

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas

Dissertação de Mestrado

Sobre a teoria da difração de raios-X em estruturas  
tridimensionais

Autor: Carlos Esteves Teixeira  
Orientador: Prof. Paulo Roberto Gomes Brandão  
Janeiro/2014

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas

Carlos Esteves Teixeira

## Sobre a teoria da difração de raios-X em estruturas tridimensionais

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica,  
Materiais e de Minas da Universidade Federal de Minas Gerais

Área de concentração: Tecnologia Mineral  
Orientador: Prof. Paulo Roberto Gomes Brandão

Belo Horizonte  
Escola de Engenharia da UFMG  
2014

## **Agradecimentos**

Tomando a experiência de grandes homens como Sócrates, Pascal e Nietzsche, devo reconhecer que a gratidão é, sem dúvida, um dos aspectos da capacidade de apreciação que define o cerne ético de um indivíduo.

Assim, gostaria de agradecer ao meu orientador, o prof. Dr. Paulo Roberto G. Brandão, por todo o apoio e também por ter me ajudado durante todo o processo. Aos mestres que tive a oportunidade de conviver e aqueles vários outros sobre os quais eu pude somente ler sobre suas vidas. Agradeço também a oportunidade dada pela UFMG a mim em aprimorar não somente as minhas categorias técnicas-científicas mas também o meu acesso compreensivo sobre a realidade. Meus sinceros agradecimentos.

"Oh, no single piece of our mental world is to be hermetically sealed off from the rest, and there is not a square inch in the whole domain of our human existence over which Christ, who is Sovereign over all, does not cry: 'Mine!'"

Abraham Kuyper

## Sumário

1.	Introdução.....	10
2.	Objetivos.....	12
3.	Revisão Bibliográfica.....	13
3.1	Teoria matemática da difração – Cristalografia matemática .....	13
3.1.1	Redes e redes duais .....	13
3.1.2	Politopos, poliedros e teoria geométrica da dualidade.....	16
3.1.3	Simetria .....	20
3.1.4	Medidas e Transformadas.....	23
3.2	Espalhamento em redes .....	27
3.3	Primeiros princípios físicos da difração .....	31
3.3.1	Espalhamento por entidade isolada .....	32
3.3.2	Espalhamento por conjunto de entidades .....	35
3.3.3	Física da difração .....	37
3.4	Cristalografia descritiva .....	40
3.4.1	História da cristalografia descritiva.....	41
3.4.2	Aspectos gerais de simetria.....	42
3.4.3	Estruturas cristalinas simétricas .....	44
3.4.4	Espaço recíproco.....	46
3.5	Difração e simetria.....	47
3.5.1	Determinação dos parâmetros geométricos e de simetria.....	49
3.6	Solução estrutural .....	51
3.6.1	Métodos tradicionais .....	51
3.6.2	Método do espaço real .....	53
3.6.3	Refinamento estrutural.....	54
3.6.4	Bibliotecas computacionais.....	57
4.	Metodologia.....	58
4.1	Materiais.....	58
4.2	Instrumentos e procedimento .....	59
5.	Análise dos resultados.....	60
5.1	Linha de base.....	64
5.2	Detecção de picos e indexação .....	70
5.2.1	Identificação de picos baseada em dados.....	70

5.2.2	Indexação baseada em dados.....	77
5.2.3	Identificação e indexação de picos baseadas em modelo .....	81
5.2.4	Considerações matemáticas sobre a indexação.....	85
5.3	Definição do espaço de grupo.....	87
5.4	Refino de estrutura.....	89
5.4.1	Refinamento utilizando o CheckCell .....	90
5.4.2	Refinamento utilizando o Gsas e Fullprof .....	92
5.5	Quantificação de picos e fases baseada em modelo.....	102
6.	Conclusões.....	128
7.	Sugestões para trabalhos futuros .....	130
8.	Bibliografia.....	131
Apêndice A	.....	136
Apêndice B.....		138
Apêndice C.....		142

## *Lista de figuras*

Figura 3.1 - Exemplos de redes 1-2-3 dimensional e seus respectivos vetores de rede (Hestenes e Holt, 2007). .....	14
Figura 3.2 - (a) um $\mathcal{H}$ – <b>politopo</b> e (b) um $\mathbf{v}$ – <b>politopo</b> (Gallier, 2012). .....	17
Figura 3.3 - Poliedros (a) 1-dimensional, (b) 2-dimensional e (c) 3-dimensional (Fukuda, 2004). .....	18
Figura 3.4 - Relações geométricas entre um politopo e o seu dual (Fukuda, 2004). .....	19
Figura 3.5 - Estrutura de cálculo e solução envolvendo transformadas integrais (Arfken e Weber, 2006). .....	24
Figura 3.6 - Elementos geométricos do espalhamento de radiação por um átomo (Patterson e Bailey, 2007). .....	32
Figura 3.7 - Ilustração sobre a lógica de interação da radiação com um sistema periódico (Jaggard, 1976). .....	38
Figura 3.8- Geometria de Bragg para a reflexão por planos cristalográficos sucessivos (Massa, 2004). .....	40
Figura 3.9 - Ilustração de uma célula primitiva com os seus vetores de base. ....	45
Figura 3.10 - 14 células de Bravais (Henry e Lonsdale, 1952). .....	46
Figura 3.11 - Representação dos elementos geométricos principais do espaço real e recíproco (Kittel, 2005). .....	47
Figura 3.12 - Etapas para a determinação estrutural. ....	48
Figura 3.13 - Procedimento básico de indexação de um padrão de raios-X (Rudolf, 1993). .....	50
Figura 3.14 - Composição complexa do fator de espalhamento (Blake et al, 2002). .....	52
Figura 3.15 - Metodologia de otimização dos métodos em espaço real (Harris, 2001). .....	53
Figura 5.1 - Distribuição granulométrica das partículas da amostra de hematita pura. ....	61
Figura 5.2 - Distribuição granulométrica das partículas da amostra de quartzo puro. ....	61
Figura 5.3 - Representação tridimensional dos perfis de difração. ....	62
Figura 5.4 - Representação bidimensional dos perfis de difração. ....	62
Figura 5.5 - Difratoograma da amostra H100Q0. ....	63
Figura 5.6 - Difratoograma da amostra H0Q100. ....	63
Figura 5.7 - Difratoograma da amostra H25Q75. ....	63
Figura 5.8 - Difratoograma da amostra H50Q50. ....	63
Figura 5.9 - Difratoograma da amostra H75Q25. ....	64
Figura 5.10 - Linhas de base para a amostra H100Q0 considerando valores de corte iguais a (a) 0.01 e (b) 1.00. ....	66
Figura 5.11 - Linhas de base para a amostra H0Q100 considerando valores de corte iguais a (a) 0.01 e (b) 1.00. ....	66
Figura 5.12 - Linhas de base para a amostra H25Q75 considerando valores de corte iguais a (a) 0.01 e (b) 1.00. ....	66
Figura 5.13 - Linhas de base para a amostra H50Q50 considerando valores de corte iguais a (a) 0.01 e (b) 1.00. ....	66
Figura 5.14 - Linhas de base para a amostra H75Q25 considerando valores de corte iguais a (a) 0.01 e (b) 1.00. ....	67

Figura 5.15 - Linhas de base obtidas para as amostras (a) H100Q0, (b) H0Q100, (c) H25Q75, (d) H50Q50 e (e) H75Q25. ....	69
Figura 5.16 - Efeito janela sobre a determinação da linha de base: (direita) janela igual 35 unidades e (esquerda) ampliação de alguns pontos críticos dentro do difratograma. ....	69
Figura 5.17 - Difratograma para identificação de picos da amostra H100Q0. ....	71
Figura 5.18 - Comparação do efeito do valor de corte para o pico na qualidade da detecção: (esquerda) peak_thres = 0,01 e (direita) peak_thres = 1,00. ....	72
Figura 5.19 - Difratograma para identificação de picos da amostra H0Q100. ....	72
Figura 5.20 - (esquerda) Difratograma para identificação de picos da amostra H25Q75 e (direita) capacidade do algoritmo em identificar ombros nos picos. ....	73
Figura 5.21 - (esquerda) Difratograma para identificação de picos da amostra H50Q50 e (direita) capacidade do algoritmo em identificar ombros nos picos. ....	73
Figura 5.22 - (esquerda) Difratograma para identificação de picos da amostra H75Q25 e (direita) capacidade do algoritmo em identificar ombros nos picos. ....	74
Figura 5.23 - Identificação de um espaço de grupo e suas reflexões através do software Fullprof para a amostra H100Q0. ....	81
Figura 5.24 - Identificação das reflexões relacionadas a certo espaço de grupo gerada pelo software CheckCell para a amostra H100Q0. ....	81
Figura 5.25 - Identificação das reflexões relacionadas a certo espaço de grupo gerada pelo software CheckCell para a amostra H100Q0 seguindo o procedimento sugerido pelo autor. ....	82
Figura 5.26 - Identificação de um espaço de grupo e suas reflexões através do software Fullprof para a amostra H0Q100. ....	83
Figura 5.27 - Identificação das reflexões relacionadas a certo espaço de grupo gerada pelo software CheckCell para a amostra H0Q100. ....	83
Figura 5.28 - Identificação das reflexões relacionadas a certo espaço de grupo gerada pelo software CheckCell para a amostra H0Q100 seguindo o procedimento sugerido pelo autor. ....	84
Figura 5.29 - Perfil original (vermelho), refinado (preto) e a linha de diferença (azul) para a amostra H100Q0. ....	93
Figura 5.30 - Perfil original (vermelho), refinado (preto) e a linha de diferença (azul) para a amostra H0Q100. ....	93
Figura 5.31 - Perfil original (vermelho), refinado (preto) e a linha de diferença (azul) para a amostra H25Q75. ....	94
Figura 5.32 - Perfil original (vermelho), refinado (preto) e a linha de diferença (azul) para a amostra H75Q25. ....	94
Figura 5.33 - (esquerda) Perfil original (vermelho) e refinado (verde) e (direita) perfil de erros relativos normalizados da regressão para a amostra H100Q0. ....	98
Figura 5.34 - (esquerda) Perfil original (vermelho) e refinado (verde) e (direita) perfil de erros relativos normalizados da para a amostra H0Q100. ....	98
Figura 5.35 - (esquerda) Perfil original (vermelho) e refinado (verde) e (direita) perfil de erros relativos normalizados da para a amostra H25Q75. ....	99
Figura 5.36 - (esquerda) Perfil original (vermelho) e refinado (verde) e (direita) perfil de erros relativos normalizados da para a amostra H50Q50. ....	99
Figura 5.37 - (esquerda) Perfil original (vermelho) e refinado (verde) e (direita) perfil de erros relativos normalizados da para a amostra H75Q25. ....	99



## **Resumo**

A capacidade de inferir sobre a estrutura da matéria por meio da teoria da interação radiação-matéria talvez seja a perspectiva de análise mais bem sucedida dentro da cristalografia. Uma dessas perspectivas consiste na utilização de raios-X para determinar aspectos cristaloquímicos do material analisado.

A avaliação dos dados de difração de raios-X deve ser feita seguindo longas estratégias de extração de informação. Neste trabalho, foram utilizadas amostras puras e suas misturas controladas como material experimental para interpretar e inferir, seguindo uma estratégia *ab initio*, sobre a estrutura e a composição da matéria. Assim, foram preparadas cinco amostras, compostas a partir das porções puras de quartzo e hematita, que seguiram proporções de abundância relativa iguais a 1:0, 2:1, 1:1, 1:2 e 0:1 entre as fases estudadas. Todas as amostras foram submetidas à análise em um difratômetro de tubo de cobre na faixa 3,01-79,99° do espectro de medida. Os resultados numéricos foram submetidos à avaliação de softwares destinados à solução e ao refinamento estrutural (CheckCell, Fullprof e Gsas) e também foram extraídas informações estruturais-composicionais (e.g., fator de estrutura), considerando o arcabouço físico-matemático do fenômeno.

Todas as análises realizadas permitiram inferir sobre a capacidade dos métodos baseados em minimização de erros quadráticos em determinar ou inferir a estrutura cristalina de minerais em misturas polifásicas. Adicionalmente, o criticismo sobre a análise de abundâncias das fases foi feito de maneira dedutiva, permitindo a comparação de diferentes estratégias de quantificação (e.g., métodos baseados em análise de Rietveld, RIR) com um novo procedimento baseado na modificação do fator de estrutura das fases. Os resultados de intensidade de picos de difração, sujeitos a efeitos anômalos, foram incorretamente interpretados pelos métodos clássicos mencionados, enquanto a nova abordagem apresentada neste trabalho apontou para resultados, razoavelmente, exatos.

## ***Abstract***

The ability to infer about the solid-state structure of matter by means of the radiation-matter interaction theory may be the most successful prospect in the crystallographic analysis. One of those perspectives regards the use of X-rays radiation to study crystalchemistry aspects of the analyzed material.

The evaluation of X-rays diffraction data must be made following extensive strategies of information extraction. In this work, pure samples and their controlled mixes were the experimental materials to interpret and infer on, following an *ab initio* principle, the structure and composition of matter. Therefore, five samples were prepared, being composed of portions of pure quartz and hematite, following 1:0, 2:1, 1:1, 1:2 and 0:1 relative quantity ratios. All samples provided were scanned on a copper tube based diffractometer through the 3.01-79.99° range along the measured spectrum. The numerical results were subjected to evaluation by software meant to structural solution and refinement (CheckCell, FullProf and GSAs) and structural-compositional information was extracted (e.g., structure factor) considering the physical-mathematical framework of the phenomenon.

All analyses carried out allowed inferring about the ability of minimization of squared errors based methods to determine or evaluate the crystal structure of minerals in multiphase mixtures. Additionally, the criticism on the quantitative phase analysis was done deductively allowing the comparison of different strategies for quantification (e.g., Rietveld-based methods, RIR) against a new procedure based on the modification of the phases' structure factor. The intensity of diffraction peaks subject to anomalous effects was incorrectly interpreted by the classical methods, whilst the new approach developed in this work pointed out accurate results.

## 1. Introdução

O problema sobre o arranjo geométrico da matéria é um tópico antigo dentro do pensamento filosófico humano. Desde os gregos aos trabalhos de von Laue e Bragg no século XX, existe uma diversa lista de tentativas e propostas de compreensão não somente desse mencionado arranjo mas também as consequências dela sobre as propriedades físico-químicas dos materiais. A problemática mencionada assume hoje diferentes perspectivas dependendo de qual o principal objetivo do interlocutor podendo focar nos aspectos físicos, matemáticos ou descritivos do tópico. O primeiro aspecto considera as análises fisicalistas que justificam o comportamento da interação radiação-matéria. O segundo ponto refere-se as abordagens matemáticas que buscam determinar quais tipos de estruturas periódicas construídas por ações de entidades matemáticas e quantificadas por estruturas de medidas justificam a existência de padrões de espalhamento. Por fim, o último elemento mencionado refere-se à abordagem puramente descritiva clássica feita por mineralogistas que enumeram comportamentos e propriedades dos materiais naturais ou sintéticos. Hoje cada proposta possui o seu nicho de atuação e promove a evolução do tema de acordo com a sua perspectiva, ainda que o desenvolvimento de uma ciência cristalográfica, *stricto sensu*, fosse melhor feita trabalhando-se todos essas perspectivas simultaneamente.

A determinação da estrutura de um cristal ou estrutura cristalina envolve a descrição da disposição no espaço de todas as entidades químicas existentes na amostra. A metodologia que explora o efeito da interação radiação-matéria, em um contexto de interação elástica entre elementos com dimensões espaciais semelhantes, com a produção de inúmeros elementos de interferência em determinadas posições do espaço, é chamada de difração de raios-X (Massa, 2004). O método em que a direção e a intensidade dessas reflexões são medidas e a disposição dos átomos dentro do cristal é elucidada é chamado de análise de estrutura por raios-X.

Durante a última metade do século XX, o método da difração de raios-X tornou-se um dos mais apropriados e disseminados para a identificação e quantificação de minerais em materiais policristalinos naturais e industriais (Snellings et al, 2010). Devido à simplicidade de preparação e operação da técnica e a possibilidade de recuperação de informação de múltiplas naturezas, o método de difração de raios-X vem aumentando grandemente o seu campo de atuação e com isso a sua importância como técnica analítica. Dentre as possibilidades do uso de dados de difração de raios-X para a reconstrução do arranjo triperiódico de unidades fundamentais, destaca-se o uso das técnicas denominadas *ab initio*. Classicamente este termo é utilizado dentro do mundo científico para procedimentos e análises baseadas em “primeiros princípios” físico-matemáticos. No entanto, no caso da cristalografia via difração de raios-X, os dados experimentais e o modelo físico teórico, necessários para as análises, estão disponíveis.

Contudo, uma vez que devido à degradação dos dados de difração e à complexidade do modelo físico relacionado ao experimento, pode-se considerar que análises de reconstrução estrutural partem de considerações investigativas “fundamentais”. Deve-se complementar que esta classe metodológica não faz uso de informações adicionais, como por exemplo, dados experimentais da composição e/ou estrutura da amostra estudada.

Por trás dessa perspectiva experimental observa-se que a teoria da difração contém o conjunto de informações usualmente descritas dentro da cristalografia matemática. Esta ciência busca compreender conceitos de simetria e desenvolvimento de orbitas para justificar aspectos da existência física-geométrica da matéria. Esses aspectos mencionados foram, historicamente, enumerados dentro da cristalografia descritiva e as informações fornecidas por esse ramo normalmente são assumidas com caráter dogmático pelas outras áreas que abordam o tema.

Percebe-se que a correta interpretação teórica e prática, independente de qual seja o método analítico considerado, deve conseguir percorrer todos os pontos mencionados até aqui. Assim, a compreensão da estrutura tridimensional da matéria não pode ser feita observando-se somente um aspecto da realidade representativa do fenômeno, mas sim por uma análise completa do fenômeno teórico-prático que compõe a problemática.

O presente trabalho buscará apresentar, dentro de suas limitações, uma visão o mais ampla possível sobre a estrutura da matéria e como essa pode ser determinada via experimentos de difração de raios-X. Não se pretende, portanto, reconstruir nenhum ponto teórico, mas tratar esses pontos conjuntamente e, assim, apresentar inferências sobre a estrutura das amostras utilizadas segundo uma perspectiva o mais global possível.

## 2. Objetivos

O presente trabalho possui os seguintes objetivos teórico-práticos:

- Revisar a teoria da cristalografia matemática;
- Revisar a teoria sobre a cristalografia descritiva;
- Revisar a teoria sobre a cristalografia física;
- Estudar e interpretar os resultados obtidos em experimentos de difração de raios-X utilizando os aspectos teóricos revisados durante o processo. Esta interpretação será feita enfatizando tanto os aspectos qualitativos das fases cristalinas quanto a composição quantitativa de amostras polifásicas simples.

### 3. Revisão Bibliográfica

Neste capítulo serão apresentadas as bases teóricas dos estudos relacionados à estrutura tridimensional da matéria; também o arcabouço matemático básico para a compreensão de alguns conceitos de medida e simetria e aspectos sobre a interação radiação-matéria na difração de raios-X. Pensando em termos de área de estudo, as páginas a seguir vão apresentar aspectos básicos sobre a cristalografia, física da matéria condensada (física do estado sólido) e tópicos em matemática pura e aplicada.

#### 3.1 Teoria matemática da difração – Cristalografia matemática

O problema da difração possui muitas perspectivas importantes, sendo que certamente uma das questões fundamentais é qual tipo de distribuição de átomos promove imagens de difração. Uma abordagem preliminar surge focando o problema da difração ‘no infinito’ a partir de um espalhamento simples, problema que pode ser reduzido a análise de Fourier. Essa abordagem mais simples, conhecida como difração cinemática, procura relacionar a transformada de Fourier da função de autocorrelação (função de Paterson) da estrutura analisada (Baake e Moody, 2004) com elementos estruturais do meio difratante. Outra possibilidade consiste em tratar o problema em seu caráter dinâmico, recorrendo para isso a propriedades espectrais da transformada de Fourier de medidas complexas de autocorrelação não limitadas.

Neste primeiro momento, serão apresentados os tópicos elementares e necessários para o correto entendimento e compreensão do problema da difração em estruturas periódicas ou não.

##### 3.1.1 *Redes e redes duais*

Uma rede é um subgrupo discreto do espaço vetorial Euclidiano, sendo que a área de pesquisa que se ocupa da descrição e entendimento desse assunto é a geometria dos números. Desde a publicação de Hermann Minkowski – intitulada *Geometrie der Zahlen* – em 1896, redes se tornaram uma ferramenta essencial na teoria dos números, especialmente no estudo de aproximações diofantinas, teoria algébrica dos números e aritmética de formas quadráticas (Lenstra, 2008).

Uma rede  $\Lambda$  no espaço vetorial finito-dimensional Euclidiano ( $E$ ) é um subgrupo aditivo discreto de  $E$ : para todo  $x \in E$  existe um  $\varepsilon > 0$  tal que  $B_\varepsilon(x) \cap \Lambda = \{x\}$  (Haase et al, 2012).

Adicionalmente,  $\Lambda \subset E$  é uma rede se existe uma tupla  $\mathcal{B} = \{b_1, \dots, b_d\} \mathbb{R} - linear$  tal que  $\Lambda = \langle b_1, \dots, b_d \rangle_{\mathbb{Z}}$  (Nossek, 2013):

- $\mathcal{B}$  é chamada de base de  $\Lambda$ ;
- $\mathcal{g}(\mathcal{B}) = (b_i, b_j)_{1 \leq i, j \leq n}$  é a matriz de Gram de  $\Lambda$  com relação a  $\mathcal{B}$ ;
- $\mathcal{g}(\Lambda)$  é a matriz de Gram de  $\Lambda$  com relação a alguma base;
- $\mathcal{g}(E)$  representa a matriz de Gram de  $E$  com relação a alguma base;
- $\det(\Lambda) = \det(\mathcal{g}(\mathcal{B}))$  é o determinante de  $\Lambda$  que é bem definido pois é independente da escolha da base;
- $\Lambda^* = \{v \in V \mid (v, \Lambda) \subseteq \mathbb{Z}\}$  é a rede dual de  $\Lambda$  com a base dual  $\mathcal{B}^* = \{b_1^*, \dots, b_n^*\}$  onde  $(b_i^*, b_j) = \delta_{ij}$ , sendo assim  $\Lambda^* = \{\alpha \in E^* \mid \alpha(a) \in \mathbb{Z} \text{ para todo } a \in \Lambda\}$
- $\mathcal{L}_n$  é o conjunto de todas as redes n-dimensionais;
- $\min(\Lambda) = \min\{|l| \mid l \neq 0 \in \Lambda\}$
- $|S(\Lambda)|$  é chamado de numero de contato de  $\Lambda$  e  $s(\Lambda) = \frac{|S(\Lambda)|}{2}$
- Duas redes  $\Lambda$  e  $\Lambda'$  em  $E$  são ditas isométricas se existe um elemento  $g \in O(E)$  do grupo ortogonal, tal que  $\Lambda g = \Lambda'$  ;
- $\text{Aut}(\Lambda) = \{g \in O(E) \mid \Lambda g = \Lambda\}$  é o automorfismo do grupo de  $\Lambda$ .

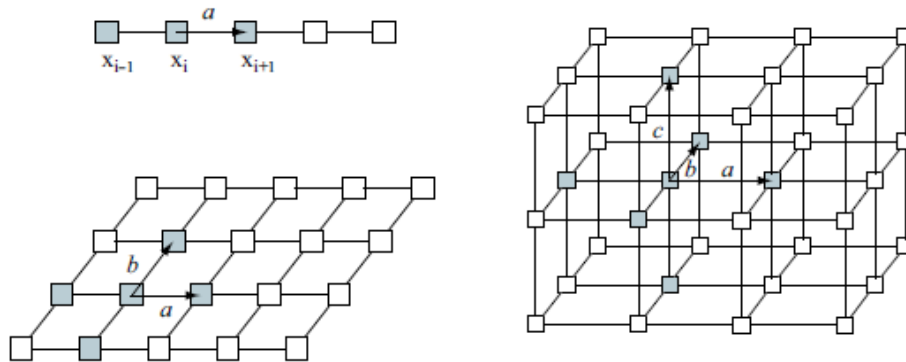


Figura 3.1 - Exemplos de redes 1-2-3 dimensional e seus respectivos vetores de rede (Hestenes e Holt, 2007).

Uma rede  $\Lambda$ , ilustrada pela Figura 3.1, pode ser usada para subdividir o  $\mathbb{R}^d$  em células congruentes de volume finito. Essa ideia consiste em definir um subconjunto  $C$  de  $\mathbb{R}^d$ , tal que a translação de  $C$  por vetores de  $\Lambda$  cubra o  $\mathbb{R}^d$ , sem apresentar domínios com buracos ou sobreposições (Souvignier, 2008). O subconjunto  $C$  é chamado de domínio fundamental de  $\mathbb{R}^d$ .

Definição I: Seja  $\Lambda$  uma rede em  $\mathbb{R}^d$  com base  $\mathcal{B} = \{b_1, \dots, b_d\}$  e o paralelepípedo fundamental  $\Pi = \Pi\{b_1, \dots, b_d\}$ . Então  $\mathbb{R}^d$  é uma união disjunta de todas as possibilidades de translação de  $\Pi$  por vetores em  $\Lambda$  (Haase et al, 2012).

Segundo Souvignier (2008), duas construções padrões relacionadas ao domínio fundamental são a célula unitária e a célula de Voronoi (ou domínio de Dirichlet).

Definição II: Seja  $\Lambda$  uma rede em  $\mathbb{R}^d$  com a base da rede  $\mathcal{B} = \{b_1, \dots, b_d\}$

- O conjunto  $C = \{x_1b_1 + x_2b_2 + \dots + x_db_d \mid 0 \leq x_i \leq 1 \text{ para } 1 \leq i \leq d\}$  é chamada célula unitária de  $\Lambda$  com relação a base  $\mathcal{B}$ .
- O conjunto  $C = \{w \in \mathbb{R}^d \mid \|w\| \leq \|w - b\| \text{ para todo } b \in \Lambda\}$  é chamado de célula de Voronoi ou domínio de Dirichlet de  $\Lambda$

A célula unitária é simplesmente o paralelepípedo mapeado pelos vetores de base da rede. A construção de domínios de Dirichlet é independente da escolha da base para  $\Lambda$  uma vez que ele é constituído de todos os pontos de  $\mathbb{R}^d$  que estão mais próximos da origem (considerando a célula de Dirichlet centrada na origem) do que de qualquer outro ponto da rede.

Em geral, existem muitas regiões fundamentais possíveis e, geralmente, procura-se pela opção que apresente propriedades topológicas mais interessantes. Em geral, uma região fundamental  $X$  não precisa ser aberta ou fechada, porem é mais conveniente lidar com regiões fundamentais fechadas. Sendo assim, diz-se que uma família de subconjuntos  $Y_i$  de um espaço topológico  $X$  é uma cobertura de  $X$  :

- $\cup_i \bar{Y}_i = X$ ;
- Para todo  $i \neq i', Y_i^o \cap Y_j^o = \emptyset$ .

É importante notar que existe um mapa (quociente) natural  $q: \bar{X} \rightarrow G \setminus X$  que é a injeção em  $X^o$ . Sendo assim, se  $\bar{X}$  é compacto,  $G \setminus X$  também será.

Seja  $\Lambda$  uma rede em  $\mathbb{R}^d$ , sendo que  $\Lambda$  age em  $\mathbb{R}^d$  via translação. Um região fundamental particularmente interessante pode ser obtida usando a base  $\mathcal{B} = \{b_1, \dots, b_d\}$  e ela é denominada paralelepípedo fundamental:

$$P(b) = \{\alpha_1b_1 + \alpha_2b_2 + \dots + \alpha_db_d \mid \alpha_i \in [0,1)\} \quad (3.1)$$

Para muitas finalidades é natural considerar o fechamento da região fundamental, mesmo que geralmente uma região fundamental recaia em seu critério stricto sensu: elementos de fronteira devem residir na mesma *orbita* –  $G$ . Neste caso, obtém-se o paralelepípedo fechado:



$$\overline{P(b)} = \{\alpha_1 b_1 + \alpha_2 b_2 + \dots + \alpha_d b_d \mid \alpha_i \in [0,1]\} \quad (3.2)$$

uma vez que  $\overline{P(b)}$  é compacto, o espaço quociente  $\mathbb{R}^d \setminus \Lambda$  é compacto também. De fato, pode-se dizer mais: as fronteiras identificadas do paralelepípedo fechado são precisamente aquelas definidas pela face  $\alpha_i = 0$  com a face  $\alpha_i = 1$ , para todo  $1 \leq i \leq d$ , e então o espaço quociente é um torus  $\mathbb{R} - dimensional$ , e.g., uma isomorfia de um grupo topológico obtido pelo produto de  $D$  círculos.

Na situação de uma rede agindo no espaço Euclidiano, as coisas são mais fáceis: pode-se restringir a abordagem apresentada a paralelotosos fundamentais. Dada uma base qualquer  $\beta$  do  $\mathbb{R}^d$ , o paralelotoso  $P(\beta)$  e  $\overline{P(\beta)}$  são imagens do paralelotoso associado com a base ortogonal  $\{e_1, \dots, e_d\}$  sob a matriz  $M_\beta$  cujas colunas são os vetores  $\{b_1, \dots, b_d\}$ , tendo-se que:

$$Vol P(\beta) = Vol \overline{P(\beta)} = |\det M_\beta| \quad (3.3)$$

considerando que  $\beta$  e  $\gamma$  são duas bases da mesma rede  $\Lambda$  existe um  $A \in GL_N(\mathbb{Z})$  com  $AM_\beta = M_\gamma$ , tal que:

$$|\det M_\gamma| = |\det A| |\det M_\beta| = |\pm 1| |\det M_\beta| = |\det M_\beta| \quad (3.4)$$

O volume do paralelepípedo fundamental em  $\Lambda$  é independente da escolha da base para  $\Lambda$ . Chama-se este invariante de covolume de  $\Lambda$  e ele é identificado por  $Covol \Lambda$ . Os paralelotosos associados a redes são descritos com mais detalhes na próxima seção.

### 3.1.2 Politosos, poliedros e teoria geométrica da dualidade.

Seja  $\Lambda$  uma rede de ordem  $n$ , que é gerada pela ação finita de um grupo abeliano de ordem  $n$  (então  $N \cong \mathbb{Z}^n$ ). Denota-se por  $N_{\mathbb{R}}$  o espaço vetorial real  $N_{\mathbb{R}} = N \otimes_{\mathbb{Z}} \mathbb{R}$  e forma-se  $M = \text{Hom}_{\mathbb{Z}}(N, \mathbb{Z})$  que é isomórfico a  $\mathbb{Z}^n$ . Denota-se por  $M_{\mathbb{R}}$  o espaço vetorial real  $N \otimes_{\mathbb{Z}} \mathbb{R}$  chega-se à conclusão que  $M_{\mathbb{R}} \cong \text{Hom}(N_{\mathbb{R}}, \mathbb{R})$ : em outras palavras,  $M_{\mathbb{R}}$  é isomórfico ao dual de  $N_{\mathbb{R}}$ . Seja ainda  $\langle \cdot, \cdot \rangle$  o pareamento natural  $M_{\mathbb{R}} \times N_{\mathbb{R}} \rightarrow \mathbb{R}$ .

Uma estrutura integrável em um espaço vetorial  $E$  é o datum de uma rede tal que  $N_{\mathbb{R}} = V$  (Trevisan, 2007). Neste caso,  $M_{\mathbb{R}}$  é identificado com  $E^\vee = \text{Hom}(E, \mathbb{R})$ . Neste sentido, ‘objetos de rede’, e.g., cones, polígonos, etc, são estruturas integrais.

Definição III:  $\mathcal{H}$  – poliedro  $\rightarrow$  Seja  $A \in \mathbb{R}^{m \times d}$  e  $b \in \mathbb{R}^m$ . O conjunto de soluções  $P(A, b) = \{x \in \mathbb{R}^d \mid Ax \leq b\}$  do sistema de desigualdades lineares  $Ax \leq b$  é chamado de poliedro (Ziegler, 1995).

Para descrição alternativa sobre poliedros, recorre-se à noção de convexidade de cascas. Para um conjunto finito  $X = \{x^1, \dots, x^n\} \subset \mathbb{R}^d$  de pontos, define-se a casca convexa de  $X$  como o conjunto:

$$\text{conv}(V) = \left\{ \sum_{i=1}^n \lambda_i x^i \mid \lambda_i \in \mathbb{R}, \lambda_i \geq 0, \sum_{i=1}^n \lambda_i = 1 \right\} \quad (3.5)$$

e a casca canônica (ou casca positiva) o conjunto:

$$\text{cone}(V) = \left\{ \sum_{i=1}^n \lambda_i x^i \mid \lambda_i \in \mathbb{R}, \sum_{i=1}^n \lambda_i = 1 \right\} \quad (3.6)$$

Definição IV:  $v$  – poliedro  $\rightarrow$  Seja  $X = \{x^1, \dots, x^n\} \subset \mathbb{R}^d$  e  $R = \{r^1, \dots, r^n\} \subset \mathbb{R}^d$ . Chama-se  $P = \text{conv}(X) + \text{cone}(R)$  de  $v$  – poliedro.

Pelo teorema de Farkas-Minkowski-Weyl ou pelo teorema principal dos poliedros (Dantzig, 1998), os termos  $v$  – poliedro e  $\mathcal{H}$  – poliedro são equivalentes. Isso significa que para todo  $P(A, b)$  pode-se definir o conjunto finito  $X$  e  $R$  que forme  $\text{conv}(X) + \text{cone}(R)$ . Se um poliedro é limitado, e.g., está contido em uma bola  $B_M = \{x \in \mathbb{R}^d \mid \|x\| \leq M\}$  para algum  $M$ , este é chamado de politopo. A Figura 3.2 ilustra as duas definições de politopo apresentadas nos parágrafos anteriores.

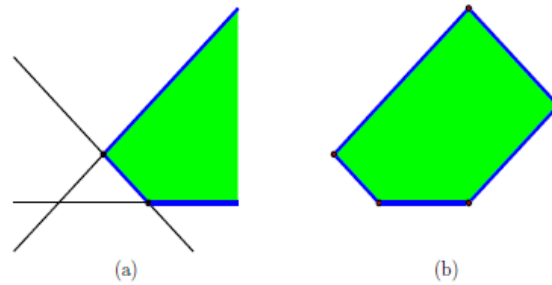


Figura 3.2 - (a) um  $\mathcal{H}$  – politopo e (b) um  $v$  – politopo (Gallier, 2012).

Segundo Henk et al (1997), um politopo pode ser definido da maneira descrita a seguir.

Definição V:  $v$  – politopo  $\rightarrow$  uma casca convexa de um conjunto finito  $X = \{x^1, \dots, x^n\}$  de pontos em  $\mathbb{R}^d$ :

$$P = \text{conv}(X) = \left\{ \sum_{i=1}^n \lambda_i x^i \mid \lambda_i \geq 0, \sum_{i=1}^n \lambda_i = 1 \right\} \quad (3.7)$$

Definição VI:  $\mathcal{H}$  – politopo  $\rightarrow$  uma casca convexa de um conjunto finito  $X = \{x^1, \dots, x^n\}$  de pontos em  $\mathbb{R}^d$ :

$$P = \text{conv}(X) = \{ x \in \mathbb{R}^d \mid a_i^T x \leq b_i \text{ para } 1 \leq i \leq d \} \quad (3.8)$$

onde  $A \in \mathbb{R}^{m \times d}$  é uma matriz real com suas linhas representadas por  $a_i^T$  e  $b \in \mathbb{R}^m$  é um vetor real cujos elementos são  $b_i$ .

- ✚ Teorema principal da teoria de politopos: A definição de  $v$  – politopo e  $\mathcal{H}$  – politopo são equivalentes, ou seja, qualquer  $v$  – politopo pode ser descrito como uma família finita de desigualdades e todo  $\mathcal{H}$  – politopo pode ser obtido como uma casca convexa de um número de pontos finito.

Deve-se reforçar que um poliedro não é necessariamente limitado, sendo que no caso do objeto ser limitado, ele é chamado de politopo. A Figura 3.3 ilustra alguns politopos em  $\mathbb{R}$ ,  $\mathbb{R}^2$  e  $\mathbb{R}^3$ .

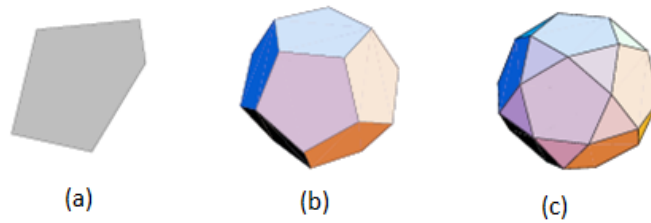


Figura 3.3 - Poliedros (a) 1-dimensional, (b) 2-dimensional e (c) 3-dimensional (Fukuda, 2004).

Definição VII: Um poliedro racional  $P \subset \mathbb{R}^d$  é o conjunto de soluções de um sistema de desigualdades lineares com coeficientes inteiros:

$$P = \{x \in \mathbb{R}^d : \langle a_i, x \rangle \leq b_i \text{ para } 1 \leq i \leq m\} \text{ onde } a_i \in \mathbb{Z}^d \text{ e } b_i \in \mathbb{Z} \quad (3.9)$$

um poliedro racional limitado é também chamado politopo. Um politopo  $P \subset \mathbb{R}^d$  é chamado de politopo da rede ou politopo inteiro se os seus vértices são pontos do  $\mathbb{Z}^d$ . É importante definir um enunciado único para o significado de politopos de rede (Haase et al, 2012).

Definição VIII: Um politopo de rede é um politopo em  $\mathbb{R}^d$  cujos vértices estão contidos em uma rede  $\Lambda \subseteq \mathbb{R}^d$ .

Percebe-se que as definições acima somente são equivalentes se assumir-se que  $\Lambda \subseteq \mathbb{Z}^d$ . Ainda que isso não seja possível para todas as situações, deve-se buscar explorar essa equivalência, principalmente sobre a temática de dualidade de politopos.

O conceito de dualidade é muito importante no estudo de poliedros bem como no entendimento de politopos de dimensões superiores. Em três dimensões, um dado poliedro  $P$

pode ser convertido em sua dual  $P^*$  através da identificação dos vértices de  $P^*$  localizados acima do centro das faces de  $P$  e os centros das faces de  $P^*$  acima dos vértices de  $P$ . Dois vértices no domínio dual  $P^*$  são conectados por uma aresta quando as faces correspondentes em  $P$  compartilham uma aresta. O processo de dualização segue as seguintes propriedades (King, 2004):

- O número de vértices ( $v$  e  $v^*$ ), arestas ( $e$  e  $e^*$ ) e faces ( $f$  e  $f^*$ ) em um par de poliedros duais  $P$  e  $P^*$  satisfazem as relações:  $v^* = f, e = e^*$  e  $f = v^*$ ;
- Poliedros duais têm os mesmos elementos de simetria e, portanto, pertencem ao mesmo grupo de ponto;
- Dualização de um poliedro dual leva ao poliedro original;
- O grau dos vértices no poliedro corresponde ao número de arestas na face correspondente no polígono dual;

Definição IX : Seja  $S = \{a_i\}_{i=1}^p$  e seja um conjunto finito de pontos em  $E^d$  e seja  $A = \text{conv}(S)$  a casca convexa associada a esse conjunto. Se  $S = \{\emptyset\}$ , então o dual  $A^*$  de  $A$  é o  $\mathcal{H}$  – poliedro dado por:

$$A^* = \bigcap_{i=1}^p (a_i^\dagger) \quad (3.10)$$

Além disso, se  $O \in A^\circ$ , então  $A^*$  é um  $\mathcal{H}$  – politopo, i.e., o dual de um  $v$  – politopo com interior não vazio é um  $\mathcal{H}$  – politopo. Se  $A = S = \{O\}$ , então  $A^* = E^d$ .

A prova desta proposição pode ser encontrada em Gallier (2012), juntamente com a definição de outros aspectos interessantes como planos suporte e polar e o teorema de Minkowski sobre este tópico.

- ✚ Teorema da dualidade de politopos – Para qualquer politopo  $P$ , existe um politopo  $P^*$  cujas faces da rede são isomórficas à transformação polar das faces da rede de  $P$ , conforme ilustrado na Figura 3.4.

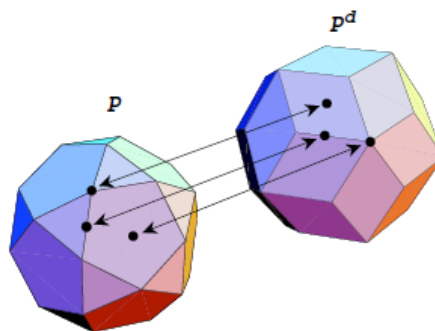


Figura 3.4 - Relações geométricas entre um politopo e o seu dual (Fukuda, 2004).

Qualquer polítopo  $P^*$  satisfazendo as propriedades do teorema acima é caracterizado como polítopo dual de  $P$ . Seja  $P$  um polítopo  $d$  – *dimensional* em  $\mathbb{R}^d$  e assume-se que  $P$  contém a origem em seu interior. Então pode-se demonstrar que  $P^*$ , chamado de polar de  $P$ :

$$P^* = \{ y \in \mathbb{R}^d : x^T y \leq 1 \text{ para todo } x \in P \} \quad (3.11)$$

é um polítopo dual de  $P$ . Um dos pontos de maior interesse dos polítopos duais está relacionado à teoria de espaço projetivo, definida dentro da geometria projetiva. Neste contexto, os conceitos de polaridade e dualidade trabalham de maneira conjunta e permitem construir objetos em diferentes espaços com propriedades correlacionáveis.

### 3.1.3 Simetria

A teoria dos grupos é uma das grandes conquistas do século 19 na Matemática. Ela surgiu como ideia unificada de quatro ramos, até então, distintos: teoria dos números, teoria das equações, geometria e cristalografia. A motivação, ou arcabouço preposicional, dessa linha baseia-se nos trabalhos de Euler, Legendre e Gauss sobre potências de resíduos. Na teoria das equações, o estudo de vários grupos de permutação foi impulsionado pelos importantes trabalhos de Lagrange, Ruffini, Gauss, Abel, Cauchy e especialmente, Galois (Sternberg, 2005).

Um grupo  $G$  é um conjunto sobre o qual é definida a operação binária  $\langle . \rangle$  que mapeia um par ordenado  $(g, h)$  de elementos de  $G$  para outro elemento  $g.h \in G$ , satisfazendo os seguintes axiomas (Cohen et al, 2007):

- A operação é associativa, i.e., para todo  $g, h, k \in G$  tem-se que  $g(h, k) = (g, h), k$
- $G$  contém um elemento identidade, i.e., um elemento  $e$  que satisfaça  $e.g = g.e = g$  para todo  $g \in G$ ;
- Cada elemento de  $G$  possui um inverso, i.e., para cada  $g \in G$  existe um  $h \in G$  tal que  $h.g = g.h = e$ . Este elemento é identificado como  $g^{-1}$ .

A cardinalidade de  $G$  é chamada de ordem do grupo e frequentemente é denotada por  $|G|$ . Se a operação não é somente associativa, mas também comutativa (ou seja,  $h.g = g.h$  para todo  $g, h \in G$  então  $G$  é um grupo abeliano.

Uma isometria é um mapa do  $\mathbb{R}^d$  nele mesmo, que preserva distância. Dado um ponto qualquer  $p \in \mathbb{R}^d$ , uma isometria  $\Gamma$  pode ser expressa como a composição de uma transformação ortogonal  $A$ , centrada em  $p$  e uma translação:

$$\Gamma(x) = Ax + v \quad (3.12)$$

O mapa ortogonal  $A$  é referenciado com a parte rotacional e a translação  $v$  como a parte translacional de  $\Gamma$ . A rotação, assim como sua expressão conjugada, é independente da escolha do ponto  $p$ .

Definição X: Seja  $\Gamma$  uma isometria do  $\mathbb{R}^d$ . Existe assim um único espaço afim  $F$  satisfazendo as seguintes propriedades:

- $\Gamma$  é uma translação pura quando restrito a  $F$ ;
- $F$  é máximo com relação a propriedades;
- Se a origem está contida em  $F$  então:  $\Gamma(x) = Qx + q$

onde  $Q$  é ortogonal,  $F$  é um conjunto de pontos fixos de  $Q$  e  $q \in F$ .

Segundo Conway (1992), uma isometria  $(A, v)$  é puramente translacional quando  $A$  é a matriz identidade. A translação de certa isometria  $\Gamma$  forma um subgrupo normal  $T(\Gamma)$  do kernel do homomorfismo:

$$\begin{aligned} \rho: \quad \Gamma &\rightarrow O(d) \\ &(A, v) \rightarrow A \end{aligned} \quad (3.13)$$

Sendo que existe uma sequência exata:

$$0 \rightarrow T(\Gamma) \xrightarrow{\cong} \Gamma \xrightarrow{\rho} \rho(\Gamma) \rightarrow 0 \quad (3.14)$$

A imagem  $\rho(\Gamma)$  é chamada de grupo de ponto de  $\Gamma$ . Uma vez que  $T(\Gamma)$  seja abeliano, a ação conjugada de  $\Gamma$  em  $T(\Gamma)$  é preservada em  $\rho$ , e o grupo de pontos age de uma maneira natural no grupo de translação.

Um grupo cristalográfico  $G$   $n$  – dimensional é um subgrupo discreto e cocompacto de isometrias em  $\mathbb{R}^d$ . Discreto significa que qualquer esfera contém no máximo um número finito de pontos na *órbita* –  $G$  de qualquer ponto. Cocompacto significa que o espaço quociente  $\mathbb{R}^d/G$  é compacto, onde o quociente é o conjunto de orbitas com a topologia quociente. (Vince, 1997). Em outras palavras,  $G$  consiste de todas as isometrias em uma região localmente compacta que possui um número finito de  $G$  – *imagens* de certo ponto e as  $G$  – *imagens* de alguma região compacta cobrem o  $\mathbb{R}^d$ . Sendo assim, um grupo cristalográfico  $G$  é um subgrupo de isometrias de um grupo  $X \neq \emptyset$  tal que:

- A ação  $G \times X \rightarrow X$  é propriamente descontínua;
- $X \times G$  é compacto.

Aqui  $X$  pode ser o espaço euclidiano  $E^d$ , a esfera de dimensão  $d$ ,  $S^d$ , ou o espaço hiperbólico  $H^d$ , embora tradicionalmente seja considerado o plano ou o espaço euclidiano.

A definição usualmente dada na cristalografia, e apresentada em Lopes (2004), diz que um grupo cristalográfico é um grupo de isometrias de  $E^d$ , cujo grupo de translação é um reticulado, sendo este um grupo abeliano:

$$\Lambda = \mathbb{Z} \vec{t}_1 \oplus \mathbb{Z} \vec{t}_2 \oplus \cdots \oplus \mathbb{Z} \vec{t}_d \quad (3.15)$$

gerado por  $d$  translações  $\vec{t}_1, \vec{t}_2, \dots, \vec{t}_d \in E^d$  linearmente independentes. O primeiro teorema de Bieberbach (i.e., teorema publicado em 1911 que afirma que para um grupo cristalográfico  $\Gamma$ , o grupo de pontos  $\rho(\Gamma)$  é finito e  $T(\Gamma)$  tem rank completo e, conseqüentemente,  $\rho(\Gamma)$  é isomórfico de um subgrupo finito de  $GL(d, \mathbb{Z})$ ), diz que isto equivale a ser um grupo discreto com região fundamental limitada.

Nota-se que um grupo abeliano  $\Lambda$  é um subgrupo discreto de  $(\mathbb{R}^d, +)$  porque, considerando:

$$\rho = \inf_{\lambda \in \Lambda \setminus \{0\}} \|\lambda\| \quad (3.16)$$

quaisquer dois pontos distintos do reticulado  $\Lambda$  distam no mínimo de  $\rho$ , logo, dado um ponto do reticulado, pode-se encontrar uma esfera (de raio  $\rho/2$ ) que não contém outros pontos do reticulado. A região fundamental definida de um certo grupo é o paralelogramo de dimensão  $d$

$$P = \{m_1 \vec{t}_1 + m_2 \vec{t}_2 + \cdots + m_d \vec{t}_d : 0 \leq m_1 \leq 1, \dots, 0 \leq m_d \leq 1\} \quad (3.17)$$

que é um compacto de  $\mathbb{R}^d$ ; como projecção canônica que envia  $P$  em  $\mathbb{R}^d/\Lambda$  e é contínua e sobrejetiva ( $\cup_{\lambda \in \Lambda} (P + \lambda) = \mathbb{R}^d$  por  $P$  ser região fundamental), então o espaço quociente  $\mathbb{R}^d/\Lambda$  é compacto. Dutkay et al (2013) apresentam uma descrição mais precisa sobre o significado dos domínios fundamentais.

Definição XI: Seja  $(M, \mathbb{B}, m)$  um espaço de medida  $\sigma$  – finito, i.e.,  $M$  é um conjunto,  $\mathbb{B}$  é uma  $\sigma$  – algebra de subconjunto de  $M$ ,  $m$  é medida em  $M$  e  $\sigma$  – finita, sendo que  $\mathbb{B}$  é completo com relação a  $m$ . Um automorfismo de  $(M, \mathbb{B}, m)$  é uma transformação mensurável invertível  $T$  em  $(M, \mathbb{B}, m)$  que é não-singular, e.g.,  $m(T(\mathbb{B})) = m(T^{-1}(\mathbb{B})) = 0$ .

Seja  $G$  um grupo contável. A ação de um grupo  $G$  em um espaço de medida  $(M, \mathbb{B}, m)$  é um grupo de morfismo  $\phi$  de  $G$  para o grupo de automorfismos de  $(M, \mathbb{B}, m)$ . Se  $\phi: G \rightarrow \text{Aut}(M)$ , denota-se  $g.x = \phi(g).(x)$ ,  $x \in M$ ,  $g \in G$ , e diz-se que  $G$  age à esquerda. Quando  $G$  age à direita escreve-se  $x.g$ . Diz-se que a ação preserva a medida, se  $m(g.B) = m(B)$  para todo

$B \in \mathbb{B}$  e toda  $g \in G$ . Assim, o conjunto  $B \in \mathbb{B}$  é identificado com  $G$ -invariante (ou simplesmente invariante) se para  $x \in B$  e para  $g \in G$ ,  $gx \in B$ . De maneira similar, uma medida  $\mu$  em  $(M, \mathbb{B})$  é  $G$ -invariante (ou simplesmente invariante) se para todo  $B \in \mathbb{B}$  e  $g \in G$ ,  $\mu(g \cdot B) = \mu(B)$ .

Definição XII: Seja  $(M, \mathbb{B}, m)$  um espaço de medida e  $(M_i)_{i \in I}$  uma família de subconjuntos em  $\mathbb{B}$ , diz-se que os conjuntos  $(M_i)_i$  forma uma partição de  $M$ , até uma medida zero se  $m(M \setminus \cup_i M_i) = 0$  e  $m(M_j \cap M_i) = 0$  para todo  $i \neq j$ .

