

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO  
ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA

HEIMILLY LAVELLE DA SILVA

Tratamento de dados preliminar para experimentos de difração de raios X  
em um ambiente *Python*

Lorena

2021



HEIMILLY LAVELLE DA SILVA

Tratamento de dados preliminar para experimentos de difração de raios X

em um ambiente *Python*

Trabalho de conclusão de curso apresentado à  
Escola de Engenharia de Lorena da  
Universidade de São Paulo como requisito  
parcial para conclusão da Graduação do curso  
de Engenharia Física

Orientador: Dr. Guilherme Calligaris de  
Andrade

Versão Original

Lorena

2021

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema Automatizado  
da Escola de Engenharia de Lorena,  
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

da Silva, Heimilly Lavelle  
Tratamento de dados preliminar para experimentos  
de difração de raios X em um ambiente Python /  
Heimilly Lavelle da Silva; orientador Guilherme  
Calligaris de Andrade. - Lorena, 2021.  
49 p.

Monografia apresentada como requisito parcial  
para a conclusão de Graduação do Curso de Engenharia  
Física - Escola de Engenharia de Lorena da  
Universidade de São Paulo. 2021

1. Refinamento rietveld. 2. Refinamento  
sequencial. 3. Difração de raios x. 4. Gsas-2. 5.  
Ambiente python. I. Título. II. de Andrade, Guilherme  
Calligaris, orient.

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente à Deus pela oportunidade de realizar o curso de Engenharia Física na Escola de Engenharia de Lorena - Universidade de São Paulo e por ter conseguido um estágio no Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM), centro de pesquisa pelo qual me apaixonei desde a primeira vez que o visitei no meu primeiro ano de graduação.

Aos meus pais, Maria Auxiliadora e Narciso, por sempre me apoiarem e me incentivarem a estudar e buscar o melhor. Aos meus irmãos, Hudson e Anderson, que também sempre estiveram ao meu lado, juntamente com minhas cunhadas.

À minha psicóloga Vera Alessandra por ter me ajudado durante o ano a manter o psicológico saudável.

Ao meu orientador de estágio Guilherme Calligaris, que me acompanhou o ano todo e também aceitou ser meu orientador de TCC. A todos os colaboradores da linha EMA, com quem pude aprender durante nossos seminários.

À professora Cristina Bormio Nunes, que me deu a oportunidade de realizar uma iniciação científica no ano de 2020.

Aos meus amigos de *RPG* de mesa, Gustavo (Godoy), Daniel (Dan), José (Ponta) e Pedro (Alce), que muito me alegraram e me ajudaram a distrair em meio a tantos trabalhos. À Ana Paula (Penti), uma amiga que me aproximei nesse ano, e que me ajudou demais durante meus piores momentos, e também esteve presente nos bons. Aos meus amigos do *Discord*, que apesar de sermos do mesmo curso, nos aproximamos durante a pandemia: Daniel Ciampi, Samuel Neves, Gabriel Rodrigues, Bruno Nunes e Luiza Mussel. Ao Arthur (Carioca), de quem me aproximei nos últimos anos de graduação. À Maria Eduarda (Madudis), uma amiga que tive muito contato *online* e que gostaria de ter me aproximado antes.

À Gamma Jr. Engenharia, empresa júnior onde fui diretora de administrativo e financeiro e realizei projetos, por ter me proporcionado uma experiência empresarial e tecnológica, além de ter sido uma de minhas maiores motivações durante o ano. Também ao Bluehell Cheerleaders, por ter me apresentado o esporte do *cheerleading* que amo tanto.

E por fim, a todos que me incentivaram e me apoiaram de alguma forma a chegar até aqui.



## RESUMO

DA SILVA, H. L. **Tratamento de dados preliminar para experimentos de difração de raios X em um ambiente *Python*.** 2021. 48 p. Monografia (Trabalho de Conclusão de Curso de Engenharia Física) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2021.

As propriedades macroscópicas de um material, como resistência mecânica, condutividade térmica e elétrica, dentre outras, são fortemente relacionadas por seu arranjo cristalino. Pode-se determinar a microestrutura de um material relacionando parâmetros estruturais com informações experimentais extraídas da Difração de Raios X (DRX), como posições dos picos, suas intensidades e perfis (formato do pico). Nesse sentido, a linha de luz EMA é uma das primeiras estações experimentais do Sirius, tendo como objetivo não só a realização de experimentos de DRX, mas também de espectroscopia de absorção de raios X e espalhamento Raman de raios X em condições extremas de temperatura, pressão e campo magnético. A mudança do UVX para o Sirius abre novas possibilidades, como o controle automatizado de pressão e temperatura, o que permite que um número maior de medidas seja feito e, consequentemente, faz-se necessário um tempo maior para analisá-las. Neste trabalho foi desenvolvido um script em *Python* que realiza o refinamento sequencial baseado no software *GSAS-II*. Assim, empregando o método de Refinamento Rietveld, o script realiza uma análise preliminar de muitos dados, a fim de guiar o usuário ainda durante o experimento. Além do código, foi desenvolvida também uma interface gráfica tanto para a realização do refinamento quanto para o fornecimento de resultados gráficos, com o auxílio das bibliotecas *PyQt5* e *silx*, e da ferramenta *QtDesigner*. Os gráficos dão informações dos parâmetros refinados em função de variáveis termodinâmicas, como por exemplo, parâmetros de rede em função de temperatura. Essa análise prévia tem como intuito indicar ao usuário as medidas de maior relevância que devem ser analisadas atentamente. A compatibilidade com o *GSAS-II* ainda possibilita a continuidade de refinamento das medidas de interesse de forma detalhada a posteriori.

Palavras-chave: Refinamento Rietveld. Refinamento Sequencial. Difração de Raios X. *GSAS-II*. Ambiente *Python*.



## ABSTRACT

DA SILVA, H. L. **Preliminary data-treatment for X-ray diffraction experiments in a Python environment.** 2021. 48 p. Monograph (Undergraduate Thesis in Physics Engineering) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2021.

Macroscopic properties from materials, such as mechanical strength, thermal and electrical conductivity, are strongly related to their crystalline arrangement. Its microstructure can be determined by relating structural parameters with experimental data from X-ray Diffraction (XRD), like peak positions, intensities, and profiles. In this sense, the EMA beamline is one of the first Sirius experimental stations. It aims not only XRD but also X-rays Absorption Spectroscopy (XAS) and X-rays Raman Scattering (XRS) experiments under extreme conditions in terms of temperature, pressure and magnetic field. The moving from UVX to Sirius opens new possibilities, such as automatic pressure and temperature control, supporting a large number of measurements, and subsequently stretching the necessary time for data analysis. This work developed a Python script that performs a sequential refinement based on the *GSAS-II* software. Therefore, applying the Rietveld Method, the script implements a preliminary analysis of a large number of data, aiming for the user guidance during the experiment. Besides the code, a graphical user interface (GUI) was also created to encompass both the refinement process and the exhibition of the results by using *PyQt5* and *silx* libraries and the *QtDesigner* tool. For example, the results give graphical information regarding the refined parameters, like lattice parameters in function of temperature. This preliminary analysis has the objective to highlight the data sets with more relevance that need more attention from the user. The compatibility with *GSAS-II* supports a more detailed data treatment of those relevant measurements afterwards.

Keywords: Rietveld Refinement. Sequential Refinement. X-ray Diffraction. *GSAS-II*. Python environment.



## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	11
1.1	Importância das propriedades dos materiais	11
1.2	Objetivos	12
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	14
2.1	Interação radiação-matéria	14
2.2	Cristais	16
2.3	Difração de Raios X	18
2.4	Experimento na linha EMA	21
2.5	Refinamento Rietveld	22
3	METODOLOGIA	24
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	25
4.1	<i>Script Python</i>	25
4.2	Interface Gráfica	31
5	CONCLUSÃO	43
6	PERSPECTIVAS	45
	REFERÊNCIAS	48



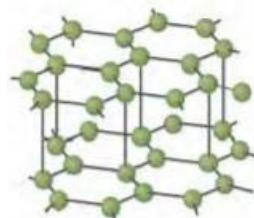
## 1 INTRODUÇÃO

### 1.1 Importância das propriedades dos materiais

As propriedades de um material são fortemente relacionadas com a estrutura do cristal e microestruturas, de modo que o arranjo cristalino determina a sua dureza, cor, condutividade de calor e eletricidade, dentre outras propriedades, sejam elas mecânicas, elétricas, magnéticas ou térmicas. Pode-se citar o exemplo típico do elemento carbono, o qual pode cristalizar em arranjos diferentes, que dão origem a materiais com propriedades bem distintas (DINNEBIER; BILLINGE, 2019).

O grafite é constituído por átomos que formam anéis hexagonais num mesmo plano, gerando assim placas que deslizam umas sobre as outras. Devido ao movimento dessas placas, o grafite é um material dito macio. Além disso, outras propriedades que podem ser ressaltadas são sua boa condutividade de eletricidade e calor, e sua cor cinza. Na Figura 1, pode-se observar o arranjo cristalino do grafite (ZARBIN; ORTH, 2019).

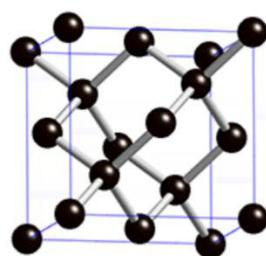
Figura 1 - Arranjo cristalino hexagonal do grafite



Fonte: Guardado *et al* (2018).

Por outro lado, o diamante possui uma estrutura mais compacta, onde cada átomo de carbono é ligado quimicamente com outros 4 vizinhos de forma tetraédrica, como pode-se analisar na Figura 2. Essa característica faz com que o diamante possua elevada dureza. Ademais, o diamante não é um bom condutor de eletricidade e é transparente (RIBEIRO, 2014).

Figura 2 - Arranjo cristalino cúbico de face centrada do diamante



Fonte: Ribeiro (2014).

Dessa forma, há diversas técnicas de caracterização de materiais a fim de compreender aspectos relacionados à sua composição, como massa molecular e número de oxidação, e à sua estrutura, como ligações químicas e fases cristalinas. Esses aspectos estão relacionados às propriedades químicas e físicas que, por sua vez, estão relacionadas às propriedades mecânicas, ópticas, elétricas, entre outras. Há diversas técnicas e instrumentos que realizam tal caracterização de forma quantitativa e qualitativa dos materiais, dentre elas está a difração de raios X (GOMES, 2015).

A linha de luz EMA (DOS REIS, 2020), do Sirius, por sua vez realiza experimentos de difração de raios X (DRX) em condições extremas de temperatura, pressão e campo magnético. A mudança do UVX para o Sirius possibilita a utilização de feixes menores, como por exemplo, feixes de 1,0 micrômetro, além do controle automatizado das condições termodinâmicas, o que viabiliza uma quantidade maior de medidas e, consequentemente, uma quantidade maior de análises de dados a serem feitas. Desse modo, o tempo necessário para análises dos resultados aumenta proporcionalmente, e por isso faz-se necessário o uso de ferramentas que agilizem esse processo.

Um dos métodos mais utilizados em análise de dados de DRX é o desenvolvido por Hugo Rietveld (RIETVELD, 1969). Segundo Young (1993), Rietveld desenvolveu uma técnica que utiliza o método dos mínimos quadrados a fim de obter o melhor ajuste do padrão de difração calculado ao padrão de difração experimental. Dessa forma, foi utilizado o Refinamento Rietveld com o auxílio de bibliotecas *Python*, a fim de criar uma metodologia fácil e otimizada para a análise de padrões de difração.

## 1.2 Objetivos

A linha EMA tem potencial para efetuar alta taxa de medidas de difração de raios X em policristais, e por esse motivo é necessária uma ferramenta que auxilie no tratamento dos dados provenientes desses experimentos. Desse modo, o objetivo geral deste projeto consistiu em criar um ambiente em *Python* que realizasse um tratamento prévio, rápido e intuitivo dos dados, com o intuito de guiar o usuário para que fosse realizado um tratamento detalhado posteriormente.

Com isso, consegue-se destacar os seguintes objetivos específicos:

- Elaboração de um *script* em *Python* que realize o *fit* de curvas de um difratograma rapidamente;
- Desenvolvimento de uma interface gráfica que guie o usuário de modo intuitivo;
- Oferecer suporte para uma análise de dados inicial de forma rápida, que auxilie na identificação de fatores/parâmetros a serem analisados com mais detalhes.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Interação radiação-matéria

Radiação eletromagnética ou ondas eletromagnéticas são formadas pelo movimento de cargas livres, as quais geram campos elétrico e magnético, que por sua vez são perpendiculares entre si. No vácuo, as ondas eletromagnéticas se propagam com a velocidade da luz (aproximadamente  $3,0 \cdot 10^8 m/s$ ), e essa velocidade ( $v$ ) de propagação pode ser definida pela equação 1 a seguir:

$$v = \lambda f , \quad (1)$$

onde  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação utilizada e  $f$  é a frequência de propagação. Assim,  $\lambda$  e  $f$  são variáveis inversamente proporcionais, visto que a velocidade de propagação será sempre a mesma no vácuo, a velocidade da luz. Portanto, se o comprimento de onda aumentar, a frequência irá diminuir, e vice-versa (ALS-NIELSEN; MCMORROW, 2011).

A radiação eletromagnética possui um comportamento descrito pelo princípio de Dualidade Onda-Partícula, ou seja, pode se comportar tanto como onda quanto como partícula. Dessa forma, a radiação possui propriedades de ondas, como amplitude, comprimento de onda e polarização, e propriedades de partículas, como energia e momento (ALS-NIELSEN; MCMORROW, 2011).

