UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS

"REFINAMENTO DE ESTRUTURAS CRISTALINAS POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X PELO MÉTODO DE MÍNIMOS QUADRADOS UTILIZANDO DADOS DE AMOSTRAS POLICRISTALINAS".

Carlos Alberto De Simone

Dissertação apresentada ao Instituto de Física e Química de São Carlos, para obtenção do título de Mestre em Física Aplicada.

Orientadora: Profa. Dra. Y.P. Mascarenhas.

Departamento de Física e Ciência dos Materiais
São Carlos, 1983

BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS - USP
FÍSICA

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE _____

CARLOS ALBERTO DE SIMONE

APRESENTADA AO INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS, DA
UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 11 DE março DE 1983.

COMISSÃO JULGADORA:

Dr. Yvonne Primerano Mascarenhas - Orientador

Dr. Aldo Félix Craievich

Dr. Darcy Pedro Svisero

DEDICO

À minha mãe; aos meus irmãos;
à Roseli e ao grande amigo
Carlos A. Trombela.

Este trabalho contou com o apoio financeiro do CNPq,
CAPES, FAPESP, BID e FINEP.

CAPÍTULO III - MÉTODO DE REFINAMENTO

3.1 - Refinamento pelo método de mínimos quadrados	56
3.2 - Índice de discordância "R"	63
3.3 - Cálculo do desvio padrão	64
3.4 - Fundamentos teóricos dos métodos de análise de perfil e das intensidades integradas	67
3.4.1 - Introdução	67
3.4.2 - Sistema de pesos	71
3.4.3 - Valores estimados dos parâmetros	76
3.4.4 - Desvios padrão dos parâmetros estimados	78
3.4.5 - Superposição dos picos de difração	81
3.5 - Descrição do programa POWLS	85
3.5.1 - A subrotina FUNNY	85
3.5.2 - Sequência de cálculos	87

CAPÍTULO IV - REFINAMENTO E DESCRIÇÃO DA ESTRUTURA

4.1 - Introdução	90
4.2 - Coleta dos dados	92
4.3 - Refinamento da estrutura	94
4.4 - Discussão da estrutura	96
4.5 - Sugestões para trabalhos futuros	98

APÊNDICE 1 - FATORES DE MULTIPLICIDADE PARA DIFRATOGRAMAS DE PÓ	115
APÊNDICE 2 - LISTAGEM DO PROGRAMA PLOT.FTN PARA LEVANTAR UMA CURVA DE $(I \times 2\theta)$	116
APÊNDICE 3 - LISTAGEM DO PROGRAMA INTEGR.FOR QUE CALCULA AS INTENSIDADES INTEGRADAS SOB OS PICOS DE DIFRAÇÃO	119
APÊNDICE 4 - LISTAGEM DO PROGRAMA POWLS	121
APÊNDICE 5 - LISTAGEM DO PROGRAMA REFL.FOR QUE GERA TODAS AS REFLEXÕES INDEPENDENTES	132
APÊNDICE 6 - ARQUIVO DE DADOS DE ENTRADA UTILIZADO PELO PROGRAMA POWLS	139
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	142

LISTA DE FIGURAS E SUAS LEGENDAS

FIGURA I.1 - Espalhamento da radiação eletromagnética por uma partícula carregada e acelerada	3
FIGURA I.2 - Decomposição do vetor elétrico do feixe de raios X incidente num cristal	5
FIGURA I.3 - Espalhamento de raios X por um átomo	7
FIGURA I.4 - Curva do fator de espalhamento atômico	10
FIGURA I.5 - Combinação de duas ondas de diferentes amplitudes f_1 e f_2 e diferentes fases ϕ_1 e ϕ_2	12
FIGURA I.6 - Combinação de duas ondas vetores num diagrama de Argand	14
FIGURA I.7 - Difração de raios X por um cristal	16
FIGURA I.8 - Equivalência de uma reflexão de segunda ordem (100) e uma reflexão de primeira ordem (200)	20
FIGURA I.9 - O efeito do arranjo atômico na diferença de fase entre raios difratados	22
FIGURA II.10 - Formação de um cone difratado no método do pó	33
FIGURA II.11 - Formação dos diversos cones de difração	34
FIGURA II.12 - Câmara de Debye-Scherrer	35
FIGURA II.13 - Geometria do método	35
FIGURA II.14 - Difratoograma	36
FIGURA II.15 - Difração por um cristal girando em torno do ângulo de Bragg	39
FIGURA II.16 - Espalhamento numa direção fixa durante a rotação do cristal	40
FIGURA II.17 - A distribuição de normais a planos para um par-	

ticular cone de raios refletidos	43
FIGURA II.18 - Intersecção de cones de raios difratados com o filme de Debye-Scherrer	45
FIGURA II.19 - Secção de uma amostra cilíndrica	46
FIGURA II.20 - Esquema do tambor rotatório	50
FIGURA II.21 - Curva de $(I \times 2\theta)$	51
FIGURA III.22 - Correlação entre valores de $\Delta_{i,k'}$ para o mesmo pico de Bragg	83
FIGURA IV.23 - O grupo espacial $R\bar{3}m$	99
FIGURA IV.24 - Gráfico dos picos experimentais	100
FIGURA IV.25 - Empacotamento molecular	101
FIGURA IV.26 - Poliedro coordenado pelo átomo de Ce	102

LISTA DE TABELAS E SUAS LEGENDAS

TABELA IV.1 - Linhas observadas no difratograma de pó, comparadas com os dados da ficha ASTM e com as linhas calculadas	103
TABELA IV.2 - Reflexões geradas pelo programa REFL.FOR	104
TABELA IV.3 - Reflexões superpostas contribuindo para os picos de difração e intensidades in- tegradas corrigidas por absorção	108
TABELA IV.4 - Parâmetros posicionais atômicos da flo - rencita e da goyazita	109
TABELA IV.5 - Distâncias e ângulos interatômicos para a florencita	110
TABELA IV.6 - Intensidades calculadas e observadas	111
TABELA I.7 - Condições das reflexões para a escolha da cela unitária	114

RESUMO

A estrutura da florencita foi refinada pelo método de mínimos quadrados, utilizando dados experimentais obtidos através do método de Debye-Scherrer.

A coleta dos dados das intensidades integradas foi feita através da leitura do difratograma de pó por um microdensitômetro óptico automático, e empregando métodos de análise numérica para fazer a integração da função $(2\theta, Y)$, tabelada a pontos equidistantes.

Foram observados 14 picos de difração e as reflexões que se superpunham contribuindo para as intensidades dos picos foram identificadas e suas contribuições levadas em conta através de seus fatores de multiplicidade.

O refinamento foi feito com o programa POWLS (Powder Least Squares) e inicialmente foram fornecidos os parâmetros posicionais dos átomos da Goyazita, que é isomorfa com a florencita.

As intensidades observadas foram corrigidas pelos fatores de Lorentz-polarização e adsorção.

O índice de discordância R atingido para os 14 picos de difração observados foi de 0.097.

A fórmula molecular da florencita é $\text{CeAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$. O composto cristaliza no sistema hexagonal com parâmetros de rede $a_0 = 6.96 \text{ \AA}$; $c_0 = 16.33 \text{ \AA}$; $\alpha = \beta = 90^\circ$; $\gamma = 120^\circ$; $V = 685.07 \text{ \AA}^3$. O grupo espacial é $R\bar{3}m$ com $Z = 3$ e densidade calculada igual a 3.67 g.cm^{-3} .

ABSTRACT

The crystal structure of the florencita was refined by least squares using experimental data obtained with the Debye-Scherrer method.

An automatic optical microdensitometer was used for the data collection from powder diffractogram and numerical analysis methods for the integration of the function $(2\theta, Y)$ which is tabulated at equidistant points.

14 diffraction peaks were observed, reflections which superpose contributing to the same peak were identified and their contributions were taken in account using multiplicity factors.

The program POWLS (Powder Least Squares) was used for the refinement and initially the positional parameters of the atoms of the Goyazite, which is isomorfous with the florencita were used.

Intensities were corrected for the Lorentz, polarization and absortion factors.

The final R factor for the 14 peaks was of 0.097.

The molecular formula of the florencita is $\text{CeAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$. It crystallizes in the hexagonal system, space group $R\bar{3}m$ with cell parameters $a_0 = 6.96 \text{ \AA}$; $c_0 = 16.33 \text{ \AA}$; $\alpha = \beta = 90^\circ$; $\gamma = 120^\circ$; $V = 685.07 \text{ \AA}^3$ and the calculated density is of 3.67 g.cm^{-3} .

INTRODUÇÃO

Apresentamos esta dissertação obedecendo o seguinte esquema:

No capítulo I estudamos alguns aspectos teóricos gerais da difração de raios X por cristais.

No capítulo II vemos o método de difração de raios X onde se utiliza amostra policristalina e mais especificamente o método de Debye-Scherrer com todo o processo utilizado para se calcular as intensidades integradas das reflexões.

O capítulo III, traz o método de refinamento utilizado, ou seja, de mínimos quadrados e um desenvolvimento teórico sobre as equações observacionais dos métodos de refinamento utilizando intensidades integradas das reflexões e do método utilizando análise do perfil. Ainda neste capítulo temos uma descrição do programa POWLS que foi utilizado neste trabalho.

O capítulo IV apresenta uma descrição da estrutura, a descrição da coleta dos dados, o refinamento da estrutura e apresenta os resultados do refinamento. Neste capítulo fazemos também uma discussão geral e algumas sugestões para trabalhos futuros.

CAPÍTULO I

1 - ALGUNS ASPECTOS DA TEORIA DA DIFRAÇÃO DE RAIOS X POR CRISTAIS

1.1 - INTRODUÇÃO

A difração de raios X é uma técnica amplamente utilizada na cristalografia. As intensidades dos feixes difratados, que são quantidades observadas experimentalmente, podem ser explicadas através das teorias dinâmica e cinemática.

Na teoria dinâmica todas as interações das ondas dentro do cristal são levadas em conta, como por exemplo, o fato de que o feixe incidente pode ser refletido mais de uma vez antes de sair do cristal.

A teoria cinemática é aplicável a cristais considerados idealmente imperfeitos, ou seja, que devido a defeitos e deslocamentos podem ser descritas pelo modelo de mosaico. O cristal é a justaposição de pequenos cristais perfeitos que tem aproximadamente a mesma orientação, e dentro dos quais não se produz o fenômeno da extinção.

Esta teoria baseia-se então no cálculo da interferência para as ondas espalhadas por átomos individuais. Assume-se que a amplitude difratada é sempre pequena tal que a interação entre as ondas incidentes e espalhadas podem ser desprezadas.

Considera-se então as seguintes aproximações:

- 1) O cristal deve ter tamanho muito pequeno;
- 2) não há reespalhamento dentro do cristal;

- 3) a velocidade de propagação dos raios X dentro do cristal é igual à velocidade de propagação da luz no vácuo, o que significa que são desprezadas as interações entre os feixes incidente e espalhado;
- 4) o índice de refração do cristal para raios X é igual à unidade (consequência da aproximação 3);
- 5) o espalhamento é elástico, não levando em conta, portanto nenhuma absorção de radiação, quer incidente ou espalhada, pelo cristal.

Baseado na teoria cinemática J.J. Thomson obteve a expressão para a intensidade do espalhamento da radiação eletromagnética por elétrons livres que veremos a seguir.

Desde que um campo elétrico exerce uma força sobre uma partícula carregada, o campo elétrico oscilante de um feixe de raios X introduzirá qualquer elétron a um movimento de oscilação em torno de sua posição de equilíbrio. Desta forma o elétron é continuamente acelerado e desacelerado durante seu movimento e portanto torna-se uma fonte de radiação eletromagnética.

Supondo-se que a intensidade do vetor elétrico de um feixe de raios X primário é E_0 , então a força exercida sobre um elétron de carga "e" é $E_0 \cdot e$, e a aceleração como resultado desta força é:

$$a = \frac{E_0 \cdot e}{m} \quad (1.1)$$

onde m é a massa do elétron.

Uma partícula carregada e acelerada é uma fonte de radiação eletromagnética, que emite como um conjunto de ondas esféricas. Consideremos um elétron na posição 0 da figura I.1, com uma aceleração "a" ao longo do eixo Z. Devido a esta aceleração do elétron teremos os campos elétricos e magnéticos apontando em

direções tangenciais a superfície da esfera, como mostra a figura I.1.

Figura I.1 - Espalhamento da radiação eletromagnética por uma partícula carregada e acelerada.

Se o ponto P está a uma distância "r" do elétron e o vetor que liga o ponto O ao ponto P forma um ângulo ϕ com o eixo Z, então as magnitudes dos vetores campo elétrico e magnético são dadas por:

$$E = H = \left(\frac{a e}{r c^2} \right) \sin \phi \quad (1.2)$$

onde "c" é a velocidade da luz.

Substituindo a expressão (1.1) que dá o valor de "a", em (1.2) temos:

$$E = \left(\frac{E_0 e^2}{r m c^2} \right) \sin \phi .$$

A energia por unidade de área de secção transversal de

um feixe, conhecida como sua intensidade é proporcional ao quadrado do vetor elétrico, e é dada por:

$$I = \left(\frac{c}{4\pi} \right) \cdot E^2$$

Então a razão das intensidades do feixe de raios X incidente e do feixe espalhado é:

$$\frac{I}{I_0} = \frac{\frac{c E^2}{4\pi}}{\frac{c E_0^2}{4\pi}} = \left[\frac{\frac{E_0 e^2 \sin \phi}{r m c^2}}{E_0} \right]^2 = \left(\frac{e^2 \sin \phi}{r m c^2} \right)^2 \quad (1.3)$$

Até este ponto assumiu-se por simplicidade que o vetor elétrico do feixe de raios X incidente oscila em uma única direção, ou seja, que o feixe de raios X é plano polarizado. Entretanto, o raios X utilizado nos experimentos de difração é não polarizado, assim, os seus vetores elétricos assumem todas as direções. A amplitude efetiva da radiação após ela ser refletida pelo cristal a um ângulo 2θ vai consistir somente destas componentes vetoriais após a reflexão, e esta característica tem o efeito de reduzir a intensidade do feixe de raios X por um fator "p", conhecido como o *fator de polarização*. Consideremos um feixe de raios X não polarizado incidindo sobre um cristal, isto é, o vetor elétrico do feixe de raios X direto está em direções randômicas. Na figura I.2 este vetor é representado por E_0 .

Decompondo-se o vetor E_0 em suas componentes perpendicular e paralela ao plano do feixe direto e do feixe refletido, ficamos com $E_{0\perp}$ e $E_{0\parallel}$ como mostra a figura I.2. Desde que E_0 é randômico, estas duas componentes ocorrerão com frequências iguais, e as intensidades associadas com essas componentes são iguais. Então:

$$I_{O\perp} = I_{O//} = \frac{1}{2} I_O \quad (1.4)$$

e

$$I_{O\perp} + I_{O//} = I_O \quad (1.5)$$

Figura 1.2 - Decomposição do vetor elétrico do feixe de raios X incidente.

Pela equação (1.3) vemos que a intensidade espalhada por um elétron depende do ângulo ϕ . Então para as intensidades espalhadas $I_{\perp}$ e $I_{//}$ temos:

$$I_{\perp} = I_{O\perp} \left(\frac{e^2}{rmc^2} \right) \sin^2 \phi_{\perp} .$$

Substituindo $I_{O\perp}$ da equação (1.4) e fazendo $\phi_{\perp}$ igual a 90° vem:

$$I_{\perp} = \frac{1}{2} I_O \left(\frac{e^2}{rmc^2} \right)^2$$

e da mesma forma:

$$I_{//} = I_{O//} \left(\frac{e^2}{rmc^2} \right)^2 \sin^2 \phi_{//} .$$

Substituindo $I_{O//}$ da equação (1.4) e também substituindo $\phi_{//}$ por $90^\circ - 2\theta$ temos:

$$I_{//} = \frac{1}{2} I_0 \left(\frac{e^2}{rmc^2} \right)^2 \cos^2 2\theta$$

A intensidade total do feixe refletido é:

$$I = I_{\perp} + I_{//}$$

ou

$$\begin{aligned} & \frac{1}{2} I_0 \left(\frac{e^2}{rmc^2} \right)^2 + \frac{1}{2} I_0 \left(\frac{e^2}{rmc^2} \right)^2 \cos^2 2\theta = \\ & = \left[I_0 \left(\frac{e^2}{rmc^2} \right)^2 \right] \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{2} \cos^2 2\theta \right) = \\ & = \left[I_0 \left(\frac{e^2}{rmc^2} \right)^2 \right] p \end{aligned} \quad (1.6)$$

que é a equação de Thomson para a intensidade de espalhamento elástico por um elétron livre.

O termo entre colchetes na equação (1.6) nos dá a magnitude da intensidade se não houvesse redução da mesma devido à componente $E_{//}$ com o ângulo $\phi = 90^\circ - 2\theta$. O termo p dá o fator pelo qual a intensidade do feixe refletido é reduzido devido a este efeito e é chamado fator de polarização. O fator p varia somente num intervalo limitado numericamente entre 1 e 1/2 e depende somente do ângulo 2θ não sendo afetado pela geometria do método aplicado.

Analisando a equação (1.6) podemos ver que a intensidade do espalhamento é inversamente proporcional ao quadrado da massa do elemento espalhador, logo o núcleo atômico terá uma intensidade de espalhamento bem pequena devido a sua massa ser bastante grande em relação à dos elétrons.

1.2 - FATOR DE ESPALHAMENTO ATÔMICO (f)

Quando um feixe de raios X incide num átomo, cada elétron inicia um movimento de vibração e vai espalhar parte da radiação coerentemente, enquanto que o núcleo atômico praticamente não oscila devido à equação (1.6).

Desta forma o efeito resultante é que o espalhamento coerente por um átomo é próprio somente dos seus elétrons. Na figura I.3 temos uma representação de um átomo onde os elétrons estão dispostos em torno do núcleo central.

Figura I.3 - Espalhamento de raios X por um átomo

As ondas espalhadas na direção do feixe incidente pelos elétrons A e B estão exatamente em fase porque cada onda percorre a mesma distância antes e depois do espalhamento, ou seja, não existe uma diferença de caminho para as ondas espalhadas. Como se vê na Figura I.3 a outra onda espalhada na direção 2θ tem uma diferença de caminho igual a $CB - AD$ e portanto está fora de fase ao longo da frente de onda. Desta forma teremos uma interferência nas ondas espalhadas tal que a amplitude resultante da onda espalhada nessa direção é menor do que a produzida na direção do feixe

incidente. Definie-se a quantidade f , como o fator de espalhamento atômico, que descreve a eficiência de espalhamento de um dado átomo numa direção, ou:

$$f = \frac{\text{amplitude de onda espalhada por um átomo}}{\text{amplitude de onda espalhada por um elétron}}$$

Então, para qualquer espalhamento por átomos na direção do feixe de raios X incidente temos $f = Z = \text{número atômico}$, mas à medida que aumentamos o ângulo θ , as ondas espalhadas por elétrons individuais tornam-se mais e mais fora de fase e f diminui. O fator de espalhamento dependerá também do comprimento de onda λ da radiação utilizada, e será uma função da forma:

$$f = f(Z, \sin \frac{\theta}{\lambda}) \quad (1.7)$$

Na figura I.4 temos uma curva típica da variação de f com o aumento do ângulo θ .

A amplitude da onda espalhada por um átomo ainda é afetada por movimentos de oscilação devidos à temperatura, à sua massa como vemos na equação (1.6) e à sua interação com outros átomos.

A agitação térmica espalha a nuvem eletrônica por um volume maior, fazendo com que o fator de espalhamento do átomo real decaia mais rapidamente do que no modelo do átomo estacionário. Desta forma, o fator de espalhamento atômico é afetado por um termo $\exp[-B(\sin^2 \theta)/\lambda^2]$, e a expressão para o fator de espalhamento atômico afetada pelo movimento térmico é:

$$f = f_0 \exp \left[\frac{-B(\sin^2 \theta)}{\lambda^2} \right] \quad (1.8)$$

onde f_0 é o fator de espalhamento do átomo considerado estacionário e isolado. A quantidade B é chamada coeficiente de temperatura e seu valor é dado por:

$$B = S \pi^2 \overline{\mu}_1^2$$

onde μ_1 é a amplitude quadrática média da vibração atômica, na direção normal ao plano de reflexão.

O valor de B também pode ser avaliado em termos da temperatura característica através da expressão derivada por Debye e Waller:

$$B = \left(\frac{6 h^2 T}{m k \phi^2} \right) Q \left(\frac{\phi}{T} \right)$$

onde

m = massa do átomo

h = constante de Planck

k = constante de Boltzmann

T = temperatura absoluta

ϕ = temperatura característica de Debye

$Q(\phi/T)$ = fator de quantização que foi tabulado por Debye e está bem próximo da unidade para $T > \phi$

Utilizando então a equação (1.8) como uma aproximação para o movimento térmico, assume-se que cada átomo do cristal sofre o mesmo movimento isotérmico médio. A correção $\exp[(-B \sin^2 \theta)/\lambda^2]$ pode ser usada para cada f na somatória de F , tal que:

$$T_F = O_F e^{-(B \sin^2 \theta)/\lambda^2} \quad (1.9)$$

e

$$|T_F|^2 = |O_F|^2 e^{-(2B \sin^2 \theta)/\lambda^2}$$

onde

O_F = o fator de estrutura a 0 K

T_F = o fator de estrutura a temperatura ambiente

Aplicando-se logarítmo em ambos os lados da equação (1.9) temos:

$$\ln \left(\frac{T_F}{O_F} \right) = -B \sin^2 \theta / \lambda^2 \quad (1.10)$$

e esta expressão tem a forma de:

$$y = kx$$

onde

$$y = \ln \left(\frac{T_F}{O_F} \right)$$

e

$$x = \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}$$

tal que a equação (1.10) dará uma linha reta com coeficiente angular dado por:

$$k = -B$$

Na figura I.4 abaixo pode ser vista a variação do fator de espalhamento de uma átomo em função de $(\sin \theta / \lambda)$ para diferentes valores de B.

Figura I.4 - Curva do fator de espalhamento atômico

1.3 - DIFRAÇÃO

Difração é o espalhamento de ondas por uma rede periódica e a recombinação das ondas espalhadas em várias direções. Para que possamos entender melhor o fenômeno da difração, vamos abordar inicialmente alguns aspectos da teoria ondulatória.

1.3.1 - COMBINAÇÃO DE DUAS ONDAS

Uma dada reflexão (hkl) consiste do espalhamento combinado por todos os átomos da estrutura. As ondas espalhadas por uma cela unitária que é a unidade periódica representativa de uma estrutura cristalina, estarão em fase com as ondas espalhadas por celas unitárias vizinhas se a equação de Bragg dada pela equação (1.25) é satisfeita.

Consideremos a combinação de duas ondas (espalhadas por dois átomos) de mesma frequência, mas tendo, em geral diferentes amplitudes e fases.

As figuras I.5a e I.5b ilustram duas ondas ω_1 e ω_2 , com frequências angulares ω , tendo amplitudes f_1 e f_2 , e correspondentes fases ϕ_1 e ϕ_2 respectivamente.

Estas ondas podem ser representadas analiticamente como:

$$\omega_1 = f_1 \cos(\omega t - \phi_1) = f_1 [\cos \omega t \cos \phi_1 + \sin \omega t \sin \phi_1] \quad (1.11)$$

$$\omega_2 = f_2 \cos(\omega t - \phi_2) = f_2 [\cos \omega t \cos \phi_2 + \sin \omega t \sin \phi_2] \quad (1.12)$$

FIGURA 1.5 - Combinação de duas ondas de diferentes amplitudes f_1 e f_2 e diferentes fases ϕ_1 e ϕ_2

A soma $\omega_1 + \omega_2$ é dada por:

$$\begin{aligned} \omega = & (\cos \omega t) (f_1 \cos \phi_1 + f_2 \cos \phi_2) + \\ & + (\sin \omega t) (f_1 \sin \phi_1 + f_2 \sin \phi_2) \end{aligned} \quad (1.13)$$

Se ω é tomado da forma $F \cos(\omega t - \phi)$ então:

$$\omega = F(\cos \omega t \cos \phi + \sin \omega t \sin \phi) \quad (1.14)$$

Comparando-se os coeficientes nas equações (1.13) e (1.14) nós obtemos:

$$F \cos \phi = f_1 \cos \phi_1 + f_2 \cos \phi_2 \quad (1.15)$$

e

$$F \sin \phi = f_1 \sin \phi_1 + f_2 \sin \phi_2 \quad (1.16)$$

Portanto:

$$F = \left[(f_1 \cos \phi_1 + f_2 \cos \phi_2)^2 + (f_1 \sin \phi_1 + f_2 \sin \phi_2)^2 \right]^{1/2} \quad (1.17)$$

e

$$\operatorname{tg} \phi = \frac{(f_1 \sin \phi_1 + f_2 \sin \phi_2)}{(f_1 \cos \phi_1 + f_2 \cos \phi_2)} \quad (1.18)$$

Esta análise mostra que a combinação de duas ondas de mesma frequência, mas com diferentes amplitudes e fases resultam numa terceira onda de mesma frequência, mas com amplitudes e fases diferentes, como pode ser visto na figura I.5c.

1.3.2 - DIAGRAMA DE ARGAND

A combinação de ondas pode ser representada de uma maneira clara e concisa por um diagrama de Argand, onde as ondas são representadas como vetores com suas componentes reais e imaginárias. Assim se tivermos as equações da forma:

$$\vec{f}_1 = f_1 \cos \phi_1 + i f_1 \sin \phi_1 \quad (1.19)$$

$$\vec{f}_2 = f_2 \cos \phi_2 + i f_2 \sin \phi_2 \quad (1.20)$$

elas poderão ser decompostas pelas representações vetoriais como mostra a figura I.6, onde $\vec{F}$ é o vetor resultante.

Figura 1.6 - Combinação de duas ondas como vetores num diagrama de Argand

Pelo teorema de Moivre temos que:

$$e^{\pm i\phi} = \cos \phi \pm i \sin \phi \quad (1.21)$$

logo as equações (1.19) e (1.20) podem ser escritas na forma:

$$\vec{f}_1 = f_1 e^{i\phi_1}$$

e

$$\vec{f}_2 = f_2 e^{i\phi_2}$$

portanto, o vetor $\vec{F}$ resultante é dado por:

$$\vec{F} = f_1 e^{i\phi_1} + f_2 e^{i\phi_2} \quad (1.22)$$

sendo que $\vec{F}$, $\vec{f}_1$ e $\vec{f}_2$ são vetores, tendo magnitudes e direções no diagrama de Argand, e $e^{i\phi}$ pode ser considerado como um operador matemático que gira um vetor no sentido anti-horário no plano complexo através de um ângulo ϕ tomado em relação ao eixo real.

Este tratamento feito para duas ondas pode ser estendido para N ondas, onde a resultante da equação (1.22) torna-se:

$$\vec{F} = f_1 e^{i\phi_1} + f_2 e^{i\phi_2} + \dots + f_j e^{i\phi_j} + \dots + f_N e^{i\phi_N}$$

ou

$$\vec{F} = \sum_{j=1}^N f_j e^{i\phi_j} \quad (1.23)$$

Assim os vetores poderiam ser representados num diagrama de Argand como da figura I.6 onde a resultante $\vec{F}$ é dada por:

$$\vec{F} = |\vec{F}| e^{i\phi} \quad (1.24)$$

e a amplitude $|\vec{F}|$ é dada por:

$$|\vec{F}|^2 = \vec{F} \times \vec{F}^*$$

onde $\vec{F}^*$ é o complexo conjugado de $\vec{F}$, ou seja:

$$\vec{F}^* = |\vec{F}| e^{-i\phi}$$

Fazendo-se uma analogia com a expressão (1.17) temos que:

$$|\vec{F}| = (A^2 + B^2)^{1/2}$$

onde

$$A = \sum_{j=1}^N f_j \cos \phi_j$$

e

$$B = \sum_{j=1}^N f_j \sin \phi_j$$

A e B são, respectivamente as componentes reais e imaginárias de $\vec{F}$, e a fase ϕ é dada por:

$$\operatorname{tg} \phi = \frac{B}{A}$$

1.3.3 - CONDIÇÕES DE DIFRAÇÃO

Consideremos a figura I.7 onde temos uma secção de um cristal cujos átomos estão dispostos sobre um conjunto de planos paralelos A,B,C, ..., normais ao plano do desenho e separados por uma distância d' . Supondo que um feixe perfeitamente paralelo de raios X monocromático de comprimento de onda λ incide neste cristal formando um ângulo θ , chamado ângulo de Bragg (Azaroff e Buerger, 1958), onde θ é medido entre o feixe incidente e o plano particular em consideração, queremos saber se esse feixe incidente de raios X será difratado pelo cristal, e caso seja, sob quais condições.

Figura I.7 - Difração de raios X por um cristal

Quando um feixe de raios X incide num cristal, os átomos espalharão este feixe em todas as direções e nós veremos que em algumas dessas direções os feixes espalhados estarão completamente em fase, reforçando-se entre si para formar feixes difratados.