Considere a ação de um grupo  $G$  no espaço de medida  $(M, \mathbb{B}, m)$ . Diz-se que um conjunto  $X \in \mathbb{B}$  é um domínio fundamental para essa ação, se  $gX_{g \in G}$  forma uma partição de  $M$  até a medida zero. Diz-se que a família de conjuntos  $(F_i)_{i \in I}$  em  $\mathbb{B}$  empacota por  $G$  se  $m(gF_i \cap hF_j) = 0$  para qualquer  $(g, i) \neq (h, j)$ , i.e., os conjuntos  $F_i$  tem disjuntas  $G$ -translação e são mutuamente disjuntos por  $G$ -translação.

Segundo Vince (1997), uma definição menos abstrata, mas equivalente, de grupos cristalográficos é: um conjunto  $X$  de pontos no  $\mathbb{R}^d$  é chamado de conjunto de Delaunay( $r, R$ ) se:

- $X$  é discreto: existe um numero  $r$  tal qual a bola de raio  $r$  centrada em algum ponto de  $X$  não contém nenhum outro elemento de  $X$ ;
- $X$  é uniforme: existe um numero  $R$  tal qual a bola de raio  $R$  contém algum elemento de  $X$ .

Seja  $G$  um grupo de isometrias no  $\mathbb{R}^d$  e  $p$  um ponto de  $\mathbb{R}^d$ , então  $G$  é um grupo cristalográfico se e somente se a órbita de  $p$  é um conjunto de Delaunay.

### 3.1.4 Medidas e Transformadas

A transformada integral de uma função  $f(x)$  definida em  $a \leq x \leq b$  pode ser escrita como  $\mathfrak{I}\{f(x)\} = F(k)$  e é matematicamente definida como:

$$\mathfrak{I}\{f(x)\} = F(k) = \int_a^b K(x, k)f(x) dx \quad (3.18)$$

onde  $K(x, k)$  é uma função de duas variáveis,  $x$  e  $k$ , chamada de kernel da transformação. O operador  $\mathfrak{I}$  é usualmente chamado de operador de transformada integral ou simplesmente transformação integral. A função transformada  $F(k)$  é frequentemente referida como imagem da função  $f(x)$ , e  $k$  é chamada de variável transformada (Debnath e Bhatta, 2007). A operação de transformação pode ser descrita como o mapeamento de uma função,



$f(\mathbf{x})$ , no espaço da variável  $\mathbf{x}$  em outra função,  $F(\mathbf{k})$ , no espaço da variável  $\mathbf{k}$ . Esta interpretação possui significância física, por exemplo, na relação tempo-frequência da transformada de Fourier ou na relação espaço-momento da física quântica (Arfken e Weber, 2006). De maneira similar, a transformada integral de uma função de várias variáveis é definida:

$$\mathfrak{T}\{f(\mathbf{x})\} = F(\mathbf{k}) = \int_S K(\mathbf{x}, \mathbf{k})f(\mathbf{x}) d\mathbf{x} \quad (3.19)$$

onde  $\mathbf{x} = (x_1, x_2, \dots, x_d)$ ,  $\mathbf{k} = (k_1, k_2, \dots, k_d)$  e  $S \subset \mathbb{R}^d$ .

A teoria matemática de transformações pode ser desenvolvida utilizando propriedades de espaços de Banach. Segue-se a essa consideração que a integral de uma transformação tem o simples significado de uma transformação matemática pela qual uma função, real ou complexa, é transformada em outra função, ou em um conjunto de dados que pode ser medido (ou observado) experimentalmente. Evidentemente, existem diferentes tipos de transformadas integrais incluindo as transformadas de Fourier, Laplace, Hankel e Mellin. Elas são definidas pela escolha de diferentes núcleos  $K(x, k)$  e diferentes valores para os domínios de integração (suporte) da função escolhida. A estratégia avaliativa dos problemas com transformadas pode ser visualizada na Figura 3.5.



Figura 3.5 - Estrutura de cálculo e solução envolvendo transformadas integrais (Arfken e Weber, 2006).

Uma função  $f(x)$  satisfaz as condições de Dirichlet no intervalo  $-a < x < a$ , se:

- $f(x)$  tem um numero finito de descontinuidades finitas em  $-a < x < a$
- $f(x)$  tem somente um numero finito de valores máximos e mínimos no intervalo  $-a < x < a$

Utilizando a teoria das series de Fourier, sabe-se que se  $f(x)$  satisfaz as condições de Dirichlet em  $-a < x < a$ , ela pode ser representada por uma serie complexa de Fourier:

$$f(x) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} a_n \exp \frac{in\pi x}{a} \quad (3.20)$$

cujos coeficientes possuem o seguinte formato:

$$a_n = \frac{1}{2a} \int_{-a}^a f(\xi) \exp \frac{i n \pi \xi}{a} d\xi \quad (3.21)$$

Esta representação é evidentemente periódica no intervalo. Entretanto, o lado direito da equação 3.21 não pode ser representado fora do intervalo, a menos que  $f(x)$  seja periódica com período igual a  $a$  (Debnath e Bhatta, 2007). Sendo assim, problemas de representação em intervalos finitos levam à construção de séries de Fourier, e problemas em todo o domínio  $-\infty < x < \infty$  são tratados por integrais de Fourier. Deve-se, portanto, encontrar uma representação integral não periódica  $f(x)$  em  $-\infty < x < \infty$  fazendo  $a \rightarrow \infty$ . Conforme o valor do limite de análise cresce ( $a \rightarrow \infty$ ) os valores de  $k_n = \frac{n\pi}{a}$  formam um conjunto denso. Define-se  $\delta k = (k_{n+1} - k_n) = \frac{\pi}{a}$  tornando o coeficiente em 3.21 igual a:

$$f(x) = \frac{1}{2\pi} \sum_{n=-\infty}^{\infty} \delta k \left[ \int_{-a}^a f(\xi) \exp \frac{i n \pi \xi}{a} d\xi \right] \exp i x k_n \quad (3.22)$$

No limite de  $a \rightarrow \infty$ ,  $k_n$  se torna uma variável contínua  $k$  e  $\delta k$  se torna  $dk$ . Consequentemente, a soma pode ser substituída por uma integral ilimitada, reduzindo o resultado à:

$$f(x) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \left[ \int_{-\infty}^{\infty} f(\xi) \exp^{-ik\xi} d\xi \right] \exp ik\xi dk \quad (3.24)$$

O resultado acima é conhecido como a fórmula integral de Fourier.

A Teoria da Medida foi inicialmente proposta para prover uma noção analítica e generalizada de grandezas de comprimento, área e volume (não necessariamente referente a domínios espaciais físicos) de subgrupos no espaço Euclidiano. A abordagem sobre medidas e integração é axiomática, e.g., uma medida é qualquer função  $\mu$  definida em subconjuntos que satisfaça certa lista de propriedades. Neste sentido, a teoria da medida é o ramo da análise real que investiga, entre outros conceitos, funções mensuráveis e integrais.

Definição XIII: Uma álgebra de conjunto  $\mathcal{A}$  é uma classe de subconjuntos de um conjunto definido  $X$  (chamado espaço), tal que (Bogachev, 2000):

- i.  $X$  e  $\emptyset$  pertencem a  $\mathcal{A}$  ;
- ii. Se  $A, B \in \mathcal{A}$  então  $A \cap B, A \cup B \in \mathcal{A}, A \setminus B \in \mathcal{A}$

No lugar da condição  $A \setminus B \in \mathcal{A}$ , pode-se requerer que  $X \setminus B \in \mathcal{A}$  ao invés de que  $B \in \mathcal{A}$ , uma vez que  $A \setminus B = A \cap (X \setminus B)$  e  $A \cup B = X \setminus ((X \setminus A) \cap (X \setminus B))$ . É suficiente requerer em (ii) que  $A \setminus B \in \mathcal{A}$  para todo  $A, B \in \mathcal{A}$  uma vez que  $A \cap B = A \setminus (A \setminus B)$ .

Definição XIV: Seja  $X$  um conjunto. Uma  $\sigma$  – álgebra de subconjuntos de  $X$  (algumas vezes chamada de  $\sigma$  – campo) é uma família  $\Sigma$  de subconjuntos de  $X$  tal que (Fremlin, 2000):

- i.  $\emptyset \in \mathcal{A}$
- ii. Para todo  $E \in \Sigma$ , o complemento  $X \setminus E$  em  $X$  pertence a  $\Sigma$
- iii. Para toda sequência  $\langle E_n \rangle_{n \in \mathbb{N}}$  em  $\Sigma$ , a união  $\bigcup_{n \in \mathbb{N}} E_n$  pertence a  $\Sigma$

Definição XV: Seja  $\mathcal{A}$  uma  $\sigma$  – álgebra no espaço  $X$  e seja  $\mu$  uma função de conjunto em  $\mathcal{A}$  com valores no suporte  $[0, +\infty]$  que satisfaça a condição  $\mu(\emptyset) = 0$ . Adicionalmente supõe-se que  $\mu$  tenha as seguintes qualidades:

Seja aditiva: para qualquer família  $A_1, \dots, A_n \in \mathcal{A}$  de conjuntos disjuntos, tem-se

$$\mu(\bigcup_{k=1}^n A_k) = \sum_{k=1}^n \mu(A_k) \quad (3.25)$$

Seja  $\sigma$  – aditiva: para qualquer sequência  $A_n \subset \mathcal{A}$  de conjuntos mutualmente disjuntos tal que  $\bigcup_{k=1}^{\infty} A_k \in \mathcal{A}$ , tem-se:

$$\mu(\bigcup_{k=1}^{\infty} A_k) = \sum_{k=1}^{\infty} \mu(A_k) \quad (3.26)$$

então  $\mu$  é dita uma medida com valores em  $[0, +\infty]$ .

Definição XVI: Um par  $(X, \Sigma)$  consistindo de um conjunto  $X$  e uma  $\sigma$  – álgebra  $\mathcal{A}$  de subconjuntos é chamado de espaço mensurável (Borell, 2006).

Se  $(X, \Sigma)$  é um espaço mensurável e a função  $\mu : \Sigma \rightarrow [0, +\infty]$  é uma medida,  $(X, \Sigma, \mu)$ , este é chamado de espaço de medida positivo. A quantidade  $\mu(A)$  é chamada *medida*  $\mu$  de  $A$  ou simplesmente a medida de  $A$ .

- Uma medida  $\mu$  é  $\sigma$  – finita se  $\bigcup_{k=1}^{\infty} A_k$ , onde  $A_k \in \mathcal{A}$ ,  $\mu(A_k) < \infty$ ;
- A medida  $\mu$  é chamada de medida de probabilidade se  $\mu(X) = 1$
- A medida  $\mu$  é dita completa se  $A \in \sigma$  – álgebra,  $B \subset A$ ,  $\mu(A) = 0 \implies B \in \sigma$  – algebra .

### 3.2 Espalhamento em redes

Seja  $G$  um grupo  $\sigma$ -compacto, localmente Abelian compacto, e a ação desse grupo pode ser escrita de maneira aditiva. O grupo  $G$  é equipado com uma medida de Haar,  $\theta$ , fixa, que é única, a menos de um fator multiplicador. Considere também o grupo dual, identificado como  $\hat{G}$  equipado com uma medida de Haar equivalente,  $\theta_{\hat{G}}$ , como por exemplo, a fórmula de Plancherel (Baake e Moody, 2000).

Conforme já definido anteriormente, um grupo  $G$  localmente compacto é  $\sigma$ -compacto (ou contável no infinito) se e somente se existe uma família contável:

$$\mathcal{A} = \{A_n \mid n \in \mathbb{N}\} \quad (3.27)$$

de conjuntos abertos relativamente compactos com  $A_1 \neq \emptyset$ , e  $\overline{A_n} \subset A_{n+1}$  para todo  $n \in \mathbb{N}$  juntamente com  $\bigcup_{n \in \mathbb{N}} A_n = \mathbb{R}^d$ .

Seja  $\mathcal{K} = \mathcal{K}(\mathbb{R}^d)$  o espaço de funções contínuas de valores complexos com suporte compacto.

Definição XVII: Uma medida (complexa)  $\mu$  em  $\mathbb{R}^d$  é um funcional linear  $K$  que assegura as condições que, para qualquer subconjunto compacto  $K \subset (\mathbb{R}^d)$ , exista uma constante  $\alpha_K$  tal que  $|\mu(g)| \leq \alpha_K \|g\|_{\infty}$  para todo  $g \in \mathcal{K}$  com suporte em  $K$ .

- A medida  $\bar{\mu}$  definida como  $\bar{\mu}(g) = \overline{\mu(\bar{g})}$  é o conjugado de  $\mu$ . Um jeito análogo de definir o mesmo conceito é escrevendo,  $\tilde{\mu} \tilde{\mu}(g) = \overline{\mu(\tilde{g})}$ .
- Uma medida  $\mu$  é positiva se  $\mu(g) \geq 0$  para todo  $g \geq 0$
- O menor valor positivo  $|\mu|$  tal que  $|\mu(g)| \leq |\mu|(g)$  para todo  $g \in \mathcal{K}$  não negativo é definido como a variação total (ou absoluta) de  $\mu$ ;
- Uma medida é finita se  $|\mu|(\mathbb{R}^d)$  é finita e limitada em translação se para todo conjunto compacto  $K \subset (\mathbb{R}^d)$  exista uma constante  $b_K$  tal que  $\sup_{x \in \mathbb{R}^d} |\mu|(K+x) \leq b_K$  (o que significa que a medida é  $(b_K, K)$  é limitada em translação).

Seja  $\Lambda \subset \mathbb{R}^d$  um conjunto de pontos uniformemente discreto, localmente finito e com complexidade local finita, i.e., o conjunto de diferenças  $\nabla = \Lambda - \Lambda$  é discreto e fechado ou uma rede em  $\mathbb{R}^d$ . A combinação de funções de Dirac ponderadas é representada com o:

$$\mu = \sum_{x \in \Lambda} \omega(x) \delta_x \quad (3.28)$$

onde  $\omega : \Lambda \rightarrow \mathbb{C}$  é uma função limitada e  $\delta_x$  identifica as medidas de ponto (ou Dirac) normalizadas localizadas em  $x$  de maneira que  $\delta_x(\varphi) = \varphi(x)$  para funções ( $\varphi$ ) contínuas (Baake, 2005). Alternativamente Baake e Moody (2000) definem as medidas de Dirac em

conjuntos contáveis. Seja  $S \subset G$  um conjunto contável e  $\mu: S \rightarrow \mathbb{C}$ , as combinações ponderadas de Dirac:

$$\mu = \sum_{x \in S} \mu(x) \delta_x \quad (3.29)$$

definem uma medida regular complexa em  $G$ .

Antes de desenvolver mais o tema é necessário definir o significado de convolução de funções ou medidas. Seja uma função  $g$ , define-se  $\bar{g}$  como  $\bar{g}(x) = \overline{g(-x)}$ . Esta propriedade é extensível para medidas como  $\bar{\mu}(g) = \overline{\mu(\bar{g})}$ . Se  $f$  e  $g$  estão contidas em  $\mathcal{K}$ , define-se a convolução das duas funções como:

$$(f * g)(x) = \int_{\mathbb{R}^d} f(x - y)g(y) dy \quad (3.30)$$

que pode ser estendido para o caso em que uma das funções é limitada e a outra não (Baake, 2005). Vale lembrar que a convolução  $\mu * \nu$  de duas medidas  $\mu$  e  $\nu$  é também uma medida, dada por:

$$(\mu * \nu)(g) = \int_{\mathbb{R}^d} \int_{\mathbb{R}^d} g(x + y) d\mu(x) d\nu(y) \quad (3.31)$$

que é bem definida se pelo menos umas das duas medidas tem suporte compacto ou é finita, enquanto a outra é limitada em translação.

Considere uma sequência fixa em  $\mathcal{A}$ . Seja  $\mu_n = \mu|_{A_n}$  e  $\bar{\mu}_n = (\mu_n)^-$ . Então a medida:

$$\gamma_\mu^n = \frac{\mu_n * \bar{\mu}_n}{\theta(A_n)} \quad (3.32)$$

é bem definida uma vez que é a convolução (média volumétrica) de duas medidas finitas e é chamada de autocorrelação de  $\mu$ .

No caso de um conjunto de pontos  $\Lambda$  de complexidade finita, a autocorrelação  $\gamma_\mu$  existe e é única. Uma análise rápida mostra que  $\widetilde{\mu}_\Lambda = \sum_{x \in \Lambda} \overline{\mu(x)} \delta_{-x}$ . Uma vez que  $\delta_x * \delta_y = \delta_{x+y}$  tem-se que:

$$\gamma_\mu^n = \sum_{z \in \Delta} \eta(z) \delta_z \quad (3.33)$$

onde os coeficientes de autocorrelação  $\eta(z)$ , para  $z \in \Delta$ , são dados pelo limite:

$$\eta(z) = \lim_{R \rightarrow \infty} \frac{1}{\text{vol}(B_r)} \sum_{\substack{x \in \Lambda_R \\ x-z \in \Delta}} \mu(x) \overline{\mu(x-z)} \quad (3.34)$$

com  $\Lambda_R = \Lambda \cap B_r$ . A equação acima usa o fato de que  $\{B_r \mid R > 0\}$  tem a propriedade de van Hove. Neste caso, isso significa que o quociente entre a distância, em relação ao centro, de um ponto na superfície e outro no interior de uma esfera de raio  $R$  tende a 0 quando  $R \rightarrow \infty$ .

Definição XVIII: Seja  $\mu$  uma  $\sigma$  – finita medida positiva e  $\lambda$  uma medida real em  $\mathcal{K}$  (Borell, 2006).

✚ Decomposição de Lebesgue de  $\lambda$  – existe um par único de medidas reais,  $\lambda_a$  e  $\lambda_s$ , em  $\mathcal{M}$  tal que:

$$\lambda = \lambda_a + \lambda_s \ll \mu \text{ e } \lambda_s \perp \mu \quad (3.35)$$

Se  $\lambda$  é uma medida positiva finita,  $\lambda_a$  e  $\lambda_s$  são medidas finitas positivas.

✚ Teorema de Radon-Nykodym – Existe uma única  $g \in L^1(\mu)$  tal que

$$d\lambda_a = g d\mu \quad (3.36)$$

se  $\lambda$  é uma medida positiva finita e  $g \geq 0$ .

Definição XIX: O espaço vetorial de medidas em  $\mathbb{R}^d$ , denotado por  $\mathcal{M}(\mathbb{R}^d)$ . É dada a sequência topológica vaga, i.e., a sequência de medidas  $\mu_n$  converge vagamente para  $\mu$  se  $\int \log_{n \rightarrow \infty} \mu_n(g) = \mu(g)$  para toda  $g \in \mathcal{K}$ .

Tendo a medida de Lebesgue como referência, a medida  $\mu$  admite a decomposição única em três partes:

$$\mu = \mu_{pp} + \mu_{sc} + \mu_{ac} \quad (3.37)$$

onde  $\mu_{ac}$  é absolutamente contínua com relação a uma medida Lebesgue,  $\mu_{pp}$  é uma medida concentrada e  $\mu_{sc}$  é contínua singular com respeito à medida Lebesgue.

Uma exposição inicial sobre a transformada de Fourier já foi feita nesse trabalho, mas neste ponto é necessário estender a noção apresentada para certa classe de medidas não limitadas. Neste sentido, será apresentada uma breve descrição sobre a teoria das distribuições temperadas.

Definição XX: O espaço de Schwartz  $\zeta(\mathbb{R}^d)$  de funções de caimento muito rápido é o conjunto de funções infinitamente diferenciáveis  $f: \mathbb{R}^d \rightarrow \mathbb{C}$  que para todo  $m, n \in \mathbb{N}$

$$\|f\|_{m,n} = \sup_{x \in \mathbb{R}^d} \left| x^m \frac{d^n}{dx^n} f(x) \right| < \infty \quad (3.38)$$

Essas funções e suas derivadas decaem no infinito mais rapidamente que o inverso de qualquer função polinomial. Pelas propriedades óbvias:

- $\|\lambda\varphi\|_{m,n} = |\lambda| \|\varphi\|_{m,n}$
- $\|\varphi_1 + \varphi_2\|_{m,n} \leq \|\varphi_1\|_{m,n} + \|\varphi_2\|_{m,n}$ , o espaço de Schwartz é um espaço linear e  $\|\cdot\|_{m,n}$  é a sua família de seminormas.

Definição XXI: Se  $f \in \zeta(\mathbb{R}^d)$ , então a transformada de Fourier de  $f$  é uma função  $\mathfrak{F}f = \hat{f}: \mathbb{R}^d \rightarrow \mathbb{C}$  definida por:

$$\hat{f}(\xi) = \int_{\mathbb{R}^d} e^{-ix\xi} f(x)dx, \quad \xi \in \mathbb{R}^d \quad (3.39)$$

A importância do espaço de Schwartz reside no fato de que ele é invariante sob o efeito da transformada de Fourier.

Os funcionais lineares no espaço de Schwartz fornecem uma generalização de funções ordinárias. Um funcional contínuo é um mapa linear  $f: \zeta(\mathbb{R}^d) \rightarrow \mathbb{C}$ ,  $\varphi \rightarrow \varphi f$  tal que para qualquer sequência de seminormas convergentes,  $\varphi_k \rightarrow 0$ , a sequência complexa  $\varphi_k f$  converge para zero.

Definição XXII: O espaço de funcionais contínuos em  $\zeta(\mathbb{R}^d)$  é  $\zeta'(\mathbb{R}^d)$ , o espaço de distribuições temperadas. Este espaço é linear com a operação linear  $(f + \lambda g)\varphi = f\varphi + \lambda g\varphi$

Por definição, uma distribuição temperada não precisa ser uma medida e este ainda é um problema no desenvolvimento da teoria matemática da difração. Para tratar de maneira mais concreta o problema, considere-se a distribuição  $\delta'_x$  definida como  $\delta'_x(\phi) = -\phi'(x)$ , onde o símbolo  $'$  denota a diferenciação com relação a  $x$ . Esta definição não é ambígua pois  $\phi$  é  $C^\infty$  e também é uma distribuição temperada (também chamada de função generalizada) o que garante um esquema mínimo em que todas as ‘funções’ são automaticamente infinitamente diferenciáveis. Entretanto,  $\delta'_x$  não define uma medida, pois não dá um significado claro para  $\delta'_x(g)$ , sendo  $g$  uma função contínua de suporte compacto (Baake, 2005).

Entretanto, se a análise for feita utilizando medidas temperadas, a distinção entre uma medida e sua distribuição correspondente não precisa ser feita necessariamente. A transformada de Fourier de uma medida temperada é uma distribuição temperada e não necessariamente uma medida. Entretanto, se  $\mu$  é positiva (ou positiva definida) no sentido que  $\mu(\phi * \bar{\phi}) \geq 0$  para todo  $\phi \in \mathcal{S}(\mathbb{R}^d)$ , então  $\hat{\mu}$  é uma medida positiva pelo teorema Bochner-Schwartz. Toda correlação  $\gamma$  é, por construção, uma medida positiva, fazendo com que  $\hat{\gamma}$  também o seja. Todas

essas considerações explicam porque esta é uma abordagem natural para o problema da difração cinemática, uma vez que o padrão de intensidades observado é a representação de uma medida positiva que informa a ‘quantidade de intensidade’ presente em um certo volume do espaço.

Por construção, a medida  $\gamma$  é positiva definida, o que significa que  $\gamma(g * \tilde{g}) \geq 0$  para todo  $g \in \mathcal{K}$ . Por consequência, a transformada de Fourier  $\hat{\gamma}$  existe e é uma medida positiva, chamada de medida de difração de  $\mu$  (Baake e Grimm, 2011). Ela é descrita como resultado da difração cinemática (em contraste a difração dinâmica) de  $\mu$  no sentido que  $\hat{\gamma}$  quantifica a intensidade espalhada em certa direção do espaço. Pelo teorema da decomposição de Lebesgue, existe uma decomposição desta forma:

$$\hat{\gamma} = \hat{\gamma}_{pp} + \hat{\gamma}_{sc} + \hat{\gamma}_{ac} \quad (3.40)$$

de  $\hat{\gamma}$  sendo que  $\hat{\gamma}_{pp}$  é a parte ‘puramente concentrada’ da medida (identificada com os picos de Bragg),  $\hat{\gamma}_{ac}$  a parte absolutamente contínua (o espalhamento difuso com intensidade localmente integrável) e  $\hat{\gamma}_{sc}$  que é a parte contínua singular (englobando qualquer outro fenômeno ainda não identificado).

### 3.3 Primeiros princípios físicos da difração

Raios-X são ondas eletromagnéticas com um comprimento de onda de menor dimensão do que a luz visível, tipicamente da ordem de 1Å a 10Å (Dinnebier e Billinge, 2008). Quando um feixe de raios-X atinge um átomo, dois processos podem ocorrer:

- i. O feixe é absorvido e induz a ejeção de elétrons do átomo levando também a emissão de radiação característica;
- ii. O feixe é difratado.

A cristalografia via raios-X é uma disciplina relativamente nova, datando das descobertas feitas em 1912 sobre difração de raios-X por cristais (Ladd e Palmer, 2012). Desde a sua proposição, ela tem sido o carro-chefe para a determinação da estrutura da matéria em uma escala atômica (Saldin et al, 2003).

O problema do espalhamento por uma única entidade pode ser compreendido de várias maneiras. Em primeiros princípios, essa entidade não precisa apresentar existência física, e.g., átomos, moléculas, etc. Neste sentido, a abordagem mais fisicalista considera o efeito de um potencial, concentrado ou não, sobre uma radiação incidente. Neste trabalho, somente a descrição do espalhamento por entidades físicas será considerada.



### 3.3.1 Espalhamento por entidade isolada

Patterson e Bailey (2007) descrevem os primeiros princípios da difração de raios-X por átomos e sistemas periódicos de átomos. A elaboração abaixo segue a formatação apresentada pelos autores citados.

Seja um átomo localizado no ponto  $r_s$  o responsável pelo espalhamento da radiação eletromagnética. A geometria do fenômeno pode ser observada na Figura 3.6.

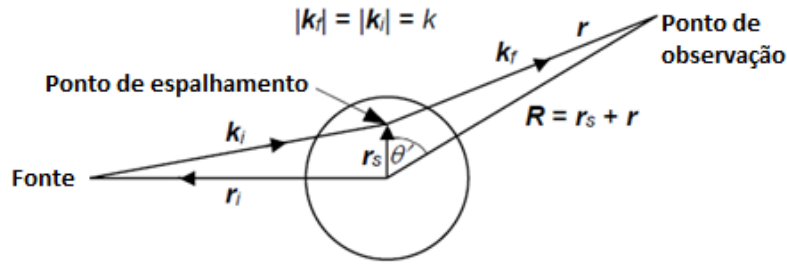


Figura 3.6 - Elementos geométricos do espalhamento de radiação por um átomo (Patterson e Bailey, 2007).

A solução da equação da onda para uma onda incidente plana é escrita como:

$$E_i(r) = E_0 \exp[i(k_i r_i - \omega t)] \quad (3.41)$$

onde  $E_0$  é a amplitude e  $\omega = kt$ . Se a equação da onda é escrita em coordenadas esféricas, é possível encontrar a solução da onda esférica espalhada:

$$E_s = K_1 E(r_s) \frac{e^{ikr}}{r} \quad (3.42)$$

onde  $K_1$  é uma constante de amplitude para a situação considerada de que a onda espalhada possui a mesma frequência e comprimento de onda da onda incidente. Como o comprimento de onda da radiação utilizada é muito superior à dimensão do átomo, o espalhamento da onda possui simetria esférica. Adicionalmente, assume-se que os pontos de emissão da radiação e de observação estão muito distantes dos pontos responsáveis pelo espalhamento. Observando a Figura 3.6,  $r = R - r_s$  e considerando que  $\frac{r_s}{R} \ll 1$ , pode-se encontrar a seguinte relação:

$$r = R \left( 1 - \frac{r_s}{R} \cos \theta' \right) \quad (3.43)$$

e uma vez que  $kr_s \cos \theta \cong k_f \cdot r_s$

$$E_s = K_1 E_0 \frac{e^{ikR}}{R} e^{i(k_i - k_f) \cdot r_s} e^{-i\omega t} \quad (3.44)$$

É importante notar que  $(k_i - k_f) \cdot r_s$  pode ser vista como a diferença de fase entre a onda incidente e a onda espalhada pelo átomo na posição  $r_s$ . Uma vez que a intensidade de espalhamento é proporcional a  $|P|^2$ , com  $P = \sum_s e^{-i \cdot \Delta k \cdot r_s}$ , a equação da onda espalhada assume a seguinte forma  $E_{sc} = FP$  onde a magnitude de  $F^2$  é proporcional à intensidade da onda incidente  $E_0$ ,  $P$  é chamada de amplitude de espalhamento relativa e:

$$|F| = \left| \frac{K_1 E_0}{R} \right| \quad (3.45)$$

sendo esta expressão considerada sobre todos os espalhamentos, e com  $\Delta k = k_f - k_i$ .

A abordagem apresentada acima descreve o espalhamento em termos de aspectos geométricos, partindo da consideração de que os elétrons estão posicionados sobre os pontos da rede recíproca. Ocorre que, na verdade, os elétrons estão distribuídos difusamente em torno do núcleo atômico segundo uma função de densidade  $\rho(r)$ . Neste sentido, a amplitude de espalhamento descrita anteriormente é corrigida por um fator proporcional a  $f$ , sendo este dado pela expressão (Quinn e Son Yi, 2009):

$$f = \int d^3 r \rho(r) e^{\frac{2\pi i}{\lambda} r_s} \quad (3.46)$$

sendo o fator  $f$  chamado de fator de espalhamento.

Sakurai (1967) apresenta uma descrição mais interessante, devido ao seu maior detalhamento. Apesar do formalismo deste tópico envolver conceitos avançados de física quântica, será apresentada uma breve, e simples, descrição das considerações e equações envolvidas.

Seja o problema quântico de um feixe de partículas incidindo sobre um alvo. Esta situação pode ser entendida como, por exemplo, elétrons acelerados incidindo sobre um átomo, ou partículas  $\alpha$  colidindo com um núcleo atômico. Em princípio, considera-se que todas as partículas incidentes são interpretadas como pacotes de ondas com a mesma forma e tamanho, e o desafio se torna em resolver a equação de Schrodinger dependente do tempo para esse pacote:

$$i \frac{\hbar}{2\pi} \partial_t \Psi(r, t) = \left[ -\frac{\hbar^2}{4\pi^2 m} \nabla^2 + V(r) \right] \Psi(r, t) \quad (3.47)$$

e encontrar a densidade de probabilidade das amplitudes das ondas espalhadas em diferentes direções em algum tempo futuro ao evento do espalhamento. Entretanto, se o feixe incidente de partículas é mantido por um tempo muito maior do que aquele necessário para uma partícula atravessar a região potencial de interação, pode-se aplicar as condições de estado de equilíbrio.

Adicionalmente, assumindo que o pacote de onda possui uma energia (e momento) bem definida e possui um comprimento de onda muito maior que o domínio espacial envolvido na interação, pode-se considerar que a onda é plana. Fazendo  $\Psi(r, t) = \psi(r)e^{-2\pi iEt/h}$ , pode-se procurar soluções  $\psi(r)$  da equação de Schrödinger independente do tempo

$$E\psi(r) = \left[ -\frac{\hbar^2}{4\pi^2 m} \nabla^2 + V(r) \right] \psi(r) \quad (3.48)$$

sujeita à condição de contorno de que a onda incidente seja plana, ou seja,  $e^{ikx}$ . Aqui,  $E = p^2/2m = \hbar^2 k^2/4\pi^2 m$  representa a energia das partículas incidentes, enquanto o fluxo dessas partículas é escrito como:

$$j = -i \frac{\hbar}{4\pi m} (\psi^* \nabla \psi - \psi \nabla \psi^*) = \frac{\hbar k}{2m} \quad (3.49)$$

No caso unidimensional, o impacto de uma onda plana com um alvo localizado resulta em uma porção da onda sendo refletida e a outra porção sendo transmitida através da região de interação. Pela conservação da energia, pode-se concluir que a onda espalhada também é plana com número de onda  $\pm k$ , uma vez que a influência do potencial responsável pelo espalhamento está contida na amplitude das ondas espalhadas e transmitidas, e também na mudança de fase dessas ondas.

Tanto a amplitude quanto a mudança de fase são determinadas pela resolução da equação de Schrödinger independente do tempo, sujeita a condições de contorno que garantam a conservação da energia e do fluxo. Sendo assim, a equação de onda nas proximidades da região alvo irá envolver a sobreposição da onda plana incidente e a onda espalhada (simetria esférica):

$$\psi(r) \cong e^{ikr} + f(\theta, \phi) \frac{e^{ikr}}{r} \quad (3.50)$$

onde a função  $f(\theta, \phi)$  contém informação sobre a amplitude relativa e a fase da componente da onda espalhada nas direções  $(\theta, \phi)$ , com relação ao feixe incidente.

Colocando as ideias apresentadas em uma linguagem mais formal, considera-se o seguinte caso: definindo-se a direção da onda incidente  $k$  como sendo o eixo- $z$ , uma onda plana pode ser reescrita na forma de ondas incidentes e espalhadas com simetria esférica:

$$e^{ikr} = \frac{i}{2k} \sum_{l=0}^{\infty} i^l (2l+1) \left[ \frac{e^{-i(kr - \frac{l\pi}{2})}}{r} - \frac{e^{i(kr - \frac{l\pi}{2})}}{r} \right] P_l(\cos \theta) \quad (3.51)$$

onde  $P_l(\cos \theta) = \left(\frac{4\pi}{2l+1}\right)^{1/2} Y_{l0}(\theta)$  denota um polinômio de Legendre. Assumindo que o potencial de perturbação,  $V(r)$ , depende somente das coordenadas radiais (e.g., algum tipo de simetria esférica) e que o número de partículas é conservado durante o evento (número de partículas incidentes é igual ao número de partículas espalhadas) quando o potencial tem um raio de ação suficientemente curto (decai mais rapidamente que  $1/r$ ), a função de onda de espalhamento toma a seguinte forma assintótica:

$$\psi(r) \cong \frac{i}{2k} \sum_{l=0}^{\infty} i^l (2l+1) \left[ \frac{e^{-i(kr - \frac{l\pi}{2})}}{r} - S_l(k) \frac{e^{i(kr - \frac{l\pi}{2})}}{r} \right] P_l(\cos \theta) \quad (3.52)$$

sujeita à restrição de que  $|S_l(k)| = 1$ , que garante a conservação do fluxo de partículas (i.e.,  $S_l(k) = e^{2i\delta_l(k)}$ ). Fisicamente, o componente incidente da onda esférica não é perturbado pelo potencial enquanto permanece sua interação com a onda esférica espalhada está sujeita a um conjunto de valores de mudanças de fase  $\delta_l(k)$ . Reescrevendo a expressão na forma de uma perturbação, a forma assintótica da função de onda pode ser apresentada como:

$$\psi(r) \cong e^{ikr} + f(\theta, \phi) \frac{e^{ikr}}{r} \quad (3.53)$$

onde o segundo componente da função de onda refere-se a mudança na onda esférica espalhada devido ao potencial, e:

$$f(\theta) = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) f_l(k) P_l(\cos \theta) \quad (3.54)$$

com os coeficientes  $f_l(k) = \frac{1}{2ik} (S_l(k) - 1)$  que definem as amplitudes de espalhamento parciais.

### 3.3.2 Espalhamento por conjunto de entidades

Guinier (1994) fez uma descrição extremamente elegante sobre o processo de espalhamento em conjunto de entidades difratantes sendo que parte dela é apresentada no próximo parágrafo. Para maiores detalhes recomenda-se fortemente a leitura desse autor.

Sejam  $N$  átomos localizados nos pontos  $x_1, x_2, \dots, x_n$  e a origem posicionada de maneira arbitrária. Sejam ainda  $f_1, f_2, \dots, f_n$  os fatores de espalhamento dos  $N$  átomos, ou seja, o fator multiplicativo que indica que o  $n^\circ$  tem o seu espalhamento amplificado  $f_n$  quando comparado com o espalhamento idêntico realizado por um único elétron. Assume-se ainda que o objeto ou domínio espacial que contém esses átomos é pequeno o suficiente para que os efeitos da absorção não sejam pronunciados.

Sejam  $S_0$  e  $S$  vetores unitários na direção do feixe incidente e refletido, respectivamente. Aplicando-se o método de Fresnel a um número indefinido de centros de espalhamento, com fatores de espalhamento iguais a  $f_1, f_2, \dots, f_n$  e diferenças de fase iguais  $\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_n$ , conclui-se que a amplitude de espalhamento é escrita como:

$$A = A_0 [(\sum_0^n f_i \cos \varphi_i)^2 + (\sum_0^n f_i \sin \varphi_i)^2]^{1/2} \quad (3.55)$$

a fórmula pode ser reescrita como:

$$A = \sum_1^n f_n \exp \left( -2\pi i \frac{s-s_0}{\lambda} \cdot x_n \right) \quad (3.56)$$

o vetor  $s = \frac{s-s_0}{\lambda}$  é o vetor de espalhamento e define um ponto no espaço recíproco, e neste espaço a amplitude difratada é escrita como:

$$A(s) = \sum_1^n f_n \exp (-2\pi i s \cdot x_n) \quad (3.57)$$

Pode-se generalizar a representação de objetos compostos por átomos individuais pelo uso de funções de densidade eletrônica  $\rho(x)$ . Esta função representa o número de elétrons por unidade de volume, considerando um pequeno domínio centrado em  $x$ . A equação para a amplitude difratada por ser reescrita como:

$$A(s) = \int \rho(x) \exp (-2\pi i s \cdot x) dv_x \quad (3.58)$$

sendo a integração realizada dentro de todo o domínio analisado.

Experimentalmente, a amplitude difratada não é uma quantidade interessante, uma vez que não é possível determinar a fase relativa entre as ondas espalhadas nas diferentes direções do espaço, sendo a intensidade dessa onda a informação disponível. A relação básica entre a intensidade e amplitude difratada é expressa pela igualdade:

$$I_N(s) = |A(s)|^2 \quad (3.59)$$

onde  $N$  representa o número de centros de espalhamento no objeto ou volume de análise.

Substituindo a equação 3.57 na equação 3.59:

$$\begin{aligned} I_N(s) &= |A(s)|^2 = A(s) * A(s) = \\ &= \sum_1^n f_n \exp (-2\pi i s \cdot x_n) \times \sum_1^n f_{n'} \exp (-2\pi i s \cdot x_{n'}) = \sum_1^n f_n f_{n'} \exp (-2\pi i s \cdot (x_n - \\ & x_{n'})) \end{aligned} \quad (3.60)$$

A intensidade deve ser uma quantidade real, fato que pode ser observado ao se rearranjar a soma dupla acima. Quando  $n' = n$ , então, existem  $N$  termos cuja soma é igual a

$\sum_1^n f_n^2$ . Se  $n' \neq n$ , então, existem  $N(N - 1)$  termos que correspondem, aos pares, a diferentes valores de  $n$  e  $n'$ . Uma dessas possibilidades de escolha é um par de um número complexo e o seu conjugado, sendo a soma dessas quantidades igual a:

$$f_n f_{n'} (\cos(2\pi i s \cdot (x_n - x_{n'})) + \cos(2\pi i s \cdot (x_{n'} - x_n))) \quad (3.61)$$

Escrevendo  $x_{nn'}$  como o vetor entre os átomos  $n$  e  $n'$ , a intensidade é descrita como:

$$I_N(s) = \sum_1^n f_n^2 + \sum_1^n f_n f_{n'} \cos(2\pi i s \cdot x_{nn'}) \quad (3.62)$$

### 3.3.3 Física da difração

A descrição do espalhamento em estruturas cristalinas, considerando um sistema de átomos ou íons, em equilíbrio térmico e imersos em um meio de potencial periódico, precisa da formalização de alguns conceitos. Classicamente, o estudo desse fenômeno é associado à compressão da interação elástica de fônons com um meio físico que é usualmente descrito como um conjunto de massas (representando átomos) e molas (representando interações e potenciais). Uma abordagem bastante simples, mas bastante útil para o fenômeno acima é a ideia de Debye. Esta considera que um sólido pode ser modelado como uma coleção de osciladores independentes e, por essa consideração, pode-se obter a energia e possíveis estados do sistema. Como se percebe, invariavelmente, o estudo preciso da interação radiação-matéria envolve uma abordagem quântica.

Jaggard (1976) apresenta uma boa descrição sobre o fenômeno da difração em meios periódicos. Uma descrição mais precisa e que aborda aspectos quânticos pode ser visualizada em Nayak (2000).

Considere-se o caso de uma onda plana transversal eletromagnética propagando-se em um meio periódico (em uma direção) não limitado, como mostrado na Figura 3.7. Assume-se que a função de onda varie no tempo com a forma  $e^{i\omega t}$ . Analisando as equações de Maxwell em um meio sem fonte de radiação, linear e isotrópico, encontram-se, no domínio da frequência, as seguintes relações:

- $\nabla \times E(z, \omega) = i\omega\mu_0 H(z, \omega)$
- $\nabla \times E(z, \omega) = -i\omega\epsilon_0\epsilon(z) E(z, \omega)$
- $\nabla \times E(z, \omega) = 0$
- $\nabla \times E(z, \omega) = 0$

onde  $\omega$  é a frequência em radianos,  $\mu_0$  e  $\epsilon_0$  são a permeabilidade e a permissividade no vácuo, respectivamente,  $\epsilon(z)$  permitividade relativa ou constante dielétrica relativa,  $E$  e  $H$  são os campos vetoriais elétrico e magnético.

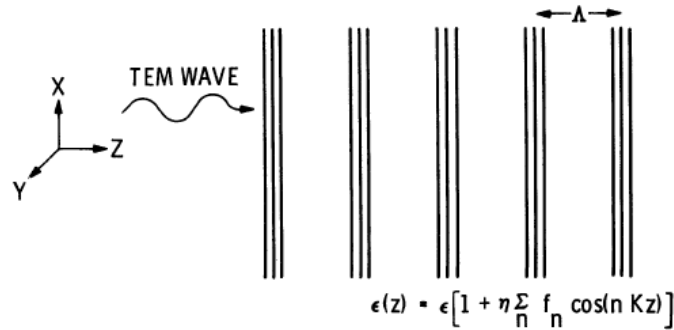


Figura 3.7 - Ilustração sobre a lógica de interação da radiação com um sistema periódico (Jaggard, 1976).

Combinando as equações de Maxwell encontra-se a equação da onda sem variação transversal:

$$\frac{d^2 E(z)}{dz^2} + k^2 \epsilon(z) E(z) = 0 \quad (3.63)$$

- $E(z, \omega) = E(z) e^{-i\omega t}$  é o componente transversal de  $E(z, \omega)$ ;
- $k = \frac{\omega}{c} = \frac{2\pi}{\lambda}$  é o número de onda no vácuo;
- $\epsilon(z) = \epsilon [1 + \eta \sum_{p=0}^{\infty} f_p \cos(pKz)]$ ,  $f_0 = 0$ ,  $f_1 = 1$ ;
- $\eta \leq 1$  é a perturbação.

A constante dielétrica periódica pode ser expandida em uma série de Fourier em cossenos. Assumindo que o campo elétrico pode ser representado por somente duas ondas, uma onda propagada  $\overline{F(z)}$  e uma onda retropropagada  $\overline{B(z)}$  que viajam com velocidades de fase positiva e negativa, respectivamente, ao longo de  $z$ . Esta afirmativa se torna intuitiva ao se considerar  $\eta \ll 1$ , uma vez que essas são as duas únicas possibilidades de ondas em um meio não perturbado. Assim, considere-se o campo elétrico transversal como tendo o seguinte formato:

$$E(z) = \overline{F(z)} e^{i\beta z} + \overline{B(z)} e^{-i\beta z} \quad (3.64)$$

Onde  $\beta$  é o número de onda longitudinal. Para uma interação de Bragg de primeira ordem,  $\beta/K \cong 0.5$ . Seja então:

$$\beta \rightarrow \beta_0 \Delta\beta = K/2 + \Delta\beta \quad (3.65)$$

$$F(z) = \overline{F(z)} e^{i\Delta\beta z}, \quad B(z) = \overline{B(z)} e^{-i\Delta\beta z} \quad (3.66)$$

Combinando 3.63, 3.64 e 3.65 e considerando a aproximação de que o sistema está submetido somente a pequenas variações:

$$\left| \frac{F''}{B''} \right| \ll 2\beta_0 \left| \frac{F'}{B'} \right| \quad \text{e} \quad \left| \frac{F''}{B''} \right| \ll \beta_0^2 \left| \frac{F}{B} \right| \quad (3.67)$$

onde ' denota diferenciação com relação a  $z$ . Seguindo com as manipulações:

$$\begin{aligned} & \left[ \beta_0^2 F + 2i\beta_0 F' + k^2 \epsilon F + \frac{k^2 \epsilon \eta}{2} B \right] e^{i\Delta\beta z} + \left[ -\beta_0^2 B + \right. \\ & \left. 2i\beta_0 B' + k^2 \epsilon B + \frac{k^2 \epsilon \eta}{2} F \right] e^{-i\Delta\beta_0 z} + \left[ \frac{k^2 \epsilon \eta}{2} F \right] e^{i3\beta_0 z} + \left[ \frac{k^2 \epsilon \eta}{2} F \right] e^{-i3\beta_0 z} = \\ & -\frac{k^2 \epsilon \eta}{2} \sum_{p=2}^{\infty} f_p \left[ e^{i2p\beta_0 z} + e^{-i2p\beta_0 z} \right] \left[ F e^{i\beta_0 z} + B e^{-i\beta_0 z} \right] \end{aligned} \quad (3.68)$$

onde os argumentos em  $z$  foram eliminados. As equações das ondas acopladas podem ser simplificadas fazendo os coeficientes de  $e^{\mp i\beta_0 z}$  iguais a zero.

Os termos proporcionais a  $e^{\mp ip\beta_0 z}$  ( $p = 2, 3, \dots$ ) podem ser ignorados ou as suas médias no tempo podem ser consideradas. As equações das ondas interferentes podem ser expressas como:

$$F'(z) - i\delta F(z) = i\chi B(z) \quad (3.69)$$

$$B'(z) - i\delta B(z) = i\chi F(z) \quad (3.70)$$

onde

$$\delta = \frac{k^2 \epsilon - \beta_0^2}{2\beta_0} = \text{diferença de fase} \quad (3.71)$$

$$\chi = \frac{\eta k^2 \epsilon}{4\beta_0} = \text{coeficiente de acoplamento} \quad (3.72)$$

As equações acima abordam os problemas das diferenças de fase e amplitude das ondas interferentes, assim como a interação dessas ondas com os componentes fundamentais de Fourier que representam a periodicidade dielétrica do meio. Quando  $\delta = 0$ , as ondas  $F(z)$  e  $B(z)$  são acopladas somente através da perturbação  $\eta$  fazendo que uma mudança na amplitude de uma onda seja proporcional à amplitude da outra onda observada. Para uma perturbação nula, os números de onda de  $F(z)$  e  $B(z)$  se tornam iguais à diferença de fase entre as ondas.

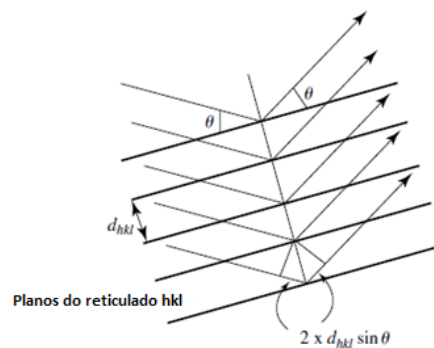
Na descrição acima, o potencial de espalhamento pode ser considerado como contido em famílias de planos no espaço. Essa perspectiva de análise leva diretamente à primeira



interpretação do fenômeno da difração dada por Bragg, onde a radiação é difratada através de planos naturais do material analisado. Os planos que proporcionam as reflexões são chamados de planos do reticulado e sua orientação relativa é descrita pelos índices de Miller, chamados usualmente como  $hkl$  (Massa, 2004). Estes planos obedecem à equação de Bragg, segundo a seguinte formatação:

$$n\lambda = 2d \sin(\theta) \quad (3.73)$$

onde  $\lambda$  é o comprimento de onda do feixe de radiação utilizado,  $\theta$  o ângulo de incidência (igual ao ângulo de reflexão) e  $d$  corresponde ao espaçamento entre os planos de reflexão do cristal. A Figura 3.8 ilustra os elementos mencionados na equação de Bragg.



**Figura 3.8- Geometria de Bragg para a reflexão por planos cristalográficos sucessivos (Massa, 2004).**

A intensidade de espalhamento relacionada à equação de Bragg é definida como o espalhamento médio efetuado por uma densidade de carga eletrônica periódica (Sterwart e Feil, 1979). O espalhamento puramente elástico (espalhamento cinemático) dos raios-X por um sistema em equilíbrio térmico é sempre maior que o espalhamento previsto por Bragg. A derivação simplificada observada pela equação de Bragg, que leva a uma correta solução do problema, tem um arcabouço mais profundo. Na realidade, raios-X não são refletidos por planos, mas são dispersos pelos elétrons existentes nos átomos presentes na estrutura cristalina (Warren, 1990). No caso da difração de raios-X em sistemas particulados a aproximação de Fraunhofer é usada para calcular a intensidades detectadas (Dinnebier e Billinge, 2008).

### 3.4 Cristalografia descritiva

A matéria é usualmente encontrada em um dos seus estados básicos: gasoso, líquido e sólido, sendo que as características fundamentais desses estados são apresentadas na Tabela 3.1. Sob certas condições de temperatura e pressão, substâncias permanecem estáveis em somente

um desses estados listados (Pecharsky et al, 2005). O termo cristal é utilizado para designar uma classe de sólidos que exibem certas propriedades características. Uma substância cristalina pode ser definida, portanto, como sendo um sólido homogêneo com um arranjo atômico interno regular e definido (Ladd e Palmer, 2012). Hauptman (1990) ainda define um sólido cristalino como sendo, em um nível microscópico, como um arranjo periódico tridimensional de átomos ou moléculas cuja lei de distribuição é contida dentro de um dos 230 grupos espaciais.

**Tabela 3.1 - Estados da matéria e suas características.**

Estado da matéria	Volume Fixo	Forma Fixa	Ordem	Propriedades
<b>Gás</b>	Não	Não	Nenhuma	Isotrópico
<b>Líquido</b>	Sim	Não	Curto alcance	Isotrópico
<b>Sólido (Amorfo)</b>	Sim	Sim	Curto alcance	Isotrópico
<b>Sólido (Cristalino)</b>	Sim	Sim	Longo alcance	Anisotrópico/ Isotrópico

A completa descrição da estrutura cristalina pode ser caracterizada pela especificação de uma unidade básica sistemática, denominada retículo, junto com o conjunto de operações de simetria pela qual essa unidade é replicada (Massa, 2004). Essas operações definem um esquema triperiódico de repetição com os períodos sendo equivalentes às dimensões dos parâmetros reticulares. Conforme descrito em Borges (1980), a simetria de um cristal corresponde à simetria resultante da correlação entre a simetria do motivo da estrutura e a simetria da rede periódica tridimensional (rede de Bravais). A avaliação de todos os arranjos tridimensionais possíveis é feita, classicamente, dentro do estudo da teoria dos grupos e da cristalografia.

