

Análise quantitativa de fases com o Topas Academic.

Vamos começar com os dados do round Robin de 1997-1998.

Introdução: http://www.iucr.org/_data/iucr/powder/QARR/intro.htm

Proporção das fases: http://www.iucr.org/_data/iucr/powder/QARR/results.htm

Dados e condições experimentais: http://www.iucr.org/_data/iucr/powder/QARR/data-kit.htm

- Philips 3020 Goniometer with PW3710 Controller (17.3cm Goniometer Radius).
- Diffractometer Radius: 173 mm (Primary and secondary)
- Copper Long Fine Focus X-ray Tube set at 40kV and 40mA
- Flat-plate Bragg-Brentano, reflection geometry
- Sample backpacked into standard Philips sample holders
- For non Pharmaceutical Samples: Step Scan from 5 to 150, at 0.02 degree steps and 3 seconds per step
- For Pharmaceutical Samples: Step Scan from 5 to 100, at 0.02 degree steps and 3 seconds per step
- Divergence slit: 1°
- Incident beam Soller Slits: 4.6°
- Diffracted beam Soller Slits; 4.6°
- Unspun sample
- Receiving slit: 0.3mm
- Scatter slit: 1°
- Diffracted beam curved Graphite Monochromator: $2\theta_{\text{Bragg}} = 26.4^\circ$
- Proportional Counter

Início. Até aqui já viu como criar um INP com o jEdit, mas pode criar o INP a partir da interface, depois exportar o INP, abri-lo com o jEdit e executar o Topas Academic no modo *launch*.

[Tutorial AQF Topas Bruker.pdf](#)

[Tutorial inicial Topas Bruker 1 fase.pdf](#)

[Criando INP com JEdit.pdf](#)

Você pode criar o inp desde o início usando um dos roteiros acima ou você pode seguir o modelo abaixo:

Seção instrumental:

```

\=====
r_exp 0 r_exp_dash 0 r_wp 0 r_wp_dash 0 r_p 0 r_p_dash 0 'índices para todos os
diferatogramas analisados
weighted_Durbin_Watson 0
gof 0
iters 100000

xdd CPD-1A.RAW 'se a extencao nao for RAW, mude conforme a necessidade
x_calculation_step = Yobs_dx_at(Xo); 'pode comentar essa linha se usa RAW ou DAT
'necessario para versao 4 do Topas Academic
'determina o tamanho do passo

r_exp 0 r_exp_dash 0 r_wp 0 r_wp_dash 0 r_p 0 r_p_dash 0 'índices para 0
diferatogramas cpd-1a.raw
weighted_Durbin_Watson 0
gof 0

    bkg @ 20 0 0 0 0
    start_X 22 'inicia em 5 graus. Ate 22 graus sem picos
    LP_Factor( 26.4)
    Rp 173
    Rs 173

    lam
        ymin_on_ymax 0.0001
        la 0.0159 lo 1.534753 lh 3.6854
        la 0.5791 lo 1.540596 lh 0.437
        la 0.0762 lo 1.541058 lh 0.6
        la 0.2417 lo 1.54441 lh 0.52
        la 0.0871 lo 1.544721 lh 0.62

    Full_Axial_Model(12, 15, 12, 4.6, 4.6)
    Slit_Width(.3)
    Divergence(1)
    Absorption(@, 100)
    Specimen_Displacement(@,0)
\=====

```

Agora deve entrar com as fases a partir de um CIF.

Al2O3.cif

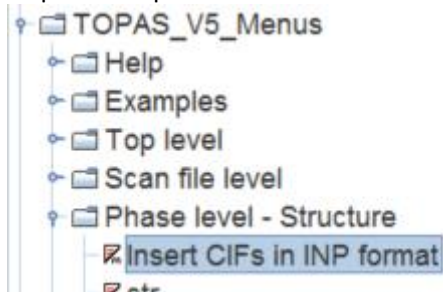
CaF2.cif

ZnO.cif

Baixar todos os cifs juntos:

Na aba de jEdit "TOPAS_V5_Menus" abra "Phase level – Structure".