Na figura I.7, vê-se uma condição particular, onde somente um feixe difratado é mostrado, formando um ângulo θ de reflexão igual ao ângulo θ de incidência. Considerando inicialmente um plano, tem-se que os raios 1 e 1a do feixe incidente atingem os átomos P e K no primeiro plano e são espalhados em todas as direções. Somente nas direções 1' e 1'a estão os feixes completamente em fase, e então capazes de se reforçarem. Isto acontece porque a diferença nos caminhos óticos entre a frente de onda XX' e YY' é igual a:

$$QK - PR = PK \cos \theta - PK \cos \theta = 0$$

Similarmente, tem-se que os raios espalhados por todos os átomos no primeiro plano em uma direção paralela à 1' estão em fase e somam suas contribuições ao feixe difratado. Isto ocorre para todos os planos separadamente fornecendo uma condição de reforçamento para os raios espalhados pelos diferentes planos. Os raios 1 e 2 por exemplo, são espalhados pelos planos A e B que contêm os átomos K e L respectivamente, e a diferença de caminho 1kl' e 2L2' é:

$$ML + NL = d' \sin \theta + d' \sin \theta = 2 d' \sin \theta$$

Esta é também a diferença de caminho para os raios superpostos espalhados ainda pelos planos A e B e por átomos localizados nas posições S e P na direção mostrada, desde que nesta direção não exista diferença de caminho entre os raios espalhados por S e L ou P e K. Os raios espalhados 1' e 2' estarão completamente em fase se a diferença de caminho for igual a um número inteiro n de comprimentos de onda, ou se:

$$n\lambda = 2 d' \sin \theta$$

Esta relação foi primeiramente formulada por W.L. Bragg

e é conhecida como LEI DE BRAGG.

A lei de Bragg estabelece a condição essencial para que ocorra difração. "n" é a ordem de difração e pode assumir qualquer valor inteiro desde que $\sin \theta$ não exceda a unidade, e é igual ao número de comprimentos de onda da diferença de caminho ótico entre raios espalhados por planos adjacentes. Portanto, para valores fixos de λ e d' podem existir diversos ângulos de incidência $\theta_1, \theta_2, \theta_3, \dots$ para os quais a difração pode ocorrer para $n=1,2,3,\dots$. Em uma reflexão de primeira ordem ($n=1$), os caminhos óticos dos raios espalhados 1' e 2' da figura I.7 poderiam diferir por um comprimento de onda, os raios 1' e 3' por dois comprimentos de onda, e assim por diante dentro do cristal. Os raios espalhados por todos os átomos em todos os planos estão, portanto, completamente em fase e se reforçam para formarem um feixe difratado na direção mostrada (interferência construtiva). Em todas as outras direções os feixes espalhados estão fora de fase e sofrem enfraquecimento (interferência destrutiva).

Em resumo, difração é essencialmente um fenômeno de espalhamento no qual um grande número de átomos cooperam. Desde que os átomos estão arranjados periodicamente em uma rede, os raios espalhados por eles possuem relações de fases definidas entre si. Essas relações de fase são tais que ocorre interferência destrutiva na maioria das direções de espalhamento, mas em poucas direções acontece interferência construtiva e os feixes difratados são formados.

Fazendo-se algumas considerações geométricas, temos que:

- a) O feixe incidente, a normal ao plano de reflexão e o feixe difratado são coplanares.
- b) O ângulo entre o feixe difratado e a direção do feixe incidente é sempre 2θ . Este é o ângulo que medimos, experimentalmente conhecido como o ângulo de difração.

Analizando a lei de Bragg dada por:

$$n\lambda = 2d' \sin \theta$$

vemos que $\sin \theta$ não pode exceder a unidade e temos:

$$\frac{n\lambda}{2d'} = \sin \theta$$

como $\sin \theta \leq 1$ vem que:

$$n\lambda \leq 2d'$$

Para haver difração o menor valor de n é 1 ($n=0$ corresponde ao feixe difratado na mesma direção do feixe transmitido, e não pode ser observado). Portanto, a condição de difração para qualquer ângulo observável 2θ é:

$$\lambda \leq 2d'$$

e podemos escrever a lei de Bragg na forma:

$$\lambda = 2 \left(\frac{d'}{n} \right) \sin \theta$$

Desde que o coeficiente de λ é agora a unidade, consideremos a reflexão de qualquer ordem como uma reflexão de primeira ordem por planos não reticulares, espaçados de uma distância $1/n$ do espaçamento anterior.

Fazendo $d = d'/n$, escrevemos a lei de Bragg como:

$$\lambda = 2d \sin \theta \tag{1.25}$$

1.3.4 - DIREÇÕES DE DIFRAÇÃO

Na figura I.8 vemos que vários ângulos de difração $2\theta_1$,

$2\theta_2, 2\theta_3, \dots$ podem ser obtidos dos planos (100) usando um feixe incidente nos ângulos adequados $\theta_1, \theta_2, \theta_3, \dots$ e produzindo reflexões de $1^a, 2^a, 3^a, \dots$ ordens. Mas pode também ocorrer difração pelos planos (110), (111), (213) etc... Logo necessitamos de uma relação geral que possa prever os ângulos de difração para qualquer conjunto de planos. Esta relação é obtida pela combinação da lei de Bragg e a equação de espaçamento dos planos (Azaroff e Buerger, 1958), aplicável ao cristal particular envolvido.

Figura 1.8 - Equivalência de uma reflexão de segunda ordem (100) e uma reflexão de primeira ordem (200).

Por exemplo se o cristal é cúbico, temos que:

$$\lambda = 2 d \sin \theta$$

e

$$\frac{1}{d^2} = \left(\frac{h^2 + k^2 + \ell^2}{a^2} \right)$$

Combinando estas duas equações ficamos com:

$$\sin^2 \theta = \left(\frac{\lambda^2}{4a^2} \right) \cdot (h^2 + k^2 + \ell^2)$$

Para um cristal hexagonal, a equação geral corresponden

te é:

$$\sin^2 \theta = \frac{\lambda^2}{3a^2} \left(h^2 + hk + k^2 \right) \cdot \frac{\lambda^2}{4c^2} (\ell^2)$$

e assim para cada sistema cristalino as equações podem ser obtidas.

Desta forma podemos ver que as direções de difração são determinadas somente pela forma e tamanho da cela unitária. Assim, através de medidas da direção de feixes difratados por um cristal, nós podemos conhecer a forma e tamanho de sua cela unitária. A determinação da posição dos átomos na cela será obtida através da análise das intensidades dos feixes difratados.

1.3.5 - ESPALHAMENTO POR UMA CELA UNITÁRIA

O fato dos átomos estarem arranjados periodicamente no cristal, significa que a radiação espalhada fica limitada a certas direções definidas, referenciadas como um conjunto de raios difratados, cujas direções são fixadas pela lei de Bragg.

Assumindo-se que a lei de Bragg é satisfeita, desejamos encontrar a intensidade do feixe difratado por um cristal como função das posições atômicas na cela unitária. O estudo do arranjo dos átomos é feito considerando-se uma única cela unitária, pois o cristal é meramente uma repetição periódica desta cela. Para isso ao invés de se considerar os elétrons como as unidades espalhadas, considera-se os átomos, e da mesma forma as ondas espalhadas por átomos individuais de uma cela unitária não estão necessariamente em fase, exceto na direção frontal ($2\theta = 0^\circ$), e devemos, portanto, determinar como as diferenças de fase dependem do arranjo dos átomos.

A diferença de fase é consequência da diferença de caminho percorrido pelos feixes difratados. Por conveniência, consideremos apenas as difrações provenientes dos planos (h00), tomando-se o átomo A como origem, como mostra a figura I.9.

Figura I.9 - O efeito do arranjo atômico na diferença de fase entre raios difratados

Estudando o arranjo atômico acima temos que a lei de Bragg é satisfeita para esta reflexão e então a diferença de caminho $\delta_{2',1'}$, entre os raios $2'$ e $1'$ é dada por:

$$\delta_{2',1'} = MCN = 2 d_{h00} \sin \theta = \lambda$$

e da definição de índice de Miller vem que:

$$d_{h00} = AC = \frac{a}{h}$$

Vejamos como esta reflexão é afetada pelos feixes de raios X espalhados na mesma direção por átomos B, localizados a uma distância x de A. Devemos considerar apenas esta direção pois tomamos somente reflexões do tipo (h00). Aplicando proporção simples vemos que a diferença de caminho $\delta_{3',1'}$, entre os raios $3'$ e

l' será:

$$\delta_{3'l'} = \text{RBS} = \left(\frac{AB}{AC} \right) (\lambda) = \left(\frac{x}{\left(\frac{a}{h} \right)} \right) (\lambda) .$$

Se temos dois raios diferindo no caminho por um comprimento de onda, então eles diferem em fase por 360° ou 2π radianos. Se a diferença de caminho é δ , então a diferença de fase ϕ em radianos pode ser expressa na forma angular como:

$$\phi = \left(\frac{\delta}{\lambda} \right) (2\pi)$$

e a diferença de fase entre a onda espalhada pelo átomo B e pelo átomo A na origem é:

$$\phi_{3'l'} = \delta_{3'l'} \frac{(2\pi)}{\lambda} = 2\pi \frac{x}{a} .$$

Se a posição do átomo B é especificada por sua coordenada fracionária $x = X/a$, então:

$$\phi_{3'l'} = 2\pi hx .$$

Esta relação aplica-se para o caso tridimensional, onde o átomo B tem coordenadas fracionárias X/a , Y/b , Z/c . Assim, a relação geral aplicável a cela unitária de qualquer forma fica:

$$\phi = 2\pi (hx + ky + lz) \quad (1.27)$$

O problema do espalhamento por uma cela unitária é resolvido pela adição de ondas de diferentes fases (ϕ) e amplitudes (A), espalhadas por cada átomo contido na cela, a fim de se encontrar a onda resultante. Para isso as ondas que diferem em amplitudes e fase podem ser adicionadas como vetores utilizando-se o dia-

grama de Argand, segundo o esquema da figura I.6.

Nos trabalhos de determinação de estruturas são utilizados alguns métodos para resolver o chamado problema de fase, cujas informações são perdidas ao se medir as intensidades dos raios refletidos.

São utilizados, por exemplo, "O Método de Patterson" (Patterson, 1934; Buerger, 1967), "Método de substituição isomorfa" (Buerger, 1970; Blundell e Johnson, 1976), "Espalhamento Anômalo" (Stout e Jensen, 1968; Blundell e Johnson, 1976), "Métodos diretos" (Main, P. 1977, 1978).

Estes métodos não são discutidos neste trabalho, uma vez que não foi feita a determinação das fases para se encontrar as posições atômicas, e sim o refinamento da estrutura a partir de posições iniciais tomadas de uma substância isomorfa.

Fazendo uso do teorema de Moivre (equação 1.21) para representar vetores através do tratamento analítico com números complexos, podemos substituir a construção geométrica pela expressão:

$$Ae^{i\phi} = A \cos \phi + A i \sin \phi$$

onde A é a amplitude e ϕ a fase da onda considerada.

A intensidade da onda é proporcional ao quadrado da amplitude ou:

$$|A e^{i\phi}|^2 = A e^{i\phi} \cdot A e^{-i\phi} = A^2 \quad . \quad (1.28)$$

A amplitude da onda espalhada é proporcional ao fator de espalhamento atômico definido com a equação (1.8) e a fase de cada onda dada pela equação (1.27), em termos de (hkl) da reflexão considerada e das coordenadas x , y e z do átomo. Usando estas

relações podemos expressar qualquer onda espalhada por:

$$A e^{i\phi} = f e^{2\pi i(hx + ky + lz)} .$$

A onda resultante espalhada por todos os átomos da cela unitária é chamada "FATOR DE ESTRUTURA", designado pela letra F e é obtido pela adição de todas as ondas espalhadas pelos átomos individuais.

Se uma cela unitária contém átomos $1, 2, 3 \dots N$, com coordenadas fracionárias $x_1, y_1, z_1; x_2, y_2, z_2; x_3, y_3, z_3; \dots; x_N, y_N, z_N$, e os fatores espalhamentos atômicos $f_1, f_2, f_3 \dots f_N$, então o fator de estrutura para a reflexão (hkl) é dado por:

$$F(hkl) = f_1 e^{2\pi i(hx_1 + ky_1 + lz_1)} + f_2 e^{2\pi i(hx_2 + ky_2 + lz_2)} + \dots$$

que pode ser escrito como:

$$F(hkl) = \sum_{n=1}^N f_n e^{2\pi i(hx_n + ky_n + lz_n)} \quad (1.29)$$

Assim, de acordo com a expressão (1.28), a intensidade do feixe difratado é proporcional a $|F|^2$, ou seja, o quadrado da amplitude do feixe resultante, que é obtido multiplicando-se a equação (1.29) pelo seu complexo conjugado, ou:

$$|F(hkl)|^2 = F(hkl) \cdot F^*(hkl) .$$

A equação (1.29) pode ser escrita na forma:

$$F(hkl) = A(hkl) + i B(hkl) \quad (1.30)$$

onde

$$A(hkl) = \sum_{n=1}^N f_n \cos 2\pi(hx_n + ky_n + lz_n) \quad (1.31)$$

e

$$B(hkl) = \sum_{n=1}^N f_n \sin 2\pi(hx_n + ky_n + lz_n) \quad (1.32)$$

comparando com a equação (1.24) podemos escrever:

$$F(hkl) = |F(hkl)| e^{i\phi(hkl)}$$

onde a amplitude $\tilde{e}$ dada por:

$$|F(hkl)| = [A^2(hkl) + B^2(hkl)]^{1/2}$$

e a fase $\tilde{e}$ dada por:

$$\operatorname{tg} \phi(hkl) = \frac{B(hkl)}{A(hkl)} \quad (1.33)$$

onde

$$A(hkl) = |F(hkl)| \cos \phi(hkl) \quad (1.34)$$

e

$$B(hkl) = |F(hkl)| \sin \phi(hkl) \quad (1.35)$$

A energia associada a uma onda $\tilde{e}$ proporcional ao quadrado da sua amplitude. Nos experimentos de difração, isto $\tilde{e}$ expresso em termos das intensidades espalhadas pelo cristal $I(hkl)$, que representa uma quantidade observada experimentalmente. Logo podemos escrever que:

$$I(hkl) \propto |F(hkl)|^2 \quad (1.36)$$

ou

$$I(hkl) = K^2 C(hkl) |F(hkl)|^2$$

onde $C(hk\ell)$ combina alguns fatores físicos e geométricos dependentes de $(hk\ell)$ e das condições experimentais que estudaremos no capítulo II. K é um fator de escala.

Para um cristal centrossimétrico e o espalhamento sendo coerente elástico, a lei de Friedel, que veremos abaixo, estabelece que:

$$I(hk\ell) = I(\bar{h}\bar{k}\bar{\ell})$$

e esta lei pode ser derivada da forma que se segue.

Desde que o fator de espalhamento atômico é uma função de $(\sin \theta/\lambda)$, f_j será o mesmo para as reflexões $(hk\ell)$ e $(\bar{h}\bar{k}\bar{\ell})$. Então:

$$f_{j,\theta} = f_{j,-\theta}$$

porque reflexões de lados opostos de qualquer plano ocorrerão a um mesmo ângulo de Bragg. Desta forma ficamos com:

$$F(hk\ell) = \sum_{n=1}^N f_{n,\theta} e^{2\pi i(hx_n + ky_n + \ell z_n)}$$

e

$$F(\bar{h}\bar{k}\bar{\ell}) = \sum_{n=1}^N f_{n,-\theta} e^{-2\pi i(hx_n + ky_n + \ell z_n)}$$

de (1.30) temos que:

$$F(\bar{h}\bar{k}\bar{\ell}) = A(\bar{h}\bar{k}\bar{\ell}) + i B(\bar{h}\bar{k}\bar{\ell})$$

Analisando-se os sinais para as funções trigonométricas que expressam A e B podemos escrever que:

$$F(\bar{h}\bar{k}\bar{\ell}) = A(hk\ell) - i B(hk\ell)$$

$$\phi(\bar{h}\bar{k}\bar{\ell}) = -\phi(hk\ell)$$

$$|F(hk\ell)| = |F(\bar{h}\bar{k}\bar{\ell})| = [A^2(hk\ell) + B^2(hk\ell)]^{1/2}$$

e desde que $I(hkl) \propto |F(hkl)|^2$, temos que:

$$I(hkl) = I(\bar{h}\bar{k}\bar{l})$$

que é a lei de Friedel.

Consideremos uma estrutura centrossimétrica com N átomos por cela unitária, e a origem de coordenadas estando num centro de simetria da cela unitária. Haverá $N/2$ átomos na cela com posições independentes do centro de simetria, assumindo-se que nenhum átomo esteja sobre o centro de simetria. Então, para qualquer átomo com coordenadas x_n, y_n, z_n , teremos um átomo do mesmo tipo, com coordenadas x_n, y_n, z_n , relacionado pelo centro de simetria, e as componentes reais e imaginárias do fator de estrutura (1.31) e (1.32) tornam-se:

$$A(hkl) = \sum_{n=1}^{N/2} f_n \left[\cos 2\pi(hx_n + ky_n + lz_n) + \cos 2\pi(-hx_n - ky_n - lz_n) \right]$$

e

$$B(hkl) = \sum_{n=1}^{N/2} f_n \left[\sin 2\pi(hx_n + ky_n + lz_n) + \sin 2\pi(-hx_n - ky_n - lz_n) \right]$$

como para qualquer ângulo .

$$\cos(-\phi) = \cos \phi \text{ e } \sin(-\phi) = -\sin \phi$$

temos que:

$$A(hkl) = 2 \sum_{n=1}^{N/2} f_n \cos 2\pi(hx_n + ky_n + lz_n) \quad (1.37)$$

$$B(hkl) = 0$$

A somatória em (1.37) é feita sobre $N/2$ átomos não rela

cionados pelo centro de simetria, e então $F(hkl)$ reduz-se a $A(hkl)$.

Deste resultado, podemos concluir que o ângulo da fase tem só dois valores possíveis. Da equação (1.33), se $A(hk)$ é positivo temos:

$$\phi(hkl) = 0$$

enquanto que se $A(hkl)$ é negativo:

$$\phi(hkl) = \pi$$

Das equações (1.34) e (1.35), pode-se ver que o ângulo da fase atribui um sinal positivo ou negativo a $|F(hkl)|$, e usualmente nós falamos dos sinais das reflexões nos cristais centrossimétricos, ao invés das fases. Se utilizarmos o símbolo $s(hkl)$ como o sinal de uma reflexão centrossimétrica, temos:

$$F(hkl) = s(hkl) |F(hkl)|$$

Tomando-se a origem num centro de simetria ficamos com o valor do ângulo da fase restrito entre 0 e π . Assim o problema da fase é simplificado, apresentando menos dificuldades para a análise da estrutura com relação aos cristais não centrossimétricos, cujos ângulos das fases irão variar de 0 a 2π .

Considerando-se por exemplo uma cela unitária corpo centrado, temos que um átomo em x_n, y_n, z_n , está relacionado a outro átomo de mesmo tipo a $1/2 + x_n, 1/2 + y_n, 1/2 + z_n$. Da expressão (1.29), assumindo-se N átomos na cela unitária, podemos escrever uma soma-tória para os $N/2$ átomos não relacionados por translação

$$F(hkl) = \sum_{n=1}^{N/2} f_n \{ \exp[2\pi i(hx_n + ky_n + lz_n)] + \exp[2\pi i(hx_n + ky_n + lz_n + \frac{1}{2}(h+k+l))] \}$$

o termo exponencial entre colchetes pode ser expresso como:

$$\{\exp[2\pi i(hx_n + ky_n + lz_n)]\} \{1 + \exp[\pi i(h+k+l)]\}$$

de (1.21), desde que $(h+k+l)$ é um inteiro, que chamamos de m , temos que:

$$1 + e^{\pi i(h+k+l)} = 1 + \cos(m\pi)$$

e

$$1 + \cos(m\pi) = 2 \cos^2\left(m \frac{\pi}{2}\right)$$

ou

$$2 \cos^2\left(m \frac{\pi}{2}\right) = 2 \cos^2[2\pi(h+k+l)/4] = G(hkl) \quad .$$

Com este desenvolvimento temos que a equação reduzida do fator de estrutura para uma cela unitária corpo centrado pode ser escrita como:

$$F(hkl) = 2 \cos^2[2\pi(h+k+l)/4] \sum_{n=1}^{N/2} f_n e^{2\pi i(hx_n + ky_n + lz_n)}$$

e esta equação pode ser separada em duas componentes $A(hkl)$ e $B(hkl)$ como vimos anteriormente. Esta simplificação é possível desde que $G(hkl)$ ou $2 \cos^2[2\pi(h+k+l)/4]$, pode assumir só dois valores:

Se $h+k+l$ é um número par então:

$$G(hkl) = 2$$

enquanto que se for um número ímpar:

$$G(hkl) = 0$$

Portanto, nós podemos escrever as condições limites sob as quais poderá ocorrer reflexão para esta cela unitária, como:

$$hkl:h+k+l = 2n \quad (n = 0, \pm 1; \pm 2; \dots)$$

e a mesma situação expressa em termos de ausências sistemáticas , que nos darão as condições sob as quais a reflexão não poderá ocorrer, é:

$$hkl:h+k+l = 2n + 1 \quad .$$

Em suma, se uma reflexão provém de uma cela unitária centrada, o fator de estrutura tem a mesma forma como se fosse para uma cela unitária primitiva, mas multiplicado por um fator $G(hkl)$, que é o número de pontos da rede associados com o tipo particular de rede. A somatória na equação reduzida do fator de estrutura é feita sobre o número de átomos da cela unitária não relacionados por simetria de translação.

Na prática, uma investigação minuciosa das reflexões presentes nos leva à dedução do tipo de cela unitária, utilizando a Tabela I.7.

CAPÍTULO II

2 - O MÉTODO DO PÓ

2.1 - INTRODUÇÃO

Os primeiros experimentos utilizando difração de raios X por amostras policristalinas foram feitos por Debye e Scherrer, no ano de 1916 na Alemanha e independentemente por Hull nos Estados Unidos em 1917.

Existem muitas aplicações para este método, entre elas a identificação de substâncias, cálculo de parâmetros de rede etc. Muitas vezes não se consegue obter monocristais de determinadas substâncias, e com a utilização do método do pó pode-se obter parte das informações com respeito ao cristal.

Através deste método pode-se detectar e analisar variações estruturais dos materiais, e por esta razão é bastante utilizado tanto na indústria como na pesquisa pura.

2.2 - DESCRIÇÃO DO MÉTODO

Neste método, o cristal é reduzido a um pó fino e colocado frente a um feixe de raios X monocromático. Cada partícula do pó é um microcristal orientado ao acaso com relação ao feixe de raios X incidente. Nestas condições, algumas das partículas estarão corretamente orientadas de modo a satisfazer a lei de Bragg

para algum plano (hkl) , podendo refletir o feixe incidente. Outras partículas estarão corretamente orientadas em relação a outros planos, e assim por diante. O resultado é que todos os planos reticulares poderão refletir. Pode-se ver então, que a massa do pó é equivalente a um monocristal girando, não em torno de um eixo, mas de todos os eixos possíveis. Para uma reflexão particular (hkl) , tem-se que uma ou mais partículas do pó estarão, por acaso, orientadas de modo que seus planos (hkl) formem o ângulo de Bragg correto para reflexão.

Considerando-se um plano do conjunto e o feixe difratado como mostra a figura II.10a e girando-se esse plano em torno do feixe incidente, tal que θ fique constante, o feixe refletido percorrerá a superfície de um cone mostrado na figura II.10b. Esta rotação realmente não acontece, mas a presença de um grande número de microcristais orientados ao acaso na amostra é equivalente a essa rotação, pois entre essas partículas existe uma certa fração delas, cujos planos (hkl) formam o ângulo de Bragg correto com o feixe incidente.

Figura II.10 - Formação de um cone difratado no método do pó

A reflexão (hkl) a partir de uma massa estacionária de pó, têm então a forma de um cone de radiação difratada. Assim, para o conjunto de planos que constituem o cristal teremos os res

pectivos cones de difração como vemos na figura II.11

Figura II.11 - Formação dos diversos cones de difração

2.3 - O MÉTODO DE DEBYE-SCHERRER

Entre os métodos utilizados para difração de raio X por amostras policristalinas, vamos abordar o de Debye-Scherrer, que foi utilizado neste trabalho. Ele consiste essencialmente de uma câmara cilíndrica como mostra a figura II.12, com diâmetro variando de 5 a 20 cm, um colimador que define o feixe incidente, um aparador do feixe transmitido e um dispositivo na parte superior da câmara que fixa os extremos de uma película fotográfica de 35 mm de largura, devidamente assentada na superfície interna do cilindro.

A amostra é centralizada na frente do feixe de raios X colimado e executa movimento de rotação durante a exposição.

Figura II.12 - Câmara de Debye-Scherrer

Na figura II.13 temos um esquema de geometria do método de Debye-Scherrer, com a representação de um cone de difração.

Figura II.13 - Geometria do método

Se S é a distância medida sobre o filme de uma particular linha de difração até o ponto onde o feixe transmitido incide no filme então:

$$S = 4 \theta R$$

ou

$$4\theta = \frac{S}{R} \quad (\text{radianos})$$

logo

$$\theta = \left(\frac{1}{4R} \right) S \quad (\text{radianos})$$

ou

$$\theta = \left(\frac{180}{\pi} \right) \cdot \left(\frac{1}{4R} \right) S \quad (\text{graus}) \quad (2.1)$$

Os termos entre colchetes são constantes dependendo do raio da câmara utilizada. S e R, normalmente são medidos em milímetros.

A figura II.14, ilustra um difratograma obtido pelo método de Debye-Scherrer.

Figura II.14 - Difratograma

Na figura acima temos que a diferença entre x_2 e x_1 é o comprimento do arco correspondente ao ângulo 4θ .

As localizações correspondendo a $\theta = 0^\circ$ e $\theta = 180^\circ$ são

determinadas medindo-se a posição de um par de arcos simétricos em torno dos furos e calculando o valor médio. A diferença entre esses dois valores médios será de 90 mm para a câmara de 57,26 mm de diâmetro, ou 180 mm para a câmara de 114,6 mm de diâmetro. Se estes valores não forem obtidos exatamente, então existe um erro relativo p , devido a um possível encolhimento do filme, que deve ser multiplicado ao valor de S registrado, ou:

$$S' = S \times p$$

Substituindo R na equação (2.1) pelo raio assumido, $\frac{180}{\pi}$ mm, e S pelo arco corrigido S' , segue-se que:

$$\theta = \left[\left(\frac{180}{\pi} \right) \cdot \left(\frac{1}{4} \right) \cdot \left(\frac{\pi}{180} \right) \right] S' = \left(\frac{S'}{4} \right) \quad (\text{graus})$$

Desta forma está claro porque é conveniente trabalhar com uma câmara cujo raio é um múltiplo de $\frac{180}{\pi} = 57,3$ (o fator de conversão de radianos para graus). Esta escolha torna possível a medida do ângulo de difração 2θ , diretamente numa escala milimétrica.

2.4 - CÁLCULO DAS INTENSIDADES DAS LINHAS

Todo cálculo da intensidade de um feixe difratado deve sempre começar com o fator de estrutura. As intensidades, que são os valores experimentais observados estão relacionadas com o módulo do fator de estrutura como:

$$I(h k \ell) \propto |F(h k \ell)|^2$$

Os fatores de estrutura contêm as informações das posições dos átomos existentes na cela unitária, assim, é necessário transformar as intensidades medidas em módulos de fatores de estrutura "observados", que serão usados em cálculos subsequentes.

A relação entre $|F_o|$ e $\sqrt{I}$ depende de alguns fatores, que relacionam as reflexões individuais, e as condições experimentais de medida das intensidades.

2.4.1 - FATOR DE POLARIZAÇÃO

Viu-se na secção 1.1 que a expressão para o fator de polarização no caso do feixe incidente ser totalmente não polarizado é a seguinte:

$$P = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2}$$

No caso de se utilizar um monocromador então o feixe de raios X incidente na amostra será mais ou menos polarizado dependendo da perfeição do cristal monocromador.

2.4.2 - FATOR DE LORENTZ

É devido a certos fatores geométricos ligados ao método experimental utilizado que influenciam a intensidade do feixe difratado, ou seja, leva em conta o fato dos pontos do retículo recíproco atravessarem com velocidades diferentes a esfera de Ewald (Lipson-Cachran, 1966). Para entendermos estes fatores vamos su-

por um feixe de raios X incidente monocromático e paralelo como esquematizado na figura II.15a. Agora giramos o cristal com velocidade angular uniforme em torno de um eixo que passa pelo ponto 0 da figura, e normal ao desenho, até que um conjunto particular de planos cristalográficos atinja a condição de reflexão de Bragg e a ultrapasse.

Figura II.15 - Difração por um cristal girando em torno do ângulo de Bragg.

A intensidade de reflexão é maior no ângulo exato de Bragg, mas ainda é apreciável a ângulos que desviam ligeiramente do ângulo exato. Isto pode ser visto na figura II.15b, que apresenta uma curva de intensidade contra ângulo de reflexão 2θ , ou $(I \times 2\theta)$. Se todo feixe difratado pelo cristal durante a rotação for recebido num filme fotográfico, ou num contador, a energia total do feixe pode ser medida, sendo chamada "Intensidade Integrada" da reflexão, que é dada pela área sob a curva da figura II.15b. A intensidade integrada depende do valor do ângulo de Bragg θ_B e podemos encontrar essa dependência considerando separadamente dois aspectos da curva de difração: a intensidade máxima e a largura da curva. Vemos que $I_{\max}$ depende da faixa angular de rotação do cristal

sobre o qual a energia difratada na direção $2\theta_B$ é apreciável. Analizando a figura II.16a temos que as linhas pontilhadas representam o cristal antes de uma pequena rotação $\Delta\theta$, em relação a posição de Bragg. Assim o feixe incidente faz agora um ângulo $\theta_1 = \theta_B + \Delta\theta$ com os planos refletorres, enquanto que o feixe difratado faz um ângulo de $\theta_2 = \theta_B - \Delta\theta$.

Figura II.16 - Espalhamento num direção fixa durante a rotação do cristal.

