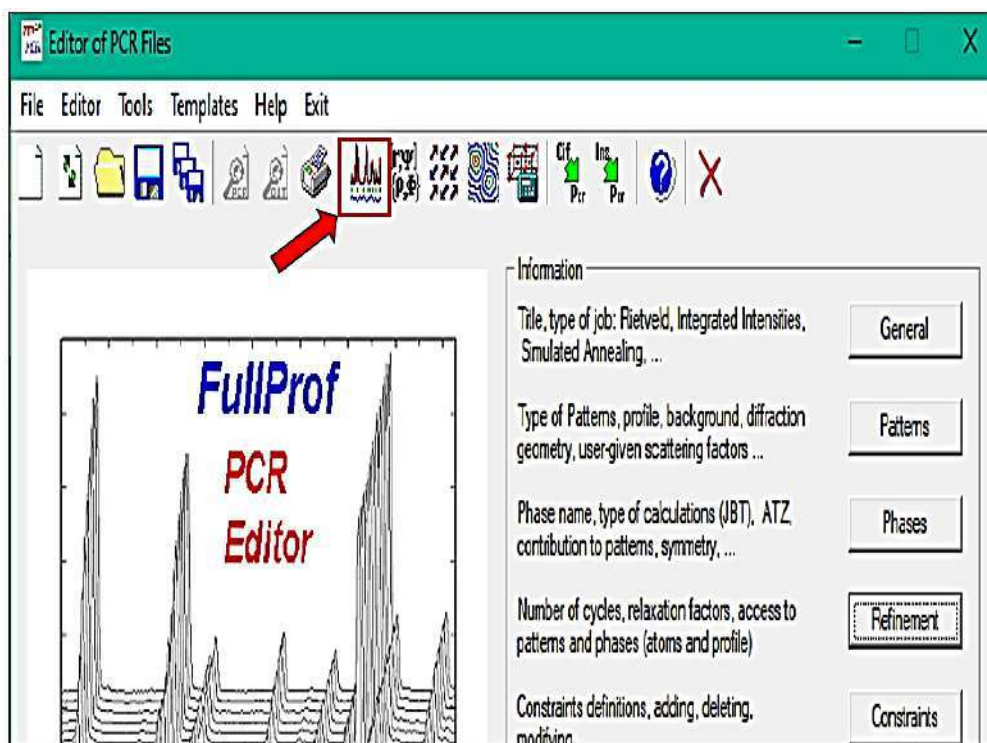
Portanto, a sequência sensata para uma boa convergência entre o modelo calculado e o observado final de uma rotina de refinamento de uma estrutura cristalina é descrita de forma geral na Tabela.1 abaixo.

Tabela 1 - Ordem geral da rotina de refinamento Rietveld.

Ordem	Parâmetro
1	Fator escalar.
2	Zero – Shift ou ponto zero do detector (padrão instrumental).
3	Background usando funções polinomiais até a segunda ordem ou, se necessário, corrigir o fundo usando interpolação linear.
4	Parâmetro de Rede.
5	Y
6	X
7	Largura de linha (W).
8	Largura de linha (U).
9	Largura de linha (V).
10	Parâmetros de assimetria (se necessário).
11	Posições atômicas de átomos “pesados”.
12	Posições atômicas de átomos “leves”.
13	Preferência de orientação (se necessário).
14	Fatores de temperatura isotrópica / anisotrópica (refinado um de cada vez caso a qualidade dos dados coletados for alta).
15	Tamanho e efeitos de deformação (análise microestrutural) Parâmetros IG / SZ .

Por fim, na janela principal do programa **ED PCR**, inicie a rotina de refinamento clicando sobre o ícone “**executar**” da Figura 25:

Figura 25 - Ícone gráfico para inicialização da rotina de refinamento.



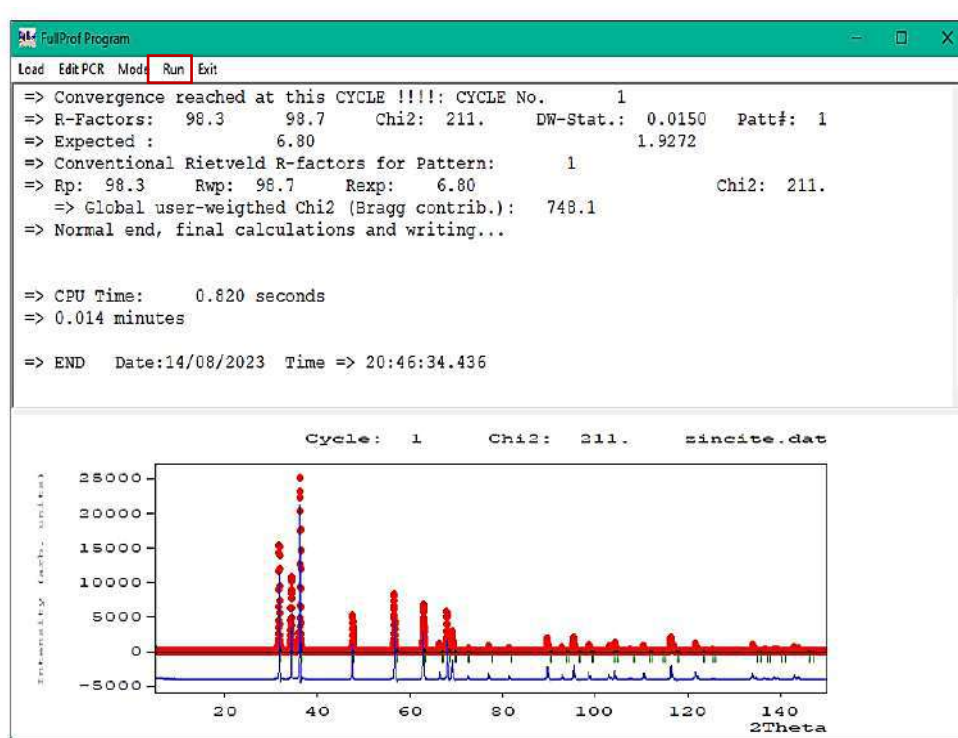
Fonte: Elaborado pelo autor.

Durante a rotina de refinamento, o programa exibirá, ao fim de cada ciclo, uma janela que exibirá, além das informações pertinentes aos parâmetros de qualidade (Fig.26), um gráfico de ajuste de perfil ao fim de cada ciclo. Esta abordagem auxilia o usuário a julgar, ao fim de cada processo, o quão bom ou distante do ideal está o ajuste perfil de difração com o modelo estrutural. Quando a informação contida na primeira linha do cabeçalho exibe a expressão “=> **Covergence reached at this CYCLE !!!! : CYCLE No. 1**” Isto demonstra que a convergência foi alcançada no primeiro ciclo da rotina e o parâmetro refináveis não apresentará, naquele ponto, variações significativas. Essa expressão é útil, ao reduzir o tempo de computação, ao refinar várias vezes o mesmo parâmetro mesmo após atingida a convergência.

Na segunda até a quinta expressão estão contidas as informações referentes aos índices de qualidade do refinamento ao fim de cada ciclo e tem a função de orientar o usuário a decidir se dar continuidade ou em caso de divergência, encerrar a rotina de refinamento e revisar os dados inseridos no processo (Os parâmetros de qualidade do refinamento serão melhor abordados mais adiante). Decerto, a interpretação dos dados inseridos nessa janela reduz consideravelmente o tempo desnecessário gasto durante a rotina de refinamento.

Caso a convergência não tenha sido alcançada no decorrer da quantidade de ciclos pré-estabelecida pelo operador, há a possibilidade de repeti-lo sem haver a necessidade de fechar o programa. O operador pode optar pela opção “run” na aba de ferramentas da Figura 26.

Figura 26 - Interface gráfica exibida durante a rotina de refinamento.

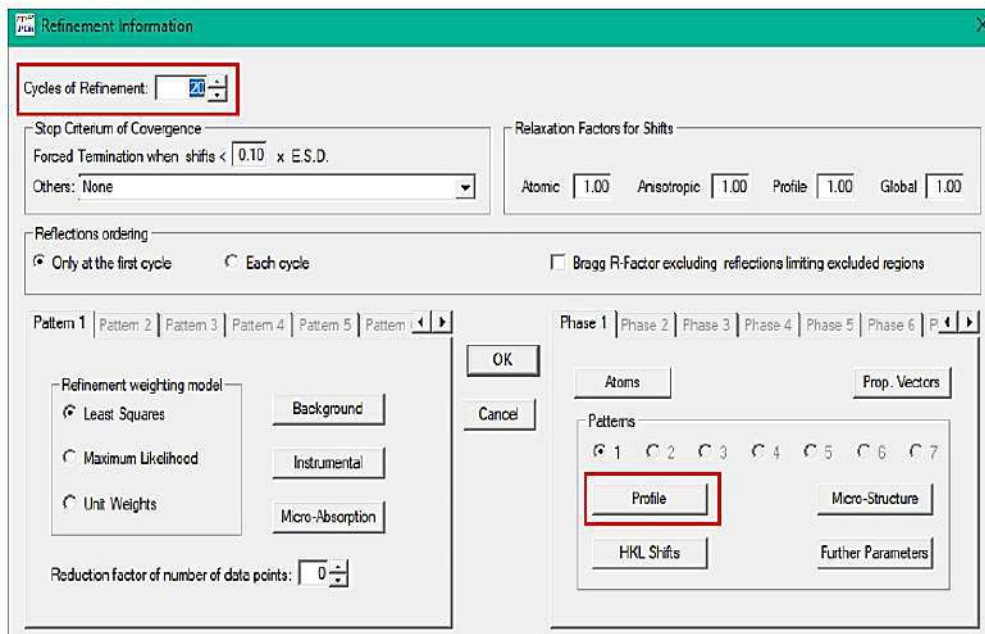


Fonte: Elaborado pelo autor.

Dando continuidade à rotina. Selecione a guia “**Refinement**” e em seguida insira na caixa “**Cycles of Refinement**” (Fig.27) o número de ciclos ideal para cada etapa de refinamento, para esse exemplo usaremos número de ciclos igual a 20, porém, para fases puras e com padrão de difração com qualidade relativamente razoável, 10 ciclos são o suficiente para obtenção de bons resultados e redução no tempo de computação. Em seguida, selecione a opção

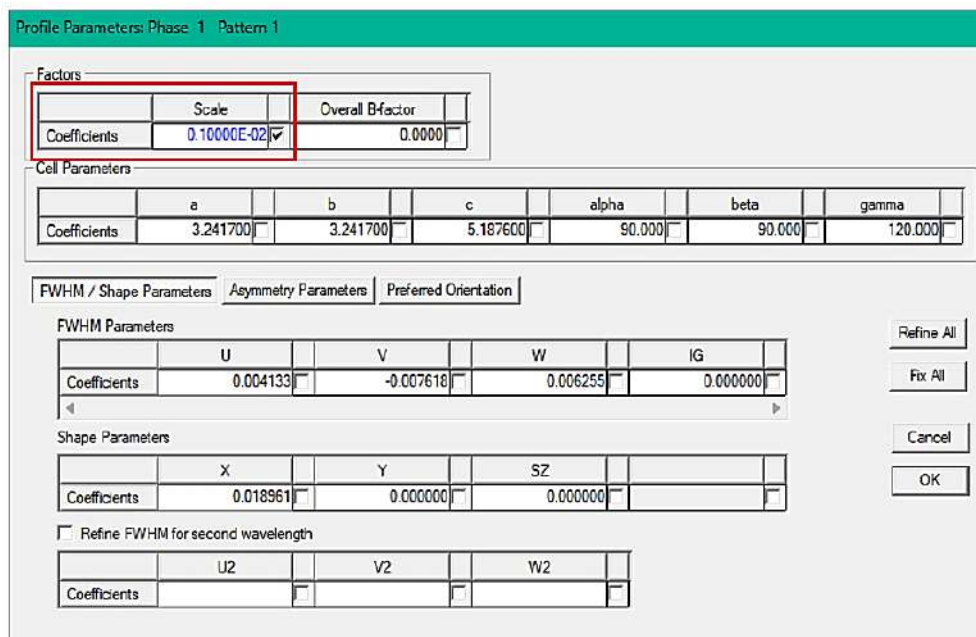
“Profile” (Fig.27). Logo após, selecione a opção “Scale” selecione a caixa “OK” e execute o programa (Fig.28).

Figura 26 - Definição do número de ciclos.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 27 - Seleção do fator escalar.



Fonte: Elaborado pelo autor.

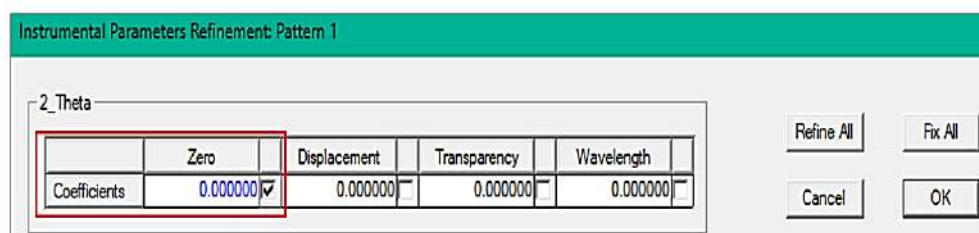
Antes que o refinamento dos parâmetros estruturais ou de perfil possa ser iniciado, as posições dos picos observados e calculados (linhas de Bragg) devem estar correlacionados. Sendo assim, os coeficientes relacionados ao deslocamento zero e o desvio em 2θ “**Zero**” e “**Displacement**” (Fig.29) precisam ser refinados logo após o fator escalar “**Scale**”. Corriqueiramente, esses parâmetros podem ser altamente correlacionados, exigindo que o usuário determine um do outro independentemente.

Geralmente, os desvios em 2θ já vem corrigido instrumentalmente usando picos de um material padrão, excetuando a necessidade de correção deste parâmetro, entretanto, é interativo refinar o parâmetro de deslocamento “Zero” uma vez que a variação das condições ambientais como aquecimento, resfriamento, alteração da unidade ou deslocamento da amostra sobre o porta amostras em relação ao círculo 2θ durante a coleta de dados são geralmente observados [18]. Os valores obtidos para este parâmetro devem apresentar inferior a $0,01^\circ$ em 2θ . Valores relativamente maiores devem ser considerados e a coleta de um segundo conjunto de dados com a correção dos desvios em 2θ após prévia calibração do equipamento deve ser considerada [8].

Deve-se destacar que, a menos que as posições de picos dos padrões observados e calculados não estejam razoavelmente ajustadas, o refinamento, principalmente pelo método de Rietveld pode apresentar divergências ou mesmo a interrupção da rotina pelo programa. Métodos como “toleram” bem a falta de ajuste da posição do pico com o estimado pelo padrão, porém exigem cautela para estruturas complexas com baixa simetria ou envolvendo um alto grau de sobreposição dos picos e uma forte preferência de orientação.

Dando seguimento ao processo selecione a caixa nomeada “**Instrumental**” em seguida caixa “**Coefficients**” selecione a opção “**Zero**” (Fig.30).

Figura 28 - Seleção do parâmetro de deslocamento zero.

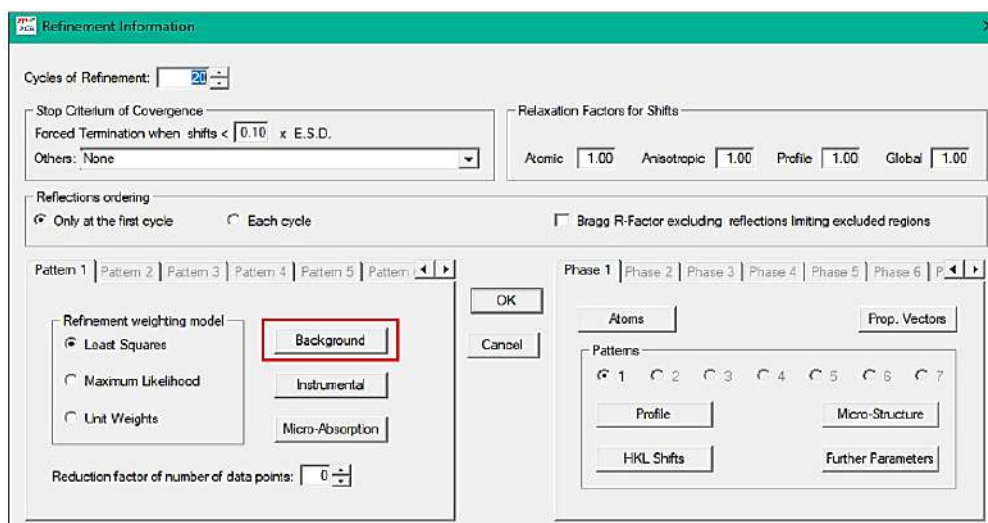


Fonte: Elaborado pelo autor.

Basicamente, o programa oferece duas abordagens para lidar com o fundo (background) em um padrão de difração de pó: o fundo pode ser modelado por uma função polinomial de natureza empírica/semiempíricas contendo parâmetros refináveis ou estimado por interpolação linear entre os picos de difração (método abordado mais adiante). Ambos os métodos apresentam vantagem e desvantagens, entretanto quando associados em uma mesma rotina de refinamento para um padrão onde a maioria dos picos está resolvido em relação à linha de base, tendem a melhorar significativamente o ajuste do perfil, o que é facilmente verificado no gráfico gerado durante a rotina de refinamento [8, 19].

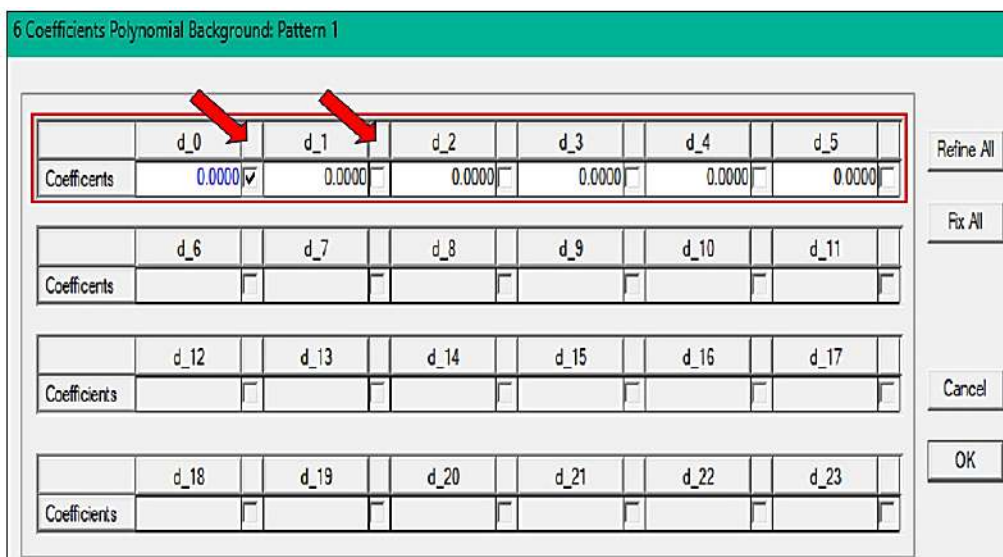
Após executar o programa, o próximo passo para dar continuidade ao procedimento é o tratamento do “fundo” do perfil de difração. Selecione a caixa “**Background**” (Fig.30) logo em seguida selecione as opções da primeira linha “**Coefficients**”. Sendo que cada opção é necessária executar o programa seguindo as etapas anteriores mencionadas (Fig.31). Sendo importante quando avançar no refinamento dos coeficientes de fundo, desmarca a opção anterior antes de executar o programa. Geralmente, o refinamento dos coeficientes até a segunda ordem tem peso significativo sobre o refinamento, porém, características sobre a qualidade do difratograma obtido ou estruturas de baixa simetria podem atribuir outros coeficientes de fundo, ou modelos para a rotina, entretanto em alguns casos o acréscimo na contribuição dos coeficientes de fundo sobre o refinamento não se torna significativo, quando não, são fontes de divergência durante a rotina de refinamento.

Figura 29 - Guia de seleção dos coeficientes de fundo.



Fonte: Elaborado pelo autor.

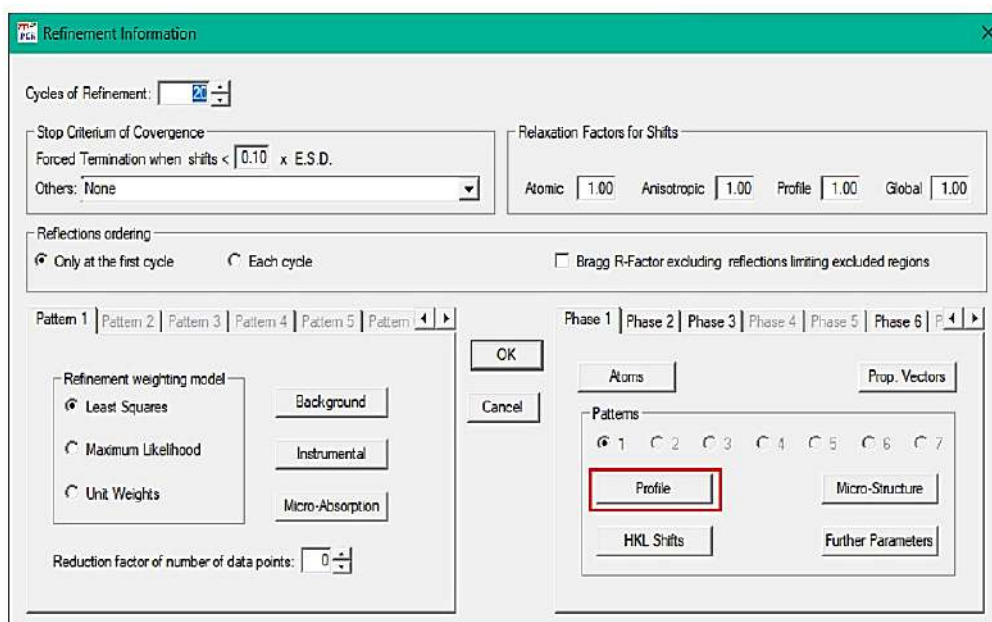
Figura 30 - Coeficientes de fundo (background).



Fonte: Elaborado pelo autor.

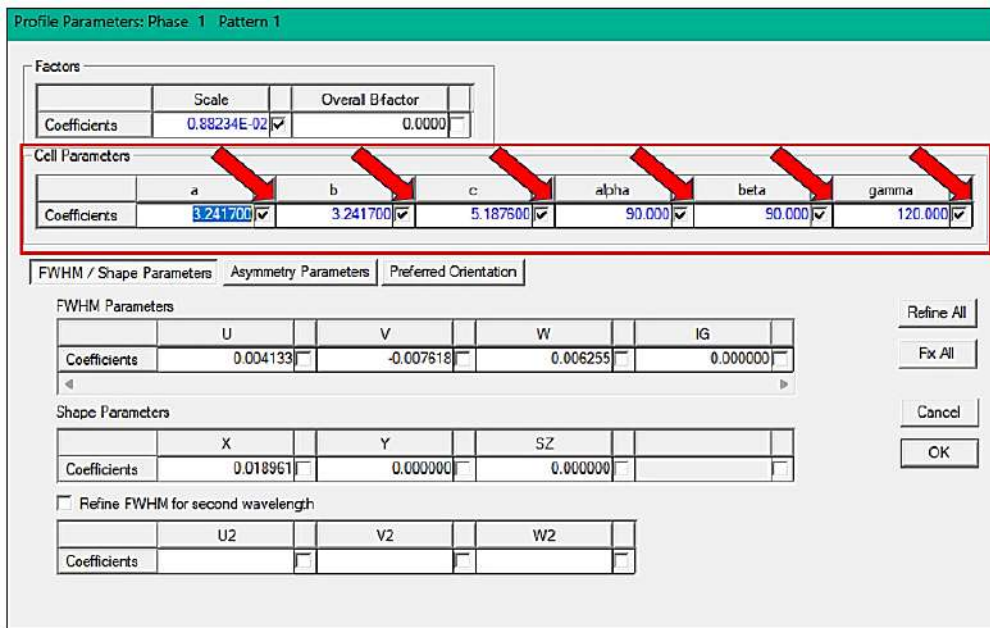
A próxima etapa na rotina de ajuste de perfil é o refinamento dos parâmetros de célula na caixa “**Profile**” (Fig. 32) seleccione em cada ciclo na caixa “**Cell Parameters**” (Fig.33) os parâmetros de célula unitária e em seguida “execute” o programa. No geral, o programa apresenta como vantagem a “exclusão” na rotina do refinamento os parâmetros de rede *alfa*, *beta* e *gama* com ângulos iguais a 90° e 120° quando inadvertidamente selecionados.

Figura 31 - Guia de seleção do perfil.



Fonte: Elaborado pelo autor.

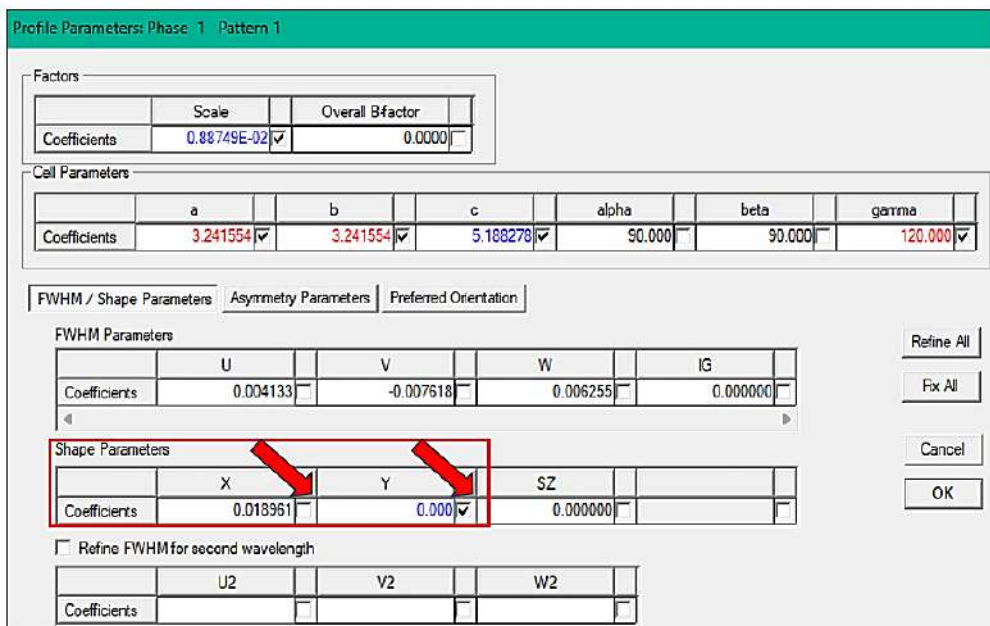
Figura 32 - Etapa de seleção dos parâmetros de cela.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Os próximos parâmetros referentes à função utilizada no refinamento Rietveld serão os parâmetros de perfil pertencentes a caixa “**Shape Parameters**”, “**Y**” e “**X**” (Fig. 5.9) selecione para cada ciclos primeiro a opção “**Y**” e após refinamento do parâmetro selecione a opção “**X**”.

Figura 33 - Etapa de seleção dos parâmetros de perfil do pico.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Logo após o refinamento dos parâmetros de perfil X e Y , se processa o refinamento os parâmetros de largura a meia altura ou FWHM (W , U , V) nas seguintes ordens demonstrada na (Fig.35). Lembrando que a cada etapa deve se desmarcar a opção anterior a fim e evitar divergência durante os ciclos. Geralmente, o refinamento dos parâmetros lorentziana à meia largura X e Y se processa diretamente, entretanto o refinamento dos parâmetros gaussianos U , V e W podem levar a resultados sem sentido físico, não raro, a falha completa na rotina de refinamento. Deve-se assumir que quando a largura total $FWHM^2$ for maior que zero, ambos os sinais (“+” e “-”) são possíveis, portanto, para haver sentido físico o sinal positivo pode ser atribuído dos parâmetros U e W e valores não muito negativo para V , são preferíveis. Todavia, em certas situações, onde exista forte indicio de contribuições de tamanho/deformação sobre o perfil do pico, caso necessário, valores instrumentais devem ser fixados nos parâmetros U , V , W médio, obtidos mediante um padrão instrumental específico para região dos difratogramas a ser analisada (por exemplo, CeO_2 ou LaB_6) [20]. Basicamente, caso persista a divergência ou se não houver a possibilidade de fazer medição por meio de um padrão instrumental, devem ser refinados em uma etapa apenas os parâmetros W , X e Y mantendo U e V igual a zero.

Figura 34 - Etapa de seleção dos parâmetros da largura a meia altura FWHM.

Profile Parameters: Phase 1 Pattern 1

Factors	
Scale	Overall Bfactor
Coefficients 0.30754E-01 ✓	0.0000

Cell Parameters						
	a	b	c	alpha	beta	gamma
Coefficients	3.248985 ✓	3.248985 ✓	5.205331 ✓	90.000	90.000	120.000 ✓

FWHM / Shape Parameters Asymmetry Parameters Profile Orientation

FWHM Parameters			
	U	V	W
Coefficients	0.004133	-0.007618	0.006 ✓

Shape Parameters			
	X	Y	SZ
Coefficients	0.019	0.062853	0.000000

Refine FWHM for second wavelength

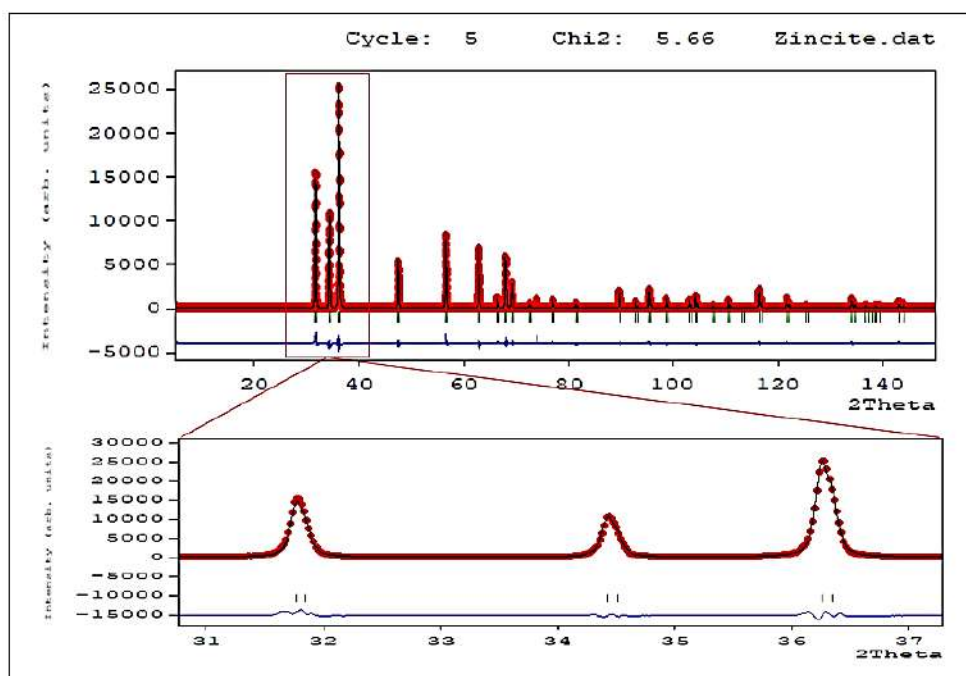
	U2	V2	W2
Coefficients			

Refine All
Fix All
Cancel
OK

Fonte: Elaborado pelo autor.

Durante a rotina de refinamento se pode observar na Figura 36 através tanto dos parâmetros de qualidade quanto do ajuste de perfil do pico de difração em relação a $I_{obs.}$, $I_{calc.}$. E posição das linhas de Bragg representados no gráfico, que a convergência durante a rotina de refinamento se demonstra bem-sucedida. Entretanto, o valor de χ^2 apresentar-se acima do valor limite (> 3) sendo a “idealidade” o quão quanto possível esteja próximo à unidade [21]. Nesse caso, a etapa de convergência dos parâmetros de posição atômica e fatores de temperatura isotrópico/ anisotrópico podem ser empregados para melhorar o ajuste entre o perfil calculado e o perfil observado durante a rotina de Rietveld.

Figura 35 - Representação gráfica do refinamento Rietveld durante a rotina de refinamento.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Após o refinamento dos parâmetros FWHM os próximos parâmetros a serem refinados serão os parâmetros de posição atômica e fatores de temperatura isotrópico/ anisotrópico. Na janela “**Refinement information**” selecione a caixa “**Atoms**” (Fig.37), em seguida refine primeiro as posições atômicas x, y e z dos átomos pesados e logo em seguida, refine a posição dos átomos leves (*insight-A* da Fig.37). Em relação aos parâmetros “**Occ**” (*insight-B* da Fig.37), é importante que se conheça previamente o grupo espacial da estrutura. Isto,

considerando que os vários átomos que ocupam os sítios disponíveis do grupo espacial devem ser distribuídos de tal forma que a composição estequiométrica da fase seja cumprida. Portanto, as razões entre as somas das multiplicidades para cada átomo devem ser as mesmas do seu composto (Aqui, levando como exemplo os átomos de zinco (Zn) e oxigênio (O) na relação (1:1). Antes de tudo, é necessário conhecer o número de unidades de fórmula para a célula unitária (facilmente calculada a partir da fórmula estequiométrica), sendo Z um número inteiro múltiplo da composição do material que representa o conteúdo atômico da célula unitária. Para a estrutura refinada, como exemplo, o valor de Z iguala-se a 2, então é sugestivo que devam existir 2 átomos de Zn e 2 átomos de O a serem distribuídos nos sítios disponíveis.

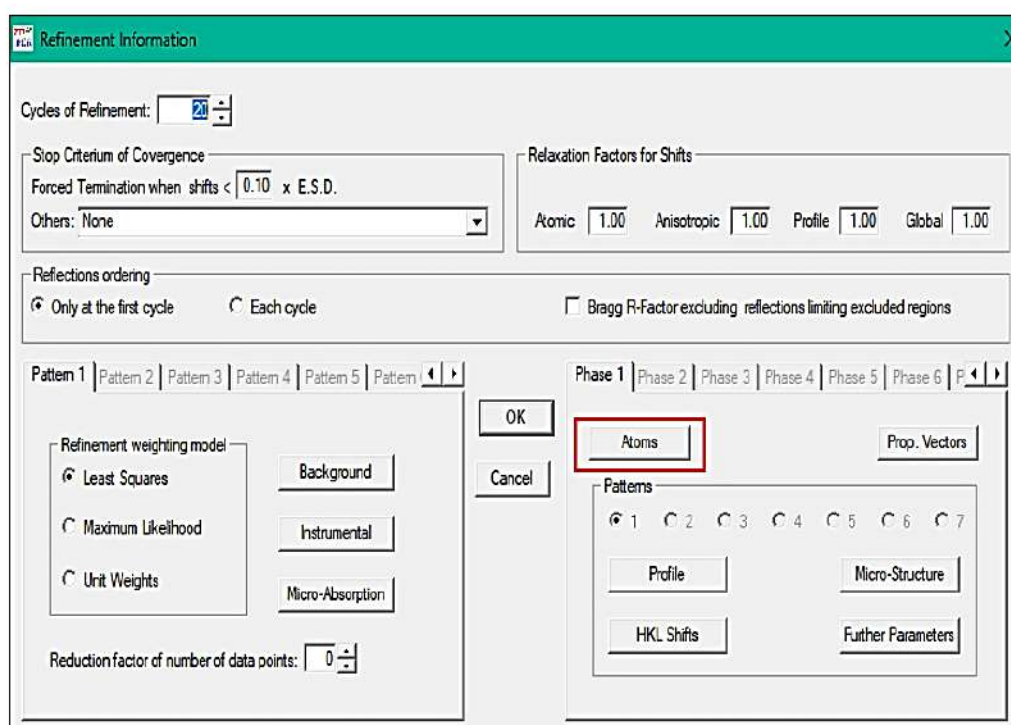
Após descobrir a multiplicidade do sítio e a multiplicidade total (Na guia “**symmetry**” (Fig.39) logo após a opção “**Number of symmetry operator**” (Fig.40) se divide para cada uma das multiplicidades dos sítios ocupados pela multiplicidade máxima e chegarão as proporções relativas. Estes são os números que deve ser inserido inicialmente no programa caso não estejam presentes ou se os valores correspondentes não estejam na previsão. Como a multiplicidade máxima da estrutura é 12 e o seu oxigênio possui uma multiplicidade local de $2b$, o fator de ocupação será a razão entre a multiplicidade local/multiplicidade total = $0,16667$; assim como o átomo de Zn que possui uma multiplicidade local de $2b$ terá fator de ocupação $0,16667$ que deverá estar inserido no respectivo fator de ocupação para cada átomo no programa. É essencial que os átomos vão para os sítios correspondentes, e a soma de todas essas multiplicidades de sítio leve ao número total de átomos para a célula, que está relacionada número de unidades da fórmula (Z).

Após ter conferido/inserido os parâmetros de ocupação para seus respectivos átomos, se refina os parâmetros estruturais e talvez caso necessário se refina os parâmetros de ocupações (em refinamento mais complexos como, por exemplo, na presença de dopagem/vacância). Portanto, a ocupação de átomos em um sítio específico significa a contribuição de átomos para preencher aquele sítio específico para qualquer sistema cristalino que terá valor limitada à unidade. Isso será verdade caso o material não apresente dopagem ou vacância de átomos naquele sítio em geral.

O Fator de Temperatura “**B**” (*insight-C* da Fig.37), geralmente representado pela letra grega maiúscula beta (B), é um parâmetro relacionado a vibração térmica dos átomos na temperatura de análise. O programa oferece duas opções principais para este parâmetro:

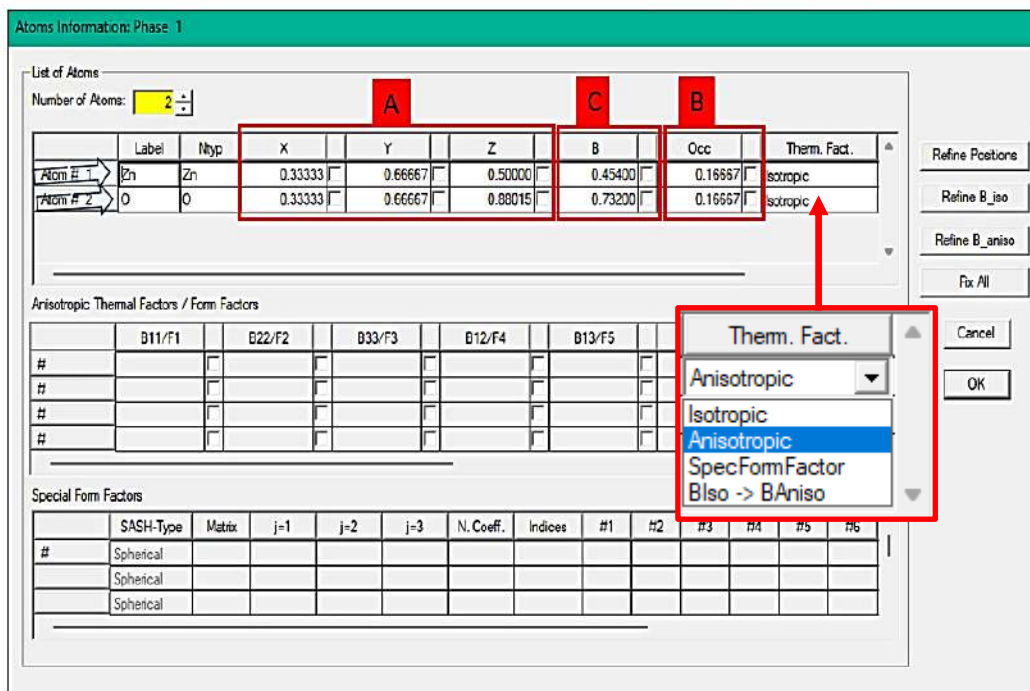
isotrópicas e anisotrópicas. “**Isotropic**” quando os átomos são analisados em baixa temperatura e vibram igualmente em todas as direções e “**Anisotropic**” no qual a temperaturas de análise provoca vibrações específicas o que exige o refinamento dos parâmetros de deslocamento anisotrópico. Esses fatores de temperatura são frequentemente publicados para estruturas de alta qualidade (atualmente, muitas cartas cristalográficas já dispõem desses parâmetros no arquivo .cif). Geralmente, os valores de “**B**” se encontram entre 0 e 1 para átomos pesados, e tendem a unidade ou são relativamente “grandes” para elementos mais leves, porém se o usuário é iniciante na técnica, deve se ter bastante cautela ao refinar esses valores, se não, na melhor das hipóteses os subestime.

Figura 36 - Guia de seleção para as contribuições atômicas.