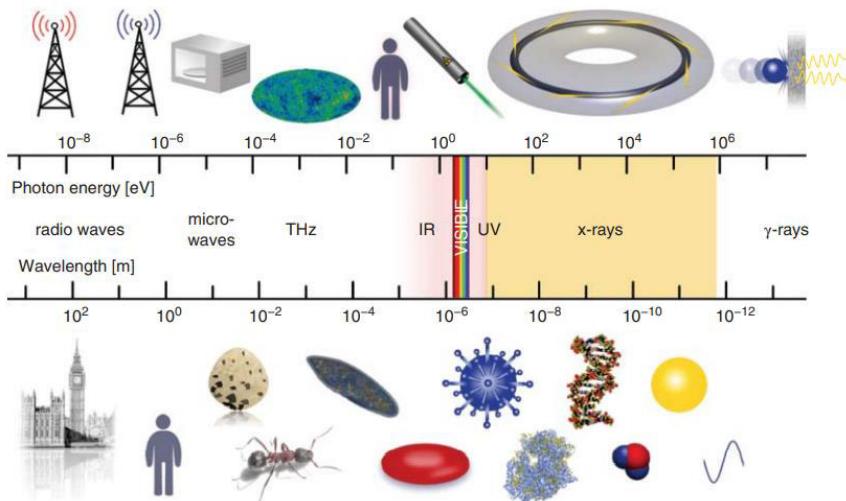
O espectro eletromagnético é muito amplo, percorrendo quase 15 ordens de grandeza, variando desde ondas de rádio ( $\lambda = 10^3 m$ ) até raios gama ( $\lambda = 10^{-12} m$ ). É possível relacionar o comprimento de onda das ondas eletromagnéticas com a energia dos fótons, por meio da equação 2 (WILLMOTT, 2019).

$$\lambda [\text{\AA}] = \frac{12,3984}{E [keV]} . \quad (2)$$

Na Figura 3 pode-se observar o espectro eletromagnético, sendo a escala superior descrita em energia dos fóton (eV), e a escala inferior em comprimento de onda (m). Os sincrotrons possuem radiação de amplo espectro, que normalmente compreendem as faixas de energia entre poucos meV (faixa de infravermelho) e centenas de keV (raios X). Dessa forma, os raios X, ondas eletromagnéticas que são foco deste trabalho, possuem comprimento de onda

de aproximadamente  $10^{-10}$ , ou seja, da ordem de grandeza de Angstrom ( $\text{\AA}$ ) (WILLMOTT, 2019).

Figura 3 - Espectro eletromagnético



Fonte: Willmott (2019).

Os átomos são formados por prótons e nêutrons no núcleo e elétrons na eletrosfera. Em geral, o campo elétrico da radiação eletromagnética interage apenas com os elétrons, os quais são responsáveis por grande parte das propriedades macroscópicas dos materiais, como por exemplo propriedades elétricas e magnéticas. Entretanto, todas essas propriedades dependem da composição da amostra, da estrutura cristalina e de condições termodinâmicas, como temperatura e pressão (WILLMOTT, 2019).

Um dos experimentos para caracterizar uma amostra é o experimento de transmissão, onde a radiação provém de uma fonte de fôtons, o feixe incide na amostra e em seguida há um feixe transmitido. Medindo o feixe antes de atingir a amostra e após atingi-la é possível saber quanto de energia foi absorvida por ela. O sincrotron emite radiação em diversos comprimentos de onda, e para realizar os experimentos é necessário selecionar o comprimento de onda de interesse, o que acontece na linha de luz, por meio do monocromador. De acordo com o efeito fotoelétrico proposto por Einstein, ao incidir radiação na amostra, se ela tiver energia suficiente poderá ser absorvida pela mesma e excitar os elétrons, podendo até arrancar elétrons dela.

Além da transmissão e absorção, outro efeito que pode ocorrer é a transferência de momento, por meio de espalhamento elástico, ou seja, o fôton incide sobre a amostra e é desviado para outra direção, sendo espalhado. Assim, os momentos de entrada e saída do fôton são diferentes, mas a energia deles é a mesma. Há também o espalhamento inelástico, onde

além da transferência de momento, há transferência de energia. Desse modo, a difração de raios X é um fenômeno de espalhamento elástico, pois o feixe de raio X sofre alteração na sua trajetória, mas a energia se mantém a mesma.

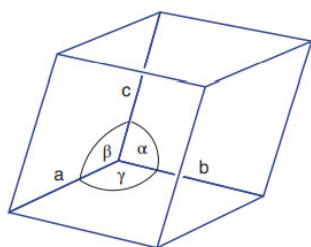
O fenômeno de difração consiste no desvio que as ondas eletromagnéticas sofrem ao passar por um obstáculo bem definido ou por uma abertura estreita, de modo que são produzidas interferências construtivas (aumento na amplitude da onda) ou destrutivas (diminuição na amplitude da onda). Com o fenômeno de interferência, é possível determinar a distância dos espalhadores, e se forem usados átomos como espalhadores, e raios X como fonte de radiação, tem-se o fenômeno de difração de raios X, que é a técnica mais indicada para caracterização de fases cristalinas. Isso ocorre porque os átomos (espalhadores) possuem ordem de grandeza de Angstrom ( $\text{\AA}$ ), mesma ordem do comprimento de onda dos raios X, conforme já foi mencionado anteriormente.

## 2.2 Cristais

Por definição, cristais são arranjos periódicos de átomos nas 3 dimensões, e podem ser classificados pelas Redes de Bravais, que ao total são 14. Tem-se 3 estruturas cúbicas, 2 tetragonais, 4 ortorrômbicas, 1 hexagonal, 2 monoclinicas, 1 triclinica e 1 trigonal. Das Redes de Bravais, tem-se 7 sistemas cristalinos, e considerando-se as operações de simetria, pode-se gerar 230 grupos espaciais (GIACOVAZZO, 1992).

Essas redes podem ser descritas por vetores, chamados de parâmetros de rede. Assim, tem-se os vetores de translação primitivos, que são  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$  e  $\vec{c}$ , e os ângulos entre eles  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$ , os quais podem ser visualizados na Figura 4 (WILLMOTT, 2019).

Figura 4 - Vetores de translação primitivos  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$  e  $\vec{c}$  e os ângulos  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$



Fonte: Willmott (2019).

Desse modo, Willmott (2019) afirma que os cristais são formados pela convolução da rede cristalina, que é formada pelos vetores primitivos, e pela base, que é formada por átomos.

Assim, conforme os átomos são inseridos na rede, forma-se a célula unitária, que gera a periodicidade do cristal. Desse modo, é possível descrever um vetor  $\vec{R}_n$  conforme a equação 3.

$$\vec{R}_n = n_1 \vec{a} + n_2 \vec{b} + n_3 \vec{c} , \quad (3)$$

sendo  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$  e  $\vec{c}$  os vetores de translação primitivos.

Na rede periódica é possível traçar planos atômicos, que cruzam os vetores das células unitárias. Esses planos são descritos pelos Índices de Miller  $hkl$ , os quais são números inteiros. Esses índices são o inverso de onde o plano intersecciona os eixos  $x$ ,  $y$  e  $z$ , e estão descritos nas equações 4, 5 e 6 (WILLMOTT, 2019).

$$h = \frac{|\vec{a}|}{x} , \quad (4)$$

$$k = \frac{|\vec{b}|}{y} , \quad (5)$$

$$l = \frac{|\vec{c}|}{z} . \quad (6)$$

É possível escrever os vetores da rede recíproca  $\vec{a}^*$ ,  $\vec{b}^*$  e  $\vec{c}^*$  por meio dos vetores da rede real, sendo o vetor  $\vec{a}^*$  descrito pela equação 7, e  $\vec{b}^*$  e  $\vec{c}^*$  são determinados pelo mesmo processo sucessivamente (WILLMOTT, 2019).

$$|\vec{a}^*| = \frac{2\pi}{|\vec{a}|} . \quad (7)$$

Com isso, é possível determinar o vetor  $\vec{G}$  da rede recíproca em função dos vetores da rede recíproca e dos índices  $hkl$ , conforme a equação 8 (DINNEBIER; BILLINGE, 2019).

$$\vec{G} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^* . \quad (8)$$

Pode-se também determinar o vetor  $\vec{G}$  em função da distância entre os planos ( $d_{hkl}$ ), de acordo com a equação 9 (DINNEBIER; BILLINGE, 2019).

$$|\vec{G}_{hkl}| = \frac{2\pi}{d_{hkl}} . \quad (9)$$

### 2.3 Difração de Raios X

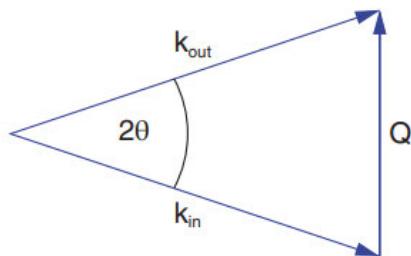
A periodicidade espacial de cristais, descrita acima, favorece o fenômeno de difração e interferência de ondas eletromagnéticas, como os raios X. De forma análoga aos vetores  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$  e  $\vec{c}$ , que definem direção e período da estrutura atômica, para ondas eletromagnéticas isso pode ser definido pelo vetor de onda  $\vec{k}$ , dado por:

$$k = |\vec{k}| = \frac{2\pi}{\lambda} , \quad (10)$$

onde  $\lambda$  é o comprimento de onda (ALS-NIELSEN; MCMORROW, 2011).

De acordo com Willmott (2019), na Figura 5 tem-se o vetor incidente  $\vec{k}_{in}$  e o vetor de espalhamento  $\vec{k}_{out}$ , e a diferença entre eles é o vetor de espalhamento  $\vec{Q}$ , conforme a equação 11.

Figura 5 - Vetor de espalhamento  $\vec{Q}$



Fonte: Willmott (2019).

$$\vec{Q} = \vec{k}_{out} - \vec{k}_{in} . \quad (11)$$

Igualando os vetores  $\vec{k}_{in}$  e  $\vec{k}_{out}$ , conforme a equação 10, tem-se a equação 12:

$$|\vec{Q}| = \frac{4\pi}{\lambda} \operatorname{sen}\theta . \quad (12)$$

Igualando as equações 9 e 12, chega-se na Lei de Laue, lei que descreve a condição de difração e é descrita pela equação 13:

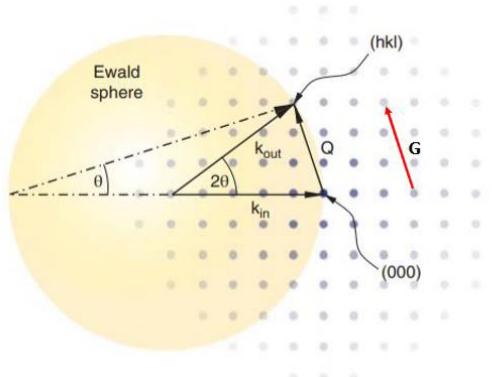
$$\vec{G}_{hkl} = \vec{Q} . \quad (13)$$

Substituindo-se os valores das equações 9 e 12, chega-se na Lei de Bragg, que é o escalar da Lei de Laue, e também descreve a condição para que haja difração:

$$\lambda = 2d_{hkl} \operatorname{sen}\theta . \quad (14)$$

Os vetores  $\vec{k}$ , conforme mostrado na Figura 5, formam uma esfera chamada Esfera de Ewald, a qual pode ser vista na Figura 6. Desse modo, quando 2 pontos da rede recíproca tocam essa esfera, é satisfeita a condição de difração. Outros pontos da rede recíproca podem tocar a Esfera de Ewald quando a amostra é rotacionada, num movimento conhecido como "*rocking*". Desse modo, observa-se na figura uma rede recíproca e um vetor  $\vec{G}$  representando a posição dos pontos da rede. Assim, sempre que o vetor de espalhamento  $\vec{Q}$  for igual ao vetor da rede recíproca  $\vec{G}$  entra-se em condição de difração.

Figura 6 - Esfera de Ewald na rede recíproca de uma amostra monocristalina

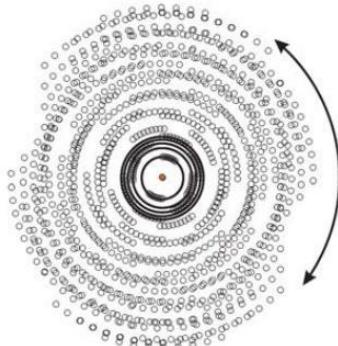


Fonte: Adaptado de Willmott (2019).

Pode-se também variar o comprimento de onda do feixe incidente, de modo que para cada comprimento de onda haverá uma Esfera de Ewald, e pode haver condição de difração em alguns dos comprimentos de onda utilizados.

Para amostras policristalinas, há uma rede recíproca para cada cristalito com orientação individual, de modo que haverá uma junção de redes recíprocas, conforme a Figura 7. Desse modo, ao se ter uma Esfera de Ewald, a probabilidade de uma rede recíproca ter 2 pontos tocando a esfera é maior (DINNEBIER; BILLINGE, 2019).

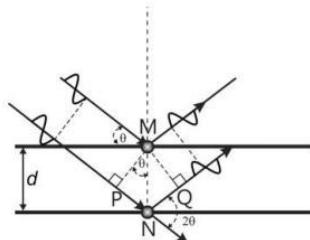
Figura 7 - Junção de redes recíprocas de uma amostra policristalina



Fonte: Dinnebier e Billinge (2019).

Uma das maneiras de se compreender as informações contidas em padrões de difração é por meio da Equação de Bragg, que também pode ser descrita a partir da Figura 8. Dessa forma, a Equação de Bragg expõe a condição que deve ser realizada para a reflexão espelhante de planos subsequentes, de modo a se estar perfeitamente em fase (DINNEBIER; BILLINGE, 2019).

Figura 8 - Representação da Lei de Bragg



Fonte: Dinnebier e Billinge (2019)

A condição para esse espalhamento em fase é de que a diferença de caminho óptico ( $\Delta = |PN| + |NQ|$ ) seja sempre um múltiplo inteiro  $n = 1, 2, 3\dots$  do comprimento de onda  $\lambda$ , ou seja:

$$\Delta = n\lambda . \quad (15)$$

Da Figura 8, pode-se chegar na seguinte equação geometricamente:

$$\Delta = 2d \operatorname{sen} \theta , \quad (16)$$

onde  $d$  é a distância interplanar entre os planos de rede paralelos e  $2\theta$  é o ângulo de difração.