Considerando a situação numa escala atômica como mostra a figura II.16b, levamos em conta apenas um plano de átomos, já que os raios espalhados pelos outros planos estão em fase com os correspondentes raios espalhados pelo primeiro plano. Se o parâmetro reticular é igual a "a", então a diferença de caminho entre os raios 1' e 2' espalhados por celas adjacentes é dada por:

$$\begin{aligned}\delta_{1'2'} &= AD - CB = a \cos \theta_2 - a \cos \theta_1 \\ &= a [\cos(\theta_B - \Delta\theta) - \cos(\theta_B + \Delta\theta)]\end{aligned}$$

expandindo o termo em cosseno e fazendo $\sin \Delta\theta$ igual a $\Delta\theta$ já que este é pequeno ficamos com:

$$\delta_{1'2'} = 2 a \Delta\theta \sin \theta_B \quad (2.4)$$

e a diferença de caminho entre os raios espalhados por átomos do

começo e do fim do plano e dada por N vezes $\delta_{1'2'}$, ou:

$$\delta_{1'2'} = 2 N a \Delta\theta \sin\theta_B$$

Quando os raios espalhados por dois átomos estão fora de fase por um comprimento de onda, a intensidade difratada será zero. A condição para intensidade difratada igual a zero é:

$$2 N a \Delta\theta \sin\theta_B = \lambda$$

ou

$$\Delta\theta = \frac{\lambda}{2 N a \sin\theta_B} \quad (2.5)$$

Esta equação dá a faixa angular máxima de rotação do cristal sobre a qual apreciável energia irá ser difratada na direção $2\theta_B$. Da equação (2.5) vimos que a intensidade máxima de um pico contido neste intervalo estará variando com $1/\sin\theta_B$, portanto, aumentará a pequenos ângulos de espalhamento e será menor na região de altos ângulos.

A largura da curva de difração da figura II.15b aumenta a medida que a espessura do cristal diminui. A largura B, normalmente é medida em radianos, a uma intensidade igual a metade da intensidade máxima. Como uma medida aproximada de B, podemos tomar a metade da diferença entre dois ângulos extremos, onde a intensidade é zero, ou seja:

$$B = \frac{1}{2} (2\theta_1 - 2\theta_2) = \theta_1 - \theta_2$$

As equações da diferença de caminho para estes dois ângulos são:

$$2t \sin \theta_1 = (m+1) \cdot \lambda$$

$$2t \sin \theta_2 = (m-1) \cdot \lambda$$

Por subtração obtemos:

$$t(\sin \theta_1 - \sin \theta_2) = \lambda$$

ou

$$2t \cos \left[\frac{(\theta_1 + \theta_2)}{2} \right] \sin \left[\frac{(\theta_1 - \theta_2)}{2} \right] = \lambda$$

mas θ_1 e θ_2 são ambos aproximadamente iguais a θ_B , tal que:

$$\theta_1 + \theta_2 = 2\theta_B \quad (\text{aproximadamente})$$

e

$$\sin \left[\frac{(\theta_1 - \theta_2)}{2} \right] = \left[\frac{(\theta_1 - \theta_2)}{2} \right]$$

assim ficamos com:

$$2t \left[\frac{(\theta_1 - \theta_2)}{2} \right] \cos \theta_B = \lambda \quad ,$$

e

$$t = \frac{\lambda}{B \cos \theta_B} \quad .$$

Um tratamento mais exato do problema da: (Cullity, 1956)

$$t = \frac{0,9 \lambda}{B \cos \theta_B}$$

que é conhecida como a fórmula de Scherrer, usada para estimar o tamanho das partículas de cristais muito pequenos.

Assim a intensidade integrada da reflexão dada pela área sob a curva é proporcional ao produto $I_{\max} \cdot B$, que é proporcional a $1/\sin \theta_B \cdot 1/\cos \theta_B$ ou $1/\sin 2\theta_B$.

No método do pó surge um segundo fator geométrico, quando consideramos que a intensidade integrada da reflexão a qualquer ângulo de Bragg particular depende do número de partículas orientadas no ângulo ou próximo dele. Este número não é constante mesmo se as partículas estiverem orientadas completamente ao acaso.

Na figura II.17 traçamos uma esfera de referência em torno da amostra de pó localizada em O. Para uma particular reflexão (h k l), ON é normal à série de planos da amostra. Supondo que a faixa de ângulos perto do ângulo de Bragg onde a reflexão é apreciável seja $\Delta\theta$, então para esta reflexão somente as partículas que estão em condições de reflexão tem os extremos de suas normais aos planos caindo numa faixa de largura $r\Delta\theta$, sobre a superfície da esfera. Como as partículas estão orientadas ao acaso, os extremos de suas normais aos planos estarão uniformemente distribuídas na superfície da esfera.

Figura II.17 - A distribuição de normais a planos para um particular cone de raios refletidos.

A fração favoravelmente orientada para reflexão será dada pela razão de área da faixa, pela área de toda esfera. Se ΔN é o número de tais partículas e N o número total, então:

$$\frac{\Delta N}{N} = \frac{r \Delta \theta \cdot 2\pi r \cdot \sin(90^\circ - \theta_B)}{4\pi r^2} = \frac{\Delta \theta \cos \theta_B}{2}$$

Assim o número de partículas favoravelmente orientadas para reflexão é proporcional a $\cos \theta_B$.

Um terceiro fator geométrico que afeta a intensidade das reflexões resulta da comparação das intensidades integradas de uma linha de difração com outra, por unidade de comprimento, dos círculos de reflexões.

O filme obviamente recebe uma grande proporção do cone de difração, quando a reflexão está em torno de $2\theta = 90^\circ$, como vemos na figura II.18. O comprimento de qualquer linha de difração será:

$$2\pi R \sin 2\theta_B$$

onde R é o raio da câmara, a intensidade relativa por unidade de comprimento da linha é proporcional a:

$$\frac{1}{\sin 2\theta_B}$$

No cálculo da intensidade os três fatores discutidos são combinados para formar o fator de Lorentz, ou seja:

$$\begin{aligned} f_{\text{Lorentz}} &= \left(\frac{1}{\sin 2\theta} \right) (\cos \theta) \left(\frac{1}{\sin 2\theta} \right) = \frac{\cos \theta}{\sin^2 2\theta} = \\ &= \frac{1}{4 \sin^2 \theta \cos \theta} \end{aligned}$$

Combinando o fator de Lorentz com o de polarização definido anteriormente como $\frac{1}{2}(1 + \cos^2 2\theta)$, obtém-se o fator de Lorentz, e polarização dado por:

$$\frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} = L_p$$

Figura II.18 - Intersecção de cones de raios difratados com o filme de Debye-Scherrer.

2.4.3 - FATOR DE MULTIPLICIDADE (m)

Pode ser definido como a proporção relativa de planos que contribuem para uma mesma reflexão, ou seja, o número de diferentes planos, tendo os mesmos espaçamentos. Consideremos por exemplo uma amostra policristalina com retículo cúbico. Alguns cristais estarão numa orientação tal que reflexões de seus planos (100) poderão ocorrer. Outros cristais de diferentes orientações podem estar em posições tal que ocorrerá reflexões de seus planos (010) ou (001). Desde que esses planos tem a mesma distância interplanar, os feixes difratados por eles formam parte de um mesmo cone. Se considerarmos agora a reflexão (111), teremos 4 planos da forma {111}, com mesmos espaçamentos, mas diferentes orientações, ou se-

ja, (111) , $(11\bar{1})$, $(1\bar{1}\bar{1})$ e $(1\bar{1}1)$, enquanto que há somente 3 da forma $\{100\}$. Portanto a probabilidade de que os planos $\{111\}$ estejam corretamente orientados para reflexão é $4/3$ da probabilidade de que os planos $\{100\}$ estejam corretamente orientados, logo a intensidade de uma reflexão (111) será $4/3$ da intensidade de uma reflexão (100) .

Obviamente o valor do fator de multiplicidade depende do sistema cristalino (Apêndice 1). Num cristal tetragonal, os planos (100) e (001) não tem o mesmo espaçamento, assim o valor do fator de multiplicidade para os planos $\{100\}$ é reduzido para 4, enquanto que para os planos $\{001\}$ é reduzido para 2.

2.4.4 - FATOR DE ABSORÇÃO

Quando um feixe de raios X incide na amostra, a intensidade dos raios refletidos é atenuada pela absorção da mesma, e assim como o fator de Lorentz, este fator depende da geometria do método de difração utilizado, ou seja, vai depender da forma da amostra irradiada. A amostra no método de Debye-Scherrer tem a forma de um cilindro fino tal como vemos na figura II.19.

Figura II.19 - Seção de uma amostra cilíndrica

Para reflexões a baixos ângulos, a absorção para um particular raio do feixe incidente ocorre ao longo de um caminho tal como AB. Em B uma pequena fração da energia incidente é difratada por uma partícula de pó, e a absorção deste feixe difratado ocorre ao longo do caminho BC. Para altos ângulos de reflexão a absorção dos feixes incidentes e difratados ocorrem ao longo de um caminho tal como (DE + EF). Esta diferença de absorção entre altos e baixos ângulos de reflexão decresce quando o coeficiente linear decresce, mas a absorção é sempre maior para baixos ângulos. Neste método o fator é escrito como $A(\theta)$ para enfatizar a sua variação com θ . Na figura II.19 o comprimento do caminho (AB + BC), para um dado valor de θ , é expresso como uma função da posição x, y do ponto B relativos aos eixos coordenados da amostra. O fator $A(\theta)$ é então dado por:

$$e^{-\mu(AB + BC)}$$

integrado sobre a área total da amostra seccionada. Esta integração pode ser feita numericamente, e o resultado é uma tabela de valores de $A(\theta)$ como função de θ , e o produto μr , onde μ é o coeficiente de absorção linear da amostra e r o seu raio (International Table for X-ray Cryst., 1959, vol. II).

O coeficiente de absorção linear μ é proporcional a densidade ρ , de modo que a quantidade μ/ρ é uma constante do material e independente do seu estado físico (sólido, líquido ou gás). Assim para uma substância composta o seu coeficiente de absorção massico (μ/ρ) é dado por:

$$\frac{\mu}{\rho} = w_1 \left(\frac{\mu}{\rho} \right)_1 + w_2 \left(\frac{\mu}{\rho} \right)_2 + \dots$$

onde $w_1, w_2, \dots$ etc., são as frações em massa dos elementos 1, 2, ... etc. na substância e $(\mu/\rho)_1, (\mu/\rho)_2$, etc. seus coeficientes de

absorção de massa.

Conhecida a densidade da substância multiplica-se pelo coeficiente de absorção de massa (μ/ρ) e obtêm-se o valor do coeficiente de absorção linear.

2.4.5 - FATOR DE TEMPERATURA

O fator de temperatura foi definido anteriormente no capítulo I, seção 1.5, quando estudamos o fator de espalhamento atômico.

2.4.6 - CÁLCULO DO MÓDULO DE F

Levando em conta todos os fatores que afetam as intensidades das reflexões no método do pó, podemos escrever uma expressão geral para o cálculo das intensidades:

$$I_{hkl} = k |F_{hkl}|^2 m L_p A(\theta) e^{-B(\sin\theta/\lambda)^2} \quad (2.6)$$

onde

I_{hkl} = intensidade integrada relativa

k = fator de escala

m = fator de multiplicidade

L_p = fator de Lorentz e polarização

$A(\theta)$ = fator de absorção

$e^{-B(\sin\theta/\lambda)^2}$ = fator de temperatura

Assim, da equação (2.6) conhece-se os valores de I_{hkl} , m , fator L_p , $A(\theta)$, e o fator de temperatura. Com esta expressão nós podemos encontrar o valor de $|F|$ que vai nos dar somente a amplitude relativa de cada reflexão. As intensidades de dois feixes refletidos são proporcionais ao quadrado de suas amplitudes, mas independentes da fase relativa, assim com este método experimental podemos medir as intensidades e determinar as amplitudes, mas não sabemos nada com respeito a fase. Com isto nós não calculamos o fator de estrutura, mas somente os seus módulos.

2.5 - MEDIDA DAS INTENSIDADES DAS LINHAS NUM DIFRATOGRAMA DE PÓ

A intensidade de um feixe de raios X pode ser medida pelo escurecimento causado em uma película fotográfica.

Este escurecimento pode ser avaliado pela densidade ótica como:

$$D = \log \frac{I_0}{I_T}$$

onde I_0 é a intensidade do feixe de luz incidente sobre o filme e I_T é a intensidade transmitida através do elemento de área de densidade D .

Para obter-se as intensidades integradas das linhas de difração de um difratograma de pó, faz-se o gráfico da densidade ótica das linhas, em função do ângulo de reflexão 2θ .

O instrumento utilizado para medir densidades óticas de películas fotográficas é o microdensitômetro. No presente estudo foi utilizado o sistema P-1000, da Optronics International Inc., em funcionamento no DFCM do Instituto de Física e Química de São

Carlos - USP.

O P-1000 é um microdensitômetro de tambor rotatório com rápida conversão de dados fotogramétricos de filmes transparentes para a forma digital, a fim de que esses dados sejam usados em processamentos computacionais. Ele permite fazer medidas em cristalografia de raios X, radiografias médicas e industriais, aerofotogrametria, etc.

O filme é fixado precisamente sobre uma abertura no tambor rotatório a fim de assegurar uma correta focalização. A luz transmitida através do filme é recebida num foto detector, amplificada logaritmicamente e convertida para a forma digitalizada.

A figura II.20 mostra a fonte luminosa F montada sobre o carro móvel "C", em torno do qual gira o tambor.

Figura II.20 - Esquemas do tambor rotatório

O sistema fotodetector é calibrado através da passagem direta do feixe de luz através de uma abertura no tambor, tal que esta densidade ótica é considerada nula.

Qualquer área retangular sobre o filme, cujos limites são determinados pelo operador, pode ser analisado com um feixe luminoso de secção 25,50 ou 100 μm .

A densidade ótica sobre o filme, ao longo da circunfe-

rência do tambor (direção "Y"), é medida a intervalos de 25,50 ou 100 μm . Após cada revolução, o carro móvel "C" avança um pequeno passo na direção "X", e o processo é repetido até que a área total de interesse seja analisado.

2.5.1 - LEITURA DE UMA ÁREA SOBRE O FILME

O Photoscan opera conectado diretamente ao computador PDP 11/45 da Digital Corporation, então, utilizando o programa PLOT.FTN, listado no apêndice 2, podemos analisar uma determinada área do filme e lançar os resultados em gráfico como o da figura II.21. O comprimento da área de interesse é determinado através da escala graduada sobre o tambor rotatório e fornecido ao programa juntamente com o ponto inicial de referência para a leitura.

A largura da área é fornecida ao programa através do número de linhas que desejamos ler e a separação entre as linhas dependerá do feixe luminoso, ou seja, 25,50 ou 100 μm .

Figura II.21 - Curva de $(I \times 2\theta)$

Sobre o gráfico da figura acima pode-se identificar os pontos iniciais $(2\theta_i, I_i)$ e finais $(2\theta_k, I_k)$, ou seja, os pontos correspondentes ao background, à esquerda e à direita de cada pico. Desta forma separa-se o arquivo de dados total armazenado, em arquivos individuais correspondentes a cada pico ou conjunto de picos de difração, com os quais trabalha-se a fim de calcular as intensidades integradas.

2.5.2 - CÁLCULO DAS INTENSIDADES INTEGRADAS

Com os arquivos dos pontos correspondentes à cada pico de difração pode-se calcular as integrais sob os picos utilizando o programa computacional INTEGR. FOR, listado no Apêndice 3. O programa utiliza a subrotina QSF da 1130 Scientific Subroutine Package (SSP). Esta subrotina executa a integração numérica de uma função tabelada a pontos equidistantes.

É usada uma combinação das regras de Simpson com a de Newton de 3/8 (Conte, 1977), a fim de calcular o vetor dos valores da integral:

$$Z_i = Z(x_i) = \int_a^{x_i} y(x) dx, \quad i = 1, 2, 3, \dots, n$$

com

$$x_i = a + (i - 1)h$$

onde

a = ponto inicial

h = distância entre os pontos equidistantes.

A integral é calculada para uma tabela de $y_i (i=1, 2, \dots, n)$,

dada ã pontos $x_i = a + (i - 1)h$.

Na subrotina sãõ utilizadas as seguintes fõrmulas:

$$z_j = z_{j-1} + \frac{h}{3} (1,25 y_{j-1} + 2 y_j - 0,25 y_{j+1}) \quad (2.7)$$

$$z_j = z_{j-2} + \frac{h}{3} (y_{j-2} + 4 y_{j-1} + y_j) \quad (2.8)$$

(Regra de Simpson)

$$z_j = z_{j-3} + \frac{3}{8} h (y_{j-3} + 3 y_{j-2} + 3 y_{j-1} + y_j) \quad (2.9)$$

(regra de 3/8 de Newton)

combinando-se (2.8) e (2.9) temos:

$$\begin{aligned} z_j = z_{j-5} + \frac{h}{3} (y_{j-5} + 3,875 y_{j-4} + 2,625 y_{j-3} + 2,625 y_{j-2} + \\ + 3,875 y_{j-1} + y_j) \end{aligned} \quad (2.10)$$

que ẽ a expressãõ utilizada, onde:

z_j sãõ os valores da integral

y_j sãõ os valores das funções

Método

Iniciando com $Z(1)=0$, a avaliação do vetor Z ẽ feita por meio da regra de Simpson junto com a regra de 3/8 de Newton. O erro de truncamento ẽ da ordem de h^5 , que ẽ o método de quarta ordem.

Esta subrotina executa a integração de uma dada função pela regra trapezoidal junto com o método de extrapolação de Romberg a fim de calcular uma aproximação para:

$$y = \int_a^b f(x) dx \quad (2.11)$$

dividindo sucessivamente o intervalo $[a,b]$ em 2^i subintervalos equidistantes ($i = 0, 1, 2, \dots$) e usando a notação seguinte:

$$h_i = \frac{(b-a)}{2^i}; \quad x_{i,k} = a + k \cdot h_i; \quad f_{i,k} = f(x_{i,k})$$

$$(k = 0, 1, 2, \dots, 2^i)$$

A regra trapezoidal dá aproximações $T_{0,i}$ para o valor da integral y :

$$T_{0,i} = h_i \sum_{k=0}^{2^i} f_{i,k} - \frac{1}{2} (f(a) + f(b)) \quad (2.12)$$

então:

$$T_{0,i} = y + \sum_{r=1}^{\infty} C_{0,2r} \cdot h_i^{2r}$$

com o coeficiente $C_{0,2r}$, que não depende de i .

Conhecendo duas aproximações sucessivas, $T_{0,i}$ e $T_{0,i+1}$ pode ser gerado um valor extrapolado

$$T_{1,i} = T_{0,i+1} + \frac{T_{0,i+1} - T_{0,i}}{2^2 - 1}$$

que é uma nova aproximação para y e então:

$$T_{1,i} = y + \frac{1}{2^2 - 1} \sum_{r=1}^{\infty} C_{0,2r} (2^2 h_{i+1}^{2r} - h_i^{2r}),$$

e assim sucessivamente a subrotina usa a forma mostrada na Tabela 8 abaixo para calcular os valores de T segundo a forma geral:

$$T_{k,j} = T_{k-1,j+1} + \frac{T_{k-1,j+1} - T_{k-1,j}}{2^{2k} - 1}$$

$(k+j=i, \quad j=i-1, \quad i-2, \dots, 2,1,0)$

Desta forma o programa calcula a área total (I_T) sob o pico e subtrai a área referente a curva de base (I_B) que corresponde ao "background", de acordo com a figura II.21. Como a curva do "background" não é uma função bem determinada os valores das intensidades a esquerda e a direita na base do pico de difração não serão os mesmos. Assim foi atribuído um desvio padrão à medida da intensidade do pico, dado por:

$$d = \frac{|f(x_i) - f(x_j)| \cdot (x_j - x_i)}{4}$$

erro de truncamento		$O(h_i^2)$	$O(h_i^4)$	$O(h_i^6)$	$O(h_i^8)$
h_i	j	0	1	2	3 ...
$b-a$	0	$T_{0,0}$	$T_{1,0}$	$T_{2,0}$	$T_{3,0}$
$\frac{b-a}{2}$	1	$T_{0,1}$	$T_{1,1}$	$T_{2,1}$	$\vdots$
$\frac{b-a}{4}$	2	$T_{0,2}$	$T_{1,2}$	$\vdots$	$\vdots$
$\frac{b-a}{8}$	3	$T_{0,3}$	$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$
$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$

TABELA 8 - Sequência de cálculo

O erro cometido pelo método empregado no cálculo é da ordem de h^5 , sendo muito pequeno para se levar em consideração.

CAPÍTULO III

3 - MÉTODO DE REFINAMENTO

3.1 - REFINAMENTO PELO MÉTODO DE MÍNIMOS QUADRADOS

No refinamento da estrutura foi utilizado o método de mínimos quadrados minimizando-se alguma função da diferença entre as intensidades observadas e as calculadas com os parâmetros estruturais determinados a partir da estrutura.

O caso mais simples é quando cada observação depende linearmente dos parâmetros. Consideremos uma função linear com n variáveis $q_1, q_2, q_3, \dots, q_n$, onde cada uma destas n quantidades observadas é função de um conjunto de $m < n$ incógnitas p_j , ou seja:

$$f_i(p_1, p_2, \dots, p_m), \quad i = 1, 2, \dots, n$$

cujas magnitudes desejamos refinar. Para a determinação destas magnitudes é necessário resolver o sistema de equações condicionais:

$$f_i(p_1, p_2, \dots, p_m) - q_i = 0 \quad (i = 1, 2, \dots, n) \quad (3.1)$$

Se $n > m$ este sistema é incompatível. Para equações condicionais lineares escrevemos (3.1) da forma:

$$\begin{aligned} q_1 &= a_{11} p_1 + a_{12} p_2 + \dots + a_{1m} p_m \\ q_2 &= a_{21} p_1 + a_{22} p_2 + \dots + a_{2m} p_m \\ &\vdots \quad \quad \quad \vdots \quad \quad \quad \vdots \\ q_n &= a_{n1} p_1 + a_{n2} p_2 + \dots + a_{nm} p_m \end{aligned} \quad (3.2)$$

Como se trata de medidas experimentais, então inevitavelmente ocorrerão erros Δ_i associados a cada quantidade q_i , então escrevemos (3.2), como (Rollet, 1965, 1970):

$$\begin{aligned} q_1 &= a_{11} p_1 + a_{12} p_2 + \dots + a_{1m} p_m + \Delta_1 \\ q_2 &= a_{21} p_1 + a_{22} p_2 + \dots + a_{2m} p_m + \Delta_2 \\ &\vdots \\ q_n &= a_{n1} p_1 + a_{n2} p_2 + \dots + a_{nm} p_m + \Delta_n \end{aligned} \quad (3.3)$$

Da equação (3.3) podemos escrever o residual:

$$\Delta_i = q_i - \sum_{j=1}^m a_{ij} p_j \quad (3.4)$$

ou seja, a diferença entre os valores "observados" e "calculados" de q_i .

Usando notação matricial podemos reescrever o sistema de equações (3.3) como:

$$A \underline{p} = \underline{q} + \underline{d} \quad \text{com} \quad d_i = -\Delta_i$$

onde A é uma matriz retangular de $(n \times m)$ elementos, $\underline{p}$, $\underline{q}$ e $\underline{d}$ são matrizes colunas tendo m , n e n elementos respectivamente.

Multiplicando-se ambos os lados de i -ésima equação em (3.3) por $\sqrt{\omega_i}$ definimos uma equação ponderada que é dada por:

$$\sqrt{\omega_i} \sum_{j=1}^m a_{i,j} p_j + \sqrt{\omega_i} \Delta_i = \sqrt{\omega_i} q_i \quad (i=1, \dots, n) \quad (3.5)$$

Desta forma atribuímos aos valores calculados e observados das quantidades q_i , pesos ω_i que representam estimativas relativas da exatidão com que as observáveis foram medidas. Esta possibilidade de seleção dos valores medidos para os cálculos é uma das

vantagens do uso do método de mínimos quadrados.

Fazendo as correspondências,

$$A_{ij} = \sqrt{\omega_i} \ a_{ij} \quad (3.6)$$

$$Q_i = \sqrt{\omega_i} \ q_i \quad (3.7)$$

$$E_i = \sqrt{\omega_i} \ \Delta_i \quad (3.8)$$

escrevemos (3.5) na forma matricial como:

$$Q = Ap + E$$

De acordo com o princípio de Legendre, para o sistema mais provável de valores das incógnitas, a soma dos quadrados dos desvios

$$\phi = \sum_{i=1}^n E_i^2 = \sum_{i=1}^n \omega_i \Delta_i^2 \quad (3.9)$$

será mínima.

Então, a condição para que seja mínima é obtida quando suas derivadas em relação aos parâmetros p_j são nulas, para $j = 1, 2, \dots, m$.

$$\frac{\partial \phi}{\partial p_j} = 0$$

ou

$$\sum_{i=1}^n \omega_i \Delta_i \frac{\partial \Delta_i}{\partial p_j} = 0 \quad (3.10)$$

Derivando a equação (3.4) com relação a p_j vem que:

$$\frac{\partial \Delta_i}{\partial p_j} = -a_{ij}, \quad (3.11)$$

Substituindo (3.4) e (3.11) em (3.10) ficamos com:

$$\sum_{i=1}^n \omega_i (q_i - \sum_{j=1}^m a_{ij} p_j) a_{ij} = 0$$

$$\sum_{i=1}^n \omega_i a_{ij} (q_i - \sum_{j=1}^m a_{ij} p_j) = 0$$

ou pela propriedade distributiva:

$$\sum_{i=1}^n \omega_i a_{ij} p_j = \sum_{i=1}^n \omega_i a_{ij} q_i \quad (3.12)$$

Destacamos que a primeira somatória à esquerda é efetuada apenas sobre os índices i , portanto para cada $j' = 1, 2, \dots, m$ existe uma particular equação análoga à (3.12).

Temos, portanto, m equações correspondentes aos m valores positivos de j' , denominadas equações normais.

Resolvendo este sistema de equações encontramos os valores dos parâmetros p_j que melhor satisfazem o princípio de Legendre.

Sob a forma matricial escrevemos (3.12) como:

$$M \underline{p} = \underline{C} \quad (3.13)$$

onde:

$$C_{j'} = \sum_{i=1}^n \omega_i a_{ij'} q_i \quad (3.14)$$

$$M_{jj'} = \sum_{i=1}^n \omega_i a_{ij'} a_{ij} \quad (3.15)$$

onde o índice $j' = 1, 2, \dots, m$, se refere ao particular j da função de minimização.

Matematicamente demonstra-se que se (3.11) tem solução existe a matriz inversa M^{-1} , logo, multiplicando-se ambos os lados da equação (3.12) por esta matriz temos:

$$M^{-1} M \underline{p} = M^{-1} C$$

ou

$$\underline{p} = M^{-1} C \quad (3.16)$$

que fornece os valores de p_j que melhor satisfazem o princípio de Legendre.

O método dos mínimos quadrados foi originalmente desenvolvido para o caso no qual as equações de partida (3.2) fossem lineares.

Podemos, porém, aplicar o método de mínimos quadrados a equações não lineares (extensão de Gauss), usando uma "linearização" provocada pela expansão da expressão não linear em série de Taylor sobre um conjunto de valores iniciais dos parâmetros desconhecidos. Desenvolveremos este aspecto a seguir, fazendo a aplicação do método de mínimos quadrados ao refinamento de estruturas cristalinas.

A quantidade a ser minimizada no refinamento de estruturas cristalinas é dada por:

$$\phi = \sum_{i=1}^N \omega_i (\Delta F)_i^2 = \sum_{i=1}^N \omega_i \left(|F_O|_i - K |F_C|_i \right)^2 \quad (3.17)$$

onde $|F_O|_i$ são os módulos dos fatores de estruturas observados ; $|F_C|_i$ são os módulos dos fatores de estruturas calculados; K é o fator de escala; N é o número total de reflexões e ω_i é o peso dado a cada reflexão.

Neste caso podemos efetuar o cálculo dos fatores de estrutura por série de Taylor, tomando apenas os dois primeiros termos da série, o que nos fornecerá as equações lineares desejadas.

Para uma função f qualquer, considerando os dois primeiros termos da série de Taylor temos: (Buerger, 1967).

$$f(p_j + \delta p_j) = \left(f(p_j) + \delta p_j \right) \cdot \frac{\delta f(p_j)}{\delta p_j} \quad (3.18)$$

Podemos fazer uma analogia entre

$$\begin{aligned} f(p_j + \delta p_j) &\text{-----} \rightarrow |F_O|_i \\ f(p_j) &\text{-----} \rightarrow K|F_C|_i \end{aligned} \quad (3.19)$$

onde $i = 1, 2, \dots, N$ e $j = 1, 2, \dots, m$.

