



ANÁLISE DE DIFRATOGRAMAS ATRAVÉS DO MÉTODO DE REFINAMENTO ESTRUTURAL.

João Carlos de Andrade Getelina (PET/MEC-SESu - UNICENTRO), Celia Kimiê Matsuda (UNICENTRO), Ricardo Yoshimitsu Miyahara (Orientador), e-mail: rmiyahara@unicentro.br.

Universidade Estadual do Centro-Oeste, Setor de Ciências Exatas e da Terra, Departamento de Física, Guarapuava, Paraná.

Palavras-chave: caracterização de materiais, difração de raios X, Fullprof, método de Rietveld.

Resumo:

Este trabalho apresenta o método de refinamento de Rietveld, uma técnica para analisar difratogramas de raios X, utilizando como ferramenta o programa *Fullprof*. Além da apresentação do método, destaca-se uma discussão a respeito da eficiência dele, através da avaliação de alguns dos fatores de indicação que são introduzidos, bem como a possibilidade de análise por um recurso alternativo, a interpretação gráfica.

Introdução

Alguns anos após a descoberta dos raios X, o físico alemão Max von Laue elaborou uma maneira de verificar se, assim como toda onda eletromagnética, os raios X sofreriam difração ao incidir sobre um obstáculo ou fenda de grandeza comparável ao seu comprimento de onda. Mas como o comprimento de onda dos raios X é da ordem de $1,0 \text{ \AA}$ seria impossível construir uma fenda deste comprimento, pois este é o tamanho de diâmetros atômicos [1].

Laue observou que um sólido cristalino seria capaz de difratar um feixe de raios X, pois neste tipo de sólido os átomos estão dispostos em um arranjo regular, separados por distâncias na ordem de $1,0 \text{ \AA}$, numa configuração periódica denominada rede cristalina [2]. Foi constatado que ao incidir um feixe de raios X sobre um sólido cristalino ocorre realmente a difração; o feixe é espalhado em várias direções com diferentes intensidades.

Atualmente a difração de raios X é bastante utilizada, principalmente como ferramenta para identificação de materiais. Cada composto cristalino está estruturado de uma maneira distinta, portanto, a difração de raios X obtida é única e característica de cada material. Isto permite conhecer a estrutura interna de um dado sólido e identificar quais são os compostos que o compõem [3]. Existe um aparelho específico para esta função denominado difratômetro. Nele feixes de raios X incidem com diferentes ângulos sobre uma amostra de um material que se deseja investigar. Um detector se move ao redor da amostra e registra as intensidades para ângulos 2θ . O conjunto dos dados coletados da intensidade em relação ao ângulo 2θ é denominado difratograma.



O objetivo deste trabalho é apresentar e averiguar a eficiência de uma técnica de caracterização de compostos cristalinos utilizando difratogramas de raios X, conhecida como refinamento estrutural. Este método é também denominado método de Rietveld, introduzido pela primeira vez pelo próprio Rietveld. Será utilizado como ferramenta para o refinamento o programa *Fullprof*, devido ao seu grande uso, além de ser simples de utilizar e gratuito.

Metodologia

O método de refinamento estrutural consiste basicamente em determinar o melhor ajuste para o difratograma obtido experimentalmente em relação a um teórico calculado, através do método dos mínimos quadrados [4]. Para realizar o refinamento, então, é necessário conhecer superficialmente pelo menos alguns parâmetros do composto a ser investigado, como exemplo os parâmetros da célula unitária a , b e c [2]. Quanto mais parâmetros forem conhecidos, melhor será o resultado do refinamento.

Para que o refinamento de Rietveld seja efetuado pelo programa *Fullprof*, é necessário ter um arquivo de dados obtidos do difratograma e um tipo de arquivo próprio do programa. Neste arquivo estão todas as informações essenciais para o refinamento; os valores das intensidades para cada ângulo, algumas propriedades do difratômetro utilizado, os parâmetros que serão refinados, etc. O número de informações contidas neste arquivo é bastante grande, e por isso algumas vezes é importante conhecer o manual do programa, que pode ser encontrado gratuitamente na internet, assim como o próprio *Fullprof*.