Associando as equações (15) e (16), chega-se na equação (17) a seguir, a qual é conhecida como Lei de Bragg, e já foi mencionada anteriormente:

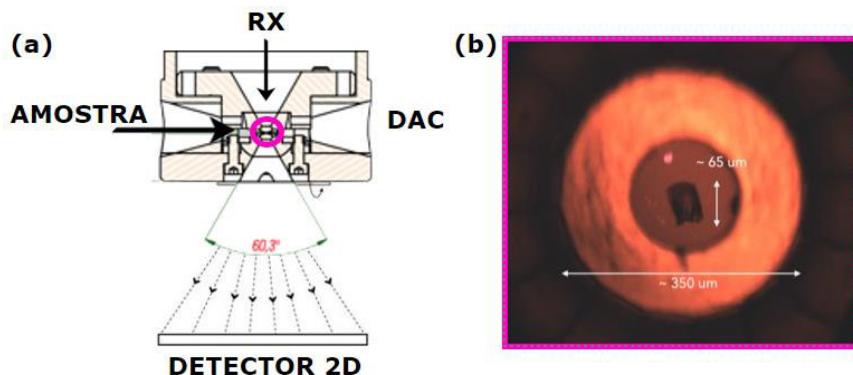
$$n\lambda = 2dsen\theta . \quad (17)$$

A difração de raios X em pó é uma técnica rápida e não-destrutiva de identificar as partes em misturas multicomponentes ou sistemas complexos, nas áreas de metalurgia, arqueologia, ciências farmacêuticas, mineralogia e física da matéria condensada. Além disso, é indispensável para estudos em ambientes extremos, onde a mudança de fase é estudada de acordo com variações de temperatura e/ou pressão (WILLMOTT, 2019).

## 2.4 Experimento na linha EMA

Os experimentos com difração de raios X que ocorrem na linha EMA consistem em pressionar a amostra com uma célula de bigorna de diamante, conhecida como DAC (*Diamond Anvil Cell*), cujo esquema pode ser observado na Figura 9. Os experimentos com a DAC consistem na incidência de raios X sob a amostra, os quais são observados em um detector de área, de onde é produzido um padrão 2D de difração. Esse padrão é submetido então à uma integração azimutal, o que o transformará em um padrão 1D, como são conhecidos os difratogramas. Um exemplo típico desse procedimento pode ser visto no trabalho de Hrubiak e colaboradores (2019).

Figuras 9 - (a) Esquema da DAC mostrando o feixe incidente de raios X na amostra e espalhamento até o detector 2D. (b) Vista de topo mostrando em detalhes a amostra no interior da DAC



Fonte: Grupo EMA.

Por meio do difratograma analisa-se posições, intensidades, larguras e perfis de picos, de onde serão retiradas as informações estruturais (DINNEBIER; BILLINGE, 2019). Existem algumas técnicas para se analisar difratogramas e assim ajustar fases cristalinas, e uma delas é o Refinamento Rietveld (RIETVELD, 1969).

## 2.5 Refinamento Rietveld

Hugo Rietveld foi um dos primeiros a trabalhar com procedimentos computacionais para a análise de informações retiradas de padrões de difração. Assim, ele publicou dois *papers*, em 1967 e 1969, onde compartilhou o seu programa, que ficou conhecido como “Refinamento Rietveld”, “Método Rietveld” e “Análise Rietveld”, em sua homenagem (YOUNG, 1993). O Refinamento Rietveld utiliza o método dos mínimos quadrados para alcançar o melhor ajuste do padrão de difração calculado ao padrão de difração experimental, de acordo com a estrutura do cristal, efeitos ópticos de difração, fatores instrumentais e outras características (por exemplo parâmetros de rede).

Alguns parâmetros globais que podem ser refinados são: *background*, parâmetros do instrumento, deslocamento da amostra, fatores de absorção etc. Além deles, há também alguns parâmetros que podem ser refinados para cada uma das fases, como por exemplo: fator de escala, parâmetros de rede, parâmetros térmicos, orientação preferencial, tamanho de cristalito, microdeformação etc (YOUNG, 1993).

A quantidade minimizada pelo refinamento dos mínimos quadrados é o resíduo  $S_y$ , dado pela equação 18.

$$S_y = \sum_i w_i (y_i - y_{cl})^2. \quad (18)$$

onde  $w_i = 1/y_i$ ,  $y_i$  é a intensidade observada no i-ésimo passo e  $y_{cl}$  é a intensidade calculada no i-ésimo passo.

Assim, a técnica de Refinamento Rietveld irá ajustar os parâmetros refináveis até que o resíduo (equação 18) seja minimizado em algum sentido. Outros parâmetros indicam o progresso do refinamento, como o  $R_{wp}$  (*R-weighted pattern*), determinado pela equação 19, que indica o quão próximo estão os valores de  $y_{observado}$  e  $y_{calculado}$ .

$$R_{wp} = \left( \frac{\sum w_i (y_i(obs) - y_i(calc))^2}{\sum w_i (y_i(obs))^2} \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (19)$$

Tem-se também o R-esperado ( $R_e$ ), que é o índice esperado, que mede a qualidade das intensidades observadas, de modo que deseja-se que  $R_{wp}$  seja muito próximo a  $R_e$ , o qual pode ser definido pela equação 20.

$$R_e = \left[ \frac{(N - P)}{\sum w_i y_i^2(obs)} \right]^{\frac{1}{2}}. \quad (20)$$

onde N é o número de pontos do difratograma e P é o número de parâmetros refinados.

Mais um critério numérico útil é o *goodness-of-fit*, denominado por *GOF* ou *S*, e determinado pela equação 21.

$$GOF = \frac{R_{wp}}{R_e}. \quad (21)$$

Assim, quanto mais próximo de 1,0 é o valor de *GOF*, melhor é o refinamento, pois indica que o valor de  $R_{wp}$  está próximo de  $R_e$ . Desse modo, um valor igual ou menor a 1,3 é geralmente considerado satisfatório. Entretanto, além do fator numérico, é importante analisar o ajuste visual do padrão de difração calculado em relação ao experimental (YOUNG, 1993).

### 3 METODOLOGIA

A fim de criar um ambiente em *Python* que auxiliasse o tratamento dos dados provenientes de experimentos de difração de raios X, realizou-se, inicialmente, um estudo bibliográfico, tanto da teoria acerca dos experimentos de difração de raios X, quanto das principais funções em *Python*. Utilizou-se *Python 3*, por meio da plataforma *Anaconda*, e como compiladores utilizou-se *Spyder*, *Jupyter Notebook* e o próprio terminal *Linux*.

Dessa forma, a primeira abordagem adotada foi a de realizar o ajuste de curvas de um difratograma, utilizando as bibliotecas *xrayutilities* e *lmfit*. Entretanto, esse método mostrou-se ineficaz para as necessidades da linha EMA, e passou-se a procurar outros meios. Assim, começou-se a estudar a biblioteca *GSASII*, a qual é utilizada na programação do conhecido software *GSAS-II*.

Primeiramente, seguiu-se um tutorial de refinamento sequencial no próprio software, e depois foi escrito um *script* em *Python* realizando o mesmo passo-a-passo. Esse tutorial trata do refinamento sequencial de 2 fases, CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> e CuO, utilizando 17 medidas.

Após a criação do *backend* do código utilizando a biblioteca *GSASII* e, principalmente, o módulo *GSASIIscriptable*, começou-se a questionar a dificuldade que um usuário pode ter ao manipular um código em *Python*, e pensou-se, portanto, na possibilidade de criar uma interface gráfica (*GUI*) simples e que guie o usuário de acordo com as necessidades da linha EMA. Para tal fim, utilizou-se a biblioteca *PyQt5*, juntamente com a ferramenta *QtDesigner*. E para a visualização gráfica dos resultados, utilizou-se também a biblioteca *silx*, a qual é empregada no conhecido software de visualização *PyMca*.

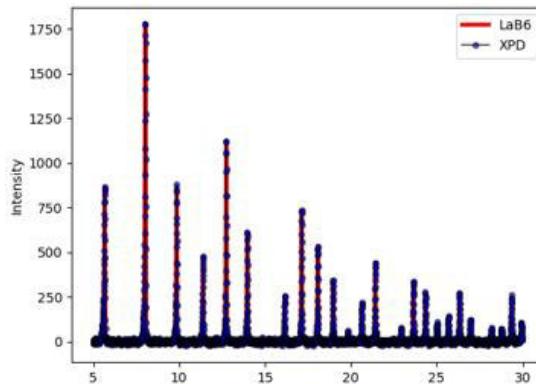
## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Script Python

Utilizando as bibliotecas *xrayutilities* e *lmfit*, foi desenvolvido um *script* partindo do início, que realiza a minimização entre os dados teóricos e os experimentais da amostra de LaB<sub>6</sub>. Dessa forma, modificou-se parâmetros físicos, como parâmetro de rede e tamanho de cristalito.

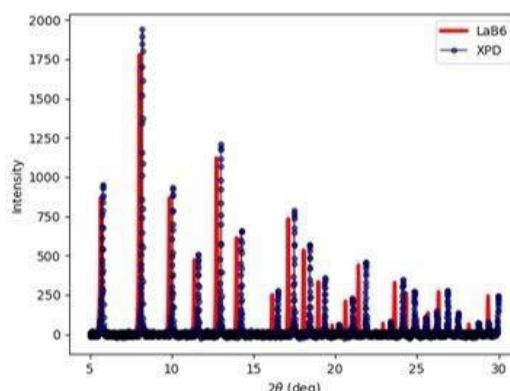
Antes de variar os parâmetros, pode-se obter um ajuste de curvas muito próximo entre os dados experimentais e teóricos, como pode-se observar na Figura 10. Entretanto, ao se variar o parâmetro de rede e o tamanho de cristalito, o ajuste mostrou-se ineficaz, pois a curva sofreu alterações tanto na posição quanto na intensidade dos picos, fazendo com que o ajuste fosse insatisfatório, conforme pode ser visto na Figura 11.

Figura 10 - Ajuste de curvas pelas bibliotecas *xrayutilities* e *lmfit*



Fonte: autoria própria.

Figura 11 - Ajuste de curvas pelas bibliotecas *xrayutilities* e *lmfit* alterando-se o parâmetro de rede



Fonte: autoria própria.

Já que as bibliotecas *xrayutilities* e *lmfit* não apresentaram um resultado satisfatório quando variou-se os parâmetros, fez-se necessário procurar outra abordagem. Assim, foi feita a transição para a biblioteca *GSASII*, a qual é utilizada na programação do software *GSAS-II*. Por meio dela, é possível reproduzir todos os parâmetros do Refinamento Rietveld que são utilizados no software, com a mesma nomenclatura, o que facilita a escrita do *script*. Além disso, essa biblioteca e seus métodos trazem maior confiabilidade, visto que o *GSAS-II* é muito conhecido dentro da comunidade científica.

A vantagem de se utilizar a biblioteca do *GSAS-II* é que há documentação, exemplos, tutoriais e correção de bugs disponíveis na internet, além da possibilidade de poder abrir o arquivo gerado em *Python* no *GSAS-II*, e vice-versa.

A abordagem utilizada aqui tem início utilizando-se a *GUI* do *GSAS-II*. Espera-se que seja realizado um ajuste simples utilizando as fases cristalinas envolvidas, que será então base para os ajustes sequenciais. Assim, seguiu-se um tutorial para refinamento sequencial das fases CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> e CuO, consistindo nas seguintes etapas:

1. Importar as fases, a primeira medição e o arquivo instrumental;
2. Adicionar equações de restrição (*phase fraction constraint equations*);
3. Ligar o refinamento da célula unitária (*unit cell*) para as 2 fases;
4. Ligar o refinamento da fração de fase (*phase fraction*) para as 2 fases;
5. Ligar o refinamento de microdeformação (*microstrain*) isotrópica para a segunda fase (CuO);
6. Ligar o refinamento de *background* no modo *chebyshev* e mudar o número de coeficientes para 6;
7. Na aba de Parâmetros da Amostra (*Sample Parameters*), ligar o fator de escala do histograma (*histogram scale factor*), que por padrão já deve estar ligado;
8. Alterar os limites angulares mínimos para 4.5°;
9. Fazer o primeiro refinamento;
10. Novamente na aba de Parâmetros da Amostra (*Sample Parameters*), ligar o refinamento do deslocamento em X (*X displacement*);
11. Alterar o raio do goniômetro para 1000;
12. Na aba de *Background*, mudar o número de picos para 1, mudar a posição do pico para 5.25°, e ligar o refinamento da intensidade (*int*) e da largura gaussiana (*sig*);
13. Ligar o refinamento do tamanho de cristalito (*cryst. size*) para a primeira fase (CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>);
14. Ligar o refinamento de microdeformação (*microstrain*) para a primeira fase (CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>);

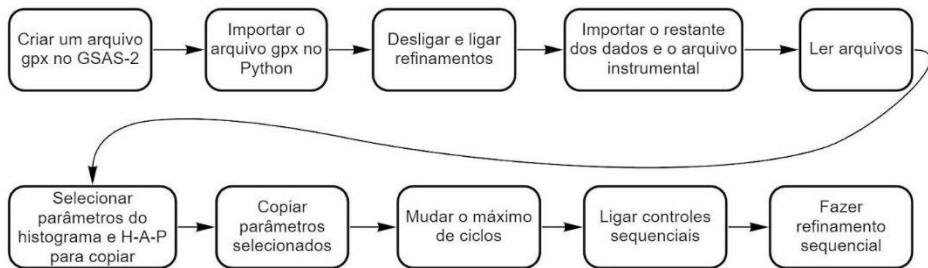
15. Refinar novamente;
16. Em *Background*, ligar o refinamento da posição do pico (*pos*);
17. Para a primeira fase ( $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ ), mudar o modelo de microdeformação para uniaxial, colocando o eixo como “[010]”. Ligar o refinamento para o modelo equatorial e axial de microdeformação;
18. Refinar pela última vez.