Usando (3.19) podemos reescrever (3.18) como:

$$|F_O|_i = |F_C|_i + \sum_{j=1}^m \delta p_j \frac{\partial K|F_C|_i}{\delta p_j} \quad (3.20)$$

O erro entre os fatores de estrutura observado e calculado é dado por:

$$\left(|F_O|_i - |F_C|_i \right) = \sum_{j=1}^m \delta p_j \frac{\partial K|F_C|_i}{\delta p_j} \quad (3.21)$$

Nosso objetivo com o refinamento é determinar os δ 's que minimizem (equação 3.17). Calculando as derivadas de ϕ relativamente a todas as variáveis atômicas p_j , $j = 1, 2, \dots, m$, obtemos:

$$\frac{d\phi}{dp_j} = 2 \sum_{i=1}^N \omega_i \left(|F_O| - |F_C| \right)_i \frac{\partial K|F_C|_i}{\delta p_j} = 0$$

Por outro lado usando a equação (3.21):

$$\frac{d\phi}{dp_j} = 2 \sum_{i=1}^N \omega_i \sum_{j=1}^m \delta p_j \left(\frac{\partial K|F_c|_i}{\delta p_j} \right) \frac{\partial K|F_c|_i}{\delta p_j} = 0$$

Igualando as duas últimas expressões vem que:

$$\begin{aligned} & \sum_{i=1}^N \omega_i \left(|F_o| - |F_c| \right)_i \frac{\partial K|F_c|_i}{\delta p_j} = \\ & = \sum_{i=1}^N \omega_i \frac{\partial K|F_c|_i}{\delta p_j} \sum_{j=1}^m \left(\frac{\partial K|F_c|_i}{\delta p_j} \right) \delta p_j \end{aligned} \quad (3.22)$$

Para cada parâmetro p_j a refinar escrevemos uma equação idêntica a (3.22). Formamos assim um sistema de equações, denominadas as "EQUAÇÕES NORMAIS" do problema. Desta forma ficamos com:

$$C_j = \sum_{i=1}^N \omega_i \left(|F_o| - |F_c| \right)_i \frac{\partial K|F_c|_i}{\delta p_j} \quad (3.23)$$

$$M_{jj'} = \sum_{i=1}^N \omega_i \left(\frac{\partial K|F_c|_i}{\delta p_j} \right) \left(\frac{\partial K|F_c|_i}{\delta p_{j'}} \right) \quad (3.24)$$

$$p_j = \delta p_j$$

sendo a matriz M simétrica: $M_{jj'} = M_{j'j}$.

Assim escrevemos as equações (3.22) na forma matricial:

$$M \underline{p} = C$$

cuja solução (equação (3.16)) é:

$$\underline{p} = M^{-1} C$$

Ressalta-se aqui um contraste com o caso estudado anteriormente, onde as equações observadas eram realmente lineares. Ob

tinhamos então como solução imediata das equações normais os valores desejados dos parâmetros p_j . Agora porém, com a solução de nos sas equações normais temos apenas os valores dos $p_j = \delta p_j$, ou seja ajustes positivos ou negativos que devem ser efetuados nos valores estimados inicialmente para os parâmetros p_j (correções no modelo da estrutura).

Repetimos então cíclicamente o refinamento por mínimos quadrados, usando em cada novo ciclo valores derivados do ciclo anterior, e terminamos o processo quando não houver mudança significativa nos valores dos parâmetros entre dois ciclos sucessivos. Isto é, finalmente obteremos os valores dos p_j que satisfazem o princípio de Legendre, minimizando a equação (3.17).

Na prática, consideramos terminado o processo de refinamento por mínimos quadrados quando os ajustes calculados p_j tornam-se pequenos comparados com seu desvio padrão.

3.2 - INDICE DE DISCORDÂNCIA R

Na prática, uma maneira quantitativa de avaliar a discordância existente entre F_O e F_C é dada pelo índice de discordância:

$$R = \frac{\sum \left| |F_O| - |F_C| \right|}{\sum |F_O|}$$

onde a somatória se estende sobre todas as reflexões. Esta quantidade não possui significado teórico preciso, porém diminui sensivelmente conforme aumenta a concordância entre os conjuntos $|F_O|$ e $|F_C|$. Sendo um índice de fácil avaliação, é normalmente utilizado para acompanhar a evolução do processo de refinamento da estrutura

cristalina. Similarmente tem-se a versão ponderada do índice de discordância (International Tables for X-ray Crystallography, volume IV - 1974).

$$R_w = \left[\frac{\sum \omega (|F_o| - |F_c|)^2}{\sum \omega |F_o|^2} \right]^{1/2}$$

onde ω é o peso associado ao valor observado e a somatória se estende a todas as reflexões.

No refinamento da estrutura cristalina define-se uma matriz de correlação M^{-1} , matriz inversa da matriz M , cujos elementos foram definidos pela equação (3.24). Os elementos A_{ij} que compõem a matriz de correlação, fornecem uma boa indicação da interdependência existente entre os parâmetros i e j refinados pertencentes a um mesmo átomo (elemento da diagonal principal da matriz de correlação) e, parâmetros refinados pertencentes a diferentes átomos (demais elementos).

De forma a avaliar o grau de interdependência existente entre os diversos parâmetros, definimos o coeficiente de correlação (Stout e Jensen, 1968), como:

$$C_{ij} = \frac{A_{ij}}{(A_{ii} A_{jj})^{1/2}}$$

onde C_{ij} varia de zero a ± 1 . Quando $C_{ij} = \pm 1$, os dois parâmetros em questão são completamente dependentes, e um deles deve ser eliminado do refinamento.

3.3 - CÁLCULO DO DESVIO PADRÃO

Suponhamos que a matriz M possa ser aproximada pelos

seus elementos diagonais. Assim $j' = j$ e podemos escrever (3.22) como (Rollet, 1965):

$$\sum_{i=1}^N \omega_i \Delta_i \frac{\partial K|F_C|_i}{\delta p_j} = \sum_{i=1}^N \omega_i \left(\frac{\partial K|F_C|_i}{\delta p_j} \right)^2 \delta p_j$$

então

$$\delta p_j = \frac{\sum_{i=1}^N \omega_i \Delta_i \left(\frac{\partial K|F_C|_i}{\delta p_j} \right)}{\sum_{i=1}^N \omega_i \left(\frac{\partial K|F_C|_i}{\delta p_j} \right)^2}$$

onde δp_j e Δ_i descrevem respectivamente os erros que afetam a determinação do parâmetro p_j e $|F_C|_i$, logo a variância do parâmetro p_j é dada por:

$$\sigma^2(p_j) = \frac{\sum_{i=1}^N \omega_i^2 \left(\frac{\partial K|F_C|_i}{\delta p_j} \right)^2 \sigma^2|F_C|_i}{\left[\sum_{i=1}^N \omega_i \left(\frac{\partial K|F_C|_i}{\delta p_j} \right)^2 \right]^2} \quad (3.25)$$

Usando pesos absolutos dados por:

$$\omega_i = \frac{1}{\sigma_i^2}$$

podemos reescrever a equação (3.25) como:

$$\sigma^2(p_j) = \frac{1}{\sum_{i=1}^N \omega_i \left(\frac{\partial K|F_C|_i}{\delta p_j} \right)^2}$$

Usando (3.24) temos que:

$$\sigma^2(p_j) = \frac{1}{M_{jj}} \quad (3.26)$$

Normalmente conhecemos somente pesos relativos como equação (3.23), e neste caso reescrevemos (3.25) como:

$$\sigma^2(p_j) = \frac{\sum_{i=1}^N \omega_i \left[\frac{(\partial K | F_c | i)^2}{\partial p_j} \right] \frac{K}{\partial^2 | F_c | i} \sigma^2 | F_c | i}{\left[\sum_{i=1}^N \omega_i \left(\frac{\partial K | F_c | i}{\partial p_j} \right)^2 \right]^2} =$$

$$= \frac{K}{\sum_{i=1}^N \omega_i \left(\frac{\partial K | F_c | i}{\partial p_j} \right)^2}$$

ou então usando (3.24)

$$\sigma^2(p_j) = \left(\frac{1}{M_{jj}} \right) K \tag{3.27}$$

estatisticamente demonstra-se que:

$$\sum_{i=1}^N \omega_i \Delta_i^2 = \sum_{i=1}^N K \left(\frac{\Delta_i}{\sigma(F_i)} \right)^2 = K(m-n)$$

onde m é o número de observações e n o número de variáveis (número de graus de liberdade do sistema).

Então:

$$K = \sum_{i=1}^N \frac{\omega_i \Delta_i^2}{m-n} .$$

Usando este resultado a equação (3.27) é reescrita como:

$$\sigma^2(p_j) = \frac{1}{M_{jj}} \left(\frac{\sum_{i=1}^N \omega_i \Delta_i^2}{(m-n)} \right) \quad (3.28)$$

e quando utiliza-se pesos absolutos, tem-se $K=1$, logo (3.28) será igual a (3.26).

Considerando-se a matriz M completa, para cálculo dos desvios-padrão, escrevemos as expressões correspondentes a (3.26) e (3.28) respectivamente como:

$$\sigma^2(p_j) = (M^{-1})_{jj}$$

e

$$\sigma^2(p_j) = (M^{-1})_{jj} \left(\frac{\sum_{i=1}^N \omega_i \Delta_i^2}{(m-n)} \right)$$

onde $(M^{-1})_{jj}$ é o elemento jj da matriz inversa M^{-1} .

3.4 - FUNDAMENTOS TEÓRICOS DOS MÉTODOS DE ANÁLISE DE PERFIL E DAS INTENSIDADES INTEGRADAS

3.4.1 - INTRODUÇÃO

O fato de muitas vezes não se conseguir monocristais de determinadas substâncias, nos força a derivar informações estruturais de dados obtidos através de difração de amostras policristalinas.

Com os avanços nos computadores e nas técnicas computacionais, tem sido possível desenvolver procedimentos e programas para refinamentos de estruturas cristalinas com informações obti-

das através do método do pó. O programa utilizado para o refinamento neste trabalho foi inicialmente desenvolvido numa cooperação entre W.C. Hamilton e Will, Frazer e Cox. Eles tomaram como base o programa (RIETVELD, 1969) que utiliza procedimento de análise de perfil para diagrama obtidos por difração de neutrons e elaboraram assim o programa POWLS (Powder Least Squares), (Will Frazer e Cox, 1965), listado no Apêndice 4, que utiliza as intensidades integradas das reflexões como quantidades observadas.

O programa, e também o seu manuseio, é menos sofisticado que o de Rietveld permitindo o refinamento de estruturas com dados obtidos por difração de raios X e difração de neutrons com precisão comparável.

Para que possamos entender o método de refinamento utilizado neste trabalho faremos uma analogia entre as equações observacionais do método que utiliza análise de perfil dos picos de difração e do método que utiliza as intensidades integradas dos mesmos.

Consideremos inicialmente picos de difração sem superposição.

No método de análise de perfil os valores corretos das intensidades Y_i são obtidos subtraindo-se o background B_i dos valores experimentais das intensidades observadas Y_i em cada ponto do perfil. Assumindo-se uma forma Gaussiana para cada reflexão, as equações observacionais podem ser escritas como:

$$Y'_i = K t S_k^2 j_k L_k \left(\frac{2 \sqrt{\ln 2}}{H_k \sqrt{\pi}} \right) \cdot \exp -4 \ln 2 \left[\frac{2\theta_i - 2\theta_k}{H_k} \right]^2 \quad (3.29)$$

onde Y'_i = intensidade calculada; K = fator de escala; t = largura do passo do detetor; $S_k^2 = F_k^2 + J_k^2$ = soma das contribuições nucleares e magnéticas respectivamente (RIETVELD, 1969); j_k = multiplicidade da

reflexão; L_k = fator de Lorentz; $2\theta_k$ = posição calculada do pico com relação à origem; H_k = meia largura do pico.

A dependência angular de H_k é usualmente assumida como tendo a forma:

$$H_k^2 = U \operatorname{tg}^2 \theta_k + V \operatorname{tg} \theta_k + W \quad (3.30)$$

onde U, V e W são parâmetros da meia largura.

Se colocarmos:

$$I_k = S_k^2 j_k L_k \quad (3.31)$$

e

$$G_{i,k} = \frac{1}{H_k \sqrt{\pi}} \exp -4 \ln 2 \left[\frac{2\theta_i - 2\theta_k}{H_k} \right]^2 \quad (3.32)$$

onde $G_{i,k}$ representa uma gaussiana normalizada centrada em $2\theta_k$ com variância $2\sqrt{\ln 2}/H_k$ sendo uma função somente dos parâmetros do perfil (P_p). Logo:

$$Y_i' = K I_k G_{i,k} \quad (3.33)$$

com K = fator de escala.

Os parâmetros estruturais (P_c) influem somente nos valores de I_k , e são estes os parâmetros de maior interesse. Então para um único pico, cada medida do perfil nos dá uma estimativa da mesma intensidade de Bragg e diferentes informações com respeito aos parâmetros do perfil. Desta forma, nenhuma informação estrutural pode ser ganha com o aumento do número de pontos do perfil, mas ocorrerá evidentemente um efetivo aumento na precisão da determinação da intensidade. Isto pode ser enfatizado escrevendo-se (3.33) na forma:

$$Y'_i = K I_k(k, P_c) G_{i,k}(i, k, P_p) \quad (3.34)$$

onde I_k e $G_{i,k}$ são funções dos parâmetros mostrados entre parênteses.

Se um único pico de Bragg é medido por n pontos do perfil, teremos n equações similares à equação (3.33), com i variando de i_0 a $i_0 + n - 1$, ou seja:

$$\begin{array}{rcl} Y'_{i_0} & = & K I_k G_{i_0,k} \\ \vdots & & \vdots \\ Y'_{i_0+n-1} & = & K I_k G_{i_0+n-1,k} \end{array} \quad (3.35)$$

Somando-se estas equações temos:

$$\sum_{j=0}^{n-1} Y'_{i_0+j} = K I_k \sum_{j=0}^{n-1} G'_{i_0+j,k} \quad (3.36)$$

e desde que n é suficientemente grande, a somatória

$$\sum_{j=0}^{n-1} G_{i_0+j,k}$$

será aproximadamente igual a unidade tal que podemos escrever (3.36) como:

$$\sum_{j=0}^{n-1} Y'_{i_0+j} = K I_k \quad (3.37)$$

que é a equação observacional para o refinamento de estruturas cristalinas convencional utilizando as intensidades das reflexões, enquanto que as equações observacionais para o método que utiliza análise de perfil são dadas por (3.35).

A informação estrutural é essencialmente a mesma em ambos os casos, somente informações relativas aos parâmetros do perfil foram perdidas na somatória.

Desde que os parâmetros estruturais e de perfil são separados, como vemos na equação (3.34), o número de observações independentes na medida de um perfil não é o mesmo relativamente aos dois tipos de parâmetros. Para uma única reflexão de Bragg, todos os pontos do perfil dão uma estimativa do mesmo valor I_k e desta forma efetivamente nos dão somente uma observação relacionada estruturalmente. Até mesmo se a reflexão de Bragg é medida precisamente usando, por exemplo, 100 passos que podem contribuir independentemente para a determinação dos parâmetros do perfil, as 100 intensidades observadas não são estruturalmente independentes e em termos de informação estrutural produzirão nada mais do que uma simples contagem da intensidade integrada, entretanto, o número de passos usados podem aumentar a precisão da medida da intensidade de Bragg.

3.4.2 - SISTEMA DE PESOS

Assumindo-se que as medidas individuais de Y_i foram obtidas independentemente e portanto tem associadas a si variâncias σ_i^2 que serão conhecidas, o valor mais provável do conjunto de medidas não é um simples valor médio de Y_i , mas sim uma média ponderada, na qual cada peso (ω_i) é a recíproca da variância associada à distribuição original correspondente, ou:

$$\omega_i = \frac{1}{\sigma_i^2}$$

Tal sistema de pesos é denominado sistema de pesos absolutos, definido na seção (3.3), e o seu uso propicia a melhor estimativa que podemos fazer acerca do valor mais provável Y que descreve as diversas quantidades.

No método de análise de perfil temos que cada ponto experimental é considerado como uma observação separada e a quantidade que deve ser minimizada no refinamento por mínimos quadrados é dada por: (Prince, 1901 ; Sakata e Cooper, 1979).

$$M_p = \sum_{i=1}^N \omega_i (Y_i - K \sum_k I_k G_{imk})^2 \quad (3.38)$$

onde N é o número total de pontos dentro dos picos do modelo Y_i é a intensidade no i -ésimo ponto; ω_i é o peso atribuído ao i -ésimo ponto e K o fator de escala. I_k e $G_{i,k}$ são dados pelas equações (3.31) e (3.32) respectivamente.

A somatoria sobre k inclui todas as reflexões que contribuem para Y_i . A atribuição do valor ω_i na equação (3.38), que será estudado posteriormente, assume que a intensidade Y_i já está corrigida em relação ao background.

Se não há superposição de picos nós podemos escrever esta equação como:

$$M_p = \sum_{k=1}^{N_B} \sum_{i=1}^{N_k} \omega_{i,k} (Y_{i,k} - K I_k G_{i,k})^2 \quad (3.39)$$

tal que temos uma soma interna dos picos individuais dentro da somatória total de todos os picos.

A quantidade correspondente ao método das intensidades integradas que deve ser minimizada é:

$$M_I = \sum_{k=1}^{N_B} \omega_k \left(\sum_i Y_{i,k} - K I_k \right)^2 \quad (3.40)$$

onde N_B é o número de reflexões distintas no modelo e ω_k é o peso dado para a intensidade integrada $\sum_i Y_{i,k}$ sendo que $\sum_i$ é a soma sobre um pico de Bragg.

Analisando-se a equação (3.39) temos que a quantidade definida por:

$$X_{i,k} = \frac{Y_{i,k}}{G_{i,k}} \quad (3.41)$$

é uma estimativa da intensidade I_k com variância dada por $Y_{i,k}/G_{i,k}^2$. Se fizermos $\omega'_{i,k} = G_{i,k}^2$ $\omega_{i,k} = G_{i,k}^2/Y_{i,k}$, o peso médio de $X_{i,k}$ é dado por:

$$\bar{X}_k = \frac{\sum_{i=1}^{N_k} \omega'_{i,k} X_{i,k}}{\sum_{i=1}^{N_k} \omega'_{i,k}} \quad (3.42)$$

e esta expressão é uma estimativa imparcial de I_k com variância dada por:

$$\delta^2 \bar{X}_k = \frac{1}{\sum_{i=1}^{N_k} \omega'_{i,k}} = \frac{1}{\sum_{i=1}^{N_k} \left(\frac{G_{i,k}^2}{Y_{i,k}} \right)} \quad (3.43)$$

Substituindo-se $\omega'_{i,k}$ e $X_{i,k}$ na equação (3.39) e rearranjando a expressão, ficamos com:

$$M_P = \sum_{k=1}^{NB} \omega_k (\bar{X}_k - I_k)^2 + \sum_{i=1}^{N_k} \omega'_{i,k} (X_{i,k} - \bar{X}_k)^2 \quad (3.44)$$

onde $\omega_k = 1/\delta_k^2$, como dado pela equação (3.43).

A equação (3.44) contém dois conjuntos de termos, onde o primeiro pode ser visto como a diferença entre o modelo e a média das observações repetidas, enquanto o segundo é a diferença entre observações individuais e seus pesos médios. Exceto por uma diferença no peso ω_k , o primeiro conjunto de termos é idêntico à função minimizada para o método das intensidades integradas, como dada na equação (3.40). A diferença nos pesos resulta do fato de que, se a forma do pico é uma função conhecida, um ajuste por mínimos quadrados adequando os dados à função dão uma estimativa da área sob o pico com uma variação menor do que a obtida pela soma dos dados pontos a ponto subtraindo-se "background".

Nas equações (3.38) e (3.40) tem-se as diferenças fundamentais entre os dois métodos, sendo que no método de refinamento do perfil um ajuste adequado por mínimos quadrados é aplicado para as medidas individuais, enquanto que no refinamento pelas intensidades integradas ele é aplicado somente para as medidas das quantidades integradas. Entretanto a distribuição de erros não é necessariamente a mesma nos dois casos, sendo bem possível que as formas de pesos usadas poderão resultar numa diferente predisposição estatística.

No método de análise de perfil, cada observação é assinalada com um peso estatístico dado por:

$$\omega_i = \frac{1}{[\delta^2(Y_i) + \delta^2(b_i)]} \quad (3.45)$$

onde δ^2 é a variação da quantidade apropriada.

Entretanto como b_i é obtido por método gráfico, sua variação não é conhecida, logo é frequentemente colocada arbitrariamente como zero. Derivando-se a variação de Y_i das contagens estatísticas tem-se que:

$$\omega_i = \frac{1}{Y_i} \quad (3.46)$$

No método das intensidades integradas o peso é dado por

$$\omega_k = \frac{1}{\left[\delta^2 \left(\sum_i Y_{i,k} \right) + \delta^2 \left(\sum_i b_{i,k} \right) \right]} \quad (3.47)$$

e se a variância do "background" é levada a zero, então, das contas estatísticas (3.47) torna-se:

$$\omega_k = \frac{1}{\sum_i Y_{i,k}} \quad (3.48)$$

É importante notar que a omissão da variância do "background" resulta em ambos os casos numa super estimativa do peso, o que não ocorre nas correspondentes análises utilizando monocristais onde o "background" é normalmente bem determinado.

As expressões estatísticas:

$$SP^2 = M_p / (N - P)$$

$$SL^2 = \sum_{k=1}^{N_B} \omega_k (X_k - I_k)^2 / (N_B - P)$$

$$SR^2 = \sum_{K=1}^{N_B} \sum_{i=1}^{N_k} \omega'_{i,k} (X_{i,k} - \bar{X}_k)^2 / (N - N_B)$$

onde

N = número de observações estatisticamente independentes; P = número de parâmetros variados independentemente; N_B = número de reflexões distintas no modelo, são todas estimativas de variância total e são variáveis randômicas tendo χ^2 distribuições com $(N - P)$, $(N_B - P)$ e $(N - N_B)$ graus de liberdade respectivamente. Quando a variância total é conhecida, a razão de SL^2 para SR^2 pode ser

usada para verificar se o modelo é adequado. A razão SL^2/SR^2 , será igual à unidade se o modelo está correto, então teremos uma distribuição contínua de probabilidade dada com $(N_B - P)$ e $(N - N_B)$ graus de liberdade.

3.4.3 - VALORES ESTIMADOS DOS PARÂMETROS

Para o método convencional das intensidades integradas, o valor estimado de um parâmetro estrutural x é um que minimiza M_I (equação (3.40)), isto é, o valor que dá

$$\frac{\partial M_I}{\partial x} = 0$$

de (3.40) temos que:

$$\frac{\partial M_I}{\partial x} = -2K \sum_k \omega_k \left(\sum_i Y_{i,k} - KI_k \right) \cdot \frac{\partial I_k}{\partial x} \quad (3.49)$$

Para o método de análise de perfil o valor estimado de x é um que dá:

$$\frac{\partial M_P}{\partial x} = 0$$

De (3.39) temos:

$$\frac{\partial M_P}{\partial x} = -2K \sum_k \sum_i \omega_{i,k} G_{i,k} (Y_{i,k} - KI_k G_{i,k}) \cdot \frac{\partial I_k}{\partial x} \quad (3.50)$$

Podemos ver claramente que (3.49) e (3.50) nos darão os mesmos valores estimados, entretanto, uma condição que dará o mesmo valor é:

$$f \cdot \frac{\partial M_I}{\partial x} = \frac{\partial M_P}{\partial x} \quad (3.51)$$

onde f é uma constante.

De (3.49) e (3.50), pode ser visto que esta condição se aplicará se a seguinte relação for verdadeira:

$$f \omega_k \sum_i Y_{i,k} = \sum_i \omega_{i,k} G_{i,k} Y_{i,k} \quad (3.52)$$

e

$$f \omega_k = \sum_i \omega_{i,k} G_{i,k}^2 \quad (3.53)$$

Estas relações podem ser consideradas como uma relação entre o peso de uma intensidade integrada e os pesos de pontos contribuindo para o pico, como dado por (3.53), e a relação entre os pesos individuais de pontos separados que podem ser escritos como:

$$\sum_i \omega_{i,k} G_{i,k} Y_{i,k} = \left(\sum_i \omega_{i,k} G_{i,k}^2 \right) \left(\sum_i Y_{i,k} \right) \quad (3.54)$$

Se $Y_{i,k}$ está sobre uma curva Gaussiana centrada, então podemos aproximar:

$$Y_{i,k} = G_{i,k} \sum_i Y_{i,k} \quad (3.55)$$

que satisfaz (3.54). Então (3.52) e (3.53) dão a mesma relação, escrita como:

$$f \omega_k \left(\sum_i Y_{i,k} \right)^2 = \sum_i \omega_{i,k} Y_{i,k}^2 \quad (3.56)$$

Desde que a forma do pico é usualmente bem definida considera-se (3.55) como sendo válida tal que a condição para os dois métodos darem o mesmo valor estimado para os parâmetros estrutu-

rais está dada então por (3.56). Entretanto, por causa da forma de peso adotada no método de análise de perfil, esta condição não se aplica normalmente, e os valores dos parâmetros estruturais não serão os mesmos daqueles obtidos por uma análise de intensidades integradas.

De fato, para que (3.46) e (3.48) dêem a condição tal que (3.56) exista é que o "background" seja precisamente zero, dando:

$$\omega_{i,k} = \frac{1}{Y_{i,k}} \quad \text{e} \quad \omega_k = \frac{1}{\sum_i Y_{i,k}} \quad \text{tal que } f=1 \quad (3.57)$$

Entretanto, isto nem sempre ocorre desde que o "background" normalmente é muito grande e impreciso.

Desta forma, no refinamento utilizando intensidades integradas, como o "background" é avaliado graficamente, atribuímos valores para os desvios padrão das quantidades observadas, levando em conta imprecisões nas medidas experimentais ao se determinar o "background" à esquerda e à direita do pico de difração.

3.4.4 - DESVIOS PADRÃO DOS PARÂMETROS ESTIMADOS

Se testes de SL^2/SR^2 mostram que o modelo é adequado para os dados experimentais, os desvios padrão dos parâmetros estimados são dados por:

$$\sigma_i = \left[(A^T W A)^{-1}_{ii} \right]^{1/2} \quad (3.58)$$

onde A é a matriz das equações observacionais e W é a matriz peso dada pela inversa da matriz variância-covariância das observações. No refinamento de estruturas cristalinas quando se utiliza dados

obtidos de monocristais é comum se multiplicar o termo à direita da equação (3.58) pela quantidade:

$$\left[\frac{M}{(N - P)} \right]^{1/2}$$

onde M é quantidade minimizada, N é o número de observações estatisticamente independentes e P é o número de parâmetros variados independentemente. Na secção (3.3) estudamos o cálculo do desvio padrão mais detalhadamente.

Assim, o desvio padrão σ_i de um parâmetro x_i é dado por

$$\sigma_i = \frac{A_{ii}^{-1} M}{(N-P)} \quad (3.59)$$

onde A_{ii}^{-1} é o elemento diagonal da matriz inversa e correspondente ao i-ésimo parâmetro.

O valor de M é dado pela equação (3.38) para o método que utiliza análise do perfil e pela equação (3.40) para o método que utiliza as intensidades integradas. No refinamento do perfil, N é igual ao número de valores de Y_i .

Se nós considerarmos um termo geral A_{pq} , na matriz normal, então para as intensidades integradas temos:

$$(A_{pq})_I = \sum_K \omega_K \left(\frac{\partial (KI_k)}{\partial x_p} \right) \left(\frac{\partial (KI_k)}{\partial x_q} \right)$$

onde x_p e x_q são parâmetros estruturais.

Para o método do perfil esta quantidade é dada por:

$$(A_{pq})_P = \sum_K \sum_i \omega_{i,k} \left(\frac{\partial (KI_k G_{i,k})}{\partial x_p} \right) \left(\frac{\partial (KI_k G_{i,k})}{\partial x_q} \right)$$

$$= \sum_k \sum_i \omega_{i,k} G_{i,k}^2 \frac{\partial(KI_k)}{\delta x_p} \cdot \frac{\partial(KI_k)}{\delta x_q}$$

Então, a condição para que $(A_{pq}) = (A_{pq})_I$ e portanto $(A_{ii}^{-1})_p = (A_{ii}^{-1})_I$, é a mesma da expressão (3.53), mas com $f=1$, isto é:

$$\omega_k = \sum_i \omega_{i,k} \cdot G_{i,k}^2 \quad (3.61)$$

Então os valores de A_{ii}^{-1} serão os mesmos de $Y_{i,k} = Y'_{i,k}$ se o "background" for zero, mas em geral eles não serão necessariamente os mesmos.

Considerando-se os valores de M para os dois métodos é conveniente escrever:

$$\Delta_{i,k} = Y_{i,k} - KI_k G_{i,k} \quad (3.62)$$

e

$$\Delta_k = \sum_i \Delta_{i,k} \quad (3.63)$$

tal que (3.39) torna-se:

$$M_p = \sum_k \sum_i \omega_{i,k} \Delta_{i,k}^2$$

e (3.40) pode ser escrita como:

$$M_I = \sum_k \omega_k \Delta_k^2$$

Se assumirmos que os valores de $\Delta_{i,k}$ e Δ_k são ambos distribuídos de tal modo que o uso de (3.59) é válido e que o peso atribuído à cada diferença é correto estatisticamente, então nós contamos com os valores de M como sendo:

$$M_D = N_D - (P_C + P_C)$$

$$M_I = N_B - P_C$$

onde N_p é o número total de pontos no perfil, N_B é o número de reflexões de Bragg envolvidas; P_C é o número de parâmetros estruturais independentes e P_p é o número de parâmetros adicionais do perfil ("International Tables of X-ray Crystallography", 195 Vol.II, 1959).

Assim os valores de σ_i^2 , serão:

$$(\sigma_i^2)_p = (A_{ii}^{-1})_p$$

e

$$(\sigma_i^2)_I = (A_{ii}^{-1})_I .$$

Sob estas condições os desvios padrão dos parâmetros estruturais no método do perfil serão os mesmos que os derivados do método das intensidades integradas se a forma de peso satisfizer a equação (3.61).

3.4.5 - SUPERPOSIÇÃO DOS PICOS DE DIFRAÇÃO

Se existe superposição de picos, devemos nos reter na equação (3.38) como base, e assim reescrever a equação (3.50) como

$$\frac{\partial M_p}{\partial x} = -2K \sum_i \omega_i \sum_k G_{i,k} \left(Y_i - K \sum_k I_k G_{i,k} \right) \frac{\partial I_k}{\partial x}$$

e $Y_{i,k}$ da equação (3.40) será a contribuição para $Y_i = \sum_k Y_{i,k}$, embora grupos de reflexões possam ser consideradas como simples observações.