### **3.4.1 História da cristalografia descritiva**

A ciência da cristalografia começou quando Haüy publicou o livro *Essai d'une Théorie sur la Structure des Cristaux (1784)* em que os conceitos desenvolvidos por Huygens foram expandidos de maneira a explicar a lei de relações angulares entre planos. Ainda que muito tenha sido comentado em épocas anteriores sobre esse tópico ou sobre domínios espaciais básicos, esse trabalho pode ser considerado o primeiro tratado formal sobre a cristalografia. Desde então, diversos cientistas passaram a estudar qual seria a relação entre diferentes propriedades físicas (e.g., atividade ótica) e a morfologia dos cristais. Essa diretriz levou aos primeiros colaboradores do tema a uma descrição dos cristais somente baseada em conceitos de simetria. J. F. C. Hessel (1830) foi o primeiro a investigar quais tipos de simetria poderiam conformar um cristal, enumerando 32 tipos de grupos de simetria neste trabalho. O seu livro

*Krystallonomie und Krystallographie* foi publicado em 1831 e inicialmente não foi levado a sério pela comunidade científica da época.

A situação foi alterada quando A. Bravais (1849) e A. Gadolin (1867) rerepresentaram os mesmo 32 tipos de simetria utilizando a mesma derivação utilizada por Hessel. O trabalho desses dois cientistas já era bem conhecido, quando em 1891 o físico de cristais L. Sohncke descobriu o livro de Hessel e percebeu que a noção de grupo tinha sido muito pouco utilizada até então, mesmo considerando o trabalho de C. Jordan (1860) que classificava a simetria de cristais em termos de subgrupos  $O(3)$ . Após os esforços iniciais de todos os nomes mencionados até aqui, foi somente em 1891, através dos trabalhos de Fedorov e Schoenflies que todos os 230 isomorfismos espaciais possíveis foram enumerados.

Considerando um ponto de vista matemático, é razoável estudar os grupos cristalográficos em espaços generalizados. Em 1900, D. Hilbert propôs uma questão sobre a finitude de classes de isomorfismos de grupos cristalográficos no famoso 2º Congresso Internacional de Matemática sediado em Paris. A partir desta data, diversos problemas sobre a estrutura dos cristais e da matéria tridimensional foram propostos e diversas metodologias para solução estrutural foram estudadas.

De maneira mais sintética, Patterson e Bailey (2007) apresentam uma descrição da história da cristalografia moderna, seguindo a linha de desenvolvimentos científicos relevantes:

- ✚ 1669 Steno elaborou a lei de ângulos constantes entre faces cristalinas;
- ✚ 1784 Abbé Haüy propôs a ideia de célula unitária;
- ✚ 1830 Hessel afirmou a existência de 32 classes cristalinas, uma vez que somente 32 grupos de pontos eram consistentes com a ideia de simetria translacional;
- ✚ 1845 Bravais notou que existiam somente 14 reticulados distintos, chamados hoje de reticulados de Bravais, que eram consistentes com os 32 grupos de pontos;
- ✚ 1894 diversos centros de pesquisa numeraram os 230 grupos espaciais consistentes com os 230 tipos distintos de simetrias cristalinas;
- ✚ 1912 von Laue iniciou experimentos de raios-X que permitiam delinear o espaço de grupo;
- ✚ 1936 Steitz iniciou a derivação da representação irredutível do espaço de grupo;
- ✚ 1984 Shechtman e Steinhardt descobrem os quasicristais, substâncias que se apresentam em uma estrutura quase periódica.

### **3.4.2 Aspectos gerais de simetria**

As apresentações feitas pela cristalografia descritiva, invariavelmente, fazem uso dos dois conjuntos de operações de simetria apresentadas na sessão 3.1.3. Elas, por si, nada incluem

de novo à teoria da cristalografia descritiva, porém, através de uma estrutura de normatização, permitem um acréscimo de inteligibilidade sobre o tema. Um dos tópicos que justificam essa ideia são as simbologias de simetria.

Talvez as duas propostas mais conhecidas sobre uma normatização dos aspectos de simetria da matéria envolvidos na difração são as ideias de Hermann-Mauguin e Schoenflies. Essas duas propostas de simbologia permitem caracterizar e identificar o espaço e ponto de grupo ao qual uma certa simetria pertence. As principais operações de simetria, e suas representações, são apresentadas na Tabela 3.2.

**Tabela 3.2 - Operações de simetria relacionados aos principais sistemas de simbologia**

	SCHOENFLIES	HERMANN-MAUGUIN
<b>ROTAÇÃO</b>	$C_n$	$n$
<b>ROTAÇÃO-INVERSÃO</b>	$iC_n$	$\bar{n}$
<b>PLANO ESPECULAR</b>	$\sigma$	$m$
<b>PLANO DE REFLEXÃO HORIZONTAL PERPENDICULAR A UM EIXO N-DOBRA</b>	$\sigma_h$	$n/m$
<b>EIXO N-DOBRA PLANO DE REFLEXÃO VERTICAL</b>	$\sigma_v$	$nm$
<b>DOIS PLANOS VERTICAIS DE REFLEXÃO NÃO EQUIVALENTES</b>	$\sigma_{v'}$	$nmm$

As operações de simetria listadas acima são reconhecidas com facilidade por cristalógrafos e tem a capacidade de justificar os 32 pontos de grupos bem, e com a utilização de alguns conceitos adicionais, os 230 espaço de grupos. Alguns conceitos já apresentados anteriormente sob uma perspectiva matematizada, serão reinsertos seguindo a nomenclatura apresentada utilizada na literatura especializada.

#### 3.4.2.1 Grupos de translação

Conforme descrito com mais rigor em tópicos anteriores, qualquer operação de translação de um ponto do reticulado para outro pode ser representado por um vetor com direção e comprimento definidos (Massa, 2004):

$$T = n_1\vec{a} + n_2\vec{b} + n_3\vec{c} \quad n_i \in Z \quad (3.74)$$

O operador de translação T deve ser definido sobre um referencial dentro do sistema da rede. Qualquer propriedade relacionada à estrutura cristalina, e.g., a concentração de carga, o número de densidade de elétrons ou a densidade de momento magnético, é invariante com relação a T. As operações de translação podem ainda ser associadas a outras operações de simetria e são chamadas usualmente de operações de simetria infinita (Pecharsky e Zavaij,

2005). Essas operações são entidades compostas, ou seja, são o resultado da composição de diferentes operações de simetria que, dentro da cristalografia, assumem um caráter singular. Existem duas classes principais de operações de translação compostas, sendo elas (Sands, 1994):

- i. Screw axis (eixo parafuso): representado pelo símbolo  $n_p$ , que consiste de uma rotação de  $\frac{2\pi}{n}$  seguida pela translação de  $\frac{p}{n}$  na direção do eixo de referência;
- ii. Glide plane: esta operação consiste de uma reflexão em um plano seguida por uma translação.

### 3.4.2.2 Grupo de pontos

O conjunto de operações que transformam o objeto, ou unidade básica sistemática, para uma nova configuração, equivalente à original, forma um grupo, e por manter um ponto de referência estatístico, este grupo é referido como grupo de pontos. Essas operações que definem o grupo de pontos de um reticulado são as seguintes: rotação, reflexão e inversão (Quinn e Son-Yi, 2009). Ashcroft e Mermim (1976) detalham cada uma dessas operações da seguinte maneira:

✚ Rotação através de múltiplos inteiros de  $\frac{2\pi}{n}$  com relação a um eixo: o eixo utilizado é chamado de eixo de rotação n-vezes. É fácil de perceber que os reticulados de Bravais podem conter somente eixos dos tipos 2–3–4–6 vezes;

✚ Rotação-reflexão: mesmo que a rotação em torno de um eixo por um ângulo de  $\frac{2\pi}{n}$  não seja simétrica, a combinação dessa operação com a reflexão em relação a um plano perpendicular ao eixo o será;

✚ Rotação-inversão: corresponde à rotação de  $\frac{2\pi}{n}$  seguida por uma inversão, utilizando como elemento invariante um ponto contido no eixo de rotação;

✚ Reflexão: uma reflexão projeta cada ponto em uma imagem espelhada no plano, sendo este conhecido como plano de espelhamento.

### 3.4.3 Estruturas cristalinas simétricas

As posições dos átomos dentro da estrutura de um cristal são convenientemente descritas em termos de eixos cristalográficos definidos por três vetores (Massa, 2004) sendo esses referidos usualmente como eixos  $\vec{a}, \vec{b}$  e  $\vec{c} \in R^3$ . Esses vetores, chamados de vetores

bases ou vetores primitivos, definem qualquer elemento  $\vec{v}$  presente na rede através da seguinte relação:

$$\vec{v} \mid \vec{v} = n_1 \vec{a} + n_2 \vec{b} + n_3 \vec{c} \quad (n_i \in Z) \quad (3.75)$$

Os vetores bases definem o sistema de coordenadas fracionadas  $x = (x, y, z)^T$  correspondendo ao ponto  $\vec{v} = (x, y, z)^T = \vec{a}x + \vec{b}y + \vec{c}z$  em coordenadas cartesianas. Seja  $A = [a \ b \ c] \in R^{3 \times 3}$  seja a matriz de transformação do sistema de coordenadas fracionais para o sistema de coordenadas cartesianas; então  $v = Ax$  e  $x = A^{-1}v$ , (Jamrog, 1991) com  $A$  assumindo a seguinte forma:

$$A = \begin{bmatrix} a & b \cos(\gamma) & c \cos(\beta) \\ 0 & b \sin(\gamma) & c(\cos(\alpha) - \cos(\beta) \cos(\gamma)) / \sin(\gamma) \\ 0 & 0 & c \sin(\beta) \end{bmatrix} \quad (3.76)$$

A relação apresentada é de fundamental importância, uma vez que os cálculos de indexação e refinamento são feitos a partir de coordenadas fracionadas, enquanto o cálculo de distâncias e ângulos utilizam coordenadas cartesianas. A correta elucidação dessa matriz de transformação é um pré-requisito para a correta execução de qualquer análise de determinação estrutural.

Conforme demonstrado, o sistema reticulado é completamente representado em função dos três vetores bases e dos respectivos ângulos associados, conforme se observa na Figura 3.9. Esses parâmetros são referidos usualmente como parâmetros da célula unitária ou parâmetros do reticulado (Massa, 2004). O arranjo dos átomos dentro da célula unitária pode expor algum tipo de simetria interna (i.e., espelhamento, rotacional, inversão, translação, eixos *screw* e *glide*). Uma melhor descrição desses conceitos pode ser encontrada em Borges (1980).

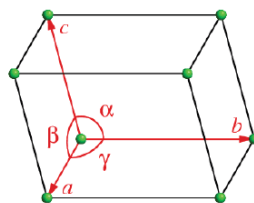


Figura 3.9 - Ilustração de uma célula primitiva com os seus vetores de base.

O trabalho sistemático de descrever e enumerar os reticulados espaciais foi feito inicialmente por Frankenheim em 1835. Bravais, em 1848, levou a contornos finais o trabalho desenvolvido por Frankenheim e, assim, enumeraram-se os 14 reticulados tridimensionais

básicos (Hammond, 2009). A partir desses trabalhos foi possível a dedução das simetrias espaciais feita pelo cristalógrafo russo E.S. Fedorov e pelo matemático inglês A. Schoenflies (Borges, 1980). Esses grupos espaciais organizados segundo uma estrutura espacial periódica são o cerne investigativo das pesquisas utilizando difração de raios-X.

A combinação dos reticulados de Bravais (Figura 3.10) com o estudo dos padrões de simetria espacial conduz às possíveis estruturas tridimensionais observadas na natureza, denominadas grupos espaciais. A importância dos grupos espaciais foi revelada pelo trabalho de W.H. Bragg e W.L. Bragg, em 1912, que iniciaram o estudo de estruturas cristalinas mediante a utilização de raios-X (Borges, 1980). Os 230 grupos espaciais são sistematicamente descritos nas Tabelas Internacionais para Cristalografia, Volume A, que são baseadas no trabalho anterior feito por Henry e Kathleen (Henry e Lonsdale, 1952).

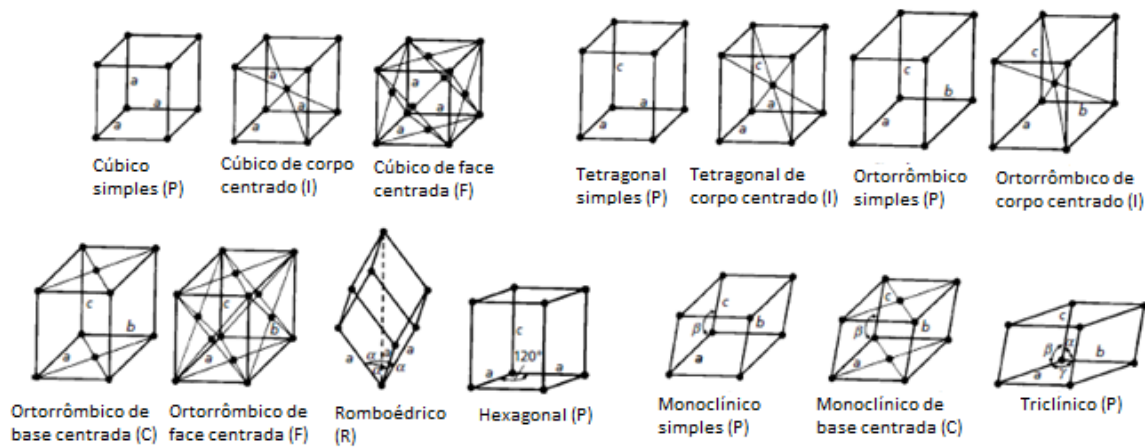


Figura 3.10 - 14 células de Bravais (Henry e Lonsdale, 1952).

### 3.4.4 Espaço recíproco

A orientação de um plano cristalino é determinada por três pontos não colineares em um plano. Se cada ponto está situado em um eixo cristalino diferente, o plano pode ser especificado pela identificação das coordenadas dos pontos dentro da rede (Kittel, 2005). Em reticulados de Bravais, os planos de reflexão são descritos pela sua direção. Os índices de Miller, usados para descrever os planos cristalográficos são obtidos conforme se segue (Patterson e Bailey, 2007):

- 1- Determinar o intercepto do plano com os eixos definidos pelos vetores bases;
- 2- Determinação das quantidades recíprocas dos valores obtidos na etapa 1;
- 3- Dividir o valor recíproco obtido na etapa 2 pelo máximo divisor comum.

O conjunto de três números resultantes  $(h, k, l)$  é chamado de índices de Miller para o plano cristalográfico.

A rede recíproca pode ser gerada a partir dos três vetores primitivos pelas seguintes relações (Kittel, 2005):

$$b_1 = 2\pi \frac{a_2 \times a_3}{a_1 \cdot (a_2 \times a_3)} \quad (3.77)$$

$$b_2 = 2\pi \frac{a_3 \times a_1}{a_1 \cdot (a_2 \times a_3)} \quad (3.78)$$

$$b_3 = 2\pi \frac{a_1 \times a_2}{a_1 \cdot (a_2 \times a_3)} \quad (3.79)$$

onde  $a_1, a_2$  e  $a_3$  correspondem aos vetores base do sistema da rede cristalina e a representação desses vetores pode ser vista na Figura 3.11.

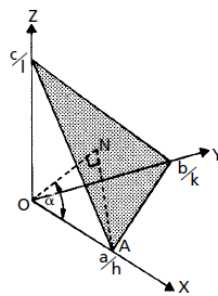


Figura 3.11 - Representação dos elementos geométricos principais do espaço real e recíproco (Kittel, 2005).

Talvez um dos aspectos mais interessantes sobre o vetor definido no espaço recíproco é que sua interpretação no espaço real é a do vetor que define o plano de reflexão do ponto analisado. Essa correspondência tem uma influência enorme não somente sobre os aspectos sobre a célula unitária mas também sobre a distribuição dos átomos dentro desta.

### 3.5 Difração e simetria

Estruturas cristalinas são usualmente determinadas experimentalmente pela análise do comportamento de ondas eletromagnéticas difratadas (Quinn e Soo Yi, 2009). Devido ao fato de que o espaçamento interatômico na maioria dos cristais é da ordem de poucos angstroms ( $10^{-10}$  m), a máxima quantidade de informação nesses experimentos é alcançada utilizando uma radiação com comprimento de onda dessa mesma ordem de magnitude. Deve-se ter em mente também que no processo de espalhamento de raios-X, a intensidade de interação entre o campo de radiação e o sistema de espalhamento é relativamente baixa (Sterwart e Feil, 1979), o que justifica alguns pontos do arranjo experimental da técnica.

Os padrões de difração exibem picos múltiplos que respeitam a lei de Bragg, sendo que estes apresentam diferentes atributos relacionados à sua posição, amplitude e forma. Diversos



fatores possuem um papel central, ou secundário, na determinação da intensidade desses picos. Pecharsky e Zvalij (2005) fazem o seguinte agrupamento desses referidos fatores:

- i. Fatores estruturais: determinantes da estrutura do cristal;
- ii. Fatores de composição: relacionados à forma, tamanho, orientação preferencial, textura, microestrutura e outros parâmetros da amostra;
- iii. Fatores instrumentais: citam-se as características do feixe eletromagnético usado, o tipo de geometria focal, propriedades dos detectores e monocromadores, etc.

Esses fatores devem ser analisados em conjunto com o intuito de recuperar a maior quantidade de informação dos dados experimentais. A finalidade básica dessas análises consiste na reconstrução do arranjo tridimensional da amostra estudada, ou seja, a determinação da estrutura cristalina da amostra através de considerações sobre a interação da radiação com a matéria. Diferentes metodologias foram propostas para resolver o problema de reconstrução estrutural 3D de amostras baseadas em informações de difração reduzidas em 1 dimensão. Usualmente a reconstrução tridimensional mencionada é feita através das seguintes etapas:

- i. Determinação dos parâmetros geométricos e de simetria;
- ii. Solução e determinação estrutural;
- iii. Refinamento estrutural.

É interessante notar, que de maneira genérica, as etapas mencionadas são feitas de uma maneira sequencial condicional, conforme ilustrado pela Figura 3.12. Abordagens mais robustas buscam tratar essas várias etapas dentro de um mesmo problema-foco, o que garante uma maior confiabilidade nos resultados obtidos.

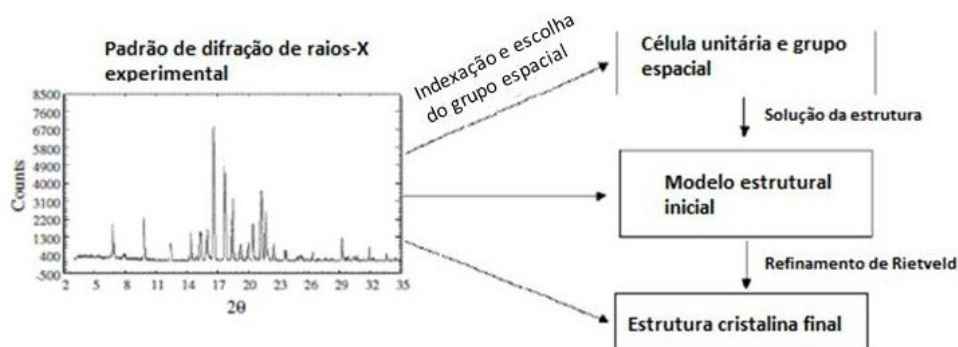


Figura 3.12 - Etapas para a determinação estrutural.

Separadamente, cada um dos tópicos levantados será descrito em mais detalhes. Cabe ressaltar que diversas propostas, notadamente as baseadas na decomposição do padrão completo, não fazem uso rigoroso da discretização mencionada.

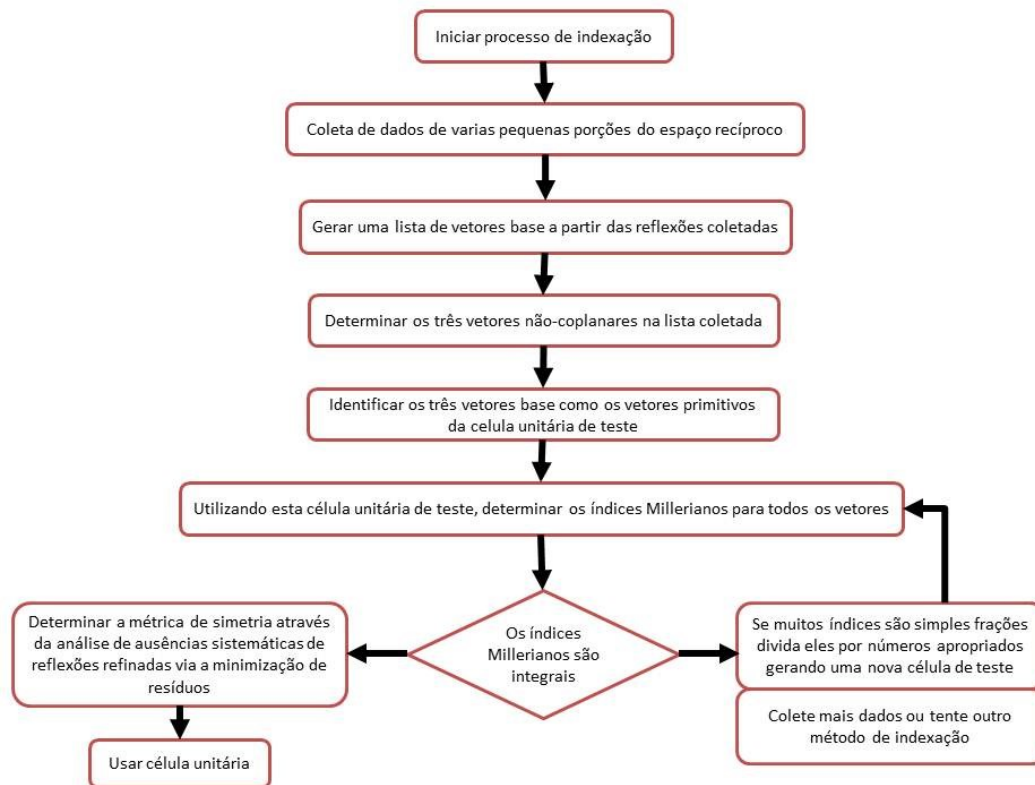
### **3.5.1 Determinação dos parâmetros geométricos e de simetria**

A primeira etapa para a solução estrutural consiste na determinação dos parâmetros da célula unitária, sendo este processo conhecido como indexação. O princípio físico básico desta etapa é o de reconstruir o padrão tridimensional do reticulado policristalino a partir de dados de distâncias interplanares (situadas em uma dimensão).

Existem duas classes de estratégias para realizar o processo de indexação: indexação em espaço real e indexação em espaço recíproco. Ambas as abordagens seguem uma estrutura parecida de análise que corresponde à determinação dos parâmetros da célula unitária a partir de uma parte do padrão de difração. Diferentes metodologias foram desenvolvidas para tratar o problema de indexação de padrões de difração considerando a subdivisão de método usada. As propostas mais comuns encontradas na literatura são baseadas nas seguintes técnicas (Gupta e Chatterjee, 2002):

- Método de indexação em zonas: baseado no princípio de Ruge-Ito-de Wolff que explora relações algébricas dentro do espaço recíproco;
- Método de permutação dos índices: baseado na permutação dos índices de Miller;
- Método das dicotomias sucessivas: baseado na variação dos comprimentos e ângulos relativos das arestas das células unitárias por quantidades discretas definidas.

Uma proposta baseada na indexação em espaço recíproco pela permutação de índices feita por Blake et al (2002) pode ser sumariada pelo fluxograma apresentado na Figura 3.13. Outros trabalhos listados na literatura abordam pontos mais específicos relativos ao processo de indexação como, por exemplo, a validação estatística dos valores encontrados no processo de determinação de picos de intensidade (Wolf, 1968) ou a influência da qualidade da instrumentação utilizada na medição (Florence et al, 2003). A chave dos métodos de avaliação estrutural *ab initio* é reconstruir a natureza tridimensional dos dados (indexação) e então usar valores de intensidade para resolver a estrutura do composto (Rudolf, 1993). Em geral, programas de indexação geram conjuntos de parâmetros de rede mais ou menos consistentes com as posições de picos de reflexão identificadas no padrão de difração.



**Figura 3.13 - Procedimento básico de indexação de um padrão de raios-X (Rudolf, 1993).**

Para a determinação do grupo espacial a partir das informações de indexação, é necessário também decompor o padrão de difração em valores individuais de intensidades refletidas. Diferentes estratégias de decomposição do padrão de difração foram propostas ao longo dos anos. A mais comum delas trata da interpolação dos perfis por funções paramétricas. Esta abordagem apresenta o grande inconveniente de não considerar um dos maiores problemas relacionados à difração de raios-X: a sobreposição de picos de reflexão. Algumas abordagens mais sofisticadas buscam contornar o problema mencionado usando diferentes perspectivas, sendo que elas serão discutidas mais adiante.

Certas classes de informações sobre o grupo espacial da amostra podem ser obtidas de fontes diferentes, sendo as mais comuns (Blake et al, 2002): geométricas (e.g., forma e centro da célula unitária), a classe Laue dos padrões de difração completos, a presença de extinções sistemáticas de certos grupos de reflexão, a distribuição estatística das intensidades, etc. A existência de algum tipo de conhecimento a priori, como aquele fornecido por dados de NMR (*Nuclear Magnetic Resonance*) ou espectroscopia Mössbauer, é de grande auxílio para a determinação do espaço de grupo.

## 3.6 Solução estrutural

Existem duas abordagens mais comuns para a tarefa de solução da estrutura: abordagem tradicional e o método de espaço direto. Esta etapa tem sido o foco principal do desenvolvimento nos últimos anos, uma vez que ela apresenta mais desafios matemático-computacionais.

### 3.6.1 Métodos tradicionais

O espalhamento de raios-X pelos elétrons em uma estrutura cristalina permite a determinação da distribuição da densidade eletrônica. Esta função de densidade eletrônica possui algumas características e restrições apresentadas por Blake et al (2002) da seguinte maneira:

- i. Átomos discretos;
- ii. Densidade eletrônica não-negativa;
- iii. Distribuição de átomos aleatória;
- iv. Máximo valor de  $\int \rho^3(x)dV$ ;
- v. Átomos equivalentes;
- vi. Máxima entropia;
- vii. Estruturas invariantes.

O arranjo de átomos dentro de um cristal é mais bem descrito como sendo a repetição infinita de células unitárias de átomos dentro de uma rede tridimensional. O agrupamento dos átomos dentro da estrutura existe num modo de repetição periódico descrito dentro dos 230 espaços de grupo possíveis. Neste sentido, a densidade de espalhamento pode ser representada por uma série de Fourier:

$$\rho(\mathbf{r}) = \frac{1}{V_c} \sum_{\mathbf{h}} F(\mathbf{h}) e^{-i2\pi \mathbf{h} \cdot \mathbf{r}} \quad (3.80)$$

com os coeficientes de Fourier sendo os fatores de espalhamento da estrutura e  $V_c$  o volume da célula unitária. Tomando a transformada inversa da expressão acima, tem-se a seguinte expressão:

$$F(\mathbf{h}) = \sum_{j=1}^N f_j e^{i2\pi \mathbf{h} \cdot \mathbf{r}_j} \quad (3.81)$$

A Figura 3.14 ilustra esse processo de composição do fator de espalhamento a partir dos espalhamentos atômicos.

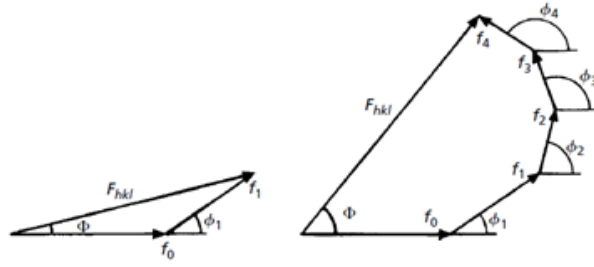


Figura 3.14 - Composição complexa do fator de espalhamento (Blake et al, 2002).

Separando a parte real da parte imaginária, a equação acima pode ser escrita como:

$$|F(\mathbf{h})| \cos \alpha(\mathbf{h}) = \sum_{j=1}^N f_j \cos 2\pi(hx_j + ky_j + lz) \quad (3.82)$$

$$|F(\mathbf{h})| \sin \alpha(\mathbf{h}) = \sum_{j=1}^N f_j \sin 2\pi(hx_j + ky_j + lz) \quad (3.83)$$

O módulo do vetor  $F(\mathbf{h})$  representa a amplitude do feixe espalhado e está relacionado à intensidade  $I_k$  do feixe de raios-X refletido por um conjunto de planos  $hkl$ . A série apresentada pode ser truncada nos seus termos iniciais sem a penalidade de erros graves, uma vez que termos de mais alto grau possuem valores próximos de zero (Zachariasen, 1995). A intensidade espalhada (espalhamento de Bragg) é determinada pela interferência entre os centros de espalhamento existentes dentro da estrutura cristalina de acordo com a seguinte fórmula:

$$I(\mathbf{h}) = \iint \rho(r_i)\rho(r_j)e^{2\pi i(h \cdot r_i)} e^{-2\pi i(h \cdot r_j)} dr_i dr_j \quad (3.84)$$

$$I(\mathbf{h}) = F(\mathbf{h}) \cdot F(\mathbf{h}) \quad (3.85)$$

A integral sobre todos os valores de  $\mathbf{h}$  define a Função de Paterson ou Função de Correlação de Pares (Smaalen, 2007). Somente a magnitude do fator estrutural pode ser inferida pela medida da intensidade de espalhamento, fazendo com que a fase seja não determinável. Esta impossibilidade de se reconstruir a densidade de espalhamento é conhecida como o problema da fase, no âmbito da cristalografia (Dinnebier e Billinge, 2008).

Conforme descrito, a medida da intensidade de espalhamento dos raios-X é relatada na amplitude do fator de estrutura da rede e, portanto, não descreve o comportamento de fase do sistema. O cálculo da densidade eletrônica não pode ser feito diretamente de dados experimentais, levando à necessidade de recuperar as informações de fase por outros métodos. Alguns dos principais métodos para resolver o problema da fase são listados por Blake et al (2002), a saber:

- i. Busca de Patterson e técnicas interpretativas;
- ii. Métodos diretos;
- iii. Uso da dispersão anômala;
- iv. Substituição isomórfica;
- v. Substituição molecular.

Os métodos i e ii utilizam a representação de Fourier da estrutura cristalina e os procedimentos iv e v são baseados no modelamento homológico da estrutura. As técnicas propostas na literatura para solução do problema da fase do fator de estrutura exploram em maior ou menor grau o uso de recursos matemático-computacionais. Recentemente, vem ocorrendo um grande apelo por métodos que exploram técnicas de busca baseadas em considerações estatístico-matemáticas com o intuito de simplificar as análises dos padrões e diminuir a influência de definições experimentalistas.

### 3.6.2 Método do espaço real

Em vista das dificuldades encontradas para a aplicação dos métodos tradicionais para a solução da estrutura de cristais de complexidade moderada, a partir de dados de difração do pó, o método do espaço real foi desenvolvido (Mukherjee, 2007). Nesta classe de abordagem, estruturas testes são geradas em espaço real, independentemente dos dados experimentais de espalhamento, e comparadas com os valores reais. Existem diferentes estatísticas que podem ser utilizadas para inferir sobre a aderência entre os valores de espalhamento de raios-X medidos e calculados, sendo que os mais comuns são o  $R_{WP}$  e o  $\chi^2$ . A Figura 3.15 mostra a estratégia algorítmica básica dos procedimentos de espaço real.

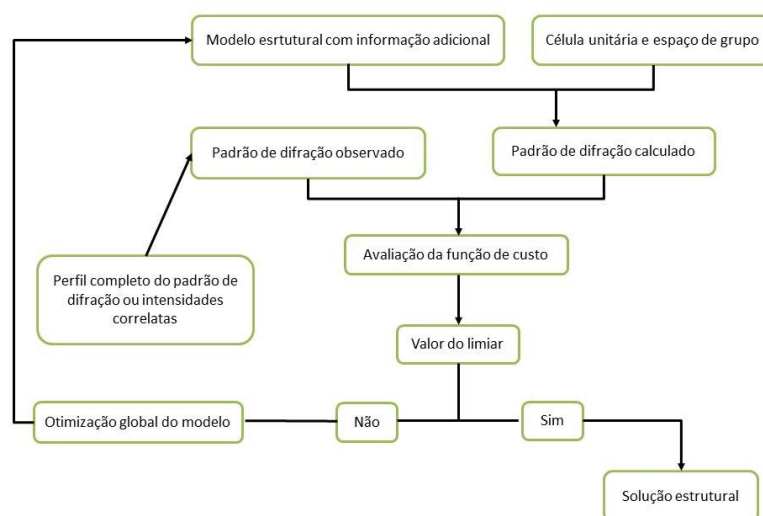


Figura 3.15 - Metodologia de otimização dos métodos em espaço real (Harris, 2001).

A ideia base da estratégia em espaço real para solução estrutural é encontrar uma estrutura cristalina de teste que proporcione o menor valor do fator-R utilizado através da pesquisa na hipersuperfície paramétrica (Harris, 2001). A princípio, qualquer técnica de otimização pode ser utilizada para determinar pontos extremos na hipersuperfície de busca das variáveis estruturais. Os métodos de Monte Carlo (Tremayne, 2004), Resfriamento Simulado (Brunger et al, 1997) e Algoritmos Genéticos (Harris, 2008) têm sido classicamente utilizados com essa finalidade, sendo que cada um deles possui pontos negativos e positivos com relação à finalidade da otimização. Harris (2001) apresenta uma descrição simplificada dos modelos algorítmicos relacionados a esses procedimentos e utilizados para solução estrutural.

### ***3.6.3 Refinamento estrutural***

Um dos principais fatores que levou à popularização do método de difração do pó nos últimos anos foi o desenvolvimento e a disseminação de técnicas de refino baseados no trabalho de Rietveld (1969). Classicamente as etapas que compõem o processo de refinamento estrutural são sumariadas por Gupta e Chatterjee (2002):

- i. Medidas do padrão de difração;
- ii. Determinação da função do perfil de intensidades;
- iii. Determinação da função de background;
- iv. Refinamento dos parâmetros da célula;
- v. Determinação preliminar da estrutura dos cristais;
- vi. Seleção do espaço de grupo;
- vii. Refinamento dos parâmetros do perfil de intensidade;
- viii. Adição das restrições geométricas;
- ix. Escalamento do padrão calculado para os dados observados;
- x. Completude do modelo estrutural;
- xi. Refinamento de Rietveld dos parâmetros estruturais e de perfil.

Percebe-se que o uso da técnica de Rietveld é extremamente dependente de inúmeras etapas, fazendo com que a eficiência do procedimento seja uma função de todos os processos relatados para a determinação estrutural.

O método de Rietveld promove o refinamento através do aprimoramento de parâmetros relacionados à estrutura pela comparação entre os valores de intensidades de espalhamento obtidas experimentalmente e os valores calculados pelo modelo teórico. Esta metodologia permite trabalhar tanto os parâmetros estruturais do modelo (e.g., dimensões da célula unitária e

elementos de simetria), quanto os parâmetros do perfil de difração (e.g., formato e largura dos picos de espalhamento) e aqueles relacionados ao ruído de fundo.

A equação que relaciona a intensidade do feixe de raios-X incidente e o feixe espalhado, necessária para realizar a comparação entre os valores reais e teóricos de espalhamento, é escrita da seguinte maneira (Jenkins e Snyder, 1996):

$$I_{(hkl)\alpha} = \frac{I_0 \lambda^3}{64 \pi r} \left( \frac{e^2}{m_e c^2} \right)^2 \frac{M_{hkl}}{V_\alpha^2} |F_{(hkl)\alpha}|^2 \left( \frac{1 + \cos(2\theta)^2 \cos(2\theta_m)^2}{\sin(\theta)^2 \cos \theta} \right)_{hkl} \frac{v_\alpha}{\mu_s} \quad (3.86)$$

onde

- $I_{(hkl)\alpha}$ : Intensidade da reflexão  $hkl$  da fase  $\alpha$ ;
- $I_0$ : Intensidade do feixe incidente;
- $r$ : Distância da amostra ao detector;
- $\lambda$ : Comprimento de onda da radiação;
- $\frac{e^2}{m_e c^2}$ : Raio do elétron;
- $\mu_s$ : Coeficiente de absorção da amostra;
- $v_\alpha$ : Fração volumétrica da fase  $\alpha$ ;
- $M_{hkl}$ : Multiplicidade da reflexão  $hkl$  da fase  $\alpha$ ;
- $\theta$ : Polarização de Lorentz;
- $\theta_m$ : Ângulo de difração do monocromador;
- $F_{(hkl)\alpha}$ : Fator de estrutura da reflexão  $hkl$  da fase  $\alpha$ .

Existem outras estratégias para a realização do refinamento da estrutura cristalina, como as realizadas pelos procedimentos de Le Bail e Pawley. Esses métodos de refinamento são similares à técnica de Rietveld, mas são realizados sem a consideração de um modelo estrutural (Blake et al, 2002). Este pressuposto de ausência de conhecimento estrutural *ex ante* possui pontos positivos e negativos, fazendo com que não exista um critério claro de escolha entre os diferentes métodos de refinamento.

A abordagem de Pawley envolve a interpolação dos resíduos quadrados para a separação das intensidades relacionadas às reflexões da radiação. Dentre os parâmetros que são usualmente explorados, encontram-se o parâmetro de resíduo de fundo, parâmetros geométricos da célula unitária e parâmetros de forma-largura dos picos de reflexão (Sivia e David, 1994). O método de Le Bail é um processo iterativo baseado na fórmula de decomposição de Rietveld, em que a intensidade das reflexões é particionada de acordo com a intensidade calculada (Mukherjee, 2007).



A Tabela 3.3 faz uma breve comparação entre os métodos de extração de intensidades dos picos que podem ser identificados com o método de refinamento estrutural que é utilizado (Toraya, 1989).

**Tabela 3.3 - Padrões de análise do padrão de difração.**

	Método de interpolação do perfil	Método de decomposição completa do padrão do pó	Método de Rietveld
Finalidade da análise	Decomposição do padrão	Decomposição do padrão e refinamento dos parâmetros da célula unitária	Refinamento da estrutura
Escopo de análise	Padrão local	Padrão completo	Padrão completo
Posição do pico	Parâmetros independentes	Função dos parâmetros da célula unitária	Função dos parâmetros da célula unitária
Área do perfil (integração das intensidades)	Parâmetros independentes	Parâmetros independentes	Função dos parâmetros estruturais
Forma do perfil	Ângulos independentes	Dependente do ângulo	Dependente do ângulo
Parâmetros necessários para iniciar o refinamento	*	Aproximação dos parâmetros da célula unitária	Parâmetros estruturais

Os critérios convencionais para a determinação da qualidade de interpolação relacionada ao método de refinamento são o fator-R convencional e a estatística  $\chi^2$ . Existe uma variedade de fatores de mérito ou critérios estatísticos de qualidade de interpolação propostos na literatura como, por exemplo, o fator M apresentado em Wolfe (1968). Dentro da classe dos fatores-R, as estatísticas mais comuns encontradas e propostas na literatura foram listadas por David (2004) como sendo:

$$\color{red}{\oplus} \text{ Fator-R esperado: } R_E = \sqrt{\frac{(N-P+C)}{\sum_{i=1}^N w_i y_i^2}}$$

$$\color{red}{\oplus} \text{ Fator-R ponderado pelo perfil: } R_{WP} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N w_i (y_i - M_i)^2}{\sum_{i=1}^N w_i y_i^2}}$$

$$\color{red}{\oplus} \text{ Fator-R do perfil: } R_P = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (y_i - M_i)^2}{\sum_{i=1}^N w_i y_i^2}}$$

$$\color{red}{\oplus} \text{ Fator-R de Bragg: } R_B = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (I_k^{obs} - I_k^{calc})^2}{\sum_{i=1}^N (I_k^{obs})^2}}$$

### **3.6.4 Bibliotecas computacionais**

Existe hoje uma diversidade de softwares e aplicativos que se propõem a resolver as diferentes etapas relacionadas à determinação e ao refinamento de estruturas cristalinas. Estes podem ser encontrados ou listados em diversos sites na internet e também na literatura técnica. Dentre esses sites que listam diversos softwares e aplicativos relacionados às diversas etapas da solução e do refinamento estrutural, destacam-se:

- Collaborative Computational Project Number 14;
- Dissemination of IT for the Promotion of Materials Science;
- Wolfram Library Archive for Crystallography.

Conforme mencionado, diversos aplicativos e softwares especialistas são disponibilizados na internet por centros de pesquisa de universidades ou por outras entidades. Categorizando os softwares pela tarefa ou procedimento ao qual ele é destinado, pode-se ressaltar os seguintes aplicativos:

- i. Indexação: ITO, TREOR, DICVOL e CRYSFIRE;
- ii. Determinação do espaço de grupo: FIND-SYS, N-TREOR, EXPO2004 e ADDSYM;
- iii. Solução estrutural utilizando métodos tradicionais: MULTAN, SHELXS, SIR e SIMPEL;
- iv. Solução estrutural utilizando métodos em espaço real: FOX, POWDER SOLVE, ESPOIR, TOPAS, EAGER, ENDEAVOUR, DASH e GAPSS;
- v. Refinamento da estrutura: GSAS39, FULLPROF40, PROFIT e RIETAN.

Esses softwares utilizam diferentes técnicas matemático-computacionais para realizarem os procedimentos aos quais se propõem. A classificação do desempenho desses aplicativos não pode ser feita a priori, ou seja, com base no modelo teórico considerando pelos mesmos. No entanto, pode-se, a partir de uma estatística classificadora, determinar a qualidade ou robustez de desempenho dos softwares.

## 4. Metodologia

A parte experimental deste trabalho constitui uma tentativa de verificar os modelos físico-matemáticos disponíveis para a determinação de intensidades de espalhamento de estruturas cristalinas.

### 4.1 Materiais

Foram utilizadas duas classes de amostras neste trabalho, a saber:

✚ Quartzo: areia quartzosa muito pura, proveniente de quartzitos intemperizados da Formação Taboões, presentes na mina da ERG Mineração Ltda. em São Joaquim de Bicas, MG.

✚ Hematita: amostrada em blocos de hematita compacta muito pura, que ocorria na Mina do Pico, Itabirito, MG.

Esses dois materiais foram escolhidos devido a sua simplicidade estrutural e a fácil capacidade de obtenção de versões puras das fases em análise. Adicionalmente, amostras dessas fases não costumam apresentar problemas experimentais durante a obtenção de dados, e.g., orientação preferencial significativa de partículas. A hematita lamelar pode, sim, mostrar uma leve tendência à orientação preferencial, mas isto não foi observado neste trabalho.

O material bruto descrito acima foi inicialmente preparado para adequar alguns aspectos básicos para a realização dos experimentos de difração. Estabelecendo o foco um pouco mais preciso, os dois pontos principais que foram alvo dos esforços preparatórios são:

i. Granulometria: devido aos conhecidos problemas ou dependências da qualidade dos resultados de difração que estão relacionados às dimensões do cristalito amostral, ambas as amostras foram tratadas de maneira a segregar uma porção mássica abaixo de um tamanho máximo, definido neste caso como 38  $\mu\text{m}$ . A amostra de quartzo foi menos trabalhosa, pois o material bruto já possuía uma fração abaixo da dimensão mencionada. Assim, o trabalho consistiu na lavagem e peneiramento da amostra somente. Já a amostra de hematita teve que ser inicialmente moída – foi utilizado um moinho de panela para esta tarefa – e depois peneirada a úmido para obter uma porção segregada abaixo da dimensão definida.

ii. Pureza das amostras: apesar de ambas as amostras terem sido obtidas na natureza – não sintética – buscou-se manusear as amostras, durante todos os processos, de maneira a evitar qualquer tipo de contaminação. Os resultados sobre a determinação dos elementos químicos existentes nessas amostras serão apresentados na sessão Análise dos resultados.

A pureza das amostras ficou provada pelas próprias análises por difratometria de raios-X, que só identificaram as fases quartzo e hematita nas amostras respectivas, conforme

mostrado na sessão Análise dos resultados; reciprocamente, estas mesmas análises não detectaram qualquer contaminação mineral nas amostras. Portanto, as amostras usadas podem ser consideradas como padrões das fases minerais quartzo e hematita. Além disso, as duas amostras base foram submetidas a testes para a determinação das abundâncias relativas dos principais elementos existentes e esses testes são apresentados na sessão Análise dos resultados.

Por fim, as amostras originais foram combinadas para criar composições que respeitassem certas frações mássicas entre as fases. Cada amostra final tinha em torno de 10 gramas, sendo que, amostra a amostra, os valores de cada material inserido na composição é:

- i. H100Q0: 10 gramas de hematita e 0 gramas de quartzo;
- ii. H0Q100: 0 gramas de hematita e 10 gramas de quartzo;
- iii. H25Q75: 2,5 gramas de hematita e 7,5 gramas de quartzo;
- iv. H50Q50: 5,0 gramas de hematita e 5,0 gramas de quartzo;
- v. H75Q25: 7,5 gramas de hematita e 2,5 de quartzo.

Os valores de cada fração mássica foram obtidos utilizando-se uma balança de precisão, o que permitiu que os desvios nas massas sugeridas não ultrapassassem 0,5%. Adicionalmente, foi considerada a possibilidade de problemas de amostragem nos atos de seleção das frações. A hipótese foi descartada não somente pelo fato da pureza natural das amostras, mas também pela morfologia nata das partículas, fato que minimiza grandemente problemas de segregação ou disfunção amostral.

## 4.2 Instrumentos e procedimento

Os equipamentos utilizados neste trabalho foram:

- Instrumentos para preparação das amostras, incluindo equipamentos para cominuição (moinho), classificação (peneiras) e manuseio (e.g., espátulas);
- Difratômetro de raios-X para amostras em pó, marca Philips (Panalytical), sistema X'Pert-APD, controlador PW 3710/31, gerador PW 1830/40, goniômetro PW 3020/00, distância de foco de 173mm, com tubo emissor de cobre;
- Granulômetro a laser CILAS, modelo 1064.

O equipamento de difração foi operado sobre as seguintes condições: 2-theta inicial igual à 3,01°, 2-theta inicial final à 79,99°, tempo de contagem de 0,5 segundos e largura de passo igual à 0,02°. A análise granulométrica via espalhamento laser foi realizada em meio aquoso, sem adição de dispersante e com acionamento do sistema de ultrassom.

## 5. Análise dos resultados

O primeiro ponto que de relevância sobre a análise das amostras refere-se a composição das mesmas. Os resultados de abundância relativa são apresentados na Tabela 5.1.

Tabela 5.1 - Análise química das amostras utilizadas neste trabalho.

<i>ELEMENTOS</i>	<i>Quartzo</i>	<i>Hematita</i>
<i>PPC</i>	0,07	0,47
<i>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	0,17	0,20
<i>SiO<sub>2</sub></i>	99,39	0,31
<i>TiO<sub>2</sub></i>	<0,01	<0,01
<i>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	0,23	98,88
<i>MnO</i>	0,03	0,05
<i>CaO</i>	<0,01	<0,01
<i>MgO</i>	<0,01	<0,01
<i>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></i>	<0,01	<0,01
<i>Na<sub>2</sub>O</i>	<0,02	<0,01
<i>K<sub>2</sub>O</i>	<0,05	<0,04
<i>Soma</i>	100,00	100,00

Os métodos e técnicas usados foram os seguintes: SiO<sub>2</sub> e PPC (perda por calcinação): gravimetria; Fe: dicromatometria e ICP; demais elementos: espectrometria de emissão atômica por plasma (ICP). Observando os valores determinados para o SiO<sub>2</sub> e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, iguais a 99,39 e 98,88 respectivamente, fica comprovada a pureza das amostras utilizadas neste trabalho.

O segundo ponto de relevância inicial refere-se à distribuição granulométrica das amostras utilizadas. Como as amostras compostas correspondem a combinações das amostras puras, determinaram-se somente as curvas de partição de tamanhos para a hematita (Figura 5.1) e o quartzo (Figura 5.2).

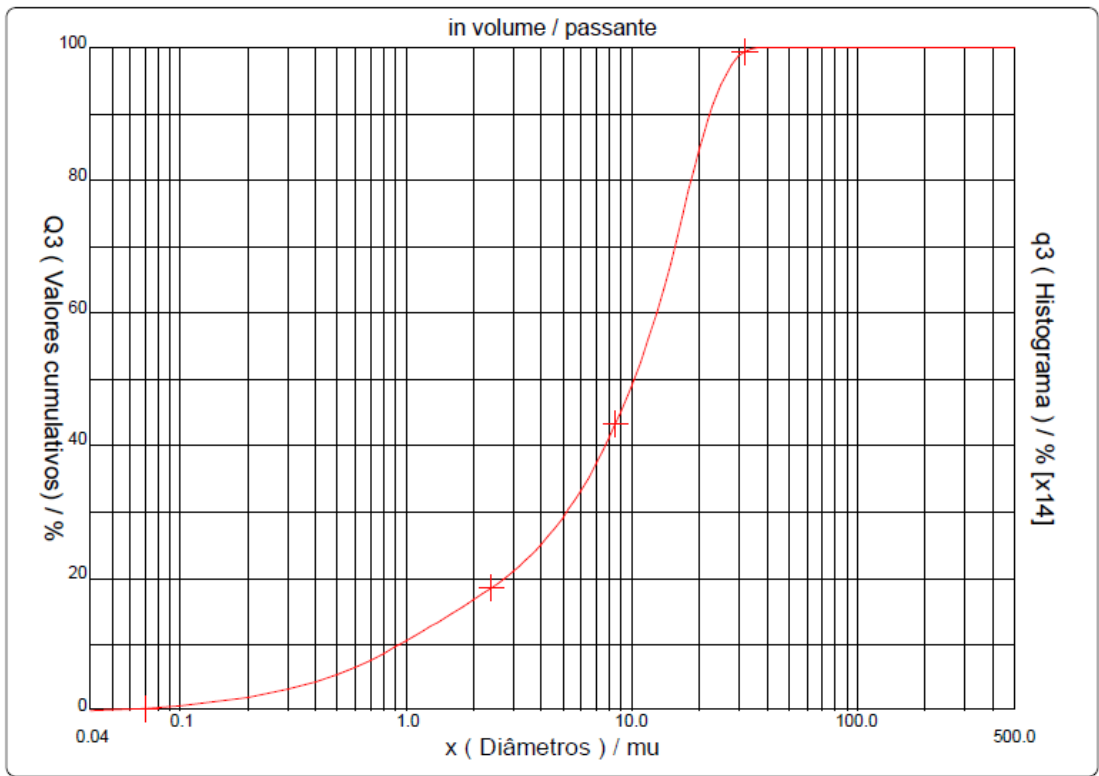


Figura 5.1 - Distribuição granulométrica das partículas da amostra de hematita pura.