Em seguida, o arquivo com extensão *gpx* é salvo, e é importado no código em Python, onde o refinamento sequencial é realizado, seguindo os seguintes passos:

1. Importar o arquivo com extensão *gpx* proveniente do GSAS-II;
2. Desligar o refinamento de célula unitária (*unit cell*) para ambas as fases;
3. Ligar o refinamento de deformação hidrostática (*hstrain*) para ambas as fases (fatores D11, D22 e D33);
4. Desligar o refinamento de tamanho de cristalito (*cryst. size*), microdeformação (*microstrain*) e fração de fase (*phase fraction*) para ambas as fases;
5. Desligar o refinamento do *Background* e dos parâmetros do pico;
6. Em Parâmetros da Amostra (*Sample Parameters*), desligar o deslocamento X (*X displacement*);
7. Importar o restante das medidas com o arquivo instrumental e relacioná-los às 2 fases cristalinas;
8. Copiar os parâmetros do histograma da 1<sup>a</sup> medida para as outras: Limites, *Background* e Parâmetros da Amostra;
9. Para ambas as fases, copiar os parâmetros do histograma e da fase (*Histogram-And-Phase - "HAP" - parameters*) da 1<sup>a</sup> medida para as outras;
10. Na aba de “Controles”, ligar o refinamento sequencial, alterar os ciclos máximos de 3 para 10, e ativar a opção “copiar ao próximo histograma”;
11. Fazer o refinamento sequencial.

Na Figura 12, é possível visualizar um diagrama que ilustra o passo-a-passo do tutorial para o código em *Python* de modo mais generalizado.

Figura 12 - Diagrama com o passo-a-passo para um refinamento sequencial



Fonte: autoria própria.

Após seguir o tutorial de refinamento sequencial das fases  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  e  $\text{CuO}$  totalmente no software do *GSAS-II*, os seguintes parâmetros foram refinados: *background*, com 6 coeficientes, microdeformações (*microstrain*), deformações hidrostáticas (*hstrain*), tamanho de cristalito (*cryst. size*) e fração das fases (*phase fraction*). Obteve-se os seguintes resultados no *GSAS-II*, os quais podem ser analisados na Figura 13.

Figura 13 - Resultados do refinamento sequencial das fases  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  e  $\text{CuO}$  no software

*GSAS-II*

	No.	Use	Rwp	$\Delta\chi^2$ (%)	0:a	0:b	0:c	0:Vol	1:a	1:b	1:c	1: $\beta$	1:Vol	:Scale
OH_00.fxye Bank 1	0	<input checked="" type="checkbox"/>	21.164	0.02125	7.71271	8.54317	8.53682	562.499	4.67963	3.42087	5.12479	99.83460	80.834	0.481193
OH_04.fxye Bank 1	1	<input checked="" type="checkbox"/>	20.860	0.00731	7.71290	8.54300	8.53703	562.516	4.67952	3.42051	5.12595	99.83648	80.841	0.483455
OH_09.fxye Bank 1	2	<input checked="" type="checkbox"/>	20.883	0.02502	7.71372	8.54229	8.53734	562.550	4.68011	3.42204	5.12517	99.83625	80.876	0.484872
OH_14.fxye Bank 1	3	<input checked="" type="checkbox"/>	21.574	-0.00056	7.71645	8.54100	8.53777	562.692	4.67987	3.42347	5.12434	99.83427	80.893	0.473164
OH_19.fxye Bank 1	4	<input checked="" type="checkbox"/>	23.156	-0.37566	7.72068	8.53944	8.53776	562.897	4.68019	3.42383	5.12536	99.83677	80.922	0.462522
OH_22.fxye Bank 1	5	<input checked="" type="checkbox"/>	26.136	0.04293	7.72518	8.53832	8.53705	563.105	4.68077	3.42533	5.12466	99.83666	80.957	0.440386
OH_24.fxye Bank 1	6	<input checked="" type="checkbox"/>	27.912	0.08813	7.73017	8.53682	8.53650	563.333	4.68060	3.42607	5.12114	99.82985	80.917	0.429917
OH_26.fxye Bank 1	7	<input checked="" type="checkbox"/>	29.320	0.07767	7.73521	8.53582	8.53558	563.573	4.68180	3.42696	5.12028	99.83068	80.945	0.419527
OH_28.fxye Bank 1	8	<input checked="" type="checkbox"/>	32.538	-0.19620	7.74131	8.53173	8.53665	563.819	4.68005	3.42814	5.12116	99.82880	80.957	0.423492
OH_30.fxye Bank 1	9	<input checked="" type="checkbox"/>	30.568	0.03625	7.74635	8.53346	8.53331	564.079	4.68006	3.42933	5.12028	99.82720	80.972	0.406169
OH_32.fxye Bank 1	10	<input checked="" type="checkbox"/>	31.095	0.06459	7.74983	8.53273	8.53293	564.259	4.68118	3.42939	5.12011	99.82914	80.990	0.398112
OH_35.fxye Bank 1	11	<input checked="" type="checkbox"/>	31.827	0.03672	7.75450	8.53258	8.53245	564.557	4.67939	3.43008	5.11995	99.82527	80.973	0.389285
OH_38.fxye Bank 1	12	<input checked="" type="checkbox"/>	32.202	0.08368	7.75885	8.53224	8.53205	564.824	4.68071	3.43035	5.11995	99.82717	80.996	0.381238
OH_41.fxye Bank 1	13	<input checked="" type="checkbox"/>	32.302	0.08367	7.76287	8.53186	8.53168	565.068	4.68282	3.43144	5.12057	99.83326	81.073	0.374619
OH_45.fxye Bank 1	14	<input checked="" type="checkbox"/>	38.764	-0.16540	7.76882	8.53470	8.52838	565.470	4.68323	3.43229	5.12121	99.83526	81.110	0.385511
OH_49.fxye Bank 1	15	<input checked="" type="checkbox"/>	34.441	0.03614	7.77358	8.53141	8.53149	565.805	4.68408	3.43375	5.12171	99.83787	81.166	0.365589
OH_53.fxye Bank 1	16	<input checked="" type="checkbox"/>	33.989	0.06551	7.77844	8.53136	8.53124	566.139	4.68648	3.43604	5.12321	99.84542	81.284	0.370199

Fonte: autoria própria.

Fazendo o refinamento sequencial dos mesmos parâmetros, mas dessa vez pelo código em *Python*, escreveu-se os resultados obtidos em um arquivo de extensão *txt*, o qual pode ser visualizado na Figura 14. O refinamento sequencial das 17 medidas durou cerca de 120 segundos, ou seja, aproximadamente 7 segundos por medida, o que mostra que esse é um método eficiente para poucas medidas.

Figura 14 - Resultados do refinamento sequencial das fases CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> e CuO pelo código em *Python*

resultados3 - Bloco de Notas															
Arquivo	Editar	Formatar	Exibir	Ajuda											
1.63972	21.16434	7.71271	8.54317	8.53682	90.00000	90.00000	90.00000	562.49925	4.67963	3.42087	5.12479	90.00000	99.83460	90.00000	80.83426
1.61765	20.85995	7.71298	8.54300	8.53703	90.00000	90.00000	90.00000	562.51582	4.67952	3.42051	5.12595	90.00000	99.83648	90.00000	80.84137
1.62272	20.88306	7.71372	8.54229	8.53734	90.00000	90.00000	90.00000	562.54972	4.68011	3.42204	5.12517	90.00000	99.83625	90.00000	80.87579
1.66319	21.57432	7.71645	8.54100	8.53777	90.00000	90.00000	90.00000	562.69229	4.67987	3.42347	5.12434	90.00000	99.83427	90.00000	80.89249
1.77144	23.15606	7.72068	8.53944	8.53776	90.00000	90.00000	90.00000	562.89718	4.68019	3.42383	5.12536	90.00000	99.83677	90.00000	80.92242
1.97184	26.13563	7.72518	8.53832	8.53785	90.00000	90.00000	90.00000	563.10477	4.68077	3.42533	5.12466	90.00000	99.83666	90.00000	80.95692
2.09291	27.91206	7.73017	8.53682	8.53650	90.00000	90.00000	90.00000	563.33293	4.68068	3.42687	5.12114	90.00000	99.82985	90.00000	80.91712
2.17639	29.32014	7.73521	8.53582	8.53558	90.00000	90.00000	90.00000	563.57327	4.68188	3.42696	5.12028	90.00000	99.83068	90.00000	80.94521
2.39179	32.53810	7.74131	8.53173	8.53665	90.00000	90.00000	90.00000	563.81869	4.68805	3.42814	5.12116	90.00000	99.82888	90.00000	80.95732
2.24271	30.56819	7.74635	8.53346	8.53331	90.00000	90.00000	90.00000	564.07918	4.68006	3.42933	5.12028	90.00000	99.82720	90.00000	80.97178
2.26830	31.09527	7.74983	8.53273	8.53293	90.00000	90.00000	90.00000	564.25949	4.68118	3.42939	5.12011	90.00000	99.82914	90.00000	80.98953
2.31082	31.82708	7.75459	8.53258	8.53245	90.00000	90.00000	90.00000	564.55740	4.67939	3.43008	5.11995	90.00000	99.82527	90.00000	80.97344
2.32586	32.20194	7.75885	8.53224	8.53205	90.00000	90.00000	90.00000	564.82445	4.68071	3.43035	5.11955	90.00000	99.82717	90.00000	80.99577
2.32586	32.30237	7.76287	8.53186	8.53168	90.00000	90.00000	90.00000	565.06822	4.68282	3.43144	5.12057	90.00000	99.83326	90.00000	81.07282
2.78663	38.76352	7.76882	8.53470	8.52838	90.00000	90.00000	90.00000	565.47831	4.68323	3.43229	5.12121	90.00000	99.83526	90.00000	81.10958
2.48107	34.44084	7.77358	8.53141	8.53149	90.00000	90.00000	90.00000	565.80526	4.68408	3.43375	5.12171	90.00000	99.83787	90.00000	81.16595
2.46351	33.98869	7.77844	8.53136	8.53124	90.00000	90.00000	90.00000	566.13907	4.68648	3.43604	5.12321	90.00000	99.84542	90.00000	81.28372

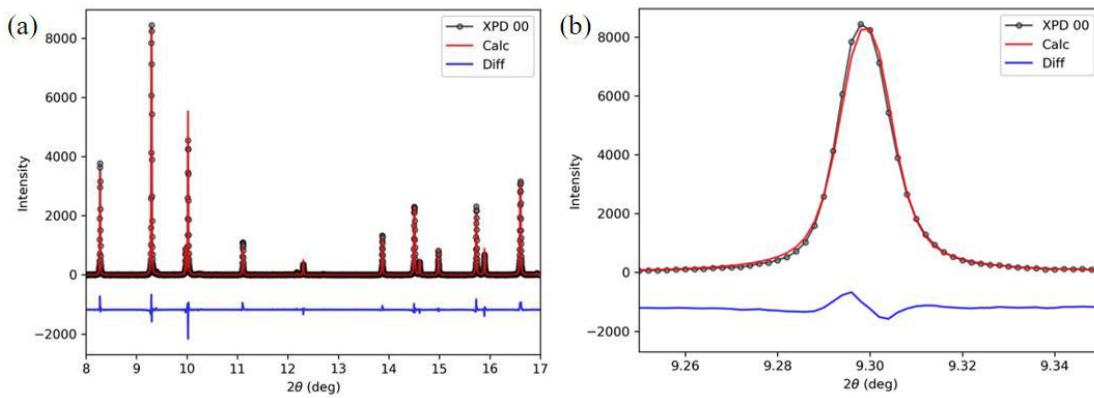
Fonte: autoria própria.

O refinamento sequencial tanto pelo software quanto pelo código em *Python* obteve o mesmo resultado, o que comprova, numa primeira abordagem, a confiabilidade do código criado, conforme pode-se verificar nas Figuras 13 e 14. Ao passo que o número das medidas aumenta, a temperatura também aumenta, e os valores de  $R_{wp}$  e  $GOF$  começam a ficar mais destoantes, de modo que o  $R_{wp}$  varia de 20,85995% até 38,76351%, e o  $GOF$  varia de 1,61765 até 2,78663.

Dentre os parâmetros refinados, o parâmetro de rede “ $a$ ” da primeira fase (CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) foi o que mais sofreu alteração, variando de 7,71271 Å até 7,77844 Å. Consequentemente, o volume da célula unitária da fase CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> também sofreu considerável alteração, variando de 562,499 Å<sup>3</sup> até 566,139 Å<sup>3</sup>.

Depois de realizar o refinamento sequencial, ainda em ambiente *Python*, é possível gerar gráficos de cada um dos difratogramas, para comparar a curva experimental com a curva ajustada do modelo teórico. Na Figura 15 (a), pode-se visualizar o gráfico da primeira medida da amostra de CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> e CuO. É possível também fazer uma aproximação em um dos picos, para fazer uma análise mais detalhada do ajuste entre as curvas, o que pode ser observado na Figura 15 (b).

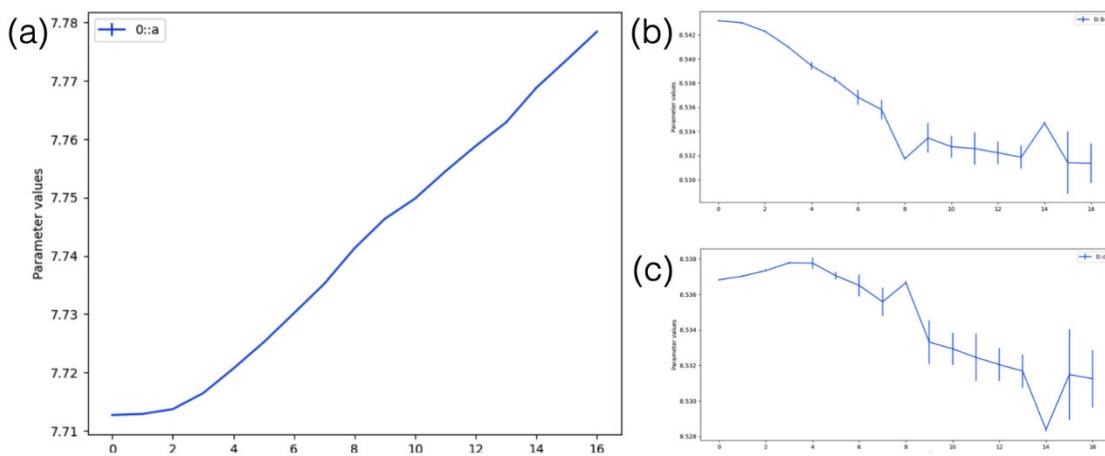
Figuras 15 - (a) Ajuste de curvas de  $2\Theta = 8,0^\circ$  até  $2\Theta = 17^\circ$ . (b) Ajuste de curvas com aproximação no pico de  $2\Theta = 9,30^\circ$



Fonte: autoria própria.