Então um refinamento utilizando intensidades integradas

para um perfil com extensiva superposição de picos irá requerer uma determinação das contribuições de cada reflexão de Bragg para a intensidade observada em cada ponto. Neste caso (3.49) será então substituída por:

$$\frac{\partial M_I}{\partial x} = -2K \sum_k \omega_k \left(\sum_i Y_{i,k} - KI_k \right) \frac{\partial I_k}{\partial x}$$

Neste caso a condição dada por (3.51) para se obter os mesmos valores estimados para os parâmetros estruturais nos dois métodos é portanto satisfeita pelas relações:

$$\sum_k \omega_k \sum_i Y_{i,k} \frac{\partial I_k}{\partial x} = \sum_i \omega_i \sum_k G_{i,k} Y_i \frac{\partial I_k}{\partial x}$$

$$\sum_k \omega_k I_k \frac{\partial I_k}{\partial x} = \sum_i \omega_i \sum_k G_{i,k}^2 I_k \frac{\partial I_k}{\partial x}$$

Quando não há superposição de picos podemos definir dois fatores de concordância AS e AB que relacionam as formas do pico e as intensidades de Bragg respectivamente como:

$$AS^2 = \sum_k \sum_i \omega_{i,k} \left\{ (\Delta_{i,k} - G_{i,k} \Delta_k)^2 \right\} / (N_p - P_p)$$

e

$$AB^2 = (\sum_k \omega_i \Delta_k^2) / (N_B - P_C)$$

onde $\Delta_{i,k}$ e Δ_k são definidos pelas equações (3.62) e (3.63). A figura 22 ilustra a correlação entre os valores de $\Delta_{i,k}$ para o mesmo pico de Bragg.

Figura III-22 - Correlação entre valores de $\Delta_{i,k}$ para o mesmo pico de Bragg

Então nós podemos aproximar:

$$\sum_k \sum_i \omega_{i,k} \Delta_{i,k}^2 = AS^2 (N_p - P_p) + \sum_k \sum_i \omega_{i,k} G_{i,k}^2 \Delta_k^2$$

tal que se definirmos um fator ϵ tal que:

$$\epsilon, \sum_k \omega_k \Delta_k^2 = \sum_k \sum_i \omega_{i,k} G_{i,k}^2 \Delta_k^2$$

podemos escrever:

$$\sum_k \sum_i \omega_{i,k} \Delta_{i,k}^2 = AS^2 (N_p - P_p) + \epsilon \cdot AB^2 (N_B - P_c)$$

Quando há superposição de picos os fatores de concordância AS e AB ficam:

$$AS^2 = \left[\sum_i \omega_i (\Delta_i - \sum_k G_{i,k} \Delta_k)^2 \right] / (N_p - P_p) \quad (3.64)$$

e

$$AB^2 = \left[\sum_k \omega_k \Delta_k^2 \right] / (N_B - P_c)$$

onde

$$\Delta_i = Y_i - K \sum_k I_k G_{i,k}$$

Se assumirmos que:

$$\sum_i \omega_i \sum_k G_{i,k} \Delta_k (\Delta_i - \sum_k G_{i,k} \Delta_k) \approx 0$$

de (3.64) podemos aproximar:

$$\begin{aligned} \sum_i \omega_i \Delta_i^2 &= AS^2 (N_p - P_p) + \sum_i \omega_i \sum_k G_{i,k}^2 \Delta_k^2 = \\ &= AS^2 (N_p - P_p) + \varepsilon \cdot AB^2 (N_B - P_C) \end{aligned}$$

onde ε agora tem o valor dado por:

$$\varepsilon \cdot \sum_k \omega_k \Delta_k^2 = \sum_i \omega_i \sum_k G_{i,k}^2 \Delta_k^2$$

Da mesma forma, quando há superposição de picos e expressão (3.60) para $(A_{pq})_p$ também se altera e então não existe nenhuma relação simples entre os pesos para que $(A_{pq})_p = A(pq)_I$. Além disso, correlações entre parâmetros estruturais e de perfil serão bastantes significativas, podendo portanto, ter algum efeito sobre a razão de $(A_{ii}^{-1})_p$ para $(A_{ii}^{-1})_I$. Consequentemente não é simples se estimar quantitativamente o efeito da superposição dos picos sobre a razão de $(\sigma_i^2)_p$ para $(\sigma_i^2)_I$. Entretanto, desde que as intensidades das reflexões individuais são menos bem determinadas quando picos se superpõem, está claro que o aumento no número de picos será compensado por um decréscimo em seus pesos. Quando o número de picos contribuindo para uma observação excede o número de pontos sobre uma única reflexão de Bragg, algumas informações estruturais serão

completamente perdidas devido à impossibilidade da distribuição de intensidades separadamente para muitas reflexões rigorosamente espaçadas, e a estimativa dos desvios padrão para o método do perfil pode tornar-se muito grande.

3.5 - DESCRIÇÃO DO PROGRAMA POWLS

O programa contém essencialmente as seguintes seções:

1. Programa principal.
2. Subrotina SMI para calcular a matriz simétrica de inversão com dimensão (50 x 50).
3. Subrotina WEAST para calcular a matriz peso dos desvios padrão.
4. Subrotina FUNNY, que será descrita abaixo.
5. Subrotina OUT PUT para saída dos resultados.

3.5.1 - A SUBROTINA FUNNY

Esta subrotina deve ser adaptada pelo usuário para cada refinamento. Ela calcula os fatores de estruturas como função das variáveis posicionais x_i, y_i, z_i ; do fator de temperatura B_i e do fator de escala K . Logo, para cada estrutura a ser refinada deve-se introduzir a fórmula do fator de estrutura correspondendo ao grupo espacial da substância, (International Tables for x-ray Crystallography, 1965, Vol. I). Na listagem do apêndice 4, na subrotina FUNNY pode-se ver a fórmula do fator de estrutura contida na expressão CC. Nas expressões SCZ (fator de escala), e OTZ (fatores de Temperatura), devem ser introduzidas as posições corresponden -

tes às respectivas variáveis indexadas $PIZ(I)$ que são especificadas no arquivo de entrada como parâmetros, ver apêndice 6. A expressão NAT deve ser igual ao número de átomos que entrarão no refinamento.

Nesta subrotina especifica-se as superposições de reflexões $(h k l)$, que representam os picos múltiplos nas quantidades observadas. Para identificar estes picos múltiplos, inicialmente gera-se todas as reflexões independentes para o grupo de Laue em questão, utilizando para isso o programa REFL.FOR, (Shiono, 1971), listado no apêndice 5.

Tomando-se os ângulos 2θ das reflexões geradas, faz-se uma verificação sobre o gráfico da figura II.21, e assim pode-se constatar quais as reflexões que se encontram nos intervalos como por exemplo de $2\theta_i$ a $2\theta_k$ e conseqüentemente contribuem para os picos em que se verifica a superposição dessas reflexões. As reflexões que se encontram nesta região devem ser especificadas nas expressões $FZ(I)$ através de seus fatores de multiplicidades, dados no apêndice 1.

Por exemplo, se estudarmos um cristal hexagonal e observarmos que um pico é constituído por duas reflexões, (101) e (003) devemos construir uma função da forma:

$$FZ(1) = 12.0 * SFZ(1) + 2.0 * SFZ(2) \quad (3.65)$$

onde as variáveis indexadas $SFZ(I)$ são os índices de Miller gerados e devem ser introduzidos no arquivo de entrada na forma que mostra o apêndice 6. Assim, sucessivamente, especifica-se todas as demais contribuições para as outras observações, e estas funções serão utilizadas no cálculo do fator de estrutura.

3.5.2 - SEQUÊNCIA DE CÁLCULOS

O programa minimiza a função dada por:

$$\sum \omega (E_{\text{obs}}^2 - E_{\text{calc}}^2)^2$$

onde:

ω = Peso baseado nos desvios padrão das intensidades observadas.

E_{obs}^2 = Intensidade observada de um pico corrigida pelos fatores L_p e absorção.

E_{calc}^2 = somatória sobre todas as reflexões superpostas contribuindo para um pico observado calculada de acordo com a seguinte expressão:

$$E_{\text{calc}}^2 = \sum_{i=1}^N J_i (F_{\text{calc}}^2)_i$$

onde J é o fator de multiplicidade definido no capítulo II e F_{calc} é o convencional fator de estrutura definido no capítulo I. N é o número de picos superpostos.

A seguinte equação matricial é formada e resolvida:

$$(A^T P A) X = A^T P E$$

onde X é a matriz de $(m \times 1)$ elementos a serem determinados; E é a matriz de $(n \times 1)$ elementos com $n > m$ que representam as funções residuais a serem minimizadas; P é a matriz peso que é formada utilizando os desvios padrão das observações e A é a matriz das derivadas parciais de E calculadas utilizando os parâmetros atômicos

$$a_{ij} = \frac{\partial E_i}{\partial x_j}$$

O programa principal lê os dados de entrada na forma dada pelo Apêndice 6.

Os ângulos de Bragg e funções trigonométricas são calculadas, com a expressão (1.29) da secção (1.34), utilizando os índices de Miller, as constantes da cela unitária e o comprimento de onda da radiação utilizada. Com estas informações inicia-se os ciclos de refinamento, onde podemos refinar em cada ciclo todos ou apenas alguns dos parâmetros atômicos e o fator de escala.

Para calcular a matriz E_{calc} ($n \times 1$), o programa principal chama a subrotina FUNNY, para que sejam obtidas as funções individuais com os parâmetros, tal como a expressão (3.65), tendo concluído o cálculo de E_{calc} , FUNNY retorna ao programa principal e a matriz $E_i^2 = (E_{\text{obs}}^2)_i - (E_{\text{calc}}^2)_i$ é armazenada.

Com A, P e E o programa principal chama a subrotina WEAST, que calcula as matrizes produto $A^T P A = B$ e $A^T P E = V'$.

Para resolver a equação $BX = V'$, a subrotina SMI inverte a matriz B, e a matriz X a ser determinada é dada por:

$$X = B^{-1} \cdot V'.$$

A subrotina WEAST retorna ao programa principal levando junto com X e B, a matriz V dos residuais v_i , que é o desvio padrão de uma observação de peso unitário dado por:

$$FAX = V^T P V / (n - m) \quad (\text{vide secção 3.3})$$

e a matriz peso com erros dada por:

$$XM = B^{-1} / FAX.$$

O programa principal ajusta os parâmetros, e novos ciclos subsequentes de refinamento são executados sempre acompanhados do cálculo do fator R, secção (3.2), que nos avalia a discor -

dância entre $|E_o|$ e $|E_c|$.

No fim de cada ciclo, a subrotina OUT PUT lista os parâmetros, e um novo ciclo pode ser iniciado com a leitura de novos parâmetros.

CAPÍTULO IV

4 - REFINAMENTO E DESCRIÇÃO DA ESTRUTURA

4.1 - INTRODUÇÃO

As amostras do composto analisado neste trabalho foram fornecidas pelo Prof. Darcy P. Svisero do Instituto de Geociências da USP, a fim de que fizessemos o refinamento de sua estrutura cristalina utilizando técnicas de difração de raios X.

Trata-se do mineral florencita, encontrado no Brasil em 1900, por Hussak e Prior (Min. Mas, 12, 244, 1900), cujo nome é uma homenagem ao Dr. W. Florence que fez as primeiras investigações químicas do mineral. As amostras estudadas foram coletadas no estado de Minas Gerais, em Bicas localizada próximo a Juiz de Fora, onde o mineral ocorre sob a forma de crostas finas depositadas sobre as superfícies irregulares de quartzo. Não existe a formação de monocristais isolados e sim, camadas de espessura milimétrica constituídas por miríades de cristalitos.

Alguns dados da florencita como parâmetros de rede, grupo espacial e análise da composição da substância se encontram na literatura (Hussak e Prior, 1900); (Palache, Berman e Frondel, 1951).

A fórmula do mineral é:

e os resultados da composição química dados por Dana (App. II, 42, 1914) em concordância com a fórmula acima é:

O fato da substância não se apresentar na forma de mono cristais impossibilitou os estudos experimentais através de proces sos comumente utilizados na cristalografia para determinação e re-
finamento de estruturas.

Através de investigações bibliográficas pode-se chegar a uma classe de minerais isomorfos à florencita como a Goyazita, Woodhouzeita e Alunita (Toshio, Kato, Yoshida, Yamasuchi, 1971) , que pertencem ao mesmo grupo espacial $R\bar{3}m$, (figura IV.23) e cristalizam-se no sistema romboédrico, com parâmetros de rede bastante próximos aos da florencita.

Tomando-se os parâmetros posicionais atômicos da goyazita com fórmula molecular $\text{Sr Al}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_5\text{H}_2\text{O}$ como parâmetros iniciais refinou-se a estrutura da florencita utilizando o método de mínimos quadrados onde as intensidades das reflexões foram obtidas através da técnica de difração de raios X por policristais utilizando o método de Debye-Scherrer. As intensidades das raias foram medidas pela varredura do difratograma utilizando um microdensitômetro óptico automático. As intensidades integradas foram avaliadas por métodos numéricos empregados para calcular a área sob os picos. Como os dados experimentais apresentaram uma concordância muito boa com os dados da correspondente ficha, ASTM, os parâmetros da cela unitária utilizados no refinamento foram considerados os mesmos não tendo sido refinados.

A florencita, bem como os minerais da classe citada acima mantém uma característica estrutural que é a formação de anéis de 3 octaedros que compartilham um vértice. Os cations centrais

de cada octaedro são Al^{3+} ou Fe^{3+} dependendo do mineral. Os vrtices desses octaedros so quatro hidroxilas localizadas num plano aproximadamente paralelo ao plano (0 0 .1), e dois oxignios de PO_4^{3-} ou SO_4^{2-} . Desse modo os tetraedros do fosfato ou sulfato compartilham trs de seus vrtices com 3 octaedros diferentes. Temos tambm para cada mineral um grande ction central tal como K, Sr, Ce, Ca, Na, situado entre os anis de octaedros mencionados acima coordenando um icosaedro distorcido compartilhando cada um de seus vrtices com os mesmos octaedros dos Al^{3+} ou Fe^{3+} atravs de oxidrilas e oxignios de fosfato.

4.2 - COLETA DOS DADOS

Utilizou-se uma cmara de Debye-Scherrer com dimetro de 114,6 mm, onde a amostra devidamente pulverizada e passada atravs de peneira com 0,037 mm de abertura foi colocada em capilar de vidro Lindman de 0,3 mm de dimetro.

Os efeitos de difraco devidos s linhas caractersticas K_{α_1} e K_{α_2} frequentemente no so resolvidos nas fotografias de raios X. Neste caso um comprimento de onda mdio em concordncia com a razo das intensidades dos picos dado por:

$$\frac{2\alpha_1 + \alpha_2}{3}$$

A radiao utilizada foi a do Cu, onde $K_{\alpha_1} = 1.54051$ e $K_{\alpha_2} = 1.54433$, logo $K_{\alpha} = 1.5418 \text{ \AA}$ e a radiao foi filtrada por Ni.

O difratograma de p obtido foi medido da forma descrita na seo (2.3) do captulo II, e os resultados foram comparados

com os dados da ficha ASTM como mostra a Tabela IV.1.

Em seguida, foi feita a leitura do difratograma utilizando o microdensitômetro automático descrito na seção (2.5), e o programa computacional PLOT.FTN, listado no Apêndice 2, a fim de obter uma curva de $I \times 2\theta$ como da figura 19. A leitura foi feita na razão de 0 a 180 mm do difratograma utilizando feixe de luz do microdensitômetro de 100 μm e um passo de 0,1 mm na direção de 2θ . O arquivo total de pontos foi devidamente separado em 14 arquivos individuais correspondentes aos picos observados, levando em conta a curva de base do "background", conforme descrito na seção (2.5.1). Com estes arquivos individuais de dados, calculou-se as intensidades integradas dos picos, utilizando o programa INTEGR.FOR, (1130, Scientific Subroutine Package, 1968) Apêndice 3. Os desvios-padrão $\sigma(I)$ atribuídos às medidas experimentais foram calculados da forma descrita na seção (2.5.2) e estão dados no arquivo de entrada do Apêndice 6. Na Tabela IV.3 temos os valores calculados das intensidades integradas e também as intensidades corrigidas por absorção onde utilizou-se o procedimento descrito na seção (2.4.4), com o coeficiente de absorção linear calculado ($\mu = 468.46 \text{ cm}^{-1}$) e o raio do capilar contendo a amostra ($R = 0,015 \text{ cm}$). A absorção pelo vidro do capilar é bastante pequena e portanto não foi levada em conta.

Para identificar as reflexões que contribuíam para cada pico múltiplo observado, gerou-se todas as reflexões independentes para o grupo de Laue a que pertence a substância, ou seja, 6/m, utilizando o programa REFL.FOR do Apêndice 5. A tabela IV.2 mostra as reflexões geradas para este grupo.

Com os valores de 2θ das reflexões independentes dadas na tabela IV.2, verificou-se sobre o gráfico de $I \times 2\theta$, aquelas que potencialmente contribuíram para os picos múltiplos. Como pode ser visto na figura IV.24 que mostra os picos experimentais, a

verificação foi bastante minuciosa a fim de nos certificarmos que as reflexões realmente estavam sob os picos. Todas as reflexões contribuindo para os 14 picos estão dadas na tabela IV.3.

Para cada reflexão foi atribuído o fator de multiplicidade, dado pelo apêndice 1, da forma descrita na seção (3.5.1). Os modelos das funções construídas podem ser vistos na sub-rotina FUNNY (apêndice 4).

A tabela de fatores de forma ou fatores de espalhamento atômico para cada elemento, dada no início do arquivo de dados (apêndice 6) foi retirado da "International Tables for X-ray Crystallography" vol. IV, 1970.

4.3 - REFINAMENTO DA ESTRUTURA

Como viu-se na seção (3.5.1) a fórmula do fator da estrutura (International Tables for X-ray Crystallography, Vol. I, 1962) para o grupo espacial $R\bar{3}m$, introduzida na sub-rotina FUNNY é:

$$A = 4 \left[1 + 2 \cos 2\pi \left(-h + k + \frac{1}{3} \right) \right] \cos \pi \left[(h - k)(x - y) + 2lz \right] \cos \pi i(x + y) + \\ + \cos \pi \left[(k - i)(x - y) + 2lz \right] \cdot \cos \pi h(x + y) + \\ + \cos \pi \left[(i - h)(x - y) + 2lz \right] \cdot \cos \pi k(x + y)$$

$$B = 0$$

onde h, k, i, l são os índices de Miller e x, y, z são coordenadas fracionárias de posições atômicas. Como, devido às extinções sistemáticas do grupo espacial utilizamos apenas reflexões tais que $-h + k + l = 3n$, com n inteiro, as relações podem ainda ser reduzi-

das: para $-h + k + \ell = 3n$

$$A = 12 \{ \cos \pi [(h-k)(x-y) + 2\ell z] \cos \pi i(x+y) + \\ + \cos \pi [k-i)(x-y) + 2\ell z] \cos \pi h(x+y) + \\ + \cos \pi [(i-h)(x-y) + 2\ell z] \cos \pi k(x+y) \}$$

$$\text{e } -h+k+\ell=3n\pm 1 \quad A=B=0$$

Como dados iniciais para o refinamento da estrutura utilizou-se os parâmetros posicionais dos átomos (x_i, y_i, z_i) da Goyazita, dados na Tabela IV.4, e o refinamento foi feito segundo as seguintes etapas:

- a) Um ciclo inicial de refinamento do fator de escala a fim de ajustá-lo. Como resultado obteve-se o fator de discordância R , definido na seção (3.2), de 0.20.
- b) Quatro ciclos refinando as coordenadas posicionais dos átomos mais pesados, ou seja, o fósforo que ocupa a posição $(0,0,z)$, o alumínio que ocupa a posição $(x, \bar{x}, z)$ e o fator de escala. O índice de discordância caiu para 0.13.
- c) Quatro ciclos refinando os parâmetros posicionais de todos os átomos e o fator de escala. O fator de discordância R atingiu então o valor de 0.11.

Finalmente foram feitos 3 ciclos refinando-se tanto os parâmetros posicionais como os fatores de temperatura isotrópicos que foram considerados o mesmo para os átomos de alumínio, fósforo, oxigênios e diferente para o átomo de Ce. O valor final do índice R foi de 0.097.

Os valores finais dos parâmetros refinados estão dados na tabela IV.4 juntamente com os parâmetros da Goyazita e estão dados também no final da tabela IV.6 que traz uma saída do programa Powls.

Algumas impurezas como as terras raras La, Pr, Nd, podem estar presentes no mineral na posição do Ce, de acordo com informações cedidas pelo Prof. Clécio Murta da Nuclebrás de Belo Horizonte. O método de refinamento utilizado neste trabalho não possibilita a obtenção de melhores resultados levando-se em conta estas impurezas uma vez que estas terras raras possuem números atômicos bastante próximos ao do Ce e portanto suas contribuições para o espalhamento diferem muito pouco da do Ce.

Na Tabela 7 pode-se ver os valores das intensidades calculadas e observadas.

4.4 - DISCUSSÃO DA ESTRUTURA

Os diferentes átomos da estrutura com suas respectivas simetrias de grupo pontual estão dados na tabela abaixo. As posições gerais dos átomos com operações de rotações e translações podem ser vistas na figura IV.3 que dá a representação do grupo espacial $R\bar{3}m$.

átomo	simetria do grupo pontual		posições gerais	número de átomos por cela
Ce	a	$\bar{3}m$	0 0 0	3
Al	d	2/m	$x \bar{x} z$	9
P	c	3 m	0 0 z	6
O(1)	c	3 m	0 0 z	6
O(2)	h	m	$x \bar{x} z$	18
OH	h	m	$x \bar{x} z$	18

Cada íon de Ce coordena-se a 12 oxigênios sendo 6 hidroxilas e 6 oxigênios de PO_4^{3-} , formando um icosaedro como mostra a

figura IV.26. As distâncias interatômicas do $\text{Ce} - \text{O}(2) = 2.864 \text{ \AA}$ (± 0.023) e $\text{Ce} - \text{OH} = 2.883 \text{ \AA}$ (± 0.057) estão dentro dos valores esperados tabelados, onde temos $\text{Ce} - \text{O} = 2.18 - 2.82 \text{ \AA}$ (± 6) (International Tables for X-ray Crystallography, vol III, 1962).

Em torno do átomo de Al^{3+} temos 4 hidroxilas e 2 oxigênios de PO_4^{3-} , ambos com simetria de grupo pontual m , resultando numa coordenação octaédrica. A distância $\text{Al} - \text{OH} = 1.825 \text{ \AA}$ (± 0.076) está dentro do valor tabelado, ou seja, $\text{Al} - \text{OH} = 1.85 - 1.98 \text{ \AA}$ (± 3), (International Tables for X-ray Crystallography, vol III, 1962), enquanto que a distância do alumínio ao oxigênio do fosfato está contraída resultando em $\text{Al} - \text{O}(2) = 1.685 \text{ \AA}$ (± 0.014), portanto abaixo do limiar inferior do intervalo.

Estes octaedros ligam-se entre si compartilhando um vértice de hidroxila formando anéis de 3 octaedros, sendo que um octaedro é comum aos dois anéis. Na figura IV.25 podemos ver que os grupos de tais anéis compartilhando um vértice formam camadas que se estendem ao longo da direção $[1\ 0\ 0]$, repetindo-se na direção $[0\ 0\ 1]$.

A coordenação em torno do P é tetraédrica distorcida, correspondendo a simetria de grupo pontual $3m$. O oxigênio $\text{O}(2)$ ocupa a posição especial dentro deste grupo pontual m , resultando em 3 distâncias $\text{P} - \text{O}(2) = 1.545 \text{ \AA}$ (± 0.013) e uma distância $\text{P} - \text{O}(1) = 1.731 \text{ \AA}$ (± 0.010).

A distância $\text{P} - \text{O}(2)$ corresponde ao valor tabelado, $\text{P} - \text{O} = 1.43 - 1.68 \text{ \AA}$ (± 5), (International Tables for X-ray Crystallography, vol III 1962), enquanto que a distância $\text{P} - \text{O}(1)$ sofre um alongamento devido à existência de pontes de hidrogênio que ligam o $\text{O}(1)$ às hidroxilas resultando numa distância $\text{O}(1) - \text{OH} = 2.811 \text{ \AA}$ (± 0.010).

Desta forma analisando as estruturas da florencita e da goyazita concluímos o isoformismo estrutural, apenas com uma va

riação considerável na contração da distância Al - O(2) citadas anteriormente e o alongamento da distância P - O(1) devido as pontes de hidrogênio. As distâncias dos cations centrais Ce, na floren-cita e Sr, na goyazita aos oxigênios, para cada mineral, estão dentro dos valores esperados tabelados, ou seja, Ce - O = 2.18 - 2.82 Å (± 6) e Sr - O = 2.60 - 2.64 Å (± 6).

4.5 - SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Pretende-se no futuro estender o uso do programa POWLS a outros sistemas que não se apresentam facilmente sob a forma de monocristais. Tais sistemas poderão ser dos seguintes tipos:

a) Ocorrências minerais

b) Estudo de fases substitucionais em ligas metálicas, quando este método pode assumir caráter analítico quantitativo , principalmente se os átomos tiverem número atômico bem distintos.

Por outro lado, cremos ser de interesse adaptar também o programa de refinamento de estrutura por análise de perfil a fim de estender nossa experiência aos dois métodos.

Trigonal $\bar{3}m$

$R\bar{3}2/m$

No. 166

$R\bar{3}m$
 D_{3d}^5

(continued)

Origin at centre ($\bar{3}m$)

Number of positions, Wyckoff notation, and point symmetry Co-ordinates of equivalent positions Conditions limiting possible reflections

(2) HEXAGONAL AXES:
 $(0,0,0; \frac{1}{3},\frac{1}{3},\frac{1}{3}; \frac{2}{3},\frac{2}{3},\frac{2}{3})+$

				General:	
36	<i>i</i>	1	$x,y,z; \bar{y},x-y,z; y-x,\bar{x},z;$ $\bar{x},\bar{y},\bar{z}; y,y-x,\bar{z}; x-y,x,\bar{z};$ $\bar{y},\bar{x},z; x,x-y,z; y-x,y,z;$ $y,x,\bar{z}; \bar{x},y-x,\bar{z}; x-y,\bar{y},\bar{z}.$	$hkl:$ $-h+k+l=3n$ $hh2hl:$ $(l=3n)$ $hhl:$ $(h+l=3n)$	
				Special: as above only	
18	<i>h</i>	<i>m</i>	$x,\bar{x},z; x,2x,z; 2\bar{x},\bar{x},z;$ $\bar{x},x,\bar{z}; \bar{x},2\bar{x},\bar{z}; 2x,x,\bar{z}.$		
18	<i>g</i>	2	$x,0,\frac{1}{2}; 0,x,\frac{1}{2}; \bar{x},\bar{x},\frac{1}{2}; \bar{x},0,\frac{1}{2}; 0,\bar{x},\frac{1}{2}; x,x,\frac{1}{2}.$		
18	<i>f</i>	2	$x,0,0; 0,x,0; \bar{x},\bar{x},0; \bar{x},0,0; 0,\bar{x},0; x,x,0.$		
9	<i>e</i>	$2/m$	$\frac{1}{2},0,0; 0,\frac{1}{2},0; \frac{1}{2},\frac{1}{2},0.$		
9	<i>d</i>	$2/m$	$\frac{1}{2},0,\frac{1}{2}; 0,\frac{1}{2},\frac{1}{2}; \frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}.$		
6	<i>c</i>	$3m$	$0,0,z; 0,0,\bar{z}.$		
3	<i>b</i>	$\bar{3}m$	$0,0,\frac{1}{2}.$		
3	<i>a</i>	$\bar{3}m$	$0,0,0.$		

Figure IV.23 - Grupo espacial $R\bar{3}m$

Figura IV.24 - Gráfico dos picos experimentais

FIGURA IV.25 - Projeção estereocópica do empacotamento molecular.