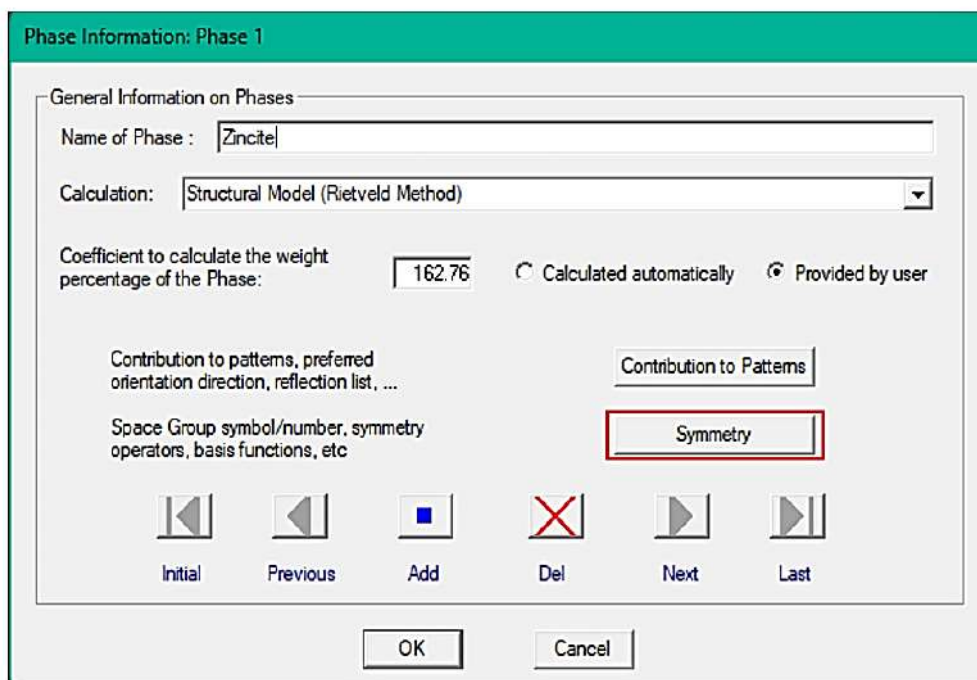
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 37- Etapa de refinamento das contribuições atômicas e parâmetros associados.



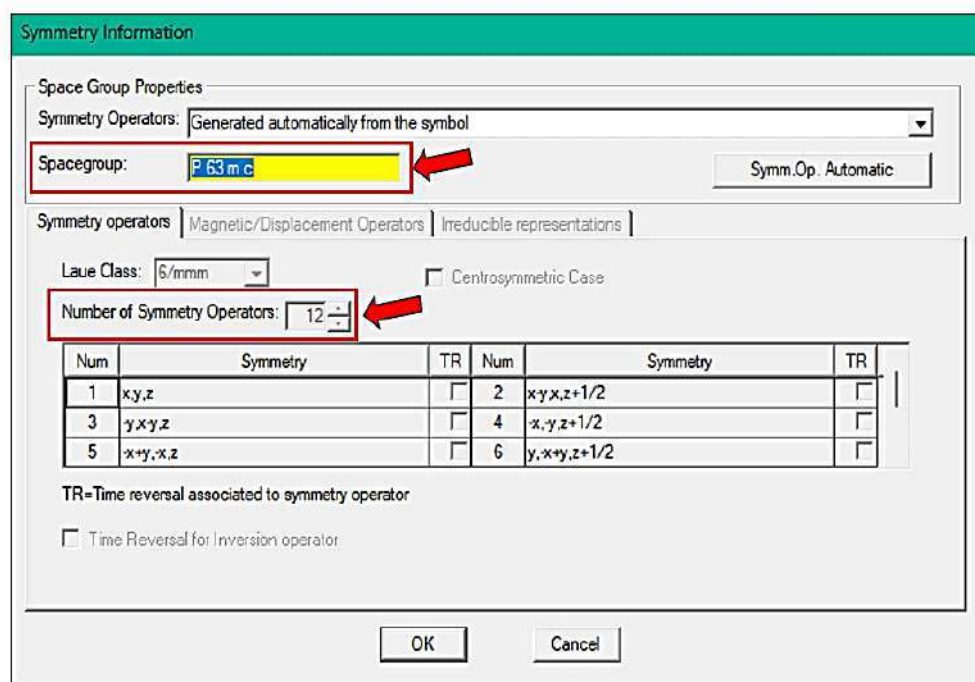
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 38 - Guia de seleção para verificação das contribuições de simetria.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 39 - Interface gráfica demonstrando a obtenção das informações sobre a simetria da fase.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Geralmente, é difícil cobrir todas as variáveis contida em um refinamento, portanto, estratégias devem ser consideradas para integrar ao máximo os detalhes de um refinamento completo. Como exemplo, em relação ao difratograma investigado, a variação nos parâmetros de posição atômica: x, y e z produzem mudanças na magnitude do fator de estrutura, conseqüentemente, mudanças nas intensidades relativas, enquanto, geralmente, para regiões de alto ângulo, os parâmetros de deslocamento “**B**” produzem mudanças nas intensidades relativas altas (parâmetros térmicos com valores menores) ou intensidades relativas baixa (parâmetros térmicos com valores maiores).

Não muito usual, mas que produz bons resultados, o fator “**Overall B-factor**” (B-global) é utilizado como valor médio quando não se espera que seja possível refinar os valores de deslocamento térmico “**B**” para cada átomo separadamente. Portanto, quando se dá preferência em refina os parâmetros “**B**” para cada átomo, o B-global deve ser deixado inalterado, (valor zero) devido à forte correlação entre eles, uma vez que a redução do valor de B- global ocasionam aumento no valor “**B**” de cada átomo o que por consequência trarão as mesmas intensidades calculadas. Caso esse artifício seja necessário, é possível fixar os valores de B isotrópico de cada átomo em valores relativamente abaixo da unidade e refinar apenas o

fator B-global. Conforme a Figura 41, selecione a opção “**Overall B-factor**” e “execute” o programa.

A rugosidade superficial, quando relevante, também é um parâmetro que pode afetar a intensidade dos picos a baixo ângulo e influenciar os valores de “**B**”. Se o efeito da rugosidade superficial não estiver a ser considerado no refinamento, então o deslocamento atômico irá convergir para um valor muito baixo (ou até mesmo negativo), de modo a aumentar a intensidade dos picos a alto ângulo. Nesse caso, é preferível refinar e manter os valores de “**B**” negativos obtidos, mesmo tendo ciência de que não representam significado físico. Mas provavelmente, como resultado, as posições atômicas irão tender para valores mais razoáveis, com distâncias e ângulos interatômicos com significado físico ao fim da rotina de refinamento, o que satisfará o objetivo da rotina de refinamento.

Figura 40- Etapa de seleção para o refinamento do parâmetro B- global.

Profile Parameters: Phase 1 Pattern 1

Factors	
	Scale
Coefficients	0.34877E-01
	Overall B-factor
Coefficients	0.52386

Cell Parameters						
	a	b	c	alpha	beta	gamma
Coefficients	3.248960	3.248960	5.205297	90.000	90.000	120.000

FWHM / Shape Parameters | Asymmetry Parameters | Preferred Orientation

FWHM Parameters				
	U	V	W	IG
Coefficients	0.003627	-0.008118	0.008092	0.000000

Shape Parameters			
	X	Y	SZ
Coefficients	0.018905	0.062853	0.000000

Refine FWHM for second wavelength

	U2	V2	W2
Coefficients			

Refine All
Fix All
Cancel
OK

Fonte: Elaborado pelo autor.

6. Ajuste de radiação de fundo por interpolação linear usando o programa WinPLOTR

Como se pode inferir através dos parâmetros de qualidade e também através do ajuste de perfil representado no gráfico que a convergência se processou com sucesso. Entretanto, o valor de χ^2 ainda se apresenta acima do valor limite (< 3). Porém, os parâmetros após essa etapa de convergência têm pouco peso na variação desse parâmetro de qualidade, o que nos leva a utilizar artifícios para melhorar o ajuste no refinamento Rietveld.

Eventualmente, as funções polinomiais de alta ordem geralmente usadas são na sua totalidade de natureza empíricas, portanto, contando como uma contribuição importantíssima para o método de refinamento já que a sua implementação se sustenta na capacidade de descrever as irregularidades causada pelo material amorfo sobre o difratograma.

Geralmente, a maioria dos picos de difração de padrões complexos com grau de sobreposição não é resolvida, não obstante, precisa ser estimada e calculada várias vezes durante a rotina de refinamento. No entanto, caso a função não descreva o perfil do plano de fundo, a interpolação linear do fundo pode ser tornar uma boa abordagem. Vale ressaltar que é possível realizar durante a rotina de refinamento os dois métodos combinados. Todavia, devido à correlação entre o fator escalar, parâmetros de ocupação e térmicos que variam em relação aos métodos de estimativa da correção de fundo, os métodos de ajuste da radiação de fundo devem ser utilizados com cautela, uma vez que a radiação de fundo assim como a rugosidade contribui também sobre os parâmetros supracitados.

No programa, para melhorar o ajuste entre o perfil calculado e o perfil observado durante a rotina de Rietveld devemos criar um ajuste do perfil de difração da radiação de fundo. O arquivo gerado **.bgr** será implementado à rotina de refinamento. Selecione o programa WinPLOTR [22] demonstrado na Fig.42.

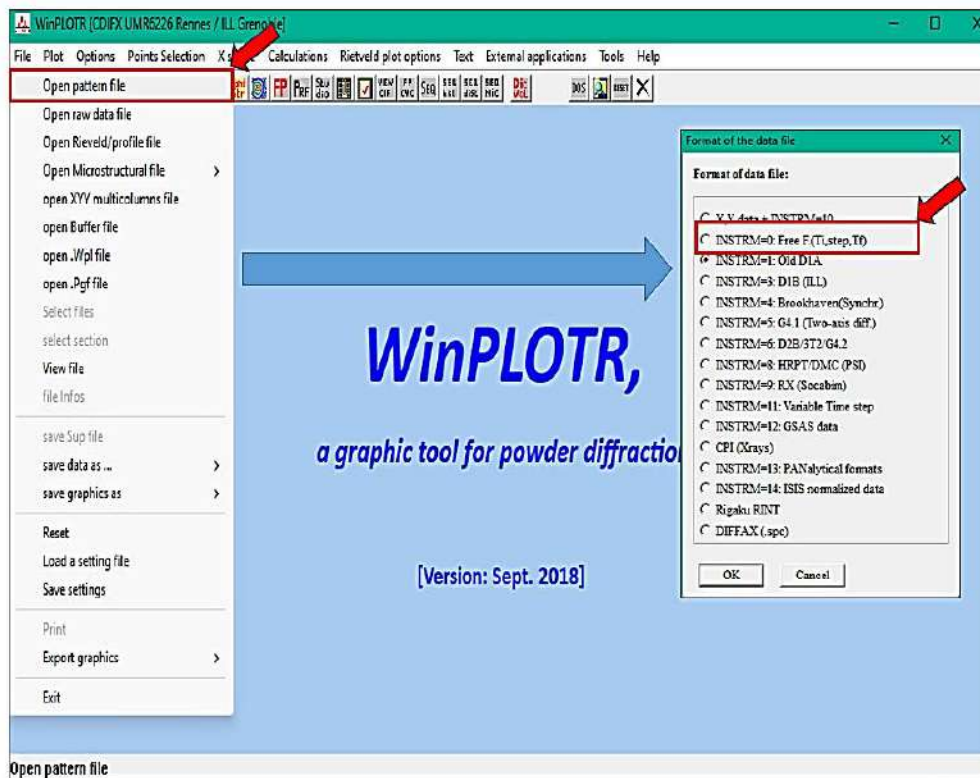
Figura 41 - Ícone para a execução do programa WinPLOTR.



Fonte: Elaborado pelo autor.

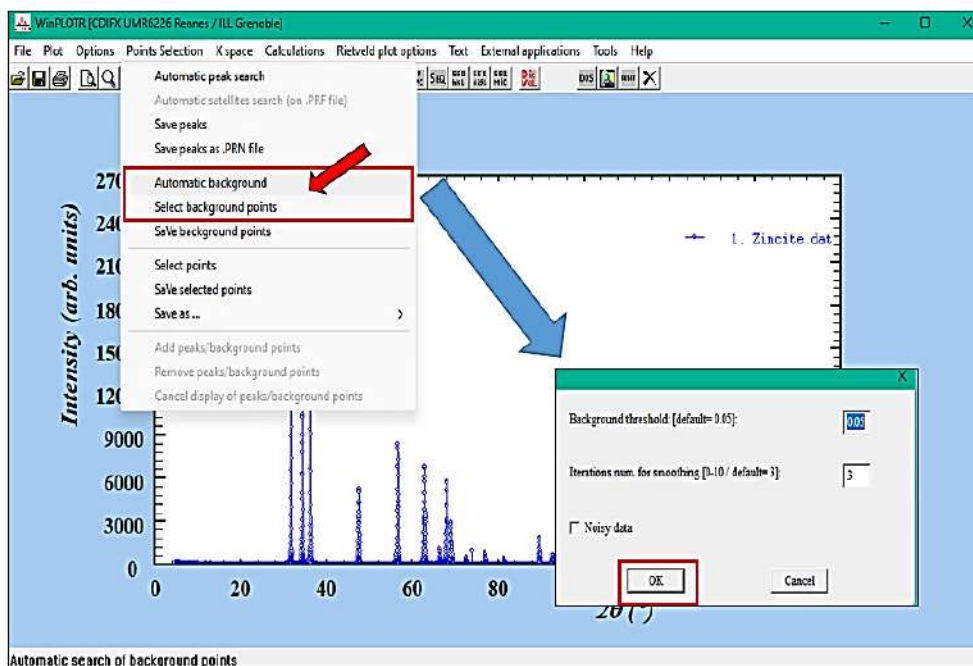
Na guia de ferramentas do programa WinPLOTR (Fig.43) selecione “**File**” e abra uma nova janela selecionado a opção “**Open pattern file**”. Na próxima janela selecione o formato gerado **.dat** em “**(INSTRM=0:Free F.(Ti, step, Tf))**” para o padrão de difração. Em seguinte, selecione a opção “**Point selection**” (Fig.44) que por seguinte abrirá uma guia de ferramentas em que haverá duas possibilidades de criação do arquivo **.bgr**: “**Automatic background**” onde o programa efetua automaticamente a interpolação linear. Em “**Select background points**” o usuário tem a possibilidade de selecionar direto no gráfico, ponto a ponto, as contribuições que serão utilizadas pelo método de interpolação linear. Como modelo para esse trabalho utilizaremos a ferramenta “**Automatic background**”. Após a seleção o programa gera um ajuste automático do ajuste de fundo, esse dado será apresentado em uma janela complementar em que se deve manter, por hora, o padrão já pré-estabelecido pelo programa.

Figura 42 - Etapa de seleção do arquivo .dat referente ao perfil difratométrico investigado.



Fonte: Elaborado pelo autor.

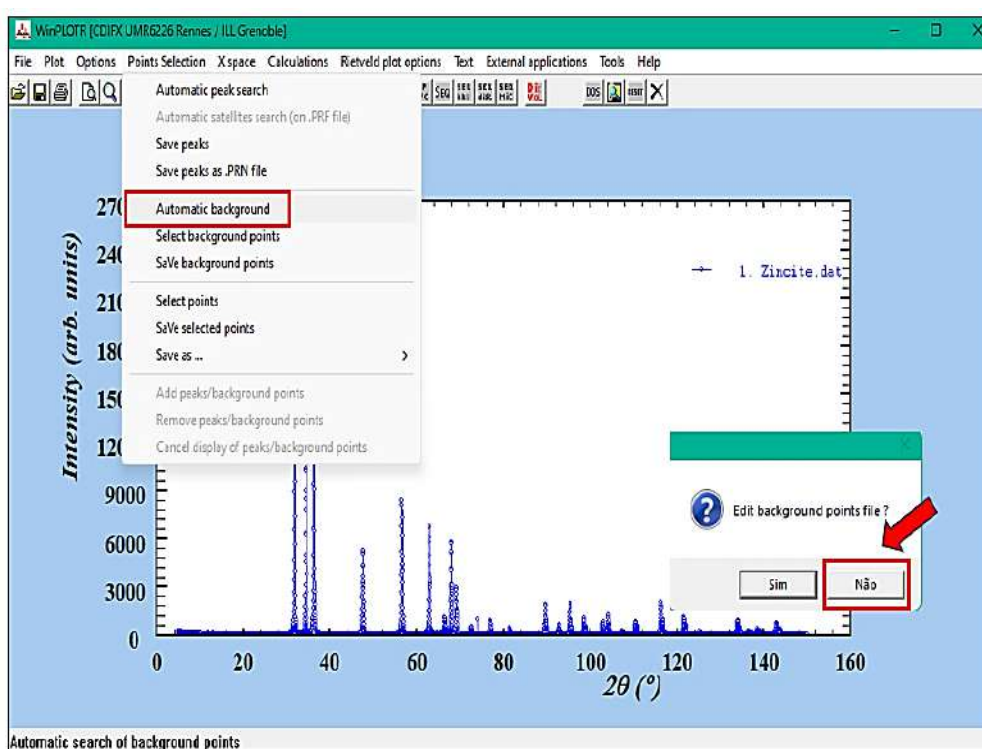
Figura 43 - Etapa automática ou manual para a plotagem do ponto relacionado ao fundo.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Dando continuidade ao procedimento, deve-se salvar o perfil de ajuste do fundo criado. Selecione a ferramenta “**Point Selection**” (Fig. 45) e selecione a guia “**Save background points**”. O programa apresenta como vantagem a oportunidade de excluir pontos ou modificá-los caso o ponto gerado pelo programa não esteja a influenciar para contribuir negativamente para o ajuste de perfil durante a rotina de Rietveld. Nesse momento, essa opção não será objeto do exemplo. O arquivo no formato **.bgr** criado será estruturado conforme a figura 46 e será salvo na pasta de trabalho que pertence à fase analisada.

Figura 44 - Etapa automática para a plotagem dos pontos relacionados ao fundo.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 45 - Perfil do arquivo .bkg gerado após a indexação dos pontos via seleção automática.

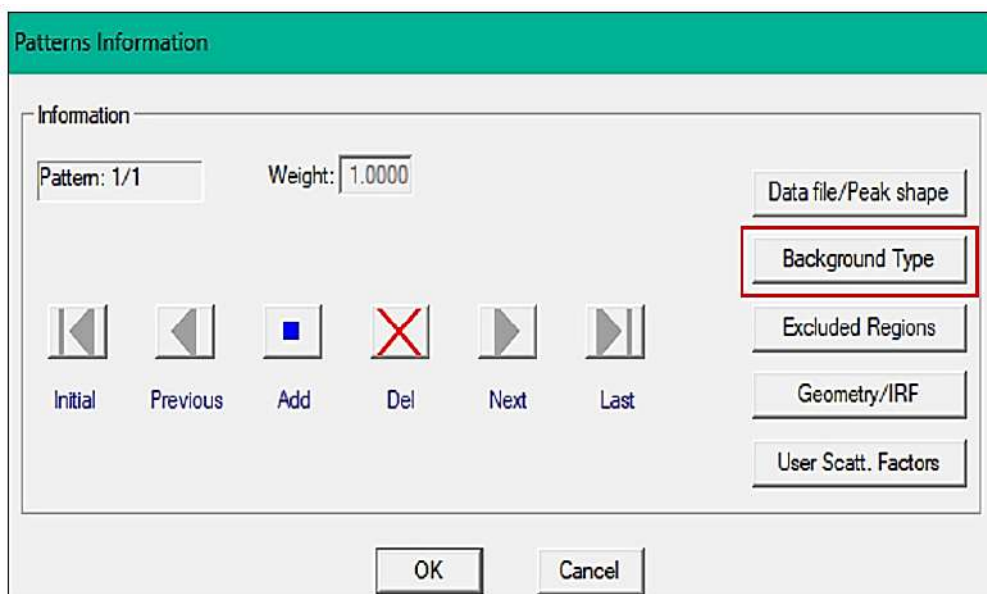
1	! Data file: C:\Users\redho\Desktop\RR exemplos\fase simples\Zincite.dat	
2	! Format: 2	
3	! position	background value
4	6.68000	121.33334
5	8.34000	99.33334
6	9.08000	87.00000
7	11.34000	75.33334
8	13.32000	63.33333
9
10		

Fonte: Elaborado pelo autor.

De volta ao programa **ED PCR** selecione a caixa “**Patterns**” selecione na próxima janela à opção “**Background Type**” (Fig.47). Logo em seguida, na janela que se abrirá seguir, selecione a opção “**Linear interpolation between a set background points with refinable heights**” (Fig.48). Por conseguinte, na opção “**Refinement**” Selecione a opção “**Background**” e selecione conforme a Figura 49 “**Import from Background File**” selecione o arquivo **.bgr** e finalize o processo marcando a caixa “**Refine All**” em seguida “execute” o programa. Após executar o programa o que podemos perceber que o valor de χ^2 se encontra dentro o valor aceitável. Também os parâmetros de qualidade apresentam valores razoáveis em relação ao modelo matemático e a carta cristalográfica proposta.

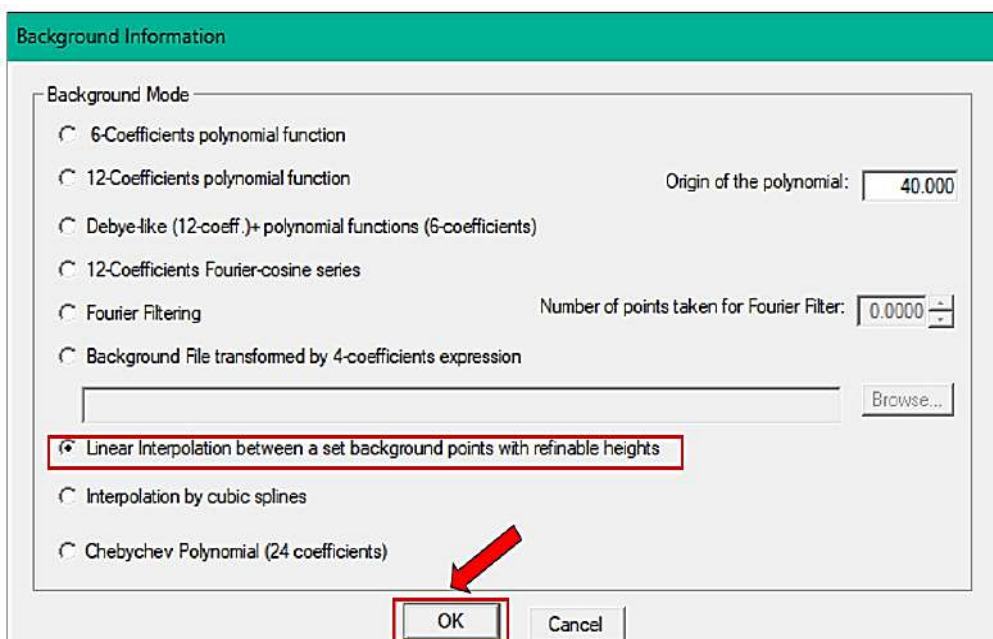
Uma vantagem que a interpolação linear dos pontos dentro do difratograma pode oferecer é a quantificação da fase amorfa sem a utilização de um padrão interno através da diferença na área relativa do padrão inteiro em relação à área relativa da interpolação linear [23].

Figura 46 - Guia de seleção para acesso ao comando de interpolação linear do perfil de fundo.



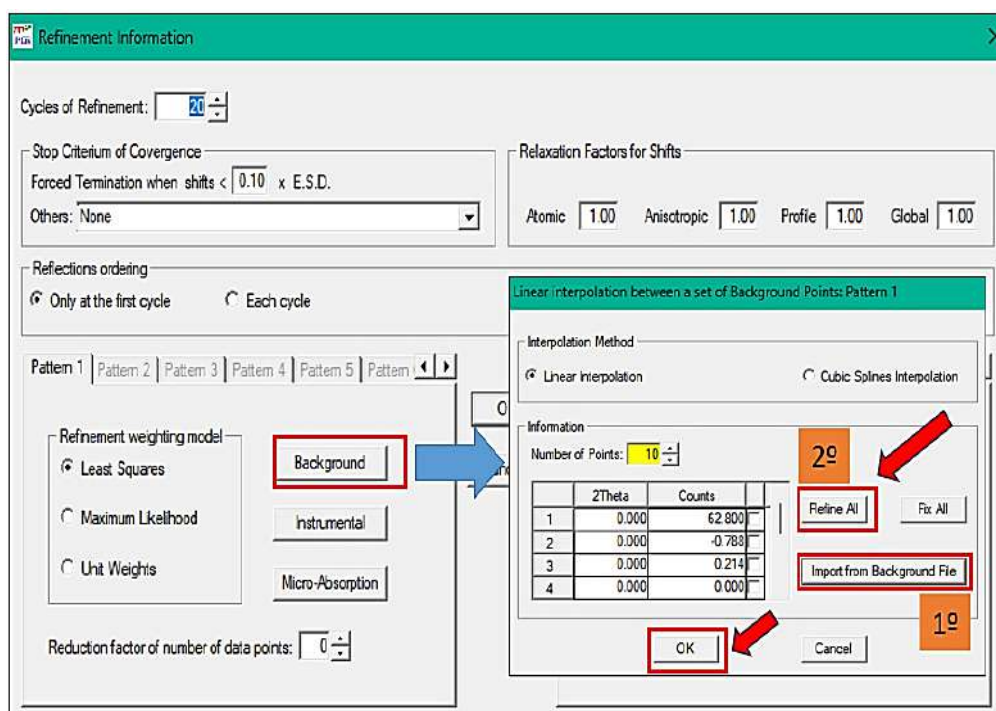
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 47 - Etapa de seleção do método de interpolação linear da radiação de fundo.



Fonte: Elaborado pelo autor.

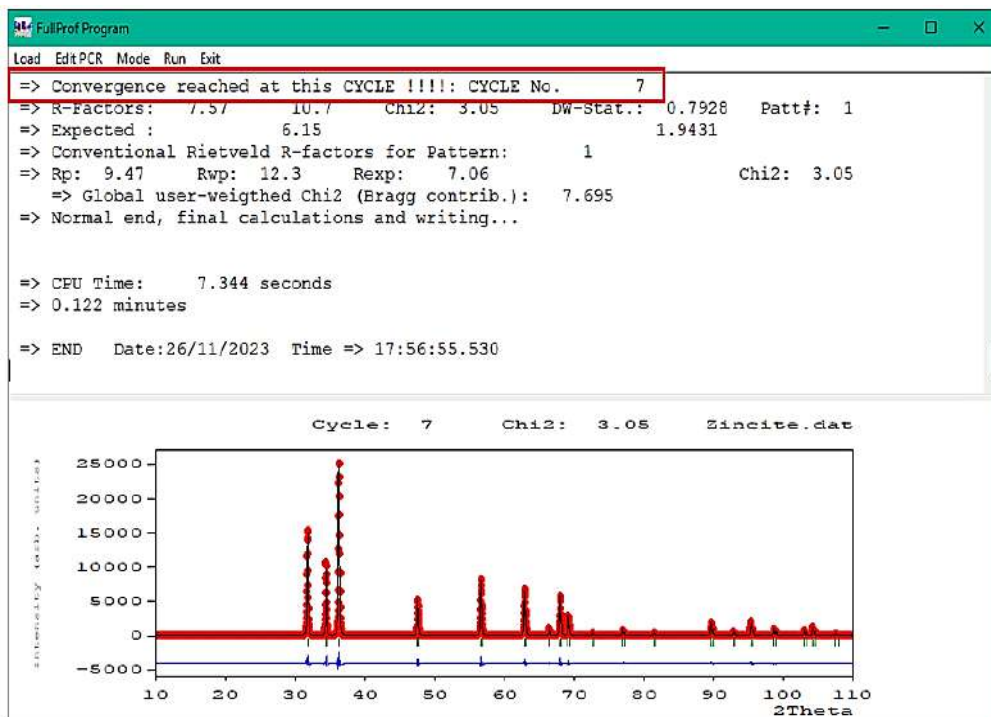
Figura 48 - Etapas para realização da interpolação linear do fundo.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Apesar de um modelo estrutural completo associado a uma descrição aceitável para a contribuição de fundo, estruturas de complexidade média e alta podem exigir uma centena ou até várias centenas de ciclos até a convergência dos dados, portanto, para monitorar o progresso de um refinamento, dois parâmetros devem ser considerados: o ajuste de perfil e a natureza oscilante, divergente ou convergente dos parâmetros de qualidade. Ao alcançar a convergência conforme a seleção na Figura 50 o programa lançará um aviso durante a rotina de que a convergência foi alcançada para cada parâmetro refinado e que progressivamente à medida que se aproxima da convergência nenhuma melhoria na rotina trará mudanças relativamente significativas nos parâmetros refináveis. Isso, dentre outros fatores, auxiliam o usuário a avaliar se deve ou não dar prosseguimento ao refinamento.

Figura 49 - Interface gráfica do refinamento Rietveld após alcançar a convergência (fim da rotina de refinamento e avaliação dos parâmetros de qualidade).



Fonte: Elaborado pelo autor.

PARTE II: Interpretação e exportação dos dados pós-refinamento

7. Desvio padrão estimado (esd's) ou incerteza padrão (su)

É importante enfatizar que além da rotina de refinamento dos parâmetros para obtenção de um melhor ajuste entre o padrão difratométrico e o modelo, existe a estimativa da precisão dos parâmetros. O desvio padrão estimado (esd's) ou incerteza padrão (su) são calculados pela maioria dos programas de refinamento de mínimos quadrados usando a matriz invertida, portanto, cada medição é uma observação estatística de diferentes pontos em um pico de difração. Os esd's fornecem uma medida de precisão dos parâmetros refinados e são essenciais para avaliar se dois parâmetros refinados são relativamente iguais no erro estatístico[24].

O programa FullProf realiza, dentre outras etapas estatísticas, cálculos comparativos do desvio padrão de cada parâmetro com a variação deste após cada ciclo de refinamento. Uma vez verificada se essa razão é menor ou igual ao valor definido pelo usuário (como padrão, o valor 1.0) o refinamento é interrompido e uma mensagem é fornecida ao usuário. “=> **Convergence reached at this CYCLE !!!!: CYCLE No...**”. Quando a condição não é satisfatória, o programa exibirá a mensagem “=> **Conv. Not yet reached -> [Max] Shift (Zero_pat1)/(eps*Sigma)= 3.89 abs> 1**” informando que um novo ciclo de refinamento deve ser realizado até atingir convergência. Na condição acima, caso a razão não convirja para valores abaixo da unidade durante novos ciclos de refinamento, o usuário deverá avaliar se a contribuição do parâmetro que demonstra divergência é relevante para o refinamento, caso seja, será necessário avaliar se o modelo estrutural ou a função de perfil deva ser substituída. O usuário pode consultar os valores de sigma (σ) de cada parâmetro ao final da rotina de refinamento através das informações disponibilizadas na linha [1787] do arquivo de saída **.out** (Fig.51)

Figura 50 - Valores de sigma (σ) associado aos parâmetros refináveis ao final da rotina de refinamento disponibilizada no arquivo de saída .out.

```

1786
1787
1788
1789
1790
1791
1792
1793
1794
1795
1796
1797
1798
1799
1800
1801
1802
1803
1804
1805
1806
1807
1808
1809
1810
1811
1812
1813
1814

```

SYMBOLIC NAMES AND FINAL VALUES AND SIGMA OF REFINED PARAMETERS:				
-> Parameter number 1 :	Scale_ph1_pat1	0.33083212E-01	{ +/- }	0.14574991E-03
-> Parameter number 2 :	Zero_pat1	-0.99087941E-02	{ +/- }	0.48618358E-03
-> Parameter number 3 :	Cell_A_ph1_pat1	3.2498160	{ +/- }	0.14893197E-04
-> Parameter number 4 :	Cell_C_ph1_pat1	5.2051077	{ +/- }	0.27141035E-04
-> Parameter number 5 :	Bck_0_pat1	76.134323	{ +/- }	1.6495256
-> Parameter number 6 :	Bck_1_pat1	71.611786	{ +/- }	2.8354661
-> Parameter number 7 :	Bck_2_pat1	63.796753	{ +/- }	3.6758394
-> Parameter number 8 :	Bck_3_pat1	56.965778	{ +/- }	2.6448808
-> Parameter number 9 :	Bck_4_pat1	54.035198	{ +/- }	2.5306103
-> Parameter number 10 :	Bck_5_pat1	49.622032	{ +/- }	3.0838390
-> Parameter number 11 :	Bck_6_pat1	48.491299	{ +/- }	2.3467654
-> Parameter number 12 :	Bck_7_pat1	44.113689	{ +/- }	2.3889182
-> Parameter number 13 :	Bck_8_pat1	46.784645	{ +/- }	2.6272635
-> Parameter number 14 :	Bck_9_pat1	44.294945	{ +/- }	2.1553305
-> Parameter number 15 :	Bck_10_pat1	45.742996	{ +/- }	2.4104166
-> Parameter number 16 :	Bck_11_pat1	40.548519	{ +/- }	2.5522676
-> Parameter number 17 :	Bck_12_pat1	52.989155	{ +/- }	2.5751510
-> Parameter number 18 :	Bck_13_pat1	49.669979	{ +/- }	2.9840951
-> Parameter number 19 :	Bck_14_pat1	64.172821	{ +/- }	2.8850410
-> Parameter number 20 :	Bck_15_pat1	51.350136	{ +/- }	4.2894893
-> Parameter number 21 :	Bck_16_pat1	80.995461	{ +/- }	4.0041026
-> Parameter number 22 :	Bck_17_pat1	36.350765	{ +/- }	4.5641170
-> Parameter number 23 :	Bck_18_pat1	39.355186	{ +/- }	4.0522709
-> Parameter number 24 :	Bck_19_pat1	68.776672	{ +/- }	2.8444135
-> Parameter number 25 :	Bck_20_pat1	48.525932	{ +/- }	2.5893547

Fonte: Elaborado pelo autor.

8. Fatores de qualidade

Para auxiliar o usuário, alguns parâmetros de qualidade conhecidos como fatores de discordância (*R-Factors*) são obtidos durante a rotina de refinamento para avaliação da qualidade do refinamento. No FullProf, dois conjuntos distintos de índices de qualidade são calculados, esses índices são: R_p , R_{wp} , R_{exp} , S e χ^2 que estão relacionados ao número total de pontos utilizados no refinamento e R_{Bragg} e R_f que estão relacionados com a estrutura cristalina através das contribuições das linhas de Bragg. Ao fim da rotina de refinamento, um gráfico dos padrões observados e calculado, seguido numericamente por parâmetros de qualidade, é disponibilizado pelo programa e deve por finalidade auxiliar o usuário no julgamento da validade dos resultados [21].

O parâmetro de qualidade R_p (fator de perfil), é definido segundo a Eq.(4) como a razão entre a diferença relativa das intensidades observada ($y_i(\text{observado})$) e calculada ($y_i(\text{calculado})$) pela intensidade observada, este parâmetro avalia a qualidade de um refinamento observada ponto a ponto.

$$R_p = 100 \sum_i |y_{i(\text{observado})} - y_{i(\text{calculado})}| / \sum_i |y_{i(\text{observado})}| \quad (4)$$

O parâmetro de qualidade R_{wp} (fator de perfil ponderado), definido segundo a Eq.(5), permite avaliar durante a rotina se o refinamento está convergido para um valor mínimo e relativamente “constante”. Portanto, o denominador da expressão descreve uma função minimização. Quando o valor de R_{wp} ao final da rotina de refinamento não diminuir ou não apresentar variações, significa que o mínimo foi alcançado após convergência, caso ocorram flutuações significativas ou aumento deve se suspeitar de divergências dos parâmetros refináveis em relação ao valor real. Sendo assim, o procedimento deve ser suspenso para uma análise mais detalhada dos parâmetros refináveis. Geralmente, os valores consideráveis, após alcançado o mínimo, variam entre 10-20% para padrões de difração obtidos por raios X.

$$R_{wp} = 100 \left[\sum_i w_i |y_{i(\text{observado})} - y_{i(\text{calculado})}|^2 / \sum_i w_i |y_{i(\text{observado})}|^2 \right]^{1/2} \quad (5)$$

Onde $y_{i(\text{observado})}$ e $y_{i(\text{calculado})}$ são as intensidades observadas e calculadas, respectivamente e w_i o peso em cada etapa. Nesta equação, o numerador é o valor que minimiza durante a rotina de refinamento de Rietveld. Caso o fundo seja subtraído, $y_{i(\text{observado})}$ é equivalente à intensidade líquida, se não, caso o fundo seja refinado utilizando funções polinomiais $y_{i(\text{observado})}$ e $y_{i(\text{calculado})}$ incluirá geralmente a contribuição de fundo. Neste caso, onde um fundo alto é submetido ao refinamento utilizando funções polinomiais, ocorre a diminuição do R_{wp} devido à contabilização das intensidades pela função polinomial.

O Fator de R_{exp} é o valor estatístico esperado para o fator de qualidade R_{wp} (Eq. 6).

$$R_{exp} = 100 [(N - P) \sum_i W_i (y_{i(\text{observado})})^2]^{1/2} \quad (6)$$

Onde N é o número de pontos utilizados no refinamento e P o número de parâmetros refináveis. Idealmente, o fator R_{wp} deve tender para o valor estatisticamente esperado R_{exp} . O fator de ajuste ou “*goodness of fit*” S (Eq.7) é o resultado da razão entre o dividendo R_{wp} e o divisor R_{exp} e χ^2 “*Reduced Chi-square*” (Chi2) quadrado de S (Eq.8).

$$S = [R_{wp}/R_{exp}] \quad (7)$$

$$\chi^2 = [R_{wp}/R_{exp}]^2 \quad (8)$$

Outros fatores de qualidade obtidos ao fim da rotina de refinamento que podem ser tomados como parâmetros de um bom ajuste, devido à sua correlação com a estrutura cristalina, são o R_f e R_{Bragg} . O R_f “**Rf-factor**” (Eq.9) é atribuído à onda espalhada pela estrutura de repetição em uma determinada direção. O R_{Bragg} “**Bragg R-factor**” (Eq.10) por sua vez é atribuído à qualidade da estrutura proposta pela carta cristalografia/usuário para o perfil do difratograma avaliado. Para refinamentos de única fase, o valor de R_{Bragg} deve ser <5 e geralmente, para análise quantitativa, o fator deve ser subestimado.

$$R_f = 100 \sum_k |\sqrt{Fk_{(observado)}} - \sqrt{Fk_{(calculado)}}| / \sum_k |\sqrt{Fk_{(observado)}}| \quad (9)$$

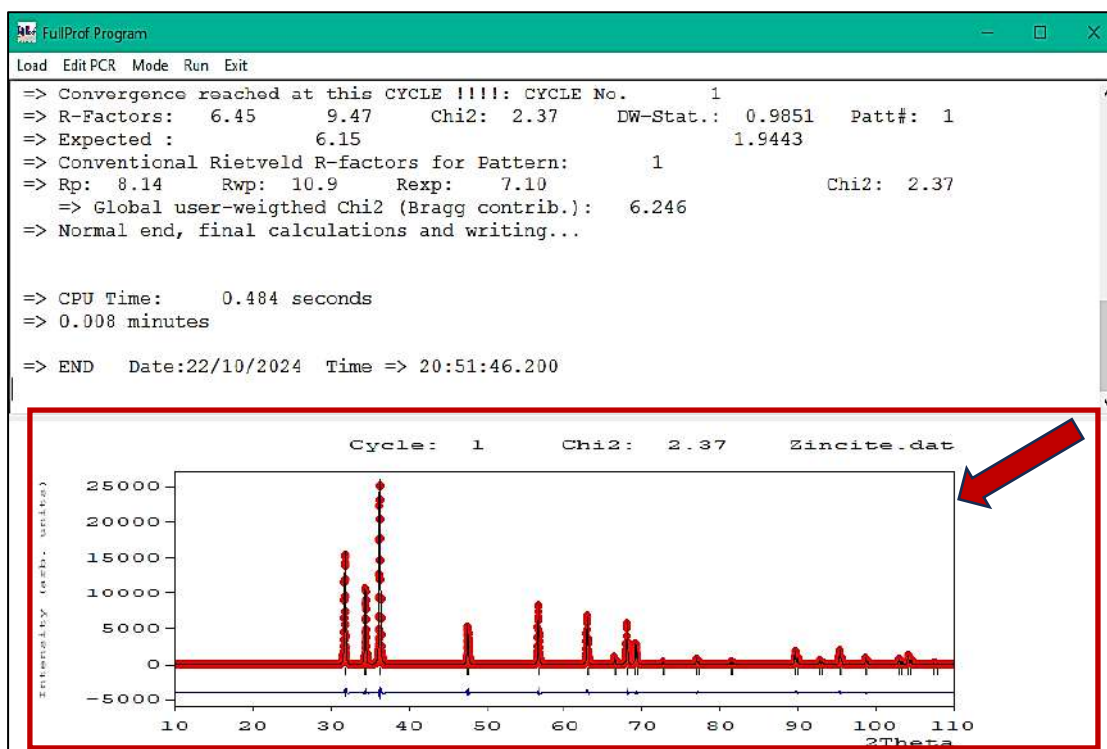
$$R_{Bragg} = 100 \sum_k |Ik_{(observado)} - Ik_{(calculado)}| / \sum_k |Ik_{(observado)}| \quad (10)$$

$$Ik = m \cdot FK^2 \quad (11)$$

Onde k é igual aos índices de Miller hkl , Ik está relacionada a área sobre a curva (intensidade integrada) da k -ésima reflexão de Bragg e m a multiplicidade (Eq.11).

