

FUNDAMENTOS NA ANÁLISE DE DIFRATOGRAMAS: COMPREENSÃO DOS PARÂMETROS ATRELADOS AS FUNÇÕES DE FORMA NOS PICOS DO FLUORETO DE LÍTIO (LiF)

CAROLINA GARCIA CARDOSO¹; ARTHUR KRINDGES²; FÁBIO TEIXEIRA DIAS³; CARLOS ALBERTO VAZ DE MORAIS JUNIOR⁴

¹Universidade Federal de Pelotas – Carol52200211@gmail.com

²Universidade Federal de Pelotas – arthur.krindges@ufpel.edu.br

³Universidade Federal de Pelotas – diasft@gmail.com

⁴Universidade Federal de Pelotas – cavmjúnior@ufpel.edu.br

1. INTRODUÇÃO

A Física da Matéria Condensada busca realizar a modelagem de materiais para o estudo de suas propriedades, sendo elas ópticas, magnéticas, elétricas, entre outras. Realizar a modelagem de um material significa desenvolver modelos capazes de descrever, aproximadamente, o comportamento desejado, sendo necessário a caracterização do mesmo. Uma das caracterizações essenciais para a modelagem é a estrutural.

Realizando análises da estrutura de um composto adentramos na cristalografia, uma área das ciências exatas bem desenvolvida que utiliza a incidência, reflexão e detecção de raios e partículas para determinação da geometrias dos materiais. Uma das técnicas de caracterização mais conhecidas é a Difração de Raio X, amplamente usada na caracterização de sólidos cristalinos, onde o difratograma resultante da análise permite uma determinação confiável de parâmetros importantes da estrutura como os parâmetros de rede e índices de Miller.

O objetivo desse trabalho é realizar uma revisão bibliográfica sobre como as informações cristalográficas são interpretadas a partir do difratograma. O objeto de estudo utilizado será um difratograma proveniente da estrutura cristalina cúbica do Fluoreto de Lítio (LiF).

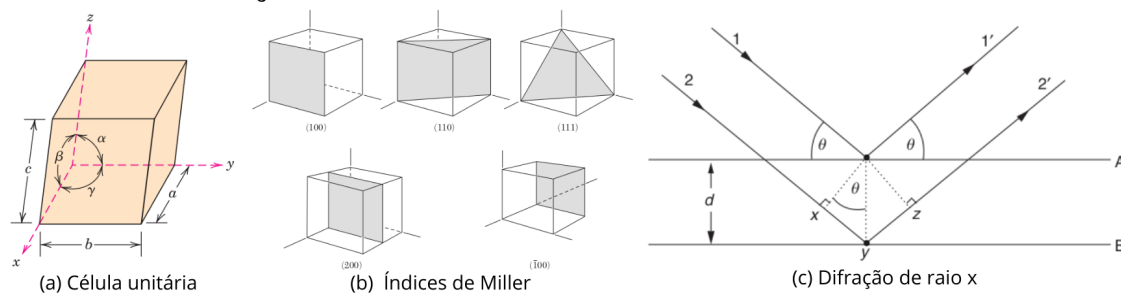
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Alguns dos parâmetros importantes para a caracterização estrutural são: célula unitária, rede de Bravais e os índices de Miller. Descreveremos esses conceitos de forma resumida para conhecimento.

A célula unitária de um material 3D, representada em (a) na Figura 1, é definida como a menor entidade que carrega toda a informação da rede, sabendo os parâmetros da célula unitária podemos, através da replicação da mesma, construir a rede completa. Por conta disso, os parâmetros da célula unitária ($a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$) também são comumente chamados de parâmetros de rede (WEST, 2014).

Ao alocarmos as células unitárias nas chamadas redes de Bravais surgem diferentes geometrias para uma mesma célula unitária. Redes de Bravais com células unitárias cúbicas podem apresentar geometrias simples ou de corpos centrados (ex: cúbica de corpo centrado (CCC)) (KITTEL, 2005).

Figura 1: Representações da (a) célula unitária, (b) índices de Miller e (c) funcionamento da difração de raio X.



(a) Retirado de (CALLISTER; RETHWISCH, 2020), (b) Retirada de (KITTEL, 2005) e (c) retirado de (WEST, 2014).