Feita as devidas configurações iniciais corretamente, o programa identifica o arquivo e inicia a análise. Porém, para observar se o refinamento foi bem sucedido ou se está ocorrendo normalmente, é fundamental que o programa informe através de alguns indicadores a situação do refinamento. Para isto foram desenvolvidos vários fatores R , cada um com uma função específica, que são comumente utilizados para avaliá-lo.

Neste trabalho foram analisados dois fatores, o R -Bragg e o χ^2 , observando como seus valores implicam em um bom refinamento. Além disso, foi avaliada também a análise gráfica, que pode indicar a qualidade do procedimento independentemente dos valores obtidos para os fatores R . Foram refinados três arquivos da mesma amostra de uma substância conhecida com os mesmos parâmetros, variando somente os parâmetros estruturais a , b e c . Logo após introduz-se a análise gráfica como outro recurso disponível.

Resultados e Discussão

Para avaliar o efeito dos fatores R -Bragg e χ^2 em relação à qualidade do refinamento, foram realizados três refinamentos para uma mesma substância conhecida modificando somente os parâmetros a , b e c . A tabela 1 mostra os valores iniciais desses parâmetros para cada um dos arquivos. O arquivo denominado original representa o refinamento realizado com parâmetros iniciais próximos ao modelo correto, obtidos na literatura.

A tabela 1 também apresenta os valores obtidos para os fatores χ^2 e R -

Bragg após uma série de cinco refinamentos, cada um com 10 ciclos. O arquivo original foi refinado mais vezes e está ali somente para comparar com os demais. É possível observar na tabela 1 que o Chi2 é um dos principais fatores que permite conhecer a qualidade do refinamento realizado. À medida que os valores de a, b e c se distanciavam do valor correto, o fator Chi2 aumentava cada vez mais. O arquivo s5, por exemplo, apresenta um Chi2 de 213. Já no arquivo s10 o valor de Chi2 diminuiu drasticamente para 11,5, não muito acima do valor obtido para o arquivo s9, que é 11,3. Normalmente, um refinamento é qualificado como satisfatório quando o valor de Chi2 é menor que dois. O arquivo original apresenta um Chi2 igual a 1,66, indicando que o refinamento foi bem sucedido.

Analisando os valores do R-Bragg para os três refinamentos, não é possível obter uma relação direta entre o valor apresentado e a qualidade do refinamento. Observa-se que os valores estão bem próximos e o menor deles é para o arquivo s5. Examinando somente estes três valores, é possível afirmar que quanto menor o valor de R-Bragg, pior é o refinamento realizado. Porém, ao comparar com o valor original, vê-se que o R-Bragg é ainda menor que os demais, portanto esta hipótese pode ser descartada.

A princípio, observar como se comporta o fator Chi2 é o mais indicado para avaliar o refinamento. Durante os ciclos foi possível observar que para o arquivo s5 o valor do Chi2 só aumentava, enquanto para os outros dois o valor diminuía durante os ciclos das primeiras etapas, mas a partir da terceira etapa começaram a aumentar. É recomendado que o refinamento seja interrompido quando este valor cresce constantemente, isto indica que existe alguma coisa que pode ser modificada para obter o melhor modelo possível. Em relação ao valor de R-Bragg, talvez seja necessária uma investigação mais aprofundada para compreender o seu comportamento perante refinamentos bem sucedidos.

Muitas vezes, porém, a análise do refinamento não pode ser limitada somente pelos valores dos indicadores. O programa oferece um recurso onde é possível visualizar o ajuste das curvas experimentais e teóricas. Examinando este gráfico, é possível avaliar se o refinamento está sendo bem efetuado. A figura 1 mostra um exemplo deste tipo de gráfico referente a uma amostra cristalina na qual o valor obtido para o Chi2 após o refinamento é 3,92. Apesar de ser um valor maior do que o ideal, o gráfico demonstra um bom comportamento, indicando certamente que aquela substância está presente na amostra. O resultado não é satisfatório, pois o valor de Chi2 indica que o refinamento pode melhorar, mas muitas vezes esta análise é suficiente para caracterizar o material.

Tabela 1 – Valores dos parâmetros a, b e c para cada um dos arquivos refinados, além dos valores de Chi2 e R-Bragg após cinco refinamentos, exceto o original.