Vale ressaltar que devido a divergências atribuídas as superestimação ou infraestimação do χ^2 relacionada a correlação aos valores de R_{exp} (Este diretamente relacionado à qualidade dos dados coletados), em geral, fica como critério a análise visual do gráfico em relação ao comportamento do ajuste do perfil observado com o calculado que são por si só, bem mais confiáveis e passíveis de um bom julgamento do que os parâmetros de qualidade numericamente preditos (Fig.52) [8, 21].

Figura 51 - Interface gráfica do refinamento Rietveld após alcançar a convergência.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Ao fim da convergência é essencial que o usuário saiba extrair as informações referente ao refinamento realizado para verificar a qualidade do refinamento, realizar comparativo entre as fases investigada com modelos estruturais, ou dados da literatura e por fim não menos importante conferir publicidade aos dados, seja por depósito em bancos de dados cristalográficos ou em artigos científicos. Neste guia daremos destaque ao arquivo **.sum**.

Ao abrir o arquivo **.sum** no bloco de notas ou programas similares, o usuário poderá obter informações referente as condições em que a fase foi analisada como, por exemplo, a função matemática empregada [linha 22], comprimento de onda específico para a técnica $K\alpha_1$ e $K\alpha_2$ [linha 26], faixa angular, passo e número de pontos presente do difratograma [linha 30] e densidade da fase [linha 34] (Fig.53).

Figura 52 - Estrutura inicial do arquivo de saída .sum.

```

16
17 ==> CONDITIONS OF THIS RUN FOR PATTERN No.: 1
18
19 => Global Refinement of X-ray powder diffraction data
20 => Global Refinement of X-ray powder diffraction data
21   Bragg-Brentano(X-rays) or Debye-Scherrer geometry(Neutrons)
22 => The 7th default profile function was selected
23
24 => Data supplied in free format for pattern: 1
25 => Analysis of refinement at the end
26 => Wavelengths: 1.54056 1.54439
27 => Cos(Monochromator angle)= 0.9100
28 => Absorption correction (AC), muR-eff = 0.0000 0.0000
29 => Base of peaks: 2.0*FW* 8.00
30 ==> Angular range, step and number of points:
31   2Thmin: 10.000000 2Thmax: 110.000000 Step: 0.020000 No. of points: 5001
32 =>-----> PATTERN# 1
33 => Crystal Structure Refinement for phase: 1
34 => The density (volumic mass) of phase 1 is: 5.681 g/cm3
35 => Scor: 3.1310

```

Fonte: Elaborado pelo autor.

Longo abaixo [linha 37] estão disponibilizados os resultados referentes ao refinamento estrutural dos parâmetros atômico [linha 50] e parâmetros de rede [linha 58] com seus respectivos desvios (σ) (Fig.54). E não menos importante os valores referentes ao fator escalar [linha 66], parâmetros de largura a meia altura, FWHM [linha 69], coeficiente de preferência de orientação [linha 72], parâmetros de perfil [Linha 78] e parâmetros de deformação e tamanho quando solicitados [linha 80] e [linha 83] respectivamente (Fig.55).

Figura 53 - Estrutura do arquivo de saída .sum, relacionada aos parâmetros atômicos e de cela.

```

37 ==> RESULTS OF REFINEMENT:
38
39
40 => No. of fitted parameters: 76
41
42
43 -----
44 => Phase No. 1 O Zn P 63 m c
45 -----
46
47 => No. of reflections for pattern#: 1: 40/2
48
49
50 ==> ATOM PARAMETERS:
51
52
53
54
55
56
57
58 ==> PROFILE PARAMETERS FOR PATTERN# 1
59
60
61
62
63
64

```

Name	x	sx	y	sy	z	sz	B	sB	occ. socc.	Mult
Zn	0.33333(0)		0.66667(0)		0.49903(0)		0.454(0)		0.167(0)	2
O	0.33333(0)		0.66667(0)		0.88260(72)		0.732(0)		0.167(0)	2

```

59 => Cell parameters :
60
61
62
63
64

```

			3.24882	0.00001
			3.24882	0.00001
			5.20511	0.00003
			90.00000	0.00000
			90.00000	0.00000
			120.00000	0.00000

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 54 - Estrutura do arquivo de saída .sum, relacionada aos parâmetros: escalar, FWHM, orientação preferencial e parâmetros de perfil relacionados à função de perfil.

```

66 ==> overall scale factor : 0.033023935 0.000148838
67 ==> Eta(p-v) or m(p-vii) : 0.00000 0.00000
68 ==> Overall tem. factor : 0.00000 0.00000
69 ==> Halfwidth parameters : 0.00409 0.00000
70 -0.00760 0.00000
71 0.00765 0.00000
72 ==> Preferred orientation: 0.03869 0.00295
73 0.00000 0.00000
74 ==> Asymmetry parameters : 0.00000 0.00000
75 0.00000 0.00000
76 0.00000 0.00000
77 0.00000 0.00000
78 ==> X and y parameters : 0.01733 0.00000
79 0.06619 0.00000
80 ==> Strain parameters : 0.00000 0.00000
81 0.00000 0.00000
82 0.00000 0.00000
83 ==> Size parameters (G,L): 0.00000 0.00000
84 0.00000 0.00000

```

Fonte: Elaborado pelo autor.

Em seguida [linha 170 –201] estão distribuídos os resultados referentes aos principais fatores de qualidade calculado pelo programa FullProf (Fig.56). No primeiro índice os fatores de qualidade são calculados para todos os pontos considerados no refinamento. No segundo índice os fatores de qualidade são calculados para os pontos com contribuição de Bragg, portanto é de se esperar valores elevados de χ^2 devido ao número restrito de “N-P+C” (N-P é o número de graus de liberdade e C parâmetros de correção). No geral, dependendo a exigência do refinamento o usuário pode informar os fatores de qualidade listado em ambos os índices, porém é necessário informar na publicação ou trabalho científico de qual índice se baseou no julgamento e de qual alternativa os fatores de qualidade pertence (*R-factors (not corrected for background)* ou *Conventional Rietveld R-factors*). E por fim, os fatores de qualidade R_f e R_{Bragg} e volume estimado da célula unitária [linha 200 e 201].

Outros parâmetros estatísticos também podem ser utilizados para auxiliar no julgamento do refinamento, o método de máxima verossimilhança e a estatística de Durbin-Watson aplicada em refinamento de difração de pó [25, 26] (Fig.57).

Figura 55 - Resultados referentes aos principais fatores de qualidade e de estrutura calculados pelo programa FullProf e extraído arquivo .sum.

```

169
170 ==> RELIABILITY FACTORS WITH ALL NON-EXCLUDED POINTS FOR PATTERN: 1
171
172 => Cycle: 1 => MaxCycle: 10
173 => N-P+C: 4922
174 => R-factors (not corrected for background) for Pattern: 1
175 => Rp: 6.45 Rwp: 9.47 Rexp: 6.15 Chi2: 2.37 L.S. refinement
176 => Conventional Rietveld R-factors for Pattern: 1
177 => Rp: 8.14 Rwp: 10.9 Rexp: 7.10 Chi2: 2.37
178 => Deviance: 0.118E+05 Dev* : 2.381
179 => DW-Stat.: 0.9850 DW-exp: 1.9443
180 => N-sigma of the GoF: 68.179
181
182 ==> RELIABILITY FACTORS FOR POINTS WITH BRAGG CONTRIBUTIONS FOR PATTERN: 1
183
184 => N-P+C: 1871
185 => R-factors (not corrected for background) for Pattern: 1
186 => Rp: 5.52 Rwp: 8.11 Rexp: 4.07 Chi2: 3.98 L.S. refinement
187 => Conventional Rietveld R-factors for Pattern: 1
188 => Rp: 6.10 Rwp: 8.75 Rexp: 4.39 Chi2: 3.98
189 => Deviance: 0.716E+04 Dev* : 3.823
190 => DW-Stat.: 1.5456 DW-exp: 1.9435
191 => N-sigma of the GoF: 91.170
192
193 => Global user-weighted Chi2 (Bragg contrib.): 6.25
194
195 -----
196 BRAGG R-Factors and weight fractions for Pattern # 1
197 -----
198
199 => Phase: 1 ZnO
200 => Bragg R-factor: 1.40 Vol: 47.589( 0.000) Fract(%): 100.00( 0.70)
201 => Rf-factor= 1.04 AIZ: 162.765 Brindley: 1.0000
202
203

```

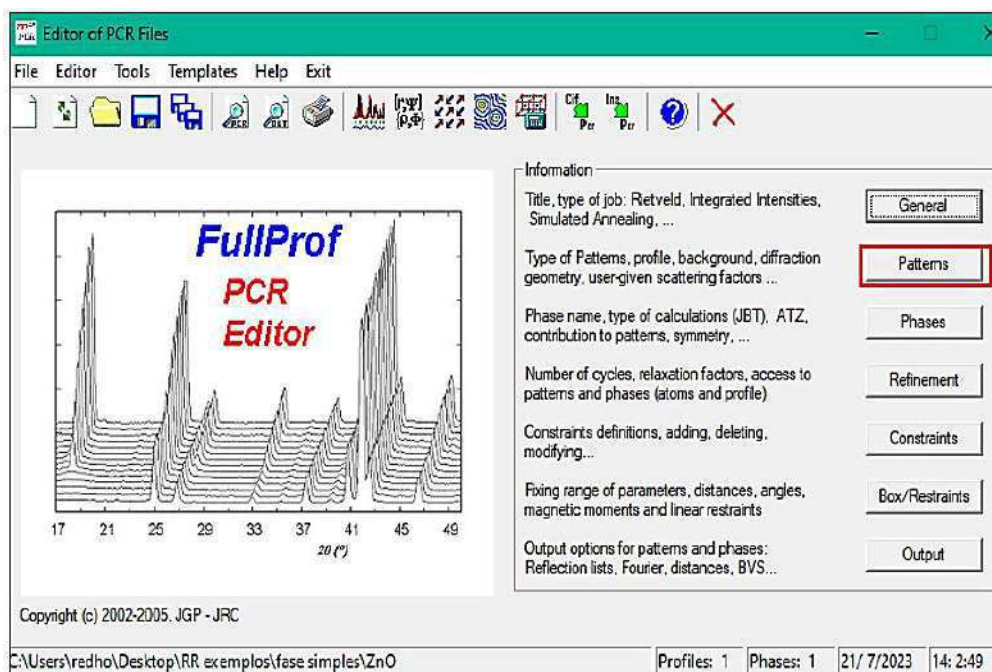
Fonte: Elaborado pelo autor.

9. Assimetria do pico de difração

Apesar de experimentalmente o fenômeno de assimetria do perfil de difração poder ser consideravelmente suavizada usando fendas de Soller adequadas com um pequeno ângulo de abertura ($\leq 2^\circ$) [27] poderá haver casos e que sua contribuição sobre o difratograma seja expressiva, portanto, sendo possível realização de correções utilizando a opção “**Assymetry Parameters**”.

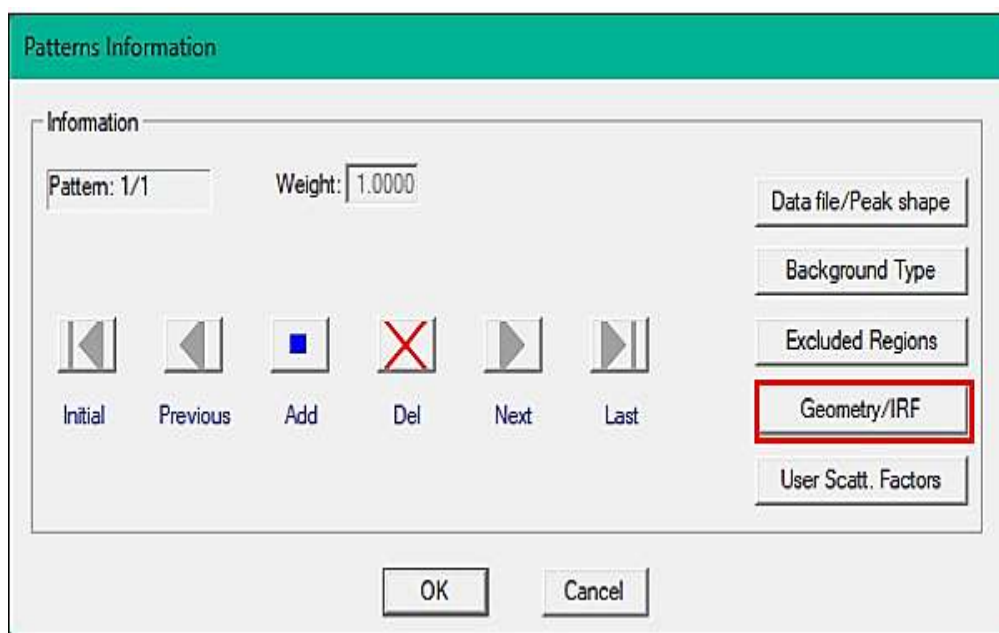
Selecione a opção “**Patterns**” (Fig.57) e em “**Geometry/IRF**” selecione a aba “**Corrections**” (Fig.58). Na opção “**Others**” selecione à opção “**Peaks below this 2 theta limit are corrected for a asymmetry**” (Fig.59). No geral, a assimetria de perfil de pico ocorre em abaixo angulo, limitando-se no máximo a 40° . Portanto, para esse exemplo, preencha a caixa de argumento como valor 40,0 [27].

Figura 56 - Guia de seleção para o padrão cristalográfico.



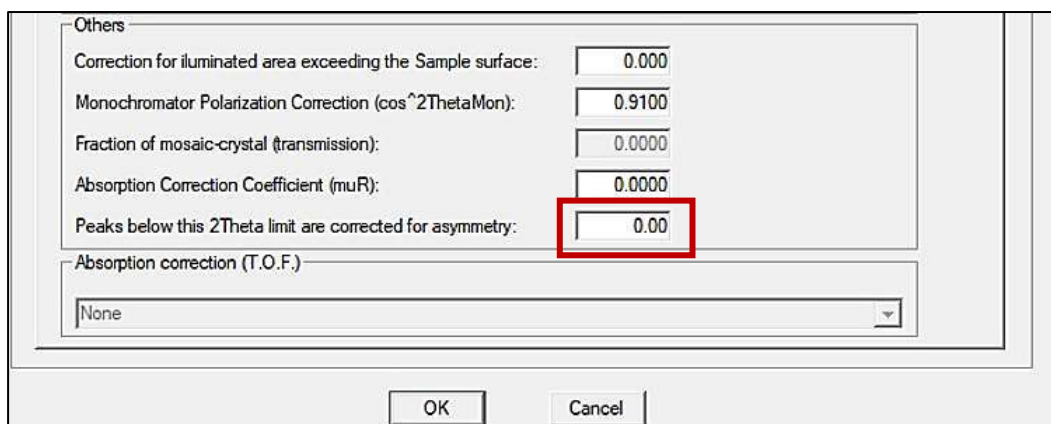
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 57 - Etapa de seleção da opção de geometria e parâmetros instrumentais.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 58 - Etapa de seleção do valor limite para a correção da assimetria do pico de difração.

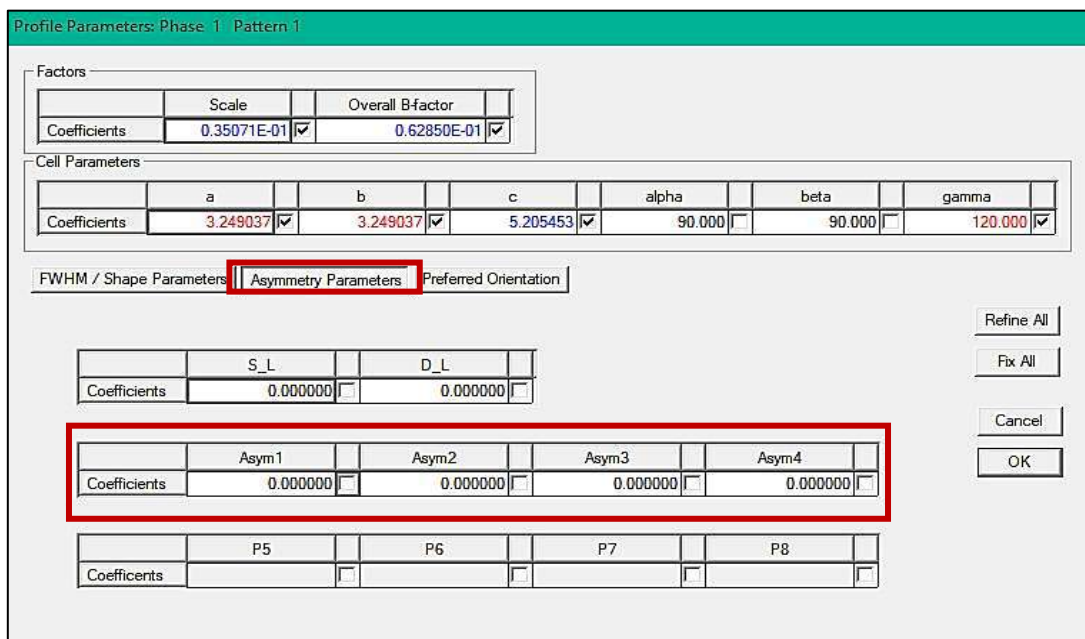


Fonte: Elaborado pelo autor.

Por conseguinte, na opção “**Refinement**” Selecione a opção “**Profile**” em “**Assymetry Parameters**” selecione durante a rotina de refinamento conforme a Fig.60 “**Asym1; Asym2;**” em seguida “execute” o programa para cada parâmetro selecionado até não haver mais variação significativa nos índices de qualidade. Geralmente, o número de parâmetros refináveis relacionado a assimetria não excede dois parâmetros, porém vale ressaltar seu peso sobre outras funções de perfil exercem melhores resultados em comparação a função **TCH- Pseudo Voigt** (Uma vez que essa função vem com coeficientes dedicados a ajuste da assimetria de pico).

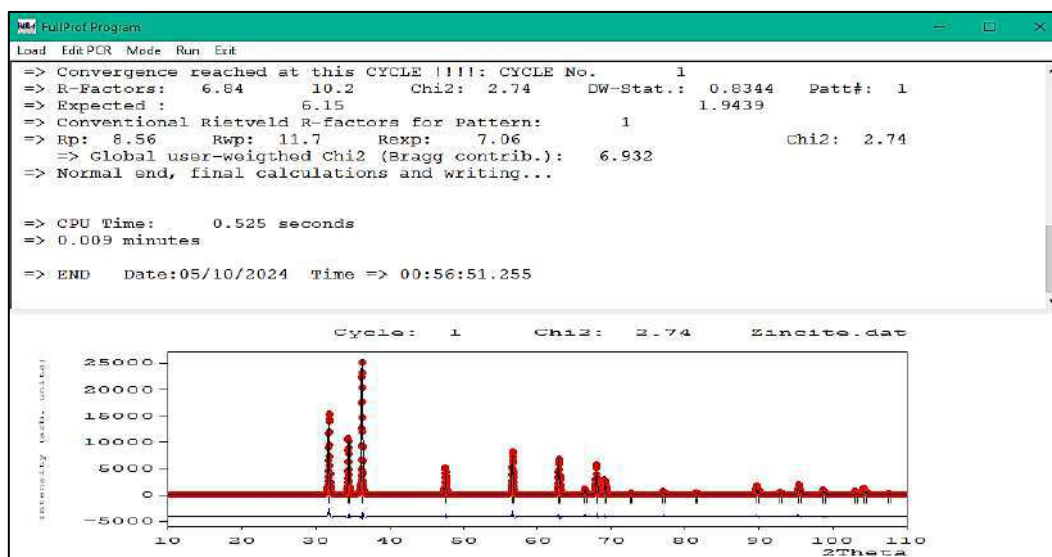
Após executar o programa o que podemos perceber para essa amostra que o valor de χ^2 apesar da variação sutil, encontra dentro o valor aceitável. Também os parâmetros de qualidade apresentam valores razoáveis em relação ao modelo matemático e a carta cristalográfica proposta (Fig.61).

Figura 59 - Seleção dos parâmetros refináveis de assimetria de perfil de pico de difração.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 60- Interface gráfica do refinamento Rietveld após refinamento dos parâmetros de assimetria.



Fonte: Elaborado pelo autor.

10. Orientação preferencial

Em um difratograma onde as partículas com morfologia esférica estão dispostas sobre a superfície do suporte de forma aleatória, ocorre preferencialmente uma distribuição estatisticamente aleatória dos planos cristalinos em relação ao ângulo de difração e como resultado, as intensidades relativas de todos os picos são aquelas esperadas com base no padrão de difração obtidos por difração de pó. Porém, nem todas as partículas podem ser aproximadas por morfologia esférica propriamente dita, o que traz como consequência variações significativas nas intensidades relativas do mesmo material que apresente morfologia diferente. Portanto, quando as posições dos picos (eixo x) permaneceram as mesmas, mas as intensidades relativas dos picos (eixo y) mudam em relação ao padrão simulado para pó (padrões simulados de banco de dados que correspondem a cristalitos orientados de forma estatística aleatório, ou seja, nominalmente esféricas), deve-se suspeitar da presença de orientação preferencial [8].

O programa FullProf atribui o refinamento de dois parâmetros de orientação preferencial disponível G_1 e G_2 em relação ao vetor cristalográfico específico [7]. Duas funções de orientação preferencial implementadas no programa serão abordadas nesse exemplo:

- (i) A função exponencial Eq.12 para hábitos cristalinos em forma de placas;
- (ii) A função de March modificada que abrange hábitos cristalinos tanto em forma de placas quando em forma de fibras Eq.13.

$$P_h = G_2 + (1 - G_2) \exp(G_1 \alpha h^2) \quad (12)$$

$$P_h = G_2 + (1 - G_2) \left[(G_1 \cos \alpha h)^2 + \left(\frac{\sin^2 \alpha h}{G_1} \right) \right] \quad (13)$$

Onde G_1 e G_2 são parâmetros refináveis e αh correspondem ao ângulo agudo entre o vetor de espalhamento e a normal do cristalito.

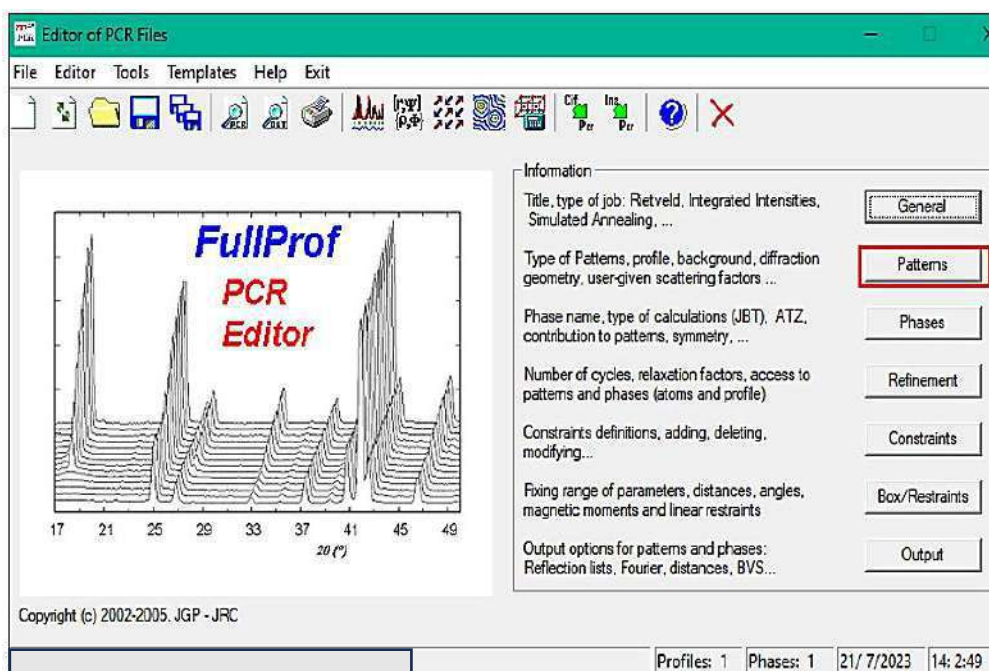
Em relação a Eq.12, quando G_1 é igual a 0 (zero), sugere-se que os cristalitos presentes nas amostras analisadas não possuem preferência de orientação, isto é, os cristalitos estão dispostos de forma aleatória sobre a superfície do suporte. Caso o valor seja maior que a unidade (1) as

disposições dos cristalitos sobre a superfície do suporte, devido à morfologia, promovem uma orientação em direções não aleatórias, sugerindo a presença de hábitos cristalinos em forma de placas.

Para Eq.13, quando G_1 é igual à unidade (1), sugere-se que os cristalitos presentes nas amostras analisadas não possuem preferência de orientação. Quando este parâmetro apresenta valores menores que a unidade (<1) sugere a presença de hábitos cristalinos em forma de placas. Entretanto, quando o parâmetro apresenta valor maior que a unidade (>1) a morfologia do cristalito tenderá a forma de fibras. Não menos importante, o valor de G_2 está correlacionado a fração da amostra que não apresenta textura. Caso seja identificado os planos que contribuem para a orientação preferencial do material e seja possível realizar a otimização do refinamento por esses métodos, segue abaixo os passos a ser realizado para seu implemento na rotina de refinamento.

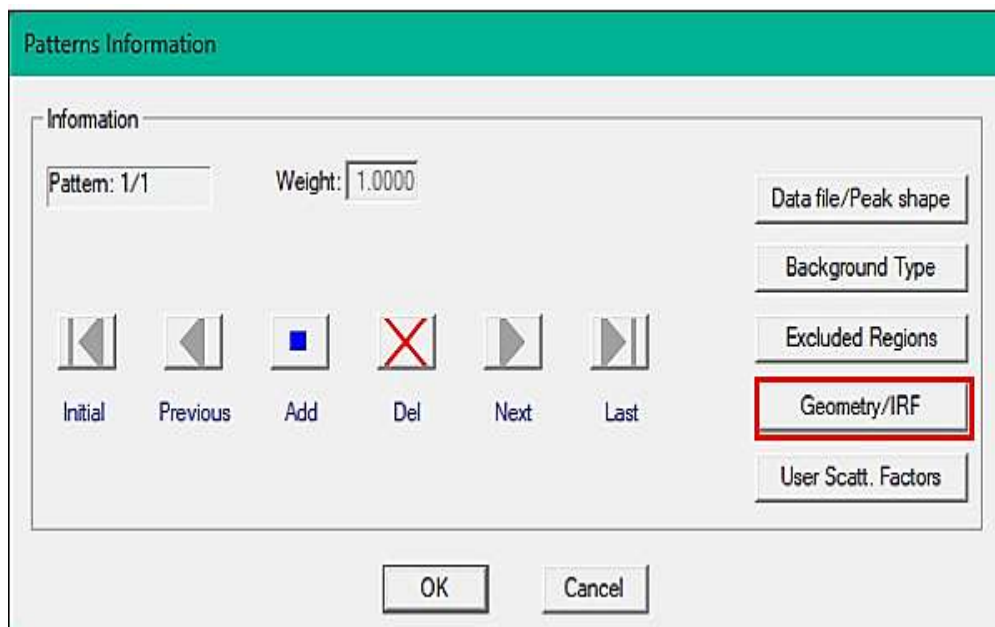
Selecione a guia “**patterns**” (Fig.62) e logo em seguida a caixa “**Geometry/IRF**” (Fig.63), na próxima janela “**Corrections**” (Fig.64), dependendo da morfologia predominante que se apresenta os cristais, selecione o método “**Rietveld-Toraya (Exponential Function)**” para o formalismo apresentado para a Eq.12 ou “**Modified March’s Function**” para implementar no refinamento a Eq.13 (Fig.65). Na guia “**Refinement**” selecione a caixa “**Profile**” e logo em seguida a caixa “**Preferred Orientation**” (Fig.66). Na aba que será aberta será possível selecionar os parâmetros refináveis para cada formalismo, além de seleciona o plano que contribui para a preferência de orientação. Obs.: para a Eq.12 o parâmetro a ser selecionado será apenas o parâmetro G_1 , sendo a caixa que pertence ao parâmetro G_2 permanece desmarcada. Porém, a Eq.13 deve-se refinar ambos os parâmetros individualmente durante a rotina. Quando bem sucedida, essa etapa complementar corrobora junto as técnicas de microscopia eletrônica varredura/transmissão na elucidação da morfologia predominante do material analisado.

Figura 61 - Guia de seleção para o padrão cristalográfico.



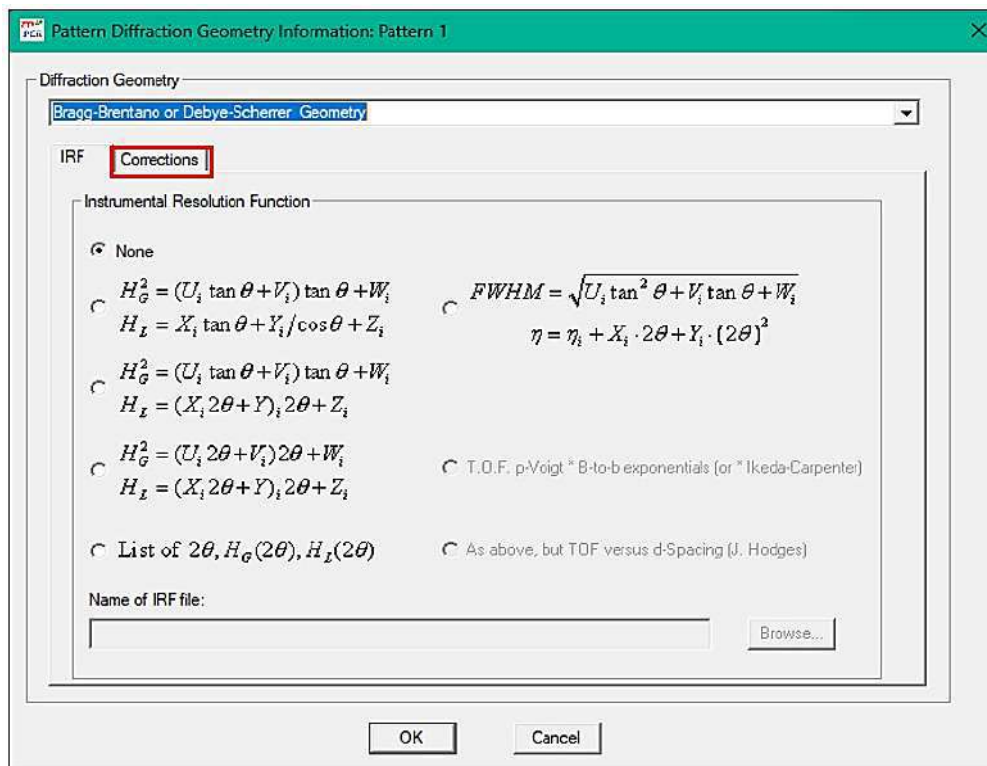
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 62 - Etapa de seleção das opções de geometria e parâmetros instrumentais.



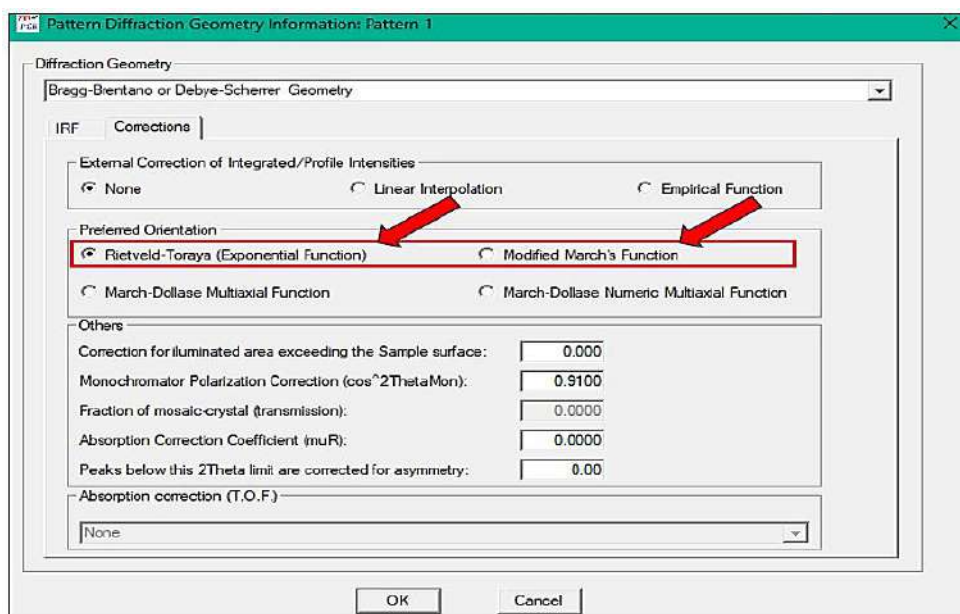
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 63 - Aba de acesso às funções referente à orientação preferencial.



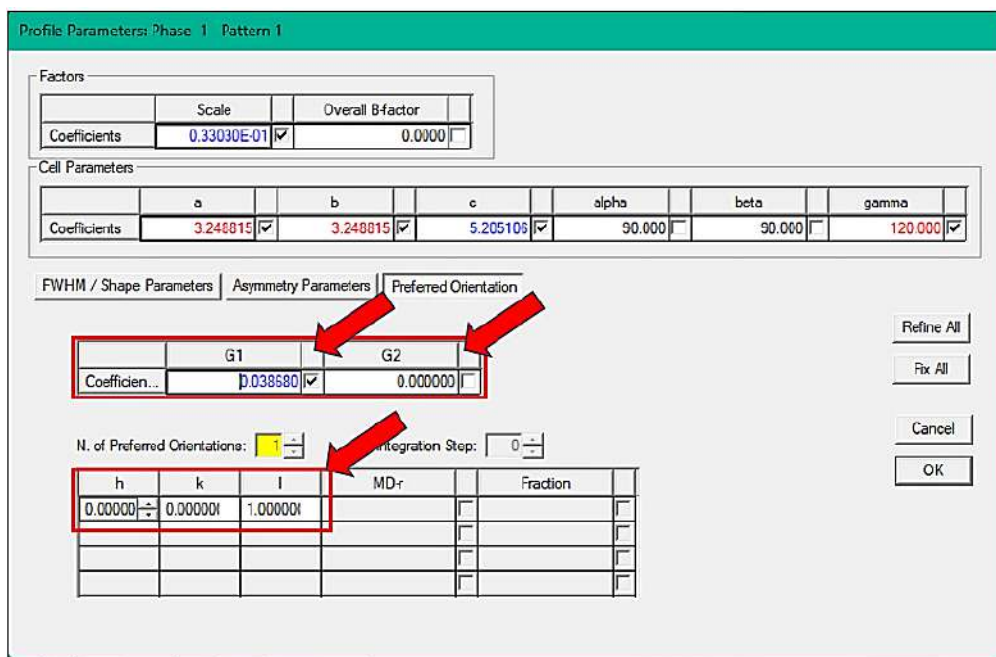
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 64 - Etapa de seleção das opções de tratamento do efeito da preferência de orientação sobre o difratograma.



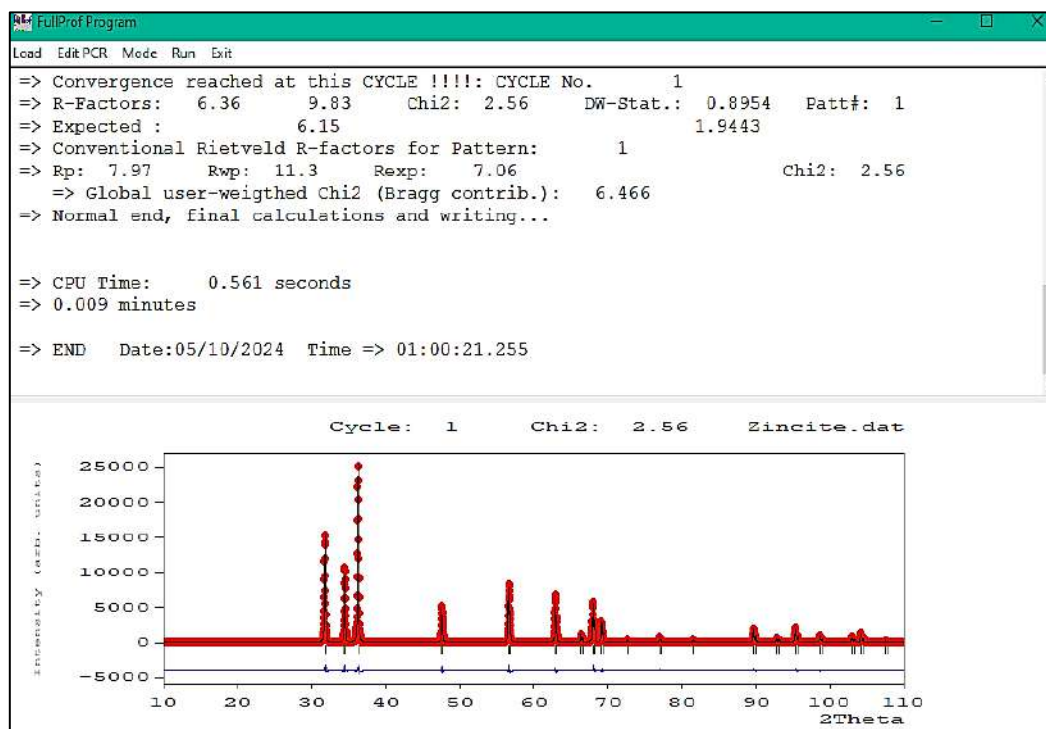
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 65 - Etapa de seleção dos parâmetros refináveis G1 e G2 conforme o método escolhido, bem como o plano preferencial.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 66 - Interface gráfica do refinamento Rietveld após refinamento dos parâmetros preferência de orientação.



Fonte: Elaborado pelo autor.

11. Estimativa da distância e ângulo de ligação usando o programa BondStr

Outro parâmetro de qualidade que deve ser considerado é o sentido físico/químico [28]. Ao término da rotina de refinamento com a convergência alcançada, é importante extrair informações relacionada a estrutura refinada, isto é, os dados devem apresentar, a partir das coordenadas atômicas, valores de distâncias interatômicas, ângulos calculados e parâmetros de ocupação devem ser consistentes com a composição química do material investigado. É encorajado a publicação desses valores, sendo facultativo apresentá-lo à parte em um arquivo de informação de suporte (muitas revistas científicas já destinam uma área específica junto à publicação para acomodar além destes outros resultados) ou acrescentá-lo ao arquivo **.cif** conforme algoritmo exigido.

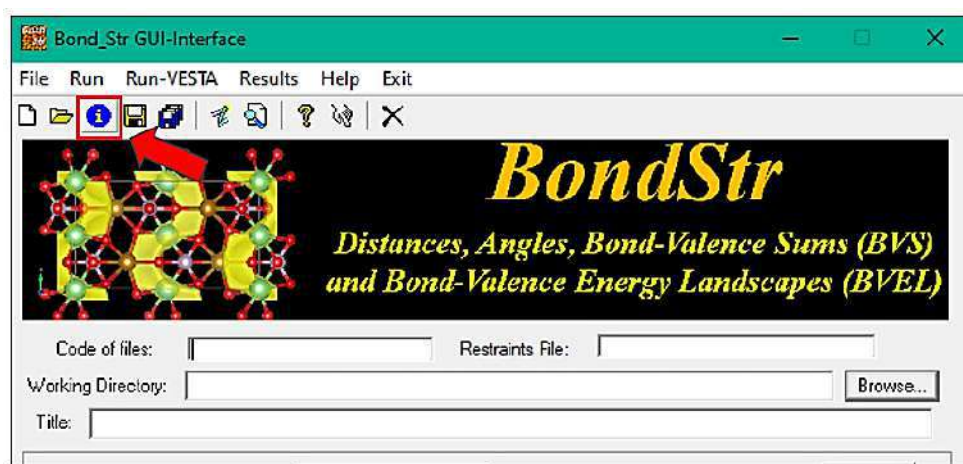
O programa BondStr, pertencente a suíte do FullProf, consegue extrair informações complementares acerca da distância, ângulo de ligação dentre outros parâmetros a partir do arquivo **.cif** gerado após o termino do refinamento. Segue abaixo os seguintes passos para extração dos valores. Uma vez aberto a suíte do FullProf, selecione o programa “**BondStr**” (Fig.68), em seguida, vá até a opção “**Import a CIF file**” (Fig.69) e importe o arquivo **.cif** gerado ao fim do refinamento. Na pasta haverá dois novos arquivos **.cif**'s além da carta cristalográfica usada na investigação, selecione o arquivo nomeado com o título da fase sem o complemento “**_prof**”. De volta a janela do programa selecione as caixas “**Distances Output**” e “**Restraints output**” e para esse exemplo defina os limites máximos para “**D_max.Angl_min:**” e “**D_max.Agl_min:**” (5,000 e 180,000). Em seguida selecione a opção “**Run**” na caixa de ferramentas do programa (Fig.70). Ao fim do processo o programa exibirá uma janela encerrando o cálculo e informado a criação do arquivo **.bvs** nele estará as informações de referente a este tópico para dar suporte a investigação estrutural da fase (Fig. 11.4). Ao fechá-la automaticamente o programa apresentará o resultado em uma janela específica do Prompt de comando.