Outros parâmetros existentes são os chamados Índices de Miller, representados em (b) na Figura 1. Esses índices descrevem planos que cortam a célula unitária, sendo parâmetros importantes para a descrição espacial da rede, determinando o posicionamento de um átomo com relação ao outro.

Para determinar os parâmetros citados acima é utilizada a difração de raio X, com mecanismo de funcionamento representado em (c) na Figura 1. Dois feixes de raio X (1 e 2), com comprimentos de onda (λ) iguais e conhecidos, são incididos com uma angulação θ sobre a amostra, entrando em contato com dois planos subsequentes do material (A e B) e sendo refletidos (1' e 2') até um detector. O feixe 2 percorre uma distância (d) a mais que o feixe 1. Aos feixes serem detectados são gerados padrões de interferência, com interações destrutivas se os feixes estiverem fora de fase ou construtivas, se estiverem em fase.

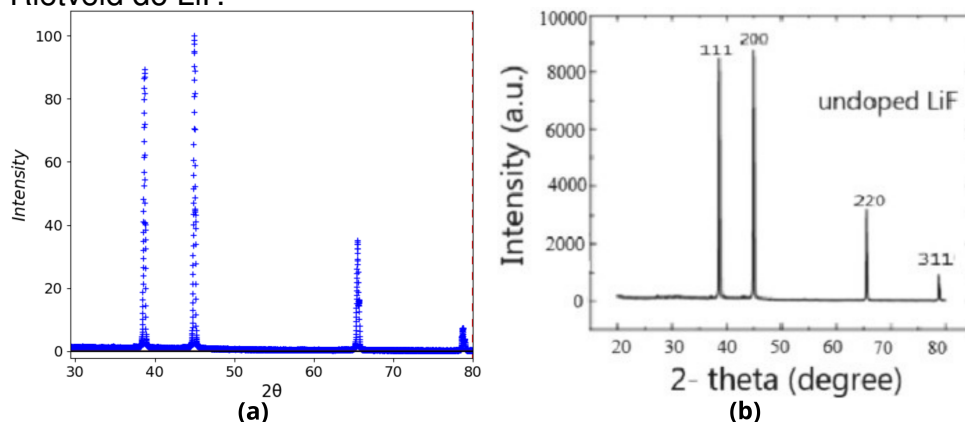
A difração de raio X gera um espectro de intensidades denominado difratograma ((a) Figura 2), nele as interações construtivas geram picos e cada estrutura possui o seu próprio difratograma. As posições dos picos estão relacionadas com a célula unitária e a quantidade de átomos presente na célula, enquanto a intensidade dos picos está associada com o posicionamento dos átomos. O tratamento da posição dos picos, chamado de indexação dos padrões, é factível de ser realizado analiticamente quando considerados poucos picos e estruturas simples. Já a resolução envolvendo as intensidades pode ficar complexa rapidamente, necessitando de teorias de grupos espaciais e séries de Fourier (CULLITY, 1978).

No tratamento das posições dos picos, podem ser determinadas sem nenhum conhecimento sobre o composto os: índices de Miller, rede de Bravais, tamanho e volume da célula unitária. Para determinação da quantidade de átomos dentro da célula, sendo interpretada como a densidade da célula, é necessário conhecer o composto e utilizar as massas moleculares dos átomos que o compõem (CULLITY, 1978).

Por conta da complexidade que certos difratogramas apresentam e a não existência de cálculos bem definidos para a identificação dos compostos, é necessário utilizar métodos numéricos de tratamentos, onde as funções que definem os picos são determinadas por comparação com dados já estabelecidos (CULLITY, 1978).

Considerando os parâmetros descritos, buscaremos analisar analiticamente os picos do difratograma em (a) na Figura 2. Buscaremos calcular os índices de

Figura 2: (a) Difratoograma não tratado do LiF, com os picos 1, 2, 3 e 5 da esquerda para a direita. (b) Difratoograma tratado com o método de Rietveld do LiF.



(a) Gerado pela autora com dados disponibilizados por (ALI, 2023) e
(b) Retirado de (KHORSHIDI, 2024).

Miller e o tamanho da célula unitária (a), comparando os resultados com os já obtidos na literatura.