Ademais, pode-se também gerar gráficos de alguns parâmetros das fases, como por exemplo, os parâmetros de rede. Isso pode ser feito abrindo o arquivo resultante na interface gráfica do *GSAS-II*. Nas Figuras 16 (a), 16 (b) e 16 (c), pode-se verificar os gráficos dos parâmetros de rede “*a*”, “*b*” e “*c*”, respectivamente, da primeira fase ( $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ ).

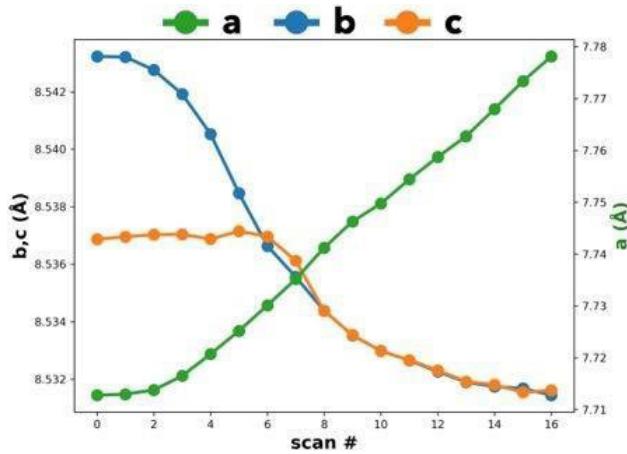
Figuras 16 - Gráficos da variação de parâmetros de rede da fase  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  em relação às 17 medidas de temperatura. (a) parâmetro de rede *a*. (b) parâmetro de rede *b*. (c) parâmetro de rede *c*.



Fonte: autoria própria.

Por outro lado, com a liberdade de se trabalhar em ambiente *Python*, é possível gerar gráficos que contenham todos os parâmetros de rede no mesmo gráfico, como pode ser visto na Figura 17, com a vantagem de colocar os parâmetros em eixos diferentes.

Figura 17 - Gráfico da variação dos parâmetros de rede “*a*”, “*b*” e “*c*” da fase CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> de acordo com as 17 medidas de temperatura



Fonte: Grupo EMA.

Essa visualização gráfica facilita a análise dos dados, pois é possível perceber que, entre as medidas 6 e 8, os parâmetros de rede “*b*” e “*c*” convergem. A partir dessa conclusão, pode-se analisar com mais detalhes as medidas em questão, a fim de entender o que está causando a convergência dos parâmetros de rede, o que pode ser, por exemplo, uma transição de fase cristalina.

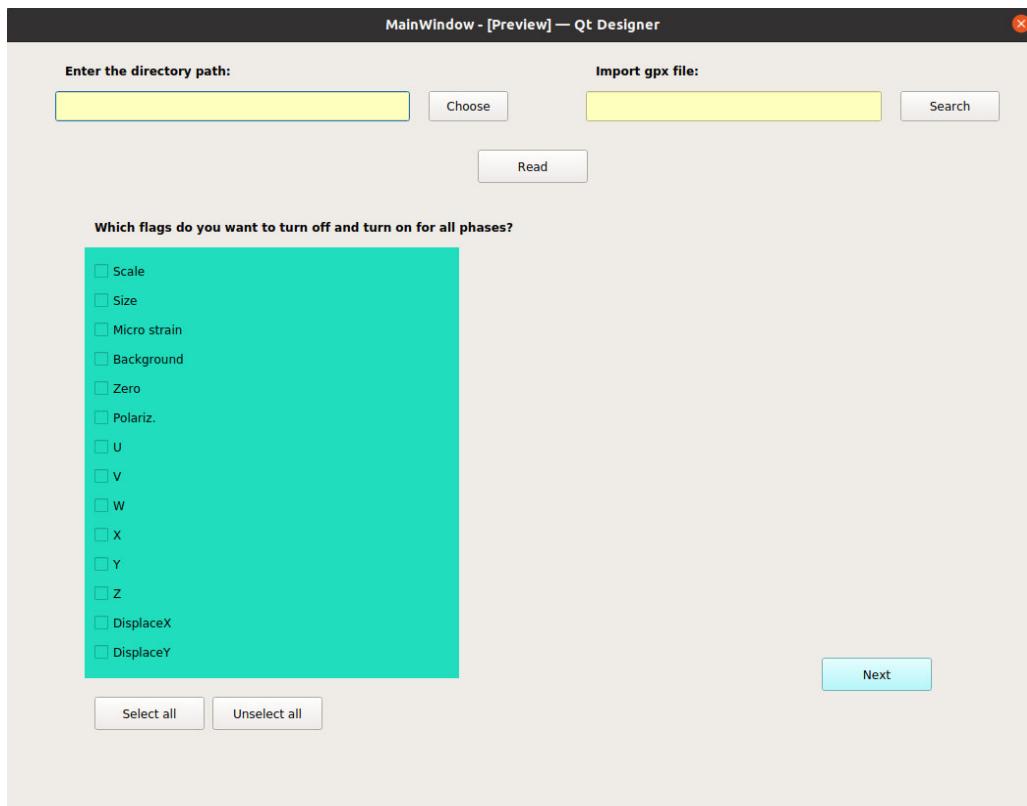
## 4.2 Interface gráfica

Pensando na experiência do usuário final da linha de luz EMA, é interessante aliar o *script* descrito acima com uma interface gráfica (*GUI - Graphical User Interface*) que "guie" tal usuário em todos os passos necessários. Assim, elimina-se a necessidade de grande experiência com o software *GSAS-II* para realizar tal abordagem via refinamento sequencial. Dessa forma, utilizando a biblioteca *PyQt5* e sua ferramenta *QtDesigner*, elaborou-se 4 janelas que compõem a interface gráfica do código, as quais podem ser visualizadas nas Figuras 18, 19, 20 e 21.

Na primeira janela (Figura 18), é selecionado o diretório onde estão todos os arquivos que serão utilizados. Em seguida, importa-se o arquivo com extensão *gpx* proveniente do *GSAS-II*. Depois de ler essas informações, um novo arquivo no formato *gpx* é criado, e o usuário deve selecionar quais parâmetros de refinamento ficarão ligados ou desligados. Os parâmetros são: fração de fase, tamanho de cristalito, microdeformação, *background*, zero, polarização, U, V, W, X, Y, Z, deslocamento em X e deslocamento em Y. Por padrão, o ajuste da célula unitária é desligado e da deformação hidrostática é ligado, em razão disso ambos os parâmetros não

possuem uma caixa de seleção. A célula unitária pode ser refinada em um refinamento simples, mas não em um refinamento sequencial, por esse motivo é feito o refinamento dos fatores de deformação hidrostática. É válido ressaltar que no *GSAS-II* é possível adicionar picos na seção de *Background*, e estes não são ligados ou desligados na interface gráfica.

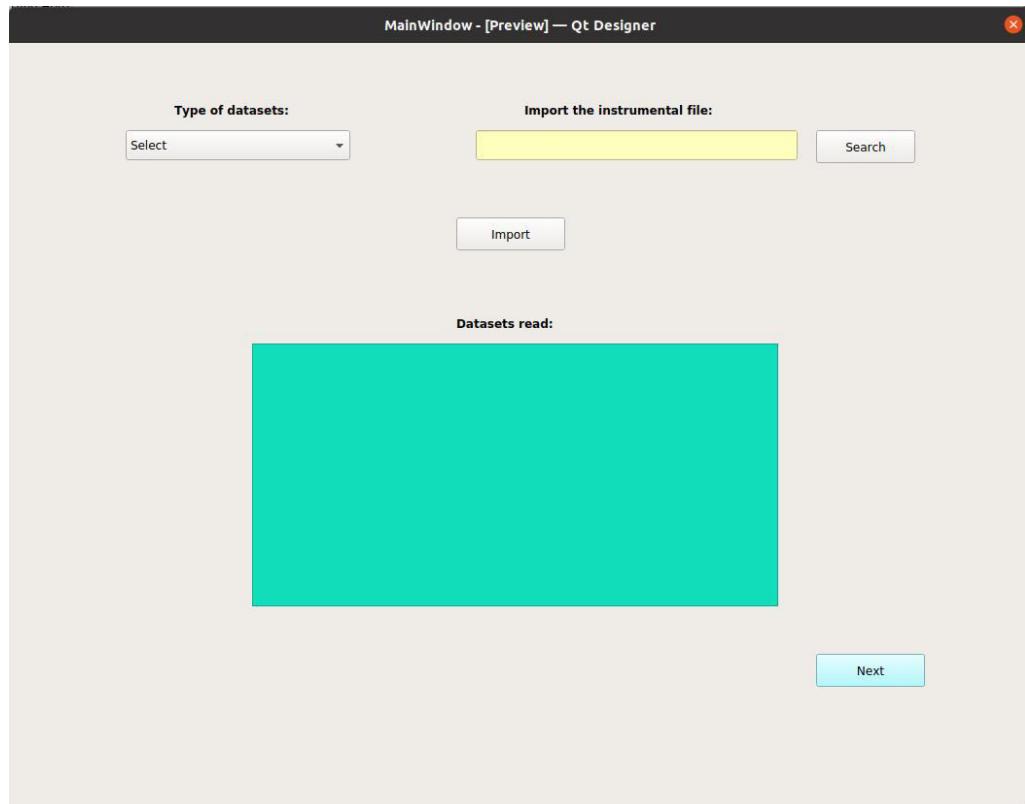
Figura 18 - Primeira janela da interface gráfica



Fonte: autoria própria.

Avançando para a segunda janela (Figura 19), o usuário deve selecionar o formato de extensão de arquivo das suas medidas e importar o arquivo instrumental das mesmas. Ao clicar em “*Import*”, todas as medidas que possuírem o formato escolhido serão importadas com o arquivo instrumental selecionado e adicionadas a todas as fases, as quais foram importadas no *GSAS-II* anteriormente. Em seguida, são exibidos na janela abaixo os nomes de todas as medidas que foram importadas, para que o usuário se certifique de que estão corretos.

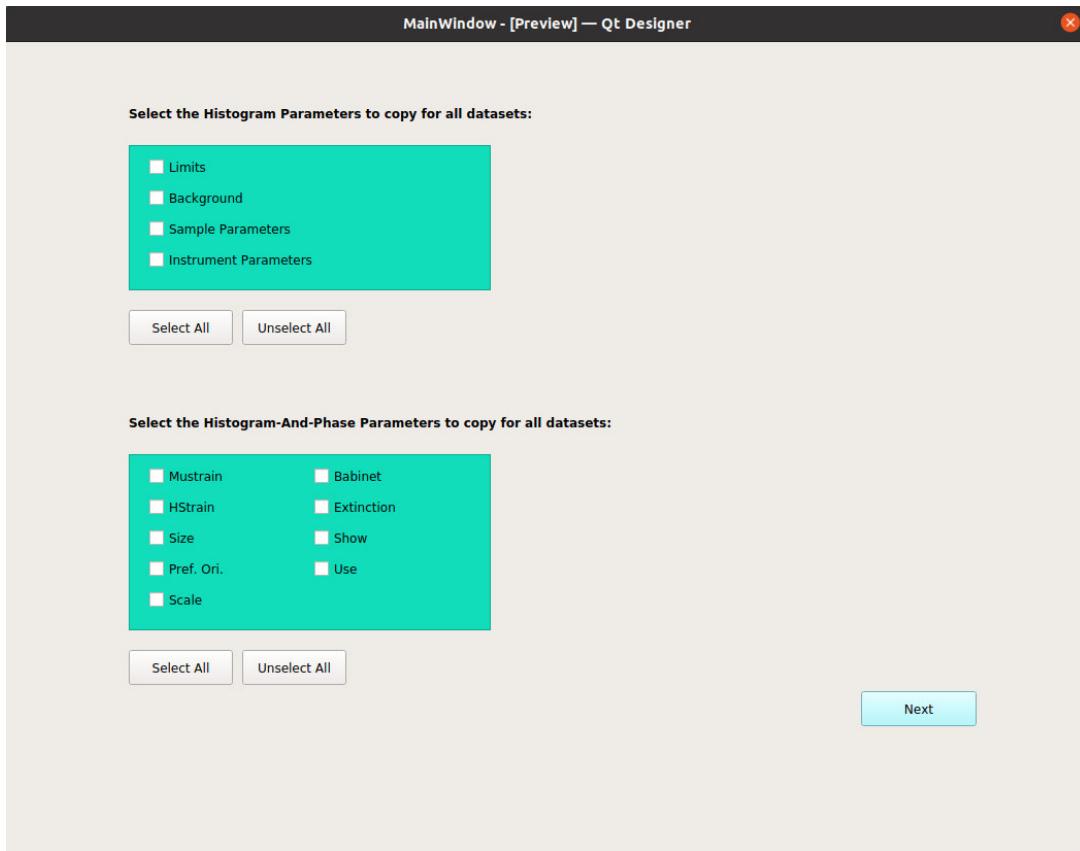
Figura 19 - Segunda janela da interface gráfica



Fonte: autoria própria.

Na terceira janela (Figura 20), o usuário deve selecionar quais parâmetros do histograma ele quer copiar da primeira medida para todas as outras. Os parâmetros do histograma são: limites, *background*, parâmetros da amostra e parâmetros do instrumento. Ademais, o usuário também deve selecionar os parâmetros chamados de H-A-P (*Histogram-and-Phase*), ou seja, os parâmetros do histograma e da fase, pois cada histograma está ligado a todas as fases importadas. Esses parâmetros são: microdeformação, deformação hidrostática, tamanho de cristalito, orientação preferencial, fração de fase, correção de *Babinet*, correção de extinção, exibição e uso.