Figura 67 - Ícone para a execução do programa BondStr.



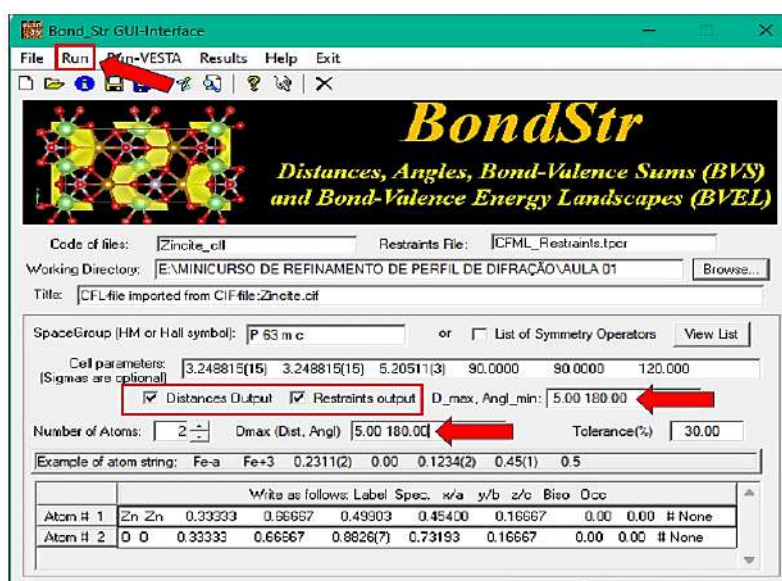
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 68 - Ícone da barra de ferramentas utilizado para importar o arquivo .cif gerado ao fim da rotina de refinamento.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 69 - Etapa de ajuste de parâmetros desejados com posterior execução do programa.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 70 - Terminal do programa BondStr em execução e exibição dos resultados no arquivo .bvs.

```

C:\FullProf_Suite\bond_str.exe X + v

=====
===== PROGRAM BOND_STR =====
=====
*****
* Distances, angles and Bond-Valence Sums from *.cif or *.cif files *
* Calculation of BVS and Bond-Valence Energy Landscape maps *
*****
(JRC - ILL, version: July 2018)

=> Treating file #: 1 -> Zincite_cfl.cfl

=> Normal End of: PROGRAM BOND_STR
=> Global results in File: Zincite_cfl.bvs
=> CPU-time: 0 minutes 0.3438 seconds
=> TOTAL CPU-time: 0 minutes 0.3438 seconds
=> Please, press <cr> to finish the program

Atom-1 Atom-2 Atom-3 d12 = 3.24181 d13 = 3.24181 d13 = 3.24181
(Zn)-(Zn)-(Zn) : 60.0000
(Zn)-(Zn)-(Zn) : 60.0000
(Zn)-(Zn)-(Zn) : 60.0000
(Zn) : -0.66167 -0.33333 0.49903 (Zn) : -0.66167 0.66167 0.49903

Atom-1 Atom-2 Atom-3 d12 = 3.24181 d13 = 3.24181 d13 = 3.24181
(Zn)-(Zn)-(Zn) : 60.0000
(Zn)-(Zn)-(Zn) : 60.0000
(Zn)-(Zn)-(Zn) : 60.0000
(Zn) : -0.66167 -0.33333 0.49903 (Zn) : 0.33333 -0.33333 0.49903

Atom-1 Atom-2 Atom-3 d12 = 3.24181 d13 = 3.24181 d13 = 5.62711
(Zn)-(Zn)-(Zn) : 120.0000
(Zn)-(Zn)-(Zn) : 30.0000
(Zn)-(Zn)-(Zn) : 30.0000
(Zn) : -0.66167 -0.33333 0.49903 (Zn) : 0.33333 1.66167 0.49903

Atom-1 Atom-2 Atom-3 d12 = 3.24181 d13 = 3.24181 d13 = 5.62711
(Zn)-(Zn)-(Zn) : 120.0000
(Zn)-(Zn)-(Zn) : 30.0000
(Zn)-(Zn)-(Zn) : 30.0000
(Zn) : -0.66167 -0.33333 0.49903 (Zn) : 1.33333 0.66167 0.49903

Atom-1 Atom-2 Atom-3 d12 = 3.24181 d13 = 3.24181 d13 = 6.49763
(Zn)-(Zn)-(Zn) : 180.0000
(Zn)-(Zn)-(Zn) : 0.00000
(Zn)-(Zn)-(Zn) : 0.00000
(Zn) : -0.66167 -0.33333 0.49903 (Zn) : 1.33333 1.66167 0.49903

Atom-1 Atom-2 Atom-3 d12 = 3.24181 d13 = 4.56580 d13 = 3.20805
(Zn)-(Zn)-(Zn) : 44.6381
(Zn)-(Zn)-(Zn) : 45.3616
(Zn)-(Zn)-(Zn) : 90.0003
(Zn) : -0.66167 -0.33333 0.49903 (Zn) : -0.33334 -0.66167 -0.00097

Atom-1 Atom-2 Atom-3 d12 = 3.24181 d13 = 4.56580 d13 = 3.20805
(Zn)-(Zn)-(Zn) : 44.6381
(Zn)-(Zn)-(Zn) : 45.3616
(Zn)-(Zn)-(Zn) : 90.0003
(Zn) : -0.66167 -0.33333 0.49903 (Zn) : -0.33334 -0.66167 0.99903
    
```

Fonte: Elaborado pelo autor.

Como os dados de difração de pó são em si uma projeção unidimensional de uma amostra com características tridimensionais, é de se esperar uma perda inerente de informação, sendo assim, uma forma de avaliação dos valores interatômicos, ângulos e sítio de ocupação é sua complementação com informações de advindas de outras técnicas de caracterização, Raman, FTIR, UV-vis, análises termogravimétricas, XPS, RMN, espectroscopia de massa, etc.

12. Exportação dos dados utilizando o programa WinPLOTR

Como o gráfico também é um “parâmetro de qualidade” é interessante extraí-lo do programa para avaliação ou submissão em periódicos científicos, portanto qualquer publicação relatando os resultados de um refinamento deve, vim acompanhado de um gráfico das intensidades observadas, perfil calculado e sua respectiva diferença.

Abra o programa WinPLOTR (Fig.72) na ferramenta “**File**” selecione a opção “**Open Rietveld/ profile file**” logo após selecione a opção “**101 :FullProf PRF file**”.

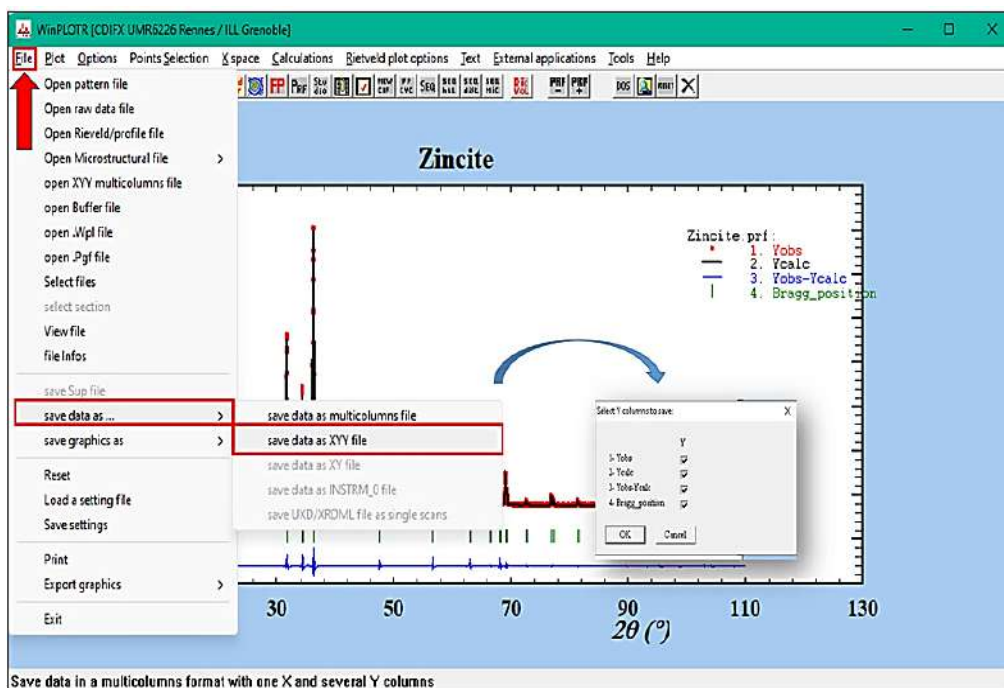
Figura 71 - Ícone para a execução do programa WinPLOTR.



Fonte: Elaborado pelo autor.

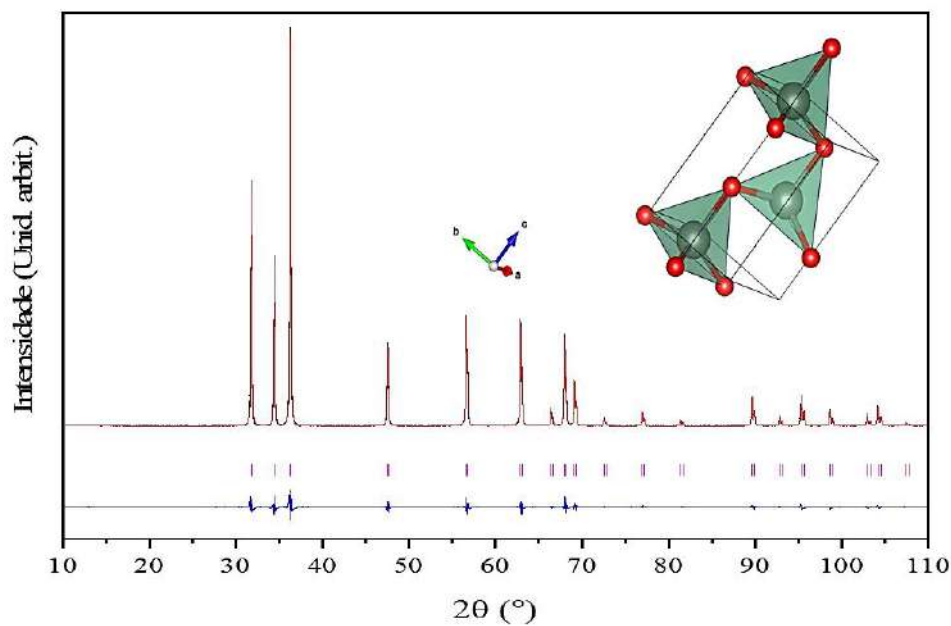
Em seguida as etapas para salvar o gráfico seguem a ordem: “**File**” -> “**save data as**” -> “**save data as XYY file**”. Após seguir a sequência acima se pode conforme o quadro em *insight* selecionar os dados referente ao Y_{obs} , Y_{calc} , *Bragg Position* e a diferença ($Y_{obs} - Y_{calc}$) (Fig.73). O Arquivo gerado poderá ser tratados em programas de manipulação de dados como, por exemplo, o Excel e o Origin Lab. (Fig.74).

Figura 72 - Etapas de extração dos dados referente à representação gráfica do método de refinamento.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 73 – Tratamento dos dados em softwares específicos (Origin Lab.) bem como a visualização da cela unitária utilizando o programa VESTA.



Fonte: Elaborado pelo autor.

PARTE III: Quantificação de fases e método de Le Bail

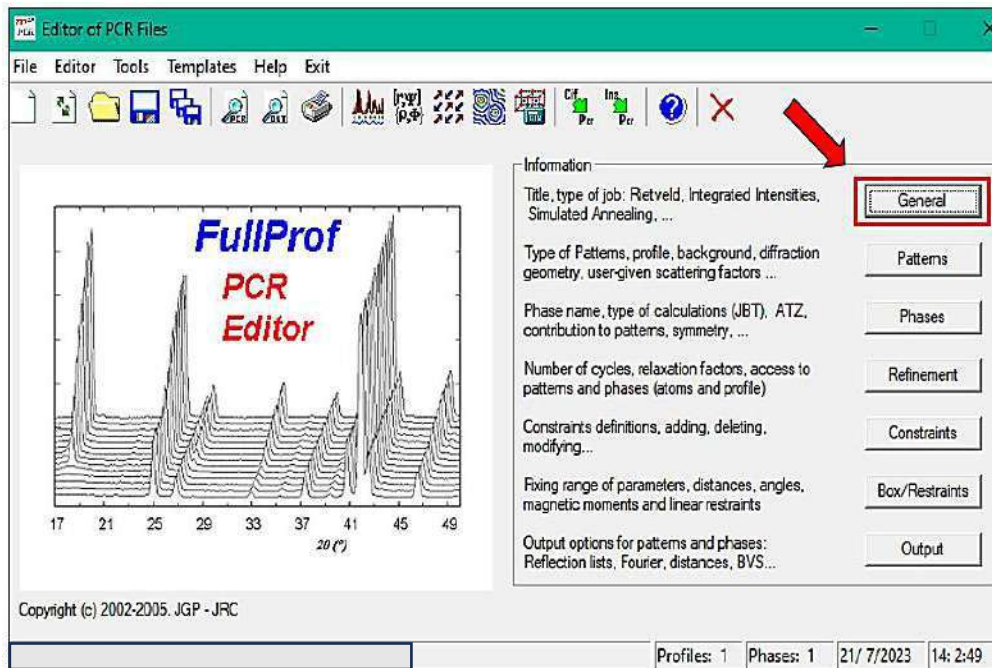
13. Quantificação de fases usando o método de Rietveld

O procedimento de quantificação de fases presentes no difratogramas difração se tornará mais trabalhosa à medida que a complexidade e variedade de fases presente no perfil de difração aumenta. Portanto, é importante está atento aos dados de entrada e a ordem de refinamento durante o progresso da rotina, uma vez que o ingresso de parâmetros de forma errônea ou provoca inadvertidamente resultados desastrosos, ou até mesmo a interrupção da rotina pelo programa devido divergências. Cuidados adicionais podem nortear o usuário de modo a obter êxito ao fim da rotina de refinamento como, por exemplo:

- (i) Quando possível, conhecimento prévio da composição massiva das fases presentes na amostra com o apoio de publicações similares;
- (ii) A composição das amostras deve ser a mais homogênea possível afim que representar fielmente todas as contribuições das fases presente (orientação aleatória);
- (iii) Organizar em ordem decrescente as fases por composição massiva tem efeito positivo sobre a rotina de refinamento e não menos importante;
- (iv) Utilizar métodos semiquantitativos de fases como o método RIR (método da Razão de Intensidade de Referência), auxiliam o usuário com referência a composição relativa das fases na amostra;
- (v) Dar preferência em ordenar as fases por nível de complexidade estrutural caso a composição massiva estiver relativamente próxima ou se a rotina de refinamento anteriores seguiram desastrosamente.

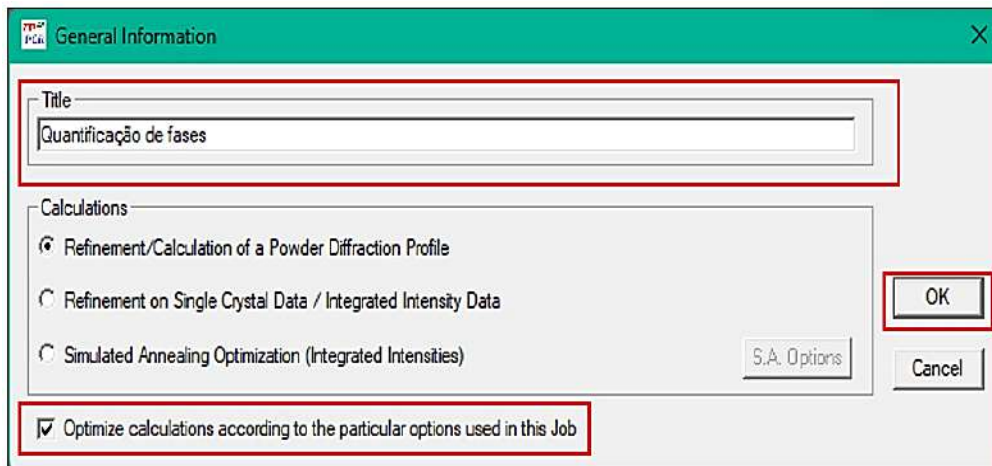
Conforme o exemplo disponibilizado neste trabalho, abra o programa FullProf e execute o programa **ED-PCR** em “**File**” selecione a opção “**new**” abra a guia “**General**” (Fig.75), intitule o arquivo de trabalho com o nome da técnica empregada como exemplo. Também dentro da mesma guia selecione a caixa “**optimize calculations according to the particular options used in this job.**”. Em “**Calculation**” mantenha selecionado o campo “**Refinement/Calculation of a Powder Diffraction Profile**” (Fig.76). Lembrando que nesse procedimento os dados para a quantificação de fases cristalinas serão inseridos manualmente, sendo assim necessário criar do “zero” o arquivo de entrada **.pcr**.

Figura 74 - Etapa inicial para o refinamento Rietveld na análise quantitativa de fases.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 75 - Etapa de nomeação do método bem como a otimização do trabalho.

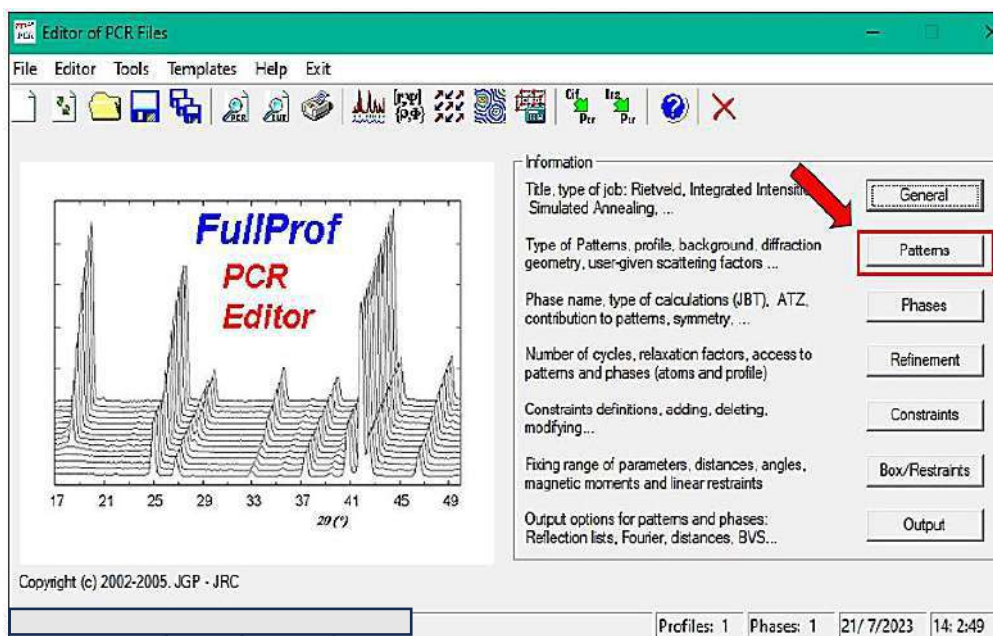


Fonte: Elaborado pelo autor.

Na guia “**Patterns**” (Fig.77) selecione na janela “**Patterns Information**” adicione um novo padrão e na caixa “**Data file/ Peak shape**” (Fig.78). Logo após na janela que irá se abrir (Fig.79) em “**Browse...**” selecione o arquivo **.dat** referente ao padrão cristalográfico a ser

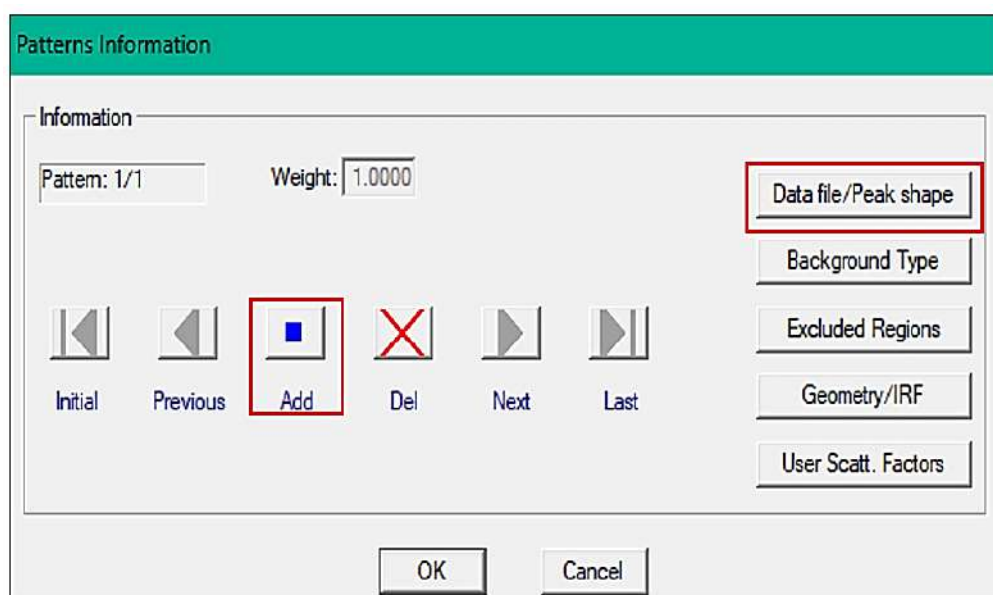
investigado e na próxima caixa em “**Format**” selecione o formato de arquivo de entrada **.dat** utilizado nesse exemplo “**Free Format (2thetaI, step, 2ThetaF)**”.

Figura 76 - Etapa de seleção para descrição dos parâmetros cristalográficos.



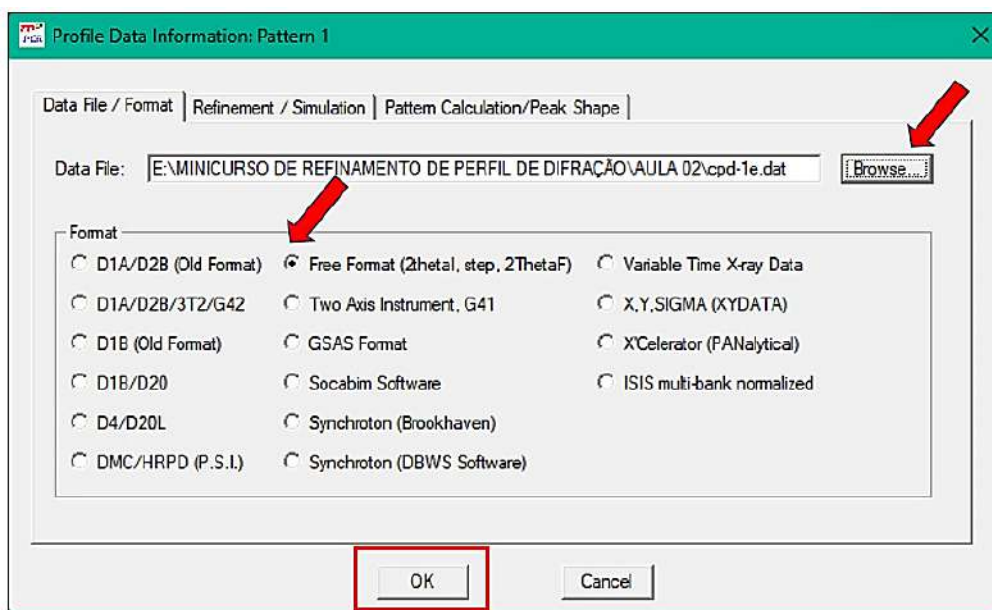
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 77 - Etapa de seleção do tipo de arquivo de entrada e a função matemática que se adequa ao perfil.



Fonte: Elaborado pelo autor.

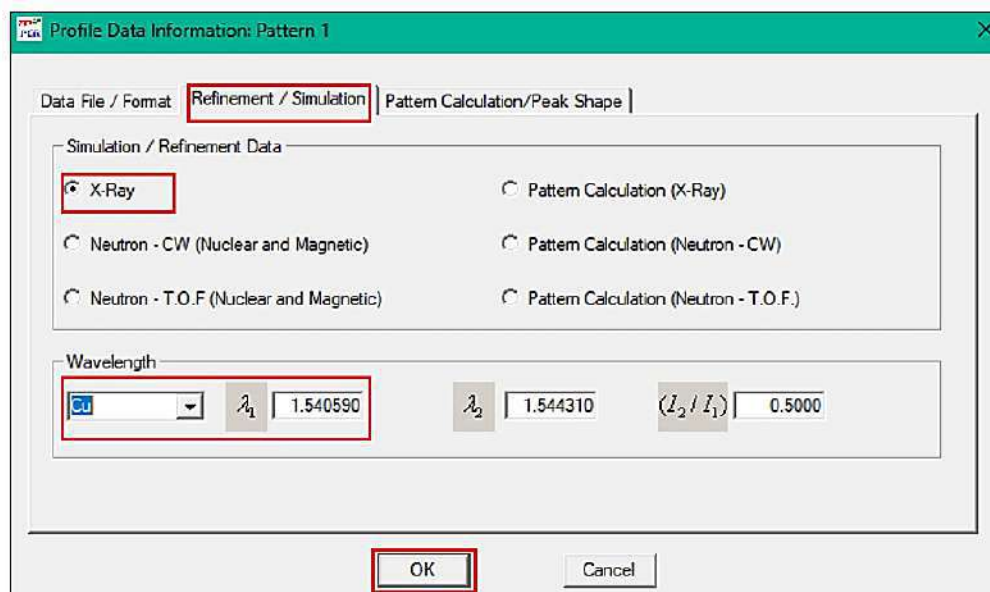
Figura 78 - Etapa de seleção do formato do arquivo de entrada.



Fonte: Elaborado pelo autor.

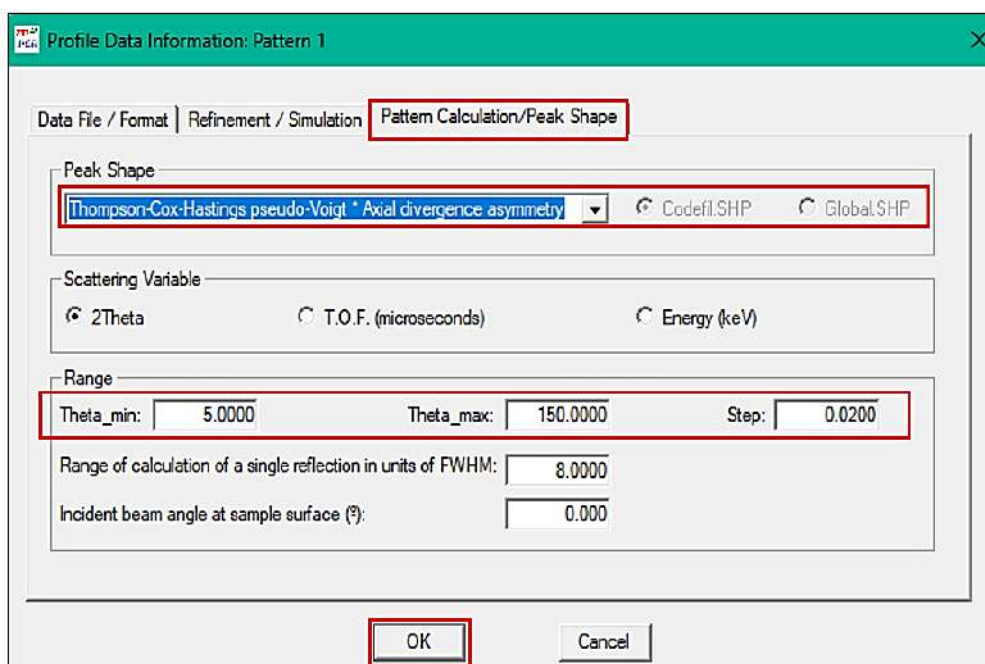
Em **“Refinement / Simulation”** selecione a opção **“X-Ray”** (Fig.80) e em **“Pattern Calculation/Peak Shape”** a função matemática já está pré-estabelecida para TCH-Pseudo-Voigt (Fig.81).

Figura 79 - Etapa de especificação técnica do instrumento de DRX para pó.



Fonte: Elaborado pelo autor.

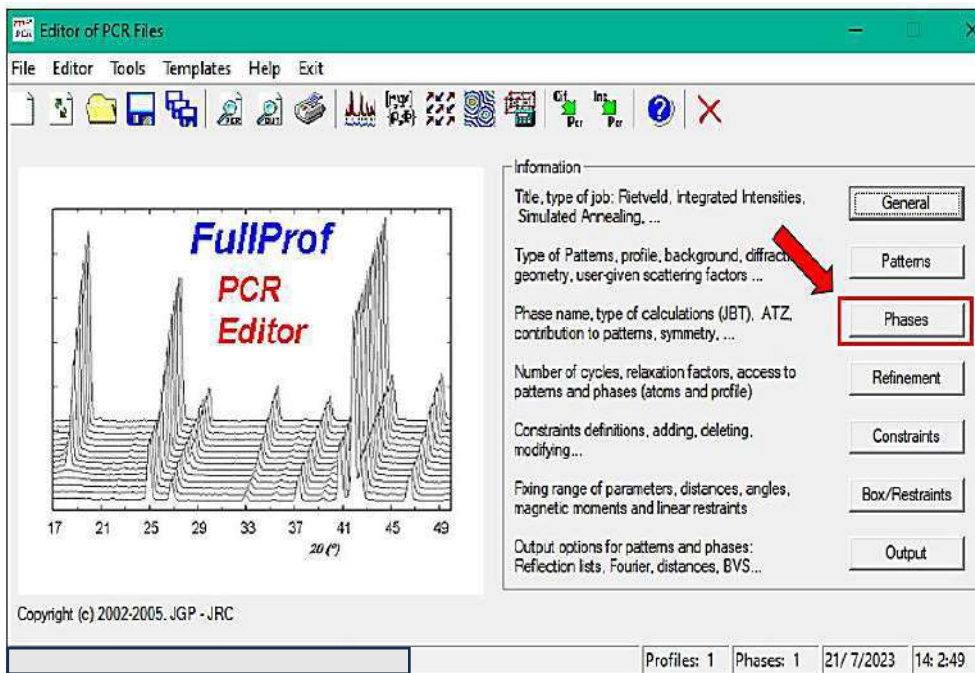
Figura 80 - Etapa referente à função do pico de difração, o intervalo estudado e o passo.



Fonte: Elaborado pelo autor.

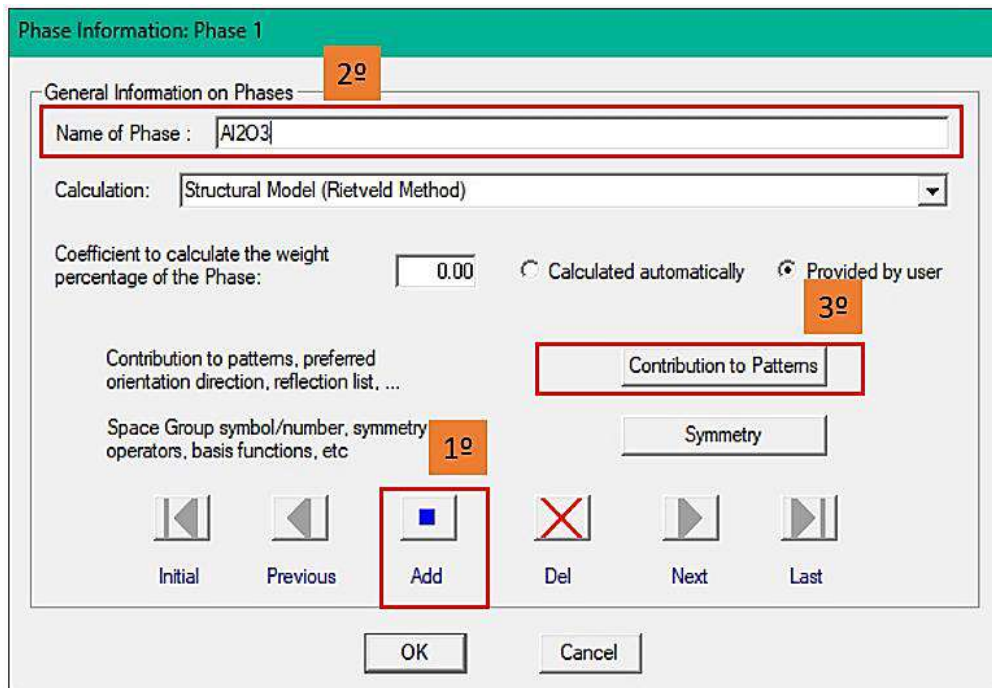
Na próxima guia em “**Phases**” (Fig.82) adicione a primeira fase a ser investigada e em seguida nomeie (para esse exemplo: Al_2O_3) em “**Name of Phase**” (Fig.83), mantenha selecionada a rotina de refinamento “**Structural Model (Rietveld Method)**” e em seguida selecione a caixa “**Contribution to Patterns**” logo em seguida abrirá uma janela dedicada as contribuições do padrão de difração (Fig.84). Nela deve ser selecionada a opção “**X-Ray**” e em “**Peak Shape**” deve ser selecionado a função de forma do pico pré-estabelecido “**TCH- Pseudo Voigt**” em “**Pattern Calculation (X-Ray)**”. Logo após, selecione a guia “**Intensities**” a caixa relacionada a argumento “**Use special control of parameters for peak overlap, rejected reflections for current phase**”. Esta seleção habilitará o coeficiente de Brindley o qual o valor para este exercício permanecerá igual à unidade (1).

Figura 81 - Etapa de seleção para os parâmetros de fase presente no difratograma investigado.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 82 - Seleção para nomeação da fase, método de refinamento e parâmetros de contribuições do modelo investigado para a fase com maior contribuição no difratograma.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 83 - Etapa de seleção para a contribuição do perfil, tipo de padrão e função matemática correlacionada ao perfil do pico.

Pattern Contribution Information for Phase: 1

Pattern 1 | Pattern 2 | Pattern 3 | Pattern 4 | Pattern 5 | Pattern 6 | Pattern 7

Current Phase contributes to the pattern

Type of Pattern

X-Ray Pattern Calculation (X-Ray)

Neutron (Constant Wavelength) Nuclear and Magnetic Pattern Calculation (Neutron - Constant Wavelength)

Neutron (T.O.F.) Nuclear and Magnetic Pattern Calculation (Neutron - T.O.F.)

Peak Shape

Thompson-Cox-Hastings pseudo-Voigt * Axial divergence asymmetry

Codefil.shp Global.shp

Intensities

Reflection list: Automatically generated from the Space Group symbol

Use special control of parameters for peak overlap, rejected reflections for current phase

Brindley coefficient: 1.000

Global weight of the integrated intensity data vs profile data: 0.0000

Factor for excluding reflections [$I < \text{Factor} * \text{Sigma}(I)$]: 0.000

Weights are divided by reduced χ^2 of precedent cycle: 0.000

OK Cancel

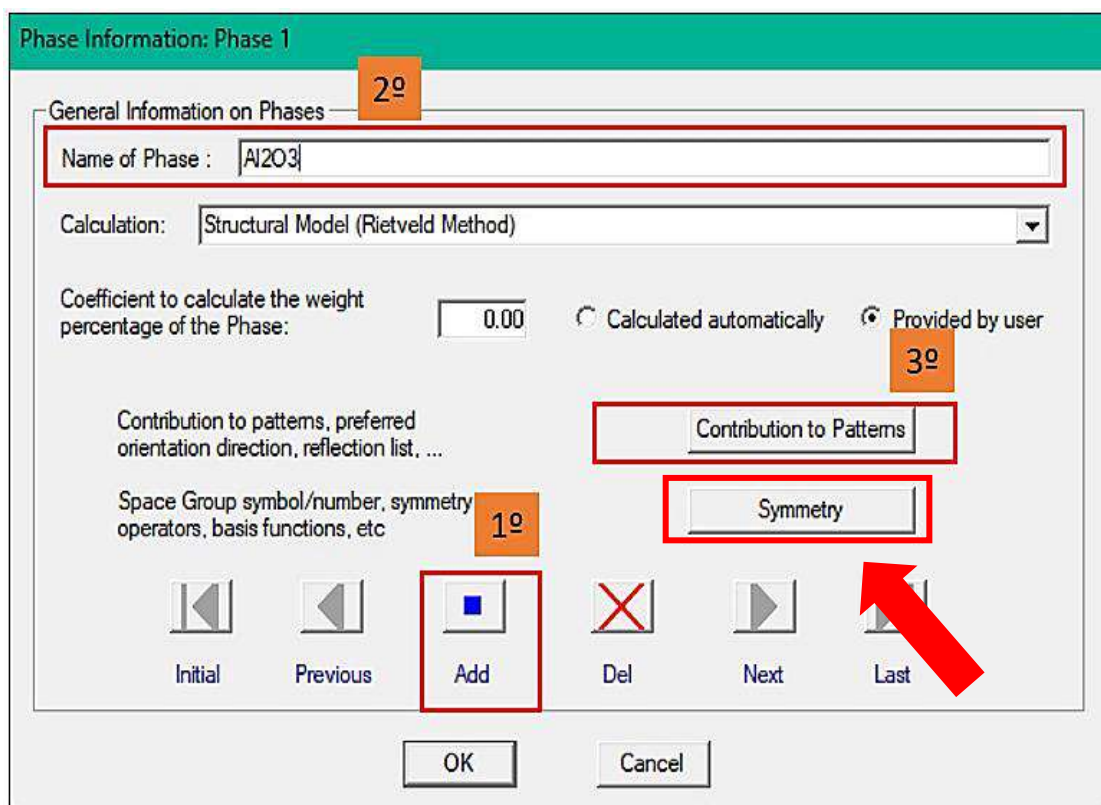
Fonte: Elaborado pelo autor.

De volta à janela “**Phases information**” (Fig.85) selecione a caixa “**Symmetry**” e em seguida deverá ser inserido na caixa “**Spacegroup:...**” o grupo espacial relacionado ao modelo extraído da carta cristalográfica utilizada para a fase Al_2O_3 , que será **R-3 c** (conforme a notação de Hermann-Mauguin). Logo após, selecione a caixa “**Symm.Op.Automatic**” o que fará com que, automaticamente, informações sobre os operadores de simetria sejam geradas logo abaixo (Fig.86). O procedimento deverá ser repetido para as duas fases restantes. Sendo que, logo selecionada a caixa “**Add**” em “**Name of Phase**” deve-se nomear a fase que planeja inserir na

rotina. Após nomear a fase, selecione a opção “**Symmetry**” insira os dados referentes ao grupo espacial das estruturas cristalinas em cada etapa (Tabela.2), não esquecendo de inserir as contribuições da função matemática para cada fase “**Contribution to Patterns**”. Para selecionar a próxima fase a ser inserida, após selecionar a caixa “**Add**” o operador deve selecionar a caixa “**Next**”. Vale reforçar que sempre que houver uma nova fase, o operador deve atribuir a contribuição do padrão em “**Contribution to Patterns**” de modo a evitar erros de operação.

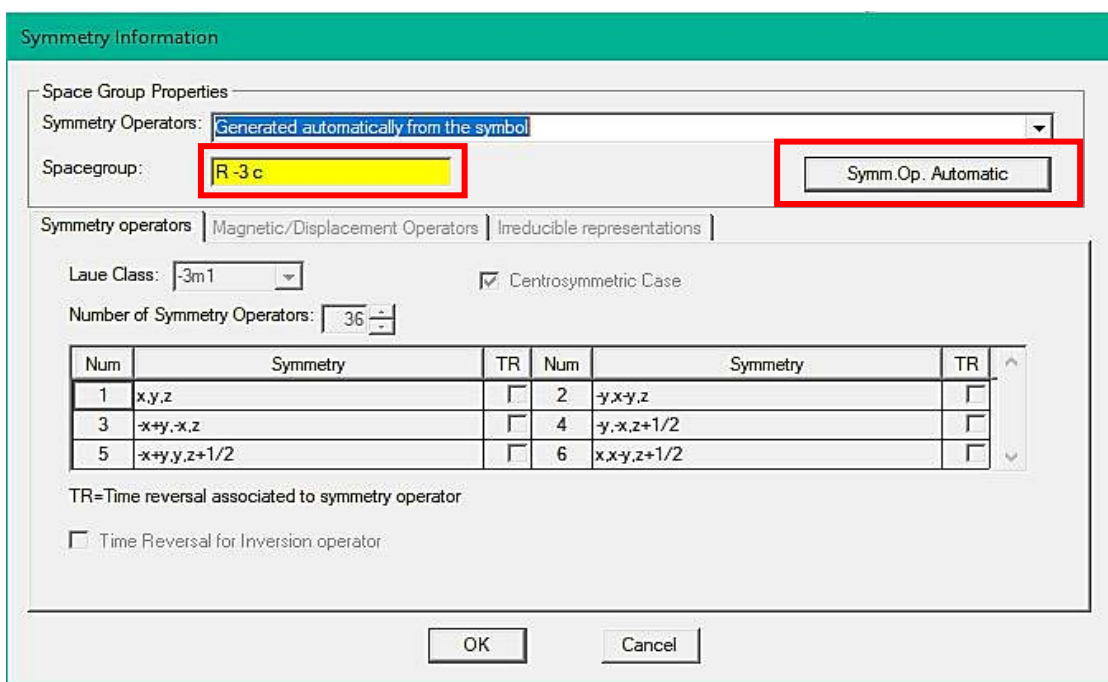
O procedimento se assemelha ao refinamento de fase simples, sendo que a única diferença é que o procedimento deve ser repetido para as demais fases presentes no difratograma. Também, uma fonte de erro na inserção de fase reside na não confirmação em “**OK**” após inserir uma determinada fase, uma vez que o programa precisa desse argumento para validar o procedimento.