FIGURA IV.26 - Poliedro de coordenação do C_e

TABELA IV.1

RADIACAO DE CU ; $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$

LINHAS OBSERVADAS			ASTM			LINHAS CALCULADAS	
(hkl)	I/I	d(A)	(hkl)	I/I	d(A)	(hkl)	d(A)
101	90	5.670	101	90	5.630	101	5.650
						003	5.440
110	50	3.490	110	70	3.480	110	3.480
104	10	3.360	104	10	3.370	104	3.380
						021	2.960
113	100	2.930	113	100	2.930	113	2.930
						015	2.870
202	30	2.820	202	20	2.830	202	2.830
006	30	2.690	006	40	2.710	006	2.720
024	40	2.430	024	50	2.420	024	2.420
211	30	2.260	211	20	2.280	211	2.260
						205	2.215
						122	2.194
107	60	2.200	107	70	2.190	107	2.180
116	70	2.160	116	80	2.160	116	2.150
						300	2.000
214	20	1.980	214	20	1.990	214	1.990
						018	1.930
303	70	1.880	303	80	1.885	303	1.885
						125	1.869
						027	1.845
						009	1.814
220	60	1.740	220	60	1.740	220	1.740
				10	1.680	208	1.690
				10	1.660	131	1.663
						223	1.657
						312	1.640
						217	1.630
306	10	1.620		20	1.620	306	1.620
						401	1.501
						315	1.490
042	40	1.480		50	1.486	042	1.480
226	40	1.460		50	1.460	226	1.460
321	10	1.380		10	1.380	321	1.380
						045	1.370
						232	1.363
				20	1.360	137	1.359
309	10	1.350		20	1.340	309	1.350
410	10	1.320		20	1.320	410	1.320
						324	1.300
						318	1.290
143	40	1.270		50	1.280	143	1.280
						235	1.270
						407	1.260
						048	1.210
						051	1.200
						502	1.193
327	50	1.190		60	1.190	327	1.190
						416	1.180
						330	1.160

TABELA IV.2

REFLEXÕES GERADAS

h	k	l	sen(θ)	2θ	d(Å)
1	0	1	0.136	15.67	5.655
0	0	3	0.142	16.28	5.443
0	1	2	0.159	18.29	4.849
1	1	0	0.222	25.60	3.480
1	0	4	0.228	26.37	3.380
0	2	1	0.260	30.15	2.964
1	1	3	0.263	30.49	2.932
0	1	5	0.268	31.15	2.872
2	0	2	0.273	31.65	2.827
0	0	6	0.283	32.91	2.722
0	2	4	0.318	37.08	2.425
2	1	1	0.342	39.96	2.256
2	0	5	0.348	40.74	2.215
1	2	2	0.351	41.13	2.194
1	0	7	0.354	41.51	2.176
1	1	6	0.360	42.15	2.144
3	0	0	0.384	45.12	2.009
0	3	0	0.384	45.12	2.009
2	1	4	0.388	45.60	1.989
0	1	8	0.399	47.00	1.933
0	3	3	0.409	48.28	1.885
3	0	3	0.409	48.28	1.885
1	2	5	0.413	48.73	1.869
0	2	7	0.418	49.40	1.845
0	0	9	0.425	50.28	1.814
2	2	0	0.443	52.60	1.740
2	0	8	0.456	54.28	1.690
1	3	1	0.464	55.23	1.663
2	2	3	0.465	55.44	1.657
3	1	2	0.471	56.16	1.638
2	1	7	0.473	56.45	1.630
3	0	6	0.477	56.97	1.616
0	3	6	0.477	56.97	1.616
1	1	9	0.479	57.26	1.609
1	0	10	0.489	58.56	1.576
1	3	4	0.498	59.78	1.547
1	2	8	0.507	60.94	1.520
4	0	1	0.514	61.83	1.501
3	1	5	0.518	62.40	1.488
0	4	2	0.520	62.69	1.482
2	2	6	0.526	63.45	1.466
0	1	11	0.535	64.66	1.441
0	2	10	0.537	64.95	1.436
4	0	4	0.545	66.09	1.414
3	2	1	0.559	68.04	1.378
0	4	5	0.563	68.58	1.368
2	3	2	0.565	68.86	1.363

(continuação)

0	0	12	0.566	69.01	1.361
1	3	7	0.567	69.13	1.359
3	0	9	0.572	69.85	1.347
0	3	9	0.572	69.85	1.347
2	0	11	0.579	70.74	1.332
2	1	10	0.581	71.02	1.327
4	1	0	0.586	71.76	1.315
3	4	0	0.586	71.76	1.315
3	2	4	0.589	72.12	1.310
3	1	8	0.596	73.17	1.293
4	1	3	0.603	74.16	1.279
1	4	3	0.603	74.16	1.279
2	3	5	0.605	74.51	1.273
1	1	12	0.608	74.93	1.267
4	0	7	0.609	75.04	1.266
2	2	9	0.614	75.74	1.256
1	2	11	0.620	76.60	1.244
1	0	13	0.627	77.64	1.230
0	4	8	0.636	78.97	1.212
0	5	1	0.641	79.77	1.202
5	0	2	0.646	80.54	1.193
3	2	7	0.648	80.79	1.190
4	1	6	0.651	81.23	1.184
1	4	6	0.651	81.23	1.184
1	3	10	0.660	82.59	1.168
3	3	0	0.665	83.30	1.160
0	2	13	0.665	83.35	1.159
0	5	4	0.667	83.64	1.156
0	1	14	0.673	84.62	1.145
2	3	8	0.673	84.65	1.145
2	4	1	0.678	85.44	1.136
3	3	3	0.679	85.61	1.135
5	0	5	0.682	85.95	1.131
4	2	2	0.683	86.21	1.128
0	3	12	0.684	86.35	1.127
3	0	12	0.684	86.35	1.127
3	1	11	0.694	87.97	1.110
4	0	10	0.696	88.23	1.107
2	1	13	0.701	88.98	1.100
2	4	4	0.703	89.27	1.097
0	0	15	0.708	90.16	1.089
2	0	14	0.709	90.26	1.088
5	1	1	0.714	91.07	1.080
4	2	5	0.717	91.57	1.076
1	5	2	0.718	91.83	1.073
2	2	12	0.719	91.97	1.072
0	5	7	0.720	92.08	1.071
3	3	6	0.722	92.51	1.067
1	4	9	0.724	92.75	1.065
4	1	9	0.724	92.75	1.065
0	4	11	0.729	93.60	1.058
3	2	10	0.731	93.86	1.055
5	1	4	0.737	94.90	1.046
1	1	15	0.742	95.80	1.039
1	2	14	0.742	95.89	1.038
5	0	8	0.743	95.92	1.038
1	5	5	0.750	97.21	1.028
2	4	7	0.753	97.72	1.024
2	3	11	0.762	99.26	1.012
1	0	16	0.766	100.01	1.006
6	0	0	0.767	100.24	1.005

(continuação)

0	6	0	0.767	100.24	1.005
1	3	13	0.768	100.29	1.004
4	2	8	0.775	101.61	0.995
4	3	1	0.779	102.41	0.989
6	0	3	0.780	102.58	0.988
0	6	3	0.780	102.58	0.988
3	4	2	0.784	103.20	0.984
5	1	7	0.785	103.45	0.982
3	3	9	0.789	104.14	0.977
0	5	10	0.795	105.28	0.970
0	2	16	0.797	105.78	0.967
5	2	0	0.799	106.01	0.965
2	5	0	0.799	106.01	0.965
4	0	13	0.799	106.06	0.965
4	3	4	0.801	106.37	0.963
3	0	15	0.805	107.29	0.957
0	3	15	0.805	107.29	0.957
3	1	14	0.806	107.39	0.957
1	5	8	0.806	107.42	0.956
5	2	3	0.811	108.42	0.950
2	5	3	0.811	108.42	0.950
0	1	17	0.813	108.71	0.949
3	4	5	0.813	108.78	0.948
1	4	12	0.815	109.20	0.946
4	1	12	0.815	109.20	0.946
6	0	6	0.818	109.77	0.942
0	6	6	0.818	109.77	0.942
5	0	11	0.824	110.93	0.936
2	4	10	0.825	111.21	0.934
2	1	16	0.828	111.72	0.931
3	2	13	0.829	112.01	0.930
2	2	15	0.835	113.29	0.923
0	4	14	0.836	113.39	0.922
1	6	1	0.840	114.28	0.918
2	0	17	0.842	114.77	0.915
6	1	2	0.844	115.12	0.913
4	3	7	0.845	115.39	0.912
5	2	6	0.847	115.87	0.910
2	5	6	0.847	115.87	0.910
0	0	18	0.850	116.37	0.907
4	2	11	0.853	117.09	0.904
5	1	10	0.854	117.38	0.902
1	6	4	0.860	118.56	0.897
2	3	14	0.865	119.68	0.892
3	4	8	0.865	119.72	0.891
1	2	17	0.871	121.14	0.885
6	1	5	0.871	121.21	0.885
3	3	12	0.873	121.68	0.883
6	0	9	0.877	122.60	0.879
0	6	9	0.877	122.60	0.879
1	1	18	0.878	122.84	0.878
1	5	11	0.881	123.61	0.875
1	3	16	0.885	124.49	0.871
4	4	0	0.886	124.77	0.870
0	5	13	0.886	124.83	0.870
7	0	1	0.897	127.41	0.860
3	5	1	0.897	127.41	0.860
4	4	3	0.897	127.62	0.859
5	3	2	0.900	128.38	0.856
0	7	2	0.900	128.38	0.856
1	6	7	0.901	128.69	0.855

(continuação)

2	5	9	0.905	129.56	0.852
1	0	19	0.906	129.92	0.851
4	3	10	0.910	131.01	0.847
4	0	16	0.912	131.64	0.845
2	4	13	0.914	132.01	0.844
7	0	4	0.915	132.40	0.843
3	5	4	0.915	132.40	0.843
4	1	15	0.919	133.62	0.839
1	4	15	0.919	133.62	0.839
5	0	14	0.920	133.75	0.838
6	1	8	0.920	133.79	0.838
6	2	1	0.923	134.88	0.835
3	1	17	0.926	135.51	0.833
0	7	5	0.926	135.60	0.833
5	3	5	0.926	135.60	0.833
2	6	2	0.927	135.97	0.832
4	4	6	0.930	136.95	0.829
0	3	18	0.932	137.61	0.827
3	0	18	0.932	137.61	0.827
0	2	19	0.933	137.72	0.827
3	4	11	0.935	138.57	0.824
3	2	16	0.939	139.69	0.821
5	1	13	0.940	140.12	0.820
6	2	4	0.941	140.58	0.819
4	2	14	0.946	142.15	0.815
0	4	17	0.952	144.25	0.810
2	6	5	0.952	144.35	0.810
0	1	20	0.953	144.64	0.809
6	0	12	0.954	145.04	0.808
0	6	12	0.954	145.04	0.808
7	0	7	0.954	145.23	0.808
3	5	7	0.954	145.23	0.808
2	2	18	0.958	146.79	0.804
2	1	19	0.959	146.93	0.804
1	6	10	0.962	148.48	0.801
7	1	0	0.966	149.85	0.798
1	7	0	0.966	149.85	0.798
3	3	15	0.971	152.39	0.794
1	5	14	0.972	152.59	0.793
5	3	8	0.972	152.66	0.793
0	7	8	0.972	152.66	0.793
7	1	3	0.976	154.81	0.790
1	7	3	0.976	154.81	0.790
2	3	17	0.977	155.46	0.789
2	0	20	0.978	156.02	0.788
5	2	12	0.979	156.59	0.787
2	5	12	0.979	156.59	0.787
6	2	7	0.980	156.86	0.787
4	4	9	0.983	158.65	0.784
6	1	11	0.986	161.09	0.782
0	5	16	0.990	163.52	0.779
4	3	13	0.991	164.52	0.778
0	0	21	0.991	164.93	0.778
2	6	8	0.997	170.55	0.774

END OF GENERATION

TABELA IV.3

PICO	REFLEXOES SUPERPOSTAS	INTENSIDADE INTENGRADA	$\sigma(I)$	FATOR DE ABSORCAO	INTENSIDADE(I) CORRIGIDA	I/21
1	101,003	10.285	0.6	207.46	2133.81	101.61
2	110,104	2.726	0.9	123.80	337.47	16.07
3	113,021,202,015	11.945	2.6	101.70	1214.85	57.85
4	006	1.026	0.3	100.90	103.53	4.93
5	024	2.832	0.8	98.09	277.83	13.23
6	211,107,116,205,122	13.625	0.6	87.11	1186.92	56.52
7	214,300	3.214	1.5	75.65	243.18	11.58
8	018,303,125,027,009	6.012	1.0	72.94	438.48	20.88
9	220	2.148	0.8	63.94	137.34	6.54
10	208,131,223,312,217,306	11.715	3.3	57.72	676.20	32.20
11	042,401,315,226	4.426	1.8	49.91	220.92	10.52
12	137,321,045,232,309,410	8.296	2.1	44.22	366.87	17.47
13	143,324,318,235,407	8.026	1.7	40.14	322.14	15.34
14	330,048,051,502,327,416	6.473	1.8	33.80	218.82	10.42

\$

TABELA IV.4
PARÂMETROS POSICIONAIS

(GOYAZITA)				(FLORENCITA)			
Sr	X =	0.0		Ce	X =	0.0	
	Y =	0.0			Y =	0.0	
	Z =	0.0			Z =	0.0	
	B =	0.56	+ (0.21)		B =	0.31	+ (0.3)
P	X =	0.0		P	X =	0.0	
	Y =	0.0			Y =	0.0	
	Z =	0.3083	+ (0.0005)		Z =	0.303	+ (0.014)
	B =	0.61	+ (0.19)		B =	1.8	+ (0.6)
AL	X =	0.1667		AL	X =	0.1667	
	Y =	-0.1667			Y =	-0.1667	
	Z =	-0.1667			Z =	-0.1667	
	B =	0.56	+ (0.21)		B =	1.8	+ (0.6)
O(1)	X =	0.0		O(1)	X =	0.0	
	Y =	0.0			Y =	0.0	
	Z =	0.4017	+ (0.0016)		Z =	0.409	+ (0.016)
	B =	1.71	+ (0.55)		B =	1.8	+ (0.6)
O(2)	X =	0.2158	+ (0.0016)	O(2)	X =	0.217	+ (0.003)
	Y =	-0.2158	+ (0.0016)		Y =	-0.217	+ (0.003)
	Z =	-0.0566	+ (0.0008)		Z =	-0.070	+ (0.008)
	B =	1.39	+ (0.31)		B =	1.8	+ (0.6)
OH	X =	0.1262	+ (0.0015)	OH	X =	0.124	+ (0.012)
	Y =	-0.1262	+ (0.0015)		Y =	-0.124	+ (0.012)
	Z =	0.1366	+ (0.0008)		Z =	0.152	+ (0.018)
	B =	1.16	+ (0.29)		B =	1.8	+ (0.6)

\$

TABELA IV.5

DISTÂNCIAS E ÂNGULOS DA FLORENCITA E DA GOYAZITA

DISTÂNCIAS (Å)

FLORENCITA			GOYAZITA		
O(2) - CE	2.864	+0.023	O(2) - Sr	2.788	+0.014
OH - CE	2.883	+0.057	OH - Sr	2.729	+0.012
O(1) - P	1.731	+0.010	O(1) - P	1.551	+0.028
O(2) - P	1.545	+0.013	O(2) - P	1.522	+0.011
OH - AL	1.825	+0.076	OH - AL	1.896	+0.011
O(2) - O(1)	2.769	+0.015	O(2) - O(1)	2.519	+0.025
OH - O(1)	2.811	+0.002	OH - O(1)	-----	
O(2) - AL	1.685	+0.014	O(2) - AL	1.907	+0.013
O(2) - O(2')	2.469	+0.012	O(2) - O(2')	2.476	+0.018
OH - O(2)	2.635	+0.025	OH - O(2)	2.635	+0.017
OH - OH'	2.570	+0.015	OH - OH'	2.706	+0.018
OH' - OH''	2.589	+0.013	OH' - OH''	2.658	+0.011

ÂNGULOS (°)

FLORENCITA			GOYAZITA		
O(2) - P - O(2')	103.10	+0.75	110.11	+0.61	
O(2) - P - O(1)	115.20	+0.40	110.10	+0.56	
O(2) - AL - OH	97.26	+0.50	92.24	+0.52	
O(2') - AL - OH	82.73	+0.42	87.71	+0.48	
OH - AL - OH'	90.35	+0.45	91.00	+0.45	
OH' - AL - OH''	89.63	+0.62	89.00	+0.45	
P - O(2) - AL	136.62	+0.92	128.38	+0.87	

§

TABELA IV.6

NO	I(CALC)	I (OBS)	NO	I(CALC)	I (OBS)	NO	I(CALC)	I (OBS)	NO	I(CALC)	I (OBS)	NO	I(CALC)	I (OBS)
1	101.29	101.61	11	9.21	10.52	21	0.00	0.00	31	0.00	0.00	41	0.00	0.00
2	6.77	16.07	12	14.08	17.47	22	0.00	0.00	32	0.00	0.00	42	0.00	0.00
3	57.86	57.85	13	19.31	15.34	23	0.00	0.00	33	0.00	0.00	43	0.00	0.00
4	8.74	4.93	14	10.20	10.42	24	0.00	0.00	34	0.00	0.00	44	0.00	0.00
5	15.36	13.23	15	0.00	0.00	25	0.00	0.00	35	0.00	0.00	45	0.00	0.00
6	57.16	56.52	16	0.00	0.00	26	0.00	0.00	36	0.00	0.00	46	0.00	0.00
7	10.37	11.58	17	0.00	0.00	27	0.00	0.00	37	0.00	0.00	47	0.00	0.00
8	15.01	20.88	18	0.00	0.00	28	0.00	0.00	38	0.00	0.00	48	0.00	0.00
9	1.38	6.54	19	0.00	0.00	29	0.00	0.00	39	0.00	0.00	49	0.00	0.00
10	31.47	32.20	20	0.00	0.00	30	0.00	0.00	40	0.00	0.00	50	0.00	0.00
R - FACTOR INCLUDING ZEROS										=	0.1014			
R - FACTOR WITHOUT ZEROS										=	0.1014			

STRUCTURE FACTOR AND LEAST SQUARES PROGRAMS FOR OVERLAPPING POWDER DATA.
REF.CE(AL)3(P04)2(OH)6

FUNCTIONS OF INTENSITY

NO.	DESCRIPTION	OBSERVED	CALCULATED	DELTA	DELTA/SIGMA
1	101,003	0.1016E+03	0.1013E+03	0.3264E+00	0.1088E+00
2	110,104	0.1607E+02	0.6774E+01	0.9291E+01	0.2323E+01
3	113,021,202,015	0.5785E+02	0.5786E+02	-0.1373E-01	-0.3433E-02
4	006	0.4926E+01	0.8742E+01	-0.3816E+01	-0.1908E+01
5	024	0.1323E+02	0.1536E+02	-0.2121E+01	-0.1060E+01
6	211,107,116,205,122	0.5652E+02	0.5716E+02	-0.6410E+00	-0.2137E+00
7	214,300	0.1158E+02	0.1037E+02	0.1210E+01	0.6052E+00
8	018,303,125,027,009	0.2088E+02	0.1501E+02	0.5872E+01	0.1957E+01
9	220	0.6540E+01	0.1382E+01	0.5158E+01	0.1290E+01
10	208,131,223,312,217,306	0.3220E+02	0.3147E+02	0.7284E+00	0.2428E+00
11	042,401,315,226	0.1052E+02	0.9213E+01	0.1307E+01	0.4358E+00
12	137,321,045,232,309,410	0.1747E+02	0.1408E+02	0.3387E+01	0.1129E+01
13	143,324,318,235,407	0.1534E+02	0.1931E+02	-0.3966E+01	-0.1322E+01
14	330,048,051,502,327,416	0.1042E+02	0.1020E+02	0.2155E+00	0.5387E-01

WEIGHTED R FACTOR FOR FUNCTIONS IS 0.0970, CORRELATIONS IN OBSERVATIONS NOT INCLUDED.

(continuação)

THE F VALUES ABOVE ARE CALCULATED FOR THE FOLLOWING PARAMETER VALUES

PARAMETER	DESCRIPTION,	VALUE
1	X CE	0.000000E+00
2	X P	0.000000E+00
3	X AL	0.166700E+00
4	X O1	0.000000E+00
5	X O2	0.217500E+00
6	X OH	0.124000E+00
7	Y CE	0.000000E+00
8	Y P	0.000000E+00
9	Y AL	- 0.166700E+00
10	Y O1	0.000000E+00
11	Y O2	- 0.217500E+00
12	Y OH	- 0.124000E+00
13	Z CE	0.000000E+00
14	Z P	0.303200E+00
15	Z AL	- 0.166700E+00
16	Z O1	0.409221E+00
17	Z O2	- 0.705656E-01
18	Z OH	0.151700E+00
19	WZ CE	0.830000E-01
20	WZ P	0.166600E+00
21	WZ AL	0.500000E+00
22	WZ O1	0.166600E+00
23	WZ O2	0.500000E+00
24	WZ OH	0.500000E+00
25	SCALE FACTOR	0.901580E-04
26	FAT.TEMP.CE	0.305181E+00
27	FAT.TEMP.P,AL,OXI	0.180487E+01

(continuação)

STRUCTURE FACTOR AND LEAST SQUARES PROGRAMS FOR OVERLAPPING POWDER DATA.
 REF.CE(AL)3(PO4)2(OH)6

TRIGONOMETRIC FUNCTIONS	H	K	L	SIN THETA	SIN 2 THETA	THETA	2 THETA
	1	0	1	0.13635	0.27015	7.84	15.67
	0	0	3	0.14164	0.28043	8.14	16.29
	1	1	0	0.22155	0.43209	12.80	25.60
	1	0	4	0.22810	0.44417	13.19	26.37
	1	1	3	0.26296	0.50741	15.25	30.49
	0	2	1	0.26015	0.50238	15.08	30.16
	2	0	2	0.27270	0.52472	15.83	31.65
	0	1	5	0.26850	0.51727	15.58	31.15
	0	0	6	0.28328	0.54336	16.46	32.91
	0	2	4	0.31798	0.60296	18.54	37.08
	2	1	1	0.34170	0.64227	19.98	39.96
	1	0	7	0.35439	0.66277	20.76	41.51
	1	1	6	0.35963	0.67114	21.08	42.16
	2	0	5	0.34810	0.65266	20.37	40.75
	1	2	2	0.35135	0.65790	20.57	41.14
	2	1	4	0.38755	0.71453	22.80	45.61
	3	0	0	0.38374	0.70872	22.57	45.13
	0	1	8	0.39878	0.73140	23.50	47.01
	3	0	3	0.40904	0.74652	24.15	48.29
	1	2	5	0.41263	0.75172	24.37	48.74
	0	2	7	0.41794	0.75938	24.71	49.41
	0	0	9	0.42492	0.76931	25.15	50.30
	2	2	0	0.44310	0.79446	26.30	52.61
	2	0	8	0.45619	0.81191	27.14	54.29
	1	3	1	0.46361	0.82155	27.62	55.24
	2	2	3	0.46519	0.82358	27.72	55.45
	3	1	2	0.47076	0.83067	28.09	56.17
	2	1	7	0.47303	0.83353	28.23	56.47
	3	0	6	0.47697	0.83844	28.49	56.98
	0	4	2	0.52029	0.88865	31.35	62.71
	4	0	1	0.51383	0.88162	30.92	61.84
	3	1	5	0.51810	0.88629	31.21	62.41
	2	2	6	0.52592	0.89462	31.73	63.46
	4	0	4	0.54539	0.91428	33.05	66.11
	1	3	7	0.56739	0.93443	34.57	69.14
	3	2	1	0.55956	0.92751	34.03	68.06
	0	4	5	0.56349	0.93102	34.30	68.60
	2	3	2	0.56550	0.93279	34.44	68.88
	3	0	9	0.57255	0.93883	34.93	69.86
	4	1	0	0.58617	0.94982	35.89	71.78
	1	4	3	0.60304	0.96210	37.09	74.18
	3	2	4	0.58868	0.95173	36.07	72.13
	3	1	8	0.59613	0.95725	36.60	73.19
	2	3	5	0.60548	0.96375	37.27	74.53
	4	0	7	0.60911	0.96615	37.53	75.06
	3	3	0	0.66466	0.99319	41.66	83.32
	0	4	8	0.63597	0.98157	39.49	78.99
	0	5	1	0.64131	0.98413	39.89	79.78
	5	0	2	0.64650	0.98645	40.28	80.56
	3	2	7	0.64815	0.98715	40.41	80.81
	4	1	6	0.65103	0.98833	40.62	81.25

TABELA I.7

CONDIÇÕES PARA ESCOLHA DA CELA UNITÁRIA

TIPO DE CELA	CONDIÇÕES LIMITES	TRANSLAÇÕES ASSOCIADAS COM TIPO DE CELA	$G(hkl)$
P	----	----	1
A	$hkl: k + 1 = 2n$	$b/2 + c/2$	2
B	$hkl: h + 1 = 2n$	$a/2 + c/2$	2
C	$hkl: h + k = 2n$	$a/2 + b/2$	2
I	$hkl: h + k + 1 = 2n$	$a/2 + b/2 + c/2$	2
	$hkl: h + k = 2n$	$a/2 + b/2$	
F	$hkl: k + 1 = 2n$	$b/2 + c/2$	4
	$hkl: h + 1 = 2n$	$a/2 + c/2$	
		$a/3 + 2b/3 + 2c/3$	
	$hkl: -h + k + 1 = 3n$	$2a/3 + b/3 + c/3$	3
R	ou	$a/3 + 2b/3 + c/3$	
hex	$hkl: h - k + 1 = 3n$	$2a/3 + b/3 + 2c/3$	3

^
APENDICE 1

FATORES DE MULTIPLICIDADE PARA DIFRATOGRAMAS DE PO

CUBICO:	$\frac{hkl}{48}$	$\frac{hhl}{24}$	$\frac{okl}{24}$	$\frac{okk}{12}$	$\frac{hhh}{8}$	$\frac{00l}{6}$	
HEXAGONAL							
E	$\frac{hk.l}{24}$	$\frac{hh.l}{12}$	$\frac{ok.l}{12}$	$\frac{hk.0}{12}$	$\frac{hh.0}{6}$	$\frac{ok.0}{6}$	$\frac{00.l}{2}$
ROMBOEDRO:							
TETRAGONAL:	$\frac{hkl}{16}$	$\frac{hhl}{8}$	$\frac{okl}{8}$	$\frac{hko}{8}$	$\frac{hho}{4}$	$\frac{oko}{4}$	$\frac{00l}{2}$
ORTORROMBICO:	$\frac{hkl}{8}$	$\frac{okl}{4}$	$\frac{h0l}{4}$	$\frac{hko}{4}$	$\frac{h00}{2}$	$\frac{oko}{2}$	$\frac{00l}{2}$
MONOCLINICO:	$\frac{hkl}{4}$	$\frac{h0l}{2}$	$\frac{oko}{2}$				
TRICLINICO:	$\frac{hkl}{2}$						

[illegible]

(continuação)

```

IF(JERR,NE,0)CALL ERRMSG(JERR)
                                (continuação)
CALL STEP (IRAST,JERR)
DO 50 II=1,ILNGT
CALL CNU(BUF(II),BUFO(II))
BUFY(II)=BUFY(II)+BUFO(II)
IF(J,EQ,ISQR) BUFY(II)=BUFY(II)/ISQR
IF(J,EQ,1)BUFX(II)=(FLOAT(II)/1000.)*FLOAT(IRAST)
50  CONTINUE
201 CONTINUE
ISR=-IRAST*ISQR
CALL STEP(ISR,JERR)

C
C   FILTER
C
TYPE 85
85  FORMAT('NR. DE PONTOS P/ CALC. MEDIA :')
ACCEPT 86,IP
86  FORMAT(I6)
IF(IP,LE,1)GO TO 49
C
DO 80 J=1,ILNGT-IP
TEMP=0.
DO 81 J2=J,J+IP-1
81  TEMP=TEMP+BUFY(J2)
BUFY(J)=TEMP/IP
WRITE(6,1104)BUFX(J),BUFY(J)
1104 FORMAT(2X,F10.5,2X,F10.5)
80  CONTINUE
CALL CLOSE(6)

C
C
49  TYPE 51
51  FORMAT('PLOT [Y/N] ?')
ACCEPT 52,IY
52  FORMAT(1A1)
IF(IY,NE,1HY) GO TO 55
TYPE 56
56  FORMAT('PLOT AXIS [Y/N] ?')
ACCEPT 52,IY
IAX=0
IF(IY,EQ,1HY) IAX=1
TYPE 58
58  FORMAT('RESCALE [Y/N] ?')
ACCEPT 52,IY
ISC=0
IF(IY,EQ,1HN)ISC=1

C
C   PLOT ROUTINE
C

```


(continuação)

```

CALL NEWDEV(3,'XY:')
CALL ATTACH
CALL PLOTST(.005,'IN')
IF(ISC.EQ.0)GO TO 59
CALL SCALE (BUFY,10.,ILNGT,1)
CALL SCALE (BUFY,8.,ILNGT,1)
59 CALL PLOT (0.,0.,-3)
IF(IAX.NE.1)GO TO 57
CALL AXIS(0.,0.,'IMM,J',-5,10.,0.,BUFY(ILNGT+1),BUFY(ILNGT+2))
CALL AXIS(0.,0.,'ABSORPTION',10,0.,20.,BUFY(ILNGT+1),BUFY(ILNGT+2))
57 CALL LINE(BUFY,BUFY,ILNGT,1,0)
CALL PLOT (0.,0.,3)
CALL PLOTND
CALL DETACH

C
C
55 CONTINUE
TYPE 76
76 FORMAT('$TYPE INTENSITY [Y/N] ?')
ACCEPT 52,IY
IF(IY.NE.1HY)GO TO 1
PRINT 150,IRAST,START,SIZE,POS,(BUFD(J),J=1,ILNGT)
150 FORMAT(//,' RASTER: ',I4,' STARTING AT: ',F14.7,
1 ' SIZE: ',F14.7,' POSTION: ',F14.7,/,25(1X,I4))
GO TO 1
1000 CALL EXIT
END
SUBROUTINE ERRMSG(JERR)
TYPE 10,JERR
10 FORMAT(' ERROR -- FS -- ',I6)
RETURN
END