3. METODOLOGIA

Para compreensão da relação entre os picos do difratograma e os parâmetros, os seguintes passos foram discutidos:

1. Determinação da posição dos picos e cálculo do $\sin^2\theta$ para cada um.
2. Indexando os padrões que, para um cristal cúbico, é definido pela equação

$$\frac{\sin^2\theta}{(h^2 + k^2 + l^2)} = \frac{\sin^2\theta}{s} = \frac{\lambda^2}{4a^2} \quad (1)$$

Cada estrutura cúbica contém uma característica sequência que s pode assumir:

Cúbica simples: 1, 2, 3, 4, 5, 6, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 16,...

Cúbica de corpo centrado: 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, . . .

Cúbica de face centrada: 3, 4, 8, 11, 12, 16, . . .

3. Calcular $K = \frac{\sin^2\theta}{s}$ para todos os picos e diferentes s. Verificar valores de K iguais e seus s gerados para cada pico.

4. Considerando s encontrado para cada pico no passo anterior, definir (hkl) usando a tabela de formas quadráticas dos índices de Miller (CULLITY, 1978) e definir o tipo de rede cúbica.

5. Calcular a média de K e a usando a Equação 1.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Aplicando a metodologia descrita, e utilizando $\lambda = 1,54242$, encontramos os valores descritos na Tabela 1. O K médio encontrado foi 0,03651. Os valores de s encontrados foram 3, 4, 8 e 11, característicos de uma célula unitária cúbica de face centrada. O tamanho da célula calculado foi $a = 4,03594 \text{ \AA}$, sendo a célula cúbica,

os demais valores b e c são iguais a a e os ângulos α , β e γ são iguais a 90° .

Tabela 1: Parâmetros determinados através do difratograma do Fluoreto de Lítio.

Pico	Posição (2θ)	θ	$\sin^2(\theta)$	K	s	h	k	l
1	38,68	19,34	0,10967	0,03656	3	1	1	1
2	44,98	22,49	0,14448	0,03612	4	2	0	0
3	65,49	32,745	0,29257	0,03657	8	2	2	0
4	65,67	32,835	0,29400	0,03675	8	2	2	0
5	78,30	39,15	0,40228	0,03657	11	3	1	1

Os picos 3 e 4 possuem valores de θ e K muito próximos, além de valores iguais de s, h, k e l o que pode ser interpretado como uma duplicação do pico, causada por impureza ou sobreposição. O pico 3 é o mais intenso entre os dois.

5. CONCLUSÕES

A partir da posição dos picos obtidas dos dados do difratograma, calculamos os valores de (hkl) e o tamanho da célula unitária a . Os valores de (hkl) obtidos corroboram com os encontrados no difratograma tratado em (b) na Figura 2 para cada pico. Dados da base (LABORATORY, 2020) corroboram com a geometria cúbica de face centrada encontrada e com a próximo ao determinado. A diferença entre os valores calculados e da base podem ser justificados pelos comprimentos de onda utilizados nos cálculos serem ligeiramente diferentes.

Para trabalhos futuros planejamos o tratamento do difratograma do YBaCo_4O_7 , um material quase cristalinos com geometria complexa, utilizando o método de Rietveld.

REFERÊNCIAS

- ALI, S. **XRD data analysis: simple plotting and refinement in GSAS-II**. 2023. Acesso em: 28, 08, 2025. Disponível em: <https://www.youtube.com/watch?v=Sqajk6B_U1c&t=8s>.
- CALLISTER, W. D. J.; RETHWISCH, D. G. **Ciência e Engenharia de Materiais - Uma Introdução**. 10ª. ed. [S.l.]: LTC, 2020.
- CULLITY, B. D. **Elements of X-RAY DIFFRACTION**. 2th. ed. [S.l.]: Addison-Wesley, 1978.
- KHORSHIDI, A. Generation of $\text{LiF}(\text{Mg,Cu,Na,Si})$ thermoluminescent crystal and evaluation of dose response and sensitivity. **Nuclear Engineering and Technology**, v. 56, 2024.
- KITTEL, C. **Introduction to Solid State Physics**. 8th. ed. [S.l.]: Wiley, 2005.
- LABORATORY, L. B. N. Materials data on LiF by materials project. 2020.
- WEST, A. R. **Solid state chemistry and its applications**. 2th. ed. [S.l.]: John Wiley Sons Ltd., 2014.