Figura 84 - Etapa de seleção da simetria da fase e grupo espacial das estruturas.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 85 - inserção do grupo espacial das estruturas investigadas.



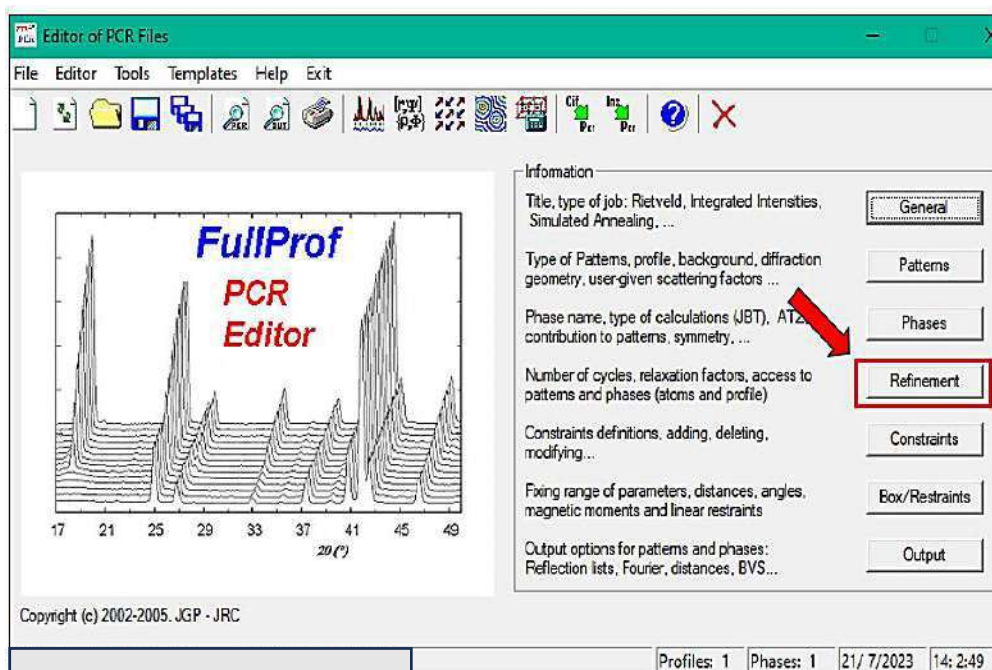
Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 2 - Grupo espacial das fases presente no difratograma problema.

Fase	Grupo espacial
Al ₂ O ₃	R -3 c
CaF ₂	F m -3 m
ZnO	P 63 m c

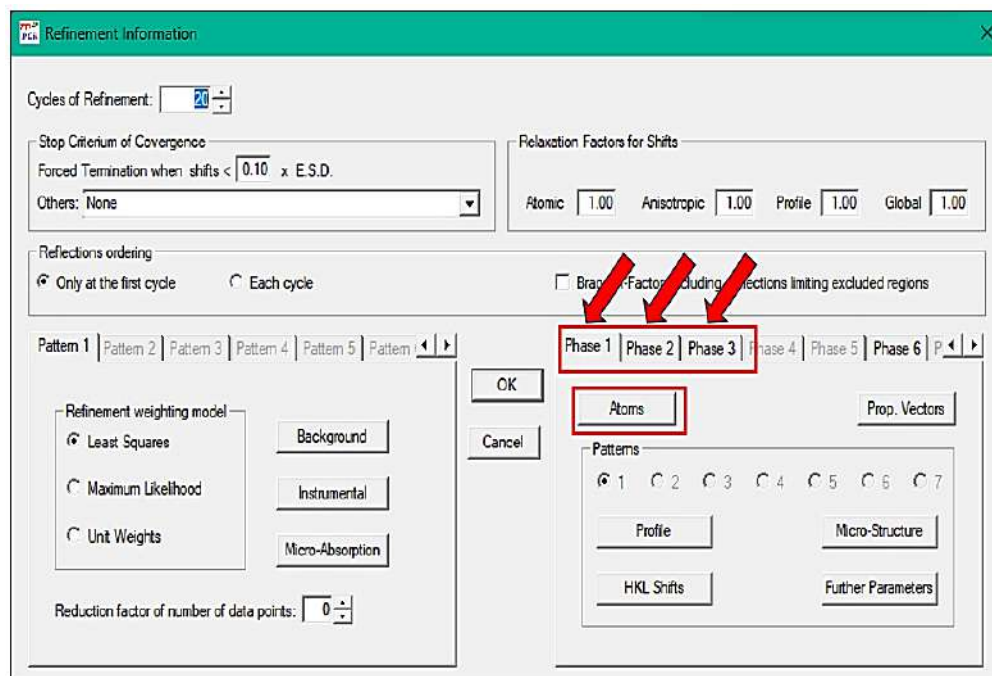
Na guia “**Refinement**” (Fig. 87) selecione a caixa “**Atoms**” (Fig.88) e em “**Number of Atoms**” (Fig.89) insira o número de linhas onde serão inseridos os dados de ocupação espacial, os fatores de ocupação e os fatores térmicos “B” para cada átomo. (As posições atômicas, como os fatores de ocupação e térmicos, podem ser extraídas dos programas VESTA ou diretamente do arquivo **.cif**).

Figura 86 - Etapa de acesso aos parâmetros relacionado as fases e aos modelos.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 87 - Guias com suas respectivas fases em ordem de inserção pré-definida conforme a concentração.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 88 - Etapa de inserção do número de linhas onde serão inseridos os dados de ocupação espacial, os fatores de ocupação e os fatores térmicos “B” para cada átomo de cada fase presente no difratograma.

Atoms Information: Phase 1

List of Atoms
Number of Atoms: 2

	Label	Ntyp	X	Y	Z	B	Occ	Therm. Fact.
Atom # 1	Al1	Al	0.00000	0.00000	0.35228	0.32000	0.33333	Isotropic
Atom # 2	O1	O	0.30640	0.00000	0.25000	0.33000	0.50000	Isotropic

Anisotropic Thermal Factors / Form Factors

	B11/F1	B22/F2	B33/F3	B12/F4	B13/F5	B23/F6	F7
#							
#							
#							
#							

Special Form Factors

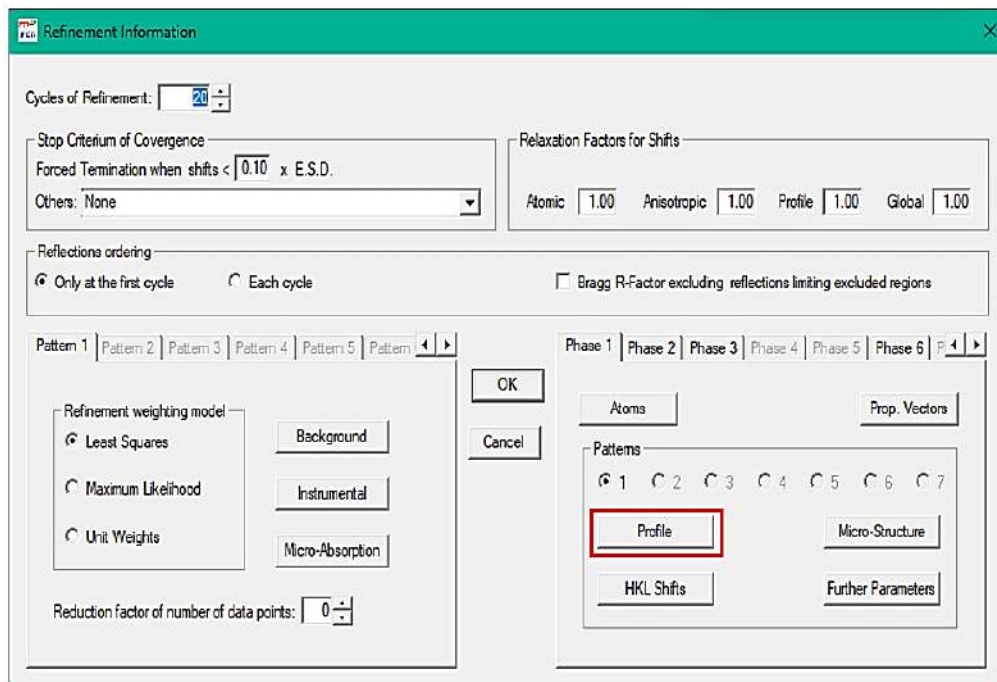
	SASH-Type	Matrix	j=1	j=2	j=3	N. Coeff.	Indices	#1	#2	#3	#4	#5	#6
#	Spherical												
	Spherical												
	Spherical												

Buttons: Refine Positions, Refine B_iso, Refine B_aniso, Fix All, Cancel, OK

Fonte: Elaborado pelo autor.

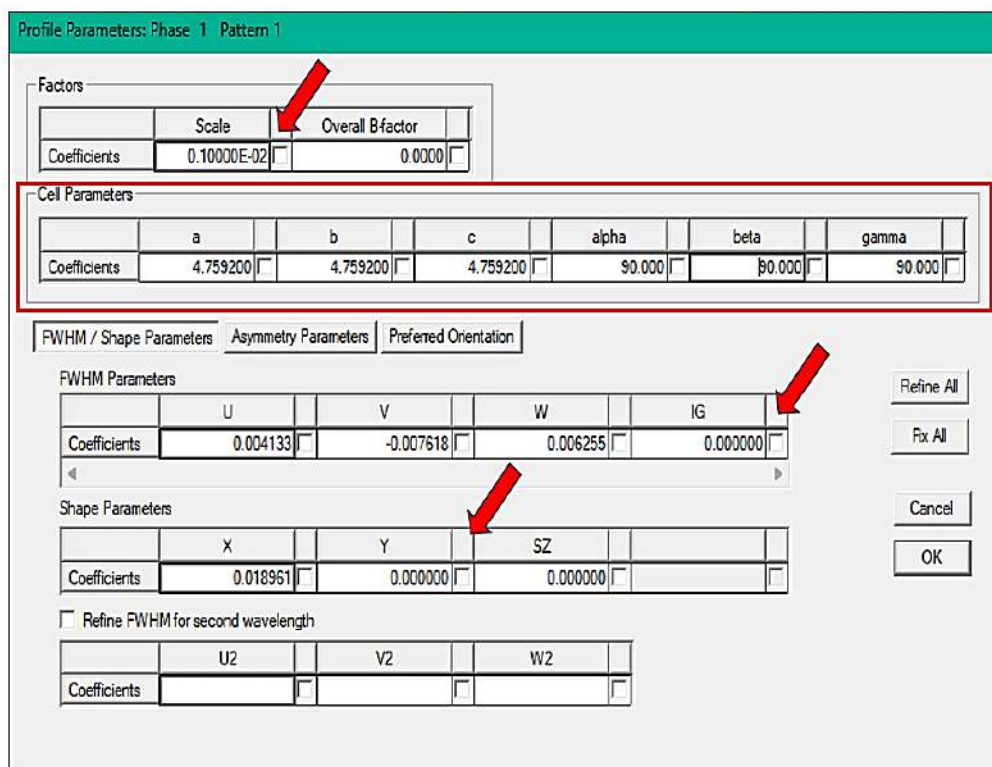
Na opção “**Profile**” (Fig.90) insira os dados referentes ao fator escalar, parâmetros de rede, X, Y e FWHM (Fig.91) para cada fase, conforme o arquivo **.cif** de cada modelo (Tabela 3 e 4). Em “**Profile**”, a função matemática utilizada na rotina de refinamento será a padronizada pelo programa TCH-Pv. O programa abre a possibilidade de refinar cada fase utilizando funções matemáticas distintas para um dado perfil de fase, o que é vantajoso principalmente quando a composição da amostra contribui de forma diferente no perfil do pico de difração. Pode parecer óbvio para muitos usuários, mas para usuários iniciantes a simples troca do ponto “.” por vírgula “,” pode ser uma fonte desastrosa de erros, principalmente nesta etapa “manual” de implementação dos dados, portanto, muita atenção.

Figura 89 - Etapa de definição do número de ciclos e parâmetros refináveis de cada fase.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 90 - Etapa de inserção do fator escalar inicial, parâmetros de célula e parâmetros refináveis de FWHM e de perfil de pico para cada fase.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 3 - Parâmetros de rede e de cela para cada fase presente no difratograma analisado.

Fase	Parâmetros de rede					
Al ₂ O ₃						
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	α	β	γ
	4,75920	4,75920	12,992	90,0000	90,0000	120,0000
CaF ₂						
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	α	β	γ
	5,4649	5,4649	5,4649	90,0000	90,0000	90,0000
ZnO						
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	α	β	γ
	3,2501	3,2501	5,2071	90,0000	90,0000	120,0000

Tabela 4 - Parâmetros refináveis.

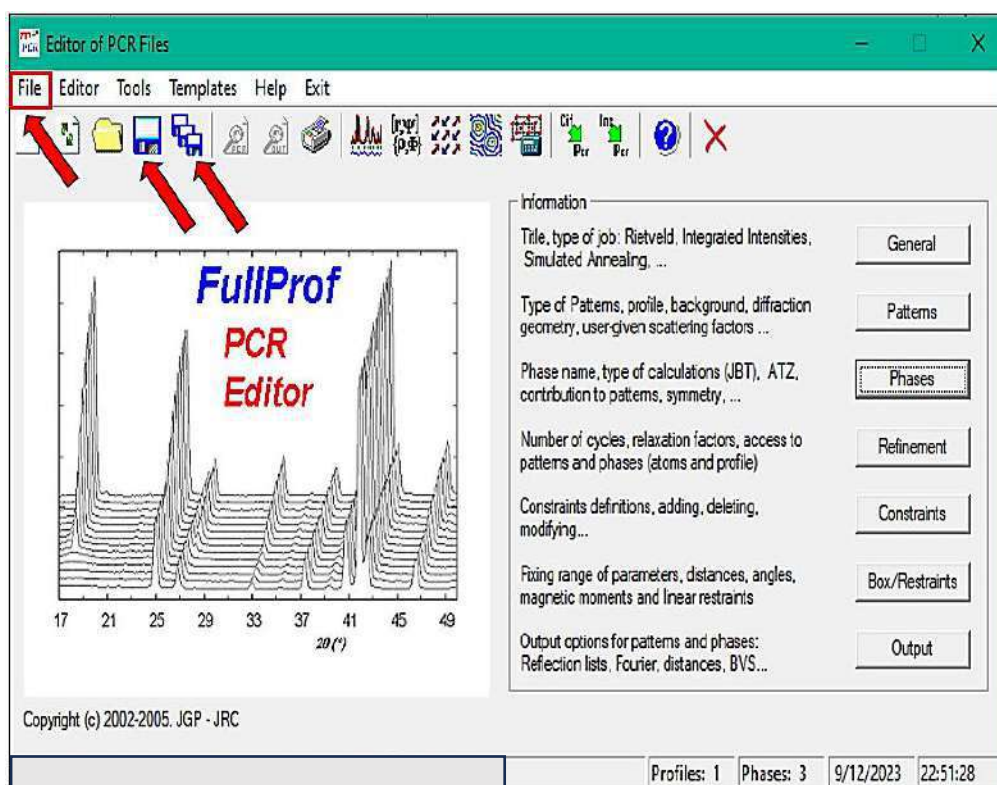
Parâmetro	Valor padrão
Scale	0,10000E-02
<i>U</i>	0,004133
<i>V</i>	-0,007618
<i>W</i>	0,006255
<i>X</i>	0,018961

Durante a rotina de refinamento é importante criar pontos de salvamento a partir de do arquivo **.pcr** de modo a minimizar o trabalho de computação decorrente atributos incorretos. O ato de criar pontos de salvamento a partir do arquivo **.pcr** antes de iniciar a rotina de refinamento é importante, pois caso haja dados ou parâmetros incorretos a depuração será possível a partir do ponto salvo, com isso, reduzindo o tempo gasto durante o processamento dos dados. O uso de pontos de salvamento para reverter parte do processo na ocorrência de um erro inesperado pode ser mais eficiente do que refazer todo o processo e decerto é a forma menos desgastante para o usuário de testar cada atributo para verificar se a convergência é válida ou não.

Em “**File**” (Fig.92) selecione a opção “**Save**” e nomeie e salve o arquivo que será o ponto de salvamento inicial, caso haja alguma divergência durante o refinamento ele vai estar disponível para modificação. Novamente em “**File**” selecione a opção “**Save as**” e nomeie o arquivo **.pcr** nesse exemplo será nomeado como “**02**”. Inicie a rotina de refinamento “**executando**” o programa. Caso não haja nenhuma divergência nos dados e parâmetros adicionados para cada fase, a janela que se abrirá apresentará o perfil similar ao refinamento de uma única fase, porém a diferença reside nas linhas de Bragg para cada fase a ser investigada e que devem coincidir com picos de difração da amostra (Fig.93).

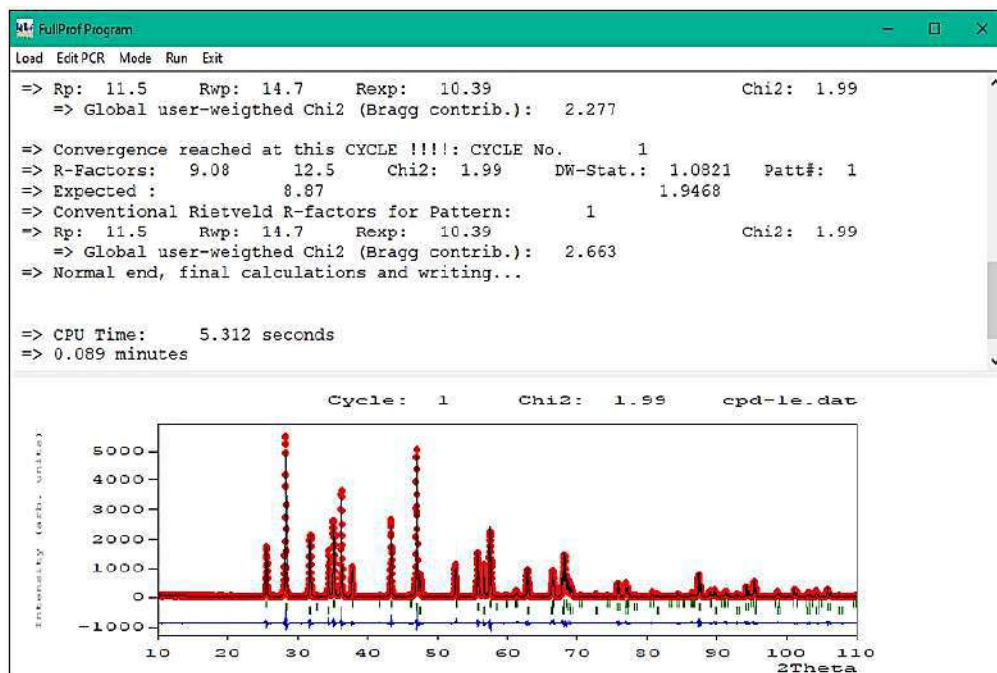
Até a publicação desse manual, foram observados erros frequentes na versão 2024 do programa quando o operador nomeava um novo arquivo **.pcr** para criar pontos de restauração. Então, para contornar esse problema, é interativo deixar sempre o arquivo **.pcr** aberto no programa Notepad++ caso ocorram divergências, sempre haverá um ponto de restauração, diminuindo o tempo precioso que seria gasto novamente na inserção dos dados novamente no programa.

Figura 91 - Procedimento de criação de pontos de restauração do arquivo .pcr durante a rotina de refinamento.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 92 - Representação gráfica do refinamento Rietveld/ análise quantitativa de fases.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Ao utilizar o FullProf para quantificar as fases utilizando o método de Rietveld o usuário deve ter antes de mais nada conhecimento prévio acerca da natureza do compósito, uma vez que tanto o tamanho dos domínios cristalinos quanto a capacidade de absorção das fases presente no compósito influenciam nos dados obtidos ao fim da rotina de refinamento. A análise quantitativa das fases presente no compósito segue o formalismo de Brindley. Técnica de análise quantitativa de Brindley combinada ao refinamento Rietveld é usada para ajustar os parâmetros da estrutura cristalina com base em restrições químicas e físicas. Essa combinação de técnicas permite um refinamento mais preciso da estrutura cristalina e é amplamente utilizada em estudos de difração de raios X para determinar a estrutura atômica de materiais cristalinos.

Como padrão, o coeficiente de Brindley está fixado na unidade (1.000) Fig.84 em “**Brindley Coefficient**” que é o valor usualmente utilizado amplamente em difração de Nêutrons. Caso o interesse seja uma análise quantitativa mais rigorosa utilizando difração de raios X, os fatores de estrutura assim como o coeficiente de Brindley devem ser calculados corretamente, portanto, é conveniente classificar os compósitos conforme o valor do produto, coeficiente de absorção linear e o tamanho médio das partículas presente na fase. Segundo Brindley quatro casos são considerados:

- (i) $\mu D < 0,01$ são classificados com pós finamente divididos, portanto, as fases têm absorção insignificante e nenhuma correção adicional precisa ser aplicada;
- (ii) pós-médios (μD entre 0,01 e 0,1); pós-grossos (μD entre 0,1 e 1) e pós-muito grossos (>1) as correções adicionais devem ser implementadas de modo a corrigir o efeito de absorção das fases presente na amostra.

Vale ressaltar que, apesar de amplamente utilizada, o método de Brindley apresenta algumas restrições que podem contribuir negativamente para a interpretação dos resultados, como, por exemplo:

- (i) falta de aleatoriedade das fases presente na amostra;
- (ii) tamanho de cristalitos variados entre as fases e morfologia que difere da esférica;
- (iii) influência do coeficiente de absorção das fases.

É importante lembrar que os efeitos relacionados ao tamanho, morfologia e aleatoriedade, podem ser “amenizadas” fazendo o preparo prévio das amostras por maceração e peneiração. Vale ressaltar que a técnica quantitativa pelo método de Rietveld é poderosa, porém, por si só não garante que a composição quantificada é real. Sendo assim, o usuário deve ter ciência de que seus dados necessitam ser acompanhados de outras técnicas de caracterização de modo a dar embasamento a investigação.

14. Método de Le Bail

Geralmente, as intensidades dos dados de difração são afetadas pela sobreposição picos para fases com espaçamento entre os planos semelhantes. Portanto, uma abordagem alternativa pode ser implementada para auxiliar o usuário na caracterização dos materiais com certo grau de complexidade [29]. O método de Le Bail, é um algoritmo de refinamento de estrutura cristalina que, a princípio, extrai as intensidades I_{hkl} do padrão de difração para a determinação da estrutura cristalina a partir da decomposição do padrão de difração, não sendo necessário nesse método qualquer informação referente a posição, ocupação e fator de temperatura da estrutura. Porém, informações aproximadas acerca dos parâmetros de rede e instrumentais são necessárias por serem inclusas como parte técnica de ajuste. O método, assim como Rietveld, consiste no ajuste do perfil teórico aos experimental, que no decorrer da rotina de refinamento a otimização dos parâmetros tendem à minimização dos desvios quadráticos entre os valores teóricos e experimentais.

O método de Le Bail demonstra excelente opção para o refinamento de celas unitárias, decomposição do padrão para determinação de estruturas cristalinas em argilas, e determinação do tamanho de cristalitos e microdeformação uma vez que sua convergência decorre de forma rápida, permitindo um melhor planejamento pré-refinamento Rietveld reduzindo assim o tempo de computação quando deseja testar um conjunto de modelos estruturais candidatos a serem comparados com a fase problema.

Para esse exemplo, o refinamento utilizado pelo método de Le Bail seguirá a mesma rotina prevista no refinamento de fase simples, utilizando na PARTE I, porém três etapas serão alteradas para a correta implementação do método durante a rotina de refinamento. Na guia “**Phase Information**” (Fig.94) nomeie a fase e como primeira alteração a ser implementada selecione na caixa “**Calculation**” a opção “**Profile Matching with constant scale factor**”

lembrando que em “**Contribution to Patterns**” deve ser preenchida seguindo o exemplo de refinamento de fase simples exemplificado na PARTE I. Em seguida, na guia “**Refinement**” se pode verificar que a caixa “**Atoms**” (Fig.95) relacionada aos parâmetros de posição atômica, ocupação e fator de temperatura da estrutura estão desabilitados. De forma geral, o refinamento segue a ordem definida no Tabela.5 abaixo, sendo que a caixa referente ao fator escalar deve permanecer desmarcada durante a rotina de refinamento.

Figura 93 - Etapa de implementação do método Le Bail.

Phase Information: Phase 1

General Information on Phases

Name of Phase : zincite Le Bail method

Calculation: Profile Matching with constant scale factor

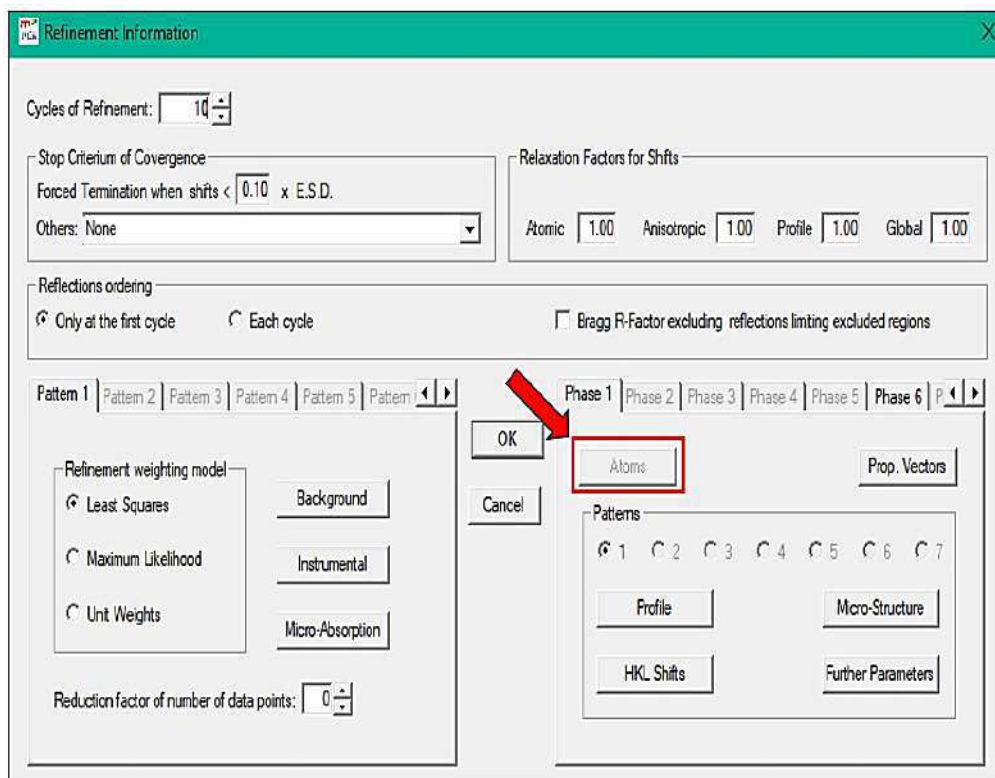
Coefficient to calculate the weight percentage of the Phase: 0.00 Calculated automatically Provided by user

Contribution to patterns, preferred orientation direction, reflection list, ...

Space Group symbol/number, symmetry operators, basis functions, etc

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 94 - Verificação da efetivação do método pela desabilitação da caixa Atoms.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 5 - Ordem geral para o refinamento pelo método de Le Bail.

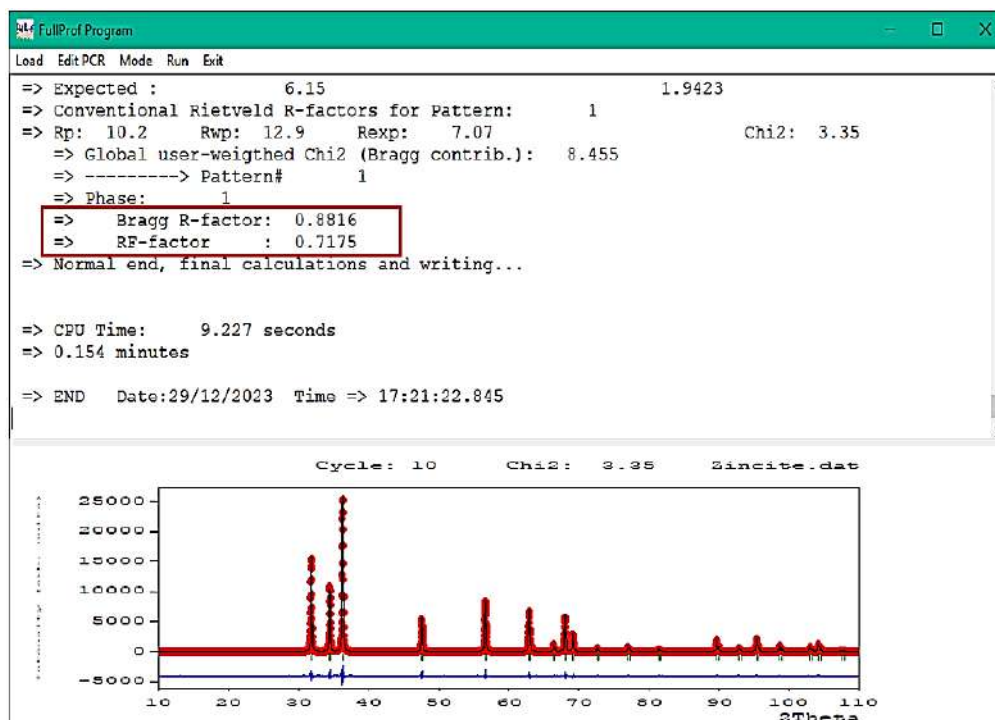
Ordem	Parâmetro
1	Zero – Shift ou ponto zero do detector (padrão instrumental).
2	Background usando funções polinomiais até a segunda ordem ou, se necessário, corrigir o fundo usando interpolação linear.
3	Parâmetros de Rede.
4	Parâmetro (Y).
5	Parâmetro (X).
6	Parâmetros de largura de linha (W).

Continuação

7	Parâmetros de largura de linha (U).
8	Parâmetros de largura de linha (V).
9	Parâmetros de assimetria (se necessário).
10	Preferência de orientação (se necessário).

Ao fim da rotina de refinamento, com a obtenção da convergência os índices de qualidade estarão disponibilizados nos arquivos **.out** e **.sum** assim com a representação gráfica do refinamento assim como índices de qualidade importantes relacionado a estrutura da fase como os índices R_{Bragg} e R_f (Fig.96). Um dos pontos importantes a ser destacado no refinamento pelo método Le Bail é possibilidade de refinar até certo ponto fases com preferência de orientação moderada, além de ser um excelente comparativo em relação aos parâmetros refináveis quando se deseja realizar a etapa de refinamento por Rietveld.

Figura 95 - Representação gráfica do refinamento de Le Bail após a convergência alcançada.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Apesar da problemática em refinamento de filmes finos uma estratégia interessante para refinamento foi empregada atribuindo em uma mesma rotina de refinamento o método de Rietveld para a amostra suportada de interesse e o método de Le Bail direcionado ao suporte constituído por uma camada fina de SnO sobre um vidro [30].

PARTE IV: Análise Microestrutural

15 Caracterização microestrutural via refinamento estrutural.

Apesar de bem difundido nos grupos de pesquisa em cristalografia o método de Scherrer para determinação do tamanho do domínio cristalino apresenta limitações específicas que não raro, surge na maioria das amostras analisadas em difratômetros de banca, como, por exemplo, cristais de tamanho micrométrico e morfologia idiomórfica (faces bem definidas) sendo importante estabelecer o limite de tamanho do cristalito para o qual a equação de Scherrer pode ser aplicada [31, 32]. O que exige do operador a busca por novas alternativas para a estimativa do tamanho aparente do cristal sintetizado.

Duas abordagens de análise microestrutural baseadas no refinamento do padrão de difração de pó utilizando o programa FullProf serão demonstradas neste manual. O primeiro método permite a obtenção do tamanho aparente do cristalito isotrópico via modelos matemáticos como, por exemplo, os métodos de Halder-Wagner [33] e Williamson-Hall [34] que são técnicas utilizadas na análise de expansão de picos de difração de raios X para examinar o tamanho do cristalito e a deformação intrínseca em materiais cristalinos.

O segundo método descrito nesse manual prático, permite o uso de combinações lineares de harmônicos esféricos para modelamento do alargamento do pico de difração proveniente do tamanho anisotrópico do cristalito [35], também permite a obtenção do tamanho aparente do cristalito isotrópico através dos métodos de Halder-Wagner e Williamson-Hall, porém adicionada a esse modelo as contribuições relacionadas a deformação máxima aparente do cristalito.

Em suma, o método de Warren-Averbach está conforme o formalismo demonstrado pelo método de deconvolução de Fourier de Stokes [36-38], em contrapartida, o método de Williamson-Hall está baseado diretamente sob o FWHM do pico de difração e,

consequentemente, muito mais fácil e adequado para determinação de diferentes propriedades elásticas, incluindo deformação e tamanho médio do domínio cristalino [39].

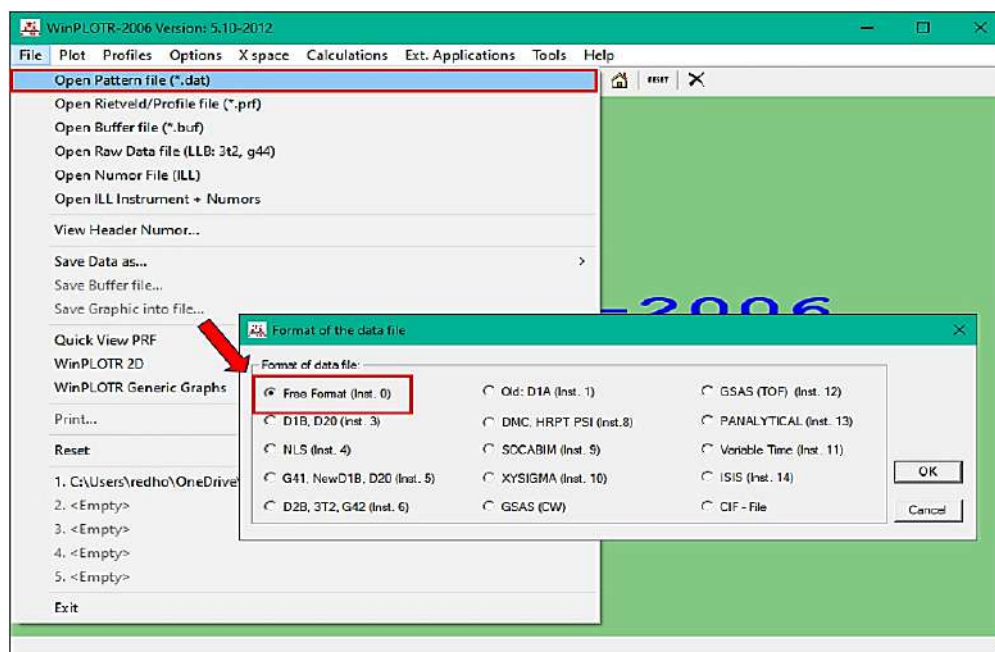
Na aba de ferramentas, selecione o programa WinPLOTR-2006 conforme Figura 97, logo após, na janela que irá se abrir (Fig.98) em “**File**” selecione o formato “**Free Format (Inst.0)**” em seguida selecione o arquivo **.dat** referente ao padrão cristalográfico do padrão instrumental utilizado para gerar o arquivo **.irf**. Na próxima caixa em “**Format**” selecione o formato de arquivo de entrada **.dat** utilizado nesse exemplo “**Free Format (2thetaI, step, 2ThetaF)**”.

Figura 96 - Ícone para a execução do programa WinPLOTR-2006.



Fonte: Elaborado pelo autor.

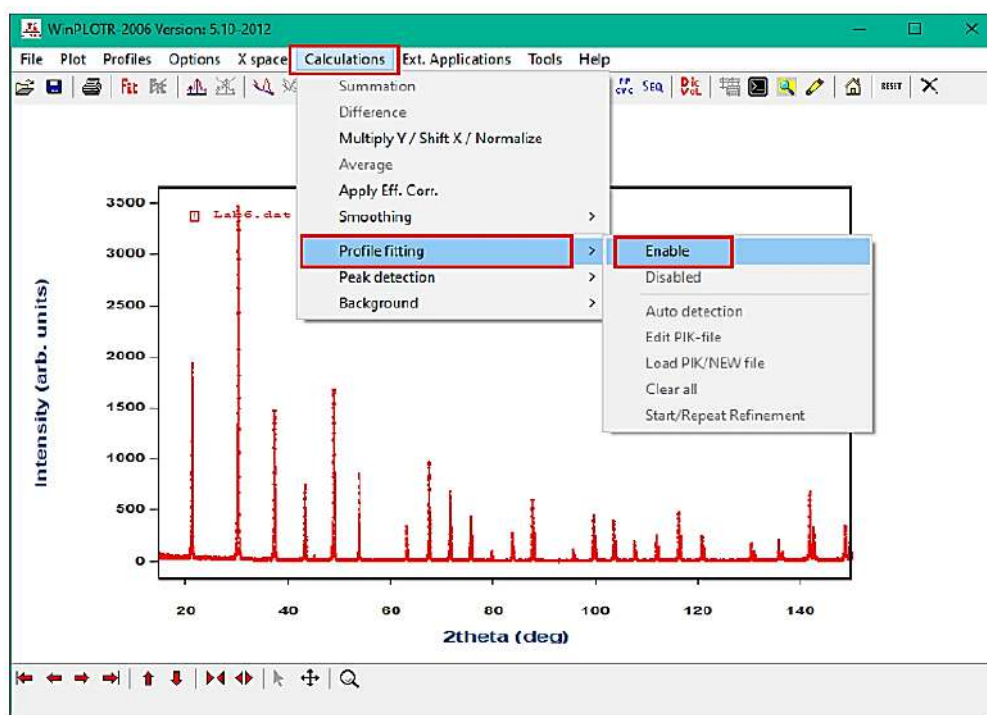
Figura 97 - Etapa de importação dos dados referente ao padrão instrumental.



Fonte: Elaborado pelo autor.

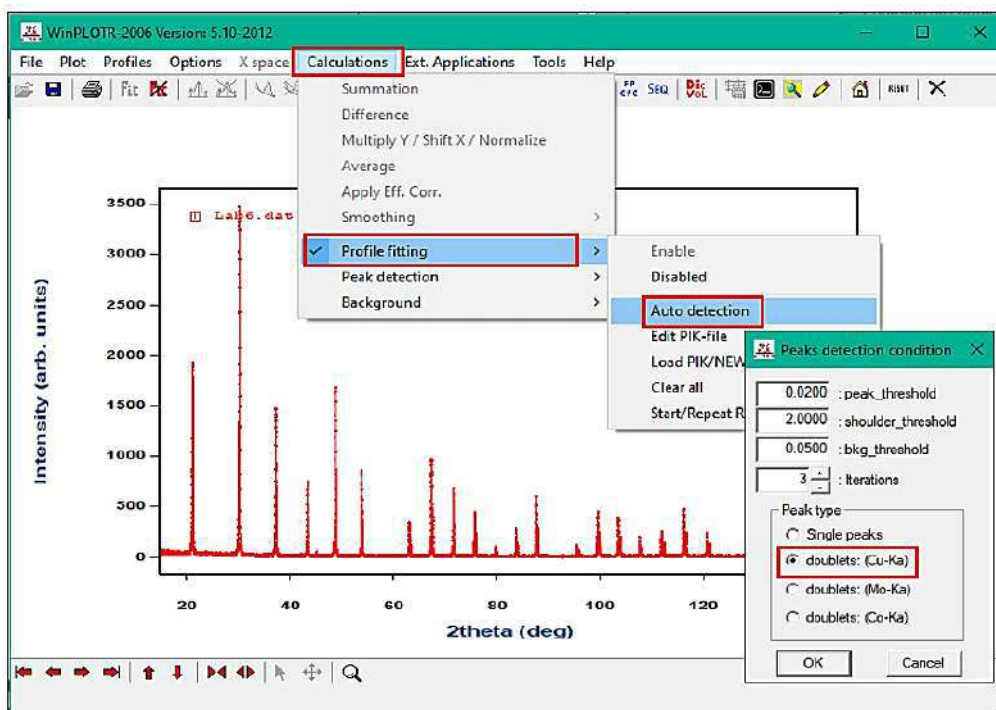
Na aba de ferramentas do programa WinPLOTR-2006 (Fig.99), em “**Calculations**” selecione o formato “**Profile Fitting**” e, em seguida, habilite a função “**Enable**”. Na próxima etapa, novamente em “**Calculation**” selecione “**Profile fitting**” em seguida selecione a opção “**Auto detection**” (Fig.100). Para esse exemplo, na janela que será exibida, a opção “**doublets: (Cu-Ka)**” deverá ser mantida. Finalizando as etapas anteriormente apresentadas, a etapa de refinamento será efetivada selecionando a opção “**Start/Repeat Refinement**” em “**Calculation**” (Fig.101). A rotina de refinamento do perfil de difração do padrão instrumental será processada na janela representada na Fig.(102). Para iniciar a rotina, selecione a caixa “**OK/Start Refinement**”. Uma janela será apresentada após o fim de cada processo de refinamento, demonstrando o *status* do refinamento a cada parâmetro selecionado. Para esse exemplo, os parâmetros selecionados por etapa estão demonstrados na figura Fig.15.6. A ordem demonstrada será sucedida da confirmação do processo selecionado a caixa “**OK/Start Refinement**”. Ao atingir a convergência no refinamento (Fig.103) o arquivo **.irf** será gerado após o 4º ciclo selecionado, a opção “**Create .IRF File**” na caixa “**IRF/IPC File**” seguida da confirmação selecionado a caixa “**OK/Start Refinement**”.