Depois 2 cliques em "Insert CIFs in INP format";



Navegue até encontrar o CIF de cada uma das fases: Corundum (Al2O3) Fluorita (CaF2) e Zincita (ZnO). Pode carregar uma de cada vez ou selecione todas e carregue de uma vez.

Para cada fase forneça:

Fator de escala: scale @ 0.0001

R de Bragg: r_bragg 0

Tamanho médio de cristalito_ Lorentz: CS_L(@, 300)

Tamanho médio de cristalito_ Gauss: CS_G(@, 300)

Coloque os vínculos para as celas unitárias, [como abaixo](#) (pode escolher o nome que achar melhor para os parâmetros das celas).

Também deve incluir os Beq dos elementos. Também como no [modelo abaixo](#). 0.5 para esses óxidos são bons valores iniciais.

Os átomos de Zn e O na zincita tem as posições abaixo:

```

site Zn1  x 0.3333   y 0.6667   z 0.
site O1   x 0.3333   y 0.6667   z 0.3819

```

O Topas não irá entender esses valores com 1/3 e 2/3.

Veja a nota do *Technical Reference*: "A comparison of atomic positions is performed in the generation of the unique positions with a tolerance in fractional coordinates of 10^{-15} ". Veja 10^{-15} !!!

Assim, eles devem ser fornecidos como

```

site Zn1  x =1/3;   y =2/3;   z 0.
site O1   x =1/3;   y =2/3;   z 0.3819

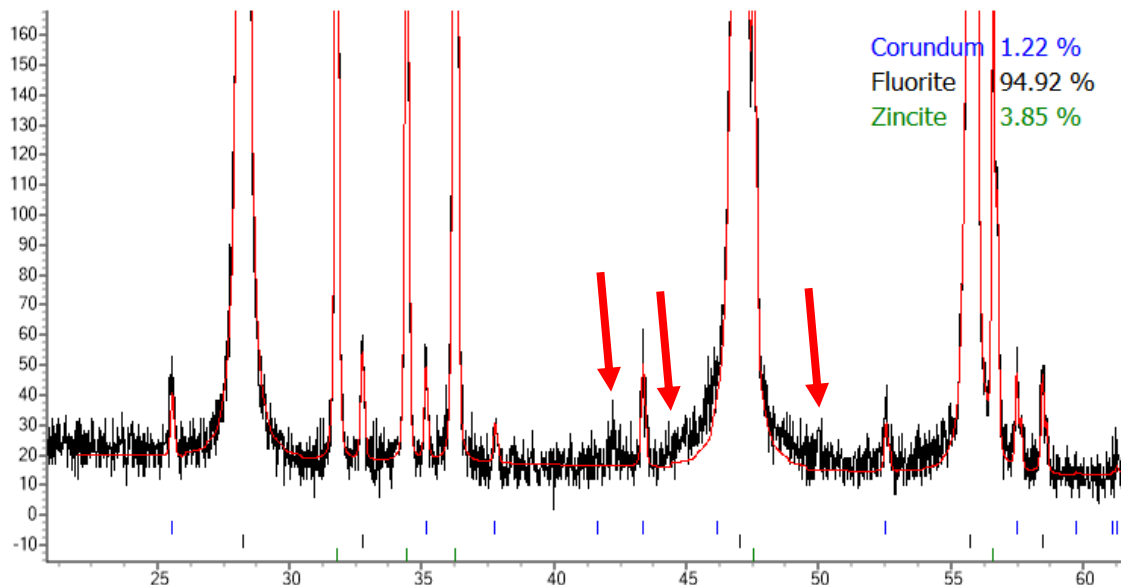
```

A parte com as estruturas deve estar como o modelo aqui: [Riet CPD-1A cola.inp](#)

O **beq** ainda não foi refinado. Coloque @ antes de cada valor de **beq** e refine novamente.