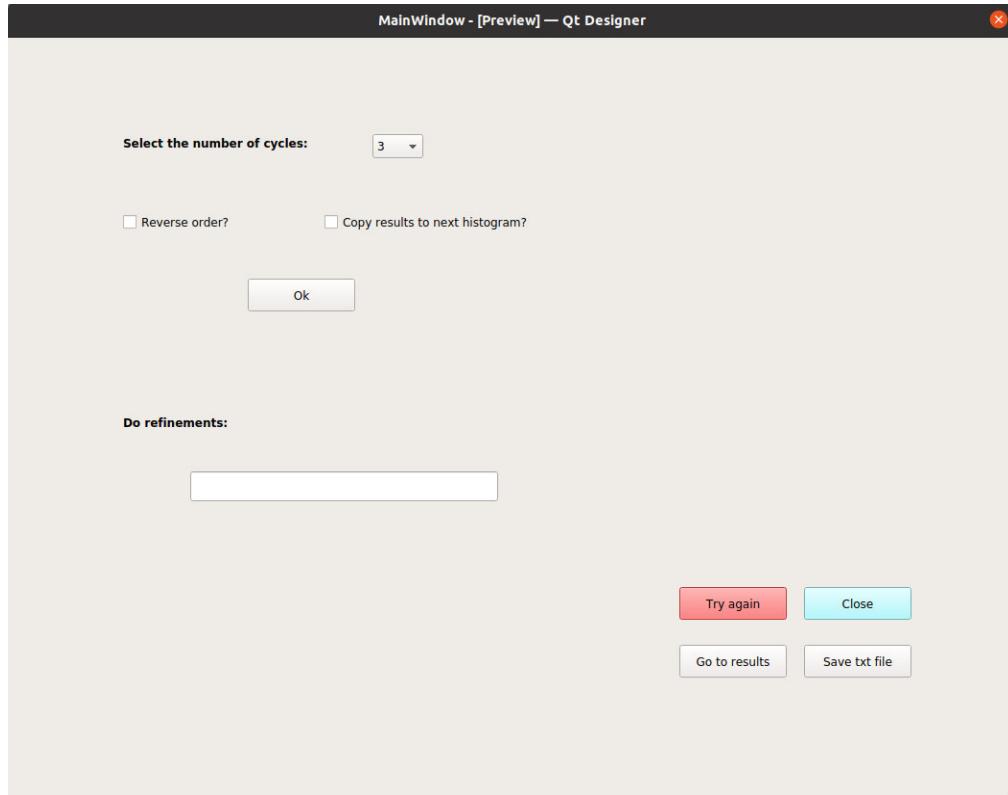
Figura 20 - Terceira janela da interface gráfica



Fonte: autoria própria.

Por fim, na quarta janela (Figura 21), o usuário seleciona o número de ciclos máximos que ele deseja executar, que por padrão é 3, mas pode ser alterado para 5, 10 ou 15. O usuário também tem a opção de ligar a ordem reversa, que faz o refinamento da última medida até a primeira, e também pode copiar o resultado de uma medida para a próxima, ativando assim o refinamento sequencial propriamente dito. Após clicar em “*Ok*”, o refinamento começa a ser realizado. Depois que o refinamento for concluído, o usuário tem 4 opções: clicar em “*Try again*”, o que o levará de volta a primeira janela, clicar em “*Close*” que fechará a janela, “*Go to results*” o levará aos resultados gráficos e “*Save txt file*” irá abrir uma janela onde o usuário pode salvar um arquivo no formato *txt* com os resultados. O arquivo *txt* contém uma linha para cada medida, e exibe valores de *GOF* e  $R_{wp}$ , seguidos pelos valores de  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  e volume para todas as fases. Caso o projeto venha a passar por melhorias, sugere-se que nesta janela seja colocada uma barra de progresso do refinamento, para que o usuário saiba que o refinamento está ocorrendo sem erros.

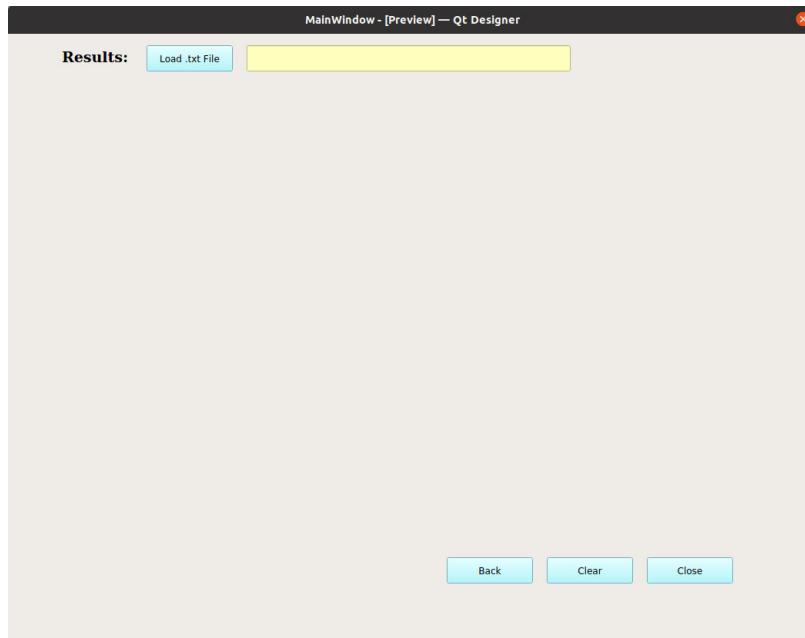
Figura 21 - Quarta janela da interface gráfica



Fonte: autoria própria.

Juntamente com o *PyQt5* e o *QtDesigner*, utilizou-se também a biblioteca *silx* para a elaboração de uma janela de visualização gráfica dos resultados. Assim, na quarta janela da interface gráfica do *script* (Figura 21), ao clicar-se no botão “*Go to results*”, o usuário será redirecionado para a janela de resultados, a qual pode ser visualizada na Figura 22.

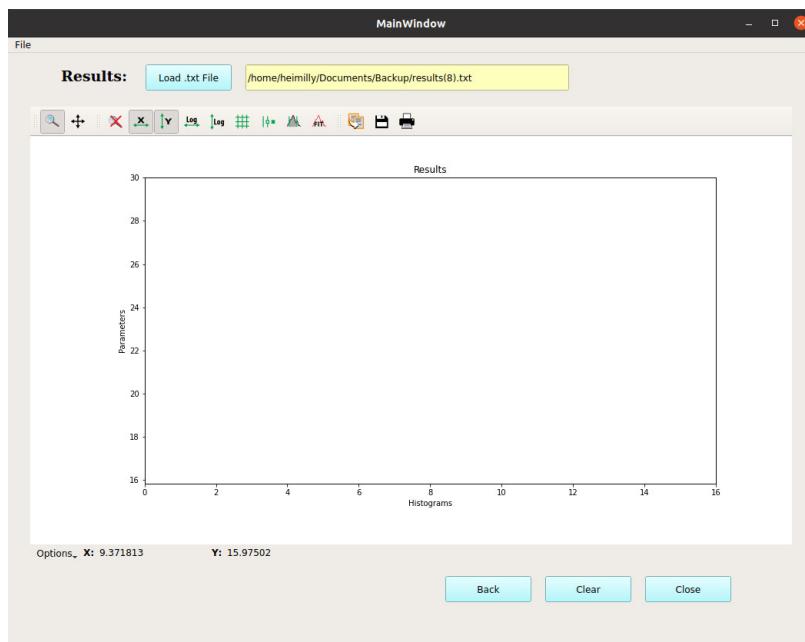
Figura 22 - Janela de resultados da interface gráfica



Fonte: autoria própria.

Para exibir o gráfico, é necessário ler um arquivo no formato *txt*, o qual é gerado na janela anterior (Figura 21). Assim, ao ler o arquivo, a janela de visualização dos resultados irá aparecer do seguinte modo, como pode ser visto na Figura 23.

Figura 23 - Janela de visualização dos resultados gráficos com o *widget* do *silx*



Fonte: autoria própria.

Nessa janela, o espaço, anteriormente em branco, do *widget* do *Designer* é preenchido pelo *widget* do *silx* ao carregar o arquivo com extensão *txt*. O botão “*Back*” retorna à janela anterior (Figura 21), o botão “*Clear*” limpa a área do gráfico, retirando todas as curvas ativadas, fazendo com que o gráfico retorne ao visual da Figura 23, e por fim, o botão “*Close*” fecha a janela e encerra o *script*.

Desse modo, após realizar o refinamento sequencial da amostra de CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> e CuO, salvou-se um arquivo *txt* nomeado de “*results*”, o qual pode ser observado na Figura 24, e que foi carregado na janela de visualização gráfica (Figura 22) para posterior análise.

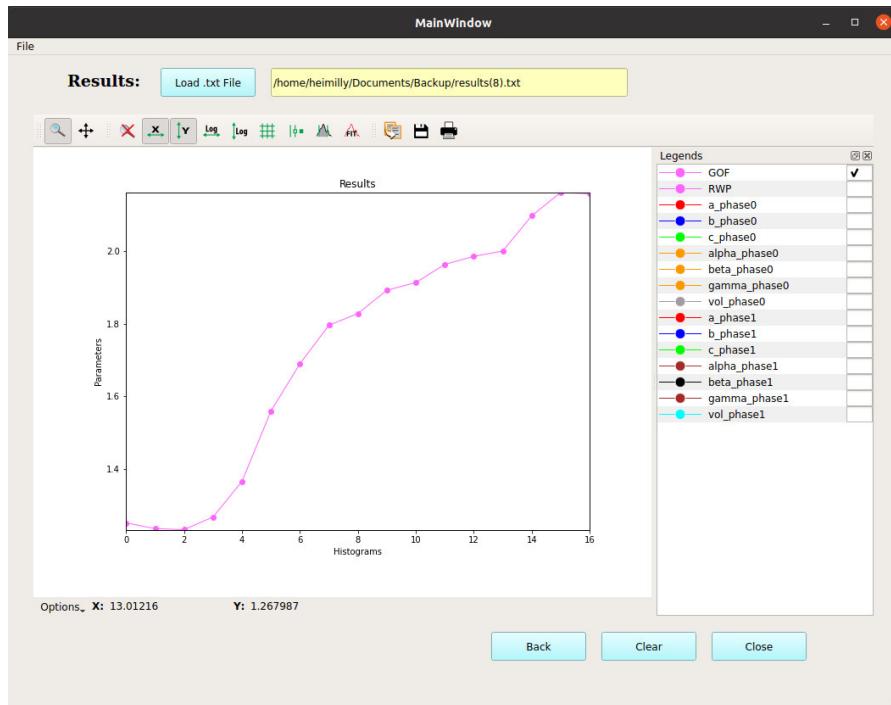
Figura 24 - Arquivo *txt* com os parâmetros refinados pela interface gráfica

results - Bloco de Notas				
Arquivo	Editar	Formatar	Exibir	Ajuda
1.25040 16.13849 7.71271 8.54317 8.53682	90.00000 90.00000 90.00000 562.49929	4.67964 3.42078 5.12488 90.00000	99.82948 90.00000 80.83499	
1.23449 15.91819 7.71290 8.54308 8.53703	90.00000 90.00000 90.00000 562.51576	4.67970 3.41999 5.12596 90.00000	99.80364 90.00000 80.84944	
1.23171 15.85034 7.71372 8.54230 8.53734	90.00000 90.00000 90.00000 562.54980	4.68023 3.42185 5.12514 90.00000	99.80713 90.00000 80.87973	
1.26662 16.42940 7.71645 8.54108 8.53777	90.00000 90.00000 562.69236	4.67987 3.42222 5.12519 90.00000	99.77332 90.00000 80.89154	
1.36499 17.84216 7.72069 8.53853 8.53865	90.00000 90.00000 562.89636	4.68157 3.42345 5.12590 90.00000	99.74869 90.00000 80.96710	
1.55930 20.66673 7.72518 8.53706 8.53831	90.00000 90.00000 563.10471	4.68038 3.42442 5.12576 90.00000	99.77591 90.00000 80.96077	
1.68960 22.53227 7.73017 8.53656 8.53676	90.00000 90.00000 563.33309	4.68203 3.42217 5.12564 90.00000	99.73123 90.00000 80.94503	
1.79591 24.19321 7.73520 8.53563 8.53578	90.00000 90.00000 563.57301	4.68223 3.42337 5.12675 90.00000	99.75183 90.00000 80.98908	
1.82820 24.86980 7.74129 8.53434 8.53413	90.00000 90.00000 563.82261	4.68049 3.42328 5.12696 90.00000	99.75085 90.00000 80.95872	
1.89247 25.79329 7.74635 8.53332 8.53345	90.00000 90.00000 564.07924	4.68055 3.42438 5.12649 90.00000	99.70858 90.00000 80.99858	
1.91365 26.23231 7.74983 8.53278 8.53289	90.00000 90.00000 564.25959	4.68149 3.42263 5.12704 90.00000	99.69007 90.00000 80.97856	
1.96371 27.04510 7.75450 8.53258 8.53245	90.00000 90.00000 564.55760	4.68248 3.42277 5.12607 90.00000	99.66434 90.00000 80.98976	
1.98585 27.49314 7.75885 8.53219 8.53210	90.00000 90.00000 564.82464	4.68349 3.42220 5.12665 90.00000	99.67505 90.00000 80.00050	
2.00063 27.79365 7.76287 8.53172 8.53183	90.00000 90.00000 565.06827	4.68341 3.42351 5.12789 90.00000	99.65179 90.00000 81.05522	
2.09800 29.18293 7.76814 8.53167 8.53160	90.00000 90.00000 565.43324	4.68412 3.42428 5.12961 90.00000	99.64318 90.00000 81.11493	
2.16203 30.01067 7.77361 8.53163 8.53125	90.00000 90.00000 565.80607	4.68434 3.42497 5.12928 90.00000	99.59985 90.00000 81.14934	
2.15890 29.78473 7.78746 8.53124 8.53135	90.00000 90.00000 566.13956	4.68609 3.42538 5.13152 90.00000	99.54055 90.00000 81.23006	

Fonte: autoria própria.