Figura 98 - Processo de habilitação do ajuste de perfil do padrão difratométrico.



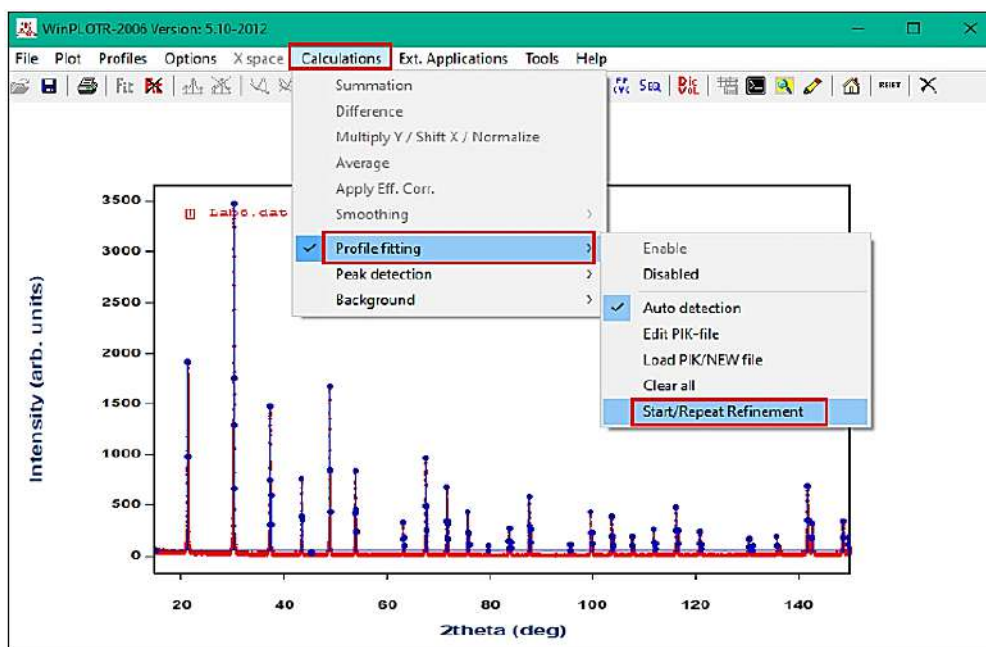
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 99 - Processo de autodetecção do perfil do padrão difratométrico instrumental.



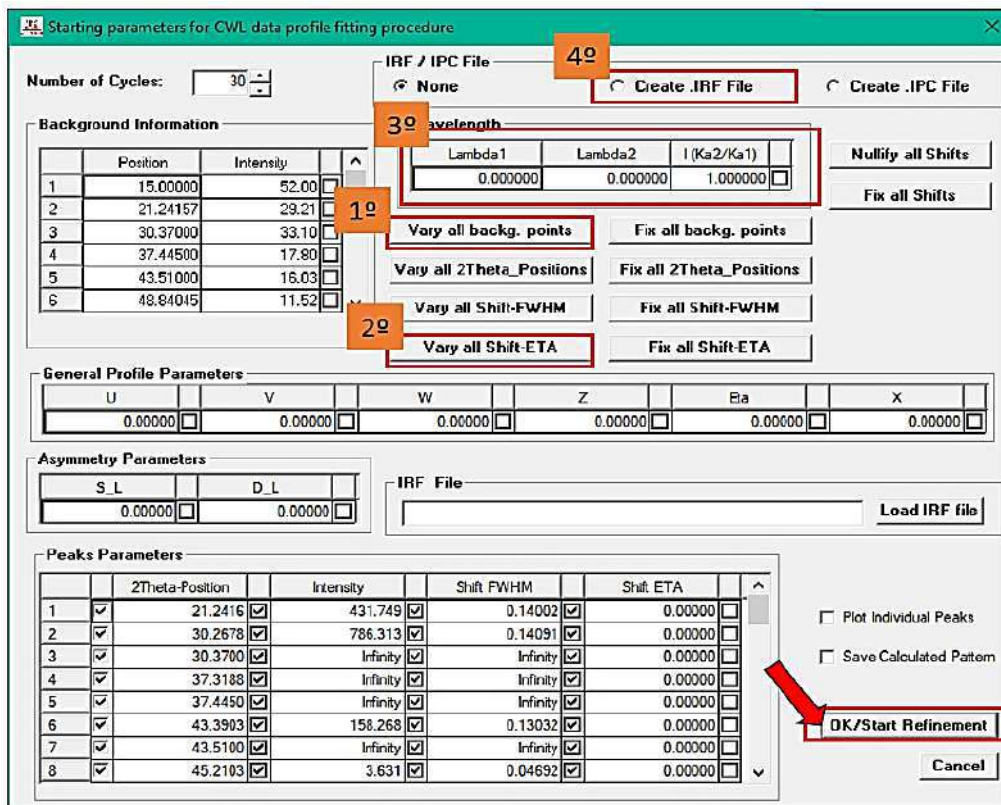
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 100 - Rotina de refinamento do padrão difratométrico instrumental.



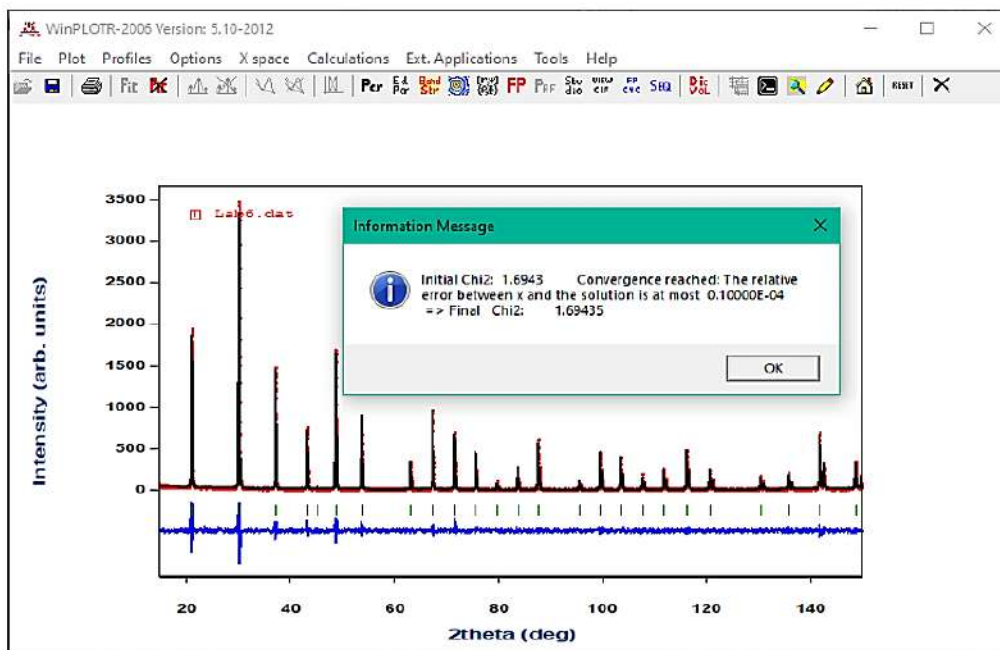
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 101 - Etapas da rotina de refinamento do padrão difratométrico instrumental.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 102 - Convergência do refinamento com demonstrativo do fator de qualidade χ^2 .



Fonte: Elaborado pelo autor.

O arquivo **.irf** gerado possui, em sua estrutura, colunas com as contribuições: $2\theta(\text{deg.})$, $H_G(\text{deg.})$ e $H_L(\text{deg.})$, que serão utilizados na estimativa do tamanho de cristalito de uma amostra-problema utilizando métodos de refinamento estrutural. Porém, é importante selecionar no arquivo as contribuições para o intervalo analisado a fim de evitar divergências futuras quando o arquivo for utilizado. Para esse exemplo, devem ser selecionado as contribuições referentes ao intervalo 2θ de análise do padrão problema. Sendo assim, o arquivo deve possuir 16 contribuições que devem estar contabilizadas.

Não menos importante, o número de pontos deve ser modificado em “<<<< **Include number of points in the following list**” (Figura 104). O número de parâmetros refináveis modifica o formato do arquivo **.irf**, portanto, deve-se ter cuidado ao modificá-lo uma vez que a cada ciclo ocorre efeito cumulativo no final de cada coluna.

Figura 103 - Arquivo .irf gerado e modificado para o intervalo do padrão difratométrico da amostra problema.

Arquivo .irf gerado				Arquivo .irf modificado			
Resolution function (IRESO=8) : 2theta(deg.) HG(deg.) HL(deg.)				Resolution function (IRESO=8) : 2theta(deg.) HG(deg.) HL(deg.)			
25	<<<< Include number of points in the following list			16	<<<< Include number of points in the following list		
21.209044	0.000000	0.134259	0.000000	21.209044	0.000000	0.134259	0.000000
30.246058	0.000000	0.121381	0.000000	30.246058	0.000000	0.121381	0.000000
37.307926	0.000000	0.110421	0.000000	37.307926	0.000000	0.110421	0.000000
43.373745	0.000000	0.111922	0.000000	43.373745	0.000000	0.111922	0.000000
45.202827	0.000000	0.026012	0.000000	45.202827	0.000000	0.026012	0.000000
48.832854	0.000000	0.107112	0.000000	48.832854	0.000000	0.107112	0.000000
53.869499	0.000000	0.104652	0.000000	53.869499	0.000000	0.104652	0.000000
63.103123	0.000000	0.102933	0.000000	63.103123	0.000000	0.102933	0.000000
67.432167	0.000000	0.102013	0.000000	67.432167	0.000000	0.102013	0.000000
71.633682	0.000000	0.102744	0.000000	71.633682	0.000000	0.102744	0.000000
75.738243	0.000000	0.108725	0.000000	75.738243	0.000000	0.108725	0.000000
79.769501	0.000000	0.114936	0.000000	79.769501	0.000000	0.114936	0.000000
83.745659	0.000000	0.112734	0.000000	83.745659	0.000000	0.112734	0.000000
87.695587	0.000000	0.107269	0.000000	87.695587	0.000000	0.107269	0.000000
95.575356	0.000000	0.112256	0.000000	95.575356	0.000000	0.112256	0.000000
99.554085	0.000000	0.118615	0.000000	99.554085	0.000000	0.118615	0.000000
103.578453	0.000000	0.112998	0.000000				
107.671333	0.000000	0.125443	0.000000				
111.865562	0.000000	0.124746	0.000000				
116.179459	0.000000	0.131646	0.000000				
120.661423	0.000000	0.131491	0.000000				
130.363388	0.000000	0.144271	0.000000				
135.767334	0.000000	0.160674	0.000000				
141.757675	0.000000	0.179967	0.000000				

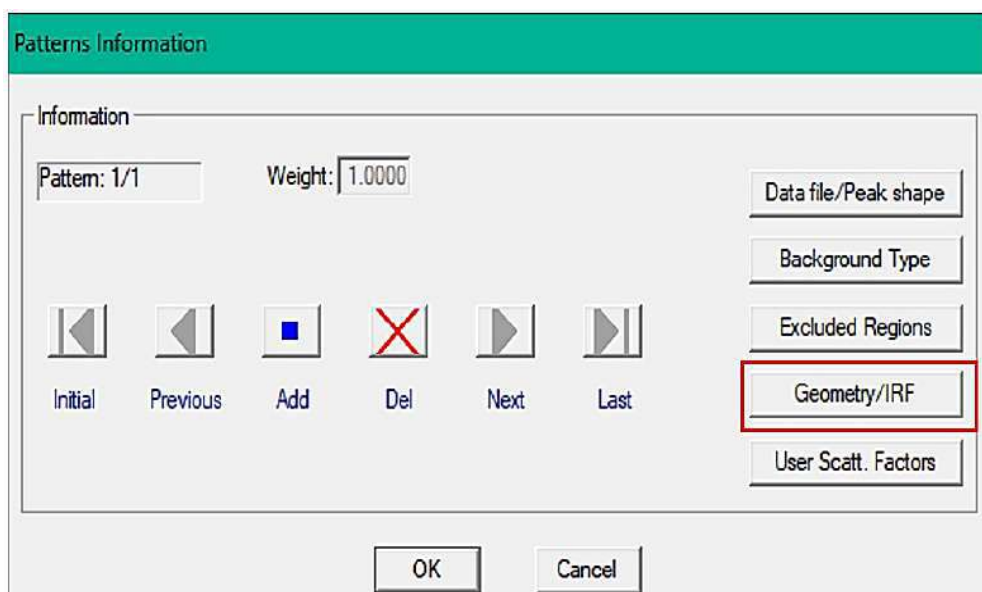
Fonte: Elaborado pelo autor.

16. Análise microestrutural (tamanho aparente do cristalito)

A análise microestrutural implementada no programa FullProf seguirá a rotina de refinamento demonstrada na Tabela.6. O perfil de difração utilizada como amostra problema (Ag_3PO_4) obtida a partir do mesmo difratômetro onde o padrão LaB_6 foi analisado, sendo que, a carta cristalográfica CCSD: 2310557 foi utilizada como modelo para a fase Ag_3PO_4 .

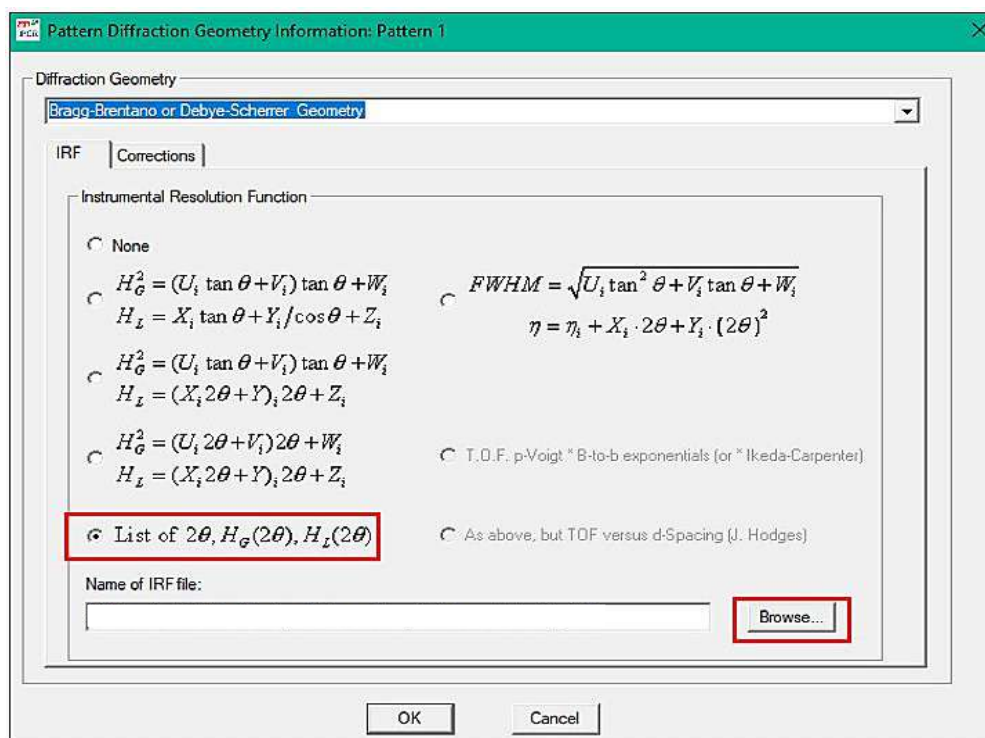
Nessa etapa os dados referentes ao padrão instrumental serão adicionados a rotina através da opção “**Geometry/IRF**” na guia “**Patterns**” conforme Figura 105. Logo em seguida, em “**Instrumental Resolution Function**” a opção “**List of 2θ , $H_g(2\theta)$, $H_L(2\theta)$** ” deve ser selecionada e por conseguinte o arquivo **.irf** referente ao padrão instrumental deve ser importado através da caixa “**Browse...**”

Figura 104 - Etapa de seleção da opção de geometria e parâmetros instrumentais via arquivo .irf.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 105 - Etapa de importação do arquivo .irf.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 6 – Ordem geral para o refinamento estrutural via análise microestrutural.

Ordem	Parâmetro
1	Fator escalar
2	Zero – Shift ou ponto zero do detector (padrão instrumental)
3	Background usando funções polinomiais até a segunda ordem ou se necessário corrigir o fundo usando interpolação linear
4	Parâmetro de Rede
5	Posições atômicas de átomos “pesados”
6	Posições atômicas de átomos “leves”
7	Parâmetros de assimetria (se necessário)
7	Preferência de orientação (se necessário)

Continuação

Continuação da tabela 6

8	Fatores de temperatura isotrópica / anisotrópica (refinado um de cada vez caso a qualidade dos dados coletados for alta)
14	Tamanho e efeitos de deformação (Análise microestrutural) Parâmetros <i>IG</i> / <i>SZ</i>

* Como padrão, para o método de análise microestrutural, os parâmetros *X*, *U*, *V* e *W* são mantidas nulos.

Ao fim da rotina de refinamento, o operador deve selecionar a caixa “**IG**” (Fig.107) e realizar novamente a rotina para obter um arquivo com extensão **.mic** com os resultados referentes a análise microestrutural (Fig. 108 e 109). Como demonstrado, o tamanho aparente do cristalito calculado pelo método foi de $\approx 156,8$ nm.

Figura 106 - Refino do parâmetro IG.

Profile Parameters: Phase 1 Pattern 1

Factors	
	Scale
Coefficients	0.12183E-03 <input checked="" type="checkbox"/>
	Overall B-factor
	0.0000 <input type="checkbox"/>

Cell Parameters						
	a	b	c	alpha	beta	gamma
Coefficients	6.012328 <input checked="" type="checkbox"/>	6.012328 <input checked="" type="checkbox"/>	6.012328 <input checked="" type="checkbox"/>	90.000 <input type="checkbox"/>	90.000 <input type="checkbox"/>	90.000 <input type="checkbox"/>

FWHM / Shape Parameters Asymmetry Parameters Preferred Orientation

FWHM Parameters				
	U	V	W	IG
Coefficients	0.000000 <input type="checkbox"/>	0.000000 <input type="checkbox"/>	0.000000 <input type="checkbox"/>	0.000 <input checked="" type="checkbox"/>

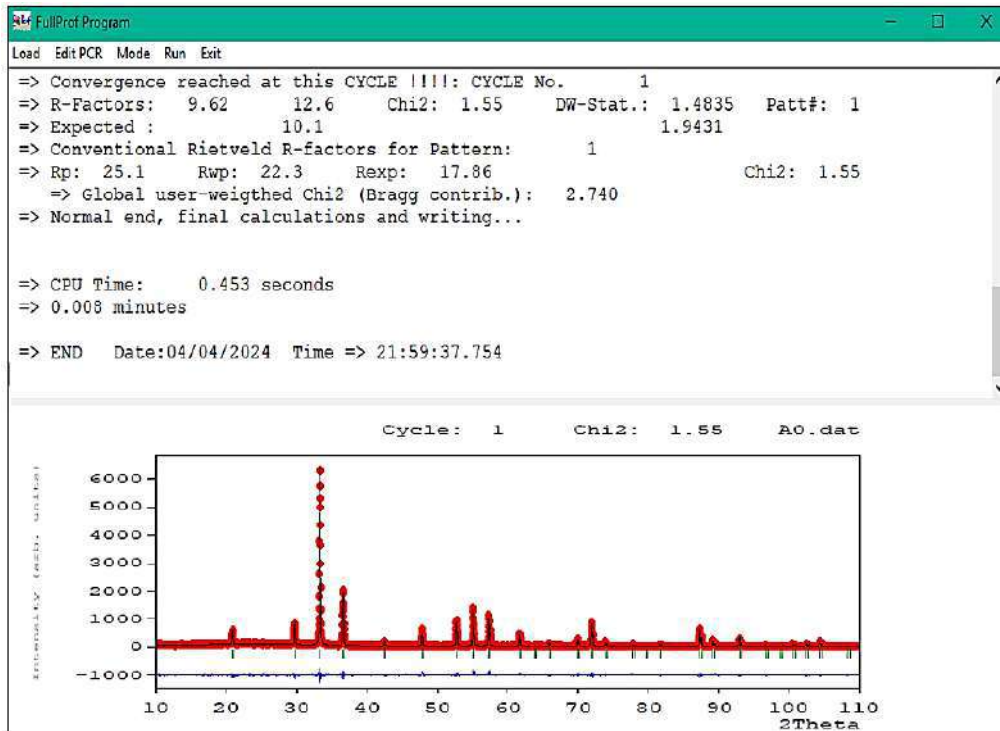
Shape Parameters			
	X	Y	SZ
Coefficients	0.000000 <input type="checkbox"/>	0.000000 <input type="checkbox"/>	0.000000 <input type="checkbox"/>

Refine FWHM for second wavelength

	U2	V2
Coefficients	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 107 - Interface gráfica do refinamento Rietveld após refinamento dos parâmetros IG.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 108 - Arquivo .mic gerado após o refinamento do parâmetro IG.

0.6653	0.0762	0.0449	0.0652	0.0652	0.6381	0.0000	0.6381	1.5183	1568.04	0.0000
0.6858	0.0777	0.0464	0.0675	0.0675	0.6381	0.0000	0.6381	1.5422	1568.04	0.0000
0.7057	0.0792	0.0479	0.0697	0.0697	0.6381	0.0000	0.6381	1.5647	1568.04	0.0000
0.7057	0.0792	0.0479	0.0697	0.0697	0.6381	0.0000	0.6381	1.5647	1568.04	0.0000
0.7438	0.0822	0.0509	0.0740	0.0740	0.6381	0.0000	0.6381	1.6054	1568.04	0.0000
0.7622	0.0836	0.0522	0.0758	0.0758	0.6381	0.0000	0.6381	1.6192	1568.04	0.0000
0.7801	0.0843	0.0522	0.0758	0.0758	0.6381	0.0000	0.6381	1.6045	1568.04	0.0000
0.8148	0.0857	0.0522	0.0758	0.0758	0.6381	0.0000	0.6381	1.5746	1568.04	0.0000
0.8316	0.0864	0.0522	0.0758	0.0758	0.6381	0.0000	0.6381	1.5594	1568.04	0.0000
0.8481	0.0872	0.0522	0.0758	0.0758	0.6381	0.0000	0.6381	1.5440	1568.04	0.0000
0.8481	0.0872	0.0522	0.0758	0.0758	0.6381	0.0000	0.6381	1.5440	1568.04	0.0000
0.8957	0.0898	0.0522	0.0758	0.0758	0.6381	0.0000	0.6381	1.4968	1568.04	0.0000
0.8957	0.0898	0.0522	0.0758	0.0758	0.6381	0.0000	0.6381	1.4968	1568.04	0.0000
0.9110	0.0908	0.0522	0.0758	0.0758	0.6381	0.0000	0.6381	1.4907	1568.04	0.0000
0.9409	0.0928	0.0522	0.0758	0.0758	0.6381	0.0000	0.6381	1.4478	1568.04	0.0000
0.9698	0.0952	0.0522	0.0758	0.0758	0.6381	0.0000	0.6381	1.4140	1568.04	0.0000
0.9698	0.0952	0.0522	0.0758	0.0758	0.6381	0.0000	0.6381	1.4140	1568.04	0.0000
0.9840	0.0964	0.0522	0.0758	0.0758	0.6381	0.0000	0.6381	1.3968	1568.04	0.0000
0.9980	0.0978	0.0522	0.0758	0.0758	0.6381	0.0000	0.6381	1.3792	1568.04	0.0000
0.9980	0.0978	0.0522	0.0758	0.0758	0.6381	0.0000	0.6381	1.3792	1568.04	0.0000
1.0117	0.0993	0.0522	0.0758	0.0758	0.6381	0.0000	0.6381	1.3614	1568.04	0.0000
1.0253	0.1008	0.0522	0.0758	0.0758	0.6381	0.0000	0.6381	1.3433	1568.04	0.0000
1.0253	0.1008	0.0522	0.0758	0.0758	0.6381	0.0000	0.6381	1.3433	1568.04	0.0000
1.0519	0.1043	0.0522	0.0758	0.0758	0.6381	0.0000	0.6381	1.3061	1568.04	0.0000

Average apparent size and standard deviation (anisotropy): 1568.04 (0.87)

Average apparent strain cannot be calculated!
Possible reasons: (1) The broadening of reflections is resolution limited
(2) No strain parameter has been refined
(3) The resolution function is not properly given

Fonte: Elaborado pelo autor.

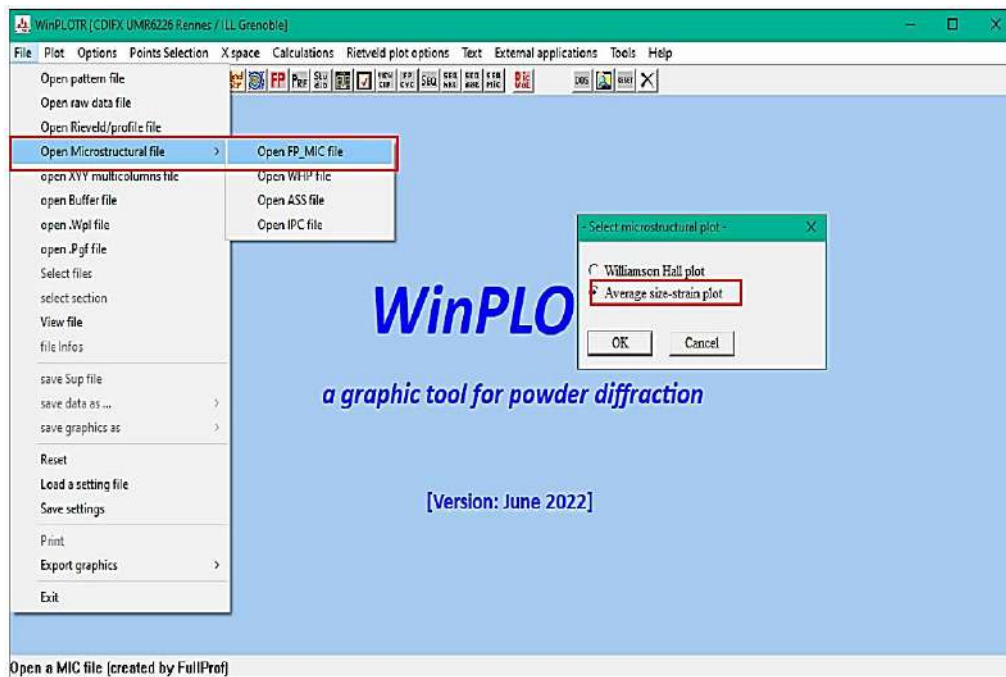
É possível também utilizando o programa WinPLOTR estimar através do arquivo **.mic** o tamanho aparente do cristalito utilizando o método de Halder-Wagner. Na aba de ferramentas do programa WinPLOTR (Fig.110), em **“File”** selecione a sequência: **“Open Microstructural file”**, **“Open FP_MIC file”** em seguida, habilite a função **“Average size-strain plot”** na janela **“Select microstructural plot”**(Fig.111). Na próxima etapa, selecione a opção da caixa de ferramentas **“Calculation”** e selecione **“Linear fit”** (Fig.112). O programa realizará o ajuste linear dos pontos do gráfico e por conseguinte, exibirá uma janela (Fig.113) com os dados referentes ao ajuste, bem como o tamanho aparente do cristalito ($\approx 156,7$ nm).

Figura 109 - Ícone para a execução do programa WinPLOTR.



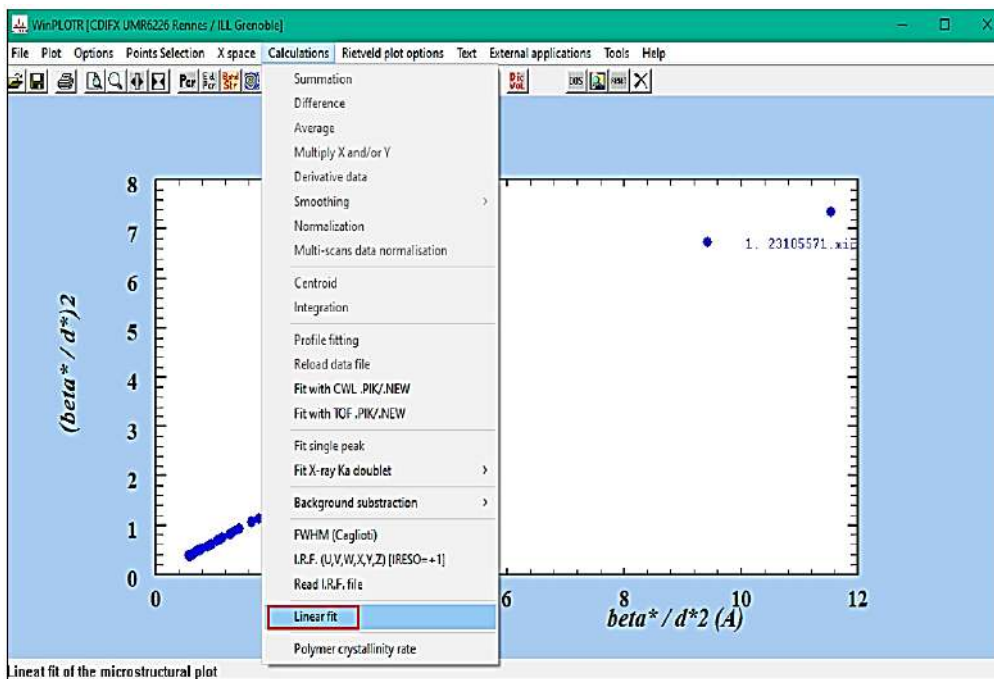
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 110- Etapa de importação dos dados ao arquivo .mic e seleção do método microestrutural.



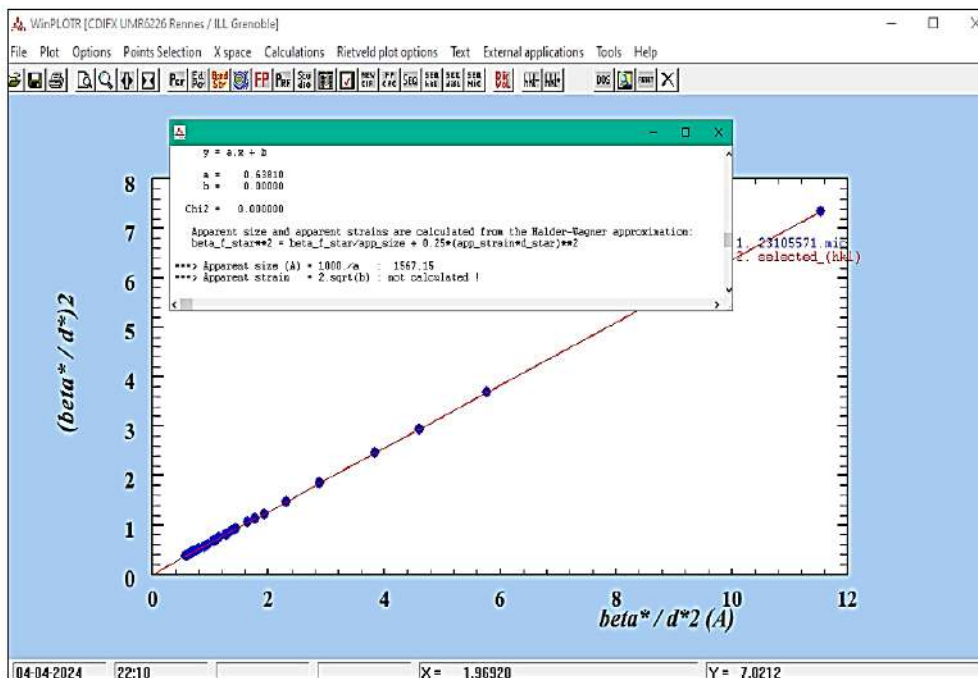
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 111 - Execução do ajuste linear da reta gerada pelo método microestrutural.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 112 - Ajuste linear, bem como, o tamanho aparente do cristalito.



Fonte: Elaborado pelo autor.

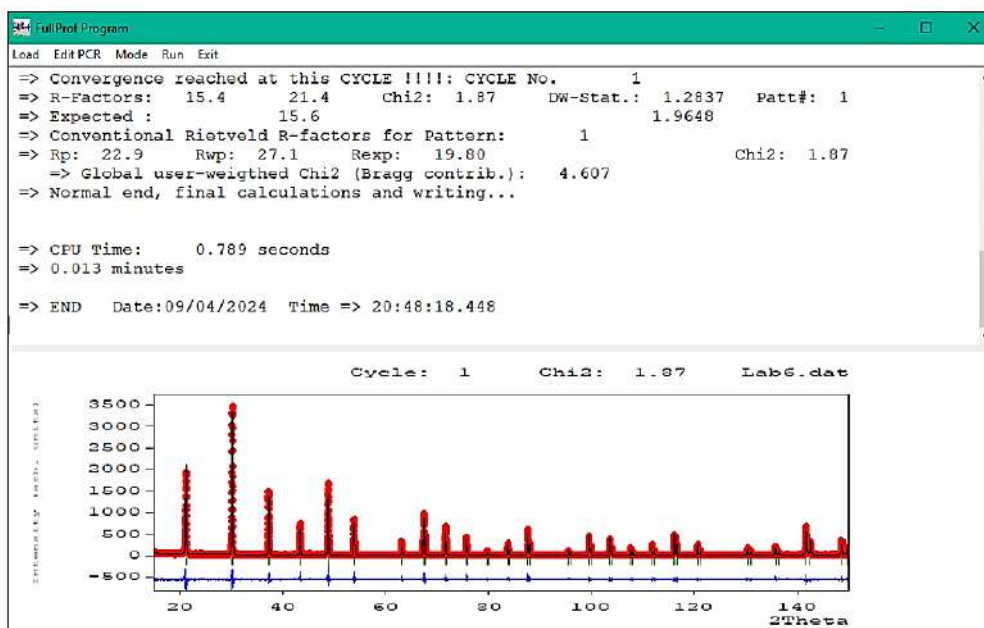
17. Análise microestrutural (Combinações Lineares de Harmônicos Esféricos)

A análise microestrutural a partir das combinações Lineares de Harmônicos Esféricos implementada no programa FullProf [40] seguirá a rotina de refinamento demonstrada na Tabela.7. O perfil de difração utilizada como amostra problema e o padrão instrumental seguirá o exemplo demonstrado no exemplo anterior (seção 14).

O padrão instrumental LaB₆ foi refinado conforme a rotina para fase simples (seção 5) e ao fim da rotina de refinamento (Fig. 114) os dados referentes aos parâmetros de largura de linha U , V , W e o parâmetro X , extraídos do arquivo **.pcr** (Fig. 115) são plotados no programa de texto simples (Bloco de Notas) e salvo no formato **.irf** (Fig. 116). Um modelo desse arquivo estará disponível nas informações de suporte desse manual.

Nessa etapa os dados referentes ao padrão instrumental serão adicionados a rotina através da opção “**Geometry/IRF**” na guia “**Patterns**” conforme Figura 117. Logo em seguida em “**Instrumental Resolution Function**” a opção em “**Instrumental Resolution function: $H_G^2 = (U_i \tan\theta + V_i) \tan\theta + W_i$; $H_L = X_i \tan \theta + Y_i/\cos\theta + Z_i$** ” deve ser selecionada e por conseguinte o arquivo **.irf** referente ao padrão instrumental deve ser importado através da caixa “**Browse...**” (Fig. 118).

Figura 113 - Interface gráfica exibida durante a rotina de refinamento do padrão LaB₆.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 114 - Obtenção dos parâmetros instrumentais e de perfil do padrão LaB₆.

```

145 2 0 0 1.0 0.0 0.0 0 0 0 0 0 203.743 0 7 1
146 !
147 !Jvi Jdi Hel Sol Mom Ter Brind RMua RMub RMuc Jttyp Nsp_Ref Ph_Shift N_Domains
148 0 0 0 0 0 0 1.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0 0 0 0 0
149 !
150 !
151 P m -3 m <--Space group symbol
152 !Atom Typ X Y Z Biso Occ In Fin N_t Spc /Codes
153 B1 B 0.20219 0.50000 0.50000 0.10028 0.12500 0 0 0 0
154 91.00 0.00 0.00 0.00 0.00
155 La1 La 0.00000 0.00000 0.00000 0.64113 0.02083 0 0 0 0
156 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
157 !-----> Profile Parameters for Pattern # 1 ----> Phase # 1
158 ! Scale Shape1 Bwv Str1 Str2 Str3 Strain-Model
159 0.1111366E-02 0.00000 -0.65114 0.00000 0.00000 0.00000 0
160 11.00000 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000
161 ! U V W X Y GauSiz LorSiz Size-Model
162 0.002539 -0.008493 0.010460 0.000026 0.048428 0.000000 0.000000 0
163 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
164 ! a b c alpha beta gamma #Cell Info
165 4.155082 4.155082 4.155082 90.000000 90.000000 90.000000
166 31.00000 31.00000 31.00000 0.00000 0.00000 0.00000
167 ! Pref1 Pref2 Asy1 Asy2 Asy3 Asy4 S L D L
168 0.08943 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000
169 71.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
170 ! 2Th1/TOF1 2Th2/TOF2 Pattern to plot
171 15.000 150.000 1
172

```

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 115 - Indexação dos parâmetros instrumentais e de perfil no arquivo .irf.