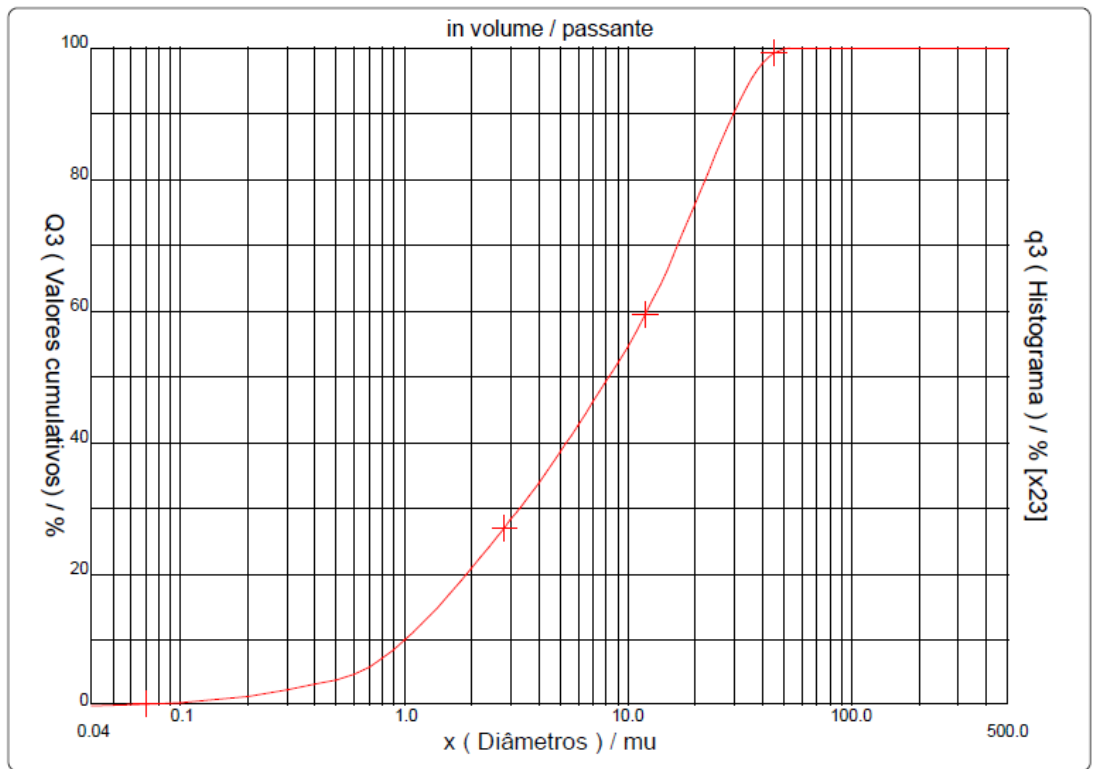


Figura 5.2 - Distribuição granulométrica das partículas da amostra de quartzo puro.

Observando os gráficos percebe-se que, para ambas as amostras, 80% das partículas possuem diâmetro dentro do suporte 1-25  $\mu\text{m}$  e diâmetro médio  $\sim 11 \mu\text{m}$ . Os valores de referência, identificados pelo tamanho médio (d50) e máximo diâmetro, são iguais a 11.12/36.00  $\mu\text{m}$  e 12.23/56.00  $\mu\text{m}$  para a hematita e o quartzo, respectivamente. Este assemelhamento entre as dimensões lineares das partículas das duas amostras permite sugerir que efeitos de *broadening* não introduzirão armadilhas de interpretação, uma vez que o impacto desses efeitos sobre a absorção/espalhamento da radiação consistirá de um componente sistemático para as duas amostras.

A análise dos dados de espalhamento foi feita utilizando vários softwares de código aberto disponíveis na internet. A menos de algumas exceções, todas as visualizações e cálculos apresentados estarão relacionados aos softwares Fullprof (Carvajal, 2001) e Gsas (Larson e von Dreele, 2004).

A Figura 5.3 e a Figura 5.4 buscam apresentar conjuntamente o formato geral dos espectros relacionados às diferentes amostras enquanto as Figura 5.5, Figura 5.6, Figura 5.7, Figura 5.8 e Figura 5.9 apresentam o difratograma individual de cada uma das amostras.

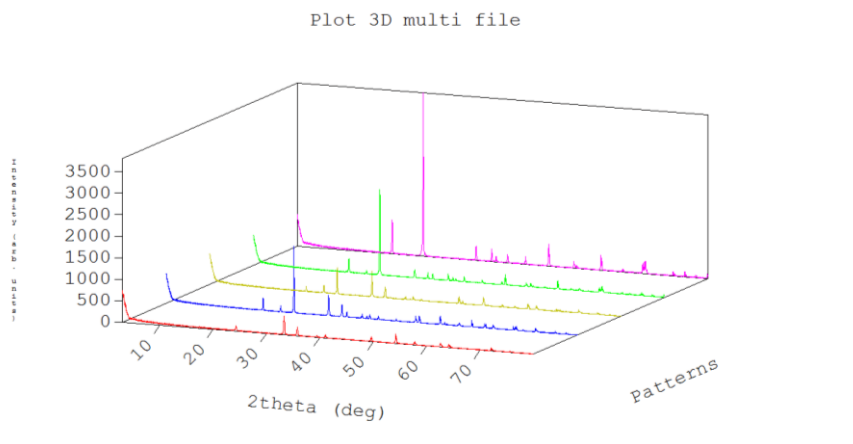


Figura 5.3 - Representação tridimensional dos perfis de difração.

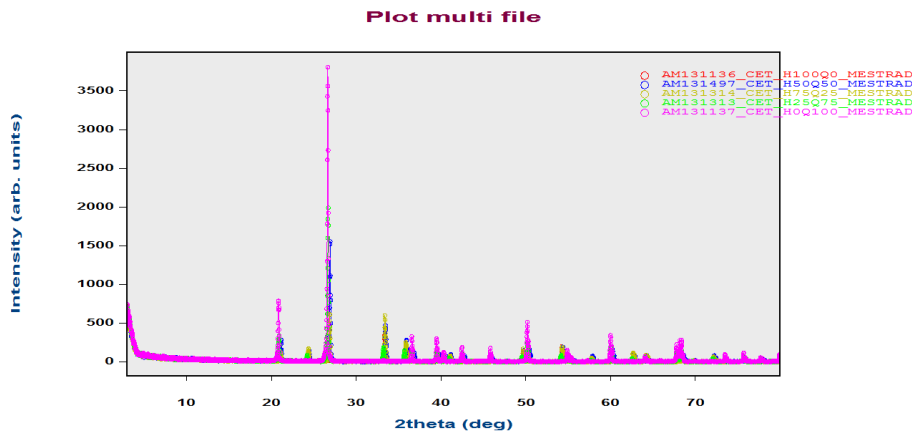


Figura 5.4 - Representação bidimensional dos perfis de difração.

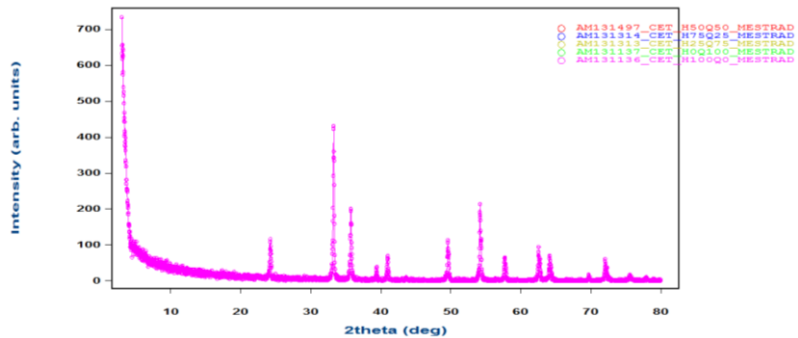


Figura 5.5 - Difratoograma da amostra H100Q0.

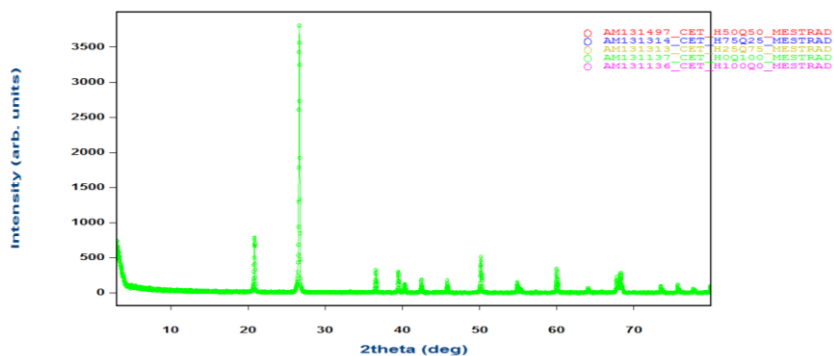


Figura 5.6 - Difratoograma da amostra H0Q100.

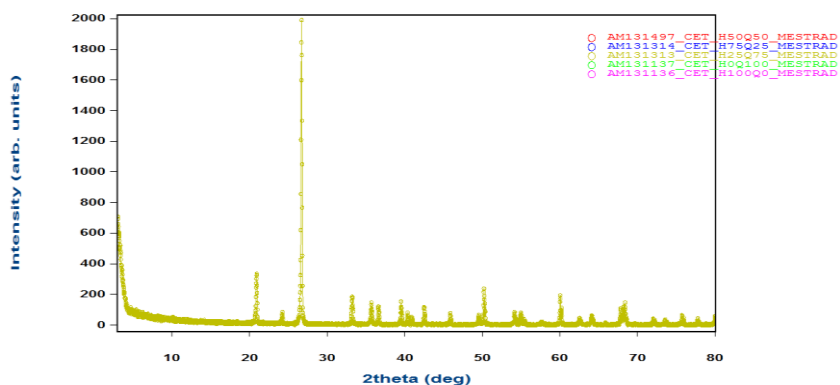


Figura 5.7 - Difratoograma da amostra H25Q75.

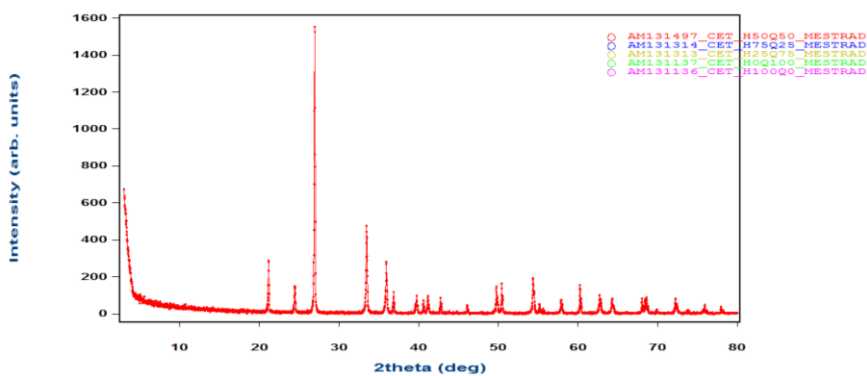


Figura 5.8 - Difratoograma da amostra H50Q50.



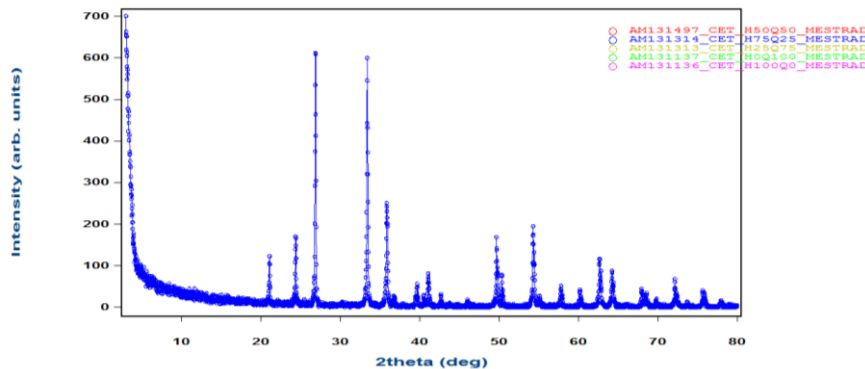


Figura 5.9 - Difratoograma da amostra H75Q25.

O problema relacionado a análise do espectro de difração pode ser categorizado dentro dos seguintes subitens:

- i. Determinação da linha base;
- ii. Definição da posição dos picos de difração e propriedades básicas; relacionadas a esses picos;
- iii. Determinação de pontos de simetria (e.g., espaço de grupo);
- iv. Refino da estrutura;
- v. Quantificação de fases.

### 5.1 Linha de base

O problema da determinação da linha de base em difratogramas consiste na compreensão do sinal espúrio em um conjunto não estacionário com ruído e com picos transientes. Este problema, classicamente tratado dentro da teoria de sinais, é de alta complexidade, uma vez que diferentes propostas de soluções sempre carregam penalizações sobre alguma classe de informação do sinal.

O tópico descrito acima pode ser abordado de acordo com qual tipo de perspectiva deverá ser privilegiada:

- i. Quando o objetivo é eliminar o efeito do ruído dos dados, e conseqüentemente, garantir a construção de uma linha de base representativa, deve-se utilizar filtros ou mecanismos de suavização dos dados. A penalidade básica associada a essa decisão é a perda de precisão dos valores máximos dos picos.

- ii. Ao buscar uma máxima aderência entre as alturas modeladas dos picos matemáticos e os valores reais encontrados no sinal, deve-se inserir um sistema de busca baseado em valores limites, seja para intensidade ou derivadas do sinal, para identificar os picos dentro do sinal. A

penalidade associada a essa perspectiva é o excesso de má identificação de picos (devido à natureza ruidosa do sinal) e também uma dificuldade crescente de tratamento de dados não estacionários.

Normalmente, algoritmos que procuram determinar uma linha de sinal mínimo ou sinal base utilizam a ideia de construção de janelas ou microdomínios sob os quais são realizados cálculos básicos ou procedimentos de interpolação. Conforme mencionado nos tópicos acima, todo procedimento que produz algum tipo de suavização, como os utilizados na determinação da linha de base, deve ser utilizado com muito cuidado em sinais que apresentam picos transientes.

Os softwares de trabalho de dados de difração possuem dois procedimentos básicos para a determinação da linha de base: (i) escolha, manual, de pontos pertencentes a linha de base e, utilizando esse conjunto de pontos, constrói-se uma linha polinomial; (ii) utilização de filtros. Pelas limitações de opções para a realização da tarefa discutida, percebe-se que o trabalho de determinação de linhas básicas em sinais com ruídos não estacionários é uma tarefa árdua e sem uma abordagem bem definida.

Neste trabalho, foram comparados os resultados obtidos na determinação da linha de base pelo software Fullprof e os algoritmos especialistas disponíveis na literatura. É importante ressaltar que a maior parte dos softwares disponíveis no mercado ainda fazem uso da determinação manual da linha base, ou na melhor das hipóteses, a possibilidade de edição de parâmetros da função de interpolação de maneira mais ou menos dinâmica.

O procedimento de determinação da linha de base pelo software Fullprof faz uso da seguinte estrutura procedural (Roisnel e Carvajal, 2001):

- i. Determinação do valor de corte para a linha de base (BG\_T);
- ii. Cálculo de flutuações máximas em torno de porções do espectro que possuam valor da primeira derivada igual a zero (max\_delta);
- iii. Divisão do padrão em vários domínios, sendo que o número de domínios é próximo à raiz quadrada do número de pontos existente no padrão de difração;
- iv. Determinação dos menores valores de flutuação mínima dentro dos domínios construídos na etapa anterior;
- v. Comparação dos valores de flutuação (delta) determinados na etapa (ii) com os valores encontrados (max\_delta) na etapa (iv) → se  $(\text{delta}/\text{delta\_max} > \text{BG\_T})$ : ponto da linha de base.

Conforme observa-se pela descrição acima, os pontos selecionados nesse procedimento são fortemente dependentes do valor de corte escolhido na etapa (i). Além desse ponto, devido a uma decisão arbitrária sobre os domínios escolhidos para análise, o algoritmo do software possui grandes dificuldades para trabalhar dados altamente não estacionários. Essa consideração

não é marcante nos dados analisados neste trabalho, conforme poderá se observar nas análises seguintes, mas pode ser uma variável crítica em outros casos.

Para cada amostra analisada, são apresentadas, através das Figura 5.10, Figura 5.11, Figura 5.12, Figura 5.13 e Figura 5.14, as linhas de base construídas utilizando os valores de corte iguais a 0,01 e 1,00 (u.a.).

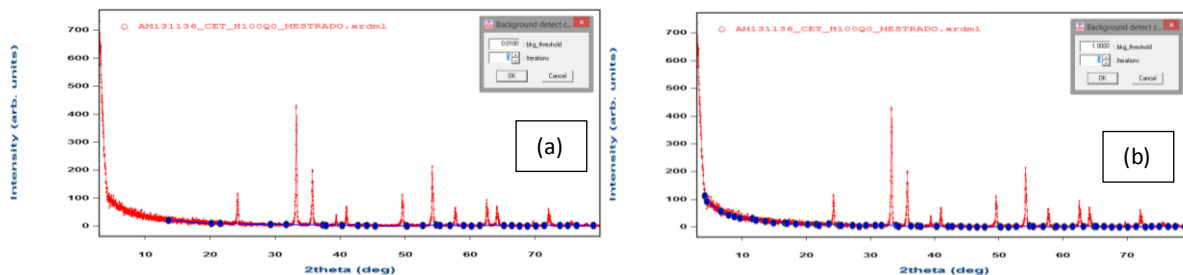


Figura 5.10 - Linhas de base para a amostra H100Q0 considerando valores de corte iguais a (a) 0.01 e (b) 1.00.

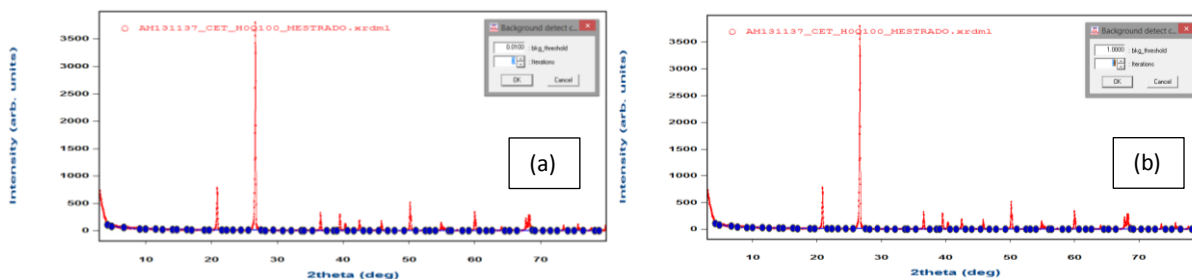


Figura 5.11 - Linhas de base para a amostra H0Q100 considerando valores de corte iguais a (a) 0.01 e (b) 1.00.

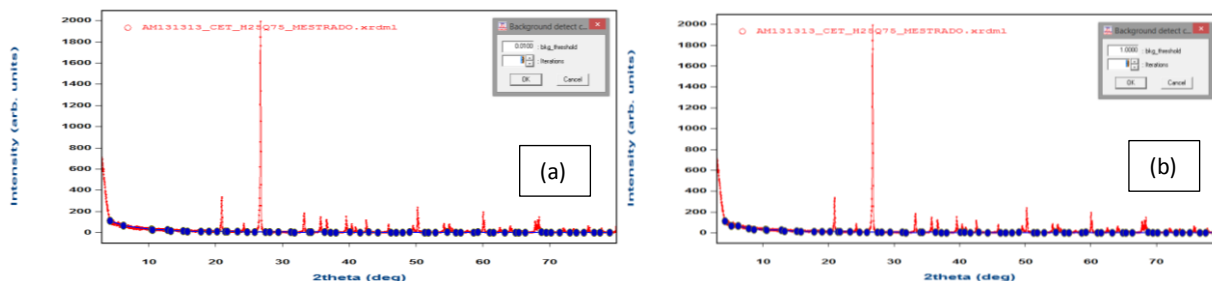


Figura 5.12 - Linhas de base para a amostra H25Q75 considerando valores de corte iguais a (a) 0.01 e (b) 1.00.

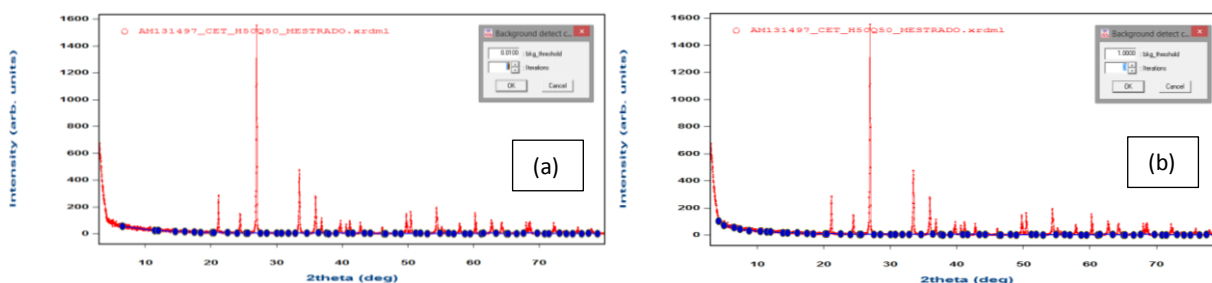


Figura 5.13 - Linhas de base para a amostra H50Q50 considerando valores de corte iguais a (a) 0.01 e (b) 1.00.

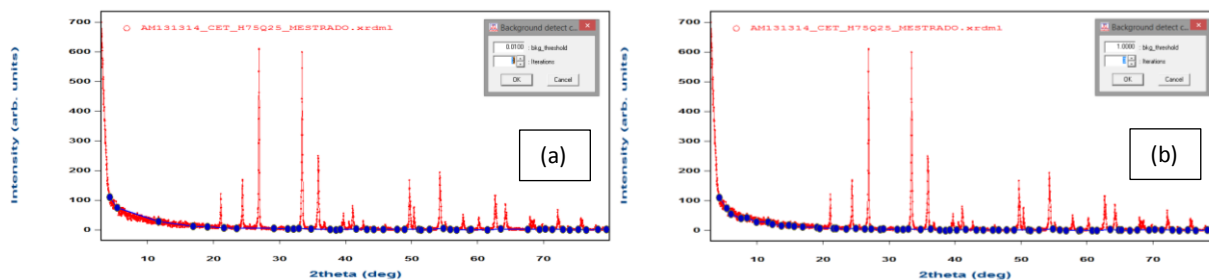


Figura 5.14 - Linhas de base para a amostra H75Q25 considerando valores de corte iguais a (a) 0.01 e (b) 1.00.

Alternativamente, utilizou-se o algoritmo especialista ‘msbackadj’ (Andrade e Manolakos, 2003) para tratar o problema de determinação da linha de base em um contexto mais amplo. A função msbackadj estima uma linha de base de baixa frequência contida em um sinal com ruído de alta frequência. Essa perspectiva permite decompor o sinal em duas partes, sendo que uma delas é identificada como a linha de base de medição. Essa abordagem possui a vantagem de ser facilmente adaptável para o tratamento de sinais não estacionários.

De maneira mais rigorosa, o algoritmo dessa função utiliza um método de aprendizado estatístico que pode ser resolvido utilizando alguma classe de algoritmo de Esperança-Maximização. Um ponto interessante sobre esse algoritmo é o fato de que ele é o código utilizado dentro do pacote de bioinformática do software *MatLab*. Para as operações e cálculos realizados nas etapas posteriores deste trabalho, foram utilizados os valores de linha de base calculados pela atual abordagem e os resultados encontrados por essa técnica estão descritos a seguir.

Os parâmetros utilizados pela função msbackadj são:

- WINDOWSIZE: define o tamanho da janela móvel;
- STEPSIZE: define o passo da janela móvel;
- REFRESSIONMETHOD: define o método de regressão utilizado para transformar os pontos contidos dentro da janela móvel em um conjunto mais suave. O valor padrão desse parâmetro é ‘pchip’, e.g., interpolação cúbica por partes, preservando a forma estrutural, e as outras opções são ‘linear’ e interpolação ‘spline’;
- ESTIMATIONMETHOD: define o método utilizado para definir a linha de base dentro de cada janela. O valor padrão desse parâmetro é ‘quantile’, e.g., o valor limite para linha de base corresponde ao percentil de 10%. Um método alternativo é ‘em’ que assume um modelo estocástico duplo, e.g., cada amostra i.i.d. (independente e identicamente distribuída) é obtida de duas classes de distribuição normal;
- SMOOTHMETHOD: define o método utilizado para suavizar a curva na estimação de pontos, garantindo que pontos extremos sejam excluídos do processo. A opções para esse

parâmetro são ‘none’ (valor padrão), ‘lwoess’ (regressão linear), ‘loess’ (regressão quadrática) e ‘rlwoess’ ou ‘rloess’ (regressão robusta linear e quadrática, respectivamente).

Foram feitas pequenas modificações no código original, uma vez que o contexto de construção desse algoritmo era para o tratamento de dados de espectroscopia de massa. As mudanças estão quase todas relacionadas a visualização da dispersão e a estrutura de cálculo dos pontos da linha de base. A Tabela 5.2 apresenta uma sumarização dos parâmetros mais influentes durante esta etapa de trabalho e a Figura 5.15 ilustra os resultados obtidos.

**Tabela 5.2 - Valores dos parâmetros utilizados para determinação da linha de base.**

	<b>WINDOWSIZE</b>	<b>STEPsize</b>	<b>ESTMETHOD</b>
<b>H100Q0</b>	65	5	em
<b>H0Q100</b>	85	5	em
<b>H25Q75</b>	80	5	em
<b>H50Q50</b>	60	5	em
<b>H75Q25</b>	80	5	em

Para a estrutura de dados que esta sendo avaliada, o parâmetro com maior influência sobre o resultado final da definição da linha de base é a dimensão da janela flutuante. Devido à existência de picos altamente concentrados (picos transientes), a escolha de pequenos valores da janela provoca um ‘efeito de domo’ em que a linha de base contendo os picos possui uma elevação anormal. Por outro lado, a escolha de valores de janela muito grandes prejudica o manuseio de porções não estacionárias dos dados (e.g., ângulos pequenos no difratograma). A Figura 5.16 mostra o comportamento do primeiro efeito ao se reduzir a dimensão da janela para o valor de 35.

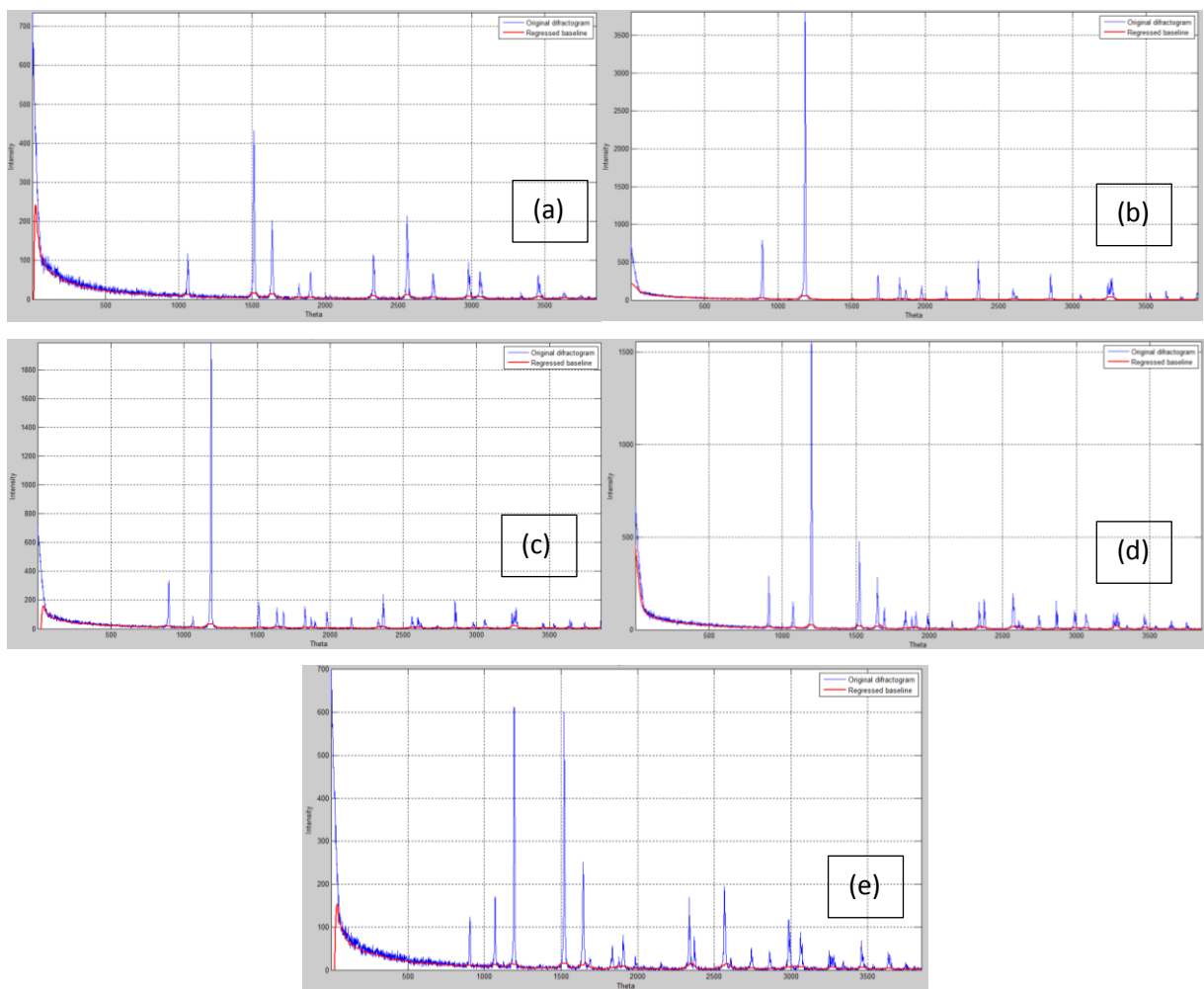


Figura 5.15 - Linhas de base obtidas para as amostras (a) H100Q0, (b) H0Q100, (c) H25Q75, (d) H50Q50 e (e) H75Q25.

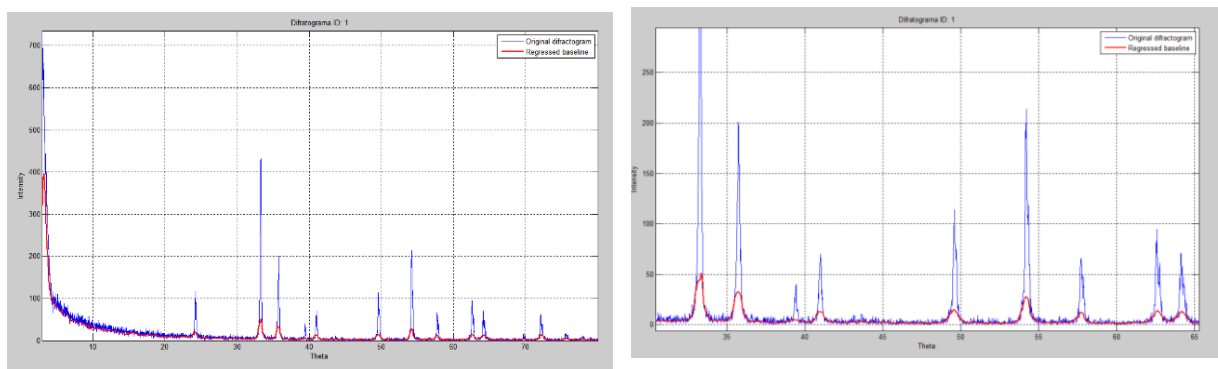


Figura 5.16 - Efeito janela sobre a determinação da linha de base: (direita) janela igual 35 unidades e (esquerda) ampliação de alguns pontos críticos dentro do difratograma.

## 5.2 Detecção de picos e indexação

Assim como a tarefa anterior de determinação da linha de base, a proposta de determinação das posições centrais de picos, bem como as suas alturas, é uma tarefa bastante complicada. A justificativa para essa afirmativa é parecida com a dada para o problema da linha de base: não existe uma metodologia clara para se tratar sinais transientes com ruído e não estacionários. Sendo assim, não se pode simplesmente definir procedimentos de avaliação limite com base em um valor de corte ou criar estruturas de busca de zonas onde a primeira derivada do sinal é nula.

A tarefa de indexação classicamente procura relacionar valores de índice (índice de Miller) para cada reflexão cumprindo assim as seguintes finalidades:

- i. Definir as dimensões e ângulos da célula unitária do material analisado;
- ii. Definir o sistema cristalino (ou a rede de Bravais) da célula unitária.

Existem duas categorias de perspectiva que podem ser consideradas para tratar os dois tópicos acima: (i) baseada em dados e (ii) baseada em modelo. As diferentes informações que podem ser extraídas pelas duas abordagens são apresentadas a seguir.

### **5.2.1 Identificação de picos baseada em dados**

O modelo de determinação baseado em dados procura identificar picos através da definição de critérios ou parâmetros extremos. Esses valores podem ser, por exemplo, o valor da intensidade do pico ou a taxa de variação (derivada) do sinal. Conforme já mencionado, esta perspectiva quase sempre leva a algum tipo de penalidade, uma vez que os dados de difração são marcados pela presença de um forte ruído, além de sua não estacionariedade. Existe a alternativa sugerida em alguns softwares que o próprio usuário possa identificar (por inspeção visual ou conhecimento prévio) a posição dos picos de difração. Esse procedimento é claramente problemático devido a sua subjetividade e, conseqüentemente, falta de compromisso com a reprodutibilidade das análises.

Novamente, comparou-se o desempenho do softwares Fullprof e algoritmos especialistas para a realização da tarefa de identificação de picos. O procedimento de indexação não foi implementado pelo autor, sendo utilizado um pacote de indexação (DICVOIL) disponível no site do CPP14.

O procedimento de determinação dos picos de reflexão pelo software Fullprof faz uso da seguinte estrutura procedural (Roisnel e Carvajal, 2001):

- i. Determinação da linha de base local;
- ii. Localização de pontos com taxa de variação igual a zero:
  - Cálculo da máxima amplitude ( $\Delta_{max}$ ) da curva de primeira derivada dos dados;
  - Comparação de cada amplitude ( $\Delta$ ) da curva de primeira derivada dos dados que passa pelo valor zero e o valor  $\Delta_{max}$ :
    - Se  $(\Delta/\Delta_{bf\_max} > P - T1) \rightarrow$  pico de Bragg
- iii. Localização de ombros:
  - Determinação de valores mínimos positivos e máximos negativos na curva da primeira derivada do sinal
    - Cálculo da amplitude ( $\Delta$ ) do valor mínimo (ou máximo)
    - Cálculo da maior flutuação da linha de base ( $\Delta_{bf\_max}$ )
      - Se  $(\Delta/\Delta_{bf\_max} > P - T2) \rightarrow$  ombro

onde T1 e T2 são os valores limites para a amplitude dos picos e dos ombros, respectivamente e  $\Delta_{bf\_max}$  é a máxima flutuação da linha de base.

A tarefa de detecção de picos baseada no conjunto de dados é fortemente dependente dos parâmetros de valores limites utilizados nos cálculos. Adicionalmente, a capacidade de detecção de ombros é muitas vezes realizada de maneira circunstancial, já que não existe um comportamento teórico claro para a forma e tendência de ombros em picos principais.

 H100Q0

Valor de corte para picos	Valor de corte para ombros	Valor de corte da linha de base
0.10	1.00	1.00

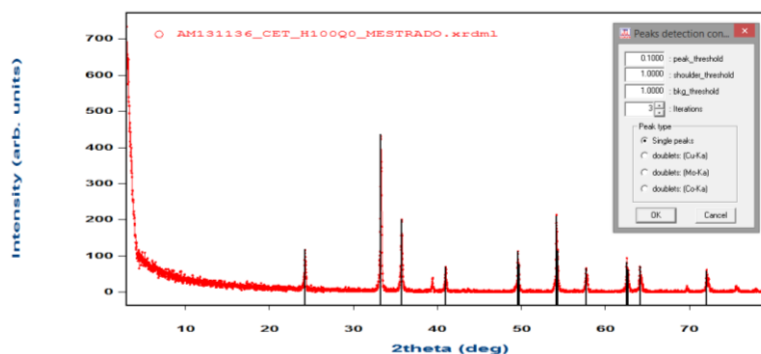


Figura 5.17 - Difratoograma para identificação de picos da amostra H100Q0.



A Figura 5.17 apresenta a configuração de detecção escolhida para a amostra H100Q0. Para o atual conjunto de dados, o parâmetro que possui maior influência sobre o número de picos detectados é o valor de corte de picos. Com um valor de linha de base baixo e perturbações sobre a estacionariedade concentradas no início do espectro, é justificável que a definição de um valor de intensidade mínima defina a capacidade de identificação dos picos. A Figura 5.18 mostra o efeito desse parâmetro quando alterado por um fator igual a 10, para cima e para baixo.

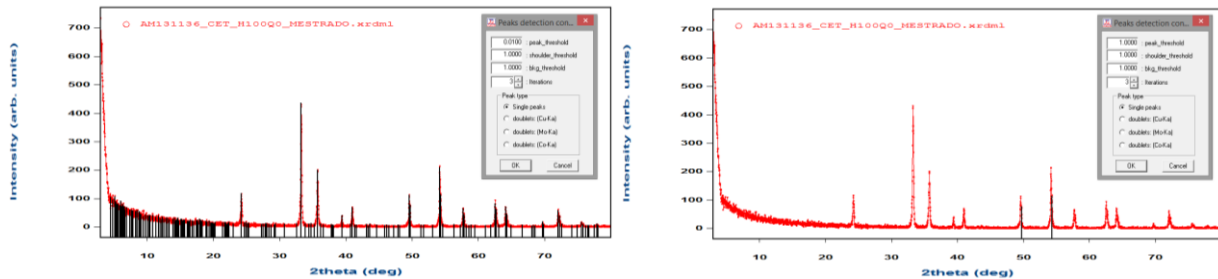


Figura 5.18 - Comparação do efeito do valor de corte para o pico na qualidade da detecção: (esquerda) peak\_thres = 0,01 e (direita) peak\_thres = 1,00.

Comparando a figura da esquerda (peak\_thes = 0,01) e a figura da direita (peak\_thes = 1,00) conclui-se que baixos valores deste parâmetro potencializa a identificação de picos, ainda que esses picos não representem reflexões reais. O caso contrário segue por indução, valores grandes do parâmetro peak\_thes diminuem a probabilidade de identificação de qualquer classe de pico.

Os valores inferidos para os parâmetros de detecção de picos no sinal das amostras H0Q100 são apresentados a seguir e ilustrados pela Figura 5.19.

🚦 H0Q100

Valor de corte para picos	Valor de corte para ombros	Valor de corte da linha de base
0.06	1.00	1.00

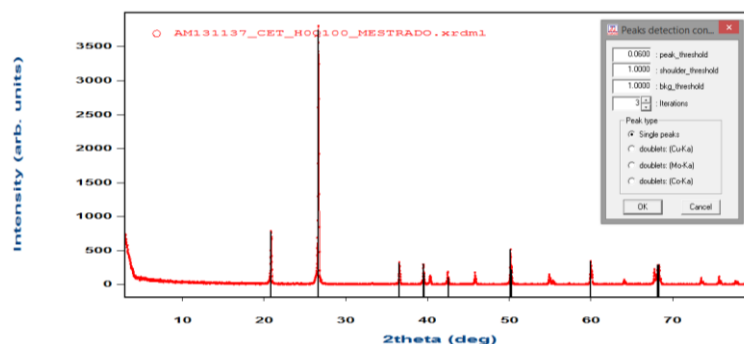


Figura 5.19 - Difratoograma para identificação de picos da amostra H0Q100.

H25Q75

Valor de corte para picos	Valor de corte para ombros	Valor de corte da linha de base
0.04	1.00	1.00

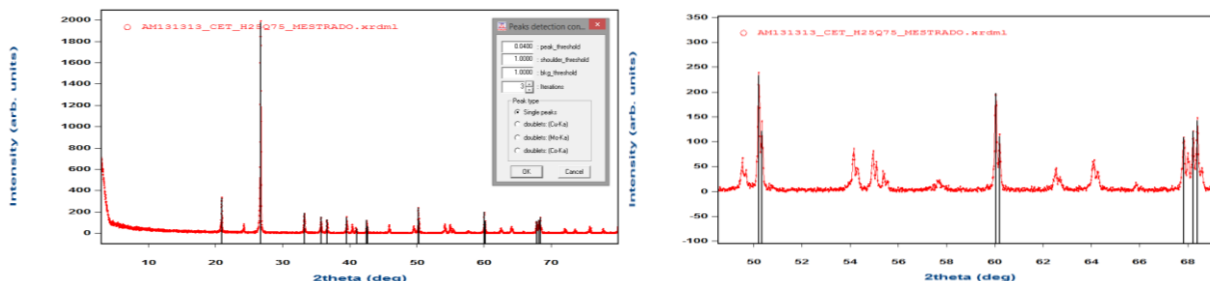


Figura 5.20 - (esquerda) Difractograma para identificação de picos da amostra H25Q75 e (direita) capacidade do algoritmo em identificar ombros nos picos.

Ao se observar a Figura 5.20, percebe-se alguns pontos sobre a dificuldade enfrentada pelos algoritmos de detecção de pico. Picos muito altos são facilmente determinados, porém, aqueles que possuem baixa intensidade serão identificados sob a dependência das definições do valor de corte do pico e linha de base. Deve-se ressaltar, no entanto, a capacidade muito boa desse algoritmo em detectar ombros, conforme observa-se na Figura 5.20. Nessa figura percebe-se que os picos localizados nos valores de  $2\theta$  iguais a  $50^\circ$  e  $60^\circ$  têm os ombros relacionados aos seus picos principais. O caso do pico localizado em  $\theta = 68^\circ$  é um ponto mais particular uma vez que ele é constituído, na verdade, de quatro reflexões distintas próximas. Curiosamente, devido à lógica de definir janelas de análise, o algoritmo localiza somente duas reflexões, ignorando outras duas que possuem intensidade muito parecida às reflexões identificadas.

H50Q50

Valor de corte para picos	Valor de corte para ombros	Valor de corte da linha de base
0.05	1.00	1.00

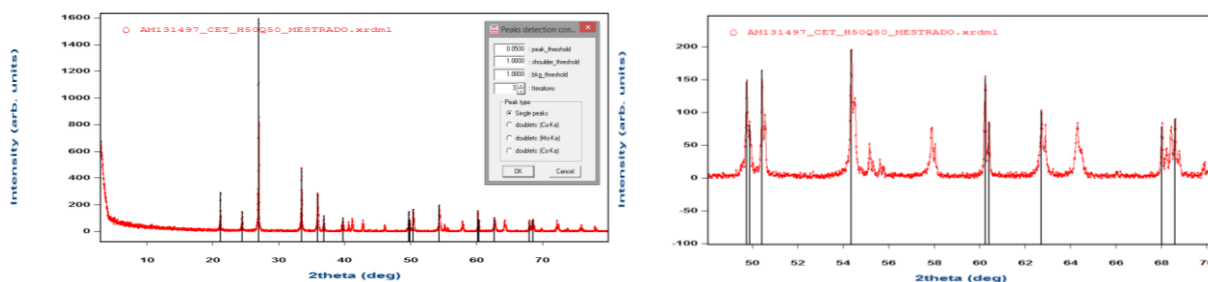


Figura 5.21 - (esquerda) Difractograma para identificação de picos da amostra H50Q50 e (direita) capacidade do algoritmo em identificar ombros nos picos.

No caso da amostra H50Q50 (Figura 5.21), o ponto de análise mais interessante continua a ser o efeito da definição do valor de corte das intensidades dos picos. Esse efeito ‘cascata’ pode ser muito bem entendido olhando as reflexões posicionadas em  $\theta = 62^\circ$  e  $\theta = 64^\circ$ : ainda que as duas possuam valores de intensidade muito próximos (100 e 85, respectivamente), somente a primeira é indicada devido ao efeito de classificação binária determinística.

✚ H75Q25

Valor de corte para picos	Valor de corte para ombros	Valor de corte da linha de base
0.09	1.00	1.00

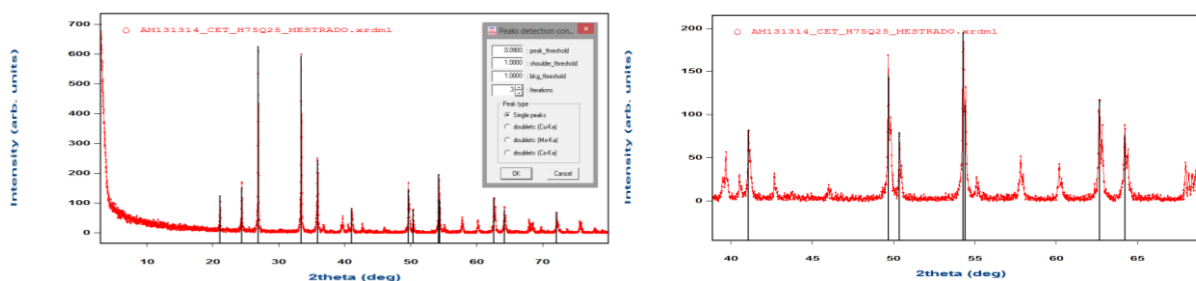


Figura 5.22 - (esquerda) Difratoograma para identificação de picos da amostra H75Q25 e (direita) capacidade do algoritmo em identificar ombros nos picos.

Este último perfil, ilustrado pela Figura 5.22, reafirma todos os pontos já mencionados sobre a dificuldade sobre localizar picos em sinais transientes com ruído: identificação condicionada à definição de valores de corte e suavização de análise devido à definição de um domínio mínimo ou janela de visão sobre o conjunto de dados.

Além da análise feita utilizando o software Fullprof, foram realizados testes para verificar a performance de alguns algoritmos especialistas disponibilizados por alguns cientistas. Dentre os algoritmos testados, decidiu-se utilizar o algoritmo *findpeak* escrito por Thomas C. O'Haver. Mesmo possuindo uma estrutura construtiva muito simples, o algoritmo se prestou bem à tarefa primária de identificação de picos.

Os parâmetros utilizados pela função *findpeak* são:

- SlopeThreshold: inclinação da reta correspondente à primeira derivada dos dados suavizados. Valores grandes desse parâmetro têm o efeito de ignorar picos muito dispersos. Um valor razoável para este parâmetro para o caso de um pico Gaussiano é  $0.7 * WidthPoints^{-2}$ ,

onde *WidthPoints* é o número de pontos do conjunto de dados em uma das partes da curva do pico modelado;

- *AmpThreshold*: discriminante da altura dos picos, ou seja, picos com amplitudes inferiores ao valor declarado deste parâmetro são ignorados;
- *SmoothWidth*: comprimento ou dimensão da janela sobre a qual a função de suavização é aplicada aos dados antes da definição do valor de inclinação da reta (*SlopeThreshold*). Valores elevados deste parâmetros têm a consequência de ignorar picos pequenos e muito agudos;
- *FitWidth*: número de pontos ao redor do máximo do pico dos dados não suavizados que são utilizados para estimar a altura, posição e comprimento do pico;
- *Smoothtype*: define o algoritmo de suavização, (i) retangular (média móvel), (ii) triangular (aplicação dupla da média móvel) e pseudo-Gaussiano (aplicação tripla da média móvel).

O interessante sobre esse algoritmo é que ele não fornece somente a posição, mas também outros parâmetros importantes como a altura modelada do pico, seu comprimento e área. Esses dados serão importantes na análise de quantificação de fases que é apresentada mais adiante. Um ponto importante sobre este algoritmo é que ele possui uma dicotomia: quanto mais apurada a determinação de parâmetros de regressão sobre a função de interpolação do pico (aumento do valor do parâmetro *FitWidth*) mais degradado se torna o valor identificado para a altura do pico. Em todas as análises, tenta-se estabelecer um compromisso entre essas duas perspectivas e os valores utilizados para a execução dos algoritmos são apresentados na Tabela 5.3.

**Tabela 5.3 - Parâmetros utilizados para identificação de picos seguindo metodologia do autor.**

	H100Q0	H0Q100	H25Q75	H50Q50	H75Q25
<b>SLOPETHRESHOLD</b>	0.005	0.005	0.005	0.08	0.04
<b>AMPTHRESHOLD</b>	30	40	40	40	40
<b>SMOOTHWIDTH</b>	3	5	4	3	3
<b>FITWIDTH</b>	10	15	12	10	10
<b>SMOOTHTYPE</b>	3	3	3	3	3

A listagem completa das posições dos picos e os principais atributos desses pode ser encontrada no Apêndice B. Uma avaliação interessante que se deve fazer sobre os valores informados pelo algoritmo utilizado é o valor absoluto do desvio entre a posição experimental dos picos do difratograma e a posição teórica. Desvios sistemáticos de medição indicam, na maior parte dos casos, falhas de procedimento relacionadas à preparação da amostra. Oscilações aparentemente aleatórias, como mudanças do sinal do desvio entre duas reflexões sucessivas,

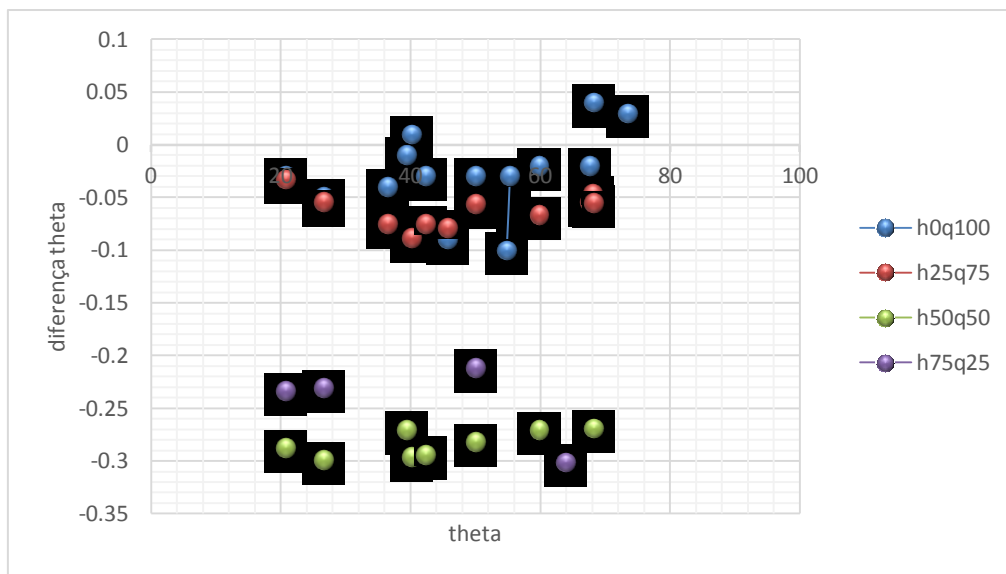
devem ser analisadas com cuidado, pois podem estar relacionadas a defeitos estruturais do mineral analisado.

