

Distribuição de cátions em estruturas tipo espinélio

Pré-requisito: Conhecimento básico do Topas Academic (modo *Launch*) e jEdit.

Será necessário fornecer ao programa os coeficientes real e imaginário do espalhamento ressonante dos elementos espalhadores (átomos).

Para um aproveitamento adequado dos recursos do Topas, uma boa dica é usar o jEdit (versão preparada pelo John Evans):

Instalação do jEdit

– Baixar o pacote do site do John Evans. Siga exatamente, e com calma, o roteiro descrito em:

http://community.dur.ac.uk/john.evans/topas_academic/jedit_setup.htm

Note que será necessário ter o Java em seu computador.

Ao terminar a instalação o jEdit estará pronto para ser usado com o Topas Academic versão 5.

Para os usuários do Topas-Bruker, depois da instalação, vá para http://community.dur.ac.uk/john.evans/topas_academic/jedit_update.htm e siga as instruções.

Para verificar se a instalação foi bem sucedida, verifique se a parte superior da janela do jEdit está assim (Fig 1):



Figura 1. Barra do jEdit após executar a macro que faz o link entre o editor e o Topas.

Terminada a instalação, abra o jEdit, pode habilitar o modo *Fold*. Para isso:

– Clique em *Utilities* e depois em *Global Options*, com na figura abaixo (Fig 2)

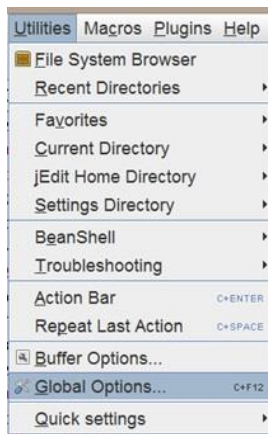


Figura 2. Global Options.

Na janela que abre, clique em *Editing* e na linha *Folding mode*, mude para *explicit* (Fig. 3). Feche essa janela e continue com o jEdit.

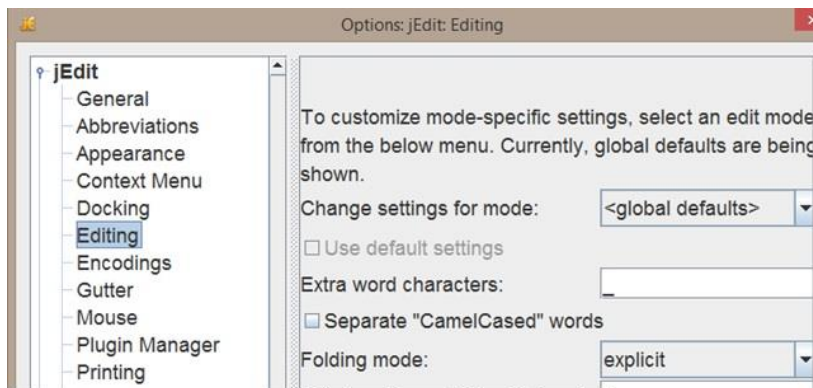


Figura 3. Ativando o recurso de Folding.

Avaliando o input

Agora baixe o arquivo “[cola_inicial_geral.inp](http://labcacc.net.br/Tutoriais_Topas/NiFe2O4/Cola_inicial_geral.inp)” clicando aqui:

http://labcacc.net.br/Tutoriais_Topas/NiFe2O4/Cola_inicial_geral.inp

Os dados desse tutorial foram obtidos no LNLS em Campinas. A Luz Síncrotron é polarizada e não sofrerá pelos efeitos da polarização na amostra. Assim, o $2\theta_M$ (ângulo de Bragg do monocromador) = 90 para anular o efeito da polarização na equação de Lorentz-Polarização (LP).

$$LP = \frac{(1 + \cos^2 2\theta \cos^2 2\theta_M)}{\sin^2 \theta \cos \theta}$$

A expressão no jEdit é “LP_Factor”(2 θ_M). Para síncrotron $2\theta_M = 90$ e para monocromatização com filtro $2\theta_M = 0$

Agora abra esse arquivo com o jEdit. Depois clique em *Folding* e *Collapse All Folds* (Fig. 4).

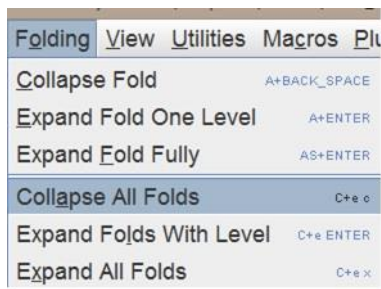


Figura 4. *Collapse All Folds*.

Agora deverá estar vendo algo como da Figura 5.:


```

1 no_LIMIT_warnings
2 r_exp 6.82720846 r_exp_dash 7.8
3 iters 100000
4
5 '((( abs Fe [26 lines]
32
33 '((( abs Cr [26 lines]
60
61 '((( for xdds e strs [12 lines]

```

Figura 5. O arquivo *Cola_inicial_geral.inp* “compactado” com o recurso de *Folding*.

Note que da linha 5 pula para a linha 32 e que no final da linha 5 está escrito [26 linhas]. Isso quer dizer que na linha 5 estão “escondidas” 26 linhas ($26+5 = 31$). A próxima linha será a 32.