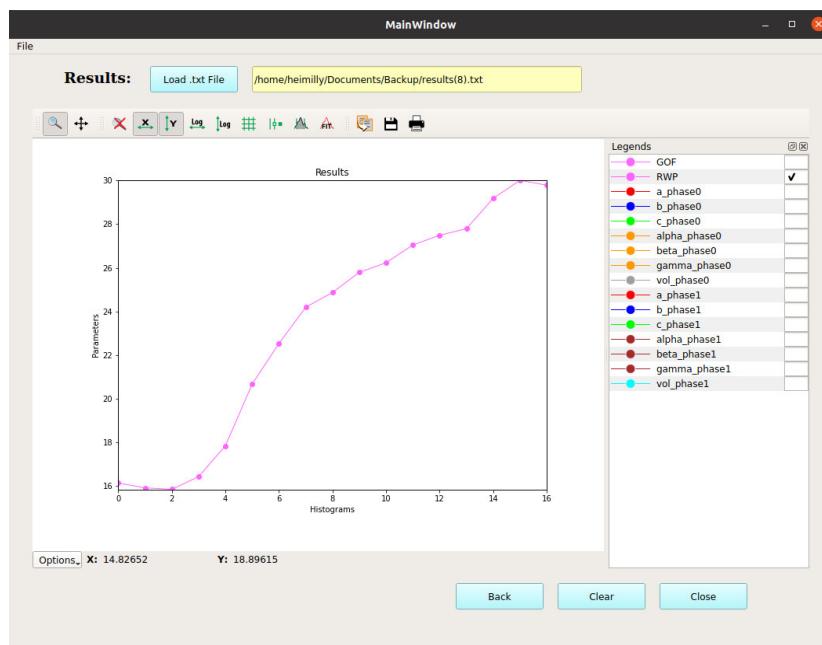
Os seguintes parâmetros podem ser *plotados* simultaneamente: *GOF*,  $R_{wp}$ , parâmetros de rede  $a$ ,  $b$  e  $c$ , ângulos *alpha*, *beta* e *gamma* e volume da célula unitária para todas as fases presentes na amostra. Ao clicar no botão de “*options*”, é possível ativar a legenda ao lado do gráfico, onde o usuário pode selecionar quais curvas deseja visualizar. A escolha dessa abordagem se deve principalmente ao fato de que o usuário pode analisar diversos parâmetros simultaneamente. Além disso, outra opção que a legenda fornece é a possibilidade de mapear curvas com o eixo y ao lado direito do gráfico, já que a definição padrão é o esquerdo.

A seguir, na Figura 25, pode-se visualizar o *GOF* da amostra de CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> e CuO, o qual varia de 1,23171 até 2,16203, o que é uma variação grande, uma vez que o almejado é que o *GOF* seja próximo de 1,0. Dessa forma, percebe-se uma divergência maior nos resultados a partir da medida nº 5 (*GOF* = 1,55930).

Figura 25 - *GOF* da amostra de CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> e CuO

Fonte: autoria própria.

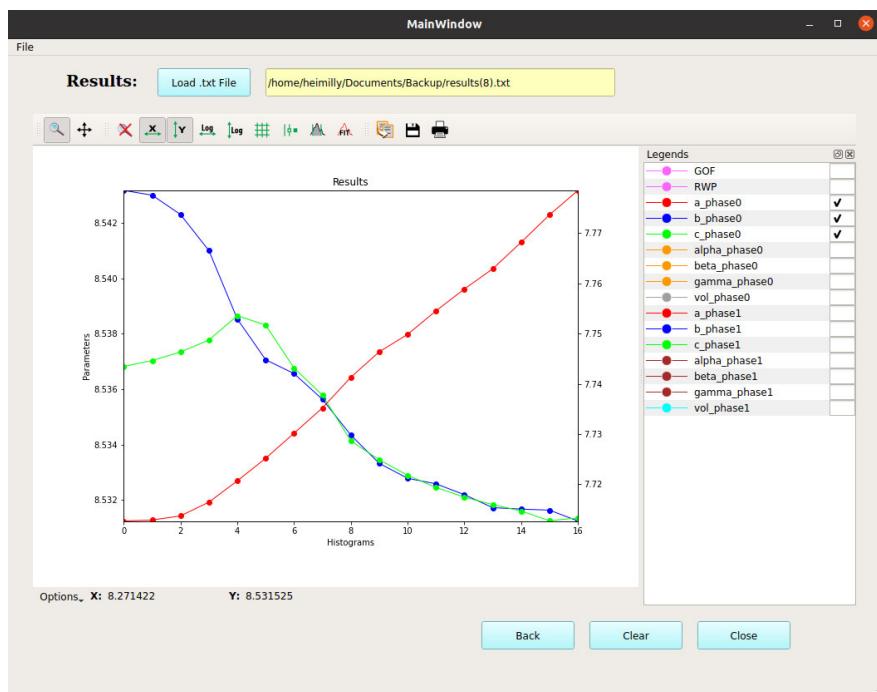
Na Figura 26, visualiza-se o  $R_{wp}$  da amostra de CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> e CuO, o qual possui uma variação de 15,85034% até 30,01067%. De forma parecida, também há uma menor "confiança" do fit a partir da medida 5 ( $R_{wp} = 20,66673\%$ ).

Figura 26 -  $R_{wp}$  da amostra de CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> e CuO

Fonte: autoria própria.

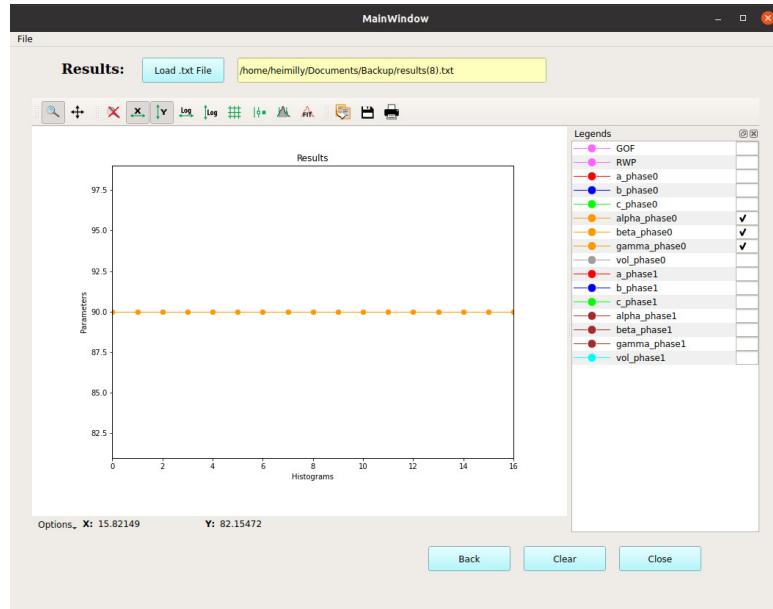
A Figura 27 expressa os parâmetros de rede  $a$ ,  $b$  e  $c$  apenas da primeira fase ( $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ ), sendo o parâmetro “ $a$ ” representado pela cor vermelha e com o eixo y do lado direito do gráfico para uma melhor visualização, visto que sua variação é de 7,71271 Å até 7,77846 Å. Já o parâmetro “ $b$ ” é representado pela cor azul, e varia de 8,54317 Å até 8,53124 Å. Por fim, “ $c$ ” é evidenciado pela cor verde, aumentando de 8,53682 Å até 8,53865 Å, e em seguida diminuindo até 8,53125 Å. A Figura 27 é semelhante à Figura 17, onde se pode observar que os parâmetros de rede “ $b$ ” e “ $c$ ” convergem a partir da medida 6, fato que pode ser analisado com mais detalhes pelo usuário, e que pode indicar, por exemplo, que está ocorrendo uma transição de fase cristalina. Além disso, é possível também exibir os parâmetros de rede da segunda fase ( $\text{CuO}$ ) no mesmo gráfico. Já a Figura 28 exibe os ângulos *alpha*, *beta* e *gamma* da primeira fase ( $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ ), os quais são todos constantes e iguais a 90,0°.

Figura 27 - Parâmetros de rede  $a$ ,  $b$  e  $c$  da primeira fase ( $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ )



Fonte: autoria própria.

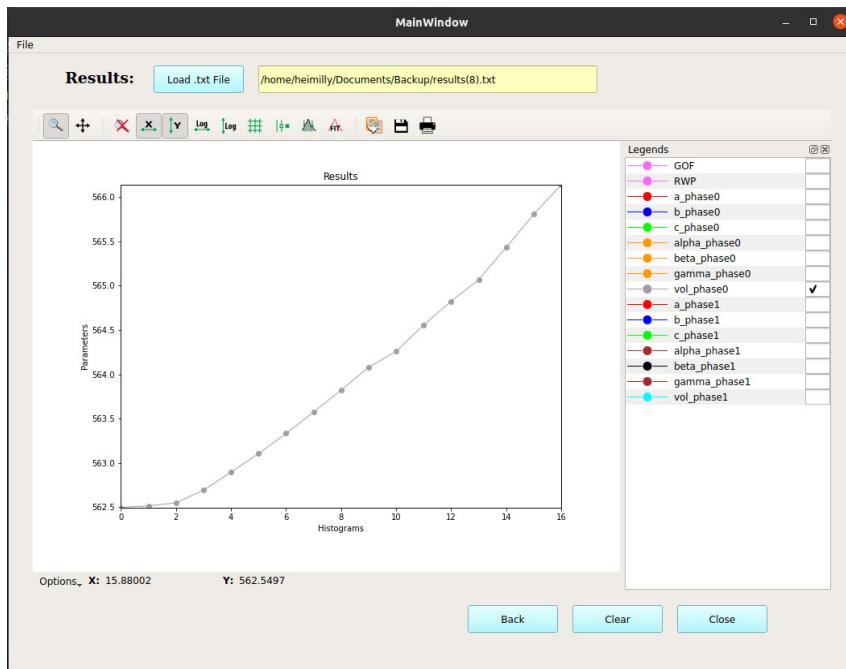
Figura 28 - Ângulos *alpha*, *beta* e *gamma* da primeira fase ( $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ )



Fonte: autoria própria.

Encerrando os gráficos da primeira fase ( $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ ), tem-se a variação do volume da célula unitária ilustrada na Figura 29. Dentre os parâmetros da amostra, os que mais sofreram variação foram o parâmetro de rede “*a*” já mencionado e o volume da célula unitária, que variou de  $562,49929 \text{ \AA}^3$  até  $566,13956 \text{ \AA}^3$ .

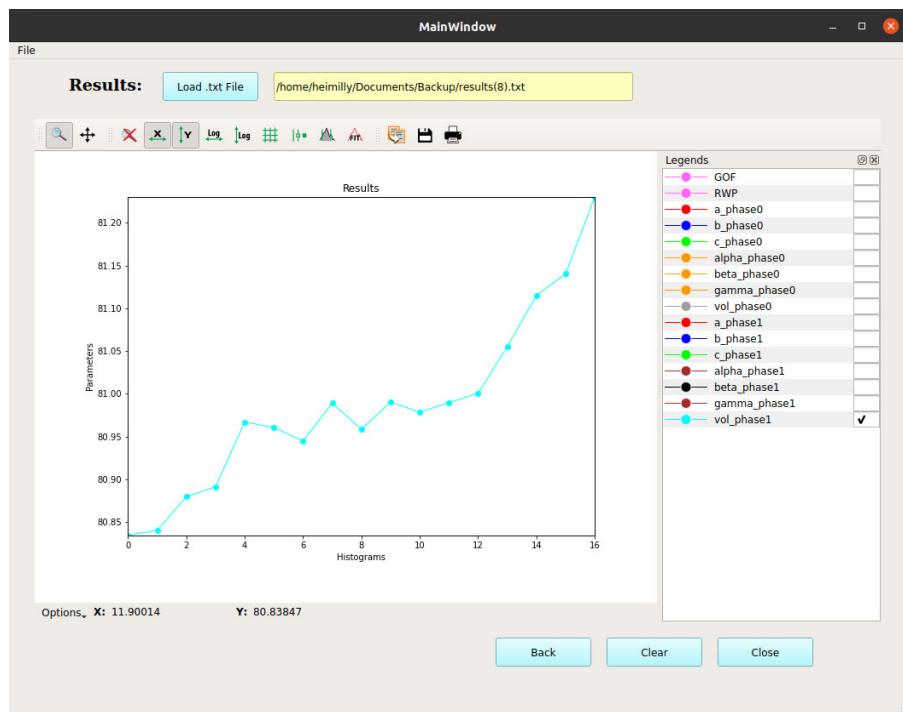
Figura 29 - Volume da célula unitária da primeira fase ( $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ )



Fonte: autoria própria.

Para a segunda fase ( $\text{CuO}$ ), pode-se gerar gráficos dos mesmos parâmetros, ou seja, parâmetros de rede  $a$ ,  $b$  e  $c$ , ângulos  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$  e volume da célula unitária. O parâmetro “ $a$ ” possui variação de 4,67964 Å a 4,68609 Å, enquanto “ $b$ ” varia de 3,41999 Å até 3,42538 Å, e finalmente “ $c$ ” sofre uma variação de 5,12488 Å a 5,13152 Å. Os ângulos  $\alpha$  e  $\gamma$  são constantes iguais a  $90,0^\circ$ , enquanto  $\beta$  possui uma variação de  $99,82948^\circ$  até  $99,54055^\circ$ . Por fim, o volume da célula unitária varia de 80,83499 Å<sup>3</sup> a 81,23006 Å<sup>3</sup>, e pode ser analisado na Figura 30.

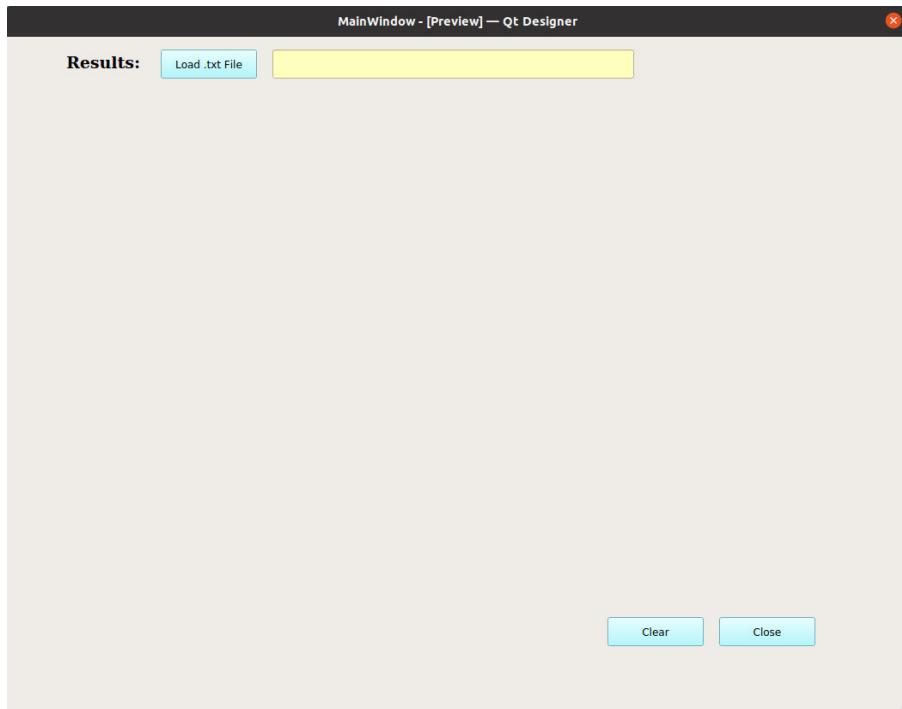
Figura 30 - Volume da célula unitária da segunda fase ( $\text{CuO}$ )



Fonte: autoria própria.