Utilizando os picos de reflexão correspondentes à hematita e ao quartzo, criou-se duas dispersões para avaliar a existência de uma eventual tendência no desvio do posicionamento dos picos, apresentadas nos Gráfico 5.1 e Gráfico 5.2.

Observando as dispersões percebe-se claramente que as amostras H50Q50 e H75Q25 mostram uma amplitude de desvio superior às amostras H100Q0 e H25Q75. Adicionalmente, a maior parte dos valores desses desvios assume um valor negativo, indicando um problema de procedimento de preparação das amostras. Claramente, esse tópico merece uma investigação mais cuidadosa que não poderá ser feita neste trabalho. Tomando como verdade a possibilidade de um problema experimental na medição das reflexões, pode-se assumir sem dificuldades que as intensidades da reflexão não foram alteradas com relação à situação em que não ocorra o problema de medição. Essa consideração é bastante razoável, uma vez que os desvios apresentados demonstram, a princípio, unicamente um problema geométrico, enquanto as intensidades das reflexões são invariavelmente definidas dentro de características estruturais da matéria.



**Gráfico 5.1 - Apresentação dos desvios angulares apresentados pelos picos relativos à hematita nas diferentes amostras analisadas.**



**Gráfico 5.2 - Apresentação dos desvios angulares apresentados pelos picos relativos ao quartzo nas diferentes amostras analisadas.**

### **5.2.2 Indexação baseada em dados**

O procedimento de indexação consiste na definição das dimensões básicas da célula unitária, bem como das relações angulares entre os planos limites, considerando a aderência dessa inferência a um conjunto de reflexões presentes no difratograma. Dinnebier e Billinge (2008) descrevem o procedimento de indexação como a reconstrução geométrica do espaço recíproco tridimensional, a partir dos valores de distâncias interplanares medidas no difratograma e definidas pela equação de Bragg. O nome dado ao processo (indexação) deve-se ao fato de que a determinação dos parâmetros da célula unitária é equivalente à tarefa de definição dos índices de Miller aos planos cristalográficos refletos.

Existe uma variedade de softwares disponíveis em grandes bibliotecas, e.g., CPP14, que se propõem a realizar o processo de indexação. Vale ressaltar que a categorização dada ao procedimento como sendo baseado em dados deve-se estritamente ao fato de que essas metodologias não necessitam da definição do espaço de grupo do material analisado. É claro que os modelos algorítmicos possuem considerações teóricas a priori, mas elas são generalistas o suficiente para que todas as possibilidades de sistemas cristalinos sejam avaliadas durante o processo.

A equação básica de indexação que relaciona parâmetros da célula unitária no espaço recíproco aos índices de Miller consiste na seguinte forma quadrática (Dinnebier e Billinge, 2008):

$$Q_{hkl} = h^2 A_{11} + k^2 A_{22} + l^2 A_{33} + hk A_{12} + hl A_{13} + kl A_{23} \quad (5.1)$$

onde

$$Q_{hkl} = \frac{10^4}{d_{hkl}^2}, d_{hkl} = \frac{\lambda}{2 \text{sen } \theta_{hkl}} \quad (5.2)$$

$$A_{11} = 10^4 a^{*2}, A_{22} = 10^4 b^{*2}, A_{33} = 10^4 c^{*2}, A_{12} = 10^4 \cdot 2 a^* b^* \cos \gamma^*,$$

$$A_{13} = 10^4 \cdot 2 a^* c^* \cos b^*, A_{23} = 10^4 \cdot 2 b^* c^* \cos a^*$$

Juntamente com o conjunto de restrições que definem cada um dos sistemas cristalinos, às relações parametrizadas por elementos geométricos do espaço recíproco analisado podem ser observadas na Tabela 5.4

**Tabela 5.4 - Relações geométricas dos sistemas cristalinos em 3D.**

Sistema Cristalino	$\frac{1}{d_{hkl}^2}$
Triclínico	$(1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma)^{-1} \left( \frac{h^2}{a^2} \sin^2 \alpha \right) + \frac{k^2}{b^2} \sin^2 \beta + \frac{l^2}{c^2} \sin^2 \gamma$ $+ \frac{2kl}{bc} (\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha) + \frac{2lh}{ca} (\cos \gamma \cos \alpha - \cos \beta)$ $+ \frac{2hk}{ab} (\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma)$
Monoclínico	$\frac{h^2}{a^2 \sin^2 \beta} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2 \sin^2 \beta} - \frac{2hl \cos \beta}{ac \sin^2 \beta}$
Trigonal (R)	$\frac{1}{a^2} \left( \frac{(h^2 + k^2 + l^2) \sin^2 \alpha + 2(hk + hl + kl)(\cos^2 \alpha - \cos \alpha)}{1 + 2 \cos^3 \alpha - 3 \cos^2 \alpha} \right)$
Hexagonal/ Trigonal (P)	$\frac{3}{4a^2} (h^2 + k^2 + hk) + \frac{l^2}{c^2}$
Ortorrômico	$\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}$
Tetragonal	$\frac{(h^2 + k^2)}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$
Cúbico	$\frac{(h^2 + k^2 + l^2)}{a^2}$

Para avaliar a qualidade dos procedimentos de indexação, utilizou-se o software DICVOL para realizar a indexação das amostras de hematita pura (H100Q0) e quartzo puro (H0Q100). Como a maior parte dos softwares disponíveis não tratam materiais compostos, e.g., misturas de fases, fica inviável a verificação do desempenho nas demais amostras. Vale ressaltar que o DICVOL utiliza o método das dicotomias sucessivas (criado por D. Louer e modificado por Armel Le Bail) para realizar a tarefa de indexação.

✚ H100Q0

O correto sistema cristalino de uma amostra pura de hematita é romboédrico (hexagonal) cuja célula unitária possui os seguintes parâmetros geométricos:

a = 5.038 Å	alpha = 90°
b = 5.038 Å	beta = 90°
c = 13.772 Å	gamma = 120°

A partir dos picos identificados pelo software Fullprof (ver Figura 5.17), realizou-se o cálculo no programa DICVOL que retornou o seguinte resultado:

ORTHORHOMBIC SYSTEM

<b>DIRECT PARAMETERS:</b>	<b>A= 13.45656</b>	<b>B= 5.72701</b>	<b>C= 5.10981</b>	<b>VOLUME= 393.79</b>
<b>STANDARD DEVIATIONS:</b>	0.00405	0.00247	0.00144	

A definição para o conjunto de reflexões características é apresentada na Tabela 5.5.

Tabela 5.5 - Listagem das reflexões relacionadas a amostra H100Q0 segundo o software DICVOL.

H	K	L	DOBS	DCAL	DOBS-DCAL	2TH.OBS	2TH.CAL	DIF.2TH.
1	1	1	3.67008	3.67017	-0.00009	24.231	24.231	0.001
5	0	0	2.69075	2.69226	-0.00151	33.27	33.251	0.019
1	0	2	2.50979	2.51088	-0.00109	35.747	35.731	0.016
5	1	1	2.19981	2.19935	0.00046	40.995	41.004	-0.009
2	3	0	1.83687	1.83693	-0.00006	49.588	49.586	0.002
5	2	1	1.83229	1.8313	0.00099	49.72	49.749	-0.029
1	0	3	1.69129	1.69013	0.00115	54.188	54.228	-0.04
6	0	2	1.68663	1.68583	0.0008	54.35	54.378	-0.028
7	2	0	1.59599	1.59636	-0.00038	57.717	57.702	0.015
3	0	3	1.59163	1.59263	-0.00101	57.89	57.85	0.04
7	1	2	1.48354	1.48392	-0.00038	62.561	62.544	0.018
8	2	0	1.45099	1.45059	0.00039	64.13	64.149	-0.019
3	3	2	1.44756	1.44769	-0.00013	64.3	64.293	0.007
9	1	0		1.44692	0.00063		64.332	-0.032
7	3	1	1.3093	1.30953	-0.00023	72.077	72.062	0.015

Conforme pode-se observar, o programa sugeriu valores para as dimensões da célula unitária que realmente minimizam as supostas diferenças de localização dos centros dos picos. Percebe-se assim a importância da utilização de valores razoáveis para as dimensões da célula unitária como estratégia para garantir a aderência entre o modelo do cálculo e os valores experimentais. O único erro, e mais importante, do algoritmo é que ele assinalou um sistema cristalino para o material diferente do seu real.



H0Q100

O sistema cristalino do quartzo declarado pela literatura é o trigonal, com dimensões e relações da célula unitária iguais a:

a = 4.9133A	alpha = 90°
b = 4.9133A	beta = 90°
c = 5.4053A	gamma = 120°

A partir dos picos identificados pelo software Fullprof (ver Figura 5.19), realizou-se o cálculo no programa DICVOL que retornou o seguinte resultado:

ORTHORHOMBIC SYSTEM

<b>DIRECT PARAMETERS:</b>	<b>A= 8.50563</b>	<b>B= 5.40285</b>	<b>C= 4.88297</b>	<b>VOLUME= 224.40</b>
<b>STANDARD DEVIATIONS:</b>	0.00184	0.00259	0.00316	

A definição para o conjunto de reflexões características é apresentada na Tabela 5.6.

Tabela 5.6 - Listagem das reflexões relacionadas a amostra H0Q100 segundo o software DICVOL.

H	K	L	DOBS	DCAL	DOBS-DCAL	2TH.OBS	2TH.CAL	DIF.2TH.
2	0	0	4.25391	4.25483	-0.00092	20.865	20.861	0.005
2	1	0	3.34117	3.34298	-0.00181	26.659	26.644	0.015
3	0	1	2.45467	2.45252	0.00215	36.578	36.611	-0.033
1	2	1	2.27943	2.27804	0.00139	39.502	39.527	-0.025
2	2	0		2.28084	-0.00141		39.477	0.025
4	0	0	2.12595	2.12688	-0.00093	42.487	42.467	0.02
3	2	1	1.81654	1.8159	0.00064	50.181	50.2	-0.019
0	2	2	1.8115	1.81167	-0.00017	50.33	50.325	0.005
5	1	1	1.54055	1.54004	0.00051	60.002	60.024	-0.022
4	1	2	1.5369	1.53746	-0.00056	60.159	60.135	0.024
5	2	1	1.38144	1.38092	0.00052	67.781	67.81	-0.029
4	3	0	1.37421	1.37446	-0.00026	68.187	68.172	0.014
6	1	0	1.37101	1.37137	-0.00036	68.368	68.347	0.021

Percebe-se que o programa definiu valores para as dimensões da célula unitária muito diferentes dos valores nominais ou teóricos. Outro ponto interessante é que, ao restringir o cálculo ao sistema trigonal, obteve-se uma mensagem de incapacidade de reprodução dos dados com esse sistema cristalino.

### 5.2.3 Identificação e indexação de picos baseadas em modelo

Os procedimentos de identificação e indexação de picos baseados em um modelo teórico são extremamente correlacionados, senão os mesmos, em alguns softwares especialistas. De maneira pragmática, não existe nenhuma diferença entre o modelo de cálculo utilizado neste contexto e naquele apresentado na etapa anterior (indexação baseada em dados). O único ponto de divergência entre as duas perspectivas é que a primeira trabalha sob a tutela de um conjunto de reflexões como referência, enquanto o segundo não exige referência. Para ilustrar o procedimento de identificação/indexação de picos, foram utilizados os softwares Fullprof e CheckCell, ambos disponibilizados no CPP14.

#### ✚ H100Q0

O correto sistema cristalino de uma amostra pura de hematita é trigonal (hexagonal), cuja célula unitária possui os seguintes parâmetros geométricos:

$a = 5.038 \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$
$b = 5.038 \text{ \AA}$	$\beta = 90^\circ$
$c = 13.772 \text{ \AA}$	$\gamma = 120^\circ$

As estruturas de apresentação dos resultados dos cálculos realizados nos dois softwares mencionados são ilustradas na Figura 5.23 e Figura 5.24 e os resultados discretizados são apresentados na Tabela 5.7.

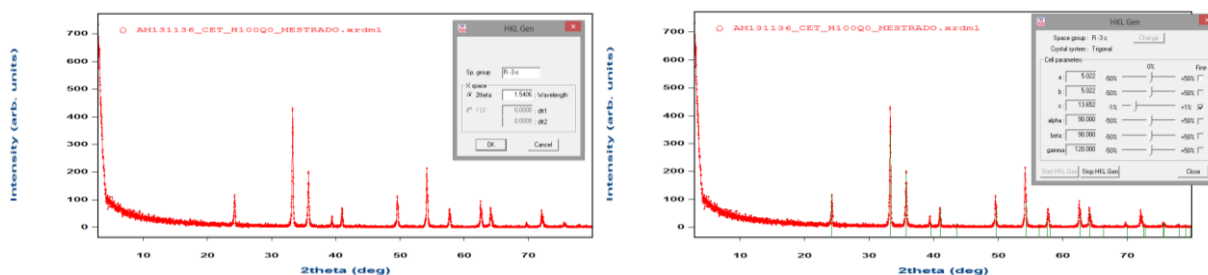


Figura 5.23 - Identificação de um espaço de grupo e suas reflexões através do software Fullprof para a amostra H100Q0.

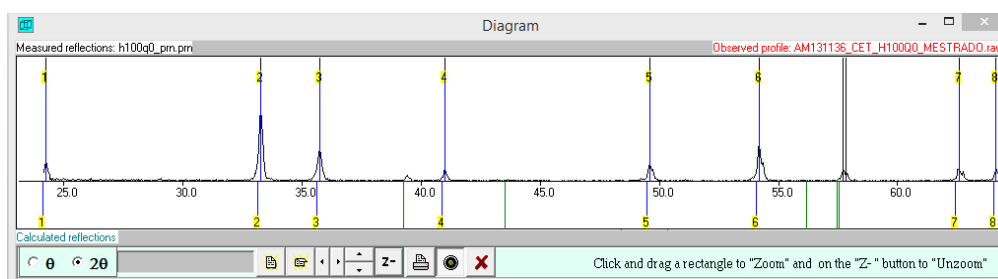
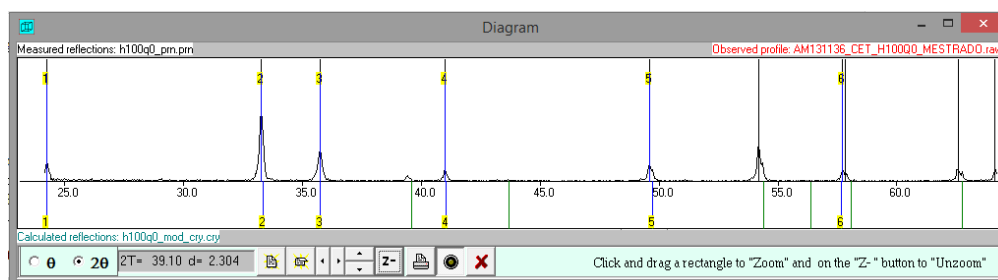


Figura 5.24 - Identificação das reflexões relacionadas a certo espaço de grupo gerada pelo software CheckCell para a amostra H100Q0.

**Tabela 5.7 - Reflexões obtidas pelo processo de indexação no software CheckCell da amostra H100Q0.**

N	H	K	L	DOBS	DCAL	THOBS	THCALC	DIF
1	0	1	2	3.669239	3.682636	24.237	24.1475	0.0895
2	1	0	4	2.690306	2.700695	33.276	33.1443	0.1317
3	1	1	0	2.509664	2.517035	35.749	35.6408	0.1082
4	1	1	3	2.200013	2.206655	40.991	40.8621	0.1289
5	0	2	4	1.836614	1.841321	49.595	49.4597	0.1353
6	1	1	6	1.691026	1.695298	54.197	54.0493	0.1477
7	2	1	4	1.483375	1.486119	62.569	62.4405	0.1285
8	3	0	0	1.450922	1.453212	64.133	64.0199	0.1131

Talvez o ponto mais interessante com relação ao CheckCell é que, mesmo não tendo uma estrutura de alteração dos parâmetros geométricos tão dinâmica quanto ao do Fullprof, ele oferece um estrutura de relatório que traz as informações dos picos indexados e não somente a visualização da posição dos picos teóricos correspondentes a uma certa definição das dimensões dos eixos da célula cristalina. O cenário ideal de trabalho é utilizando os dois softwares ao mesmo tempo: enquanto o Fullprof fornece as dimensões básicas da célula unitária, o CheckCell pode determinar o conjunto de reflexões relacionado à geometria definida. Seguindo esta metodologia, utilizou-se os valores identificados na Figura 5.23 para a geração de reflexões no CheckCell, sendo o resultado apresentado pela Figura 5.25 e pela Tabela 5.8.



**Figura 5.25 - Identificação das reflexões relacionadas a certo espaço de grupo gerada pelo software CheckCell para a amostra H100Q0 seguindo o procedimento sugerido pelo autor.**

**Tabela 5.8 - Reflexões obtidas pelo processo de indexação no software CheckCell da amostra H100Q0 seguindo o procedimento sugerido pelo autor.**

N	H	K	L	DOBS	DCAL	THOBS	THCALC	DIF
1	0	1	2	3.669239	3.665068	24.237	24.265	-0.028
2	1	0	4	2.690306	2.682872	33.276	33.3709	-0.0949
3	1	1	0	2.509664	2.50904	35.749	35.7582	-0.0092
4	1	1	3	2.200013	2.196803	40.991	41.0536	-0.0626
5	0	2	4	1.836614	1.832534	49.595	49.7129	-0.1179
6	1	2	2	1.595883	1.5969	57.721	57.6808	0.0402

É interessante notar que as novas posições de reflexões estão mais próximas dos valores experimentais, mesmo com uma pequena mudança nas dimensões da célula unitária. Este ponto permanece indefinido uma vez que não se pode inferir de maneira definitiva se toda a magnitude dos efeitos mostrados na Tabela 5.8 se deve a questões experimentais ou desvios reais da amostra.

### HOQ100

O sistema cristalino do quartzo declarado pela literatura é o trigonal, com dimensões e relações da célula unitária iguais a:

$a = 4.9133\text{Å}$	$\alpha = 90^\circ$
$b = 4.9133\text{Å}$	$\beta = 90^\circ$
$c = 5.4053\text{Å}$	$\gamma = 120^\circ$

As estruturas de apresentação dos resultados dos cálculos realizados nos dois softwares mencionados são ilustradas nas Figura 5.26 e Figura 5.27 e os resultados discretizados são apresentados na Tabela 5.9.

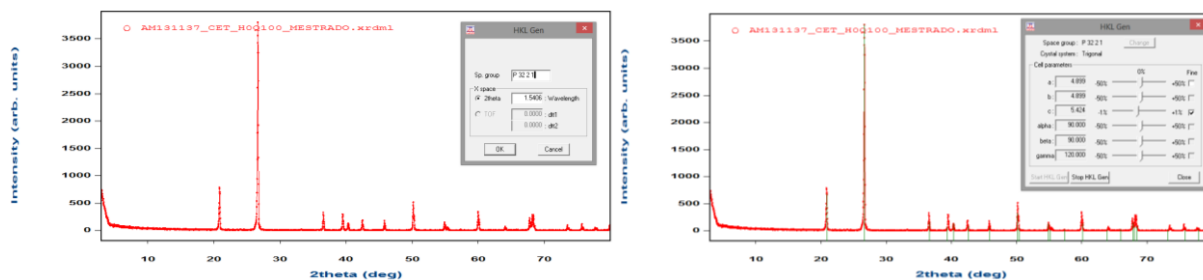


Figura 5.26 - Identificação de um espaço de grupo e suas reflexões através do software Fullprof para a amostra HOQ100.

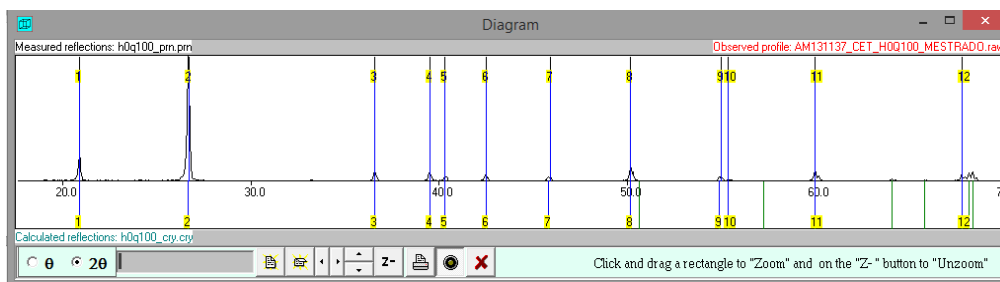


Figura 5.27 - Identificação das reflexões relacionadas a certo espaço de grupo gerada pelo software CheckCell para a amostra HOQ100.

Tabela 5.9 - Reflexões obtidas pelo processo de indexação no software CheckCell da amostra HQQ100.

N	H	K	L	DOBS	DCAL	THOBS	THCALC	DIF
1	0	1	0	4.24694	4.251769	20.9	20.876	0.024
2	0	1	1	3.336088	3.340756	26.7	26.662	0.038
3	1	1	0	2.45324	2.45473	36.6	36.577	0.023
4	0	1	2	2.279553	2.279553	39.5	39.5	0
5	1	1	1	2.236127	2.234745	40.3	40.326	-0.026
6	0	2	0	2.125326	2.125851	42.5	42.489	0.011
7	0	2	1	1.975492	1.978142	45.9	45.835	0.065
8	1	1	2	1.815889	1.816464	50.2	50.183	0.017
9	0	2	2	1.668222	1.670406	55	54.922	0.078
10	0	1	3	1.65712	1.657864	55.4	55.373	0.027
11	1	2	1	1.540598	1.540272	60	60.014	-0.014
12	1	2	2	1.381095	1.380987	67.8	67.806	-0.006

Seguindo a mesma lógica de trabalho apresentada para a amostra de hematita (e.g., utilizar o Fullprof conjuntamente com o Checkcell) obteve-se o seguinte produto final para as determinações de indexação (Figura 5.28 e Tabela 5.10).

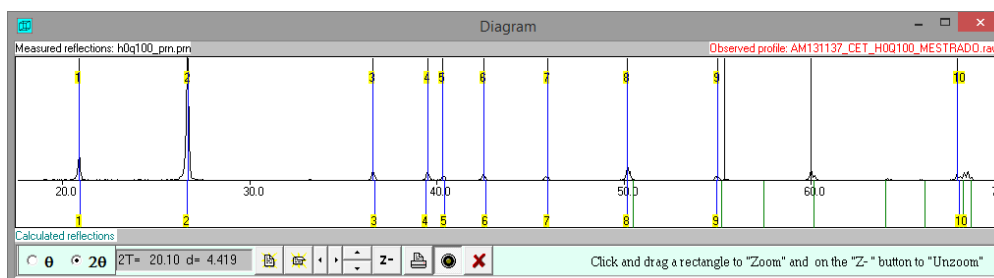


Figura 5.28 - Identificação das reflexões relacionadas a certo espaço de grupo gerada pelo software CheckCell para a amostra HQQ100 seguindo o procedimento sugerido pelo autor.

Tabela 5.10 - Reflexões obtidas pelo processo de indexação no software CheckCell da amostra HQQ100 seguindo o procedimento sugerido pelo autor.

N	H	K	L	DOBS	DCAL	THOBS	THCALC	DIF
1	0	1	0	4.24694	4.239318	20.9	20.938	-0.038
2	0	1	1	3.336088	3.339158	26.7	26.675	0.025
3	1	1	0	2.45324	2.447558	36.6	36.688	-0.088
4	0	1	2	2.279553	2.283271	39.5	39.433	0.067
5	1	1	1	2.236127	2.230664	40.3	40.403	-0.103
6	0	2	0	2.125326	2.119667	42.5	42.619	-0.119
7	0	2	1	1.975492	1.974068	45.9	45.935	-0.035
8	1	1	2	1.815889	1.816363	50.2	50.186	0.014
9	0	2	2	1.668222	1.669593	55	54.951	0.049
10	1	2	2	1.381095	1.379251	67.8	67.903	-0.103

Assim como o caso anterior, utilizando os valores geométricos sugeridos pelo Fullprof, encontrou-se desvios entre os valores teóricos e práticos para as posições dos picos muito inferiores ao obtidos nas etapas anteriores. Esse novo resultado confirma a sugestão feita sobre a estrutura de trabalho com os diferentes softwares durante essa etapa de indexação.

Um último ponto de interesse refere-se aos índices de Miller assinalados a cada uma das reflexões. Percebeu-se que algumas poucas reflexões foram indexadas com parâmetros incorretos, conforme se verifica na organização a seguir.

Calculado pelo software				Valor teórico			
	H	K	L		H	K	L
20.876	0	1	0	20.87	1	0	0
42.489	0	2	0	42.47	2	0	0

Entende-se que, considerando somente a magnitude do vetor de espalhamento no espaço recíproco, as diferenças apresentadas não devem impactar cálculos futuros, uma vez que os conjuntos de índices estão em uma posição relativa equivalente ao centro do plano. No entanto, considerando o significado geométrico desses parâmetros, deve-se chamar a atenção a esse pequeno desvio. Lembrando que os vetores de espalhamento definem as direções dos planos reflexivos, a correta indicação dessa atitude deve refletir em propriedades como a convexidade ou simetria do domínio fundamental.

#### 5.2.4 Considerações matemáticas sobre a indexação

A definição do tipo de sistema cristalino e das dimensões da célula unitária possui duas interpretações dentro da teoria da cristalografia matemática:

1. Polítopo de rede ou polítopo inteiro  $P \subset \mathbb{R}^d$  definido pelo sistema de equações:

$$P = \{x \in \mathbb{R}^d : \langle a_i, x \rangle \leq b_i \text{ para } 1 \leq i \leq m\} \text{ onde } a_i \in \mathbb{Z}^d \text{ e } b_i \in \mathbb{Z} \quad (5.4)$$

Pelo teorema de Farkas-Minkowski-Weyl, a definição acima equivale a dizer que, tendo um conjunto finito  $X = \{x^1, \dots, x^n\} \subset \mathbb{R}^d$  de pontos, define-se a casca convexa de  $X$  como o conjunto:

$$\text{conv}(V) = \left\{ \sum_{i=1}^n \lambda_i x^i \mid \lambda_i \in \mathbb{R}, \lambda_i \geq 0, \sum_{i=1}^n \lambda_i = 1 \right\} \quad (5.5)$$

e esta casca é equivalente ao polítopo  $P$

2. Partindo da ação de um grupo  $G$  no espaço de medida  $(M, \mathbb{B}, m)$ , chama-se o conjunto  $P \in \mathbb{B}$  de domínio fundamental para a ação, considerando que  $gX_{g \in G}$  forma uma partição de  $M$ , e  $P$  pode ser definido com um certo paralelogramo de dimensão  $d$

$$P = \{m_1 \vec{t}_1 + m_2 \vec{t}_2 + \dots + m_d \vec{t}_d : 0 \leq m_1 \leq 1, \dots, 0 \leq m_d \leq 1\} \quad (5.6)$$

Sendo  $G$  um grupo cristalográfico, ou seja, um grupo de isometrias de  $E^d$  cujo grupo de translação é um reticulado, sendo este um grupo abeliano:

$$\Lambda = \mathbb{Z} \vec{t}_1 \oplus \mathbb{Z} \vec{t}_2 \oplus \dots \oplus \mathbb{Z} \vec{t}_d \quad (5.7)$$

gerado por  $d$  translações  $\vec{t}_1, \vec{t}_2, \dots, \vec{t}_d \in E^d$  linearmente independentes.

Um ponto interessante é que, entendendo-se a célula unitária como um politopo gerado pela interseção de um número finito de planos, tem-se uma conexão direta com a interpretação dada aos elementos no espaço real-dual dos experimentos de difração. Lembrando que os vetores do espaço dual podem ser escritos como  $b_1 = 2\pi \frac{a_2 \times a_3}{a_1 \cdot (a_2 \times a_3)}$ ,  $b_2 = 2\pi \frac{a_3 \times a_1}{a_1 \cdot (a_2 \times a_3)}$  e  $b_3 = 2\pi \frac{a_1 \times a_2}{a_1 \cdot (a_2 \times a_3)}$ , e a região fundamental, ou paralelepípedo fundamental, que pode ser obtida usando a base  $\mathcal{B} = \{b_1, \dots, b_d\}$ , é escrita como:

$$P(b) = \{\alpha_1 b_1 + \alpha_2 b_2 + \dots + \alpha_d b_d\} \quad (5.8)$$

Assim, enquanto os vetores do espaço dual definem um conjunto de plano que tem a capacidade de construir o sistema 5.4, os vetores do espaço real são relacionáveis a este mesmo potitopo por 5.8.

Observando a definição 5.5 de um politopo a partir de uma casca convexa, pode-se criar a seguinte interpretação: um politopo cristalográfico como sendo a entidade gerada a partir da  $G$  – órbita de um certo grupo cristalográfico. Os pontos pertencentes a essa órbita devem criar uma casca convexa, conforme definido em 5.5, que é equivalente a todas as definições de domínio fundamental. É claro que o autor não possui um esquema matemático para demonstrar essas equivalências, mas parece extremamente interessante que essas igualdades possam ser utilizadas no futuro para a realização, por exemplo, de rotinas de indexação de dados de difração.

Adicionalmente, nas chamadas abordagens baseadas em dados, percebe-se que quase a totalidade de procedimentos faz uso de construções, a priori, sobre o significado da indexação e através do tratamento dos dados procura adequar a realidade a esse sistema de representação. Alguns pontos devem ser mencionados sobre isso, como a não utilização de modelos de espaço para predição de valores transientes (e.g., picos no difratograma) ou de transformadas de Gabor

que já se mostraram muito mais eficientes no tratamento de dados concentrados. Adicionalmente, o autor vê uma grande possibilidade de se utilizar a teoria de sistemas dinâmicos para o tratamento de eventos abruptos no tempo como alternativa aos pontos já levantados.

### 5.3 Definição do espaço de grupo

A definição do espaço de grupo, e também do grupo de pontos, não esteve entre os tópicos principais de análise deste trabalho. Devido ao conhecimento prévio do material analisado, sabe-se a priori que as amostras possuem as seguintes categorizações estruturais:

- Hematita: espaço de grupo  $R -3 c \rightarrow$  grupo de ponto 32/m.
- Quartzo: espaço de grupo  $P 31 2 1 \rightarrow$  grupo de ponto 32.

O problema da definição do espaço de grupo é, na opinião do autor, a etapa mais importante de todo o processo de determinação da estrutura da amostra. Essa informação permitirá justificar ou invalidar qualquer inferência feita sobre a estrutura geométrica, e em alguns casos, o comportamento composicional da matéria. Mesmo sabendo desse aspecto crítico desta classe de informação, preferiu-se utilizar o valor nominal declarado na literatura para os espaços de grupo dos minerais analisados.

Independente da consideração feita, a priori, sobre o aspecto estrutural-simétrico dos materiais utilizados, fez-se a avaliação dos possíveis espaços de grupo que justificassem as posições das reflexões encontradas nos difratogramas analisados. Assim, as afirmações produzidas nesta etapa foram conceituadas considerando quais os espaços de grupo, que tendo as dimensões de sua célula unitária definidas por números informados *ex ante*, gerariam reflexões no espectro de difração próximas às encontradas nos espectros reais.

O software de trabalho nesta etapa foi o CheckCell. O autor desconhece o procedimento algorítmico exato utilizado pelo programa para assinalar a aderência de um certo espaço de grupo ao conjunto de reflexões observadas no difratograma. Além deste ponto, o software não permite a análise de amostras compostas por várias fases, o que, por consequência inviabiliza a descrição das amostras produzidas a partir de misturas das substâncias puras.



## ✚ H100Q0

Utilizando o software CheckCell, definiu-se posições para as reflexões observadas no espectro de difração da amostra. Adicionalmente, foi necessário informar as dimensões e relações angulares básicas da célula unitária. A partir desses dados, o programa oferece opções de análise que levantam sugestões sobre os espaços de grupo mais prováveis que garantem certa aderência aos resultados experimentais.

Na Tabela 5.11 e na Tabela 5.12 são apresentadas algumas das possíveis saídas ou sugestões dadas pelo programa. Observa-se que a estrutura de percepção do software pode ser considerada bem adequada, uma vez que todas as sugestões incluíam o espaço de grupo correto e as demais sugestões são de conjuntos de simetria próximos ao de interesse.

**Tabela 5.11 - Parte da listagem de retorno do software sobre a escolha do espaço de grupo mais provável para a amostra H100Q0.**

<b>Sp. Group</b>	<b>Sigma</b>	<b>Indexed</b>	<b>Calculated</b>
<b>P31M</b>	0.12279	8	35
<b>P3C1</b>	0.10621	7	28
<b>P31C</b>	0.12279	8	25
<b>R3M</b>	0.12279	8	19
<b>R3C</b>	0.12279	8	13
<b>P-31M</b>	0.12279	8	35
<b>P-31C</b>	0.10621	7	28
<b>P-3M1</b>	0.12279	8	35
<b>P-3C1</b>	0.12279	8	25
<b>R-3M</b>	0.12279	8	19
<b>R-3C</b>	0.12279	8	13
<b>Best estimated group(s):</b>			
<b>R3C</b>	0.12279	8	13
<b>R-3C</b>	0.12279	8	13

Tabela 5.12 - Parte da listagem de retorno do software sobre a escolha do espaço de grupo mais provável para a amostra H0Q100.

Sp. Group	Sigma	Indexed	Calculated
P32	0.01484	12	16
R3	0.01249	7	10
P-3	0.01484	12	17
R-3	0.01249	7	10
P312	0.01484	12	17
R3C	0.00679	5	7
P-31C	0.01416	11	14
P-3M1	0.01484	12	17
P-3C1	0.00843	9	13
R-3M	0.01249	7	10
R-3C	0.00679	5	7
<b>Best estimated group(s):</b>			
P62	0.01484	12	16
P64	0.01484	12	16
P63	0.01484	12	16
P63/M	0.01484	12	16
P6222	0.01484	12	16
P6422	0.01484	12	16
P6322	0.01484	12	16
P31	0.01484	12	16
P32	0.01484	12	16
P3112	0.01484	12	16
P3121	0.01484	12	16
P3212	0.01484	12	16
P3221	0.01484	12	16

#### 5.4 Refino de estrutura

O refino da estrutura cristalina busca determinar o conjunto de valores de um sistema paramétrico que melhor justifique um conjunto experimental de dados de difração. Existem diferentes critérios para determinar o quão adequado o resultado de um modelo de cálculo é ao seu conjunto de representação, conforme se mencionou na seção 3.6.3. Esta etapa tem assumido um caráter mandatório nos últimos anos depois da ampliação da oferta de softwares baseados no trabalho de Rietveld (1969). Assim, com o advento de novas técnicas e equipamentos de difração, aumentou muito a demanda por técnicas que produzissem uma melhor precisão das informações retiradas dos dados de espalhamento.

Os procedimentos de cálculo de refinamento utilizam uma estratégia computacional-estatística de busca de um conjunto paramétrico que proporcione a melhor aderência aos dados. Além do modelo fisicalista de cálculo, o procedimento não inclui uma crítica sobre as possíveis variações dos parâmetros nem sobre as regiões do espaço de solução que estão sendo exploradas. Esse ponto pode ser minimizado através da inserção de restrições, o que ao mesmo tempo, torna o trabalho de refinamento altamente dependente do profissional e não do modelo físico utilizado.

#### 5.4.1 Refinamento utilizando o CheckCell

O software CheckCell permite refinar o valor de parâmetros geométricos da estrutura, ou seja, as dimensões e relações angulares da célula unitária. Percebe-se que o procedimento busca conciliar os valores de posicionamento dos picos, que podem ser correlacionados aos valores dos índices de Miller associados aos planos cristalográficos, com os limites geométricos do domínio fundamental. Como, a princípio, o software não disponibiliza a inserção de várias fases para uma mesma amostra, só foram realizadas verificações utilizando as composições unitárias: H100Q0 e H0Q100.

##### H100Q0

Os resultados refinados dos posicionamentos dos picos de reflexão estão sumarizados na Tabela 5.13. O Gráfico 5.3 mostra o efeito positivo desta etapa, uma vez que claramente o desvio positivo nos valores de localização dos picos é amenizado durante o processo.

Tabela 5.13 - Posições de reflexões refinadas pelo software CheckCell para a amostra H100Q0.

			ORIGINAL			REFINADO	
H	K	L	2TH(OBS)	2TH(CALC)	DIFF.	2TH(CALC)	DIFF.
0	1	2	24.237	24.1475	0.0895	24.2058	0.0312
1	0	4	33.276	33.1443	0.1317	33.2531	0.0229
1	1	0	35.749	35.6408	0.1082	35.7026	0.0464
1	1	3	40.991	40.8621	0.1289	40.958	0.033
0	2	4	49.595	49.4597	0.1353	49.5854	0.0096
1	1	6	54.197	54.0493	0.1477	54.2259	-0.0289
2	1	4	62.569	62.4405	0.1285	62.589	-0.02
3	0	0	64.133	64.0199	0.1131	64.1402	-0.0072

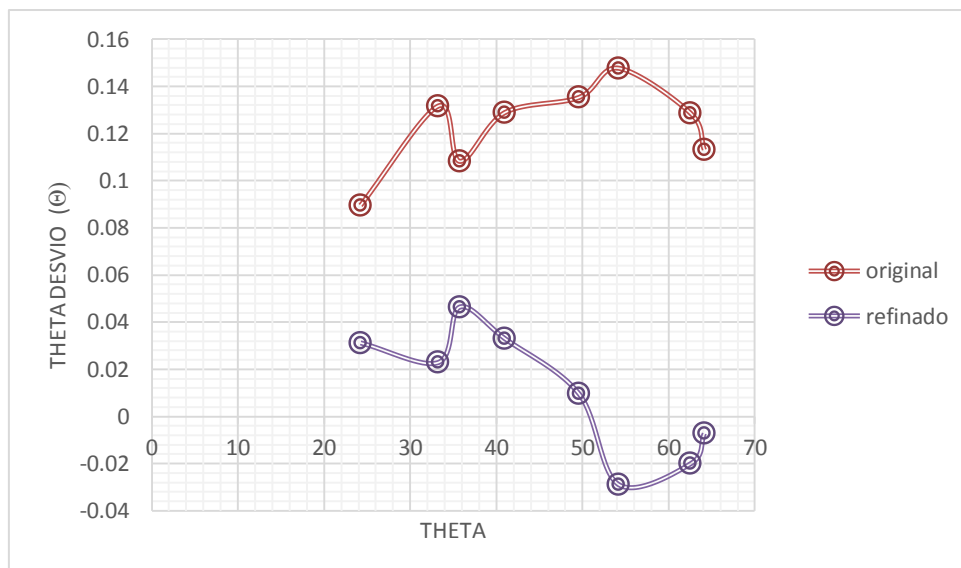


Gráfico 5.3 - Desvios nas posições das reflexões antes e depois do refinamento.

O parâmetro correlato ou condicionador dos valores identificados acima é relativo à própria célula unitária. O resultado do refinamento proporcionou os seguintes resultados para o domínio fundamental:

	<i>Zero</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>alpha</i>	<i>beta</i>	<i>gamma</i>	<i>volume</i>
<i>Original</i>	0	5.038	5.038	13.772	90	90	120	302.722
<i>Refinado</i>	0	5.0296	5.0296	13.7153	90	90	120	300.467

🚦 H0Q100

De maneira análoga foi realizado o refinamento dos valores da célula unitária da amostra de quartzo. Todas as considerações feitas para a amostra anterior valem nesta segunda análise e os resultados encontrados estão apresentados na Tabela 5.14.

Tabela 5.14 - Posições de reflexões refinadas pelo software CheckCell para a amostra H0Q100.

H	K	L	ORIGINAL			REFINADO	
			2TH(OBS)	2TH(CALC)	DIFF.	2TH(CALC)	DIFF.
1	1	0	36.6	36.5769	0.0231	36.5901	0.0099
0	1	2	39.5	39.4995	0.0005	39.5115	-0.0115
2	0	2	55	54.9222	0.0778	54.9412	0.0588
2	1	1	60	60.0141	-0.0141	60.0367	-0.0367
1	2	2	67.8	67.8059	-0.0059	67.8311	-0.0311

O Gráfico 5.4 mostra o efeito dos cálculos sobre a precisão dos resultados. Existe sim uma melhora na aderência dos resultados de indexação de picos à localização dos resultados transientes. No entanto não existe uma melhora marcante sobre a redução das diferenças entre valores teóricos e experimentais.

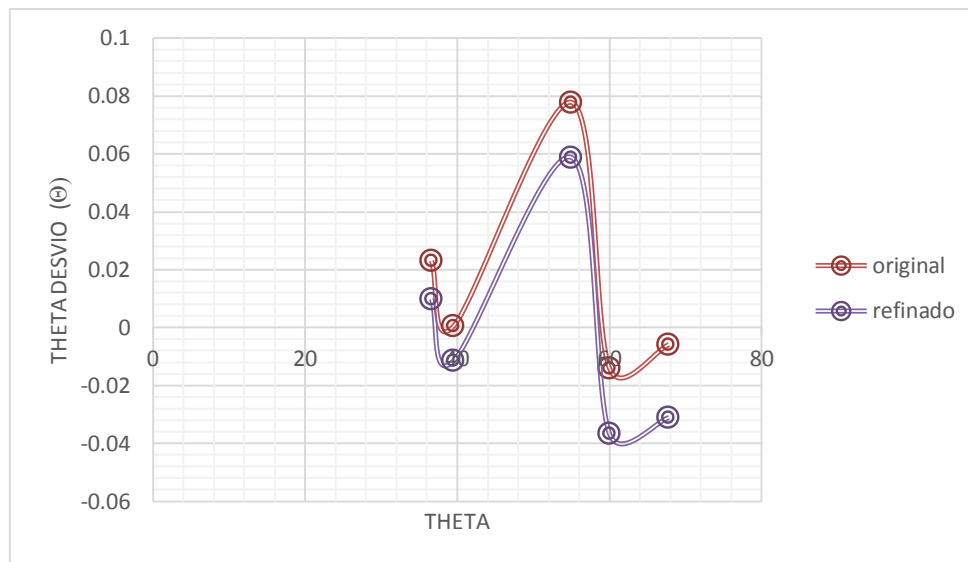


Gráfico 5.4 - Desvios nas posições das reflexões antes e depois do refinamento.

	Zero	a	b	c	alpha	beta	gamma	volume
<i>Original</i>	0	4.9133	4.9133	5.4053	90	90	120	113.005
<i>Refinado</i>	0	4.9116	4.9116	5.4038	90	90	120	112.896

### 5.4.2 Refinamento utilizando o Gsas e Fullprof

O refinamento completo das estruturas dos minerais foi realizado utilizando os softwares Fullprof e Gsas. Ainda que apresentem alguns conjuntos de parâmetros diferentes nas suas rotinas, os softwares mencionados permitem, basicamente, determinar os valores refinados das seguintes classes de parâmetros:

- i. Linha de base;
- ii. Perfil do pico (FWHM – *Full width at half maximum*);
- iii. Coordenadas fracionais dos átomos e geometria da célula unitária;
- iv. Fator de escala.

Esses parâmetros possuem diferentes graus de influência sobre o principal binômio de análise: theta vs intensidade. É difícil de especificar essa influência, uma vez que o espaço paramétrico é muito complexo e não existem estudos para determinar as características fundamentais (e.g., conectividade, suavidade, etc) dele. De maneira geral, todas as análises nesta etapa foram feitas com o intuito de privilegiar as intensidades máximas dos picos como uma tentativa de manter os parâmetros considerados chaves (e.g., fatores de escala), os mais bem definidos possíveis.

Devido a sua influência nos resultados e seu significado físico mais evidente, são apresentados os parâmetros refinados relativos aos fatores ii, iii, iv e v. Adicionalmente, os gráficos com os perfis de reflexão experimentais e teóricos obtidos nos dois softwares são demonstrados na Figura 5.29, Figura 5.30, Figura 5.31 e Figura 5.32. É apresentado também parte dos resultados contidos no relatório do sistema sobre o processo de refinamento, incluindo inclusive alguns fatores de méritos sobre a interpolação.

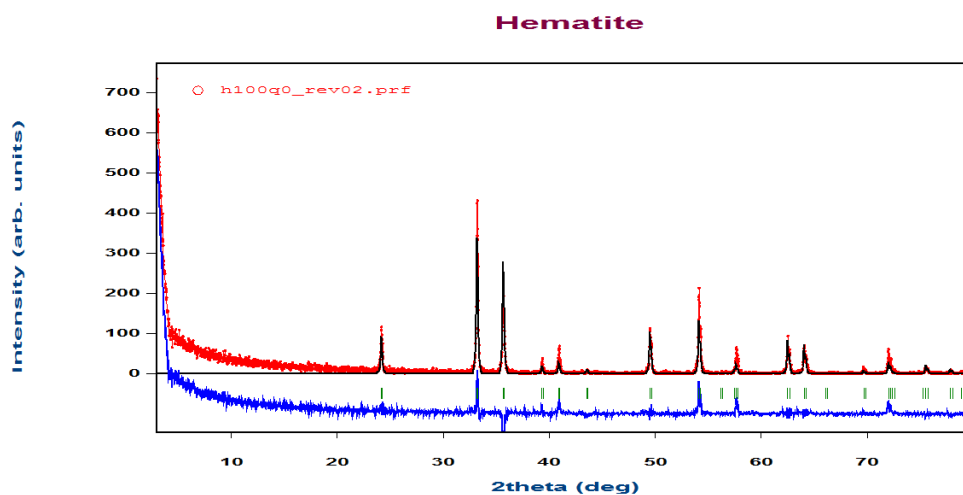


Figura 5.29 - Perfil original (vermelho), refinado (preto) e a linha de diferença (azul) para a amostra H100Q0.

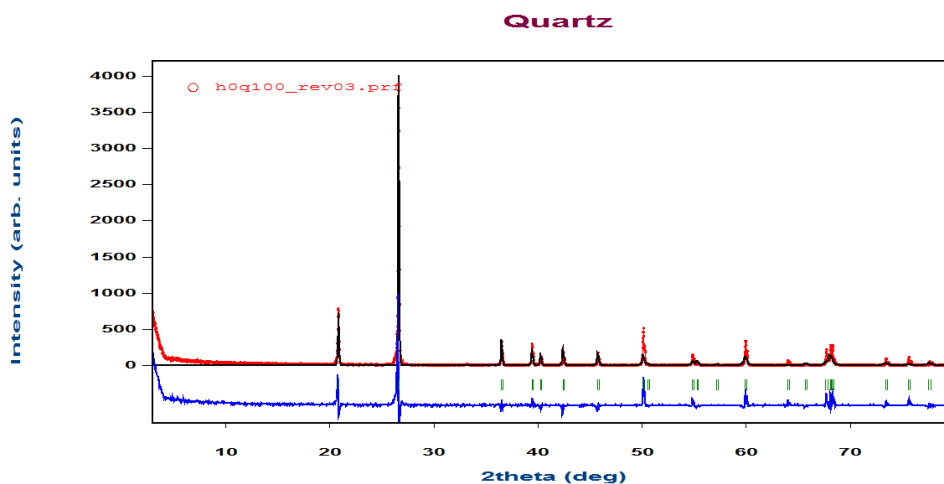


Figura 5.30 - Perfil original (vermelho), refinado (preto) e a linha de diferença (azul) para a amostra H0Q100.

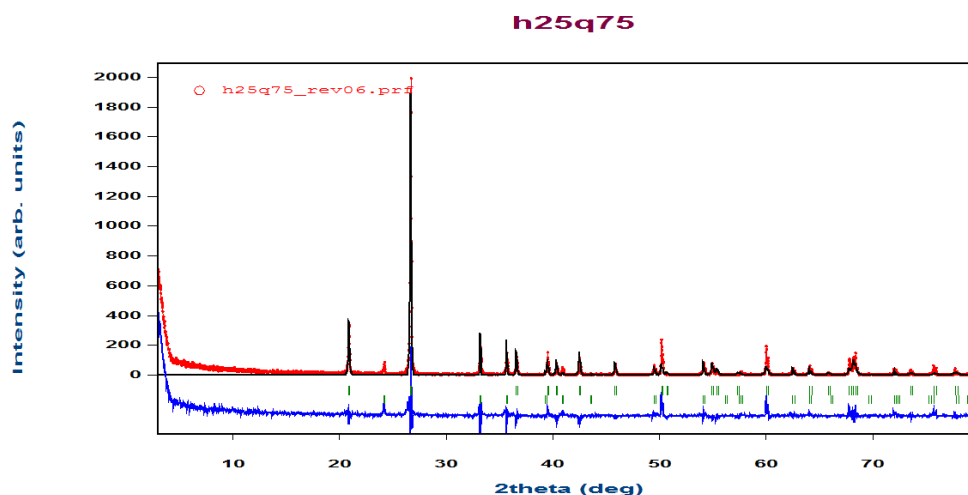


Figura 5.31 - Perfil original (vermelho), refinado (preto) e a linha de diferença (azul) para a amostra H25Q75.

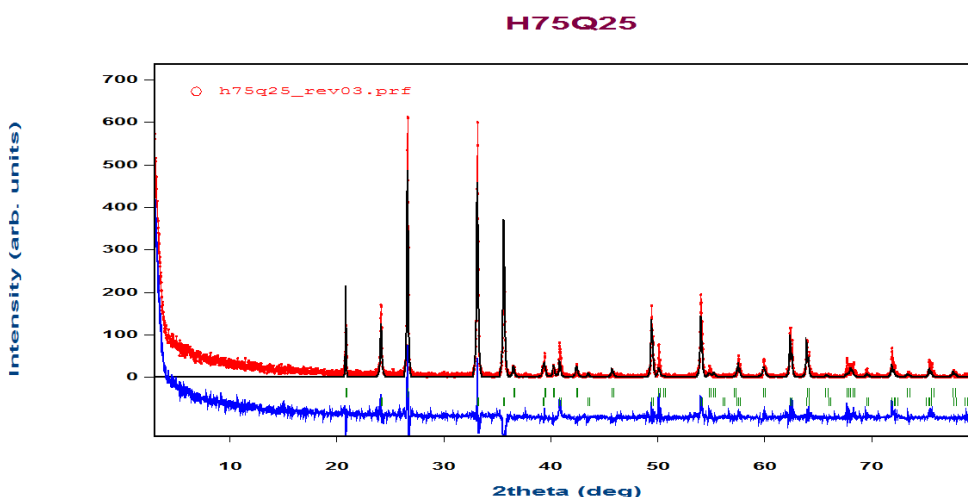


Figura 5.32 - Perfil original (vermelho), refinado (preto) e a linha de diferença (azul) para a amostra H75Q25.