```

APENDICE 3

```
C
C                                     ^
C                                 APÊNDICE   3
C
C
C
C
C
C
C
C
C      PROGRAMA PARA CALCULAR A AREA SOB PICOS DE DIFRACAO
C
C      E NECESSARIO ASSINAR O ARQUIVO DE DADOS (X,Y) OBTIDO NA
C      LEITURA DO OPTRONIC COMO FOR003
C
C      NDIM = NUMERO DE PONTOS DO PICO
C
C      MP = NUMERO DO PICO
C
C      ZERO = VALOR DA INTENSIDADE CORRESPONDENTE AO ZERO NO GRAFICO
C
C
C      DIMENSION X(100),Y(100),Z(100)
C      TYPE 1
1     FORMAT('1 DE OS VALORES DE NDIM , MP=NUM.DO PICO, E ZERO')
C      READ(5,*) NDIM,MP,ZERO
C      DO 2 I=1,NDIM
C        READ(3,*) X(I),Y(I)
C        Y(I)=Y(I)-ZERO
2     CONTINUE
C      H=0.1
C      CALL QSF(H,Y,Z,NDIM)
C      SB1=(ABS(Y(NDIM)-Y(1)))*(X(NDIM)-X(1))/2.
C      IF(Y(NDIM)-Y(1))3,4,4
3     SB2=Y(NDIM)*(X(NDIM)-X(1))
C      GO TO 5
4     SB2=Y(1)*(X(NDIM)-X(1))
5     BACKG=SB1+SB2
C      WRITE(6,6)BACKG
6     FORMAT(2X,'INTEGRAL DO BACKG ='F10.5,///)
C      Z(NDIM)=ABS(Z(NDIM)-BACKG)
C      DF=0.077*NDIM
C      WRITE(6,7)MP,Z(NDIM),DF
7     FORMAT(2X,'PICO ='I3,/,2X,'INTEGRAL ='F10.5,///,2X,
C       1'DESVIO PADRAO = 'F10.5)
C      END
C
C      SUBROUTINE QSF(H,Y,Z,NDIM)
C      DIMENSION Y(1),Z(1)
C      HT=.3333333*H
C      IF(NDIM-5)7,8,1
C      NDIM IS GREATER THAN 5. PREPARATIONS OF INTEGRATION LOOP
1    SUM1=Y(2)+Y(2)
C      SUM1=SUM1+SUM1
C      SUM1=HT*(Y(1)+SUM1+Y(3))
C      AUX1=Y(4)+Y(4)
C      AUX1=AUX1+AUX1
C      AUX1=SUM1+HT*(Y(3)+AUX1+Y(5))
C      AUX2=HT*(Y(1))+3.875*(Y(2)+Y(5))+2.425*(Y(3)+Y(4))+Y(6))
```

(continuação)

```

SUM2=Y(5)+Y(5)
SUM2=SUM2+SUM2
SUM2=AUX2-HT*(Y(4)+SUM2+Y(6))
Z(1)=0.
AUX=Y(3)+Y(3)
AUX=AUX+AUX
Z(2)=SUM2-HT*(Y(2)+AUX+Y(4))
Z(3)=SUM1
Z(4)=SUM2
IF(NDIM-6)5,5,2
C  INTEGRATION LOOP
2  DO 4 I=7,NDIM,2
    SUM1=AUX1
    SUM2=AUX2
    AUX1=Y(I-1)+Y(I-1)
    AUX1=AUX1+AUX1
    AUX1=SUM1+HT*(Y(I-2)+AUX1+Y(I))
    Z(I-2)=SUM1
    IF(I-NDIM)3,6,6
3  AUX2=Y(I)+Y(I)
    AUX2=AUX2+AUX2
    AUX2=SUM2+HT*(Y(I-1)+AUX2+Y(I+1))
4  Z(I-1)=SUM2
5  Z(NDIM-1)=AUX1
    Z(NDIM)=AUX2
    RETURN
6  Z(NDIM-1)=SUM2
    Z(NDIM)=AUX1
    RETURN
C  END OF INTEGRATION LOOP
7  IF(NDIM-3)12,11,8
C  NDIM IS EQUAL TO 4 OR 5
8  SUM2=1.125*HT*(Y(1)+Y(2)+Y(2)+Y(2)+Y(3)+Y(3)+Y(3)+Y(4))
    SUM1=Y(2)+Y(2)
    SUM1=SUM1+SUM1
    SUM1=HT*(Y(1)+SUM1+Y(3))
    Z(1)=0.
    AUX1=Y(3)+Y(3)
    AUX1=AUX1+AUX1
    Z(2)=SUM2-HT*(Y(2)+AUX1+Y(4))
    IF(NDIM-5)10,9,9
9  AUX1=Y(4)+Y(4)
    AUX1=AUX1+AUX1
    Z(5)=SUM1+HT*(Y(3)+AUX1+Y(5))
10 Z(3)=SUM1
    Z(4)=SUM2
    RETURN
C  NDIM IS EQUAL TO 3
11 SUM1=HT*(1.25*Y(1)+Y(2)+Y(2)-.25*Y(3))
    SUM2=Y(2)+Y(2)
    SUM2=SUM2+SUM2
    Z(3)=HT*(Y(1)+SUM2+Y(3))
    Z(1)=0.
    Z(2)=SUM1
12 RETURN
END

```

APÊNDICE 4

PARA A UTILIZACAO DO PROGRAMA DEVE-SE CRIAR UM
ARQUIVO DE DADOS COMO DO APENDICE 6 E INSTALA-
-LO COMO FOR003

CONSULTE O MANUAL POWLS-60

DAS OPCOES INTEGERS AS MAIS USADAS SAO:

INTEG2 = NUMERO DE CICLOS DE REFINAMENTO
INTEG4>0 = TABELA DE FATOR DE ESPALHAMENTO PARA CADA ATOMO

A SEGUIR ENTRE COM AS INTENSIDADES E DESVIO PADROES

INDICES DE MILLER

IDENTIFICACAO DOS PARAMETROS

PARAMETROS DE REDE

PARAMETROS A SEREM REFINADOS =1 NAO REFINADOS =0

POWLS - 60

MAIN PROGRAM FOR REFINAMENT OF POWDER DEFFRACTION DATA

DEVELOPED BY G. WILL & D. E. COX (1962)

IN COOPERATION WITH W. C. HAMILTON

PUBLISHED IN J. APPL. CRYST. 12, 403 (1979)

DOCUMENTED BY I. JANSEN & W. SHAEFER, BONN/JUELICH

```
COMMON /FCT/ NF,NO(50),FOBS(50),FCALC(50),SIGF1(50),DELF1(50)
COMMON /HKL/ NI,IH(200),IK(200),IL(200),SINT(200),SIN2T(200)
COMMON /INT/ INTEG(24),ISEL(72),NCOUNT,ICYC
COMMON /LTC/ AS,BS,CS,CAS,CBS,CCS,WAVE
COMMON /LSQ/ V(50),X(20),XM(20,20),B(20,20),RHO(50,50),FAX
COMMON /MGN/ NZ,FFZ(15,32),DELZ(15,31)
COMMON /PRM/ NP,NPVAR,PVALUE(72),PNEW(72),ADJUST(72),SIGMA(72)
COMMON /TXT/ HOLLER(18),WHAT(72,10),HOW(50,6)
```

```
DIMENSION AFCALC(50),MARK(50),PNOW(50),PINCR(50),AMAT(50,20)
```

```
FLOATF(II) = FLOAT(II)
```

```
SQRTF(XX) = SQRT(XX)
```

```
----- READ & WRITE TITLE & OPTIONS
```

```
READ(3,1)(HOLLER(I),I=1,18)
```

(continued)

```

WRITE(6,105)(HOLLER(I),I=1,10)
READ(3,*)(INTEG(I),I=1,24)
1  ICYC = INTEG(2)
   NZ = INTEG(4)
C ----- IF INTEG(4) == 0 READ & WRITE FORM FACTOR TABLES
   IF(NZ)322,322,321
321  WRITE(6,104)
      DO 306 IZ=1,NZ
      READ(3,*)(FFZ(IZ,INZ),INZ=1,32)
      DO 308 ISZ=1,31
308  DELZ(IZ,ISZ) = (FFZ(IZ,ISZ)-FFZ(IZ,ISZ+1))/0.05
306  CONTINUE
322  CONTINUE
C ----- READ & WRITE OBSERVATIONS & RELATED MARGINS OF ERROR
      NCOUNT = 0
5    READ(3,3)IF,FOBS(IF),SIGF1(IF),(HOW(IF,J),J=1,6),ITEST
      NCOUNT = NCOUNT+1
      MARK(IF) = NCOUNT
      NO(NCOUNT) = IF
      IF(ITEST)6,5,6
6    NF = NCOUNT
C ----- SET DEFAULT CORRELATIONS IN OBSERVATIONS
      DO 7 I=1,NF
      DO 7 J=1,NF
      RHO(I,J) = 0.
7    RHO(J,J) = 1.
C ----- IF INTEG(1) == 0 READ ADDITIONAL CORRELATIONS IN OBS.
      IF(INTEG(1))10,11,10
10   READ(3,*)I,J,RHOIJ,ITEST
      K = MARK(I)
      L = MARK(J)
      RHO(K,L) = RHOIJ
      IF(ITEST)11,10,11
C ----- DEVELOP ERROR MATRIX OF OBSERVATIONS
11   DO 15 I=1,NF
      DO 15 J=1,NF
      IF(RHO(I,J))8,15,8
8    K = NO(I)
      L = NO(J)
      RHO(I,J) = RHO(I,J)*SIGF1(K)*SIGF1(L)
15  CONTINUE
C ----- INVERT ERROR MATRIX INTO WEIGHT MATRIX
1000 IF(INTEG(1))1002,1001,1002
1002 CALL SMISO(RHO,NF)
      GO TO 505
1001 DO 1003 I=1,NF
1003 RHO(I,I) = 1./RHO(I,I)
C ----- READ MILLER INDICES
505  NCOUNT = 0
10   READ(3,*)IRUN,IH(IRUN),IK(IRUN),IL(IRUN),ITEST
      NCOUNT = NCOUNT+1
      IF(ITEST)17,10,17
17   NI = NCOUNT
C ----- READ START PARAMETERS AND RELATED INCREMENTS FOR
C ----- DERIVATIVES -----
      NCOUNT = 0
19   READ(3,20)IP,(WHAT(IP,J),J=1,10),PVALUE(IP),PINCR(IP),ITEST

```

(continuação)

```

      NCOUNT = NCOUNT+1
      IF(ITEST)21,19,21
21      NF = NCOUNT
C----- READ CELL CONSTANT(COSINES OF ANGLES)
      READ(3,*)WAVE,AO,BO,CO,CA,CB,CC
C----- CALCULATE RECIPROCAL CELL CONSTANTES
      SA = SQRTF(1.-CA*CA)
      SB = SQRTF(1.-CB*CB)
      SC = SQRTF(1.-CC*CC)
      CAS = (CB*CC-CA)/(SB*SC)
      CBS = (CA*CC-CB)/(SA*SC)
      CCS = (CA*CB-CC)/(SA*SB)
      SAS = SQRTF(1.-CAS*CAS)
      SBS = SQRTF(1.-CBS*CBS)
      AS = 1./(AO*SBS*SC)
      BS = 1./(BO*SAS*SC)
      CS = 1./(CO*SAS*SB)
C----- CALCULATE TABLE OF TRIGONOMETRIC FUNTIONS
      DO 25 I=1,NF
      DUM1 = FLOATF(IH(I))*AS
      DUM2 = FLOATF(IK(I))*BS
      DUM3 = FLOATF(IL(I))*CS
C----- SIN(THETA)
      SINT(I) = (WAVE/2.)*SQRTF(DUM1*DUM1+DUM2*DUM2
      1+DUM3*DUM3+2.*(DUM1*DUM2*CCS+DUM1*DUM3
      2*CBS+DUM2*DUM3*CAS))
C----- SIN(2.*THETA)
25      SIN2T(I) = 2.*SINT(I)*SQRTF(1.-SINT(I)*SINT(I))
C
C      ***** START OF REFINAMENT PROCEDURE *****
C
C----- IF INTEG(2) < 0 CALL BRAGG ANGLE OUTPUT
C----- IF INTEG(2) = 0 FINAL CALCULATIONS OF MODEL FUNCTIONS
90      IF(INTEG(2))28,60,26
C----- READ PARAMETERS TO BE VARIED
26      READ(3,29)(ISEL(I),I=1,72)
C----- DEVELOP SYSTEM OF EQUATIONS IN PARAMETERS ADJUSTMENTS
C----- CALCULATE MODEL FUNCTIONS FROM PARAMETERS
60      NCOUNT = 0
      CALL FUNNY(PVALUE,FCALC)
C----- IF INTEG(2) < = CALL FINAL OUTPUT
      IF(INTEG(2))28,28,27
C----- CALCULATE NEIGHBOUR FUNCTIONS BY VARYING ONE PARAMETERS
C----- ONLY -----
27      NCOUNT = 0
      DO 30 I=1,NF
      IF(ISEL(I)-1)30,33,30
33      NCOUNT = NCOUNT+1
      DO 34 J=1,NF
34      PNOW(J) = PVALUE(J)
      PNOW(I) = PNOW(I)+PINC(I)
      CALL FUNNY(PNOW,FCALC)
      DO 35 J=1,NF
      K = NO(J)
C----- RESIDUAL FUNCTIONS
      DELF1(J) = FOBS(K)-FCALC(K)

```

(continuação)

```

C----- MATRIX OF DERIVATIVES
35      AMAT(J,NCOUNT) = (AF CALC(K)-FCALC(K))/PINCR(I)
30      CONTINUE
C----- WEIGHT & SOLVE EQUATIONS
      NPVAR = NCOUNT
      CALL WEAST(DELFI,AMAT,X,XM,B,FAX,NPVAR,NF,RHO,V)
C----- ADJUST PARAMETERS, DETERMINE MARGINS OF ERROR
      NCOUNT = 0
      DO 40 I=1,NP
      IF(ISEL(I)-1)42,41,42
41      NCOUNT = NCOUNT+1
      ADJUST(I) = X(NCOUNT)
      PNEW(I) = ADJUST(I)+PVALUE(I)
      SIGMA(I) = SQRTF(XM(NCOUNT,NCOUNT))
      GO TO 40
42      ADJUST(I) = 0
      PNEW(I) = PVALUE(I)
      SIGMA(I) = 0
40      CONTINUE
C----- CALL CURRENT PARAMETER OUTPUT
28      CALL OUTPUT
C----- IF INTEG(2) < 0 ASK FOR EXITOR NEW START
C----- IF INTEG(2) = 0 DECREMENT INTEG(2) ONLY
      IF(INTEG(2))333,1234,334
C----- REPLACE PARAMETERS, CALCULATE INCREMENTS FOR DERIVATIVES
C----- & INCREMENTS -----
334      DO 43 I=1,NP
      PVALUE(I) = PNEW(I)
      IF(SIGMA(I))43,43,510
510      PINCR(I) = 0.1*SIGMA(I)
43      CONTINUE
1234      INTEG(2) = INTEG(2)-1
C
C      ***** END OF REFINEMENT PROCEDURE *****
C
C----- STAR NEW REFINEMENT PROCEDURE WITH READING NEW PARAMETERS
C----- TO BE VARIED -----
      GO TO 90
C----- IF INTEG(24) > 0 START PROGRAM AGAIN WITH NEW DATA SET
C----- IF INTEG(24) = 0 START AGAIN WITH NEW OPTIONS & PARAME-
C----- TERS ONLY -----
333      IF(INTEG(24)-1)777,778,779
777      CALL EXIT
C----- CALL EXIT
778      READ(3,*)(INTEG(I),I=1,24)
      ICYC = INTEG(2)
781      READ(3,*)IP,(WHAT(IP,J),J=1,7),PVALUE(IP),PINCR(IP),ITEST
      IF(ITEST)90,781,90
779      GO TO 782
C
1      FORMAT(18(A4))
2      FORMAT(2(I3))
3      FORMAT(I3,2F12.5,6A4,I21)
4      FORMAT(2I2,F12.6,I56)
9      FORMAT(I3,2F12.5,4X,6A4,I17)
16     FORMAT(4I3,I60)
20     FORMAT(I3,10A4,2F12.7,I5)
22     FORMAT(7F10.5)

```

J
(continuação)

```

29      FORMAT(72I1)
100     FORMAT('OBSERVATIONS')
101     FORMAT('OMILLER INDICES')
102     FORMAT('OPARAMETERS')
103     FORMAT('OCELL CONSTANTS')
104     FORMAT('OFORM FACTOR TABLES')
105     FORMAT(1X,10A4//)
106     FORMAT('DOPTIONS')
307     FORMAT(8F7,3)
C
      END
C      POWLS = 30
C      OUTPUT
C
      SUBROUTINE OUTPUT
      COMMON /FCT/ NF,NO(50),FOBS(50),FCALC(50),SIGF1(50),DELF1(50)
      COMMON /HKL/ NI,IH(200),IK(200),IL(200),SINT(200),SIN2T(200)
      COMMON /INT/ INTEG(24),ISEL(72),NCOUNT,ICYC
      COMMON /LTC/ AS,BS,CS,CAS,CBS,CCS,WAVE
      COMMON /LSQ/ V(50),X(20),XM(20,20),B(20,20),RHO(50,50),FAX
      COMMON /PRM/ NP,NPVAR,PVALUE(72),PNEW(72),ADJUST(72),SIGMA(72)
      COMMON /TXT/ HOLLER(18),WHAT(72,10),HOW(50,6)
C
      DIMENSION NODUM(50),YES(2),DUMMY(20,20)
      DATA YES/'YES','NO'/
C
      FLOATF(II) = FLOAT(II)
      SQRTF(XX) = SQRT(XX)
C
C      ----- WRITE TITLE -----
      WRITE(6,1)
      WRITE(6,2)(HOLLER(I),I=1,18)
C      ----- IF INTEG(2) > 0 CURRENT PARAMETER OUTPUT
C      ----- IF INTEG(2) = 0 FINAL OUTPUT
      IF(INTEG(2))101,102,103
C
C      ***** BRAGG ANGLE OUTPUT *****
C
C      ----- CALCULATE 2 LIST ANGLES & RELATED FUNTIONS OF H,K,L
101     WRITE(6,3)
      DO 201 I=1,NI
      ODD1 = ASIN(SINT(I))*57.3
      ODD2 = 2.*ODD1
201     WRITE(6,4)IH(I),IK(I),IL(I),SINT(I),SIN2T(I),ODD1,ODD2
      RETURN
C
C      ***** FINAL OUTPUT *****
C
C      ----- ACCUMULATE RESIDUALS & OBSERVATIONS WEIGHTED DUE TO ERRORS IN ORS
102     WRITE(6,5)
      WRITE(6,6)
      WRITE(6,7)
      WRITE(6,6)
      ODD5 = 0
      ODD6 = 0
      DO 202 I=1,NF
      K = NO(I)

```


(continued)

```

      DELF1(K) = FOBS(K)-FCALC(K)
      ODD4 = DELF1(K)/SIGF1(K)
      ODD5 = ODD5+ODD4**2
      ODD6 = ODD6+(FOBS(K)/SIGF1(K))**2
C ----- LIST OBSERVATIONS, FINAL RELATED CALCULATIONS & RESIDUALS
202   WRITE(6,8)K,(HOW(K,KK),KK=1,6),FOBS(K),FCALC(K),DELF1(K),ODD4
C ----- CALCULATE & WRITE R-FACTOR WITHOUT CORRELATIONS IN OBSERVATION
      AKIM = SQRTF(ODD5/ODD6)
      WRITE(6,20)AKIM
C ----- ACCUMULATE RESIDUALS & OBSERVATIONS WEIGHTED BY WEIGHT MATRIX
      ODD4 = 0
      ODD5 = 0
      DO 203 I= 1,NF
      DO 203 J=1,NF
      ODD5 = ODD5+RHO(I,J)*FOBS(I)*FOBS(J)
203   ODD4 = ODD4+RHO(I,J)*DELF1(I)*DELF1(J)
C ----- CALCULATE & WRITE R FACTOR WITH CORRELATIONS IN OBSERVATIONS
      ODD5 = SQRTF(ODD4/ODD5)
      WRITE(6,25)ODD5
C ----- WRITE VPV (CORRELATION INCLUDED)
      WRITE(6,9)ODD4
C ----- LIST FINAL PARAMETERS
      WRITE(6,10)
      WRITE(6,11)
      DO 204 I=1,NP
204   WRITE(6,12)I,(WHAT(I,J),J=1,10),PVALUE(I)
      RETURN
C
C      ***** CURRENT PARAMETER OUTPUT *****
C
103   IODD5 = ICYC-INTEG(2)+1
      WRITE(6,13)IODD5,ICYC
      WRITE(6,14)
      WRITE(6,6)
      DO 205 I=1,NP
C ----- IF PARAMETER TO BE VARIED YES = 'YES'
      IF(ISEL(I))270,270,271
271   NYES = 1
      GO TO 205
270   NYES = 2
205   WRITE(6,15)YES(NYES),I,PVALUE(I),ADJUST(I),PNEW(I),SIGMA(I)
C ----- WRITE VPV/(N-M)
      WRITE(6,16)FAX
C ----- IF INTEG(2) /= 0 RETURN
      IF(INTEG(2)-1)206,207,206
C ----- IF INTEG(3) = 0 RETURN
207   IF(INTEG(3))208,206,208
206   RETURN
C
C      ***** MATRIX OUTPUT *****
C
C ----- CORRELATION MATRIX FOR PARAMETERS
208   WRITE(6,17)
      K = 1
      DO 250 I=1,NP
      IF(ISEL(I))250,250,252
252   MODUM(K) = 1

```

(continued)

```

      K = K+1
250  CONTINUE
      WRITE(6,18)(NODUM(K),K=1,NPVAR)
      DO 209 I=1,NPVAR
      DO 210 J=1,NPVAR
210  DUMMY(I,J) = XM(I,J)/SQRT(XM(I,I)*XM(J,J))
209  WRITE(6,19)NODUM(I),(DUMMY(I,J),J=1,NPVAR)
C ----- - ERROR MATRIX FOR PARAMETERS
      WRITE(6,21)
      WRITE(6,23)(NODUM(K),K=1,NPVAR)
      DO 211 I=1,NPVAR
211  WRITE(6,22)NODUM(I),(XM(I,J),J=1,NPVAR)
C ----- - NORMALIZATION MATRIX OF NORMAL EQUATIONS
      WRITE(6,24)
      WRITE(6,23)(NODUM(K),K=1,NPVAR)
      DO 212 I=1,NPVAR
      DO 213 J=1,NPVAR
213  B(I,J) = B(I,J)/FAX
212  WRITE(6,22)NODUM(I),(B(I,J),J=1,NPVAR)
      RETURN
1  FORMAT(88H1STRUCTURE FACTOR AND LEAST SQUARES PROGRAMS FOR OVERL
    1APPING POWDER DATA. )
2  FORMAT(1X,10(A4))
3  FORMAT(72H0 TRIGONOMETRIC FUNCTIONS  H    K    L    SINTHETA SIN2TH
    1ETA THETA  2THETA  )
4  FORMAT(26X,I3,1X,I3,1X,I3,F9.5,1X,F9.5,2F9.2)
5  FORMAT(1H0,25X,22HFUNCTIONS OF INTENSITY)
6  FORMAT(1H0)
7  FORMAT(2X,3HNO.,8X,11HDESCRIPTION,12X,54HOBSERVED      CALCULATED
    1  DELTA      DELTA/SIGMA      )
8  FORMAT(2X,I2,2X,6A4,4E15.4)
9  FORMAT(6H0 VPV=E11.4,24H (CORRELATIONS INCLUDED))
10  FORMAT(69H1THE F VALUES ABOVE ARE CALCULATED FOR THE FOLLOWING PA
    1RAMETER VALUES      )
11  FORMAT(10H0PARAMETER,16X,11HDESCRIPTION,23X,5HVALUE)
12  FORMAT(1H0,I4,8X,10A4,E15.6)
13  FORMAT(22H0LEAST SQUARES. CYCLE I2,5H OF  I2,8H CYCLES.)
14  FORMAT(68H0REF$  PAM.      OLD VALUE      CHANGE      NEW VALUE
    1-  SIGMA      )
15  FORMAT(1H  ,A3,3X,I2,2X,4F15.6)
16  FORMAT(21H0ESTIMATED VPV/(N-M)=E11.4)
17  FORMAT(19H0CORRELEATION MATRIX)
18  FORMAT(5H0      ,20I5)
19  FORMAT(1H0,I2,3X,20F5.2)
20  FORMAT(33H0WEIGHTED R FACTOR FOR FUNCTIONS IS  F6.4,46H,  CORRE
    1LATIONS IN OBSERVATIONS NOT INCLUDED.)
21  FORMAT(25H0MATRIX OF SECOND MOMENTS)
22  FORMAT(1H0,I2,3X,10E11.4)
23  FORMAT(1H0,10I11)
24  FORMAT(66H0NORMALIZED MATRIX OF NORMAL EQUATIONS FOR USE IN HYPOTH
    1ESIS TESTS      )
25  FORMAT(36H0ITTO BUT CORRELATIONS INCLUDED. R=F7.4,1H.)
C
      END
C  POWLS - 60
C  WEAST (WEIGHTED LEAST SQUARES)

```

(continuação)

```

C      SUBROUTINE WEAST(F,A,X,XM,B,FAX,NP,NO,P,V)
        DIMENSION F(50),A(50,20),X(20),XM(20,20)
        DIMENSION B(20,20),P(50,50),V(50),DUMMY(50,50)
C
        DO 1 I=1,NP
            DO 1 J=1,NO
                DUMMY(I,J) = 0
            DO 1 K=1,NO
                1      DUMMY(I,J) = DUMMY(I,J)+A(K,I)*P(K,J)
            DO 2 I=1,NP
                DO 2 J=1,NP
                    B(I,J) = 0
                DO 2 K=1,NO
                    2      B(I,J) = B(I,J)+DUMMY(I,K)*A(K,J)
                DO 4 I=1,NP
                    V(I) = 0
                DO 4 K=1,NO
                    4      V(I) = V(I)+F(K)*DUMMY(I,K)
                DO 5 I=1,NP
                    DO 5 J=1,NP
                        5      DUMMY(I,J) = B(I,J)
                    CALL SMI50(DUMMY,NP)
                DO 6 I=1,NP
                    X(I) = 0
                DO 6 K=1,NP
                    6      X(I) = X(I)+DUMMY(I,K)*V(K)
                VPV = 0
                DO 7 J=1,NO
                    V(J) = F(J)
                DO 7 I=1,NP
                    7      V(J) = V(J)-X(I)*A(J,I)
                DO 8 I=1,NO
                    DO 8 J=1,NO
                        8      VPV = VPV+V(J)*V(I)*P(I,J)
                    FAX = VPV/FLOAT(NO-NP)
                DO 9 I=1,NP
                    DO 9 J=1,NP
                        9      XM(I,J) = DUMMY(I,J)*FAX
                    RETURN
                END
C      POWLS = 60
C      SMI 50 (SYMMETRIC MATRIX INVERSIO)
C
        SUBROUTINE SMI50(D,N)
            DIMENSION D(50,50),S(50)
C
            DO 2 J=1,N
                DO 1 I=1,J
                    D(I,J) = -D(I,J)
                1      D(J,I) = D(I,J)
                2      D(J,J) = 1.+D(J,J)
                DO 3 LR=1,N
                    IF(1.-D(LR,LR).EQ.0.)GO TO 9
                    D(LR,LR) = 1./ (1.-D(LR,LR))
                DO 4 J=1,N
                    S(J) = D(LR,J)
                    IF(J-LR)3,4,3
                3      D(J,LR) = D(J,LR)*D(LR,LR)
                4

```

(continuação)

```

      D(LR,J) = D(J,LR)
4      CONTINUE
      DO 3 J=1,N
      IF(J-LR)5,8,5
5      DO 7 I=1,J
      IF(I-LR)6,7,6
6      D(I,J) = D(I,J)+D(I,LR)*S(J)
      D(J,I) = D(I,J)
7      CONTINUE
8      CONTINUE
      RETURN
9      WRITE(6,10)
10     FORMAT('OVERFLOW IN SMI50')
      CALL EXIT
      END
C      POWLS = 60
C      FUNNY (MODEL FUNCTIONS)
C
      SUBROUTINE FUNNY(PIZ,FZ)
      COMMON /FCT/ NF,NO(50),FOBS(50),FCALC(50),SIGF1(50),DELF1(50)
      COMMON /HKL/ NI,IH(200),IK(200),IL(200),SINT(200),SIN2T(200)
      COMMON /INT/ INTEG(24),ISEL(72),NCOUNT,ICYC
      COMMON /LTC/ AS,BS,CS,CAS,CBS,CCS,WAVE
      COMMON /MGN/ NZ,FFZ(15,32),DELZ(15,31)
C
      DIMENSION PIZ(72),FZ(50),SFZ(100),OTZ(6)
C
C ----- SET CONSTANTS
      PZ = 6.2831853
      PZ1=PZ*.5
      RADZ = 57.275779
      BG = 0.017
C
C ----- SET ACTUALL OVERALL PARAMETERS
C ----- SCALE FACTOR SCZ
      SCZ = PIZ(25)
C ----- OVERALL TEMPERATURE FACTOR OTZ
      OTZ(1) = PIZ(26)
      OTZ(2) = PIZ(27)
      OTZ(3) = PIZ(27)
      OTZ(4) = PIZ(27)
      OTZ(5) = PIZ(27)
      OTZ(6) = PIZ(27)
C
C ***** LOOP OF REFLECTIONS *****
      DO 200 JHKL=1,NI
C ----- SET ACTUAL MILLER INDICES AH,AK,AL
      AH = IH(JHKL)
      AK = IK(JHKL)
      AL = IL(JHKL)
C ----- RESET STRUCTURE FACTOR
      SFZ(JHKL) = 0.0
C
C ***** LOOP OF ATOMS IN ASYMMETRIC UNIT *****
      NAT = 6