Também elaborou-se um *script* separadamente, apenas para a geração de gráficos, utilizando as bibliotecas *PyQt5*, *silx* e o *QtDesigner*. Esse *script* abre uma janela muito semelhante à quinta janela da interface gráfica mostrada anteriormente (Figura 22), com a única diferença de ser totalmente independente do refinamento sequencial, bastando apenas que se carregue o arquivo no formato *txt*. Dessa forma, não há o botão de “Back” como há na Figura 22, pois a janela é única e independente, e pode ser visualizada na Figura 31.

Figura 31 - Visualização de resultados gráficos isoladamente do refinamento sequencial



Fonte: autoria própria.

Portanto, a principal vantagem de se utilizar o *script* criado em *Python* consiste em fazer um tratamento de dados prévio de forma rápida, pois o *script* não gera gráficos durante o refinamento, como o *GSAS-II* faz. Os gráficos são gerados apenas no final do refinamento (Figura 22) ou em uma janela separada (Figura 31), o que deixa o método mais rápido. Por ser voltado ao refinamento sequencial, ele está mais preparado para trabalhar com grandes quantidades de dados. E por fim, conforme já foi mencionado e observa-se nas figuras acima, o código pode gerar gráficos com vários parâmetros simultaneamente, a fim de agilizar a análise dos dados.

Já a vantagem de se utilizar a interface gráfica elaborada consiste em haver menos botões para se clicar do que o *GSAS-II*. Além disso, essa interface guia melhor os usuários, principalmente os inexperientes, o que torna o refinamento sequencial mais intuitivo.

## 5 CONCLUSÃO

Após os testes iniciais, as bibliotecas *xrayutilities* e *lmfit* não apresentaram um resultado satisfatório quando se variou o parâmetro de rede. Por outro lado, a biblioteca *GSAS-II* proporcionou a realização de uma gama de modificações muito maior, e de maneira mais fácil do que as bibliotecas mencionadas, já que é possível reproduzir todos os parâmetros do Refinamento Rietveld presentes no software *GSAS-II*. Além disso, como o *GSAS-II* é um software muito conhecido pela comunidade científica, o código passou a ter maior confiabilidade.

Dessa forma, desenvolveu-se um *script* em *Python* que realiza o Refinamento Rietveld sequencial após a realização de um refinamento simples da primeira medição no *GSAS-II*. Essa abordagem se mostrou interessante já que essa ferramenta é bastante difundida na comunidade científica, e dessa forma é um ponto de partida comum entre usuários e LNLS. O *script* reproduziu todos os passos do tutorial do refinamento sequencial da amostra de CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> e CuO, os quais primeiramente haviam sido seguidos no *GSAS-II*. Assim, pode-se constatar que o resultado obtido pelo *script* foi o mesmo que o do *GSAS-II*. O refinamento sequencial ocorreu em 120 segundos, o que é aproximadamente 7 segundos por medida, já que foram refinadas 17 medidas. Esse tempo mostrou-se satisfatório somado ao fato de que o *script* otimiza os passos do refinamento, já que não há botões a clicar.

Após a finalização do *script* que atendeu ao objetivo de realizar o Refinamento Rietveld de muitas medidas (17 medidas) em um curto espaço de tempo (120 segundos), foi desenvolvida uma interface gráfica, mais intuitiva e simples do que o *GSAS-II*, com o intuito de diminuir o tempo do método e ser agradável para usuários inexperientes.

Desse modo, a partir do *script* desenvolvido, foram elaboradas 5 janelas, sendo 4 delas responsáveis por realizar o refinamento sequencial e a última janela responsável por fornecer os resultados gráficos. Além disso, também desenvolveu-se um *script* apenas para a obtenção de resultados gráficos, o qual também possui 1 janela de interface gráfica. Para a criação do código encarregado de gerar os gráficos, era necessário ter uma visualização que facilitasse a análise dos dados. Assim, optou-se por utilizar a biblioteca *silx*, a qual é utilizada na programação do conhecido software *PyMca*, pois por meio dela é possível observar diversos parâmetros simultaneamente.

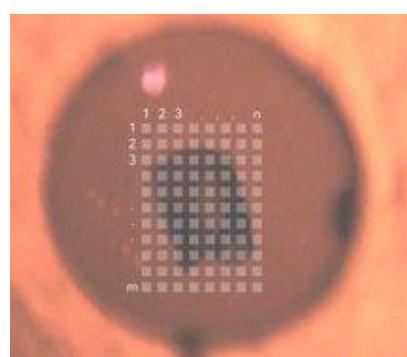
Por fim, como foi mencionado anteriormente, a linha EMA possui capacidade de realizar muitas medidas e de trabalhar com dados multidimensionais, e para suprir isso pode ser necessário um aprimoramento do projeto aqui descrito, que serviu como etapa inicial. Além disso, com a possibilidade de utilizar feixes de 1,0 micrômetro, pode-se fazer um mapeamento

da amostra seguido do imageamento por contraste de difração em trabalhos futuros, como é brevemente discutido a seguir.

## 6 PERSPECTIVAS

A partir dos resultados apresentados, é possível pensar em algumas perspectivas e melhorias que podem ser realizadas em trabalhos futuros, como a opção de elaborar gráficos de parâmetro de rede (ou tamanho de cristalito, por exemplo) em função de alguma variável termodinâmica, como pressão e temperatura. Além disso, pode-se fazer também um mapeamento da amostra, onde cada medição possui um ponto  $x$  e  $y$ , como pode ser visto na Figura 32.

Figura 32 - Mapeamento da amostra com  $(m \times n)$  pontos



Fonte: autoria própria.

Em seguida, é possível realizar um imageamento por contraste de difração, ou seja, representar o perfil da amostra com uma escala de cores, e conforme a cor vai se tornando mais escura, maior é o valor do parâmetro analisado. Na Figura 33 há um exemplo de imageamento "fictício" do parâmetro de rede " $a$ ", utilizando uma escala de vermelho.

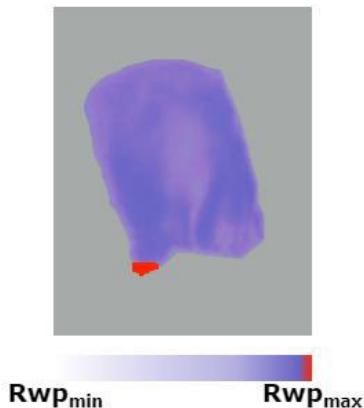
Figura 33 - Imageamento do parâmetro de rede " $a$ " por contraste de difração



Fonte: autoria própria.

O interessante aqui é que se pode associar esse contraste com qualquer um dos parâmetros obtidos pela caracterização. Dessa forma, se houver um ponto com valor muito diferente dos vizinhos, este pode ser destacado com a utilização de "*threshold*", para que o usuário investigue o que há naquela posição da amostra. Tal inconsistência pode ser causada tanto por uma falha no método proposto aqui ou alguma modificação estrutural localizada. Na Figura 34 pode-se visualizar um exemplo, onde utiliza-se uma escala de azul, e a partir de um certo valor de  $R_{wp}$  o ponto da amostra é marcado em vermelho, para chamar a atenção.

Figura 34 - Imageamento do parâmetro “ $R_{wp}$ ” por contraste de difração, com um valor destoante destacado em vermelho



Fonte: autoria própria.

O refinamento sequencial das 17 medidas ocorreu em 120 segundos, o que é aproximadamente 7 segundos por medida, fazendo com que esse seja um método apropriado para vários experimentos onde o tempo de aquisição de cada difratograma também seja dessa ordem de grandeza (alguns segundos). Entretanto, se pensarmos na capacidade que a linha EMA possui de gerar aproximadamente 1 difratograma/segundo, fica evidente que tal solução ainda não acompanha as potencialidades da linha. Mesmo se considerando que todos os testes foram realizados em computadores pessoais (laptops), nesse momento parece necessário preparar uma abordagem similar com *scripts* focados em paralelização de processos, processamento em GPUs, e eventualmente uso de aprendizado de máquina, embora nenhum destes tenha sido experimentado nesse trabalho.

Outro problema também é que a utilização de um feixe muito pequeno para realizar o mapeamento da amostra, como 1,0 micrômetro, vai fazer com que as medidas tenham pouca estatística de grãos. A utilização de um feixe maior resolveria esse problema, mas fugiria do objetivo do experimento, que é obter informações espaciais, uma vez que com um feixe maior

não se tem precisão das mesmas. Uma abordagem que pode ser utilizada é a de realizar as medições com uma varredura de energia, ao invés de se utilizar uma energia fixa. Assim, para cada ponto de energia haverá um difratograma, de modo que quanto mais comprimentos de onda forem utilizados, maiores serão as chances de satisfazer as condições de difração (WILLMOTT, 2019).

Vale ressaltar também que estão sendo consideradas apenas as dimensões x e y, de modo que tendo 50x50 medições, tem-se as 2500 citadas. Mas pode-se também ter outras variáveis, como energia, temperatura e pressão, de modo que a análise dos dados torna-se multidimensional. Essas são questões e possibilidades que podem ser levantadas em trabalhos futuros, como uma forma de melhoria do trabalho que foi descrito nesta monografia.

## REFERÊNCIAS

ALS-NIELSEN, J.; MCMORROW, D. **Elements of Modern X-ray Physics**. 2nd edition. John Wiley & Sons, 2011.

Anaconda/packages/pyqt. **Anaconda**. Disponível em <https://subversion.xray.aps.anl.gov/trac/pyGSAS>. Acesso em 16 de dezembro de 2021.

DINNEBIER, R. E.; BILLINGE, S. J. L. **International Tables for Crystallography**. Vol. H, Chapter 1.1, pp. 2-23. 1st edition. Wiley, 2019.

DOS REIS, R. D. *et al.* Preliminary Overview of the Extreme Condition Beamline (EMA) at the new Brazilian Synchrotron Source (Sirius). **Journal of Physics: Conference Series** 1609, 012015, doi:10.1088/1742-6596/1609/1/012015 (2020).

GIACOVAZZO, C. *et al.* **Fundamentals of Crystallography**. 3rd edition. New York, United States: Oxford University Press Inc., 1992.

GOMES, P. B. **Caracterização de materiais:** uma abordagem das possibilidades de algumas técnicas instrumentais. 2015. 35 folhas. Dissertação (Monografia de Trabalho de Conclusão de Curso) - Curso de Química - Universidade Federal de São João del-Rei, São João del-Rei, 2015.

GSAS-II Home. **GSAS-2**. Disponível em <https://subversion.xray.aps.anl.gov/trac/pyGSAS>. Acesso em 16 de dezembro de 2021.

GUARDADO, J. C. *et al.* **Química del Carbono:** un enfoque en competencias. 6<sup>a</sup> edición. Culiacán, Sinaloa, México: Once Ríos Editores, 2018.

HRUBIAK, R.; SMITH, J. S.; SHEN, G. Multimode scanning X-ray diffraction microscopy for diamond anvil cell experiments. **Review of Scientific Instruments** 90, 025109. Fevereiro de 2019. Disponível em <https://doi.org/10.1063/1.5057518>. Acesso em 23 de novembro de 2021.

Non-Linear Least-Squares Minimization and Curve-Fitting for Python. **LMFIT**. Disponível em <https://lmfit.github.io/lmfit-py/>. Acesso em 16 de dezembro de 2021.

Qt for Python. **Qt**. Disponível em <https://doc.qt.io/qtforpython/>. Acesso em 16 de dezembro de 2021.

RIBEIRO, D. Diamante. **Rev. Ciência Elem.**, V2(02):175, junho de 2014. Disponível em <http://doi.org/10.24927/rce2014.175>. Acesso em 03 de novembro de 2021.

RIETVELD, H. M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. **Journal of Applied Crystallography** 2, 65-71 (1969).

Sequential refinement of multiple datasets – CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> from 7K to 300K. **GSAS-2**. Disponível em <https://subversion.xray.aps.anl.gov/pyGSAS/Tutorials/SeqRefine/SequentialTutorial.htm>. Acesso em 15 de dezembro de 2021.

Silx 1.0.0. **Silx**. Disponível em <http://www.silx.org/doc/silx/latest/index.html>. Acesso em 16 de dezembro de 2021.

Toby, B. H., & Von Dreele, R. B. (2013). "GSAS-II: the genesis of a modern open-source all purpose crystallography software package". **Journal of Applied Crystallography**, 46(2), 544-549. doi:10.1107/S0021889813003531.

Welcome to xrayutilities's documentation! **Xray utilities**. Disponível em <https://xrayutilities.sourceforge.io>. Acesso em 16 de dezembro de 2021.

WILLMOTT, P. **An Introduction to Synchrotron Radiation: Techniques and Applications**. 2nd Edition. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2019.

YOUNG, R. A. **The Rietveld Method**. International Union of Crystallography Book Series. New York, United States: Oxford University Press, 1993.

ZARBIN, A. J. G.; ORTH, E. S. ALGUMAS ESTRUTURAS DO CARBONO ELEMENTAR E SUA IMPORTÂNCIA PARA O DESENVOLVIMENTO E SOBERANIA DO BRASIL. **Quim. Nova**, Vol. 42, No. 10, 1225-1231, novembro de 2019. Disponível em <http://dx.doi.org/10.21577/0100-4042.20170437>. Acesso em 03 de novembro de 2021.