Vale ressaltar que, nos perfis apresentados, a linha vermelha corresponde aos dados originais, a linha preta ao perfil construído através do refinamento da estrutura e o traçado azul equivale à diferença entre as duas primeiras quantidades. Outro aspecto importante é sobre a origem dos dados utilizados: todas as tarefas de tratamento dos dados, e.g., suavização, determinação da linha de base, ficaram restritas às ferramentas e estruturas presentes no próprio software Fullprof. Os resultados dos parâmetros de qualidade de refinamento obtidos pelo Fullprof são apresentados na Tabela 5.15.

Tabela 5.15 - Parâmetros de mérito fornecidos pelo software Fullprof.

Phase:	H100Q0	H0Q100	H25Q75		H75Q25	
	HEM	QTZ	QTZ	HEM	QTZ	HEM
<b>Bragg R-factor</b>	31.9	29.5	21	40.8	24.3	25.7
<b>Rf-factor</b>	25.4	21.5	17.3	32.2	23.9	20.3
<b>AT</b>	12062.95	264.512	264.5	7759.4	264.5	7759.4
<b>Frac Mássica(%)</b>	100	100	89.76	10.24	43.1	56.9
<b>Rp</b>	35.4	42.6	35.3		34	
<b>Rwp</b>	42.9	52.6	45.9		44	
<b>Re</b>	21.2	13	17.2		22.3	
<b>Chi2</b>	4.103	16.26	7.095		3.877	

O significado de cada um dos fatores de mérito é o seguinte:

- ✚ Fator-R de Bragg:  $R_B = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (I_k^{obs} - I_k^{calc})^2}{\sum_{i=1}^N (I_k^{obs})^2}}$
- ✚ Fator-R esperado:  $R_E = \sqrt{\frac{(N-P+C)}{\sum_{i=1}^N w_i y_i^2}}$
- ✚ Fator-R ponderado pelo perfil:  $R_{WP} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N w_i (y_i - M_i)^2}{\sum_{i=1}^N w_i y_i^2}}$
- ✚ Chi-2 :  $\chi^2 = \frac{R_{WP}}{R_E}$
- ✚ Fator-R do perfil:  $R_P = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (y_i - M_i)^2}{\sum_{i=1}^N w_i y_i^2}}$
- ✚ Fator-F do perfil:  $R_F = 100 \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N [G_{obs,n} - \sqrt{\sum_k G_{calc,k}^2}]}{\sum_n G_{obs,n}^2}}$  onde  $G_{obs,n}^2 = \sqrt{G_{obs}^2}$

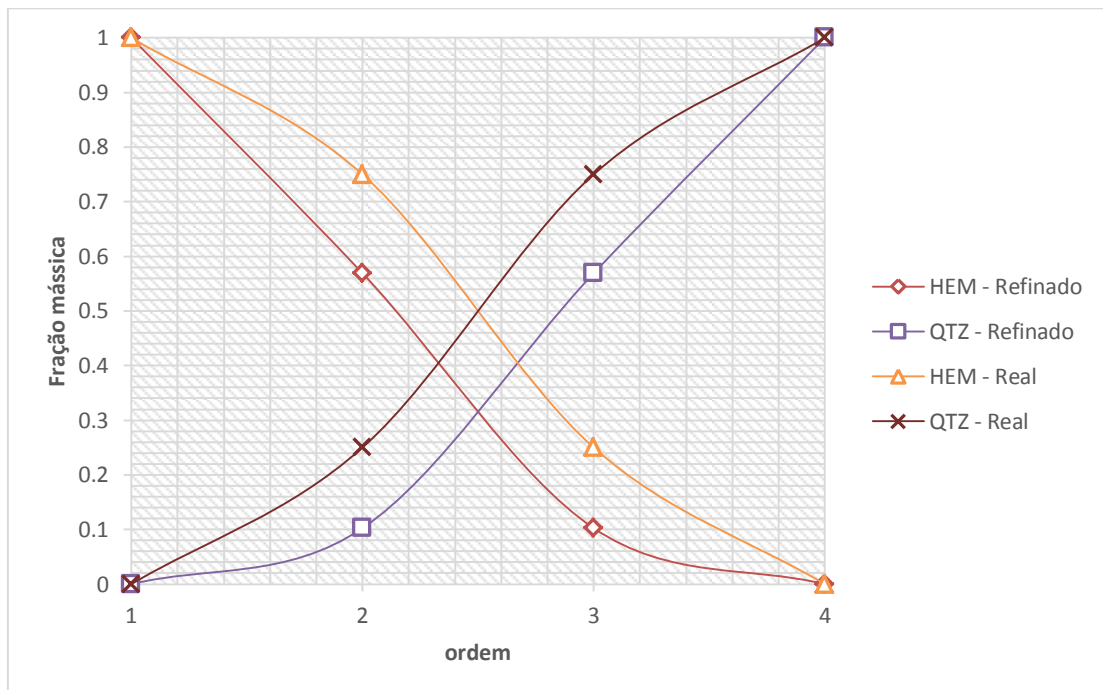


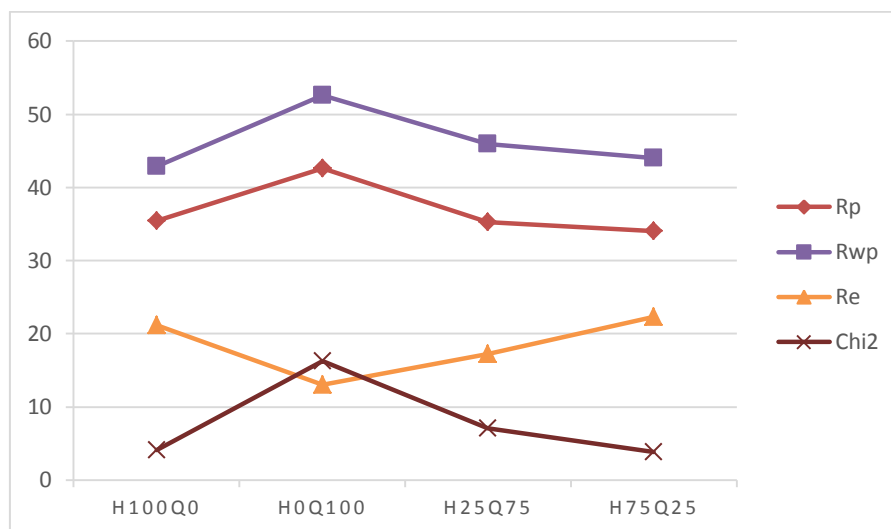
Gráfico 5.5 - Frações mássicas refinadas pelo software Fullprof.



Sendo que a ordem das variáveis indicada no eixo x do Gráfico 5.5 é:

H100Q0	H75Q25	H25Q75	H0Q100
1	2	3	4

A evolução dos diferentes parâmetros ou fatores de qualidade de refino é apresentada no Gráfico 5.6.



**Gráfico 5.6- Fatores de mérito obtidos durante o refinamento das diferentes amostras.**

De maneira geral, o refino da estrutura do quartzo apresentou piores valores dos parâmetros de qualidade enquanto a amostra pura de hematita possui os melhores fatores de mérito. Composições dessas fases respeitam essas situações extremas de uma maneira não linear.

Talvez o aspecto mais interessante demonstrado no Gráfico 5.5 é que o valor sobre a abundância mássica da hematita na composição da amostra é sempre subestimado em favorecimento do valor do quartzo. De maneira mais simples, a quantificação informa sistematicamente que o valor da quantidade de hematita contida na amostra é inferior ao valor real. É importante ainda mencionar que essa diferença entre o valor conhecido sobre a fração mássica e o valor refinado pelo software é altamente apreciável, variando em termos relativos entre 30% e 250% do valor real da fase considerada.

Partindo para um outro ponto e conforme mencionado anteriormente, os valores dos principais parâmetros refinados nas diferentes amostras são apresentados na Tabela 5.16.

Tabela 5.16 - Parâmetros refinados pelo software Fullprof.

		H100Q0	H0Q100	H25Q75		H75Q25	
		HEM	QTZ	HEM	QTZ	HEM	QTZ
<b>Cell parameters</b>	a	5.030056	4.919	5.030137	4.908278	5.038242	4.91793
	b	5.030056	4.919	5.030137	4.908278	5.038242	4.91793
	c	13.73496	5.409266	13.73731	5.39901	13.75834	5.410593
	alpha	90	90	90	90	90	90
	beta	90	90	90	90	90	90
	gamma	120	120	120	120	120	120
<b>FWHM</b>	U	0.051386	0.193745	-0.09476	0.219839	0.044066	-0.11768
	V	-0.04742	-0.10104	0.100044	-0.13697	-0.04011	0.162888
	W	0.026157	0.005324	-0.02077	0.023259	0.023015	-0.03865
	IG	0	0.012377	0	0	0	0.012377
<b>Scaling</b>	scale	2.67E-06	0.000621	9.7E-07	0.000667	3.71E-06	0.00022
	weight	12062.9	264.51	7759.41	264.51	7759.41	264.51
<b>atoms positions</b>	x_cation	0	0.45001	0	0.4412	0	0.4601
	y_cation	0	-0.00731	0	-0.06694	0	-0.07394
	z_cation	0.35397	0.14837	0.35088	-0.01304	0.3553	0.03153
	x_anion	0.3178	0.41669	0.28841	0.21083	0.305	0.34187
	y_anion	0	0.22419	0	0.34774	0	0.15217
	z_anion	0.25	0.30205	0.25	1.49669	0.25	0.15397

Observando os perfis acima, percebe-se que existe uma capacidade razoável do software em reproduzir os valores experimentais encontrados. Dois pontos chamam a atenção, no entanto, durante esta análise: a dificuldade marcante do programa em modelar picos muito agudos e altos e a ausência do espectro correspondente à amostra H50Q50. O primeiro ponto é justificável ao se acompanhar a influência que os parâmetros sobre o modelo da forma do pico possuem sobre o resultado final. É notória a total dependência que a qualidade do refinamento possui dos valores definidos para as variáveis de FWHM. Independente de qual seja a função escolhida nesta interpolação (e.g., Cauchy, Lorentz, Gaussiana, etc) os resultados finais possuem uma relação causal quase caótica com os valores definidos para os parâmetros mencionados. A segunda observação levantada é fruto exatamente do comentário feito acima. Apesar de um esforço considerável, o autor não conseguiu produzir um resultado através do software que fosse compatível com os dados experimentais para a amostra H50Q50.

De maneira geral, o trabalho com o software Fullprof requer alguma experiência, não somente com o tema de estudo, mas também com a lógica interna do programa. A maior dificuldade encontrada foi de longe a estrutura de pesquisa sobre os parâmetros de refino. Aparentemente não é possível estabelecer relações causais razoáveis entre os valores de entrada e os resultados finais de refinamento, tornando o trabalho no software bastante nebuloso.

Semelhantemente ao procedimento descrito para o software Fullprof, utilizou-se o programa Gsas para refinar a estrutura dos minerais existentes nas diferentes amostras. Novamente, não serão apresentados todos os parâmetros refinados durante este estágio, uma vez que o foco permanece naqueles que possuem um critério de inteligibilidade física imediato. As Figura 5.33, Figura 5.34, Figura 5.35, Figura 5.36 e Figura 5.37 ilustram os resultados obtidos.

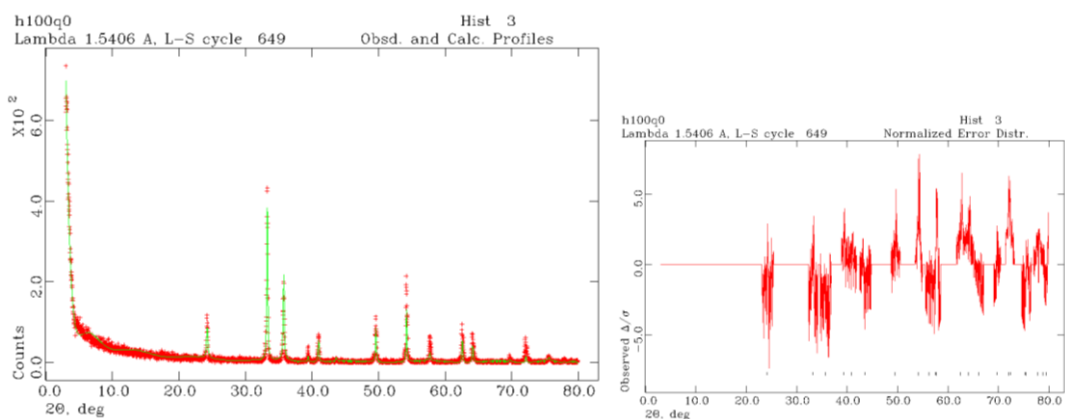


Figura 5.33 - (esquerda) Perfil original (vermelho) e refinado (verde) e (direita) perfil de erros relativos normalizados da regressão para a amostra H100Q0.

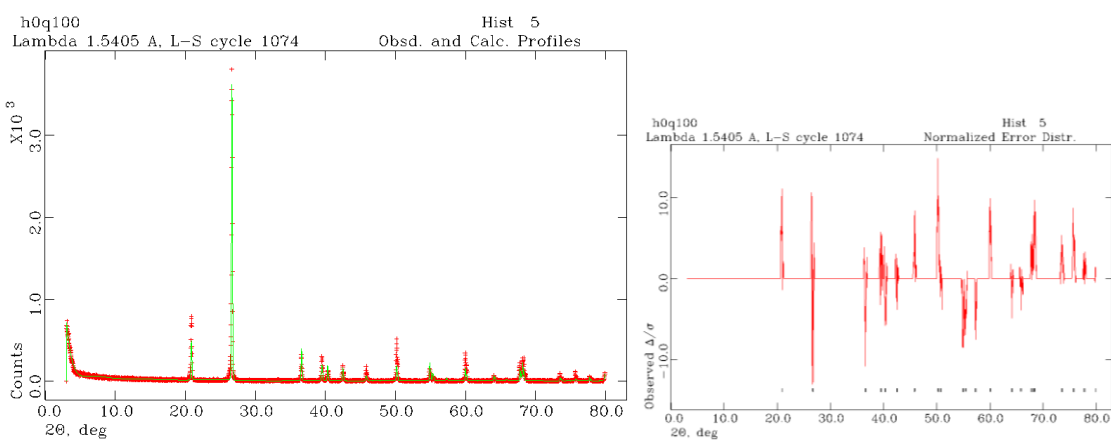
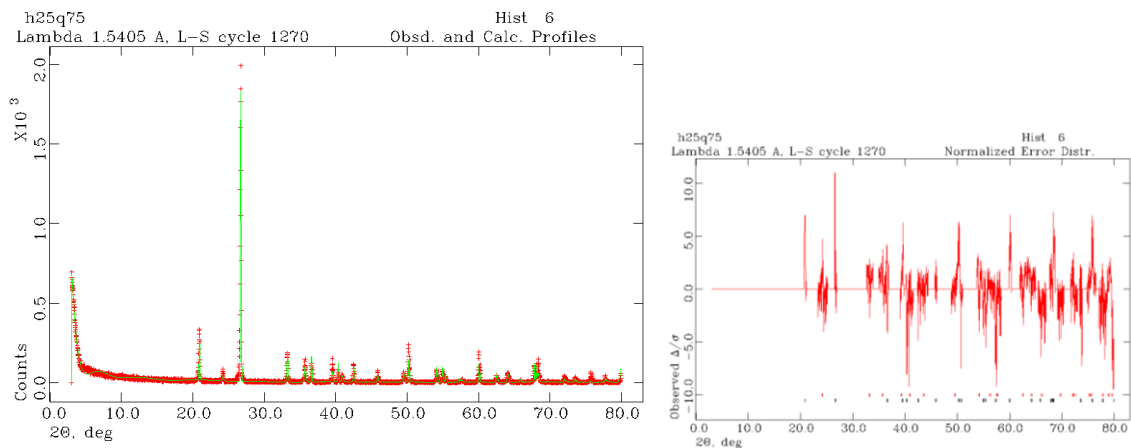
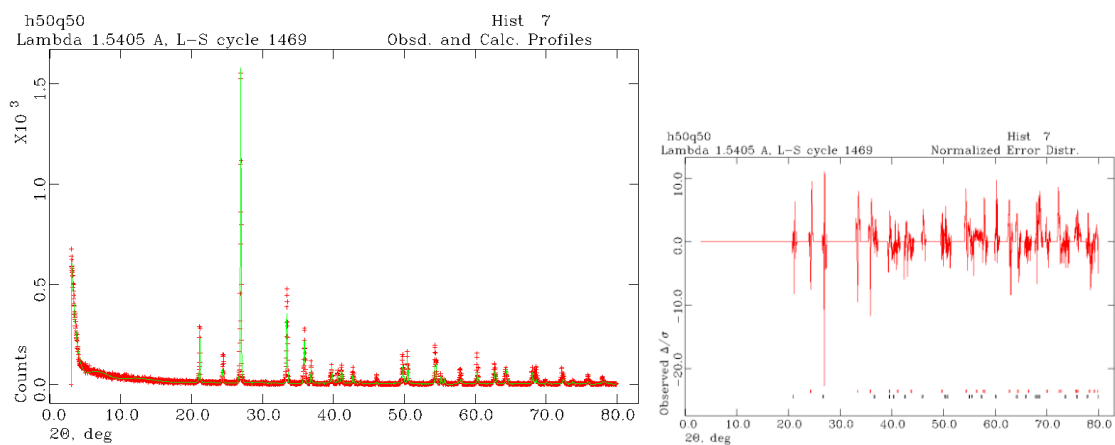


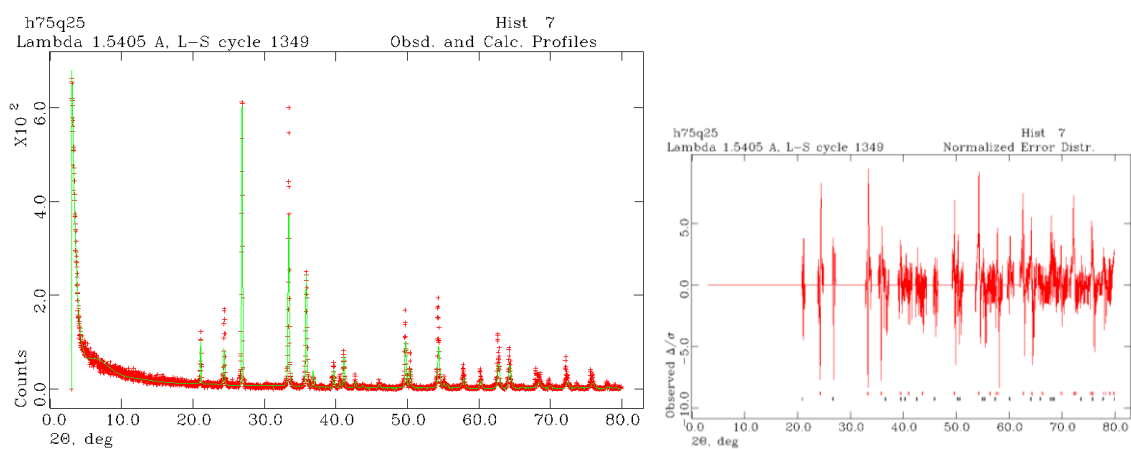
Figura 5.34 - (esquerda) Perfil original (vermelho) e refinado (verde) e (direita) perfil de erros relativos normalizados da para a amostra HQ100.



**Figura 5.35 - (esquerda) Perfil original (vermelho) e refinado (verde) e (direita) perfil de erros relativos normalizados da para a amostra H25Q75.**



**Figura 5.36 - (esquerda) Perfil original (vermelho) e refinado (verde) e (direita) perfil de erros relativos normalizados da para a amostra H50Q50.**



**Figura 5.37 - (esquerda) Perfil original (vermelho) e refinado (verde) e (direita) perfil de erros relativos normalizados da para a amostra H75Q25.**

Dois comentários são importantes neste momento. O primeiro é sobre o significado dos perfis demonstrados nas figuras acima. Nelas, a linha vermelha dos difratogramas representa os dados experimentais e a linha verde o perfil obtido pelo refinamento da estrutura. A imagem posicionada à direita em todas as figuras corresponde ao erro relativo entre os dados reais e os dados interpolados. O segundo comentário importante refere-se à origem dos dados utilizados no procedimento: todas as tarefas básicas de tratamento dos dados utilizados nesta etapa foram realizadas utilizando procedimentos ou estruturas disponibilizadas pelo próprio software Gsas. Adicionalmente, os valores dos parâmetros utilizados durante os trabalhos de refinamento dos difratogramas amostrais podem ser observados no Apêndice A.

Para avaliar a qualidade do procedimento de refinamento, assim como ilustrado no caso anterior, foram obtidos fatores de mérito sobre o perfil interpolado. Os fatores mais importantes nesta segunda análise são apresentados na Tabela 5.17.

**Tabela 5.17 - Parâmetros de mérito fornecidos pelo software Gsas.**

	<b>H100Q0</b>	<b>H0Q100</b>	<b>H25Q75</b>	<b>H50Q50</b>	<b>H75Q25</b>
<b>WRP</b>	0.3852	0.3583	0.3605	0.4019	0.3349
<b>RP</b>	0.2425	0.2482	0.2234	0.2766	0.2284
<b>CHI**2</b>	3.142	4.705	3.612	4.259	2.587
<b>R(F**2)</b>	0.5978	0.3779	0.3285	0.3748	0.2991

Todos os fatores apresentados na Tabela 5.17 já foram definidos na discussão sobre o software Fullprof.

Antes de apresentar um breve estudo sobre os resultados de quantificação fornecidos pelo software analisado, serão apresentadas algumas relações que devem ser mantidas em mente. Dentre as várias relações utilizadas no trabalho do software, as mais importantes neste momento são:

➤ Definição das variáveis de FWHM: o Gsas utiliza uma modificação do FWHM Gaussiano para tratar os dados:

$$\Gamma = \sqrt[5]{\Gamma_g^5 + 2.69269 \Gamma_g^4 \gamma + 2.42843 \Gamma_g^3 \gamma^2 + 4.47163 \Gamma_g^2 \gamma^3 + 0.07842 \Gamma_g \gamma^4 + \gamma^5} \quad (5.9)$$

onde  $\gamma$  é um parâmetro interno e o FWHM Gaussiano,  $\Gamma_g$ , é dado por

$$\Gamma_g = \sqrt{(8 \ln 2) \sigma^2} \quad (5.10)$$

$$\sigma^2 = U \tan^2 \Theta + V \tan \Theta + W + \frac{P}{\cos^2 \Theta} \quad (5.11)$$

➤ Definição dos parâmetros de escala: a definição dos parâmetros de escala tem uma consequência direta sobre os procedimentos de quantificação, por isso merecem especial atenção. Existem dois fatores de escala disponibilizados pelo software: o fator de escala do histograma,  $S_h$ , e o fator de escala das frações,  $S_{ph}$ . Enquanto o primeiro fator atua como um multiplicador de todas as reflexões disponíveis no espectro, o fator de escala das frações atua somente em uma *fração - p*. O fator de escala das frações é proporcional à composição da célula unitária da fase representada e relaciona-se com a fração em massa da fase na amostra,  $W_p$ , através da seguinte relação:

$$W_p = \frac{S_{ph} m_p}{\sum_{p=1}^{N_p} S_{ph} m_p} \quad (5.12)$$

onde  $m_p$  é a massa da célula unitária da fase  $p$ .

Tendo em mente as relações sugeridas acima, pode-se criar uma estrutura de comparação entre os valores de abundância de fases sugeridos pelo software e as reais quantidades para essas fases, tendo-se como perspectiva as variáveis físicas massa e volume. Os resultados dessa estrutura são apresentados no Gráfico 5.7.

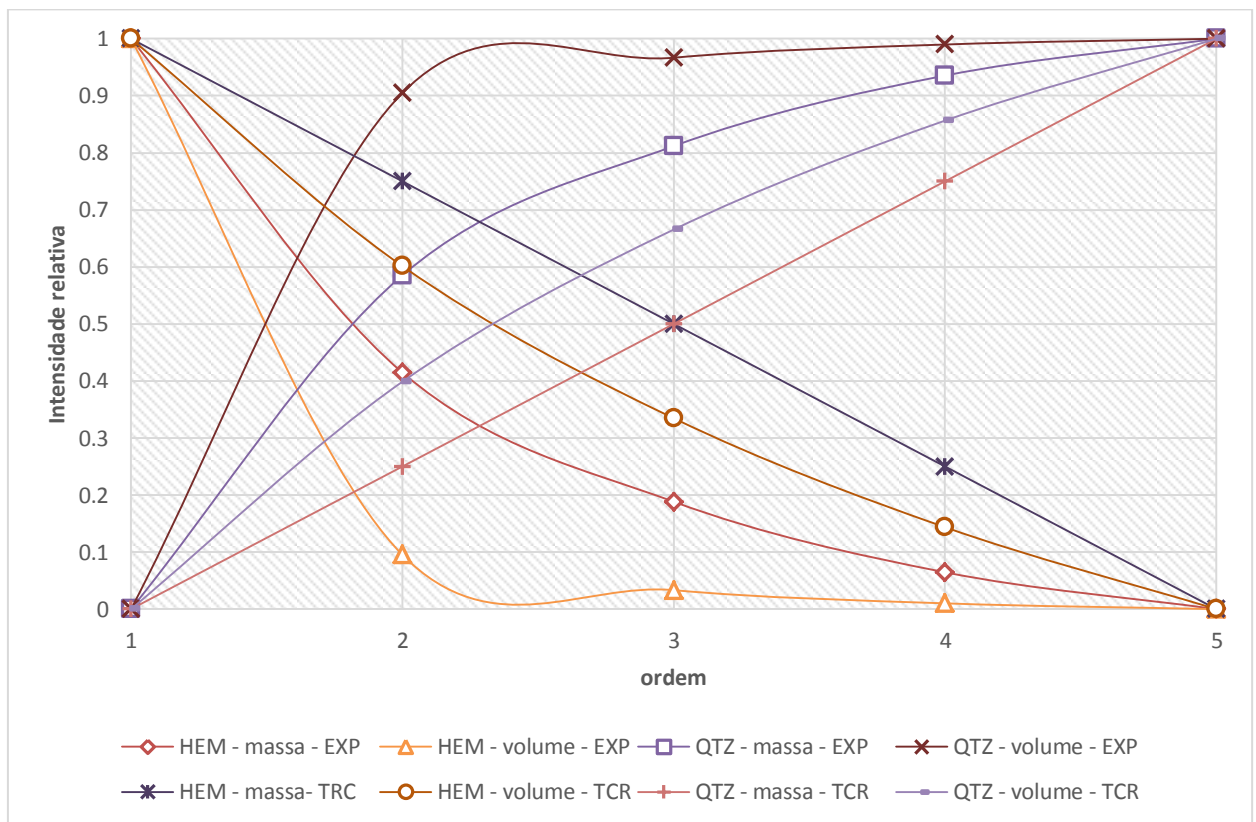


Gráfico 5.7 - Comparação entre as frações mássicas e volumétricas reais das amostras com os valores refinados para esses parâmetros sugeridos pelo Gsas (EXP=experimental; TCR=teórico).

onde

<b>H100Q0</b>	<b>H75Q25</b>	<b>H50Q50</b>	<b>H25Q75</b>	<b>H0Q100</b>
<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>

Os valores numéricos sobre as quantidades relativas das duas fases são apresentados de maneira mais simples na Tabela 5.18

**Tabela 5.18 - Frações mássicas refinadas pelo software Gsas.**

	<b>HEM</b>	<b>QTZ</b>
<b>H0Q100</b>	0	1
<b>H25Q75</b>	0.051694164	0.948305836
<b>H50Q50</b>	0.154777927	0.845222073
<b>H75Q25</b>	0.358837558	0.641162442
<b>H100Q0</b>	1	0

O resultado apresentado pelo Gsas sobre a variável abundância relativa das fases mineralógicas nas diferentes amostras compostas é relativamente parecido ao sugerido pelo software Fullprof. Sistemáticamente os valores atribuídos à fase quartzo são superiores aos valores reais desta fase na amostra. Este é um aspecto muito interessante sobre o sistema de funcionamento dos softwares. Uma justificativa mais razoável para esse comportamento será dada mais adiante.

## 5.5 Quantificação de picos e fases baseada em modelo

O procedimento de quantificação de picos busca determinar quatro parâmetros básicos, uma vez que a posição dos picos já foi descrita na seção 5.2:

- Altura modelada dos picos;
- Largura à meia altura;
- Área dos picos;
- Altura real (máximo local) dos picos.

É interessante notar que não se procurou definir os parâmetros da FWHM dos picos, ainda que esse seja um procedimento comum em vários softwares. A justificativa para essa interpretação do autor se deve à observação prática sobre o comportamento dos picos: quase todos os picos apresentam baixo nível de assimetria e dispersão lateral (broadening). Considerou-se assim razoável que o procedimento do algoritmo unicamente determinasse os parâmetros relacionados à regressão linear dos pontos contidos em uma reflexão segundo uma

função Gaussiana. O código utilizado nesta seção foi desenvolvido unicamente pelo autor da dissertação e é muito importante ressaltar que os dados utilizados neste momento foram obtidos nos procedimentos de tratamento de dados desenvolvidos pelo autor nos capítulos anteriores.

Talvez um dos aspectos mais importantes sobre a determinação dos parâmetros de altura (intensidade) e área é relacionado à tarefa de quantificação. Na literatura, é possível encontrar descrições sobre a possibilidade de utilização de padrões para a determinação da abundância de uma fase. Métodos como o RIR (*Reference Intensity Ratio*) utilizam a Equação 3.86 sobre intensidade de espalhamento da difração e interagem o valor do pico mais intenso de uma fase não quantificada com o valor do pico de um padrão inserido na amostra. Essas técnicas são interessantes, mas possuem algumas desvantagens:

- i. Necessidade de determinação precisa das características do padrão;
- ii. Possibilidade de contaminação da amostra;
- iii. Trabalham, na maior parte das vezes, como um único pico.

Alternativamente, os métodos baseados no conjunto completo de reflexões (e.g., Rietveld, Le Bail, Pawley, etc) permitem correlacionar a equação de espalhamento de uma mistura com os possíveis valores para as frações das entidades que compõem a amostra. Sem dúvida existe um forte apelo por essa segunda abordagem ainda que ela, por se tratar de um procedimento computacional-estatístico, não necessariamente sugira valores aderentes à realidade de representação.

O primeiro ponto que se deve decidir nessas análises é qual a variável independente ou qual o domínio físico básico que deve ser tomado como causal de qualquer outra relação. A princípio, existem três variáveis candidatas para esta tarefa, a saber:

- Altura modelada do perfil de interpolação;
- Área do perfil de interpolação;
- Altura máxima do perfil real.

Classicamente, a literatura sugere que a área sobre o perfil de reflexão representa melhor a intensidade espalhada por uma certa família de planos cristalográficos. As justificativas para esta defesa são múltiplas, e.g., pequenas variações no valor do comprimento de onda da radiação utilizada ou distorções geométricas na estrutura cristalográfica, e por isso é amplamente utilizada em todas as análises fenomenológicas. As outras sugestões possuem as suas vantagens pois representam com melhor precisão o microdomínio que representa uma reflexão de Bragg. Talvez a melhor alternativa frente a este empasse é a avaliação se existe uma correlação real entre as variáveis mencionadas. Assim, os valores encontrados para essas quantidades em cada amostra mensurada, com os picos classificados de acordo com as fases



conhecidas, são demonstrados no Gráfico 5.8 e no Gráfico 5.9. A listagem completa dos valores apresentados nos gráficos pode ser observada no Apêndice C.

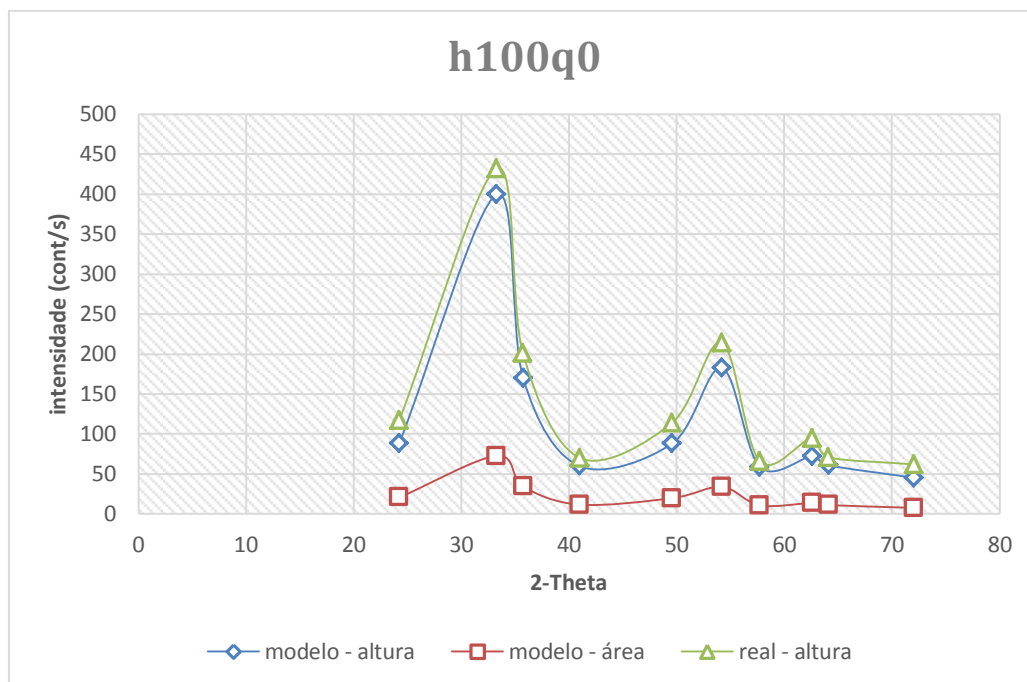


Gráfico 5.8 - Perfis de altura e área dos picos no difratograma da amostra H100Q0.

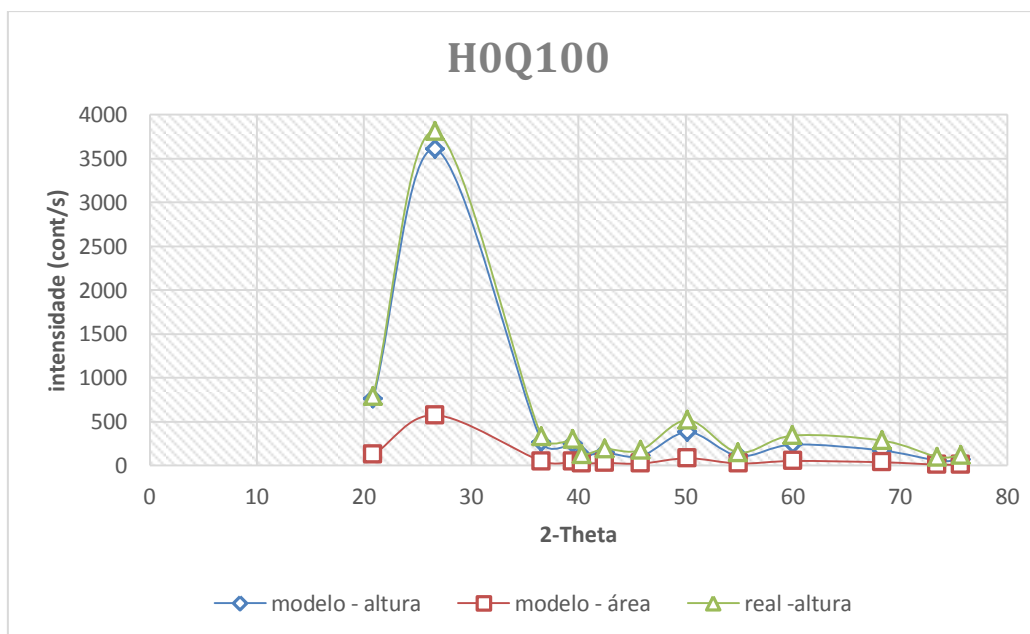


Gráfico 5.9 - Perfis de altura e área dos picos no difratograma da amostra H0Q100.

Os dois gráficos, Gráfico 5.8 e Gráfico 5.9, mostram os valores das variáveis de intensidade disponíveis através de todo o espectro de medida do experimento de difração. Para

as amostras puras, ou seja, não compostas por mais do que uma fase mineralógica, percebe-se claramente uma correlação entre as variáveis.

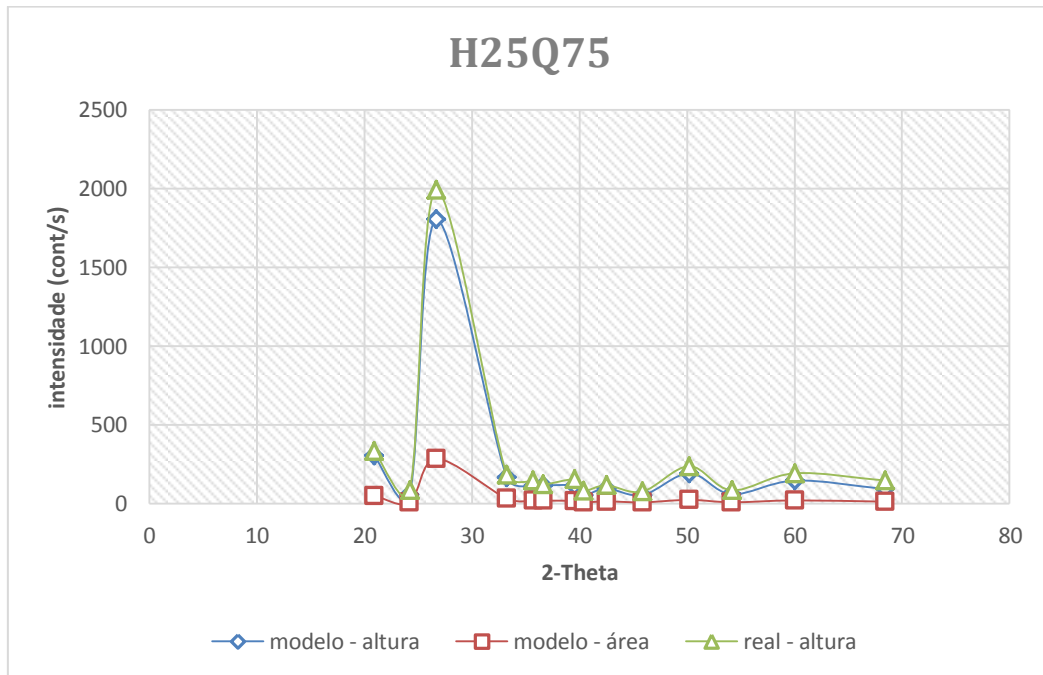


Gráfico 5.10 - Perfis de altura e área dos picos no difratograma da amostra H25Q75.

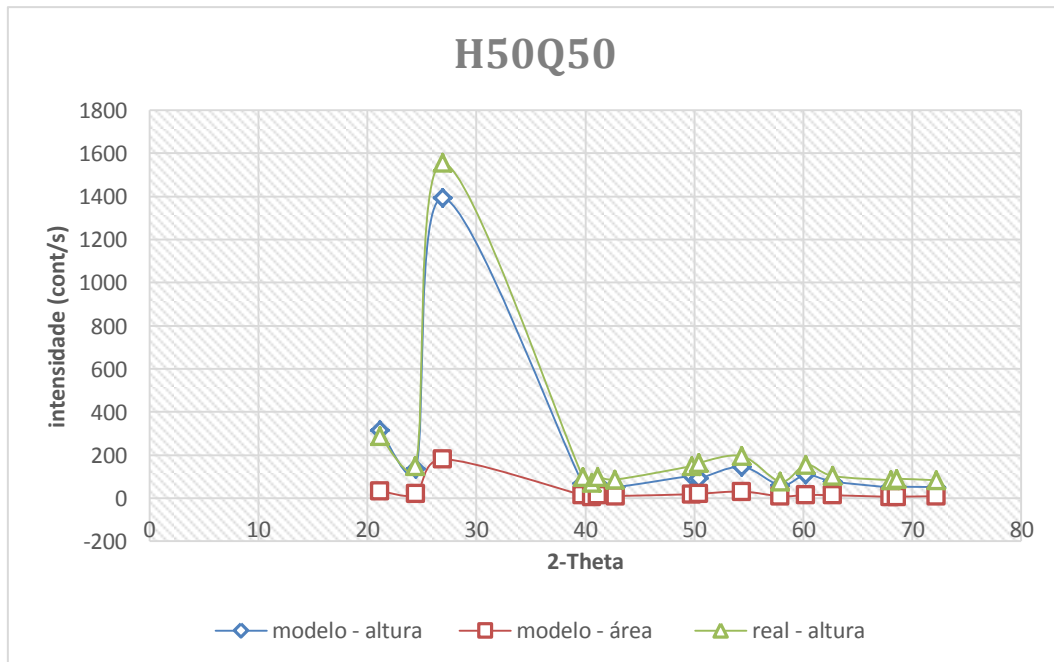
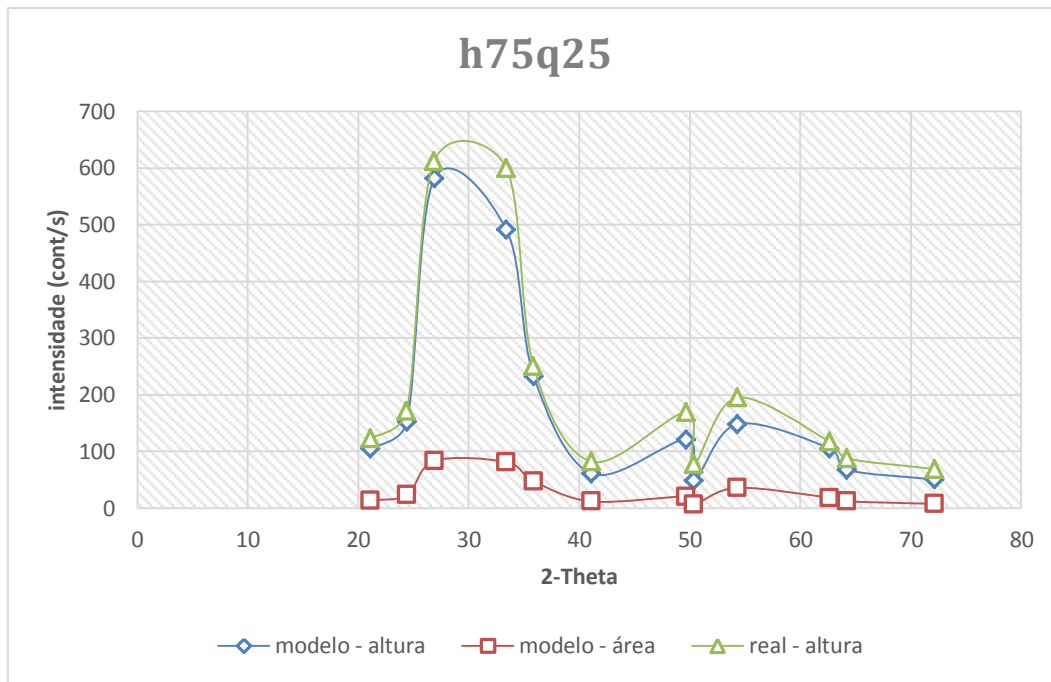


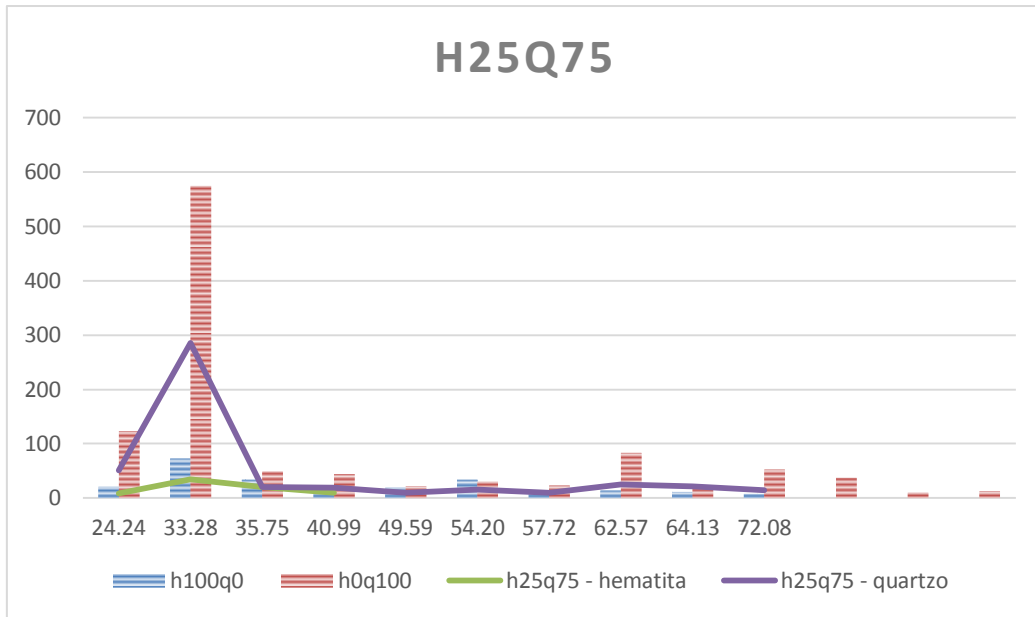
Gráfico 5.11 - Perfis de altura e área dos picos no difratograma da amostra H50Q50.



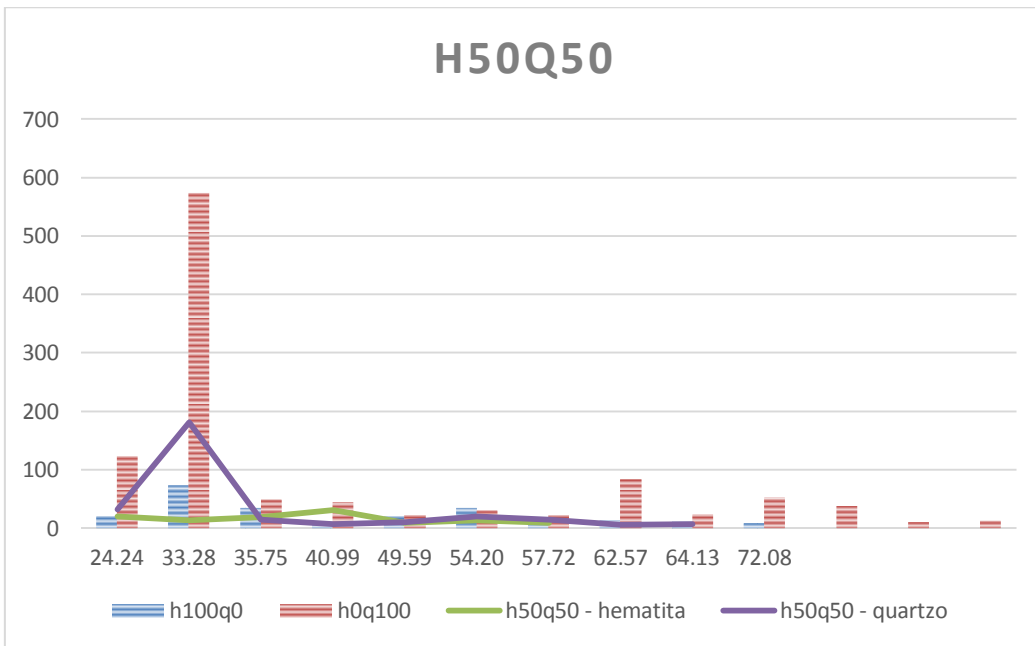
**Gráfico 5.12 - Perfis de altura e área dos picos no difratograma da amostra H75Q25.**

Como é de se esperar, os valores de intensidade mostrados para cada valor de 2-Theta podem ser ordenados em ordem crescente como Área → Altura modelada → Altura máxima. A justificativa para essa ordenação é intuitiva: os valores de área dos picos são relativamente pequenos uma vez que os picos de difração são transientes, ou seja, muito concentrados. A interpretação para as outras duas variáveis é também bem simples: os picos modelados, na tentativa de encontrar um melhor resultado de interpolação, terão na maior parte dos cenários, valores inferiores à maior quantidade reflexiva dentro daquele domínio do pico analisado. Deve-se observar se esse mesmo comportamento é observado nas amostras compostas, e.g., misturas de hematita e quartzo, conforme se percebe pelos Gráfico 5.10, Gráfico 5.11 e Gráfico 5.12.

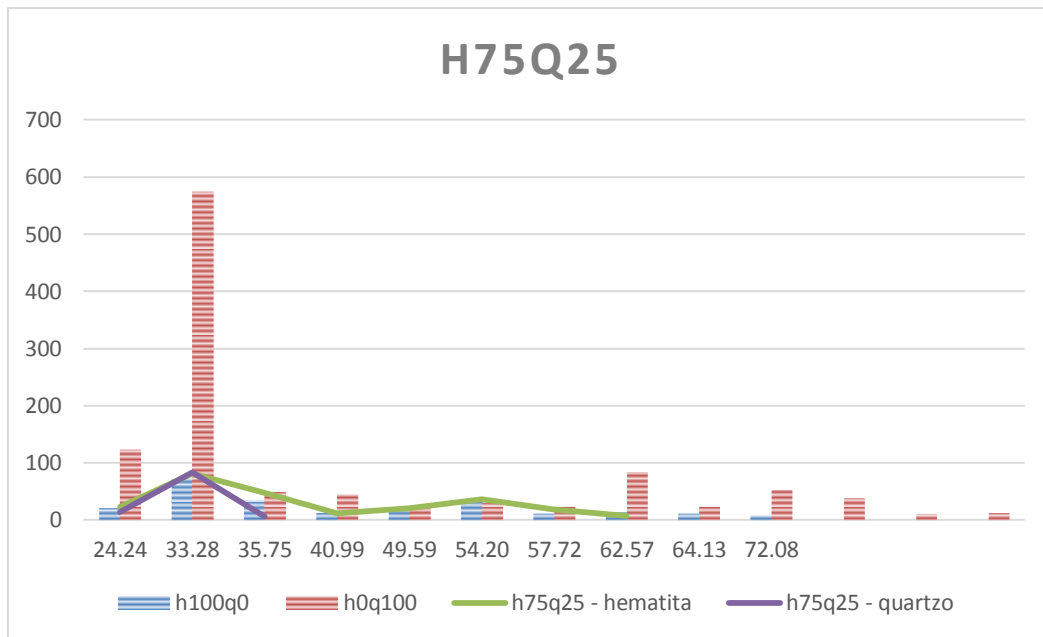
Claramente, o mesmo comportamento descrito para as amostras puras pode ser observado para as amostras compostas. Partindo deste ponto e considerando o traçado histórico dado aos estudos de espalhamento de raios-X, decidiu-se utilizar os valores de área sobre os picos de difração. Tendo como foco esta variável, deve-se compreender como os picos de difração em posições angulares equivalentes e pertencentes à mesma fase mineralógica se comportam em relação ao pico máximo possível, e.g., pico em uma posição angular observado em uma amostra pura de uma certa fase. Assim, pode-se entender tanto a variável geométrica que determina a posição angular dos picos quanto a variável composicional que determina a intensidade de picos equivalentes do espectro.