Nome do arquivo	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Chi2	R-Bragg
s5	5,00000	5,00000	5,00000	213	8,32
s10	10,00000	10,00000	10,00000	11,5	9,96
s9	9,50000	9,50000	6,50000	11,3	10,4
Original	9,41751	9,41751	6,87190	1,66	1,62

Ha0700 CELL: 9.42131 9.42131 6.88989 90.0000 90.0000 12

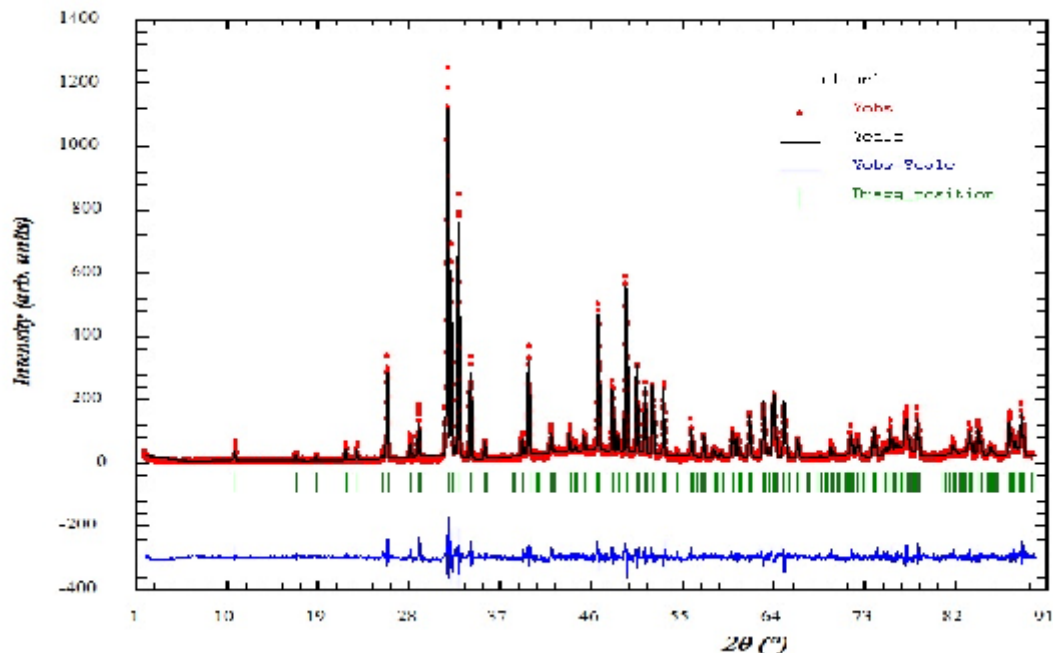


Figura 1 – Gráfico demonstrando a relação entre os dados experimentais, representados como pontos vermelhos, e a curva teórica calculada, representada pela linha preta. A curva azul representa a diferença entre os dois.

Conclusões

O método do refinamento estrutural de Rietveld mostrou ser bastante eficaz na caracterização de materiais. Ficou evidente a importância da introdução de fatores indicativos, como o χ^2 e o R-Bragg, para determinar o sucesso do refinamento. Foi possível averiguar que o fator χ^2 é extremamente relevante no processo e que é necessário um estudo mais detalhado para o fator R-Bragg. A interpretação gráfica mostrou-se como uma alternativa importante para a análise do refinamento, facilitando muitas vezes o processo de caracterização.

Agradecimentos

Ao MEC/SESu pela bolsa PET.

Referências

- [1] Halliday, D.; Resnick, R.; Walker, J. *Fundamentos da Física*, 8ª edição. Ed.: LTC. Rio de Janeiro, 2009; Vol. 4.
- [2] Kittel, C. *Introduction to Solid State Physics*, 8th edition. Ed.: Wiley. New York, 2005.
- [3] Cullity, B. D.; Stock, S. R. *Elements of X-ray Diffraction*, 3rd edition. Ed.: Prentice Hall. New Jersey, 2001.
- [4] Young, R. A. *The Rietveld Method*. Ed.: Oxford University Press. New York, 1993