Para ver o que está “escondido” na linha 5, clique em  e verá (Fig. 6).

Posicionando o cursor na linha 5 verá o campo que está sendo abrangido por esse Fold. Uma barra vertical vai da linha 5 até a linha 31.

```

33 '({{ abs Cr
34 xdd NF_rCr_2071804.xy
35 Absorption(@, 45.32868`)
36 r_exp 7.94595801 r_exp_dash 8.72818921 r_wp 10
37 bkg @ 21.2037776` -1.62501351` 0.61885205` -2.1
38 Zero_Error(@, 0.01747`)
39 Simple_Axial_Model(@, 0.00010`)
40 lam
41 |
42 | ymin_on_ymax 0.0001
43 | la 1 lo 2.071804 lh 0.5
44 |
45 | load f0_f1_f11_atom f1 f11 {
46 | | Fe -1.649 0.638
47 | | Ni -1.112 0.866
48 | | O 0.080 0.060
49 | }
50 |
51 | str
52 | PVII_Peak_Type(@, 0.03248`,@, 0.04091`,@, 0.00
53 | r_bragg 2.21628256
54 | scale @ 0.000410606393`
55 | Phase_LAC_l_on_cm( 406.81886`)
56 | Phase_Density_g_on_cm3( 5.36666`)
57 | phase_MAC 75.8048467`
58 | phase_name "NiFe2O4"
59 | MVW( 1875.048`, 580.173`, 100.000`)
60 }

```

Figura 6. *Fold* correspondente aos dados da borda de absorção do Cr.

Esse *Fold* corresponde à tudo o que diz respeito à medida realizada no LNLS com comprimento de onda na borda de absorção do Fe.

Note que a função Pearson VII está sendo usada em vez de tamanho de cristalito e microdeformação, já que os dados são de sincrotron.

E os coeficientes do espalhamento ressonante para os dados na borda de absorção do Fe estão na Fig. 7, e obtidos através do programa pyFprime^{1,2}. Para detalhes sobre o espalhamento ressonante e seus efeitos com a energia da radiação usada veja a dissertação de mestrado de Selma G. Antonio [aqui](#).

```

load f0_f1_f11_atom f1 f11 {
| Fe -6.831 0.469
| Ni -1.682 0.637
| O 0.061 0.0425
}

```

Figura 7. Coeficientes do espalhamento ressonante dos elementos Fe, Ni e O na borda de absorção do Fe.

O *Fold* seguinte corresponde aos dados na borda de absorção do Cr.

E o último *Fold* (Figura 8) corresponde à parte que é comum a todos os dados, como a estrutura cristalina.

Veja nesse *Fold* como os cátions Fe e Ni compartilham o sítio tetraédrico (1/8, 1/8, 1/8). A mesma posição e o mesmo *beq*. E a soma das ocupações = 1.0.

Foi criado um vínculo equivalente para os cátions no sítio octaédrico (1/2, 1/2, 1/2).

Observe na Fig 8 e no “Cola_inicial_geral.inp” que foi definido um parâmetro “doc” [prm doc em “for xdds e str”] que equivale à ocupação do Fe no sítio tetraédrico. Esse valor pode ser trocado entre 0.0 (zero) e 1.0 (um).

Se doc = 0.0 (zero) a situação inicial será (Ni)[Fe₂]O₄. Se doc = 1.0 a situação inicial será (Fe)[NiFe]O₄. Pode iniciar o refinamento com 0.0 ou 1.0 e o resultado final será o mesmo.

O *Fold* comum a todos os dados e estrutura cristalina está na Figura 8.

```

'{{{ for xdds e str
for xdds {
  LP_Factor( 90)
  for str 1 to 1 {
    prm doc 0 ' = 0 para (Fe)[Ni Fe]O4, = 1 para (Ni)[Fe2]O4
    space_group Fd-3mZ
    Cubic(a_NF 8.340392)
    site Ni1 num_posns 8 x 0.125 y 0.125 z 0.125 occ Ni =1-doc; : 1
    | occ Fe =doc; : 0 beq Btet 0.27084^
    site Fe2 num_posns 16 x 0.5 y 0.5 z 0.5 occ Fe =1-0.5*doc; :1
    | occ Ni =0.5*doc; :0 beq Bocta 0.24985^
    site O1 num_posns 32 x 0.255 y 0.255 z 0.255 occ O 1.0 beq BOxig 0.30946^ } }

```

Figura 8. *Fold* comum para todos os dados.

Refinamento

Para realizar o refinamento irá precisar dos dados: Baixe o arquivo do link abaixo para a mesma pasta onde salvou o *INP* que está editando.

[http://labcacc.net.br/Tutoriais_Topas/NiFe2O4/\(Ni\)\[Fe2\]O4.7z](http://labcacc.net.br/Tutoriais_Topas/NiFe2O4/(Ni)[Fe2]O4.7z)

Descompacte e faça os refinamentos. Altere os valores do *prm doc* entre 1.0 e 0.0 e refaça o refinamento. Deve obter sempre o mesmo resultado.

Se quiser comparar com o GSAS, siga os links em:

<http://labcacc.net.br/index.php/2016/03/30/distribuicao-e-cations-em-estruturas-tipo-espinelio/>

Boa sorte.