**Gráfico 5.13 - Intensidades de reflexão das fases existentes nas diferentes amostras.**

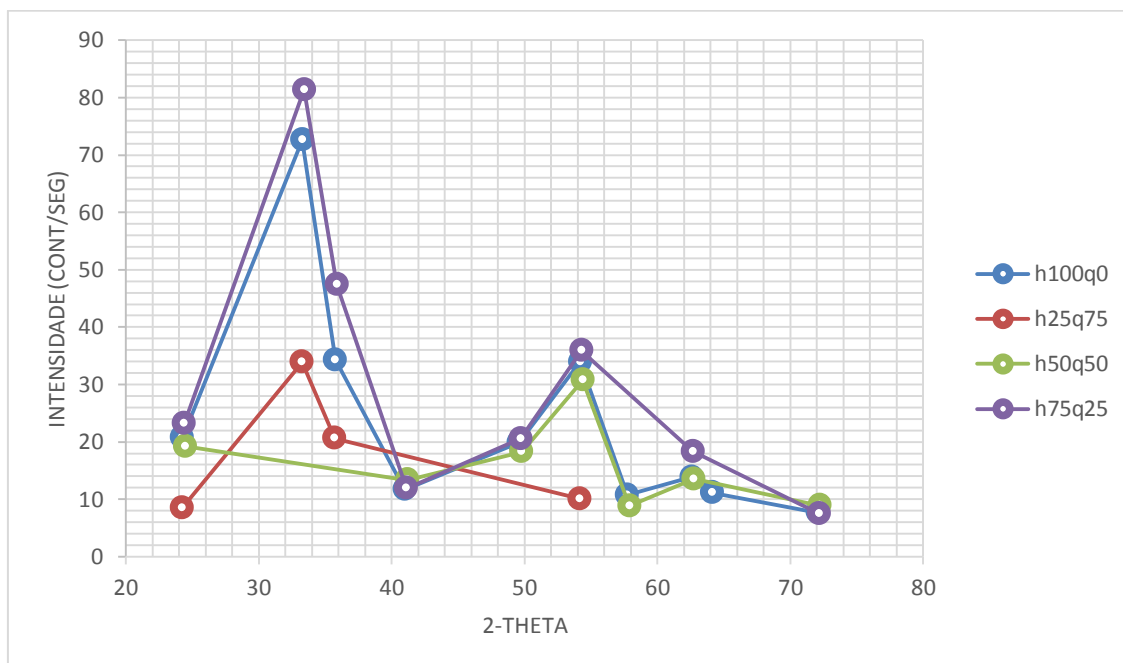


**Gráfico 5.14 - Intensidades de reflexão das fases existentes nas diferentes amostras.**

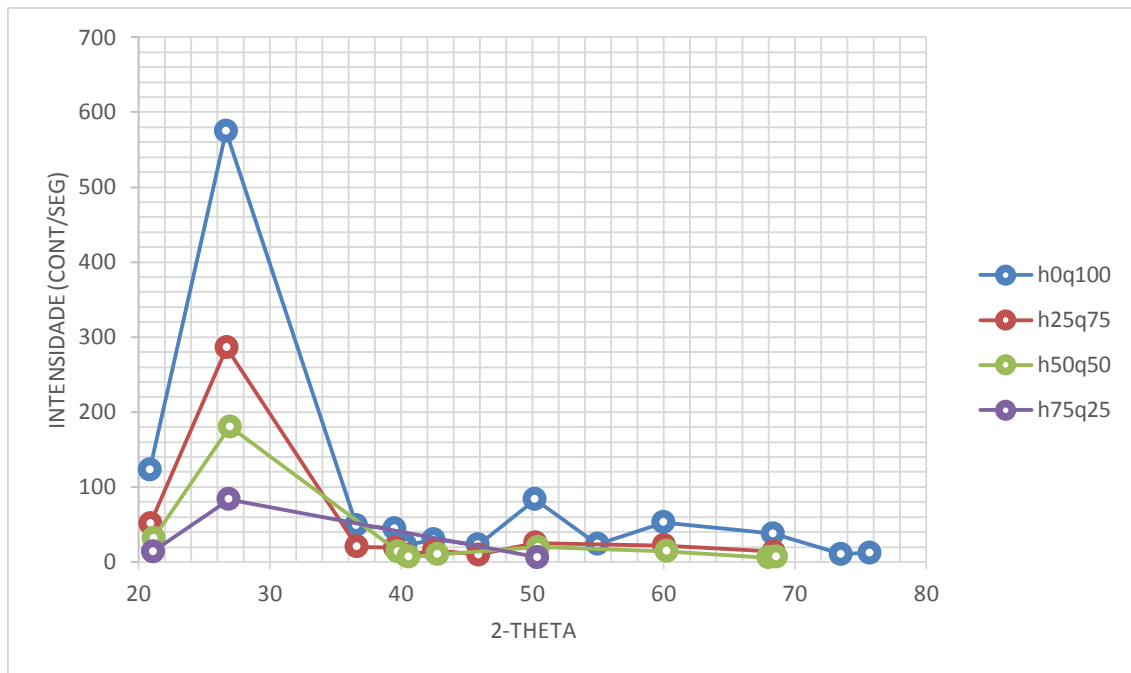


**Gráfico 5.15 - Intensidades de reflexão das fases existentes nas diferentes amostras.**

Os Gráfico 5.13, Gráfico 5.14 e Gráfico 5.15 são interessantes como uma ferramenta qualitativa sobre o conteúdo geral relacionado à variável de espalhamento. Uma abordagem mais interessante para a compreensão dos valores relativos entre essas entidades pode ser construída traçando-se somente os perfis de intensidade para cada fase, individualmente.



**Gráfico 5.16 - Intensidades dos picos da fase hematita nas diferentes amostras.**



**Gráfico 5.17 - Intensidades dos picos da fase quartzo nas diferentes amostras.**

Observando os Gráfico 5.16 e Gráfico 5.17 percebe-se dois comportamentos distintos:

i. Os valores de intensidade observados para o quartzo seguem claramente a influência da fração mássica da amostra analisada. Assim, existe um comportamento quase linear entre os valores máximos de intensidade sobre uma posição espectral característica do quartzo e a fração mássica existente dessa fase na amostra.

ii. As intensidades observadas para a hematita não seguem um comportamento linear. Para baixas quantidades dessa fase, as intensidades observadas em diferentes regiões do espectro parecem seguir uma tendência diretamente proporcional com a fração mássica da fase inserida na amostra. Esta situação é invertida, no entanto, observando-se o perfil de intensidades obtido para a amostra contendo 75% de hematita. As intensidades nesta amostra são sistematicamente superiores aos valores observados para a amostra pura de hematita. Este fenômeno claramente contraria o senso estabelecido que a intensidade de espalhamento depende da abundância da fase na amostra. Existem algumas justificativas para essa observação que podem ser discutidas assim:

- Efeitos de absorção: a consideração sobre um comportamento dispersivo do material da amostra não soa razoável, uma vez que, classicamente este efeito é acoplado ao modelo através de um termo da forma  $\frac{\sin(\theta)}{\sin(\theta) + \cos(2\pi - \theta)}$ . Na geometria de Bragg-

Brentano, os termos  $2\pi - \theta$  e  $\theta$  são iguais e, independentemente deste fato, para um mesmo

pico, este fator de correção é sempre igual para diferentes frações mássicas da fase na amostra. Logo, a sugestão de que existem efeitos de absorção envolvidos no fenômeno parece irreal.

- Efeitos de difração dinâmica: essa proposta é razoável, mas difícil de ser defendida nesta situação, uma vez que, geralmente, a existência de espalhamentos múltiplos e, conseqüentemente, efeitos de interferência mais complexos, teria um efeito sistemático sobre uma certa posição do espectro. Assim, com o avanço posterior do estudo poder-se-ia associar os valores de intensidade com a existência de uma parte imaginária do índice de refração, mas a princípio, essa possibilidade foi deixada de lado.

- Talvez a justificativa mais plausível para os valores observados seja relacionada à composição de dois efeitos: amostragem preferencial de umas das fases pela sua maior disponibilidade volumétrica e aumento do campo de penetração da radiação pela inserção de um material ‘translucido’, neste caso, o quartzo. Deve-se ter claro que essa justificativa não pode ser reduzida a nenhum dos efeitos classicamente descritos na literatura. Uma descrição extremamente qualitativa sobre o ponto é que a adição de pequenas quantidades de um material com coeficiente de atenuação muito baixo (quartzo) permite que a radiação penetre em regiões do seio da amostra ainda que a probabilidade de interação com a fase majoritária não tenha sido significativamente alterada. Então, a competição entre esses dois efeitos causa um aumento relativamente pequeno (<10%) nos valores das intensidades observadas.

Como o objetivo final deste trabalho é realizar a quantificação das fases existentes na amostra, buscou-se entender se os valores e tendências descritos nos gráficos anteriores possuem algum significado sobre essa propriedade. A análise pode ser feita de duas maneiras:

- Observando picos equivalentes nas diferentes amostras, que correspondem a diferentes frações mássicas de uma fase, e comparando as suas propriedades;
- Comparando os valores de intensidade dos picos, entre si, em um único espectro – sendo esses classificados como pertencentes a uma das fases que compõem as amostras – com os valores teóricos que se esperam para as variáveis.

As duas estratégias se compensam, uma vez que descrevem não somente o comportamento das intensidades dentro de um único padrão ou universo, mas propõem quantidades e categorias para uma comparação dos efeitos de uma única propriedade. Tendo uma única perspectiva que é a abundância mássica ou volumétrica, a estratégia adotada permite avaliar o seu efeito nos conjuntos de reflexão em conjuntos de amostras.

Uma das maneiras de se entender o problema da quantificação, mantendo o foco somente nos dados, ou seja, uma abordagem baseada em dados, é através dos valores dos picos de espalhamento. O ponto conseqüente a essa consideração é que diferentes materiais devem

realizar o espalhamento de maneira diferente, portanto, devendo-se acrescentar os fatores de correção relacionados ao experimento de difração, que dependem do equipamento de medição e não da amostra. Nesta perspectiva, uma boa visão do problema pode ser construída observando os perfis de intensidade ordenados de forma crescente e normalizados – em relação ao maior pico do espectro – das reflexões de cada uma das amostras. Apresentam-se esses dados para cada uma das amostras, sendo que para cada amostra são apresentadas duas curvas: uma relacionada aos picos do quartzo e outra aos picos da hematita.

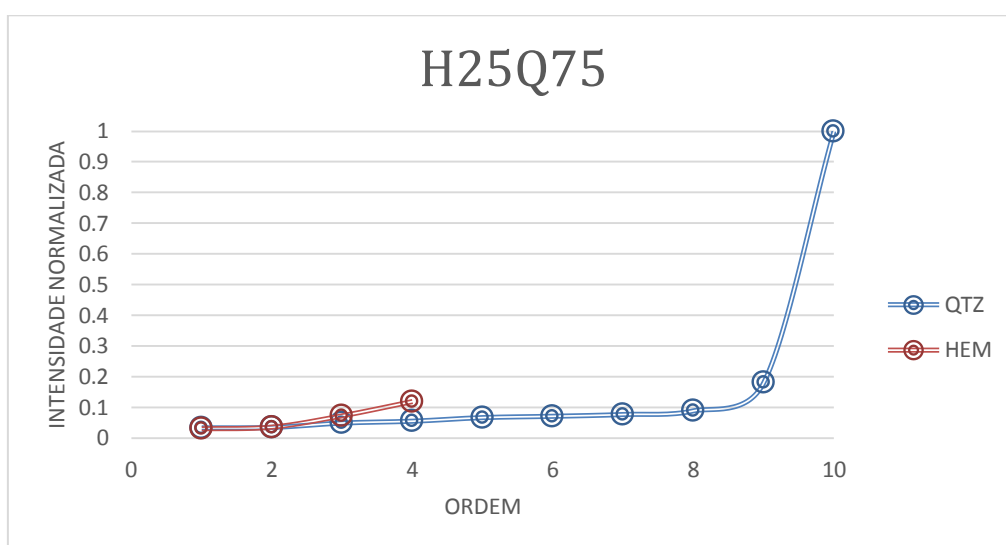


Gráfico 5.18 - Perfis de intensidade relativas ordenadas das fases hematita e quartzo na amostra.

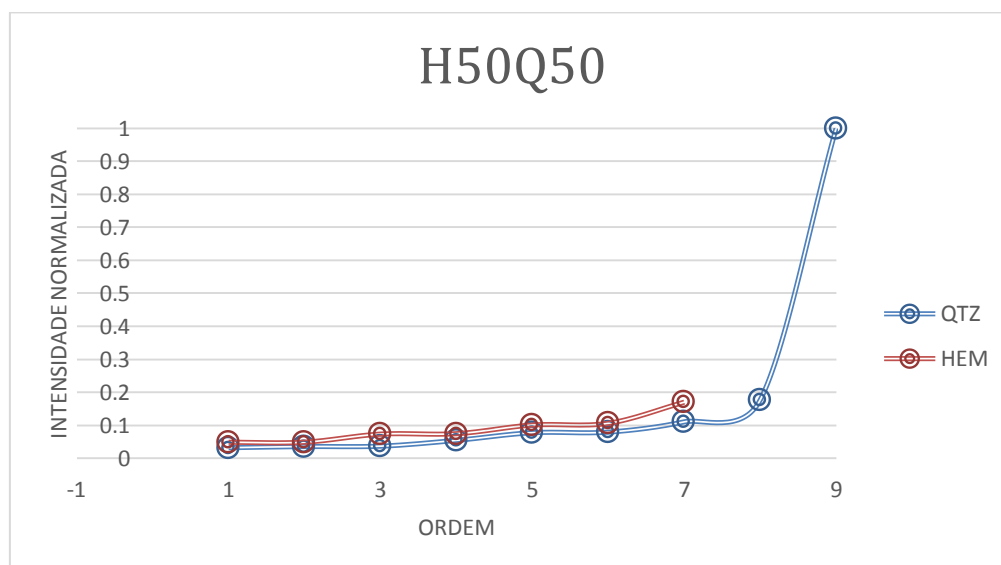
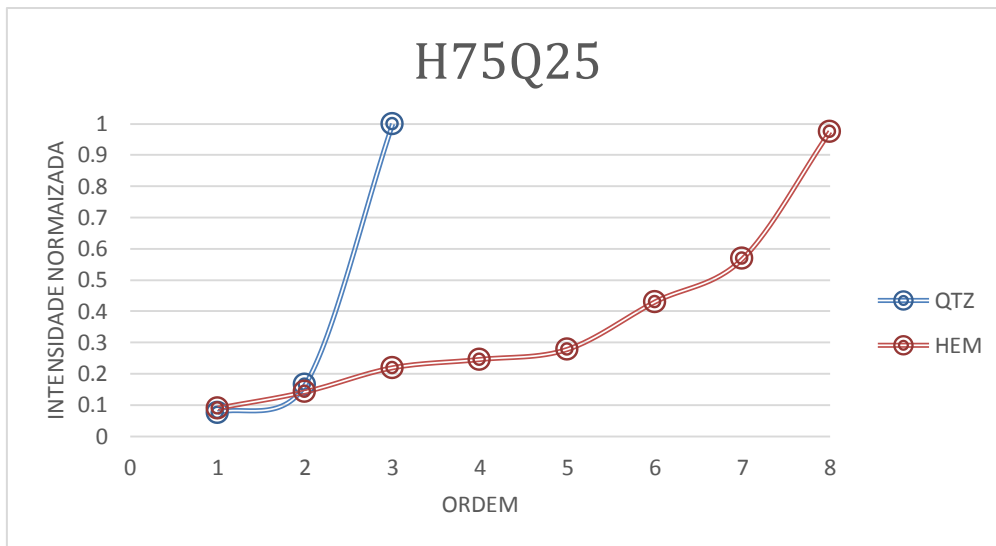


Gráfico 5.19 - Perfis de intensidade relativas ordenadas das fases hematita e quartzo na amostra.





**Gráfico 5.20 - Perfis de intensidade relativas ordenadas das fases hematita e quartzo na amostra.**

Os Gráfico 5.18, Gráfico 5.19 e Gráfico 5.20 mostram um comportamento muito interessante: percebe-se que as curvas de intensidade relativa das duas fases nas diferentes amostras possuem um traçado muito bem definido. Essa afirmação fica clara observando-se o Gráfico 5.20, em que o traçado da intensidade do quartzo corresponde às porções na direita extrema das linhas desta fase observadas nos demais gráficos. Adicionalmente, a linha da hematita parece retomar o traçado desenvolvido anteriormente nos amostras H25Q75 e H50Q50.

Unindo as observações feitas sobre os Gráfico 5.18, Gráfico 5.19 e Gráfico 5.20 ao fenômeno sugerido pelo autor, pode-se tentar argumentar que a tendência em superamostrar uma certa fase não depende somente da sua abundância mássica (ou volumétrica) mas também a capacidade que porções do seio da amostra têm de interagir com a radiação. Essa capacidade naturalmente depende do comprimento de penetração da radiação e esta quantidade é relacionável aos coeficientes de atenuação das fases. A maneira clara como se dá a interação entre esses diferentes efeitos ainda não é clara para o autor, carecendo de mais estudo e verificação prática.

Lembrando a equação de intensidade de espalhamento de um plano  $hkl$  da fase  $\alpha$

$$I_{(hkl)\alpha} = \frac{I_0 \lambda^3}{64\pi r} \left( \frac{e^2}{m_e c^2} \right)^2 \frac{M_{hkl}}{V_\alpha^2} |F_{(hkl)\alpha}|^2 \left( \frac{1 + \cos(2\theta)^2 \cos(2\theta_m)^2}{\sin(\theta)^2 \cos \theta} \right)_{hkl} \frac{W_\alpha}{\rho_\alpha \mu_m} \quad (5.13)$$

onde

- $I_{(hkl)\alpha}$ : Intensidade da reflexão  $hkl$  da fase  $\alpha$ ;
- $I_0$ : Intensidade do feixe incidente;

- $r$ : Distância da amostra ao detector;
- $\lambda$ : Comprimento de onda da radiação;
- $\frac{e^2}{m_2c^2}$ : Raio do elétron;
- $\mu_m$ : Coeficiente de absorção da amostra;
- $W_a$ : Fração mássica da fase  $\alpha$ ;
- $\rho_a$ : densidade da fase  $\alpha$ ;
- $M_{hkl}$ : Multiplicidade da reflexão  $hkl$  da fase  $\alpha$ ;
- $\theta$ : Polarização de Lorentz;
- $\theta_m$ : Ângulo de difração do monocromador;
- $F_{(hkl)\alpha}$ : Fator de estrutura da reflexão  $hkl$  da fase  $\alpha$ .

A equação acima pode ser agrupada da seguinte maneira:

$$I_{(hkl)\alpha} = \overbrace{\frac{I_0\lambda^3}{64\pi r} \left(\frac{e^2}{m_e c^2}\right)^2}^A \overbrace{\frac{M_{hkl}}{V_a^2}}^B |F_{(hkl)\alpha}|^2 \overbrace{\left(\frac{1 + \cos(2\theta)^2 \cos(2\theta_m)^2}{\sin(\theta)^2 \cos \theta}\right)}^C \frac{W_a}{\rho_a \mu_m} \quad (5.14)$$

Podendo ser reescrita da seguinte maneira:

$$I_{(hkl)\alpha} = A B |F_{(hkl)\alpha}|^2 C \frac{W_a}{\rho_a \mu_m} \quad (5.15)$$

Antes de seguir com o restante da elucidação, é importante definir os valores considerados para alguns dos componentes desta equação, sendo esses apresentados na Tabela 5.19.

**Tabela 5.19 - Parâmetros de cálculo para as diferentes amostras utilizados neste trabalho.**

	<b>H100Q0</b>		<b>H0Q100</b>		<b>H25Q75</b>		<b>H50Q50</b>		<b>H75Q25</b>	
	HEM	QTZ	HEM	QTZ	HEM	QTZ	HEM	QTZ	HEM	QTZ
$W_a$	100	100	25	75	50	50	75	25		
$\rho_a$	5.09	0.788	5.09	0.788	5.09	0.788	5.09	0.788	5.09	0.788
$\mu_m$	5.27	2.65	3.305		3.96		4.615			

O fator C, que corresponde às correções de Lorentz e devido à polarização do feixe, assume a seguinte forma (Gráfico 5.21) ao longo do perfil angular:

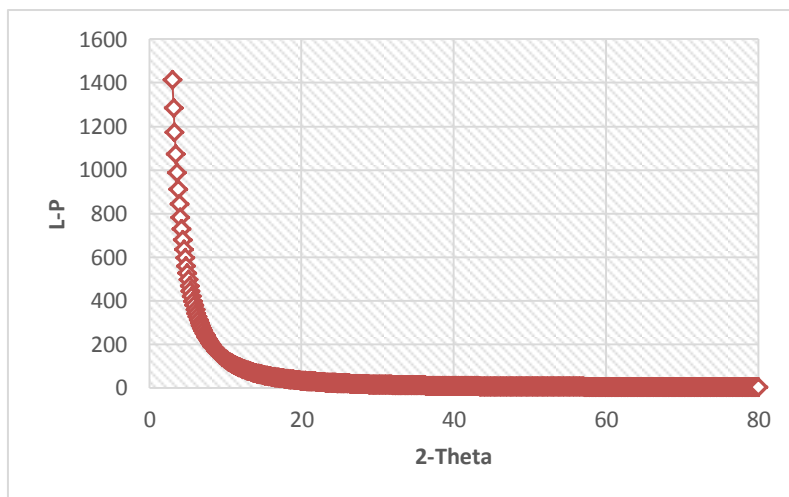


Gráfico 5.21 - Fator de correção de L-P para intensidade de reflexão ao longo do espectro angular.

Considerando o caso de duas fases,  $\alpha$  e  $\beta$ , a relação quociente entre as intensidades dessas duas fases é escrita como:

$$\frac{I_{\alpha}}{I_{\beta}} = \frac{M_{\alpha} V_{\beta}^2}{V_{\alpha}^2 M_{\beta}} \frac{|F_{\alpha}|^2}{|F_{\beta}|^2} \frac{C_{\alpha} W_{\alpha} \rho_{\beta}}{C_{\beta} \rho_{\alpha} W_{\beta}} \quad (5.16)$$

Conforme percebe-se pelo formato da equação acima, dois termos são perdidos durante a operação: o termo  $A$  que corresponde a um conjunto de fatores corretivos físicos e  $\mu_m$  que é coeficiente de absorção mássica da amostra, e não de uma fase em particular. Isolando os termos que correspondem a fração mássica das fases:

$$\frac{W_{\alpha}}{W_{\beta}} = \frac{|F_{\beta}|^2}{|F_{\alpha}|^2} \frac{I_{\alpha} V_{\alpha}^2 M_{\beta} C_{\beta} \rho_{\alpha}}{I_{\beta} M_{\alpha} V_{\beta}^2 C_{\alpha} \rho_{\beta}} \quad (5.17)$$

O interessante da expressão acima é que ela permite associar duas reflexões de um mesmo espectro e criar uma equação em que, mesmo sendo desconhecidos os valores das frações mássicas, permite calcular a relação entre as quantidades de duas fases.

Tabela 5.20 -Valores dos parâmetros calculados segundo a formula de intensidade de reflexões.

		2-Theta	Altura	Área	L-P	Mult	Fs
H25Q75	HEM	33.238	167.42	33.885	12.821	6	259.650
	QTZ	26.704	1803.6	285.96	19.347	6	54.685
H50Q50	HEM	54.374	146.02	30.762	5.437	12	262.669
	QTZ	26.949	1392.1	180.43	19.347	6	54.685
H75Q25	HEM	33.411	490.66	81.337	12.821	6	259.651
	QTZ	26.881	581.43	83.434	19.3467	6	54.685

Tomando como base os valores listados acima e a Equação 5.17 e os fatores apresentados na Tabela 5.20, calculou-se a relação mássica entre as fases, sendo esses valores listados na Tabela 5.21.

**Tabela 5.21 - Frações mássicas calculadas utilizando fatores de estrutura teóricos.**

	<b>% MÁSSICA HEM - CALC</b>	<b>% MÁSSICA QTZ - CALC</b>	<b>% MÁSSICA HEM - REAL</b>	<b>% MÁSSICA QTZ - REAL</b>
<b>H25Q75</b>	5.9472	94.0528	25.0000	75.0000
<b>H50Q50</b>	9.4870	90.5130	50.0000	50.0000
<b>H75Q25</b>	34.2199	65.7801	75.0000	25.0000

Percebe-se que os valores de abundância das fases destoam significativamente da realidade. No entanto, esses valores obtidos estão exatamente na mesma ordem de grandeza dos valores sugeridos pelos softwares Gsas e Fullprof. É interessante notar que mesmo utilizando um sistema de cálculo otimizado, os softwares não são capazes de propor valores razoáveis para essas quantidades. Esse fato é uma sugestão marcante sobre o tópico de que procedimentos de refinamento têm caráter estatístico-matemático e não garantem, portanto, que os valores das variáveis refinadas tenham um real significado físico. Estruturas de cálculo algorítmicas de otimização são interessantes sim, mas, em contextos de física-matemática, não garantem de maneira nenhuma que o procedimento tenha representatividade ou inteligibilidade real.

Alternativamente, o fator de estrutura foi calculado utilizando o mecanismo direto tradicional, ou seja, através da equação do espalhamento e tendo como conhecimento prévio o valor das relações de abundância mássica relativa. Assim, para cada valor de 2-theta considerado nas amostras listadas, foram calculados novos fatores de estrutura e também a relação entre esses e os valores teóricos originais, conforme apresentado na Tabela 5.22.

**Tabela 5.22 - Fatores de estrutura teórico e calculado para cada uma das reflexões utilizadas para quantificação.**

		<b>2-THETA</b>	<b>FS - ORIGINAL</b>	<b>FS - RECALCULADO</b>	<b>CORREÇÃO</b>
<b>H25Q75</b>	HEM	33.238	259.6506556	174.3	5.8
	QTZ	26.704	54.68533644	88.8	
<b>H50Q50</b>	HEM	54.374	262.6694161	162.7	10.5
	QTZ	26.949	54.68533644	110.3	
<b>H75Q25</b>	HEM	33.411	259.6506556	241.66	6.4
	QTZ	26.881	54.68533644	128.8	

Aplicando às correções os valores relativos de abundância mássica, chega-se a novas relações sobre a composição das amostras apresentadas na Tabela 5.23.

Tabela 5.23 - Fração mássica calculada seguindo a metodologia proposta em situação ideal.

	% MÁSSICA HEM - CALC	% MÁSSICA QTZ - CALC	% MÁSSICA HEM - REAL	% MÁSSICA QTZ - REAL
<b>H25Q75</b>	25.0	75.0	25.00	75.00
<b>H50Q50</b>	50.0	50.0	50.00	50.00
<b>H75Q25</b>	75.0	25.0	75.00	25.00

É notório como a realização desse procedimento corretivo proporcionou uma aderência exata entre os valores reais das frações mássicas e os valores calculados através de um certo modelo. Uma crítica sobre a estrutura de cálculo apresentada acima é a necessidade de conhecimento das frações mássicas reais que compõem a amostra como elemento condicionante para o cálculo dos novos fatores de estrutura e, por consequência, dos mencionados fatores de correção. Observando-se com um pouco mais atenção a estrutura das equações envolvidas, o leitor poderá perceber que é possível realizar o mesmo procedimento, ainda que com algumas adaptações processuais, sem o conhecimento prévio da quantidade mencionada.

Utilizando o mecanismo de cálculo sugerido no último parágrafo, chegou-se aos seguintes valores de abundância mássica das fases existentes nas amostras utilizadas.

Tabela 5.24 - Fração mássica calculada seguindo a metodologia, *stricto sensu*, proposta para cada amostra.

	% MÁSSICA HEM - CALC	% MÁSSICA QTZ - CALC	% MÁSSICA HEM - REAL	% MÁSSICA QTZ - REAL
<b>H25Q75</b>	25.75	74.25	25.00	75.00
<b>H50Q50</b>	48.092	51.908	50.00	50.00
<b>H75Q25</b>	74.50	25.50	75.00	25.00

Deve-se ter em mente que, mesmo a sujeito a efeitos físicos não previstos, a princípio, pelo modelo físico-matemático, os valores de intensidade e dos fatores de estrutura possibilitaram a obtenção de valores razoáveis para os valores da variável de porcentagem mássica. Esta observação é um incentivo no sentido de sugerir que com o aprimoramento do modelo de cálculo, os valores obtidos na Tabela 5.24 podem facilmente se aproximar dos valores demonstrados na Tabela 5.23. A seguir, será apresentada uma breve explicação sobre o sistema de cálculo utilizado para obter os valores apresentados na Tabela 5.24.

Durante a avaliação comparativa dos valores de intensidade dos picos mais intensos das fases existentes na amostra, pode-se associar uma certa reflexão ao seu respectivo valor mensurado da seguinte maneira:

$$I_{(hkl)\alpha} = \overbrace{\frac{I_0 \lambda^3}{64\pi r} \left(\frac{e^2}{m_e c^2}\right)^2}^A \overbrace{\frac{M_{hkl}}{V_\alpha^2 \rho_\alpha} \left(\frac{1 + \cos(2\theta)^2 \cos(2\theta_m)^2}{\sin(\theta)^2 \cos \theta}\right)}_B \overbrace{\frac{W_\alpha |F_{(hkl)\alpha}|^2}{\mu_m}}^C \quad (5.18)$$

$$I_{(hkl)\alpha} = A \cdot B \cdot C = A \cdot B \cdot \frac{W_\alpha |F_{(hkl)\alpha}|^2}{\mu_m} \quad (5.19)$$

O valor do coeficiente de absorção mássica pode ser considerado como uma soma convexa dos coeficientes de absorção mássica das fases individuais da mistura, ou seja:

$$\mu_m = \{ \mu_1 W_1 + \mu_2 W_2 + \dots + \mu_n W_n \mid \sum_{i=1}^n W_i = 1 \} \quad (5.20)$$

Para o caso bifásico, a equação assume a seguinte forma:

$$I_{(hkl)\alpha} = A \cdot B \cdot \frac{W_\alpha |F_{(hkl)\alpha}|^2}{\mu_\alpha W_\alpha + \mu_\beta W_\beta} \quad (5.21)$$

Adicionalmente, relembando a lógica utilizada para a comparação entre os valores de intensidade de espalhamento entre diferentes fases de uma mistura:

$$\frac{I_\alpha}{I_\beta} = \frac{M_\alpha V_\beta^2}{V_\alpha^2 M_\beta} \frac{|F_\alpha|^2}{|F_\beta|^2} \frac{C_\alpha}{C_\beta} \frac{W_\alpha \rho_\beta}{\rho_\alpha W_\beta} \quad (5.22)$$

onde

$$I_\beta = A \cdot \frac{W_\beta |F_{(hkl)\beta}|^2}{\mu_\alpha W_\alpha + \mu_\beta W_\beta} \text{ e } W_\beta = 1 - W_\alpha \quad (5.23)$$

Agora, tem-se quatro relações de igualdade que podem ser reorganizadas de maneira a retornar valores adequados, ou razoáveis, para os valores de abundância mássica ou volumétrica, considerando a possibilidade de redefinição de valores para o fator de estrutura dos picos avaliados. Apesar de existirem quatro equações somente três delas são independentes entre si, tornando o sistema subdeterminado e obrigando o uso de algum procedimento de busca dentro desse sistema. Felizmente, pode-se reduzir toda a estrutura de pesquisa à avaliação de possíveis valores que satisfaçam a seguinte igualdade:

$$\overbrace{51.11}^E = \frac{W_\beta |F_\beta|^2}{5.09 - 4.30 W_\beta} \quad (5.24)$$

sendo que o valor da constante  $E$  foi obtido pela manipulação das variáveis físicas definidas para o sistema (e.g., carga do elétron).

Uma sugestão simples consiste em propor valores para  $W_\beta$  situados entre 0 e 1 e verificar o quão próximo o resultado consequente para as variáveis dependentes se situassem dentro da realidade. Utilizando um valor de passo suficiente pequeno, e.g., 0.001, pode-se ter certeza que os valores sugeridos no procedimento estão realmente próximos dos valores reais. Neste caso, o elemento de referência para a determinação dessa proximidade foi o próprio valor

do fator de estrutura teórico, para ambas as fases. Assim, tendo conhecimento sobre aspectos da simetria das fases envolvidas, o procedimento de quantificação pode escolher um valor, dentre a múltiplos valores igualmente possíveis, para os valores de abundancia mássica. Deve-se ressaltar que este procedimento precisa ser aprimorado, não somente com relação ao mecanismo de escolha das variáveis verossímeis na equação 5.24, mas também com relação a sua robustez quando aplicado a sistemas mais complexos.

Com o intuito de comparar a proposta direta que se assemelha em algum grau à sugerida acima, aborda-se brevemente o método RIR, também chamado método de Chung (Chung, 1974 A-B). O método RIR (*Reference Intensity Ratio*) relaciona o pico mais intenso de uma fração  $\alpha$  e um pico  $s$  de um padrão. Considerando o caso em que o padrão de aceitação é o coríndon, o RIR relaciona a razão  $I/I_c$  de cada uma das fases (onde  $I$  é a intensidade do pico mais intenso da fase  $\alpha$  e  $I_c$  é o pico mais intenso do coríndon):

$$\frac{I_{i\alpha}}{I_{js}} \frac{W_a}{W_s} RIR_{as} = I/I_c \quad (5.25)$$

A quantificação de uma fase desconhecida na presença de um padrão pode ser realizada reorganizando a equação anterior:

$$W_a = \frac{I_{i\alpha}}{I_{js}} \frac{W_s}{RIR_{as}} \quad (5.26)$$

Ainda que algumas propostas levem em considerações parâmetros relacionados à física do experimento, a principal crítica que pode ser feita ao método RIR clássico é a inexistência de alguns termos corretivos da intensidade. Observando a Equação 5.25, fica claro que o valor da intensidade de espalhamento está relacionado não somente à física básica do experimento mas também à estrutura do sistema de medida. Existem formulações que consideram os pontos mencionados acima (e.g., Hubbard e Evans, 1975), mas ignoram um dos pontos levantados neste trabalho que é a possibilidade de variação no valor do fator de estrutura, para um mesmo conjunto de índices millerianos, ao se variar a abundância da fase em uma mistura. Sem dúvida, este é um ponto diferenciador entre o método RIR praticado e demonstrado na literatura e o método apresentado pelo autor.

Nos parágrafos anteriores, mencionou-se que o fator de estrutura de cada uma das fases foi calculado para a realização dos cálculos de quantificação. Ainda que aparentemente fora de momento, a explicação do modelo de cálculo dessa quantidade será feito agora.

A primeira abordagem para o cálculo do fator estrutura é feito através da consideração mais básica que se pode fazer sobre a célula unitária da fase: através da posição dos átomos na estrutura do domínio fundamental. Então, pode-se realizar o produto interno entre os vetores de

posicionamento nos espaços real e recíproco. Assim, para cada reflexão conhecida, correspondendo a um conjunto de índices de Miller  $hkl$ , pode-se utilizar a posição dos átomos dentro da célula unitária para definir-se a relação de coerência existentes entre os picos da radiação espalhada a partir dessas diferentes posições.

Um conjunto infinito de pontos simetricamente equivalentes em um espaço de grupo  $\mathcal{G}$  é chamado de *órbita* –  $\mathcal{G}$  ou órbita de pontos cristalográficos (Müller, 2013). Assim, uma órbita cristalográfica é um conjunto de pontos que são simetricamente equivalentes a um primeiro ponto. Uma órbita pode ser designada por qualquer triplete de coordenadas de um desses pontos equivalentes (Müller, 2007).

A posição de qualquer átomo em uma célula unitária pode ser classificada como uma posição de Wyckoff. Um cristal com átomos em uma posição Wyckoff terá também átomos nas posições simetricamente equivalentes obtidas pela aplicação de uma operação de simetria. Pode-se assim obter as coordenadas de todos os átomos da estrutura aplicando-se um cálculo de geração de posições, sendo que este corresponde ao efeito de uma operação de simetria sobre as coordenadas de um átomo simétrico não equivalente (Brazdova e Bowler, 2013). Por exemplo, quando o elemento de simetria não interage com a origem (0,0,0) ou possui um elemento de translação (e.g., plano de deslizamento ou eixo de torção), sua descrição simbólica inclui frações do comprimento do eixo cristalográfico (Pecharsky et al, 2005):

- Reflexão no espelho perpendicular a  $Z$  e que intercepta o *eixo* –  $Z$  no ponto  $z = 0.25$  é descrito como  $x, y, 1/2 - z$
- Rotação e trabalho de translação através do eixo de torção de ordem 2, que coincide com o eixo  $Y$  resulta em  $-x, 1/2 + y, -z$
- Reflexão no plano de deslizamento  $n$ , perpendicular a  $X$  e interagindo com  $X$  em  $x = 0.25$  é descrito simbolicamente como  $1/2 - x, 1/2 + y, 1/2 + z$
- A translação não primitiva na célula unitária centrada  $C$  leva a  $1/2 - x, 1/2 + y, z$

Utilizando as ideias descritas acima, foi possível calcular as posições equivalentes de todos os átomos existentes nas células unitárias da hematita e do quartzo, considerando-se os parâmetros influentes (Tabela 5.25) e a definição já apresentada sobre a formulação do fator de estrutura.



Tabela 5.25 - Coordenadas fracionais dos átomos que compõem as fases estudadas.

	Espaço grupo	x_frac	y_frac	z_frac
Hematita	R -3 c		Fe	
		0	0	0.3553
		0.305	0	0.25
Quartzo	P 3 1 2 1		Si	
		0.4697	0	0
		0.4135	0.2669	0.1191

A relação das posições equivalentes foi obtida observando-se as informações contidas na página do Bilbao Crystallographic Server<sup>1</sup> e os valores dos índices de Miller associados a cada uma das principais reflexões das fases estudadas foi retirado do Banco Mineralógico Americano<sup>2</sup>. Os valores originais dos fatores de estrutura são apresentados no Gráfico 5.22.

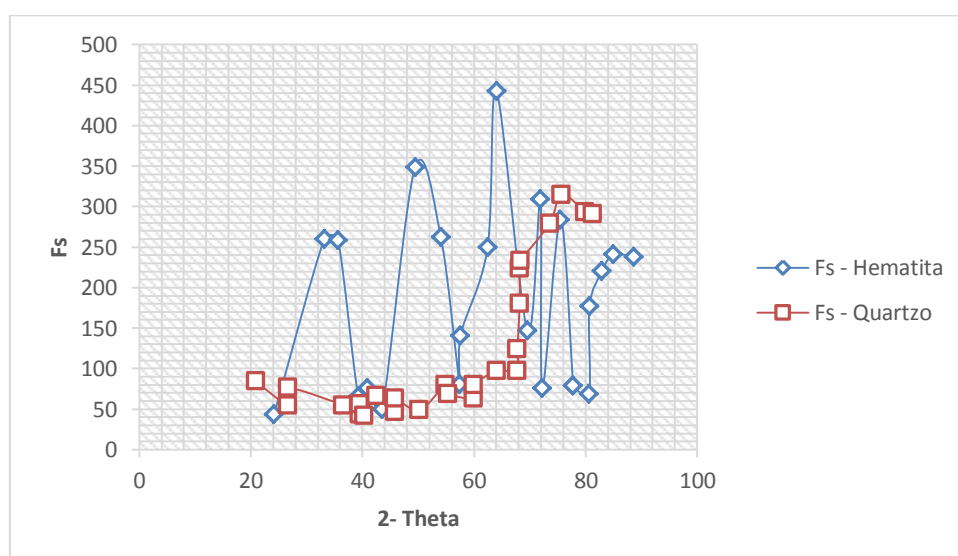


Gráfico 5.22 - Fatores de estrutura teóricos da hematita e quartzo.

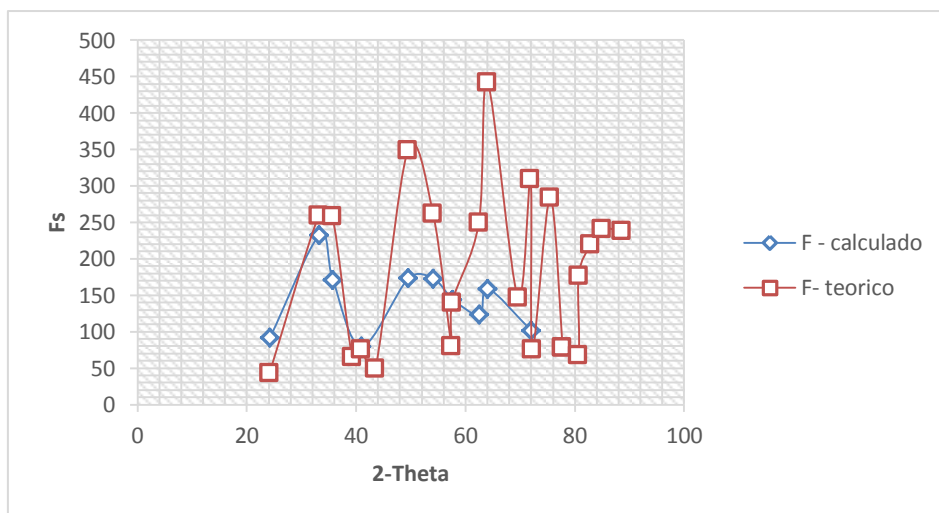
Os mesmos valores de estrutura foram calculados considerando desta vez a equação de espalhamento de radiação. Reorganizando a expressão, a equação mencionada assume a seguinte forma:

$$|F_{(hkl)\alpha}| = \sqrt{I_{(hkl)\alpha} \frac{64\pi r}{I_0 \lambda^3} \left(\frac{m_2 c^2}{e^2}\right)^2 \frac{V_\alpha^2}{M_{hkl}} \left(\frac{\sin(\theta)^2 \cos \theta}{1 + \cos(2\theta)^2 \cos(2\theta_m)^2}\right)_{hkl} \frac{\rho_\alpha \mu_m}{W_\alpha}} \quad (5.27)$$

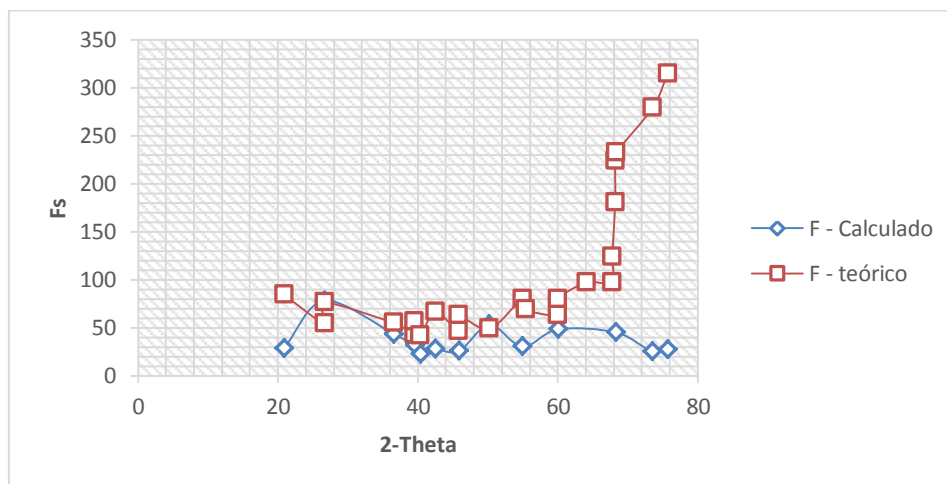
<sup>1</sup> <http://www.cryst.ehu.es>

<sup>2</sup> <http://ruff.geo.arizona.edu>

Para cada uma das fases estudadas, os valores de estrutura dos picos existentes no espectro foram calculados utilizando a expressão 5.27. É importante lembrar que, como este cálculo necessita dos valores da intensidade medida no experimento de difração, os resultados apresentam um menor número de picos, ou dados, do que os resultados apresentados anteriormente. Com o intuito de facilitar a análise, são mostradas dispersões contendo os dados calculados segundo esta segunda metodologia e a primeira sugerida.



**Gráfico 5.23 - Fatores de estrutura teóricos e práticos (calculados) da hematita.**

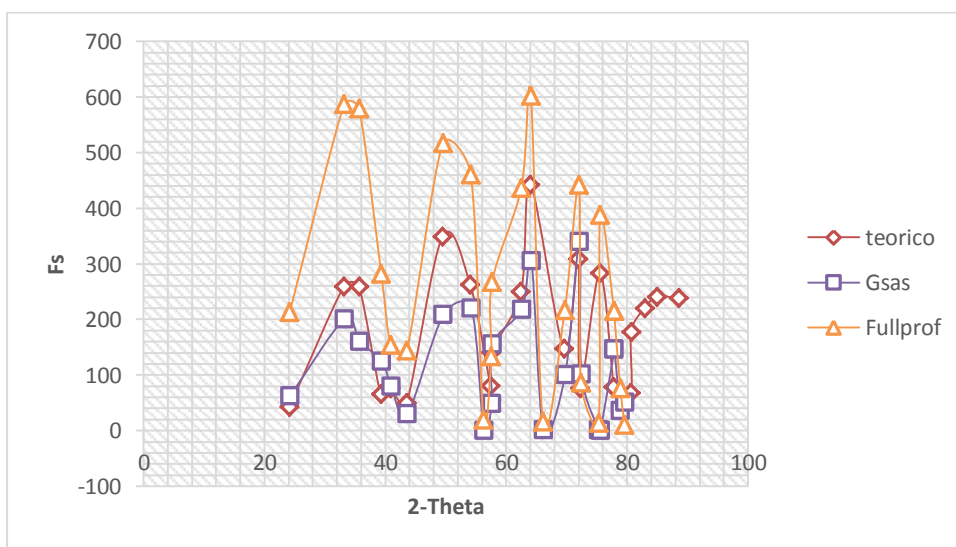


**Gráfico 5.24 - Fatores de estrutura teóricos e práticos (calculados) do quartzo.**

Observando o Gráfico 5.23 e Gráfico 5.24, percebe-se que existe uma proximidade muito grande entre os valores calculados através das considerações teóricas sobre a simetria da matéria e os valores obtidos através da equação de espalhamento clássica. Essa proximidade funciona como um avaliador ou elemento de mérito para as quantidades calculadas via o modelo baseado somente na simetria da matéria. Um ponto é interessante de ser ressaltado é o

comportamento anômalo do fator de estrutura em ângulos altos. O autor não possui uma justificativa física para esse comportamento e espera-se que esses valores tenham afetado as análises, fato altamente provável, uma vez que nenhuma das reflexões descritas nas análises quantitativas situaram-se sobre esse domínio do espectro analisado.

Adicionalmente, a comparação entre o valor teórico do fator de estrutura, calculado via simetria, e os valores sugeridos pelos softwares utilizados para os procedimentos de refinamento, parece induzir a alguma fidúcia nos resultados apresentados. Assim como a análise anterior, o posicionamento dos valores calculados pelo autor em relação aos valores retornados por softwares reconhecidos serve como um elemento de mérito qualitativo, uma vez que garante que os cálculos realizados tenham uma boa proximidade com aquilo que é, classicamente, chamado de realidade.



**Gráfico 5.25 - Fatores de estrutura da hematita segundo várias origens de cálculo para a amostra H100Q0.**

Novamente, analisando o Gráfico 5.25, observa-se uma relação muito boa entre os valores teóricos e experimentais. Para o caso da hematita, percebe-se que os valores teóricos situam-se entre as curvas que representam os softwares Fullprof e Gsas. Talvez, como cada software possui uma estratégia de busca diferente sobre o espaço de soluções, valores superiores ou inferiores de uma certa variável são atribuídos a uma grandeza sem que necessariamente essa mudança tenha uma visualização física.

O caso do quartzo é mais delicado devido aos valores observados em altos ângulos. Em baixos ângulos existe uma aderência muito boa entre os valores práticos e experimentais, mas conforme os valores angulares aumentam, o modelo teórico sugere valores muito altos para o fator de estrutura enquanto os valores experimentais continuam sob uma mesma sequência de ordem de grandeza, conforme apresentado no Gráfico 5.26. O autor não possui uma justificativa

razoável para esse comportamento, ainda que, em estudos futuros espera-se determinar a razão desse comportamento.

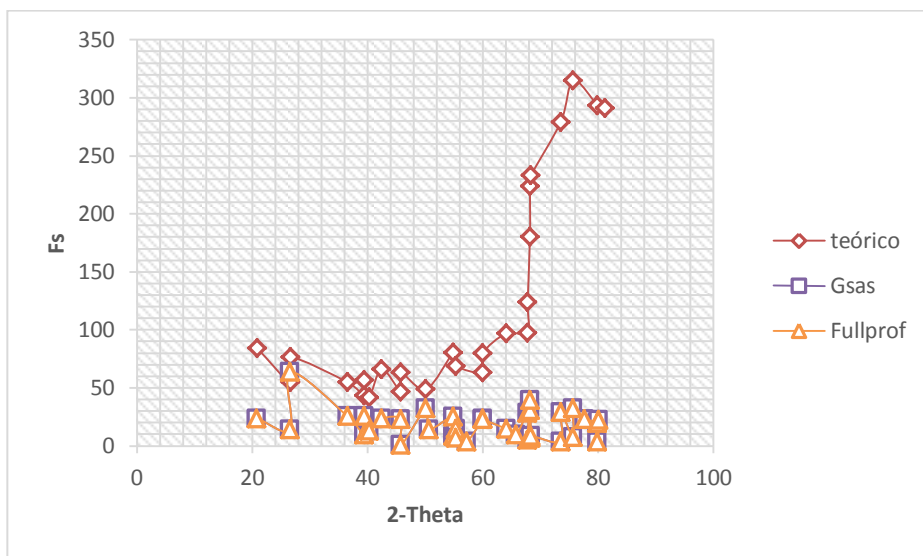


Gráfico 5.26 - Fatores de estrutura do quartzo segundo várias origens de cálculo para a amostra H0Q100.

Uma última análise de interesse consiste em observar se existe alguma relação entre os valores dos fatores de estrutura de diferentes origens e a abundância mássica da fase que origina os picos analisados. Assim, para cada uma das fases, hematita e quartzo, criou-se um conjunto de perfis que representam os fatores de estrutura obtidos através dos cálculos teóricos de simetria, por meio da equação de espalhamento de radiação e através dos softwares Gsas e Fullprof. O Gráfico 5.27 mostra esses perfis para as diferentes amostras avaliadas neste trabalho.