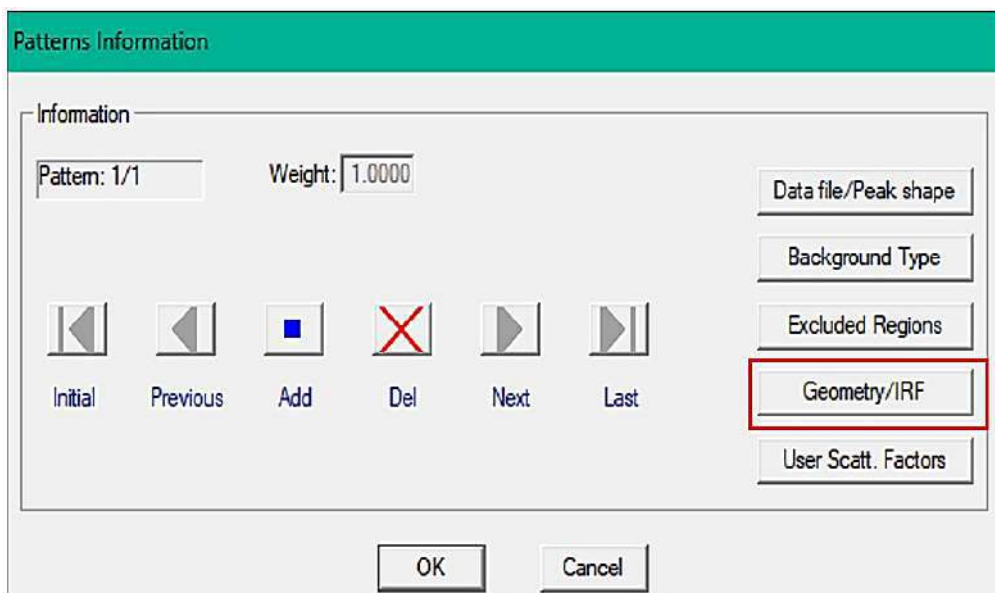
```

Approximate resolution function of a conventional X-ray diffractometer CuKalpha1,2
! Uins Vins Wins Xins Yins Zins
0.002539 -0.008493 0.010460 0.000026 0.0 0.0
0.002539 -0.008493 0.010460 0.000026 0.0 0.0

```

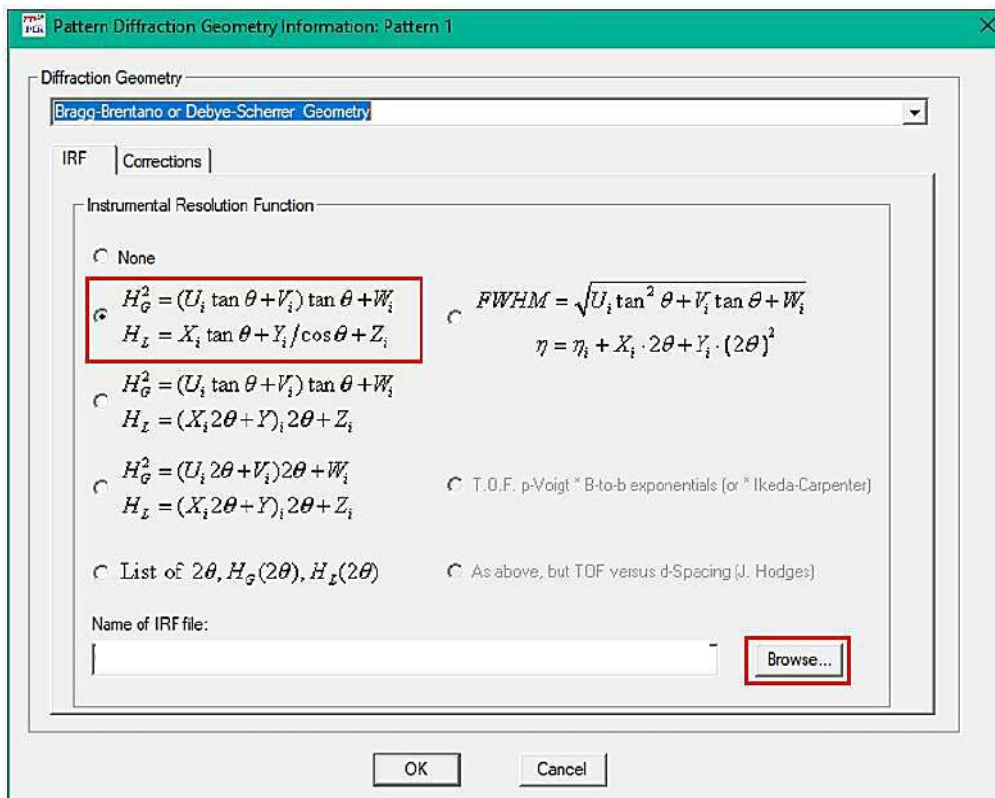
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 116 - Etapa de seleção das opções de geometria e parâmetros instrumentais via arquivo .irf.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 117 - Etapa de seleção da função de resolução instrumental, bem como o arquivo .irf.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 7 - Ordem geral de refinamento Rietveld via análise microestrutural HS.

Ordem	Parâmetro
1	Fator escalar.
2	Zero – Shift ou ponto zero do detector (padrão instrumental).
3	Background usando funções polinomiais até a segunda ordem ou se necessário corrigir o fundo usando interpolação linear.
4	Parâmetro de Rede.
5	<i>Y</i>
6	Posições atômicas de átomos “pesados”.
7	Posições atômicas de átomos “leves”.
8	Parâmetros de assimetria (se necessário).
9	Preferência de orientação (se necessário).
10	Fatores de temperatura isotrópica / anisotrópica (refinado um de cada vez caso a qualidade dos dados coletados for alta).
11	Tamanho e efeitos de deformação (Análise microestrutural) Parâmetros <i>IG / SZ</i> .

Durante a rotina de refinamento o operador deve selecionar a caixa “**Y**” (Fig.17.6) e realizar novamente a rotina de refinamento. Em seguida a operação é repetida selecionando o parâmetro “**IG**” conforme Fig. 17.7.

Figura 118 - Refinamento do parâmetro de forma do perfil Y.

Profile Parameters: Phase 1 Pattern 1

Factors

	Scale	Overall B-factor
Coefficients	0.12150E-03 <input checked="" type="checkbox"/>	0.0000 <input type="checkbox"/>

Cell Parameters

	a	b	c	alpha	beta	gamma
Coefficients	6.012293 <input checked="" type="checkbox"/>	6.012293 <input checked="" type="checkbox"/>	6.012293 <input checked="" type="checkbox"/>	90.000 <input type="checkbox"/>	90.000 <input type="checkbox"/>	90.000 <input type="checkbox"/>

FWHM / Shape Parameters Asymmetry Parameters Preferred Orientation

FWHM Parameters

	U	V	W	IG
Coefficients	0.000000 <input type="checkbox"/>	0.000000 <input type="checkbox"/>	0.000000 <input type="checkbox"/>	0.000 <input type="checkbox"/>

Shape Parameters

	X	Y	SZ
Coefficients	0.000000 <input type="checkbox"/>	0.000 <input checked="" type="checkbox"/>	0.000 <input type="checkbox"/>

Refine FWHM for second wavelength

	U2	V2	W2
Coefficients	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

Buttons: Refine All, Fix All, Cancel, OK

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 119 - Refinamento do parâmetro IG.

Profile Parameters: Phase 1 Pattern 1

Factors

	Scale	Overall B-factor
Coefficients	0.11839E-03 <input checked="" type="checkbox"/>	0.0000 <input type="checkbox"/>

Cell Parameters

	a	b	c	alpha	beta	gamma
Coefficients	6.012321 <input checked="" type="checkbox"/>	6.012321 <input checked="" type="checkbox"/>	6.012321 <input checked="" type="checkbox"/>	90.000 <input type="checkbox"/>	90.000 <input type="checkbox"/>	90.000 <input type="checkbox"/>

FWHM / Shape Parameters Asymmetry Parameters Preferred Orientation

FWHM Parameters

	U	V	W	IG
Coefficients	0.000 <input type="checkbox"/>	0.000000 <input type="checkbox"/>	0.000000 <input type="checkbox"/>	0.000 <input checked="" type="checkbox"/>

Shape Parameters

	X	Y	SZ
Coefficients	0.000000 <input type="checkbox"/>	0.050 <input type="checkbox"/>	0.000000 <input type="checkbox"/>

Refine FWHM for second wavelength

	U2	V2	W2
Coefficients	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

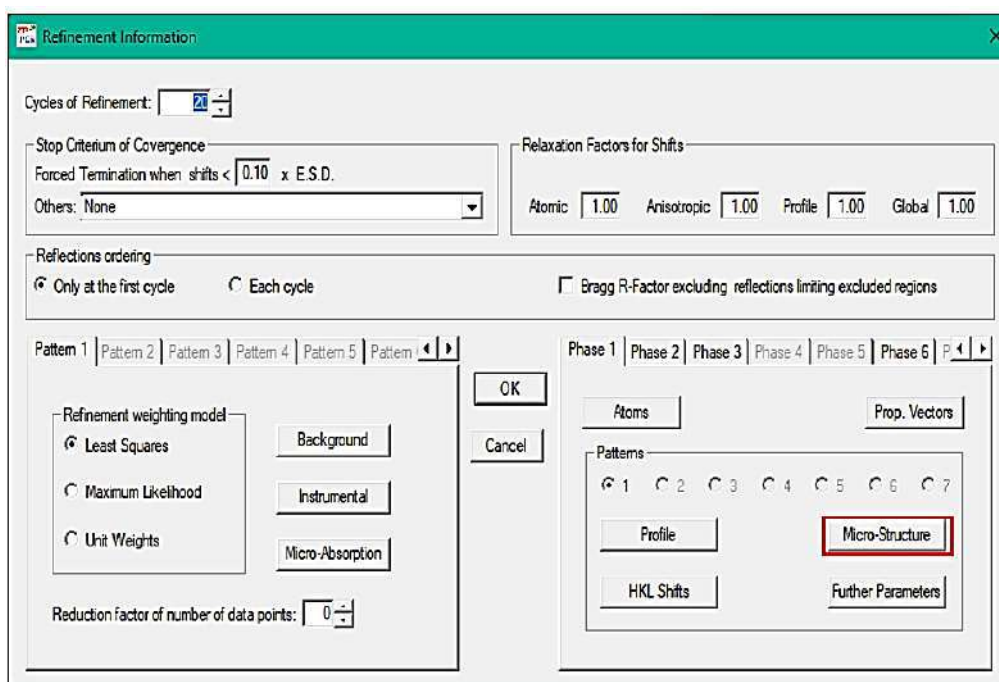
Buttons: Refine All, Fix All, Cancel, OK

Fonte: Elaborado pelo autor.

Nessa etapa os dados referentes aos parâmetros de Harmônicos esféricos (Tabela 8) para a fase investigada (Ag_3PO_4), serão selecionados na janela “**Refinement Information**” através da opção “**Micro-Structure**” (Fig.121). Logo em seguida em “**Size**” na opção “**Model**” selecione o modelo “**Anisotropic Lorentzian size broadening (Spherical Harmonic)**” que deve habilitar automaticamente a opção referente a classe de Laue e os parâmetros de Harmônicos esféricos específicos para a fase investigada (Para esse exemplo a fase Ag_3PO_4 se enquadra no modelo $\text{IsizeModel} = 17$ (Tabela 8) com desabilitação da caixa do parâmetro K62 e sua enumeração igual a “0.0000” (Fig. 122). Os dados referentes ao grupo espacial e classe de Laue estão disponíveis no arquivo **.out** ou **.cif**.

Até a publicação deste manual, existe um pequeno “bug” quando se tenta selecionar a classe de Laue, o operador pode contornar esse problema selecionado a classe referente ao modelo cristalográfico e forçando a saída da janela. Retornado a janela “zere” as caixas com os argumentos “-99.999” e siga para a próxima etapa.

Figura 120 - Etapa de seleção da rotina de análise microestrutural por HS.



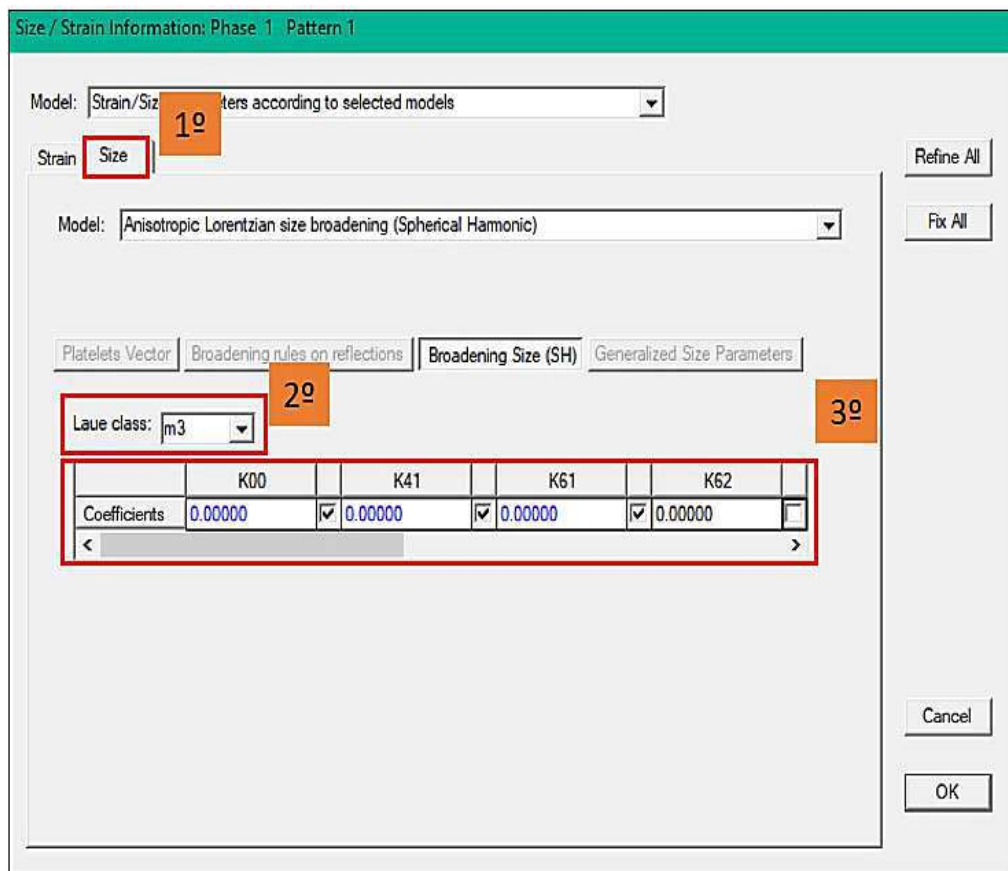
Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 8 - Lista dos coeficientes HS para cada grupo espacial específico para o grupo de simetria da rede cristalina.

Lista de modelos de tamanho de Harmônicos esféricos no FullProf	
IsizeModel = 15	Harmônicos esféricos para a estrutura monoclinica com eixo <i>b</i> até a 4ª ordem: Y00, Y22+, Y22-, Y20, Y44+, Y44-, Y42+, Y42- e Y40 Grupo especial: 3 a 15 (Classe de Laue <i>2/m</i>).
IsizeModel = 16	Harmônicos esféricos para a estrutura trigonal com configuração hexagonal, eixo único <i>c</i> até a 6ª ordem: Y00, Y20, Y40, Y43-, Y60, Y63- e Y66+ Grupo especial: 149 a 167 (Classe de Laue <i>-3 m</i>).
IsizeModel = 17	Harmônicos esféricos para a estrutura cúbica – <i>x</i> , <i>y</i> e <i>z</i> ao logo de <i>a</i> , <i>b</i> e <i>c</i> até a 8ª ordem: K00, K41, K61, K62 e K81 Sem restrições para o grupo espacial 195 a 206 (Classe de Laue <i>m -3</i>) Para o grupo espacial de 207 a 230 (Classe de Laue <i>m -3 m</i>) o coeficiente K62 deve ser igual a zero (0,0000).
IsizeModel = 18	Harmônicos esféricos para a estrutura ortorrômbica até a 4ª ordem: Y00, Y20, Y22+, Y40, Y42+ e Y44+ Grupo espacial de 16 a 74 (Classe de Laue <i>mmm</i>)
IsizeModel = 19	Harmônicos esféricos para a estrutura hexagonal até a 6ª ordem: Y00, Y20, Y40, Y60, Y66+ e Y66- Sem restrições para os grupos espaciais: 168 a 176 (Classe de Laue <i>6/m</i>) Para o grupo espacial: 177 a 194 (Classe de Laue <i>6/mmmm</i>) o coeficiente K66 deve ser igual a zero (0,0000).
IsizeModel = 20	Harmônicos esféricos para a estrutura hexagonal com eixo único <i>c</i> até a 4ª ordem: Y00, Y20, Y40, Y43- e Y43+ Grupo espacial: 143 a 148 (Classe de Laue <i>-3</i>).
IsizeModel = 21	Harmônicos esféricos para a estrutura Tetragonal até a 6ª ordem: Y00, Y20, Y40, Y44+, Y44-, Y60, Y64+ e Y64- Sem restrições para os grupos espaciais de 75 a 88 (Classe de Laue <i>4/m</i>). Para o grupo espacial de 89 a 142 (Classe de Laue <i>4/mmm</i>) os coeficientes Y44- e Y64+ deve ser igual a zero (0,0000).
IsizeModel = 22	Harmônicos esféricos para a estrutura Triclínica até a 2ª ordem: Y00, Y20, Y21+, Y21-, Y22+ e Y22- Grupo espacial: 1 a 2 (Classe de Laue <i>-1</i>).

Adaptação: <https://www.ill.eu/sites/fullprof/php/tutorials.html>

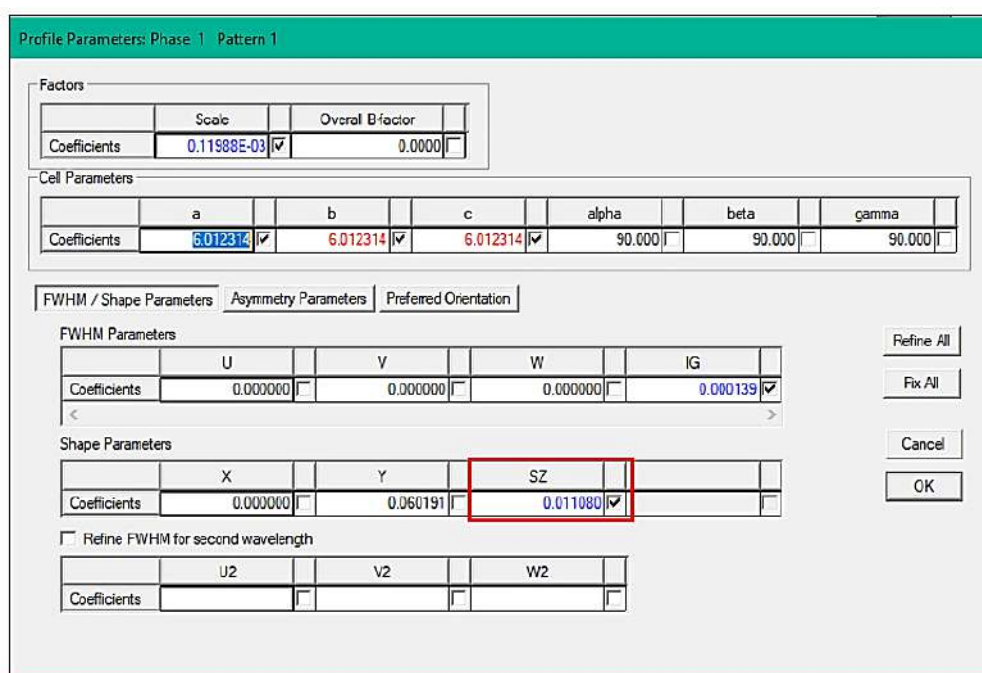
Figura 121 - Etapa de seleção dos coeficientes HS conforme a classe de Laue pertencente a fase investigada, bem como o modelo de análise microestrutural.



Fonte: Elaborado pelo autor.

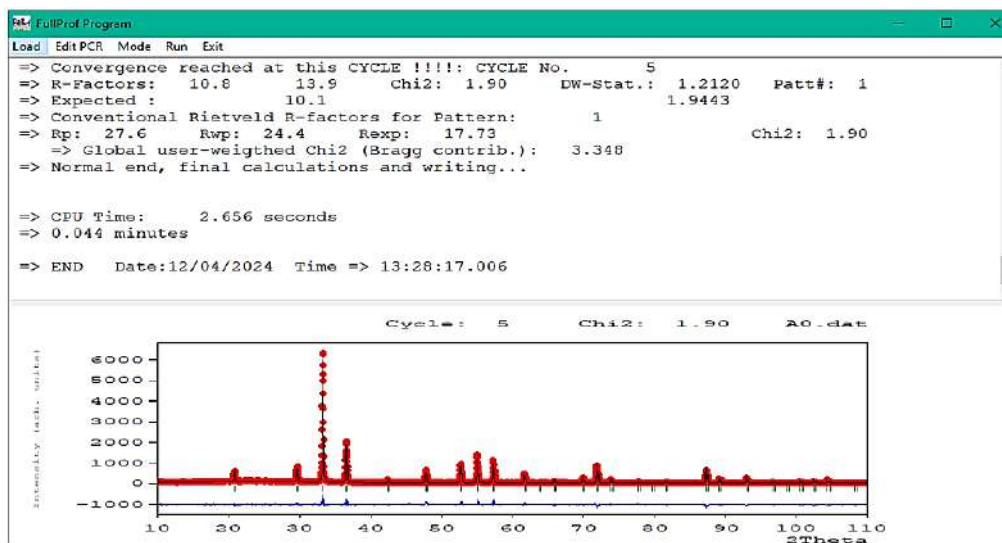
Retornando a janela “**Profile Parameters**” o operador observará que a caixa “**SZ**” estará selecionada indicado que os parâmetros foram refinados(Fig.123). Ao fim da rotina de refinamento o operador deve obter o perfil similar ao demonstrado na Figura 124.

Figura 122 - Refinamento do parâmetro SZ.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 123 - Interface gráfica exibida após a rotina de refinamento/analise microestrutural.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Ao fim da rotina de refinamento o operador deve obter um arquivo com extensão **.mic** com os resultados referente a análise microestrutural (Fig.125). Como demonstrado na Figura 126 além das contribuições anisotrópico do tamanho aparente do cristalito calculado ($\approx 59,02$ nm) também é possível obter através do método a deformação máxima aparente ($e = 4,9319$).

Figura 124 - Estrutura do arquivo .mic com suas contribuições relacionada ao tamanho aparente do cristalito, bem como, a deformação aparente do mesmo.

60	0.6223	0.0657	0.0811	0.0729	0.0000	0.0000	1.1376	1.1376	1.5499	611.35	4.9219
61	0.6653	0.0666	0.0793	0.0860	0.0000	0.0000	1.3135	1.3135	1.6924	561.68	4.9219
62	0.6858	0.0672	0.0785	0.0792	0.0000	0.0000	1.1966	1.1966	1.5924	595.55	4.9219
63	0.7057	0.0679	0.0776	0.0831	0.0000	0.0000	1.2411	1.2411	1.6288	581.23	4.9219
64	0.7057	0.0679	0.0776	0.0751	0.0000	0.0000	1.1211	1.1211	1.5205	616.41	4.9219
65	0.7438	0.0694	0.0759	0.0777	0.0000	0.0000	1.1324	1.1324	1.5375	612.95	4.9219
66	0.7622	0.0704	0.0751	0.0762	0.0000	0.0000	1.0977	1.0977	1.5093	623.72	4.9219
67	0.7801	0.0714	0.0742	0.0828	0.0000	0.0000	1.1775	1.1775	1.5767	599.39	4.9219
68	0.8148	0.0737	0.0725	0.0791	0.0000	0.1240	1.0950	1.1091	1.5117	624.55	4.9219
69	0.8316	0.0751	0.0717	0.0882	0.0000	0.2054	1.2045	1.2429	1.6052	591.58	4.9219
70	0.8481	0.0765	0.0709	0.0874	0.0000	0.2627	1.1765	1.2466	1.5846	599.72	4.9219
71	0.8481	0.0765	0.0709	0.0913	0.0000	0.2627	1.2290	1.2953	1.6285	584.60	4.9219
72	0.8957	0.0814	0.0683	0.0895	0.0001	0.3866	1.1521	1.3136	1.5754	606.94	4.9219
73	0.8957	0.0814	0.0683	0.0880	0.0001	0.3866	1.1331	1.2970	1.5596	612.71	4.9219
74	0.9110	0.0833	0.0675	0.0868	0.0001	0.4198	1.0996	1.2947	1.5365	623.10	4.9219
75	0.9409	0.0876	0.0658	0.1013	0.0001	0.4795	1.2411	1.4659	1.6638	581.23	4.9219
76	0.9698	0.0924	0.0642	0.0988	0.0001	0.5325	1.1677	1.4473	1.6142	602.29	4.9219
77	0.9698	0.0924	0.0642	0.0978	0.0001	0.5325	1.1563	1.4375	1.6048	605.72	4.9219
78	0.9840	0.0950	0.0634	0.0978	0.0001	0.5571	1.1345	1.4400	1.5932	612.29	4.9219
79	0.9980	0.0979	0.0626	0.1040	0.0001	0.5806	1.1829	1.5013	1.6396	597.81	4.9219
80	0.9980	0.0979	0.0626	0.1155	0.0001	0.5806	1.3135	1.6125	1.7481	561.68	4.9219
81	1.0117	0.1010	0.0618	0.1122	0.0001	0.6033	1.2508	1.5783	1.7027	578.54	4.9219
82	1.0253	0.1043	0.0611	0.1019	0.0001	0.6251	1.1117	1.4795	1.5955	619.32	4.9219
83	1.0253	0.1043	0.0611	0.1099	0.0001	0.6251	1.1993	1.5534	1.6674	593.07	4.9219
84	1.0519	0.1117	0.0598	0.1106	0.0001	0.6666	1.1526	1.5501	1.6448	606.81	4.9219
85											
86	Average apparent size and standard deviation (anisotropy): 599.02 (17.88)										
87	Average maximum strain and standard deviation (anisotropy): 4.9219 (0.0014)										

Fonte: Elaborado pelo autor.

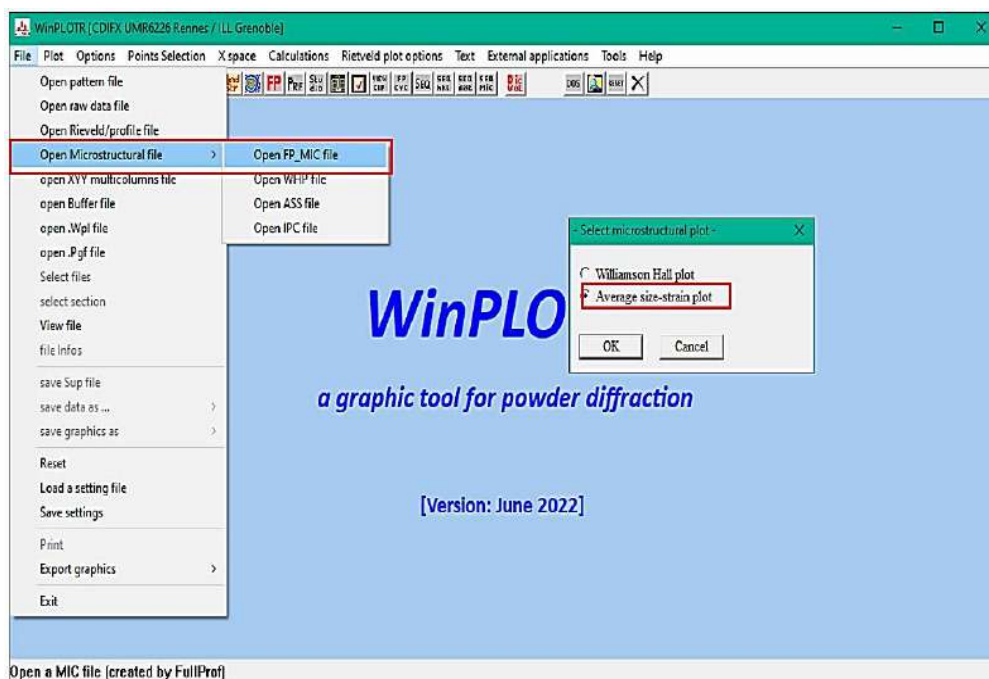
É possível também utilizando o programa WinPLOTR estimar através do arquivo **.mic** o tamanho aparente do cristalito utilizando o método de Halder-Wagner. Na aba de ferramentas do programa WinPLOTR (Fig.126), em **“File”** selecione a sequência: **“Open Microstructural file”**, **“Open FP_MIC file”** em seguida, habilite a função **“Average size-strain plot”** na janela **“Select microstructural plot”**(Fig.127). Na próxima etapa, selecione a opção da caixa de ferramentas **“Calculation”** e selecione **“Linear fit”** (Fig.128). O programa realizará o ajuste linear dos pontos do gráfico e por conseguinte, exibirá uma janela (Fig.129) com os dados referentes ao ajuste, o tamanho aparente do cristalito ($\approx 81,4$ nm) bem como a deformação aparente quadrática ($Ce = 5,8 \times 10^{-5}$) obtidos pelo método.

Figura 125 - Ícone gráfico para inicialização do programa WinPLOTR.



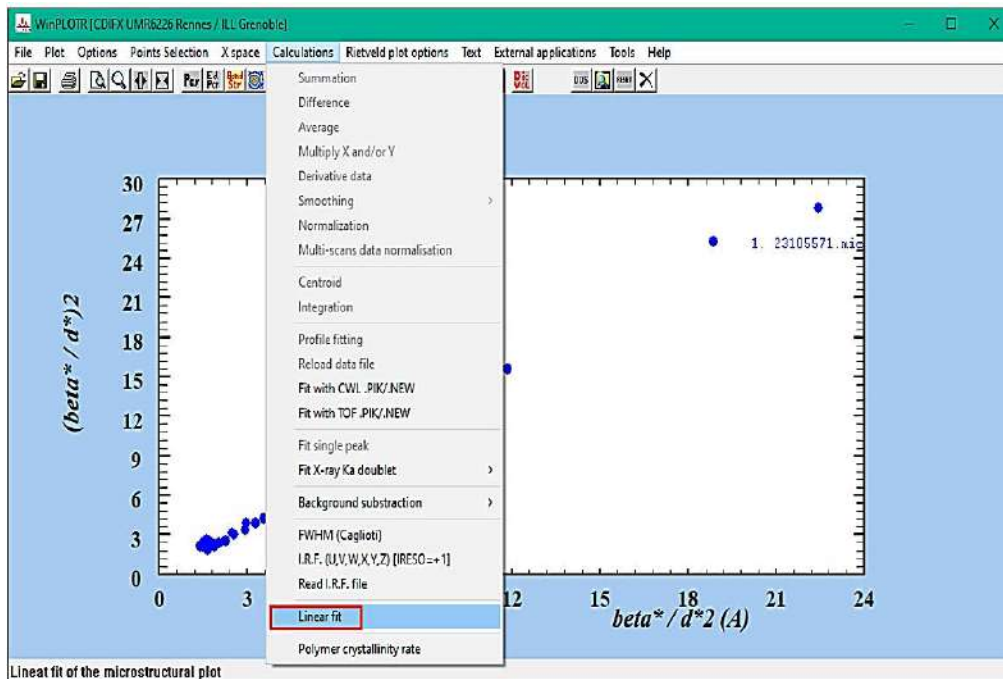
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 126 - Etapa de importação do arquivo .mic para o tratamento dos dados via análise microestrutural.



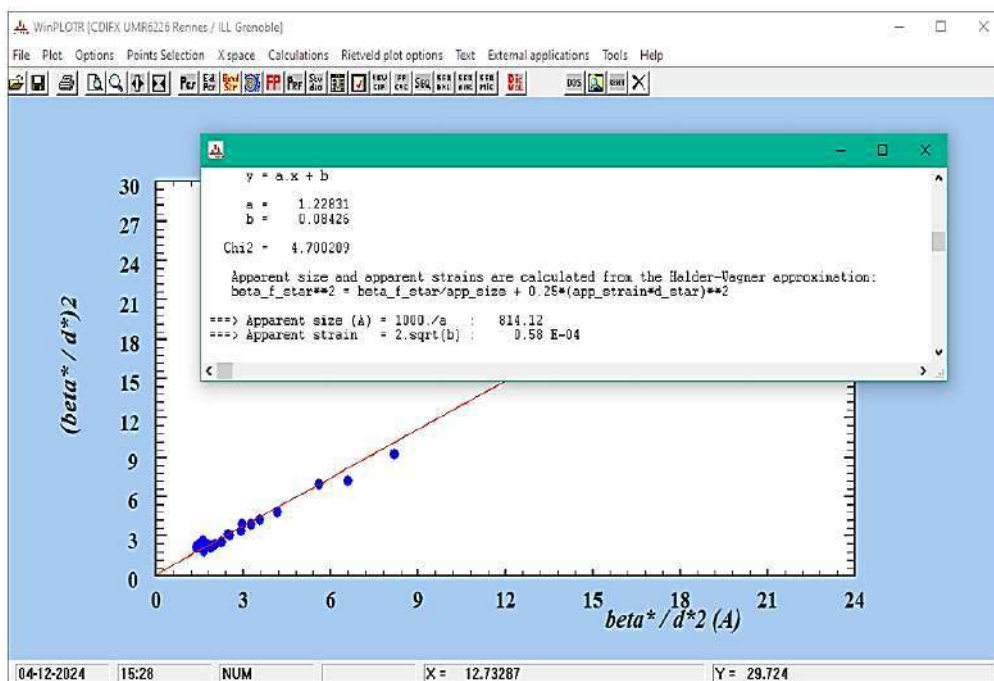
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 127 - Execução do ajuste linear da reta gerada pelo método microestrutural.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 128 - Ajuste linear, bem como, o tamanho/deformação aparente do cristalito.



Fonte: Elaborado pelo autor.

É possível também utilizando o programa WinPLOTR para plotar o gráfico de Williamson-Hall através do arquivo **.mic**. Na aba de ferramentas do programa WinPLOTR (Fig.130), em **“File”** selecione a sequência: **“Open Microstructural file”**, **“Open FP_MIC file”** em seguida, habilite a função **“Williamson-Hall plot”** na janela **“Select microstructural plot”**(Fig.131). Na próxima etapa, selecione a opção da caixa de ferramentas **“Calculation”** e selecione **“Linear fit”** (Fig.132). O programa realizará o ajuste linear dos pontos do gráfico e por conseguinte, exibirá uma janela com as contribuições referente ao ajuste. Os dados podem ser exportados para modelamento em programas específicos, seguindo as etapas demonstradas nas Fig.15.20 (modelamento no programa Origin Lab. (Fig.133)).

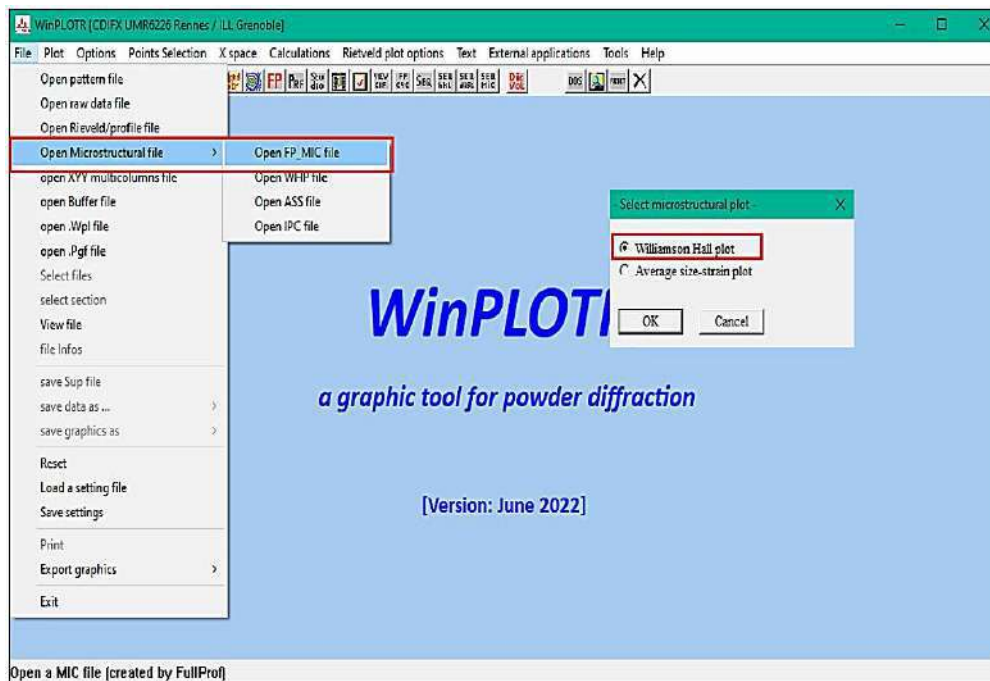
O gráfico de Williamson-Hall é uma técnica valiosa para determinar o tamanho do cristalito e a microdeformação em um material cristalino [41]. A princípio, o gráfico se baseia no fato de que as fórmulas aproximadas para alargamento de tamanho (β_L) e alargamento de deformação (β_e) se comportam de maneira diferente em relação ao ângulo de Bragg (θ). Sendo assim, se ambas as contribuições (tamanho e deformação) estiverem presentes, o seu efeito combinado pode ser estimado assumindo que a convolução é uma soma simples ou uma soma de quadrados. Portanto, a inclinação da reta corresponde às contribuições de deformação ($C\epsilon$) e a interceptação da reta corresponde ao componente de tamanho aparente ($K\lambda/L$) [42, 43].

Rotular cada ponto dos dados no gráfico de Williamson-Hall conforme o índice hkl de sua reflexão pode revelar padrões. Por exemplo, se certas reflexões estiverem ligeiramente acima da linha reta média, podem sugerir que os cristalitos em pó são mais estreitos em uma direção específica do cristal (por exemplo, direção $\langle 100 \rangle$).

Apesar de servir para estudar tendências no tamanho e deformação do cristalito em diferentes padrões de pó do mesmo composto sintetizado sob condições variadas. É importante ter em mente que o método Williamson-Hall fornece *insights* e seus valores absolutos devem ser interpretados relativamente e não absoluta. Portanto, é essencial considerar suas limitações e usá-lo criteriosamente na caracterização de materiais.

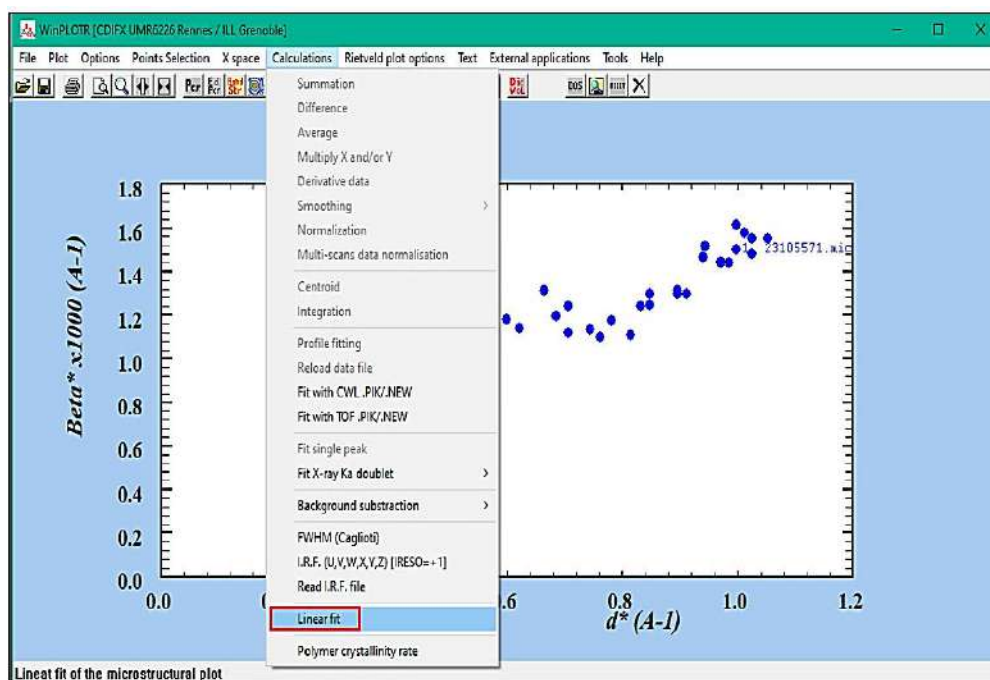
Figura 129 - Etapa de importação do arquivo .mic para o tratamento dos dados via análise microestrutural.

W-H.



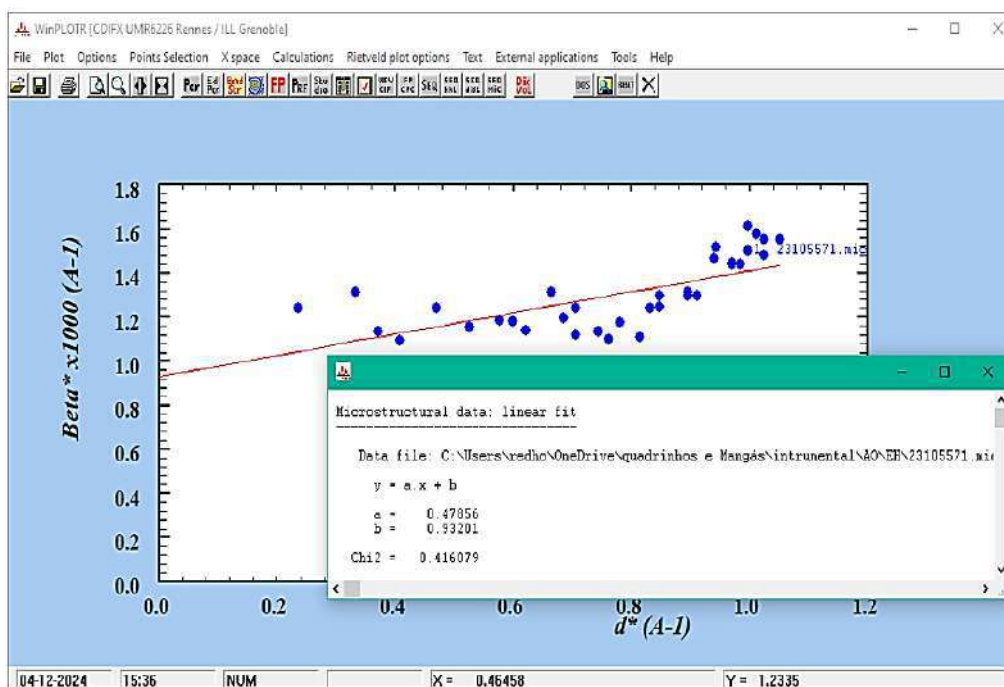
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 130 - Ajuste linear da reta.