É provável que os **beq** dos átomos da fase de menor proporção fiquem negativos. Assim, não o refine. Se desejar precisão para essa fase, [veja o refinamento com todos os conjuntos de dados mais à frente](#).

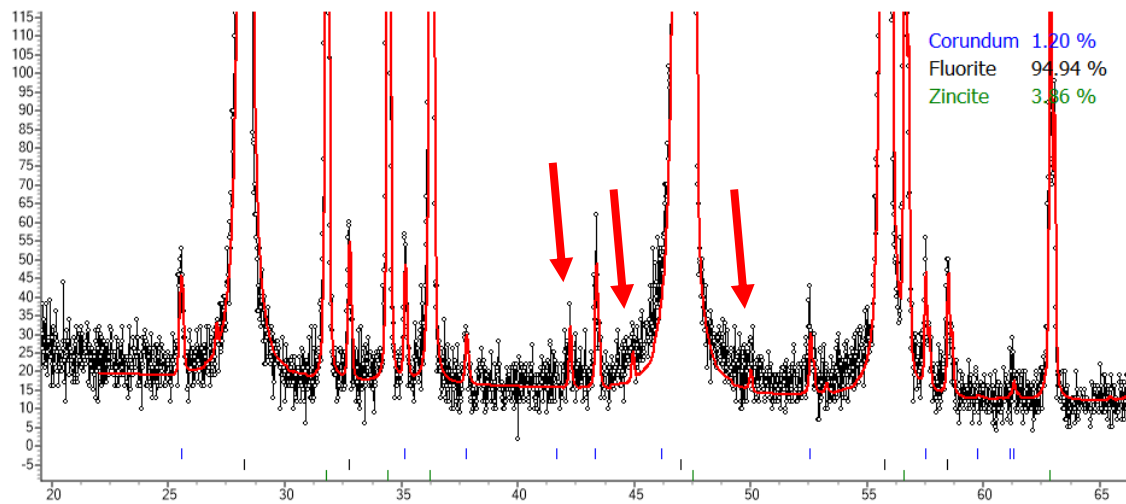
Agora vamos analisar a figura na interface.



Note que existem pequenos picos, quase imperceptíveis, em ~ 42.2 , 44.94 e 50° .

Eles apareceram por causa $\lambda_{k\beta_{Cu}}$ (~ 42.2 e 50°) e λ_{LW} (44.94°).

Poderá incluí-las nos refinamentos, mas se não incluir o resultado final não será afetado nesse caso pois suas contribuições são insignificantes nesse difratograma.



Índices aproximados: r_{wp} 14.86, $weighted_Durbin_Watson$ 1.53, gof 1.25

O Riet_CPD-1a.inp final deve estar parecido com esse aqui: [Riet_CPD-1a.inp](#)

Pois bem. Esse foi o refinamento para o CPD-1^a. Veja que o beq do oxigênio do corundum ficou negativo! Na verdade, ele nem poderia ter sido refinado já que está presente em apenas 1.2%.

Agora vamos fazer esse refinamento com todos os conjuntos de dados juntos.

No arquivo compactado "Todos_CPD1.7z" (link abaixo), estão as análises de 8 diferentes misturas contendo Corundum, Fluorite e Zincite. Descompacte os arquivos e inclua nessa pasta o arquivo [cpd1_todos_size_comum.inp](#) (link também abaixo).

Os dados estão compactados com o [7-zip](#).

Cola: http://labcacc.net.br/Tutoriais_Topas/qpa_cpd/cpd1_todos_size_comum.inp

Dados: http://labcacc.net.br/Tutoriais_Topas/qpa_cpd/Todos_CPD1.7z

Por fim, examine o arquivo INP no jEdit para entender como foi organizado para refinar simultaneamente as 8 misturas de fases.

Veja que está dividido em Folds. E no final está o Fold com as informações que valem para todos os conjuntos de dados.

Refine e verá que todos os beq de todos os átomos nas estruturas convergiram para valores razoáveis.

Confira as frações mássicas obtidas com os [resultados do Round-Robin](#).

Boa sorte.

cops