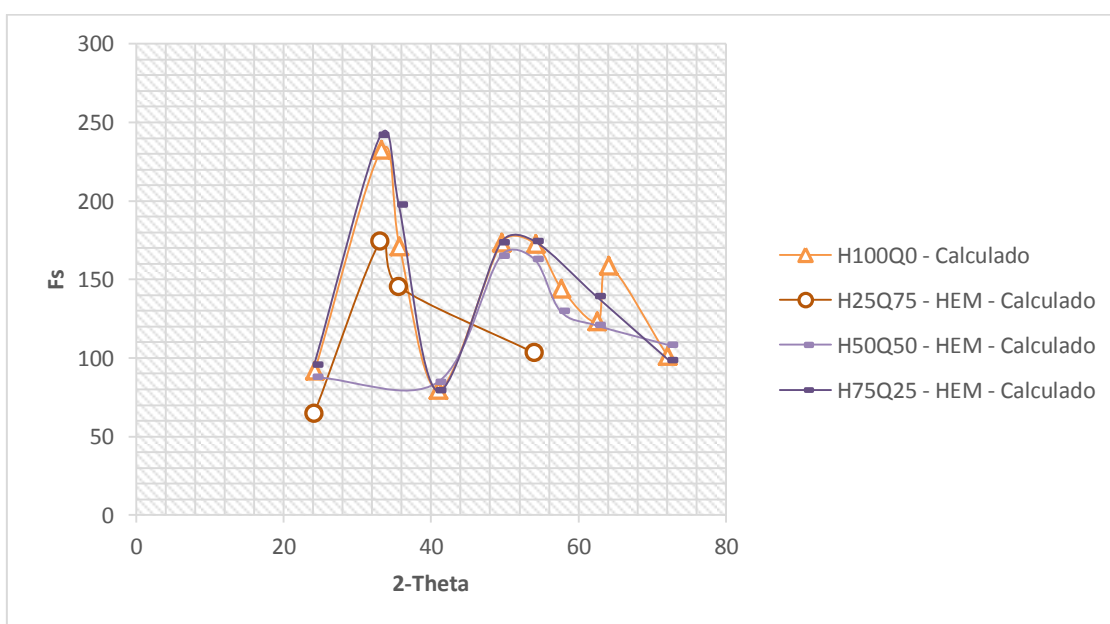
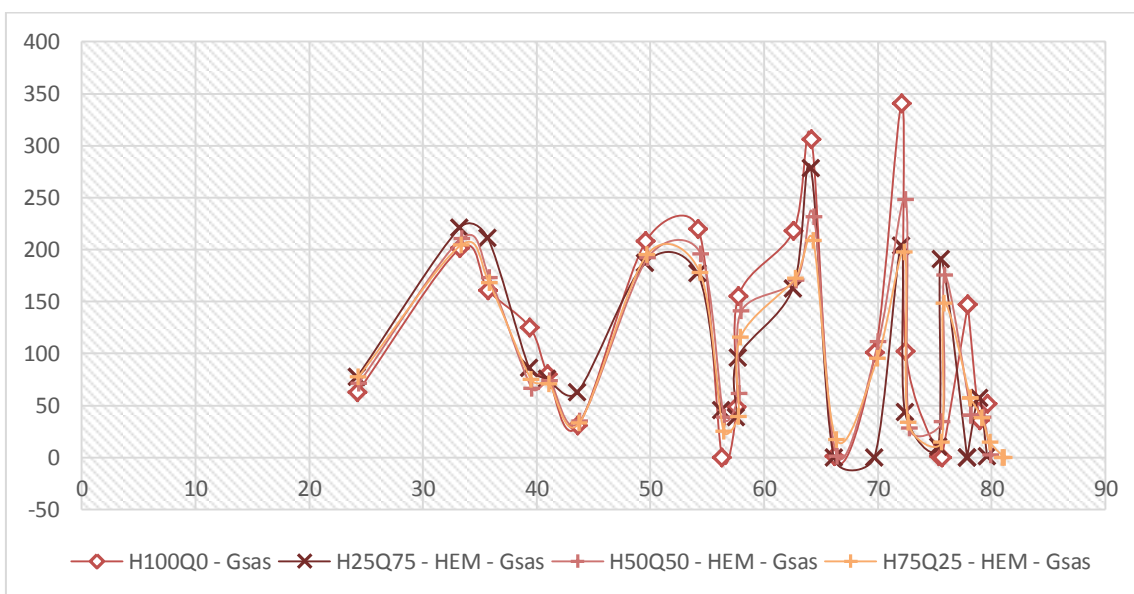
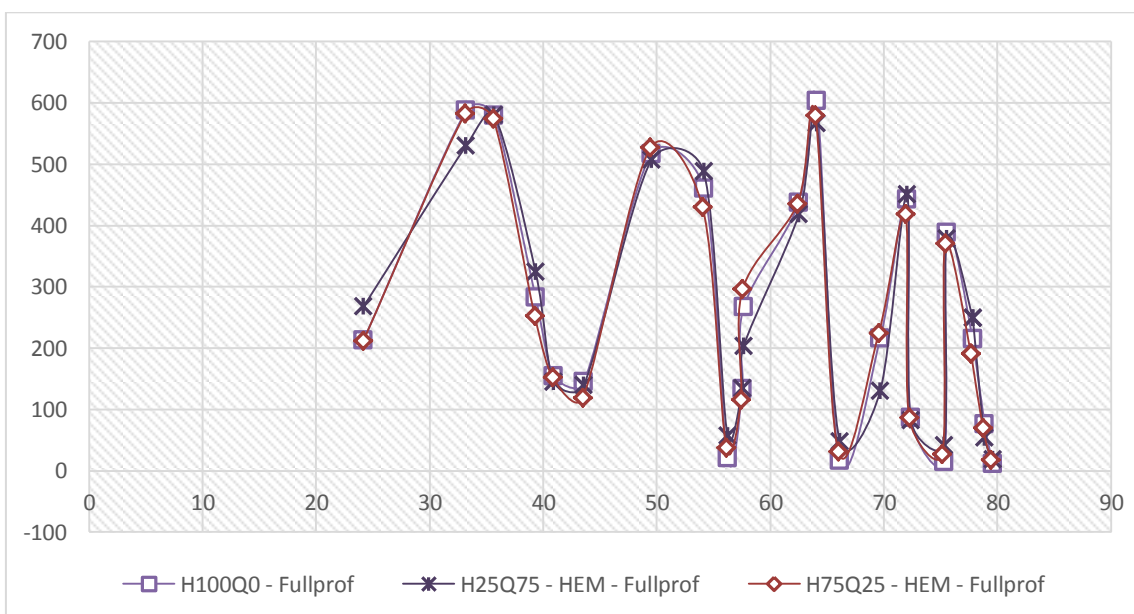


Gráfico 5.27 - Fatores de estrutura calculados dos picos relativos à fase hematita em diferentes amostras.

Talvez a observação mais interessante existente no gráfico acima é a constatação de que os fatores de estrutura seguem o mesmo comportamento identificado no perfil de intensidades: a amostra H75Q25 apresenta fatores de estrutura superiores aos observados na amostra H100Q0. Assim, um modelo fenomenológico de cálculo sugere que o efeito observado nos valores de intensidade é inteligível. Novamente vale ressaltar que a melhor compreensão desse efeito deve ser feita através de um aprofundamento teórico e de validação em diferentes sistemas físicos. O conjunto completo de todos os perfis obtidos para o caso da hematita é apresentado nos Gráfico 5.28 e Gráfico 5.29.



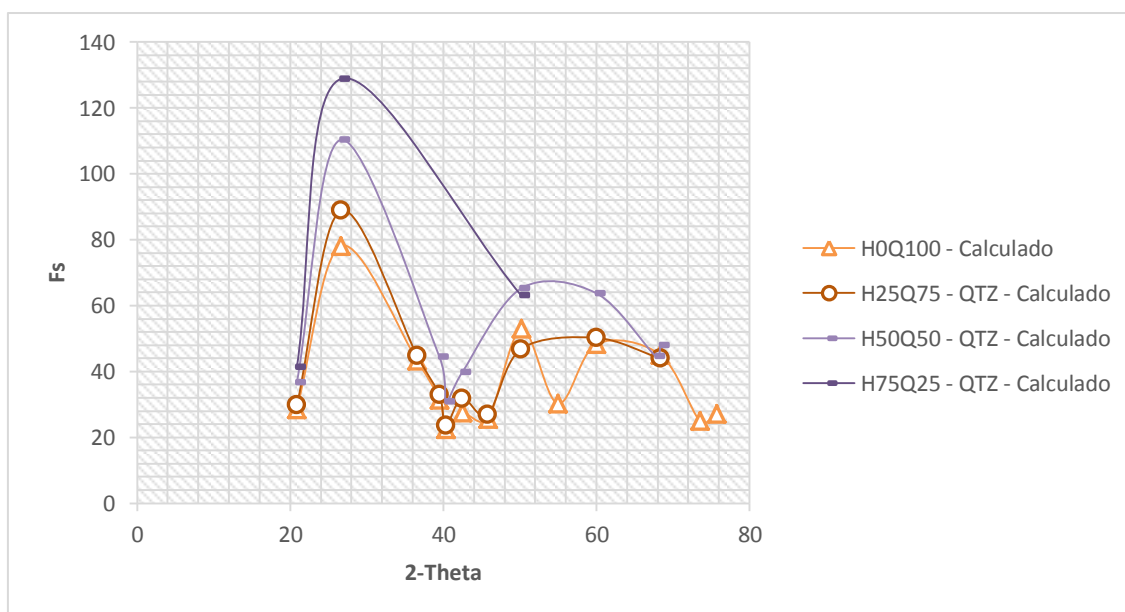
**Gráfico 5.28 - Fatores de estrutura, obtidos pelo software Gsas, dos picos relativos à fase hematita em diferentes amostras.**



**Gráfico 5.29 - Fatores de estrutura, obtidos pelo software Fullprof, dos picos relativos à fase hematita em diferentes amostras.**

Os mesmos gráficos observados anteriormente foram construídos para avaliar o comportamento do fator de estrutura do quartzo.

Observando as linhas dos perfis no Gráfico 5.30 percebe-se um novo comportamento para os fatores de estrutura calculados para as diferentes amostras contendo diferentes frações mássicas de quartzo: esses seguem uma ordem inversa em relação à variável fração mássica. Assim, aparentemente, os maiores fatores de estrutura para o quartzo podem ser encontrados nas amostras com menores quantidades de quartzo. Este comportamento é extremamente contrário ao que se espera pela física do sistema, mas ainda assim, pode ser discutido brevemente aqui.

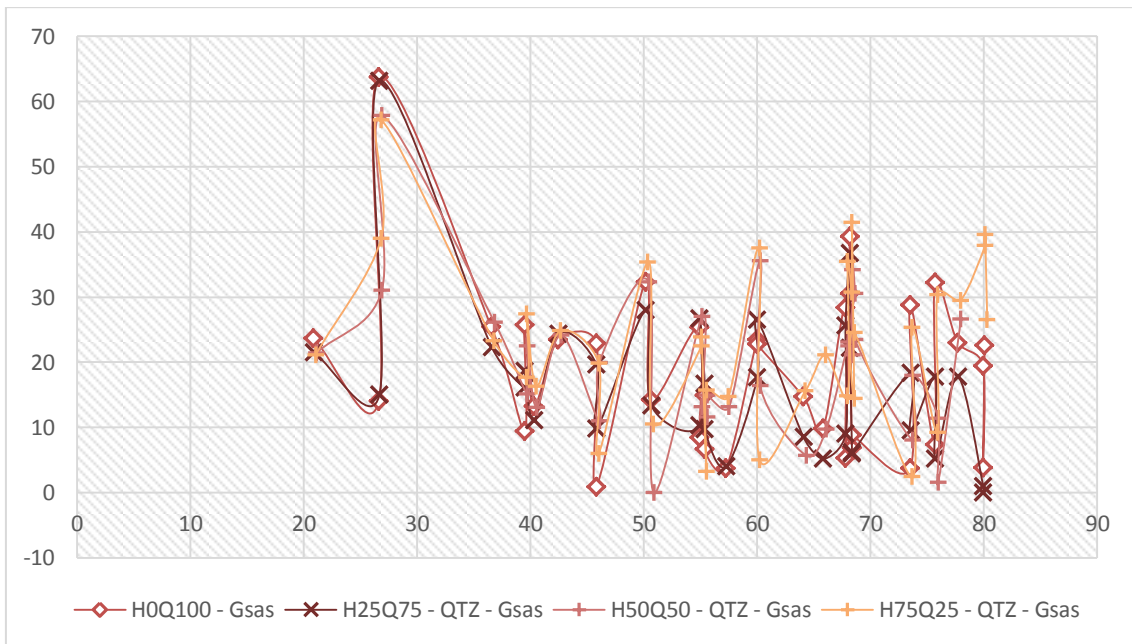


**Gráfico 5.30 - Fatores de estrutura calculados dos picos relativos a fase quartzo em diferentes amostras.**

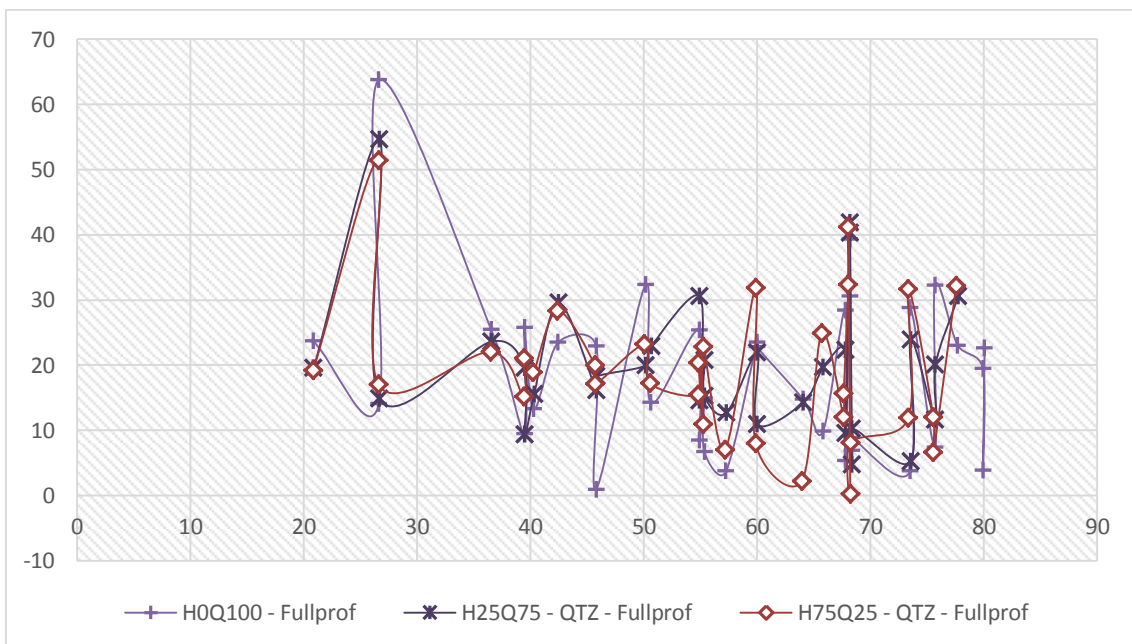
Desconsiderando efeitos sistemáticos de absorção, deve-se retomar a proposta do autor sobre a profundidade de penetração dos raios-X em amostras com baixo coeficiente de atenuação. O efeito observado nessas amostras de quartzo sugere exatamente a mesma situação observada para o caso da hematita, mas desta vez de uma maneira mais dramática. Claramente é necessário um estudo mais detalhado sobre o comportamento da difração de raios-X em amostras com coeficientes de atenuação muito altos ou muito baixos.

Conforme já sugerido várias vezes durante este trabalho, aparentemente, existem efeitos, ainda não preditos, sobre a influência de algumas propriedades físicas da matéria nos valores de espalhamento detectados durante experimentos de difração de raios-X. O autor interpreta essas anomalias segundo dois conceitos: amostragem preferencial de certas fases e aumento, ou diminuição, do campo de penetração da radiação. Deve-se investigar com mais cuidado esses fatores em trabalhos futuros que o próprio autor pretende fazer.

Somente como uma construção complementar, todos os valores dos fatores de estrutura obtidos, em diferentes origens, são apresentados nos Gráfico 5.31 e Gráfico 5.32. A grande quantidade de linhas mostra que o comportamento descrito nos parágrafos anteriores pode ser observado sistematicamente para todos os fatores de estrutura, independentemente de sua origem.



**Gráfico 5.31 - Fatores de estrutura, obtidos pelo software Gsas, dos picos relativos à fase quartzo em diferentes amostras.**



**Gráfico 5.32 - Fatores de estrutura, obtidos pelo software Fullprof, dos picos relativos à fase quartzo em diferentes amostras.**

De maneira geral, propor mudanças no fator de estrutura sem considerar efeitos no fator de espalhamento dos átomos envolvidos pode soar confuso. Talvez as alterações atribuídas ao fator de estrutura para a adequação entre o modelo de cálculo e os resultados práticos sejam impróprias, mas o ponto é que, dentro das limitações teóricas, existe algo faltante no modelo físico-teórico. Sendo assim, em estudos futuros, pode-se tentar determinar qual é a justificativa real para essas alterações sobre as intensidades espalhadas. O autor particularmente espera que seja necessário incluir novos termos na equação de espalhamento para tratar o problema físico sugerido neste trabalho. Segundo essa perspectiva, o valor dos fatores de estrutura estaria mais próximo ao obtido segundo as considerações de simetria da matéria. Apesar dessa ‘aposta’ apresentada, não se descarta a possibilidade de que o elemento de responsabilidade pelos efeitos observados e comentados durante todo o trabalho seja realmente definido sobre anomalias nos valores do fator de estrutura.



## 6. Conclusões

O trabalho apresentado percorreu desde os procedimentos básicos de tratamento de dados com ruídos transientes até o cálculo de fatores de estrutura a partir unicamente da definição do espaço de grupo considerado. Assim, alguns dos pontos que podem ser levantados como conclusivos ou dignos de nota são:

i. Os algoritmos utilizados para o tratamento dos dados de difração apresentam certa precariedade. Problemas como não estacionariedade da linha de base ou sobreposição de picos poderiam ser muito melhor tratados, caso estratégias mais robustas fossem utilizadas. Ainda que tenham sua origem em outra estrutura de medida analítica, os algoritmos de Andrade e Manolakos (2003) foram decisivos para que o autor pudesse utilizar a sua própria metodologia de determinação da linha de base e identificação e caracterização de picos. Deve-se mais uma vez ressaltar que o mérito de concepção desses algoritmos se deve aos autores originais, sendo que o presente autor realizou pequenas modificações com o intuito de adaptar a abordagem ao contexto da difração.

ii. Os procedimentos de indexação disponíveis possuem grandes dificuldades para caracterizar o sistema cristalino correto. As estratégias existentes hoje partem quase sempre de uma equação consequente da interpretação de Bragg para a reflexão. Assim, talvez a realização da indexação tomando como base outros critérios (e.g., iteração sobre grupos de pontos candidatos) produzam melhores efeitos.

iii. A tarefa de refino da estrutura cristalina de fases constituiu uma grande parcela deste trabalho. Percebeu-se que os softwares disponíveis no mercado possuem uma dependência muito grande do usuário utilizador, tornando a repetibilidade do procedimento de refinamento uma tarefa um tanto complicada. Talvez o comentário mais relevante neste momento seja sobre o caráter do refinamento de Rietveld: esta metodologia possui um caráter computacional-estatístico e, de maneira nenhuma, apesar do modelo físico considerado para a realização dos cálculos, deve ser tomada como critério de representação fiel da realidade.

iv. O problema da quantificação de fases talvez tenha sido o tópico com o maior apelo ao final deste trabalho. O desempenho dos softwares de refinamento para a determinação da abundância de fases em uma amostra polifásica pode ser considerado insatisfatório. Ao contrário, a qualidade da informação fornecida pelo procedimento sugerido pelo autor foi muito próxima dos valores reais para o caso estudado. Devido à simplicidade da amostra analisada, este procedimento precisa ser confrontado com sistemas mais complexos para mostrar, ou não, a sua robustez.

v. É necessária uma investigação mais detalhada sobre os efeitos anômalos quanto às intensidades difratadas, observados neste trabalho. Esses foram interpretados como

relacionados à profundidade de penetração da radiação e à dependência dessa variável com o coeficiente de atenuação das fases existentes na amostra. Esta interpretação não pode ser reduzida às explicações tradicionais para anomalias de intensidade de espalhamento, e.g., microabsorção e, por isso, precisa ser melhor formalizada em estudos futuros.

## 7. Sugestões para trabalhos futuros

Existem várias demandas ou campos de atuação dentro do estudo da estrutura de matéria via difração de raios-X. Pode-se enumerar alguns desses pontos da seguinte maneira:

i. Construção de algoritmos especialistas para o tratamento de dados não estacionários com ruídos e com picos transientes. Analisando os trabalhos dedicados ao estudo da estrutura da matéria, percebe-se que existe uma insistência na manutenção de mecanismos manuais e subjetivos no tratamento dos dados. Assim, uma grande área de atuação consiste no desenvolvimento de algoritmos que tratem os dados de maneira padronizada os dados.

ii. Durante a avaliação dos dados neste trabalho percebeu-se a existência de um efeito anômalo sobre os resultados de espalhamento de radiação. Este efeito é correlacionável à existência de fases componentes de uma amostra com valores de coeficiente de atenuação extremos que permitam flutuações sobre a profundidade de penetração da radiação incidente. Assim, a avaliação de amostras compostas por fases com essas características muito diferentes, deve sugerir se o efeito físico observado pode ser justificado seguindo a sugestão acima. Adicionalmente, caso confirme-se esta proposta, deve-se tentar acoplar um termo à equação de espalhamento que justifique os valores observados em experimentos de difração. Para isso, deverá ser criado um modelo físico-matemático que, a partir de primeiros princípios, consiga prever a extensão da influência dos fatores de atenuação das fases nos valores de intensidade de espalhamento.

iii. A tarefa de quantificação por meio dos dados de intensidade de espalhamento nos experimentos de difração de raios-X pode ser bastante desenvolvida. A estratégia de quantificação sugerida neste trabalho precisa ser desenvolvida teoricamente e confrontada contra novos dados. Esses dados devem corresponder experimentalmente a sistemas com um maior número de fases ( $>2$  fases), com efeitos de orientação preferencial dos cristalitos e influência de baixa cristalinidade, ou alta amorfização, da estrutura tridimensional. Adicionalmente, essas amostras devem varrer graus extremos dos valores de densidade fisicamente possíveis, e conseqüentemente dos valores de coeficiente de atenuação linear, para abordar o efeito anômalo descrito neste trabalho.

## 8. Bibliografia

- <sup>1</sup> Andrade, L., Manolakos, E.S., 2003. **Signal background estimation and baseline correction Algorithms for accurate DNA sequencing.** Journal of VLSI Signal Processing Systems. vol. 35, 229-253 pp.
- <sup>2</sup> Arfken, G.B., Weber, H.J., 2006. **Mathematical methods for physicists.** Elsevier Academic Press Publications. 6° ed.
- <sup>3</sup> Ashcroft, N. W., Mermin, N. D., 1976. **Solid-state physics.** Harcourt College Publishers, Cornell University. 848 pp.
- <sup>4</sup> Baake, M., Moody, R.V., 2000. **Weighted Dirac combs with pure point diffraction.** J. Reine und Angew. vol. 573, 61-94 pp.
- <sup>5</sup> Baake, M., Moody, R.V., 2004. **Pure point diffraction.** Journal of non-crystalline solids, 77-82 pp.
- <sup>6</sup> Baake, M., 2005. **Mathematical diffraction theory in Euclidian spaces.** Fakultät für Mathematik, Universités de Fribourg, Germany.
- <sup>7</sup> Baake, M., Grimm, U., 2011. **Kinematic diffraction from a mathematical viewpoint.** Zeitschrift für Kristallographie Crystalline Materials. 226° ed, 711-725 pp.
- <sup>8</sup> Borell, C., 2006. **Lectures in measure theory.** Chalmers och Göteborgs Universitet. Notas de aula.
- <sup>9</sup> Borges, F. S., 1980. **Elementos de cristalografia.** Fundação Calouste Gulbenkian.
- <sup>10</sup> Blake, A. J., Clegg, W., Cole, J. M., Evans, J. S. O., Main, P., Parson, S., Watkin, D.J., 2002. **Crystal Structure analysis - Principles and practices.** Oxford University Press. USA. 282 pp.
- <sup>11</sup> Bogachev, V.I., 2000. **Measure theory.** vol I. Springer-Verlag. 1075 pp.
- <sup>12</sup> Brazdova, V., Bowler, D.R., 2013. **Atomistic Computer Simulations: A Practical Guide.** Wiley-VCH. 1° ed. 361 pp.
- <sup>13</sup> Brunger, A. T., Adam, P. D., Rice, L. M., 1997. **New applications of simulated annealing in X-ray crystallography and solution NMR.** Structure 15, vol. 5. 325-336 pp.
- <sup>14</sup> Carvajal, J.R., 2001. **An introduction to the program Fullprof 2000.** Laboratoire Léon Brillouin (CEA-CNRS), France.
- <sup>15</sup> Chung, F.H., 1974 A. **Quantitative interpretation of x-ray diffraction pattern of mixtures, I. Matrix-flushing method for quantitative multicomponent analysis.** Journal of Applied Crystallography. vol. 7, 519-525 pp.

- <sup>16</sup> Chung, F.H., 1974 B. **Quantitative interpretation of x-ray diffraction pattern of mixtures, II. Adiabatic principle of x-ray diffraction analysis of mixture.** Journal of Applied Crystallography. vol. 7, 519-531 pp.
- <sup>17</sup> Cohen, A., Ushirobira, R., Draisma, J., 2007. **Group theory for maths, physics and chemistry students.** Notas de aula.
- <sup>18</sup> Conway, J.H., 1992. **On lattices equivalent to their duals.** Journal of number theory, vol. 48, 373-382 pp.
- <sup>19</sup> David, W. L. F., 2004. **Powder diffraction: least-squares and beyond.** Journal of research of National Institute of Standards and Technology. vol. 109, 107-123 pp.
- <sup>20</sup> Dantzig, G., 1998. **Linear programming and extensions.** Landmarks in Physics and Mathematics. 648 pp.
- <sup>21</sup> Debnath, L., Bhatta, D., 2007. **Integral transforms and their applications.** Applied Mathematical Sciences. 3<sup>o</sup> edition. XVII, pp 367.
- <sup>22</sup> Dinnebier, R. E., Billinge, S. J. L., 2008. **Powder diffraction: Theory and Practice.** Royal Society of Chemistry. 604 pp.
- <sup>23</sup> Dutkay, D.E., Han, D., Jorgensen, P.E.T, Picioroaga, G., 2013. **On common fundamental domains.** Mathematics Subject Classification.
- <sup>24</sup> Florence, A. J., Baumgartner, B., Weston, C., Shankland, N., 2003. **Indexing powder pattern in physical form screening: instrumentation and data quality.**Journal of Pharmaceutical Sciences. vol. 92, 1930-1938 pp.
- <sup>25</sup> Fremlin, 2000. **Measure Theory : Volume 1.** 2<sup>o</sup> edition. University of Essex
- <sup>26</sup> Fukuda, K., 2004. **Lectures notes on oriented matroids and geometric computation.** Institute for Operations Research. ETH Lectures.
- <sup>27</sup> Gallier, J., 2012. **Notes on convex sets, polytopes, polyhedral, combinatorial topology, voronoi diagrams and Delaunay triangulations.** Department of Computer and Information Science University of Pennsylvania. Notas de aula.
- <sup>28</sup> Guinier, A., 1994. **X-ray diffraction in crystals, imperfect crystals and amorphous bodies.** Dover Publications, New York.
- <sup>29</sup> Gupta, S. P. S., Chatterjee, P., 2002. **Powder diffraction.** Kolkota, India. II International School on powder diffraction.
- <sup>30</sup> Haase, C., Nill, B., Paffenholz, A., 2012. **Lecture notes on lattice polytopes.** Fall School on Polyhedral Combinatorics

- <sup>31</sup> Hammond, C., 2009. **The basic of crystallography and diffraction.** USA. Oxford University Press, 3<sup>o</sup> ed. 416 pp.
- <sup>32</sup> Hauptman, H.A., 1991. **The phase problem of x-ray crystallography.** Hauptman-Woodward Medical Research Institute, Inc.USA.
- <sup>33</sup>Jenkins, R., Snyder, R., 1996. **Introduction to X-ray powder diffractometry.** Wiley-Interscience. 432 pp.
- <sup>34</sup> Lopes, I.C.S., 2004. **Grupos cristalográficos e orbifolds euclidianos bidimensionais.** Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, Porto, Portugal. Dissertação de Mestrado.
- <sup>35</sup> Harris, K. D. M, 2001. **Structure determination of molecular crystals directly from powder diffraction data.** The Rigaku Journal, Volume 18. 23-33 pp.
- <sup>36</sup> Harris, K. D.M., 2008. **Fundamentals and applications of genetic algorithms for structure solution from powder X-ray diffraction data.** Computational Materials Science. 16-20 pp.
- <sup>37</sup> Henk, M., Gebert, J.R., Ziegler, G.M., 1997. **Basic properties of convex polytopes.** Notas de aula.
- <sup>38</sup> Henry, N. F. M., Lonsdale, H., 1952. **International Tables for X-ray Crystallography,** Voll. Kynnoch Press.
- <sup>39</sup> Hestenes, D., Holt, J., 2007. **The crystallographic space groups in geometric algebra.** Journal of Mathematical Physics, vol 48, 22 pp.
- <sup>40</sup> Hubbard, C.R., Evans, E.H., 1975. **The Reference Intensity Ratio for computer simulated powder patterns.** Journal of Applied Crystallography, vol. 9, 169-174pp
- <sup>41</sup> Jamrog, D.C., Phillips, G.N.Jr., Tapia, R.A., Zhang, Y., 1991. **A global optimization method for the molecular replacement problem in X-ray crystallography.** Mathematical Programming Journal. 399-426 pp.
- <sup>42</sup>Jaggard, D.L., 1976. **Bragg interactions in periodic media.** California Institute of Technoogy. Report n<sup>o</sup> 75.
- <sup>43</sup> Jenkins, R., Snyder, R., 1996. **Introduction to X-ray powder diffractometry.** Wiley-Interscience. 432 pp.
- <sup>44</sup>King, .R.B., 2004. **Regular polytopes, root lattices and quasicrystals.**
- <sup>45</sup>Kittel, C., 2005. **Introduction to solid state physics.** John Wiley & Sons. 8<sup>o</sup> ed. 703 pp.
- <sup>46</sup> Ladd, M. F. C., Palmer, A. P., 2012. **Structure determination by X-ray crystallography.** Springer.5<sup>o</sup> ed. 695 pp.

- <sup>47</sup> Larson, A.C., von Dreele, R.B., 2004. **General Structure Analysis System (GSAS)**. Los Alamos National Laboratory Report LAUR 86-748.
- <sup>48</sup> Lenstra, H.W.J., 2008. **Lattices**. Algorithmic Number Theory MSRI Publications, vol.44.
- <sup>49</sup> Massa, W., 2004. **Crystal Structure Determination**. Berlin, Germany. Springer. 4° ed. 226 pp.
- <sup>50</sup> Mukherjee, A. K., 2007. **Ab-initio crystal structure determination from X-ray powder diffraction data**. Kolkata, India. Journal of the Indian Institute of Science. 221-235 pp.
- <sup>51</sup> Müller, U., 2007. **Inorganic structural chemistry**. Wiley. 2° ed. 284 pp.
- <sup>52</sup> Müller, U., 2013. **Symmetry Relationships between Crystal Structures. Applications of Crystallographic Group Theory in Crystal Chemistry**. Oxford University Press, USA. 360 pp.
- <sup>53</sup> Nayak, C., 2000. **Solid State Physics**. University of California, Los Angeles, USA.
- <sup>54</sup> Nossek, E., 2013. **Dual strongly perfect lattices**. Tese de doutorado. Aachen University, Alemanha.
- <sup>55</sup> Patterson, J. D., Bailey, B. C., 2007. **Solid-State physics**. Springer. 727 pp.
- <sup>56</sup> Pecharsky, V., Zvalij, P., 2005. **Fundamentals of powder diffraction and structural characterization**. Springer. 713 pp.
- <sup>57</sup> Quinn, J. Q., Soon-Yi, K., 2009. **Solid state physics: Principles and modern applications**. Berlin, Germany. Springer. 537 pp.
- <sup>58</sup> Rietveld, H. M., 1969. **A profile refinement method for nuclear and magnetic structures**. Journal of Applied Crystallography. 71-80 pp.
- <sup>59</sup> Roisnel, T., Carvajal, J.R., 2001. **WinPLOTR: a Windows tool for powder diffraction patterns analysis Materials Science Forum**. Proceeding of the European Diffraction Conference, vol. 378-381, 118-123 pp.
- <sup>60</sup> Rudolf, P. R., 1993. **Techniques for *ab initio* structure determination from X-ray powder diffraction data**. Materials Chemistry and Physics, USA. 267-272 pp.
- <sup>61</sup> Sakurai, J.J., 1967. **Modern quantum mechanics**. Addison Wesley, 2° ed. 550 pp.
- <sup>62</sup> Saldin, D. K., Shneerson, V. L., Fung, R., 2003. **Surface structure solution by X-ray diffraction: structure completion with positivity and atomicity constraints**. Physica B. vol. 336, 16-26 pp.
- <sup>63</sup> Sands, D.E., 1994. **Introduction to crystallography**. Dover Publications. 192 pp.

- <sup>64</sup> Sivia, D. S., David, I. F., 1994. **A Bayesian approach to extracting structure-factor amplitudes from powder diffraction data.** Acta Crystallography. 703-714 pp.
- <sup>65</sup> Smaalen, S. V., 2007. **Incommensurate crystallography.** Oxford University Press, USA. 288 pp.
- <sup>66</sup> Snellings, R., Machiels, L., Mertens, G., Elsen, J., 2010. **Rietveld refinement strategy for quantitative phase analysis of partially amorphous zeolitized turfaceous rocks.** Geological Society of Belgium. 183-196 pp.
- <sup>67</sup> Souvignier, B., 2008. **Group theory applied to crystallography.** Gargano, Italy. Summer school on mathematical and theoretical crystallography. 57 pp.
- <sup>68</sup> Sternberg, S., 2005. **Group theory and physics.** Cambridge University Press. 444 pg.
- <sup>69</sup> Stewart, R.F., Feil, D., 1979. **A theoretical study of elastic x-ray scattering.** Acta Crystallography. A36, 503-509 pp.
- <sup>70</sup> Toraya, H., 1989. **Whole-powder-pattern decomposition method.** Nagoya Institute of Technology, Japan. The Rigaku Journal. 28-34 pp.
- <sup>71</sup> Tremayne, M., 2004. **Direct space structure solution applications.** Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology. vol. 109, n° 1.
- <sup>72</sup> Trevisan, A., 2007. **Lattice polytopes and toric varieties.** Mathematisch Instituut, Universiteit Leiden. Dissertação de mestrado.
- <sup>73</sup> Vince, A., 1997. **Periodicity, quasiperiodicity and Bieberbach's theorem on crystallographic groups.** The American Mathematical Monthly, vol. 104, n°. 1. 27-35 pp.
- <sup>74</sup> Zachariasen, W.H., 1995. **Theory of X-ray diffraction in crystals.** Dover Publications. 255 pp.
- <sup>75</sup> Ziegler, G. M., 1995. **Lectures on Polytopes.** Springer-Verla. Graduate Texts in Mathematics. vol. 152.
- <sup>76</sup> Warren, B.E., 1990. **X-ray diffraction.** Dover Publications. 381 pp.
- <sup>77</sup> Wolfe, P. M., 1968. **A simplified criterion for the reliability of a powder pattern indexing.** Journal of Applied Crystallography. 108-113 pp.



## Apêndice A

Resultados do refinamento estrutural segundo o software Gsas.

		H100Q0		HOQ100		H25Q75		H50Q50		h75q25			
		HEM		QTZ		HEM		QTZ		HEM		QTZ	
Cell parameters	a	5.03163	4.91024	5.03155	4.91173	5.01703	4.90984	5.02263	4.90967				
	b	5.01920	4.91238	5.03155	4.91173	5.01703	4.90984	5.02263	4.90967				
	c	13.73839	5.40128	13.74108	5.40306	13.68443	5.40225	13.70585	5.40461				
	alpha	90.00000	90.00000	90.00000	90.00000	90.00000	90.00000	90.00000	90.00000	90.00000	90.00000	90.00000	90.00000
	beta	90.00000	90.00000	90.00000	90.00000	90.00000	90.00000	90.00000	90.00000	90.00000	90.00000	90.00000	90.00000
	gamma	120.00000	120.00000	120.00000	120.00000	120.00000	120.00000	120.00000	120.00000	120.00000	120.00000	120.00000	120.00000
FWHM	GU	4.86440	41.78430	49.06500	4.49621	14.60540	1.13088	1548.73000	0.00000				
	LX	6.52891	0.41410	2.18501	2.25050	1.86257	5.38947	2.05609	1.53021				
	asym	-0.03843	1.59371	-1.79509	-2.00689	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000				
	stec	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000				
	L11	0.25371	0.00000	0.25370	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000				
	L12	0.00000	-5.17053	0.00000	-5.17000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000				
	GY	3.80128	-42.51580	-9.47480	3.93441	11.50591	3.82785	1142.08000	-1.85510				
	LY	0.66132	1.31861	1.00000	2.05913	1.05249	0.00000	6.38180	15.24460				
	shft	-5.61252	2.39299	-0.84793	-0.03309	-7.49155	-20.69100	-4.70429	-15.23670				
	ptec	0.00000	-0.58410	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000				
	L22	0.35087	0.00000	0.35087	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000				

	L13	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
	GW	13.98520	39.77830	3.60767	4.50990	38.37160	-3.46320	247.24800	7.57398
	trns	-5.46215	-2.42119	-3.50884	-5.10437	-4.27385	-9.95556	-9.40860	-10.41470
	GP	1.58938	0.50000	1.59000	9.79666	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
	sfec	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
	L33	0.00008	0.00000	0.00008	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
	L23	-0.02085	0.00000	-0.02080	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
Scaling	scale	1.0000E+00	1.0000E+00	3.1073E-01	5.7002E+00	1.2190E+00	6.6568E+00	6.1541E-01	1.0996E+00
	weight	2.62810		1.87440		0.82851		2.30000	
atoms positions	x_cation	0.00000	0.46950	0.00000	0.48617	0.00000	0.54912	0.00000	0.59128
	y_cation	0.00000	-0.07252	0.00000	-0.05904	0.00000	-0.01108	0.00000	0.07880
	z_cation	0.35431	0.13723	0.35475	0.14157	0.35610	0.13532	0.35715	0.30757
	x_anion	0.31987	0.36984	0.32179	0.38118	0.32970	0.42606	0.30970	0.36813
	y_anion	0.00000	0.11640	0.00000	0.12503	0.00000	0.19578	0.00000	0.17814
	z_anion	0.25000	0.37569	0.25000	0.36037	0.25000	0.31080	0.25000	0.18377

## Apêndice B

Listagem dos picos e seus atributos identificados pela metodologia do autor.

Apêndice - tabela 1 - Listagem das reflexões e propriedades dos picos relacionadas a amostra H100Q0.

<b>Ordem</b>	<b>Theta</b>	<b>Altura</b>	<b>Comprimento</b>	<b>Área</b>
<b>1</b>	24.2367	88.3468	0.2204	20.726
<b>2</b>	33.2756	399.7198	0.1706	72.6142
<b>3</b>	35.7494	169.6756	0.1898	34.2828
<b>4</b>	40.9906	59.9457	0.1831	11.686
<b>5</b>	49.5948	88.2868	0.2113	19.8561
<b>6</b>	54.1971	182.634	0.1745	33.9319
<b>7</b>	57.7211	59.0928	0.1702	10.7105
<b>8</b>	57.8417	35.9642	0.1693	6.4822
<b>9</b>	62.5695	72.0214	0.1805	13.8377
<b>10</b>	62.7271	42.2022	0.1538	6.9111
<b>11</b>	64.1327	60.8543	0.1714	11.1054
<b>12</b>	64.2719	36.7947	0.1924	7.5357
<b>13</b>	72.0767	45.2778	0.159	7.6625

Apêndice - tabela 2 - Listagem das reflexões e propriedades dos picos relacionadas a amostra HQ100.

<b>Ordem</b>	<b>Theta</b>	<b>Altura</b>	<b>Comprimento</b>	<b>Área</b>
<b>1</b>	20.9	760.8	0.2	123.2
<b>2</b>	26.7	3603.8	0.1	574.3
<b>3</b>	36.6	264.6	0.2	48.6
<b>4</b>	39.5	249.2	0.2	44.7
<b>5</b>	40.3	119.7	0.2	21.9
<b>6</b>	42.5	146.7	0.2	30
<b>7</b>	45.9	109.8	0.2	22.9
<b>8</b>	50.2	381.1	0.2	83.7
<b>9</b>	55	109.2	0.2	23.6
<b>10</b>	55.4	47	0.2	8.5
<b>11</b>	60	239.5	0.2	52.6
<b>12</b>	67.8	133.6	0.1	20.1
<b>13</b>	67.9	43.1	0.5	22.2
<b>14</b>	68.3	168.8	0.3	48.1
<b>15</b>	68.3	171.8	0.2	37.9
<b>16</b>	73.5	56	0.2	10.5
<b>17</b>	75.7	64.3	0.2	12
<b>18</b>	75.9	48.2	0.1	6.7

Apêndice - tabela 3 - Listagem das reflexões e propriedades dos picos relacionadas a amostra H25Q75.

<b>Ordem</b>	<b>Theta</b>	<b>Altura</b>	<b>Comprimento</b>	<b>Área</b>
<b>1</b>	20.903	307.94	0.15692	51.444
<b>2</b>	24.211	60.242	0.13195	8.4627
<b>3</b>	26.704	1803.6	0.14893	285.96
<b>4</b>	33.238	167.42	0.19012	33.885
<b>5</b>	35.713	114.39	0.16922	20.608
<b>6</b>	36.635	116.81	0.16223	20.174
<b>7</b>	39.562	114.86	0.15476	18.923
<b>8</b>	40.398	56.137	0.1567	9.3647
<b>9</b>	42.545	96.728	0.1512	15.57
<b>10</b>	45.889	55.652	0.16521	9.7882
<b>11</b>	50.226	194.22	0.12202	25.23
<b>12</b>	54.156	61.008	0.15481	10.055
<b>13</b>	60.047	147.81	0.13854	21.8
<b>14</b>	60.11	87.994	0.25629	24.009
<b>15</b>	67.834	83.111	0.1182	10.458
<b>16</b>	68.237	70.58	0.14996	11.268
<b>17</b>	68.395	94.488	0.1379	13.872

Apêndice - tabela 4 - Listagem das reflexões e propriedades dos picos relacionadas a amostra H50Q50.

<b>Ordem</b>	<b>Theta</b>	<b>Altura</b>	<b>Comprimento</b>	<b>Área</b>
<b>1</b>	21.158	315.73	0.095089	31.962
<b>2</b>	24.455	137.84	0.13095	19.217
<b>3</b>	26.949	1392.1	0.12175	180.43
<b>4</b>	39.76	66.91	0.1976	14.075
<b>5</b>	40.606	43.676	0.14039	6.5279
<b>6</b>	41.173	66.804	0.18735	13.324
<b>7</b>	42.764	51.402	0.18082	9.8947
<b>8</b>	49.771	103.21	0.16633	18.276
<b>9</b>	50.452	91.463	0.20554	20.013
<b>10</b>	50.538	80.744	0.098907	8.502
<b>11</b>	54.374	146.02	0.19789	30.762
<b>12</b>	57.892	59.699	0.13917	8.8453
<b>13</b>	60.251	108.33	0.12478	14.391
<b>14</b>	60.396	63.771	0.11698	7.9422
<b>15</b>	62.731	77.292	0.16447	13.533
<b>16</b>	68.016	49.636	0.11148	5.8909
<b>17</b>	68.609	52.72	0.11968	6.7173
<b>18</b>	72.227	51.56	0.16216	8.9008

Apêndice - tabela 5 - Listagem das reflexões e propriedades dos picos relacionadas a amostra H75Q25.

<b>Ordem</b>	<b>Theta</b>	<b>Altura</b>	<b>Comprimento</b>	<b>Área</b>
<b>1</b>	21.104	105.33	0.1228	13.769
<b>2</b>	24.387	152.38	0.14321	23.232
<b>3</b>	26.881	581.43	0.13479	83.434
<b>4</b>	33.411	490.66	0.15571	81.337
<b>5</b>	35.88	232.37	0.19155	47.385
<b>6</b>	41.109	60.834	0.18342	11.879
<b>7</b>	49.701	121.25	0.159	20.523
<b>8</b>	50.381	48.088	0.124	6.3483
<b>9</b>	54.294	148.31	0.22731	35.891
<b>10</b>	62.663	105.18	0.16352	18.31
<b>11</b>	62.823	61.588	0.16249	10.654
<b>12</b>	64.232	67.657	0.16888	12.164
<b>13</b>	64.381	44.637	0.13706	6.5132
<b>14</b>	72.17	50.402	0.14002	7.5134

## Apêndice C

Listagem dos atributos de intensidade dos picos identificados pela metodologia do autor.

<b>H100Q0</b>					
<b>theta - theoretical</b>	<b>d-spacing</b>	<b>theta - exp</b>	<b>height - exp</b>	<b>area - exp</b>	<b>height_max - exp</b>
<b>24.15</b>	3.6855	24.2367	88.3468	20.726	117
<b>33.15</b>	2.7028	33.2756	399.7198	72.6142	432
<b>35.64</b>	2.519	35.7494	169.6756	34.2828	201
<b>40.86</b>	2.2084	40.9906	59.9457	11.686	70
<b>49.46</b>	1.8428	49.5948	88.2868	19.8561	114
<b>54.05</b>	1.6966	54.1971	182.634	33.9319	214
<b>57.56</b>	1.6014	57.7211	59.0928	10.7105	66
<b>62.44</b>	1.4873	62.5695	72.0214	13.8377	95
<b>64.02</b>	1.4543	64.1327	60.8543	11.1054	71
<b>72.24</b>	1.3078	72.0767	45.2778	7.6625	62

<b>H0Q100</b>					
<b>theta - theoretical</b>	<b>d-spacing</b>	<b>theta - exp</b>	<b>height - exp</b>	<b>area - exp</b>	<b>height_max - exp</b>
<b>20.87</b>	4.2574	20.857	760.79	123.16	787
<b>26.65</b>	3.3446	26.656	3603.8	574.34	3808
<b>36.56</b>	2.458	36.589	264.55	48.617	329
<b>39.49</b>	2.2818	39.522	249.2	44.717	299
<b>40.31</b>	2.2375	40.345	119.74	21.943	128
<b>42.47</b>	2.1287	42.509	146.73	29.968	188
<b>45.81</b>	1.9806	45.861	109.75	22.912	178
<b>50.17</b>	1.8184	50.209	381.14	83.658	517
<b>54.9</b>	1.6723	54.957	109.17	23.586	151
<b>59.98</b>	1.5423	60.026	239.53	52.556	342
<b>68.34</b>	1.3726	68.336	171.76	37.864	284
<b>73.53</b>	1.288	73.52	55.98	10.522	98
<b>75.7</b>	1.2565	75.699	64.258	12.033	118

<b>H25Q75</b>					
<b>hematita</b>					
<b>theta - theoretical</b>	<b>d-spacing</b>	<b>theta - exp</b>	<b>height - exp</b>	<b>area - exp</b>	<b>height_max - exp</b>
<b>24.15</b>	3.6855	24.211	60.242	8.4627	87
<b>33.15</b>	2.7028	33.238	167.42	33.885	186
<b>35.64</b>	2.519	35.713	114.39	20.608	148
<b>54.05</b>	1.6966	54.156	61.008	10.055	86
<b>quartzo</b>					
<b>theta - theoretical</b>	<b>d-spacing</b>	<b>theta - exp</b>	<b>height - exp</b>	<b>area - exp</b>	<b>height_max - exp</b>
<b>20.87</b>	4.2574	20.903	307.94	51.444	336
<b>26.65</b>	3.3446	26.704	1803.6	285.96	1992
<b>36.56</b>	2.458	36.635	116.81	20.174	122
<b>39.49</b>	2.2818	39.562	114.86	18.923	154
<b>40.31</b>	2.2375	40.398	56.137	9.3647	83
<b>42.47</b>	2.1287	42.545	96.728	15.57	118
<b>45.81</b>	1.9806	45.889	55.652	9.7882	78
<b>50.17</b>	1.8184	50.226	194.22	25.23	239
<b>59.98</b>	1.5423	60.047	147.81	21.8	194
<b>68.34</b>	1.3726	68.395	94.488	13.872	148

<b>H50Q50</b>					
<b>hematita</b>					
<b>theta - theoretical</b>	<b>d-spacing</b>	<b>theta - exp</b>	<b>height - exp</b>	<b>area - exp</b>	<b>height_max - exp</b>
<b>24.15</b>	3.6855	24.455	137.84	19.217	149
<b>40.86</b>	2.2084	41.173	66.804	13.324	97
<b>49.46</b>	1.8428	49.771	103.21	18.276	149
<b>54.05</b>	1.6966	54.374	146.02	30.762	195
<b>57.56</b>	1.6014	57.892	59.699	8.8453	77
<b>62.44</b>	1.4873	62.731	77.292	13.533	103
<b>72.24</b>	1.3078	72.227	51.56	8.9008	83
<b>quartzo</b>					
<b>theta - theoretical</b>	<b>d-spacing</b>	<b>theta - exp</b>	<b>height - exp</b>	<b>area - exp</b>	<b>height_max - exp</b>
<b>20.87</b>	4.2574	21.158	315.73	31.962	288
<b>26.65</b>	3.3446	26.949	1392.1	180.43	1555
<b>39.49</b>	2.2818	39.76	66.91	14.075	99
<b>40.31</b>	2.2375	40.606	43.676	6.5279	71
<b>42.47</b>	2.1287	42.764	51.402	9.8947	86
<b>50.17</b>	1.8184	50.452	91.463	20.013	164
<b>59.98</b>	1.5423	60.251	108.33	14.391	155
<b>67.78</b>	1.3826	68.016	49.636	5.8909	84
<b>68.34</b>	1.3726	68.609	52.72	6.7173	90



<b>H75Q25</b>					
<b>hematita</b>					
<b>theta - theoretical</b>	<b>d-spacing</b>	<b>theta - exp</b>	<b>height - exp</b>	<b>area - exp</b>	<b>height_max - exp</b>
<b>24.15</b>	3.6855	24.387	152.38	23.232	171
<b>33.15</b>	2.7028	33.411	490.66	81.337	600
<b>35.64</b>	2.519	35.88	232.37	47.385	251
<b>40.86</b>	2.2084	41.109	60.834	11.879	82
<b>49.46</b>	1.8428	49.701	121.25	20.523	169
<b>54.05</b>	1.6966	54.294	148.31	35.891	195
<b>62.44</b>	1.4873	62.663	105.18	18.31	117
<b>72.24</b>	1.3078	72.17	50.402	7.5134	69
<b>quartzo</b>					
<b>theta - theoretical</b>	<b>d-spacing</b>	<b>theta - exp</b>	<b>height - exp</b>	<b>area - exp</b>	<b>height_max - exp</b>
<b>20.87</b>	4.2574	21.104	105.33	13.769	123
<b>26.65</b>	3.3446	26.881	581.43	83.434	612
<b>50.17</b>	1.8184	50.381	48.088	6.3483	78