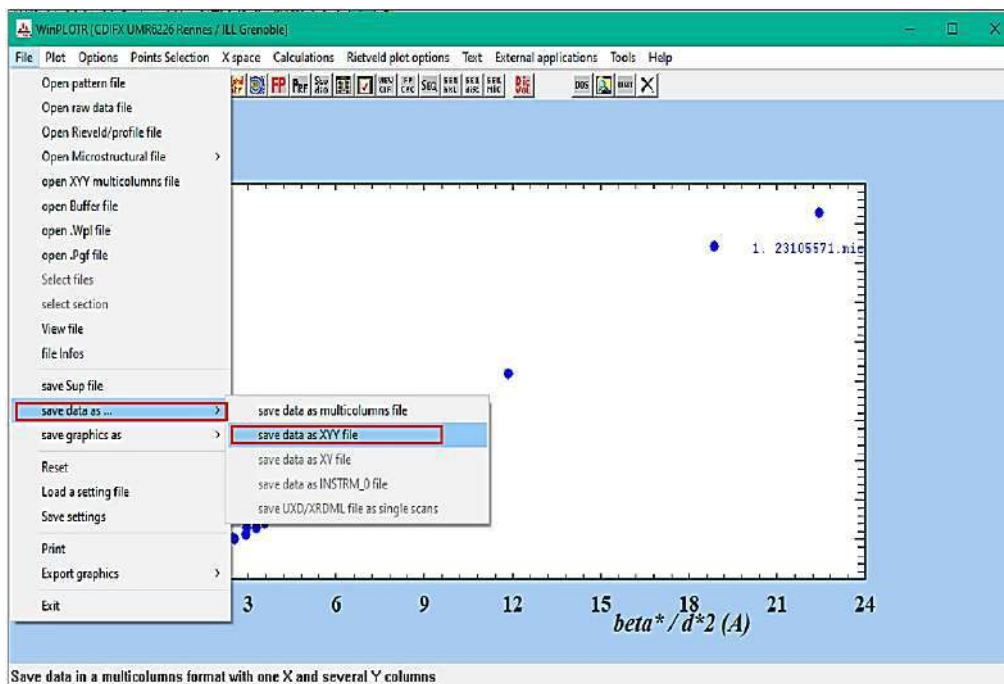
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 131 - Obtenção dos dados referente a inclinação da reta e sua interseção.



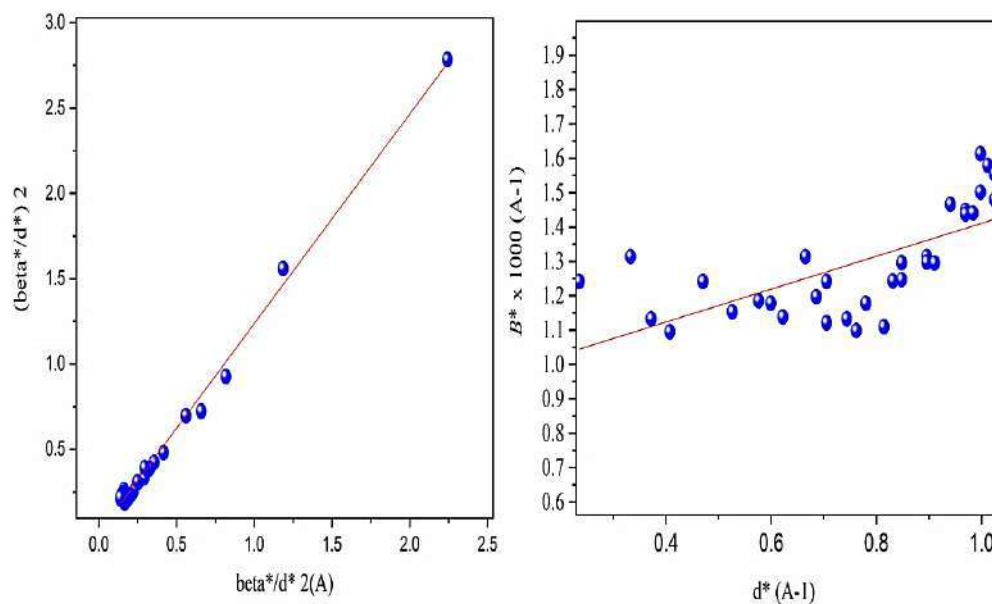
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 132 - Exportação do gráfico de Williamson-Hall.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 133 - Tratamento dos dados em software gráfico Origin Lab.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A representação teórica da forma e tamanho do cristalito pode ser modificando $J_{vi} = 5$ na linha [104] presente no arquivo **.pcr** (Fig.135). Logo em seguida o operador deve executar o refinamento para o programa gerar duas novas extensões de arquivos **.bin**. O arquivo gerado **.bin** referente a extensão pode ser acessado através programa GFourier conforme as figuras 136 e 137.

Figura 134 - Modificação do argumento da linha [104] Jvi=5 para obtenção do arquivo .bin.

```

89 !
90 !
91 | 80 !Number of refined parameters
92 !
93 ! Zero Code SyCos Code SySin Code Lambda Code MORE ->Patt# 1
94 -0.01204 21.0 0.00000 0.0 0.00000 0.0 0.000000 0.00 0
95 -----
96 ! Data for PHASE number: 1 ==> Current R_Bragg for Pattern# 1: 0.0000
97 -----
98 Effect of different synthesis methods on the morphology, optical behavior, and superior photocatalytic
99 !
100 !Nat Dis Ang Pr1 Pr2 Pr3 Jbt Irf Isy Str Furth ATZ Nvk Npr More
101 3 0 0 0.0 0.0 1.0 0 0 0 0 0 837.147 0 7 1
102 !
103 Jvi Jdi Hel Sol Mom Ter Brind RMua RMub RMuc Jtyp Nsp Ref Ph_Shift N_Domains
104 5 0 0 0 0 0 1.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0 0 0 0 0
105 !
106 !
107 P -4 3 n <--Space group symbol
108 !Atom Typ X Y Z Biso Occ In Fin N_t Spc /Codes
109 Ag1 Ag 0.25000 0.00000 0.50000 0.01807 0.25000 0 0 0 0 0
    
```

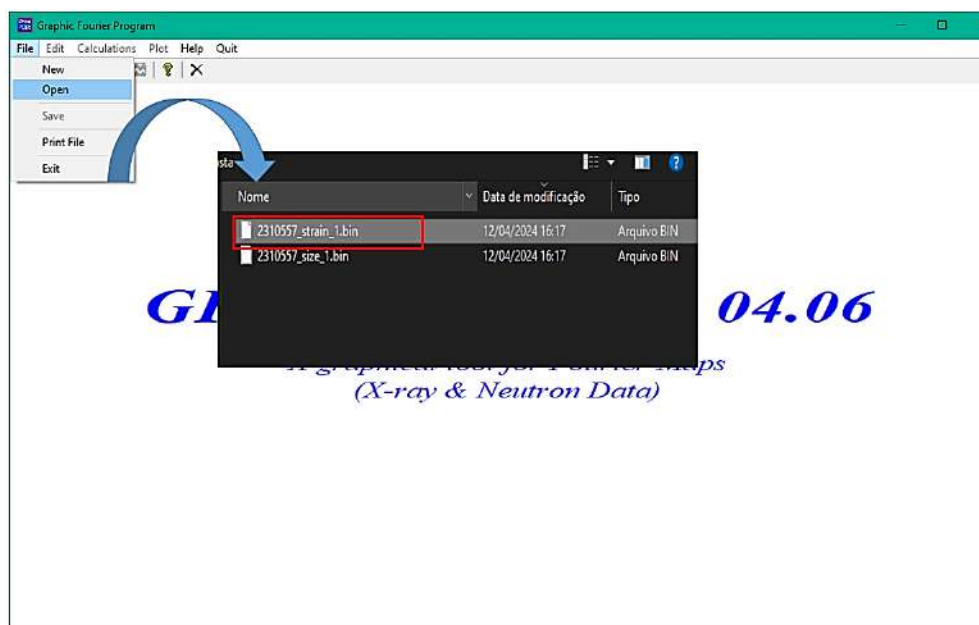
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 135 - Ícone de inicialização do programa GFourier.



Fonte: Elaborado pelo autor.

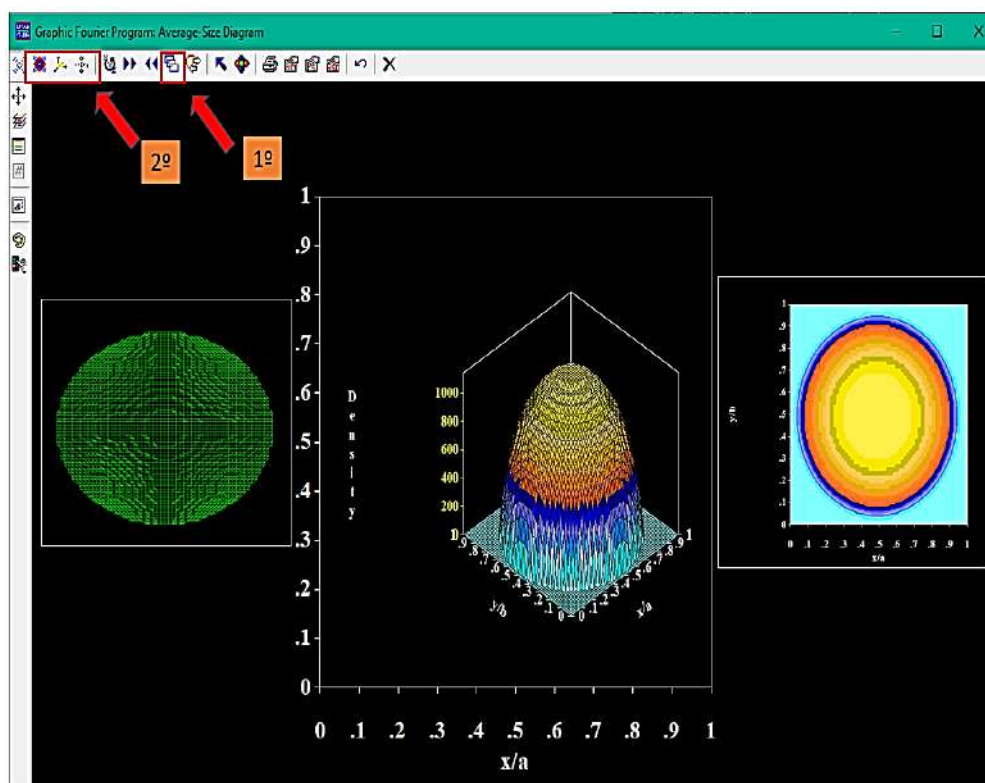
Figura 136- Importação do arquivo .bin. para o programa GFourier.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A representação teórica da forma e tamanho do cristalito pode ser obtida selecionando a opção “**Adding layers to one**” na caixa de ferramentas do programa. Logo em seguida a representação gráfica do cristalito pode ser obtida nas seguintes indexações: isosurface, Contour 3D e Fill Contour 2D (Fig.138).

Figura 137 - Representação gráfica da forma aparente do cristalito.



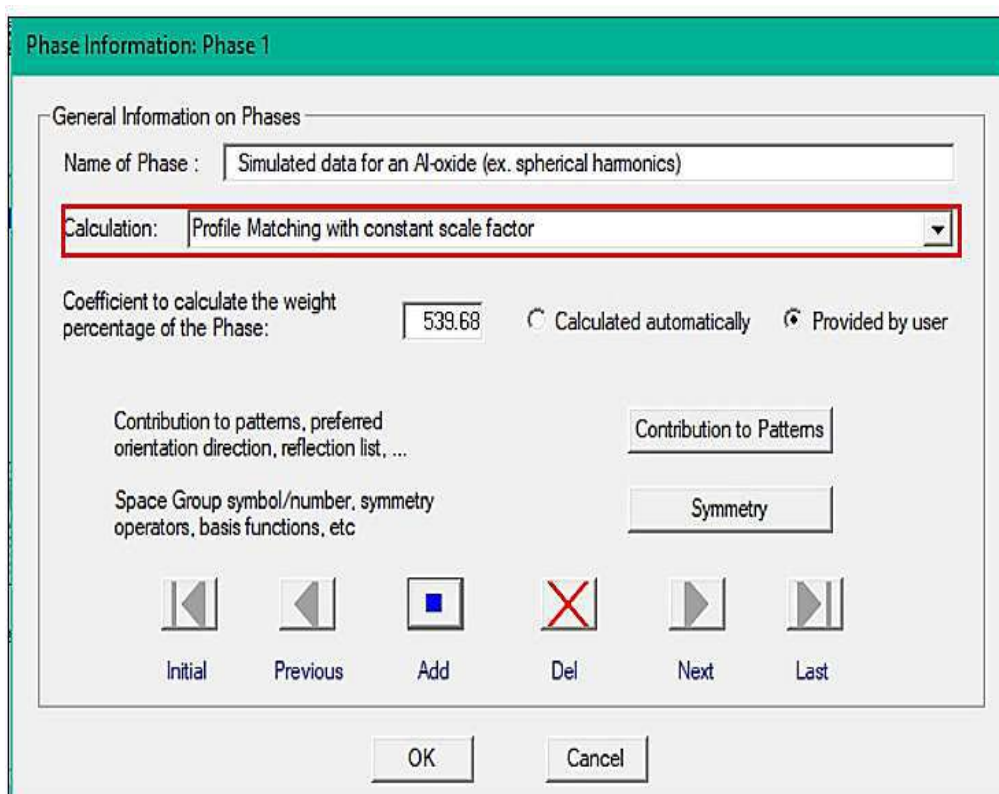
Fonte: Elaborado pelo autor.

Para a finalidade de validação dos dados obtidos pelo método de análise microestrutural nesse tópico é interativo associação com técnicas complementares de caracterização estrutural e morfologia dos cristalitos como, por exemplo, microscopia eletrônica de transmissão (MET).

Devido à forte correlação entre os parâmetros estruturais, o método de análise microestrutural pelo método de Rietveld pode levar dispendido de muito tempo de computação e por vezes levando a divergências ou mesmo a ausência de sentido físico dos dados obtidos. Sendo assim, o programa FullProf permite obter dados sobre tamanho e microdeformações com menos tempo de computação a partir de métodos alternativos menos exigentes, como, por exemplo, o método de Le Bail (Seção 13).

Seguindo a metodologia demonstrada na Seção 13, o operador deve refinar a amostra problema $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ para obtenção dos dados referente ao tamanho anisotrópico do cristalito. Conforme a Figura 139, na guia “**Phase Information...**” selecione a opção “**Profile Matching with constant scale factor**” na caixa “**Calculation**”. A rotina deve ser processada seguindo a ordem demonstrada na Tabela 9 onde os dados referentes a fase no tocante aos coeficientes Harmônicos Esféricos devem seguir o modelo $IsizeModel = 21$ da Tabela.8. (Fig.140).

Figura 138 - Etapa de refinamento através do método de Le Bail para análise microestrutural.

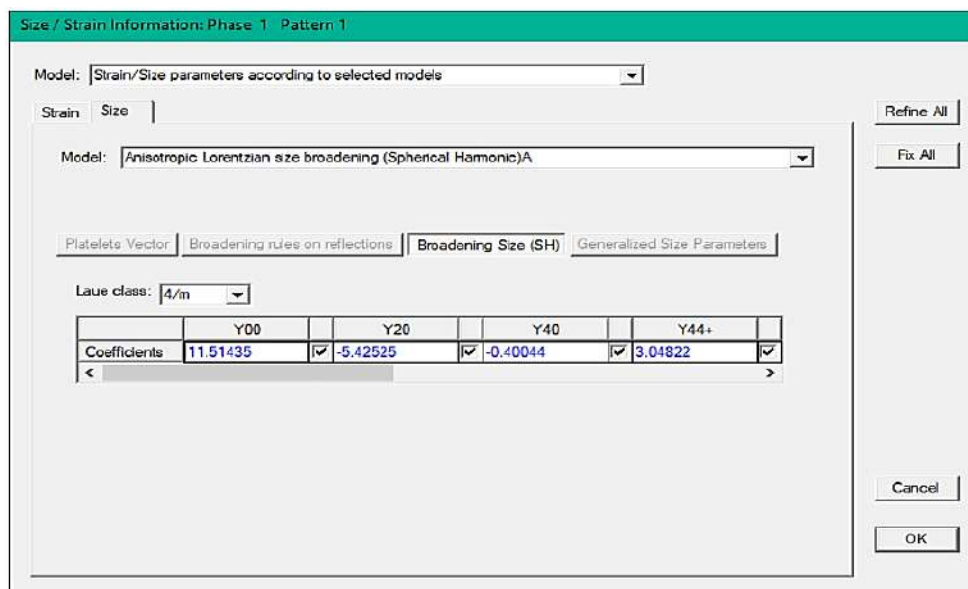


Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 9 - Ordem geral para o refinamento pelo método de Le Bail/ análise microestrutural.

Ordem	Parâmetro
1	Zero – Shift ou ponto zero do detector (padrão instrumental).
2	Background usando funções polinomiais até a segunda ordem ou se necessário corrigir o fundo usando interpolação linear.
3	Parâmetro de Rede.
4	<i>Y</i>
5	Preferência de orientação (se necessário).
6	Tamanho e efeitos de deformação (Análise microestrutural) Parâmetros <i>IG / SZ</i> .

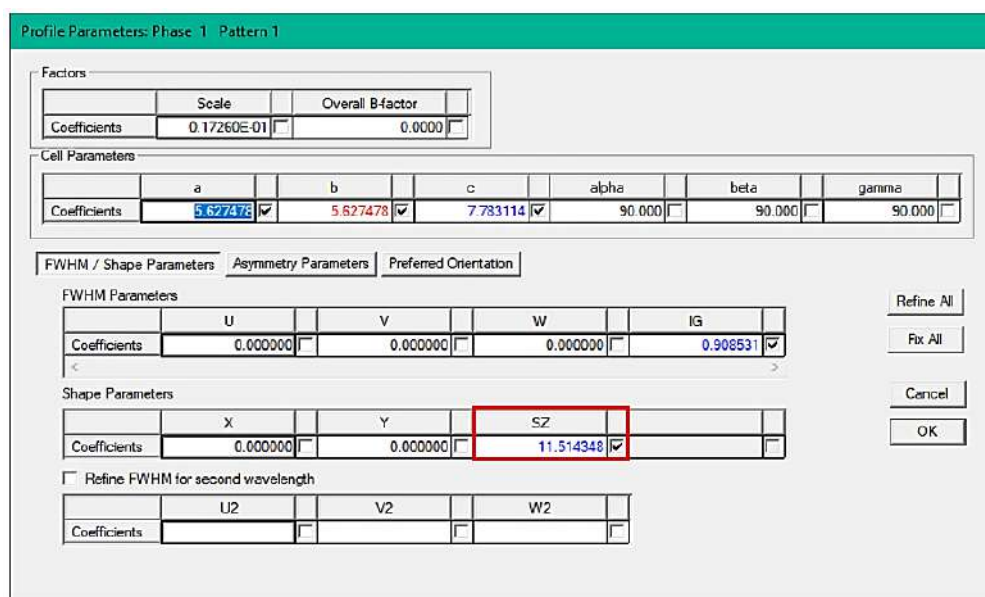
Figura 139 - Etapa de seleção dos coeficientes HS conforme a classe de Laue correspondente a fase investigada, bem como o modelo de análise microestrutural.



Fonte: Elaborado pelo autor.

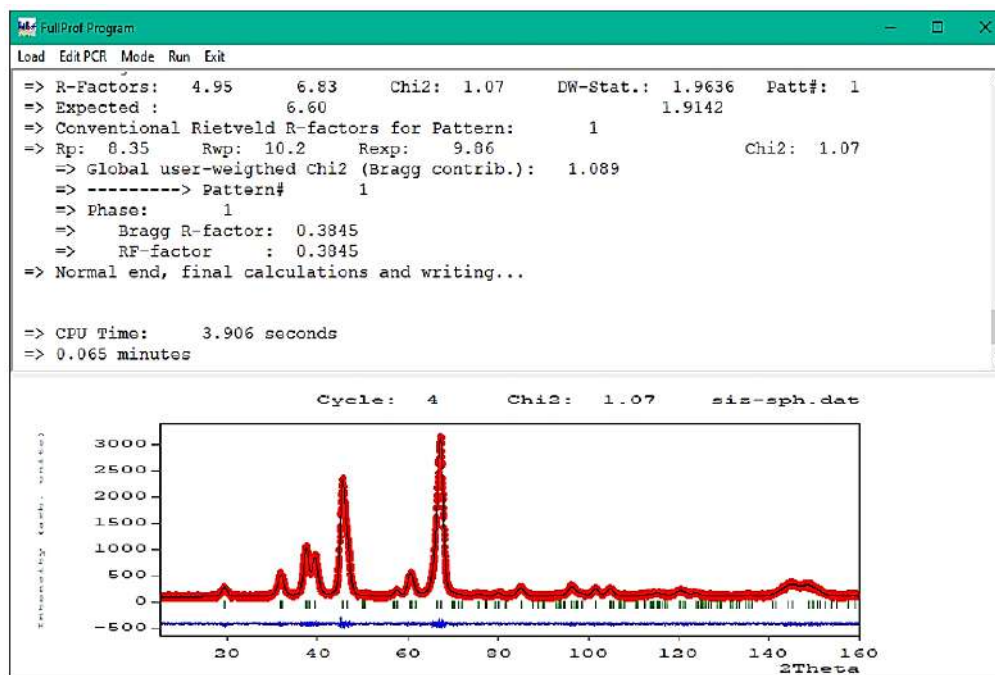
Retornando a janela “**Profile Parameters**” o operador observará que a caixa “**SZ**” estará selecionada indicado que os parâmetros foram refinados (Fig.17.28). Ao fim da rotina de refinamento o operador deve obter o perfil similar ao demonstrado na Fig. 17.19.

Figura 140 - Refinamento do parâmetro SZ.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 141 - Interface gráfica exibida após o refinamento do parâmetro SZ.

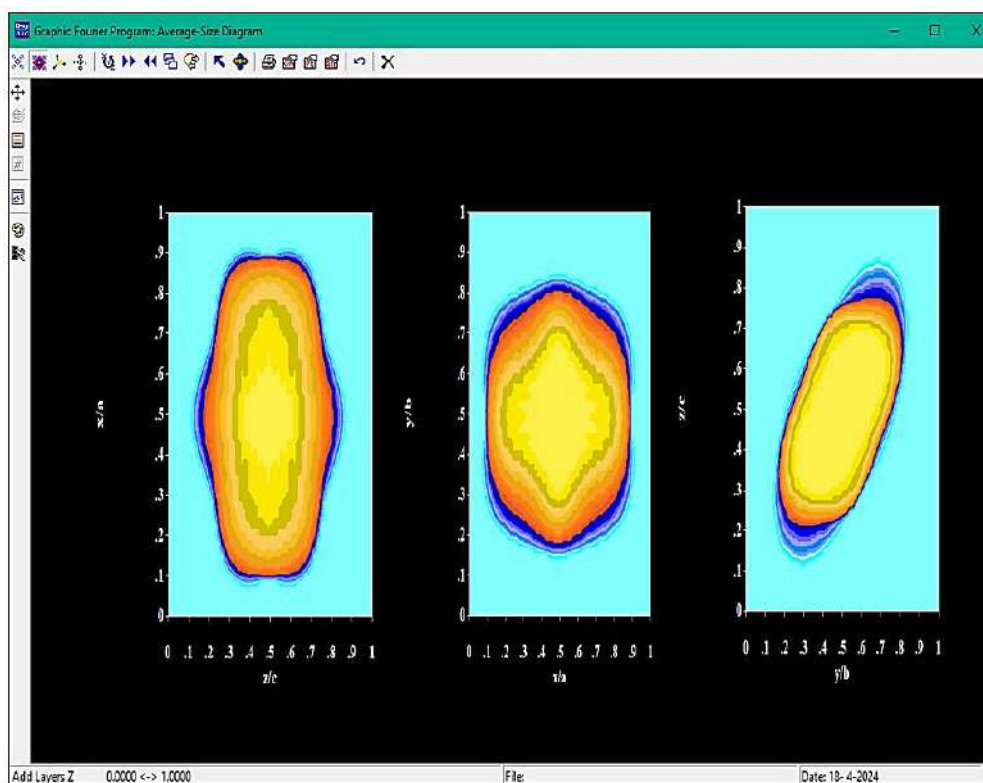


Fonte: Elaborado pelo autor.

Ao fim da rotina de refinamento, o operador deve obter um arquivo com extensão **.mic** com os resultados referentes a análise microestrutural. É possível também utilizando o programa WinPLOTR estimar através do arquivo **.mic** o tamanho aparente do cristalito utilizando o método de Halder-Wagner ou de Williamson-Hall.

A representação teórica da forma e tamanho do cristalito pode ser obtida selecionado a opção **“Adding layers to one”** na caixa de ferramentas do programa GFourier. Logo em seguida a representação gráfica do cristalito podem ser obtidas (Fig.143).

Figura 142 - Forma aparente e tamanho do cristalito obtidos via programa GFourier.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Considerações do autor

Como é demonstrado neste guia prático, o FullProf é uma ferramenta poderosa, uma vez que, em sua suíte, estão instalados diversos programas de tratamento e visualização de dados referentes à difração em geral. No entanto, não é necessário utilizá-los agora, mas, se possível, seria interessante desperdiçar um tempo para conhecê-los. Além disso, o usuário iniciante deve ter em mente que o método de Rietveld não se limita aos exemplos apresentados nesse manual prático. No entanto, apesar de ser simplificado, apresenta as etapas fundamentais e as principais diretrizes a serem seguidas para obter êxito no refinamento e quantificação de fases, além de nortear e dar início ao aprendizado sobre essa área tão fascinante e relevante que é a análise de dados de difração de pó e refinamento estrutural.

Está evoluindo, é necessidade constante, o refinamento estrutural deve evoluir, sempre visando dar respaldo aos dados cristalográficos. Porém, deve-se evitar a síndrome da busca pelo ajuste perfeito como validação dos dados, uma vez que a natureza do material muitas vezes não permite ter uma metodologia validada sobre rígidos critérios, e por tanto, não produz melhora nos fatores de qualidade. Apesar da introdução de parâmetros estatísticos ser uma constante nos métodos de refinamento estrutural na totalidade, tornando visível o resultado de um método bom e um método ruim, de nada adiantam se durante a busca pela qualidade do refinamento os resultados trazerem consigo a falta do sentido físico-químico. Portanto, rotina de refinamento bem como a indexação das fases, o refinamento estrutural, a quantificação das fases e a caracterização microestrutural presente numa dada amostra não pode ser uma tarefa “sofrida”, ela deve ser realista no limite que o método empregado impõe, pois aí reside o perigo dos erros de emissão de resultados.

Num futuro talvez não distante, o método poderá de deixar de existir ou será assimilado em detrimento de novos conceitos que poderão garantir maior proximidade com a estrutura real. Entretanto, devemos ter em mente que por hora, o método de refinamento estrutural é mais uma ferramenta que possibilita caracterizar matérias em complemento com outras técnicas analíticas.

Bibliografia

- [1] H. Rietveld, A profile refinement method for nuclear and magnetic structures, *Journal of Applied Crystallography* 2(2) (1969) 65-71.
- [2] The Rietveld Method, in: G. Will (Ed.), *Powder Diffraction: The Rietveld Method and the Two Stage Method to Determine and Refine Crystal Structures from Powder Diffraction Data*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2006, pp. 41-72.
- [3] R.A. Young, *The Rietveld Method*, Oxford University Press 1995.
- [4] H.M. Rietveld, *The Rietveld Method: A Retrospection*, 225(12) (2010) 545-547.
- [5] T. Runčevski, C.M. Brown, *The Rietveld Refinement Method: Half of a Century Anniversary*, *Crystal Growth & Design* 21(9) (2021) 4821-4822.
- [6] J.R. Carvajal, *An introduction to the Program FullProf 2000*, CEA/Saclay, France (2008).
- [7] J. Rodriguez-Carvajal, *FullProf computer program*, Version, 1998.
- [8] L.B. McCusker, R.B. Von Dreele, D.E. Cox, D. Louer, P. Scardi, *Rietveld refinement guidelines*, *Journal of Applied Crystallography* 32(1) (1999) 36-50.
- [9] P. Suortti, *Effects of porosity and surface roughness on the X-ray intensity reflected from a powder specimen*, *Journal of Applied Crystallography* 5 (1972) 325-331.
- [10] W. Pitschke, H. Hermann, N. Mattern, *The influence of surface roughness on diffracted X-ray intensities in Bragg-Brentano geometry and its effect on the structure determination by means of Rietveld analysis*, *Powder Diffraction* 8 (1993) 74 - 83.
- [11] C.F. Holder, R.E. Schaak, *Tutorial on Powder X-ray Diffraction for Characterizing Nanoscale Materials*, *ACS Nano* 13(7) (2019) 7359-7365.
- [12] J.A. Kaduk, S.J.L. Billinge, R.E. Dinnebier, N. Henderson, I. Madsen, R. Černý, M. Leoni, L. Lutterotti, S. Thakral, D. Chateigner, *Powder diffraction*, *Nature Reviews Methods Primers* 1(1) (2021) 77.
- [13] A. Altomare, M.C. Burla, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A.G.G. Moliterni, G. Polidori, *Early Finding of Preferred Orientation: Applications to Direct Methods*, *Journal of Applied Crystallography* 29(4) (1996) 341-345.
- [14] L.A. Aslanov, V.V. Chernyshev, H. Schenk, A.V. Yatsenko, *1-aminoanthraquinone: Crystal data and a model of molecular packing*, *Powder Diffraction* 13(2) (1998) 85-88.
- [15] E. Zolotoyabko, *Determination of the degree of preferred orientation within the March-Dollase approach*, *Journal of Applied Crystallography - J APPL CRYST* 42 (2009) 513-518.
- [16] P. Thompson, D.E. Cox, J.B. Hastings, *Rietveld refinement of Debye-Scherrer synchrotron X-ray data from Al₂O₃*, *Journal of Applied Crystallography* 20(2) (1987) 79-83.
- [17] L. Finger, D. Cox, A. Jephcoat, *A Correction for Powder Diffraction Peak Asymmetry Due to Axial Divergence*, *Journal of Applied Crystallography* 27 (1994) 892-900.
- [18] M. Tamer, *Quantitative Phase Analysis Based on Rietveld Structure Refinement for Carbonate Rocks*, *J Journal of Modern Physics*, Vol.04No.08 (2013) 9.
- [19] P. Zhao, L. Lu, X. Liu, A.G. De la Torre, X. Cheng, *Error Analysis and Correction for Quantitative Phase Analysis Based on Rietveld-Internal Standard Method: Whether the Minor Phases Can Be Ignored?*, *Crystals*, 2018.
- [20] M. Casas-Cabanas, M.R. Palacín, J. Rodríguez-Carvajal, *Microstructural analysis of nickel hydroxide: Anisotropic size versus stacking faults*, *Powder Diffraction* 20(4) (2005) 334-344.
- [21] B.H. Toby, *R factors in Rietveld analysis: How good is good enough?*, *Powder Diffraction* 21(1) (2006) 67-70.
- [22] T. Roisnel, J. Rodriguez-Carvajal, *WinPLOTR program*, Laboratoire de chimie du solide et inorganique moléculaire, UMR 6511 (2001).

- [23] F.C.M. Silva, L.K.R. Silva, A.G.D. Santos, V.P.S. Caldeira, J.F. Cruz-Filho, L.S. Cavalcante, E. Longo, G.E. Luz Jr, Structural Refinement, Morphological Features, Optical Properties, and Adsorption Capacity of α -Ag₂WO₄ Nanocrystals/SBA-15 Mesoporous on Rhodamine B Dye, *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials* 30(9) (2020) 3626-3645.
- [24] J.F. Berar, P. Lelann, ESD's and estimated probable error obtained in Rietveld refinements with local correlations, *Journal of Applied Crystallography* 24(1) (1991) 1-5.
- [25] A. Antoniadis, J. Berruyer, A. Filhol, Maximum-likelihood methods in powder diffraction refinements, *Acta Crystallographica Section A* 46(8) (1990) 692-711.
- [26] R.J. Hill, H.D. Flack, The use of the Durbin-Watson d statistic in Rietveld analysis, *Journal of Applied Crystallography* 20(5) (1987) 356-361.
- [27] P. Riello, P. Canton, G. Fagherazzi, A semi-empirical asymmetry function for X-ray diffraction peak profiles, *Powder Diffraction* 10(3) (1995) 204-206.
- [28] A. Altomare, F. Capitelli, N. Corriero, C. Cuocci, A. Falcicchio, A. Moliterni, R. Rizzi, *The Rietveld Refinement in the EXPO Software: A Powerful Tool at the End of the Elaborate Crystal Structure Solution Pathway*, Crystals, 2018.
- [29] A. Le Bail, Whole powder pattern decomposition methods and applications: A retrospection, *Powder Diffraction* 20(4) (2005) 316-326.
- [30] R.B. Lima, F.A.A. Barros, A.G.C. Sales, J.F. Cruz-Filho, R.M.P. Silva, V.P.S. Caldeira, A.G.D. Santos, R.S. Santos, A.E.B. Lima, G.E. Luz, Enhanced photoelectrocatalytic performance of direct Z-scheme CuWO₄/TiO₂ heterojunction for moxifloxacin oxidation, *Catalysis Today* 443 (2025) 114958.
- [31] M.A.R. Miranda, J.M. Sasaki, The limit of application of the Scherrer equation, *Acta Crystallographica Section A* 74(1) (2018) 54-65.
- [32] F.T.L. Muniz, M.A.R. Miranda, C. Morilla dos Santos, J.M. Sasaki, The Scherrer equation and the dynamical theory of X-ray diffraction, *Acta Crystallographica Section A* 72(3) (2016) 385-390.
- [33] P.C. Dey, R. Das, Effect of silver doping on the elastic properties of CdS nanoparticles, *Indian Journal of Physics* 92(9) (2018) 1099-1108.
- [34] D. Nath, F. Singh, R. Das, X-ray diffraction analysis by Williamson-Hall, Halder-Wagner and size-strain plot methods of CdSe nanoparticles- a comparative study, *Materials Chemistry and Physics* 239 (2020) 122021.
- [35] S.D. Dhruv, J. Kolte, P. Solanki, V. Solanki, J.H. Markna, B. Kataria, B.A. Amin, N. Agrawal, D.K. Dhruv, Synthesis, rietveld refinement, and microstructural characterization of bulk zinc gallium telluride, *Interactions* 245(1) (2024) 99.
- [36] C.I.d.L. Santos, M.S. Carvalho, E. Raphael, C. Dantas, J.L. Ferrari, M.A. Schiavon, Synthesis, Optical Characterization, and Size Distribution Determination by Curve Resolution Methods of Water-Soluble CdSe Quantum Dots, *Materials Research* 19 (2016).
- [37] M.B. Mohamed, D. Tonti, A. Al-Salman, A. Chemseddine, M. Chergui, Synthesis of High Quality Zinc Blende CdSe Nanocrystals, *The Journal of Physical Chemistry B* 109(21) (2005) 10533-10537.
- [38] R. Das, S.S. Nath, R. Bhattacharjee, Preparation of linoleic acid capped gold nanoparticles and their spectra, *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures* 43(1) (2010) 224-227.
- [39] A. Khorsand Zak, W.H. Abd. Majid, M.E. Abrishami, R. Yousefi, X-ray analysis of ZnO nanoparticles by Williamson-Hall and size-strain plot methods, *Solid State Sciences* 13(1) (2011) 251-256.
- [40] J. Rodríguez-Carvajal, FullProf.

- [41] V.D. Mote, Y. Purushotham, B.N. Dole, Williamson-Hall analysis in estimation of lattice strain in nanometer-sized ZnO particles, *Journal of Theoretical and Applied Physics* 6(1) (2012) 6.
- [42] M. Rabiei, A. Palevicius, A. Dashti, S. Nasiri, A. Monshi, A. Doustmohammadi, A. Vilkauskas, G. Janusas, X-ray Diffraction Analysis and Williamson-Hall Method in USDM Model for Estimating More Accurate Values of Stress-Strain of Unit Cell and Super Cells ($2 \times 2 \times 2$) of Hydroxyapatite, Confirmed by Ultrasonic Pulse-Echo Test, *Materials*, 2021.
- [43] S. Mustapha, M.M. Ndamitso, A.S. Abdulkareem, J.O. Tijani, D.T. Shuaib, A.K. Mohammed, A. Sumaila, Comparative study of crystallite size using Williamson-Hall and Debye-Scherrer plots for ZnO nanoparticles, *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology* 10(4) (2019) 045013.

Informações de suporte

- (2) https://drive.google.com/drive/folders/1dsez0gpjSQ3K1_SHIKhSIwaTST9V9J18?usp=drive_link



- (3) <https://www.iucr.org/resources/commissions/powder-diffraction/projects/qarr/data>



- (4) <https://www.ill.eu/sites/136ullprof/php/tutorials.html>



Índice remissivo

- Análise microestrutural, 100
 Análise quantitativa de Brindley, 89
 Assimetria do perfil de difração, 62
 B-global, 47
 BondStr, 71
 Classe de Laue, 111
 Coeficiente de Brindley, 80
Crystallographic Information File, 13
 Deformação aparente quadrática, 117
 Deformação máxima aparente, 116
 Desvio padrão estimando (esd's), 55
 Efeito do tamanho dos cristais, 10
 Fatores de temperatura isotrópico/
 anisotrópico, 43
 FullProf, 6
 FWHM, 10
 GFourier, 122
Goodness of fit, 58
 Halder-Wagner, 94
 Harmônicos Esféricos, 106
 Hugo M. Rietveld, 5
 Intensidades observadas ($y_{i(\text{observado})}$), 56
 Linhas de Bragg, 37
 Método de Le Bail, 90
 Método de Rietveld, 5
 Método de Scherrer, 94
 Método de Warren-Averbach, 95
 Multiplicidade do sítio, 44
 Padrão instrumental, 42
 Parâmetros de orientação preferencial, 66
 Parâmetros de perfil, 41
 Parâmetros de posição atômica, 43
 Parâmetros de rede, 39
 Parâmetros gaussianos, 41
 Pseudo-Voigt, 22
 Radiação de fundo, 49
 R_{Bragg} , 58
Reduced Chi-square, 58
 R_f , 58
R-Factors, 56
 Rotina de refinamento, 30
 R_p (fator de perfil), 56
 R_{wp} (fator de perfil ponderado), 57
 Tamanho aparente do cristalito, 116
TCH- Pseudo Voigt, 22
 UICr (Comissão da União internacional de
 Cristalografia), 8
 Williamson-Hall, 94
 WinPLOTR, 73
 χ^2 , 42

Agradecimentos

Agradecimentos a CNPQ-Capes e ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Piauí, PPGQ-UFPI e ao grupo de pesquisa GreenTec/PPGQ-UESPI pelo financiamento e apoio durante o desenvolvimento do meu trabalho de pesquisa. A meu orientado Prof. Dr. Geraldo Eduardo da Luz Jr. pela mentoria de longa data e cumplicidade. Ao quinteto de amigos científicos entusiasmados (o qual o encontro sempre resulta em boas ideias): Prof. Msc. Maciel dos Santos Lima, Prof. Msc. Tadeu Mendes de Sousa Costa, Prof. Dr. Luís Jeferson da Silva e Prof. Dr. Francisco de Assis de Araújo Barros. E finalmente, e não menos importante, a meus pais, minha esposa Fernanda Ferreira, a minha filha Sofia Ferreira, que sempre me apoiaram e me deram ânimo durante essa jornada.

Sobre os autores

João Ferreira da Cruz Filho é graduado em Licenciatura Plena em Química (2016), mestre em Química pela Universidade Estadual do Piauí (2018) e doutor em Química com ênfase em Físico-Química pela Universidade Federal do Piauí (2024). É servidor público desde 2011 (FMS) e autor e coautor de artigos científicos, capítulos de livros e HQs voltadas para o ensino de Química. Integrante do grupo de pesquisa GreenTec-UESPI onde desenvolve pesquisa em síntese, caracterização de fotocatalisadores semicondutores com emprego em fotocatalise heterogênea na degradação de poluentes persistentes.

Geraldo Eduardo da Luz Júnior é graduado em Licenciatura Plena em Química pela Universidade Federal do Piauí (2001), mestre em Química pela Universidade Federal do Piauí (2003) e doutor em Química pela Universidade Federal do Rio Grande do Norte (2010). É professor Associado IV da Universidade Estadual do Piauí, onde atualmente é coordenador do PPGQ. Exerceu as funções de Pró-Reitor de Administração, Pró-Reitor de Pesquisa e Pós-Graduação e Tutor do Programa de Educação Tutorial - PET. Entre 2020 e 2023. Foi Coordenador da Regional 1 (Norte, Nordeste e Centro-Oeste) da Sociedade Brasileira de Catálise (SBCat). Exerceu as funções de Gerente e Diretor técnico-científico da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Piauí (FAPEPI). Em nível de pós-graduação, atua junto aos Programas de Pós-Graduação em Química das Universidades Federal (UFPI) e Estadual (UESPI) do Piauí, com orientações em nível de mestrado e doutorado. Tem experiência na área de Química, com ênfase em Catálise Heterogênea e Ensino de Química, atuando principalmente nos seguintes temas: fotocatalise e fotoeletrocatalise heterogênea, desenvolvimento de sistemas óxidos semicondutores, remediação ambiental e ensino de Química.

joaoferreiradacruzfilho@gmail.com

geraldoeduardo@ccn.uespi.br