```

(continuação)

```

DO 300 JAT=1,NAT
C      ----- SET ACTUAL ATOMIC PARAMETERS
C      POSITIONS AX,AY,AZ
      AX = PIZ(JAT)
      AY = PIZ(JAT+NAT)
      AZ = PIZ(JAT+2.0*NAT)
C      SITE OCCUPANCIES WZ
      WZ = PIZ(JAT+3.*NAT)
C      SCATTERING LENGTHS BZ
      NT = 20.*SINT(JHKL)/WAVE
      DT = SINT(JHKL)/WAVE-.05*FLOAT(NT)
      BZ = FFZ(JAT,NAT+1)-DT*DELZ(JAT,NT+1)
C      ---- CALCULATE STRUCTURE FACTOR (FORMULA FROM INTERNATIONAL TABLES)
      C1=4.0*(1.+2.*COS(PZ*(-AH+AK+AL)/3.0))
      C2=COS(PZ1*((AH-AK)*(AX-AY)+2.*AL*AZ))
      C3=COS(PZ1*(-AH-AK)*(AX+AY))
      C4=COS(PZ1*((2.*AK+AH)*(AX-AY)+2.*AL*AZ))
      C5=COS(PZ1*AH*(AX+AY))
      C6=COS(PZ1*((-2.*AH-AK)*(AX-AY)+2.*AL*AZ))
      C7=COS(PZ1*AK*(AX+AY))
      CC=C1*C2*C3+C4*C5+C6*C7
      CCB=CC*EXP((-2.0*OTZ(JAT)*(SINT(JHKL)/WAVE)**2)
C      ACCUMULATE STRUCTURE FACTOR
      SFZ(JHKL) = SFZ(JHKL)+BZ*WZ*CCB
300    CONTINUE
C      *** END OF ATOM LOOP ***
C
C      ----- CALCULATE INDIVIDUAL INTENSITIES
      SFZ(JHKL) = SFZ(JHKL)**2
      SFZ(JHKL)=SFZ(JHKL)*SCZ/(SINT(JHKL)*SIN2T(JHKL))
200    CONTINUE
C      ***** END OF REFLECTION LOOP *****
C
C      ----- CALCULATE BLOCK INTENSITIES INCLUDING MULTIPLICITIES
C      (MODEL FUNCTIONS)
      FZ(1) = 12.*SFZ(1)+2.*SFZ(2)
      FZ(2) = 6.*SFZ(3)+12.*SFZ(4)
      FZ(3) = 12.*(SFZ(5)+SFZ(6)+SFZ(7)+SFZ(8))
      FZ(4) = 2.0*SFZ(9)
      FZ(5) = 12.0*SFZ(10)
      FZ(6) = 24.0*SFZ(11)+12.*(SFZ(12)+SFZ(13)+SFZ(14))+24.*SFZ(15)
      FZ(7) = 6.0*SFZ(16)
      FZ(8) = 12.0*(SFZ(18)+SFZ(21))+2.*SFZ(22)
      FZ(9) = 6.*SFZ(23)
      FZ(10) = 12.*(SFZ(24)+SFZ(26)+SFZ(29))
      FZ(11) = 12.0*(SFZ(30)+SFZ(31)+SFZ(33))+24.*SFZ(32)
      FZ(12) = 24.0*(SFZ(35)+SFZ(36)+SFZ(38))
      FZ(13) = 24.0*(SFZ(41)+SFZ(42)+SFZ(43)+SFZ(44))
      FZ(14) = 6.0*SFZ(46)+12.*(SFZ(47)+SFZ(48)+SFZ(49))
C*****
C      ----- IF FUNNY IS CALLED FOR CALCULATING NEIGHBOUR FUNTIONS RETURN
      IF (NCOUNT)603,604,603
C
C      *** CURRENT CONTROL OUTPUT ***
C      ----- WRITE TABLES OF CALCULATED INTENSITIES & RELATED OBSERVATIONS
604    ICON = INTEG(5)
610    WRITE(6,381)
      DO 375 JQ=1,10

```

(continuaq20)

```
JQ1 = JQ+10
JQ2 = JQ+20
JQ3 = JQ+30
JQ4 = JQ+40
WRITE(6,305)JQ,FZ(JQ),FOBS(JQ),JQ1,FZ(JQ1),FOBS(JQ1),JQ2,FZ(JQ2),
1FOBS(JQ2),JQ3,FZ(JQ3),FOBS(JQ3),JQ4,FZ(JQ4),FOBS(JQ4)
375  CONTINUE
C ----- CALCULATED & WRITE R-FACTOR INCLUDING & OMITTING ZERO OBS.
FRZZ = 0.0
FRNZ = 0.0
FRZY = 0.0
FRNY = 0.0
DO 304 J=1,NF
FRZZ = FRZZ+ABS(FOBS(J)-FZ(J))
FRNZ = FRNZ+FOBS(J)
ICHEK = FOBS(J)
IF(ICHEK)620,620,621
621  FRZY = FRZY+ABS(FOBS(J)-FZ(J))
FRNY = FRNY+FOBS(J)
620  CONTINUE
304  CONTINUE
FRZ=FRZZ/FRNZ
IF(FRNY.EQ.0.)GO TO 1000
FRY = FRZY/FRNY
1000 WRITE(6,312)FRZ
WRITE(6,314)FRY
603  RETURN
C
305  FORMAT(1I5,2F9.2,1I5,2F9.2,1I5,2F9.2,1I5,2F9.2,1I5,2F9.2)
312  FORMAT('O',40X,34HR - FACTOR INCLUDING ZEROS      =F10.4)
314  FORMAT('O',40X,34HR - FACTOR WITHOUT ZEROS      =F10.4)
381  FORMAT(117H1 NO I(CALC) I (OBS) NO I(CALC) I (OBS) NO
1 I(CALC) I (OBS) NO I(CALC) I (OBS) NO I(CALC) I (OBS)
2 ///)
C
END
```

APÊNDICE 5

CALCULO DAS REFLEXOES INDEPENDENTES PARA OS SISTEMAS:
TRICLINICO, MONOCLINICO, ORTORROMBICO, TETRAGONAL, HEXAGONAL,
E CUBICO

AS REFLEXOES SAO GERADAS COM $\text{SEN}(\text{THETA})$, 2THETA EM GRAUS E
O ESPACAMENTO (d) EM (ANGSTROMS).

GRUPOS DE LAUE

0 /1, 2/M, MMM, 4/M, 6/M
1 4/MMM, 6/MMM
2 M3
3 M3M

TIPOS DE REDE

P=0, I=1, F=2, A=3, B=4, C=5, R=6
THETA= MAXIMUM SINE VALUE, MINK= FOR -K, MINL= FOR -L
CONSOLE ENTRY SWITCH 0 ON FOR PUNCHING OUT CARDS

OCTOBER 1964

R. SHIONO

MODIFIED FOR IBM 1130 MODEL 2C WITH 1442 MOD. 6
SEPTEMBER 1968

MODIFIED FOR IBM 1132 ON-LINE PRINTER

SAO CARLOS, SAO PAULO, BRAZIL OCT. 1969

COMMON NCDI, NCDO, NPRT, NDAT, MXBG, MTOTL

COMMON HWAWE, DTHET, NPC

DEFINE FILE 3(9000, 12, U, NDAT)

ASIN(X)=ATAN(X/SQRT(1.0-X*X))*114.59156

NCDI=5

NCDO=5

NPRT=6

NDAT=1

WRITE (NPRT, 71)

READ (NCDI, *) A, B, C, CSAA, CSAB, CSAC, WAVE

WRITE (NPRT, 73) A, B, C, CSAA, CSAB, CSAC, WAVE

WAV=WAVE

HWAWE=0.5*WAV

WAVE=.25*WAVE*WAVE

D=SQRT(1.0+2.0*CSAA*CSAB*CSAC-CSAA*CSAA-CSAB*CSAB-CSAC*CSAC)

D=1./(D*A*B*C)

SNAA=SQRT(1.0-CSAA*CSAA)

SNAB=SQRT(1.0-CSAB*CSAB)

SNAC=SQRT(1.0-CSAC*CSAC)

DAA=D*B*C*SNAA

DAB=D*C*A*SNAB

DAC=D*A*B*SNAC

(continuação)

```

ONET=DAA*DAA*WAVE
TWOT=DAB*DAB*WAVE
THRT=DAC*DAC*WAVE
FORT=(2.*WAVE*DAB*DAC*(CSAB*CSAC-CSAA))/(SNAB*SNAC)
FIVT=(2.*WAVE*DAC*DAA*(CSAC*CSAA-CSAB))/(SNAC*SNAA)
SIXT=(2.*WAVE*DAA*DAB*(CSAA*CSAB-CSAC))/(SNAA*SNAB)
MTOTL=0
QMAX=1./WAVE
QMAXA=2.0
IF (CSAA) 24, 20, 24
20 IF (CSAC) 24, 21, 24
21 IF (CSAB) 24, 22, 24
22 QMAXA=1.0
C   CALCULATE THE HIGHEST INDICES
24 IMAX=2.0/WAV*A+1.0
   JMAX=2.0/WAV*B+1.0
   KMAX=2.0/WAV*C+1.0
C   READ LAUE GROUP, LATTICE TYPE AND MAXIMUM SINE THETA
   READ (NCDI,*) LAUE,LAT,NGL1,NGL2,NGL3,NSC1,NSC2,NSC3,MAXH,
1     MAXK,MAXL,MINK,MINL,NPC,THETA,DTHET
C   FEED OUT THE LAST CONTROL CARD
   READ (NCDI,74)
   IF (MAXH-IMAX+1) 80, 81, 81
80  IMAX=MAXH+1
81  IF (MAXK-JMAX+1) 82, 83, 83
82  JMAX=MAXK+1
83  IF (MAXL-KMAX+1) 84, 85, 85
84  KMAX=MAXL+1
85  NGL1=NGL1+1
   NGL2=NGL2+1
   NGL3=NGL3+1
   NSC1=NSC1+1
   NSC2=NSC2+1
   NSC3=NSC3+1
   NPC=NPC+1
   IF (DTHET) 150, 150, 151
150 DTHET=0.1
151 HXBG=1.0/DTHET+1.0
   IF (THETA) 26, 27, 28
27  THETA=1.0
28  WRITE (NPRT,78) LAUE,LAT,THETA
   THETA=THETA*THETA
   LAUE=LAUE+1
   LAT=LAT+1
   NZ=0
   WRITE (NPRT,72)
   DO 33 I=1,IMAX
   MCONT=NZ
   O=I-1
   IH=0
   BRAGA=ONET*O*O
   CROS=FIVT*O
   CROSA=SIXT*O
   GO TO (42, 41, 41, 41), LAUE
C   /1, 2/M, 4/M, 6/M
42  JJ=1

```


(continuação)

```

      GO TO 43
C     4/MMM, 6/MMM, M3, M3M
41    JJ=I
43    DO 32 J=JJ, JMAX
      P=J-1
      IK=P
      CROSB=CROSA*P
      BRAGB=BRAGA+TWOT*P*P+CROSB
      CROSC=FORT*P
      CROSD=CROS+CROSC
      IF (BRAGB-QMAXA) 10, 40, 40
10    GO TO ( 38, 38, 56, 55 ), LAUE
C     M3M
55    KK=J
      GO TO 39
C     M3
56    IF ( I-J ) 58, 57, 58
57    KK=I
      GO TO 39
58    KK=I+1
      GO TO 39
C     TRICLINIC, MONOCLINIC, ORTHORHOMBIC, HEXAGONAL OR TETRAGONAL
38    KK=1
39    DO 31 K=KK, KMAX
      Q=K-1
      GO TO ( 60, 61, 62, 63, 64, 65, 66 ), LAT
61    ISUM=O+P+Q
      GO TO 51
62    ISUM=O+P
      GB=ISUM/2
      GA=(O+P)*.5
      IF (GA-GB) 31, 63, 31
63    ISUM=P+Q
      GO TO 51
64    ISUM=O+Q
      GO TO 51
66    ISUM=-O+P+Q
      GB=ISUM/3
      GA=(-O+P+Q)/3.
      IL=Q
      CROSS=CROSD*Q
      BRAG=BRAGB+THRT*Q*Q+CROSS
      IF (GA-GB) 49, 36, 49
36    IF (BRAG-THETA) 46, 49, 49
65    ISUM=O+P
51    GA=ISUM
      GB=ISUM/2
      GA=GA*.5
52    IF (GA-GB) 31, 60, 31
60    CROSS=CROSD*Q
      BRAG=BRAGB+THRT*Q*Q+CROSS
      IL=Q
      IF (BRAG-THETA) 46, 49, 49
46    IF ( BRAG ) 31, 31, 120
C     TEST FOR GLIDE PLANE ABSENCES
120   IF ( IL ) 124, 123, 124

```

(continuação)

```

C      HK0, H00, OK0
123    GO TO ( 124, 128, 129, 124, 130, 131 ), NGL1
128    ISUM=IH
      GO TO 132
129    ISUM=IK
      GO TO 132
130    ISUM=IH+IK
132    GA=ISUM
      GB=ISUM/2
      GA=GA*0.5
135    IF ( GA-GB ) 49, 124, 49
131    ISUM=IH+IK
      GA=ISUM
      GB=ISUM/4
      GA=GA*0.25
      GO TO 135
124    IF ( IH ) 126, 125, 126
C      OKL, OK0, OOL
125    GO TO ( 126, 126, 127, 133, 134, 138 ), NGL2
127    ISUM=IK
      GO TO 136
133    ISUM=IL
      GO TO 136
134    ISUM=IK+IL
136    GA=ISUM
      GB=ISUM/2
      GA=GA*0.50
137    IF ( GA-GB ) 49, 126, 49
138    ISUM=IK+IL
      GA=ISUM
      GB=ISUM/4
      GA=GA*0.25
      GO TO 137
126    IF ( IK ) 140, 139, 140
139    GO TO ( 140, 144, 140, 145, 146, 148 ), NGL3
144    ISUM=IH
      GO TO 189
145    ISUM=IL
      GO TO 189
146    ISUM=IH+IL
189    GA=ISUM
      GB=ISUM/2
      GA=GA*0.50
167    IF ( GA-GB ) 49, 140, 49
168    ISUM=IH+IL
      GA=ISUM
      GB=ISUM/4
      GA=GA*0.25
      GO TO 167
C      FOR SCREW AXIS
140    IF ( IH ) 143, 141, 143
141    IF ( IK ) 146, 142, 146
143    IF ( IK ) 69, 144, 69
144    IF ( IL ) 69, 145, 69
146    IF ( IL ) 69, 147, 69
C      OOL
142    ISUM=IL

```

(continued)

```

      GO TO ( 69, 148, 158, 159, 163 ), NSC3
C      H00
145  ISUM=IH
      GO TO ( 69, 148, 158, 159, 163 ), NSC1
C      OK0
147  ISUM=IK
      GO TO ( 69, 148, 158, 159, 163 ), NSC2
148  GA=ISUM
      GB=ISUM/2
      GA=GA*0.50
149  IF ( ABS(GA-GB)-0.0001 ) 69, 69, 59
158  GA=ISUM
      GB=ISUM/3
      GA=GA*0.33333333
      GO TO 149
159  GA=ISUM
      GB=ISUM/4
      GA=GA*0.25
      GO TO 149
163  GA=ISUM
      GB=ISUM/6
      GA=GA*0.16666666
      GO TO 149
69   MCONT=MCONT+1
      GO TO ( 49, 53, 53, 53, 53 ), NPC
53   BSIN=SQRT(BRAG)
      DSPCE=HWAVE/BSIN
      TTHE=ASIN(BSIN)
      GO TO ( 49, 90, 89, 200, 89 ), NPC
89   SINB=BSIN-DTHET
      DO 86 MRG=1,MXRG
      IF ( SINB ) 87, 87, 88
88   SINB=SINB-DTHET
86   CONTINUE
87   WRITE (3'NDAT) IH,IK,IL,BSIN,TTHE,MRG
      GO TO 49
200  WRITE (NPRT,79 ) IH,IK,IL,BSIN,TTHE,DSPCE
      GO TO 49
90   WRITE (NCDO,77) IH,IK,IL,BSIN,TTHE,DSPCE
49   IF (MINL) 67, 68, 67
68   IF (CROSS) 45, 31, 45
67   IF (IL) 45, 31, 45
C   TRICLINIC, MONOCLINIC( 2ND SETTING)
45   GO TO ( 44, 44, 44, 44, 44, 44, 48 ), LAT
48   ISUM=-O+P-Q
      GB=ISUM/3
      GA=(-O+P-Q)/3.
      IF (GA-GB) 31, 44, 31
44   BRAG=BRAG-CROSS-CROSS
      IF (BRAG-THETA) 47, 31, 31
47   MCONT=MCONT+1
      GO TO ( 31, 59, 59, 59, 59 ), NPC
59   BSIN=SQRT(BRAG)
      DSPCE=HWAVE/BSIN
      TTHE=ASIN(BSIN)
      IL=-IL
      GO TO ( 31, 91, 92, 201, 92 ), NPC
201  WRITE (NPRT,79 ) IH,IK,IL,BSIN,TTHE,DSPCE

```

(continuaçao)

```

GO TO 31
91  WRITE (NCDO,77 ) IH,IK,IL,BSIN,TTHE,DSPACE
GO TO 31
92  SINB=BSIN-DTHET
DO 93  MDG=1,MXBG
IF ( SINB ) 95, 95, 94
94  SINC=SINB-DTHET
93  CONTINUE
95  WRITE (3'NDAT ) IH,IK,IL,BSIN,TTHE,MBG
31  CONTINUE
IF (MINK) 30, 29, 30
29  IF (CROSC) 30, 32, 30
C  TRICLINIC
30  IF (IK) 32, 32, 34
34  IF (IH) 35, 32, 35
35  IK=-IK
CROSD=CROD-CROSC
BRAGB=BRAGB-CROSB-CROSR
GO TO 39
32  CONTINUE
40  IO=0
NZ=0
IF (MCONT) 33, 33, 54
54  WRITE ( NPRT,75 ) IO,MCONT
33  MTOTL=MTOTL+MCONT
50  WRITE ( NPRT,74 ) MTOTL
GO TO ( 121, 121, 122, 121, 122 ), NPC
121  CALL EXIT
C  GO TO SORT THE REFLEXION DATA
C  WRITE THE LAST DATA INDICATION
122  IH=999
WRITE (3'NDAT) IH,IK,IL,BSIN,TTHE,MBG
70  FORMAT( F7.3, F7.3, F7.3,F7.4,F7.4,F7.4, F7.4)
71  FORMAT (//1H1,39H TOTAL NUMBER OF INDEPENDENT REFLEXIONS //)
72  FORMAT ( / 5X2HH= 6X6HNUMBER / )
73  FORMAT(/4H A= F7.3,5H B= F7.3,5H C= F7.3/7H COSA=F7.4,7H COSB
1  F7.4,7H COSC= F7.4, 9H LAMBDA= F7.4 / )
74  FORMAT ( / 8H TOTAL= I10 // )
75  FORMAT ( 1H ,I7,I12 )
76  FORMAT ( 14I4, 2F6.3 )
77  FORMAT ( 3I5, 5X,F5.3,F9.2,F9.3 )
78  FORMAT( 14H LAUE GROUP I2,17H, LATTICE TYPE I2,
114H, MAX. SINE F6.3 / )
79  FORMAT (1H ,3I5,5X5F5.3,F9.2,F9.3 )
CALL REFL2
END
C  SORT THE GENERATED REFLEXIONS ON MAGNITUDE OF SINE THETA
C  TO BE CALLED AFTER THE GENERATION OF REFLEXIONS
C  FOR IBM 1130 MODEL 2C WITH 16 K CORE.
C
C  SEPTEMBER 1968
C  R.SHIONO
C  MODIFIED FOR IBM 1132 ON-LINE PRINTER
C  SUBROUTINE REFL2
C  SAO CARLOS, SAO PAULO, BRAZIL OCT. 1969
DIMENSION IHK(3,500),BSIN( 500),TTH( 500)
COMMON NCDO,NCDO,NPRT,NDAT,MXBG,MTOTL
COMMON HWAVE,DTHET,NPC
11  FORMAT (//1H ,18HEND OF GENERATION //)
77  FORMAT ( 3I5, 5X,F5.3,F9.2,F9.3 )

```

```

78  FORMAT ( 1H ,3I5,5XF5.3,F9.2,F9.3 )
C   DEFINE THE I/O DEVICES.      1442 MOD. 6
C   STARTING GROUP NUMBER
    NPC=NPC-3
    MXRF=500
C   DEFINE THE STARTING VALUES
    DMIN=0.0
    DSIN=0.1
    NTOTL=MTOTL
30  NREF=0
    DMAX=DMIN+DSIN
    NDAT=1
40  NREF=NREF+1
    IF ( NREF-MXRF ) 41, 46, 46
41  READ (3'NDAT) (IHK(J,NREF),J=1,3),BSIN(NREF),TTH(NREF),MBG
    IF ( IHK(1,NREF)-999 ) 42, 43, 43
42  IF (BSIN(NREF)-DMIN ) 41, 41, 45
45  IF ( BSIN(NREF)-DMAX ) 40, 40, 41
C   ADJUST THE DECREMENT AND GO BACK
46  DSIN=0.75*DSIN
    GO TO 30
C   START SORTING ON THE MAGNITUDE OF SINE THETA
43  NDATA=NREF-1
    IF ( NDATA ) 53, 53, 44
44  M1=NDATA
151 M1=M1/2
    IF ( M1 ) 152, 162, 152
152 M2=NDATA-M1
    M3=1
153 M4=M3
154 M5=M4+M1
    IF ( BSIN(M4)-BSIN(M5) ) 157, 157, 155
155 DO 156 IJ=1,3
    IHOLD=IHK(IJ,M4)
    IHK(IJ,M4)=IHK(IJ,M5)
156 IHK(IJ,M5)=IHOLD
    AHOLD=DSIN(M4)
    BSIN(M4)=BSIN(M5)
    BSIN(M5)=AHOLD
    AHOLD=TTH(M4)
    TTH(M4)=TTH(M5)
    TTH(M5)=AHOLD
    M4=M4-M1
    IF ( M4-1 ) 157, 154, 154
157 M3=M3+1
    IF ( M3-M2 ) 153, 153, 151
C   END OF SORTING
162 DO 50 I=1,NDATA
    DSPCE=HWAVE/BSIN(I)
    IF ( NPC ) 60, 60, 60
60  WRITE (NPRT,78 ) (IHK(IJ,I),IJ=1,3),BSIN(I),TTH(I),DSPCE
    GO TO 50
50  CONTINUE
    NTOTL=NTOTL-NDATA
    IF ( NTOTL ) 51, 51, 53
53  DMIN=DMAX
    IF ( DMAX-1.0 ) 52, 52, 51
52  GO TO 30
C   END OF ALL REFLEXIONS
51  WRITE (NPRT, 11)
    RETURN
    END

```

APÊNDICE 6

ARQUIVO DE DADOS DE ENTRADA

TITULO

CE(AL)3(PD4)2(OH)6

TABELA DE FATORES DE FORMA

58.0,56.385,53.047,49.579,46.233,40.104,37.474,35.139
33.051,31.154,29.409,27.791,26.289,24.901,23.000,22.469
0.,0.,0.,0.,0.,0.,0.,0.,
0.,0.,0.,0.,0.,0.,0.,0.,
13.0,12.439,11.230,10.059,9.158,8.465,7.873,7.316
6.766,6.222,5.692,5.186,4.713,4.277,3.883,3.500
0.,0.,0.,0.,0.,0.,0.,0.,
0.,0.,0.,0.,0.,0.,0.,0.,
15.0,14.458,13.138,11.629,10.327,9.335,8.600,8.029
7.547,7.103,6.674,6.250,5.829,5.418,5.020,4.800
0.,0.,0.,0.,0.,0.,0.,0.,
0.,0.,0.,0.,0.,0.,0.,0.,
8.000,7.798,7.245,6.472,5.623,4.808,4.089,3.489
3.006,2.629,2.338,2.115,1.946,1.816,1.714,1.568
0.,0.,0.,0.,0.,0.,0.,0.,
0.,0.,0.,0.,0.,0.,0.,0.,
8.000,7.798,7.245,6.472,5.623,4.808,4.089,3.489
3.006,2.629,2.338,2.115,1.946,1.816,1.714,1.568
0.,0.,0.,0.,0.,0.,0.,0.,
0.,0.,0.,0.,0.,0.,0.,0.,
8.0,7.798,7.245,6.472,5.623,4.808,4.089,3.489
3.006,2.629,2.338,2.115,1.946,1.816,1.714,1.568
0.,0.,0.,0.,0.,0.,0.,0.,
0.,0.,0.,0.,0.,0.,0.,0.,

N	OBSERV.	D.PADRAO	IDENTIFICACAO	
1	101.615	0.6	101,003	0
2	16.065	0.9	110,104	0
3	57.85	2.6	113,021,202,015	0
4	5.926	0.3	006	0
5	13.235	0.8	024	0
6	56.522	0.6	211,107,116,205,122	0
7	11.58	1.5	214,300	0
8	20.88	1.0	018,303,125,027,009	0
9	6.54	0.8	220	0
10	32.20	3.3	208,131,223,312,217,306	0
11	10.52	1.8	042,401,315,226	0
12	17.47	2.1	137,321,045,232,309,410	0
13	15.34	1.7	143,324,318,235,407	0
14	10.42	1.8	330,048,051,502,327,416	1

(continuação)

INDICES DE MILLER

1,1,0,1,0
 2,0,0,3,0
 3,1,1,0,0
 4,1,0,4,0
 5,1,1,3,0
 6,0,2,1,0
 7,2,0,2,0
 8,0,1,5,0
 9,0,0,6,0
 10,0,2,4,0
 11,2,1,1,0
 12,1,0,7,0
 13,1,1,6,0
 14,2,0,5,0
 15,1,2,2,0
 16,2,1,4,0
 17,3,0,0,0
 18,0,1,8,0
 19,3,0,3,0
 20,1,2,5,0
 21,0,2,7,0
 22,0,0,9,0
 23,2,2,0,0
 24,2,0,8,0
 25,1,3,1,0
 26,2,2,3,0
 27,3,1,2,0
 28,2,1,7,0
 29,3,0,6,0
 30,0,0,4,2,0
 31,4,0,1,0
 32,3,1,5,0
 33,2,2,6,0
 34,4,0,4,0
 35,1,3,7,0
 36,3,2,1,0
 37,0,4,5,0
 38,2,3,2,0
 39,3,0,9,0
 40,4,1,0,0
 41,1,4,3,0
 42,3,2,4,0
 43,3,1,8,0
 44,2,3,5,0
 45,4,0,7,0
 46,3,3,0,0
 47,0,4,8,0
 48,0,5,1,0
 49,5,0,2,0
 50,3,2,7,0
 51,4,1,6,1

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Azaroff, L.V., Buerger, M.J. (1958): The Powder Method, McGraw Hill Book Company, Estados Unidos.
2. Buerger, M.J. (1967): Crystal Structure Analysis. John Wiley & Sons Inc., New York, USA.
3. Buerger, M.J. (1970): Contemporary Crystallography. McGraw Hill, Inc., New York, USA.
4. Blundell, T.L. & Johnson, L.N. (1976): Protein Crystallography. Academic Press, London, England.
5. Conte, S.D. (1977): Elementos de análise numérica. Editora Globo, Porto Alegre.
6. Cullity, B.D. (1956): Elements of X-ray Diffraction, Addison-Wesley Publishing Company, Inc., Estados Unidos da América.
7. Dana - (App. II, 42, 1914).
8. Hussak e Prior, (1900): Min. Mag. 12, 244.
9. International tables for X-ray crystallography (1962): Vol. I the Kynoch Press, Birmingham, England.
10. International tables for X-ray crystallography (1962): Vol. III. the Kynoch Press, Birmingham, England.
11. International tables for X-ray crystallography (1959): Vol. II. the Kynoch Press, Birmingham, England.
12. International tables for X-ray crystallography (1970): Vol. IV. the Kynoch Press, Birnibghan, England.
13. Lipson, H. & Cochran, W. (1966): The determination of crystal structures. G. Bell and Sons Ltd., London, England.
14. Main, P. (1977): On the applications of phase relationship to complex structures. XI. A theory of magic intergers. Acta Cryst. A33, 750.
15. Main, P. (1978): On the application of phase relationship to complex structures. XII. The use of magic integers in phase determination. Acta Cryst. A34, 31.

16. Patterson, A.L. (1934): A Fourier series method for the determination of components of interatomic distances in crystal. *Phys. Rev.* 46, 372.
17. Palache, Berman e Frondel, (1951): The Dana's system of mineralogy, Vol. II. John Wiley & Sons, New York.
18. Prince, E. (1981): Comparasion of profile and Integrated Intensity Methods in Powder Refinement. *J. Appl. Cryst.* 14, 157-159.
19. POWLS-60, Programa for refinement of Powder diffraction Data (Powder Least-Squares) (Manual).
20. Rietveld, H.M. (1969): A profile refinement method for nuclear and magnetic structure. *J. Appl. Cryst.* 2, 65.
21. Rollet, J.S. (1965): Matrix inversion and solutions of equations In: *Computing Methods In Crystallography* edited by J.S. Rollet. Pergamon Press, Oxford, England.
22. Rollet, J.S. (1970): Least-Squares produceres in crystal structures analysis. In: *Crystallographyc Computing*, edited by F.R. Ahmed, Munksgaard: Copenhagen.
23. Sakata, M. and Cooper, M.J. (1979): An analysis of the Rietveld Profile Refinement Method. *J. Appl. Cryst.* 12, 554-563.
24. Stout, G.H. & Jensen, L.H. (1968): X-ray structures determination. A practical guide. The MacMillan Co., New York.
25. Shiono, R. (1971): Crystallography Computing Programs for IBM 1130 system. Department of Crystallography University of Pittsburg, Pittsburg, Pa 15213.
26. Stiepelmannite Ramdohr e Thilo (*Zbl.Min.*, 1, 1940).
27. Toshio, K., Yoshida, Yamaguchi. (1971): The crystal structures of goyazita and woodhoseite. (*n.Jahrbuch f. Mineralogie . Monatshefte*).
28. Will, G. (1979): Powls: A powder least-squares program. *J. Appl. Cryst.* 12, 483-485.
29. Will, G. (1965). The crystal structure of MnSO_4 . *Acta Cryst.* 19, 854.
30. 1130 - Scientific Subroutine Package (1130-Cm-02X). Programmer's Manual. (1967-1968) - IBM.