



UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS
INSTITUTO DE FÍSICA
GRUPO DE CRISTALOGRAFIA



ESTUDO CRISTALOGRÁFICO DE BERILOS NATURAIS

Renata Layse Gonçalves de Paula

Goiânia/2018

**TERMO DE CIÊNCIA E DE AUTORIZAÇÃO PARA DISPONIBILIZAR VERSÕES ELETRÔNICAS
DE TESES E
DISSERTAÇÕES NA BIBLIOTECA DIGITAL DA UFG**

Na qualidade de titular dos direitos de autor, autorizo a Universidade Federal de Goiás (UFG) a disponibilizar, gratuitamente, por meio da Biblioteca Digital de Teses e Dissertações (BDTD/UFG), regulamentada pela Resolução CEPEC nº 832/2007, sem ressarcimento dos direitos autorais, de acordo com a Lei nº 9610/98, o documento conforme permissões assinaladas abaixo, para fins de leitura, impressão e/ou *download*, a título de divulgação da produção científica brasileira, a partir desta data.

1. Identificação do material bibliográfico: **Dissertação** **Tese**

2. Identificação da Tese ou Dissertação:

Nome completo do autor: Renata Layse Gonçalves de Paula

Título do trabalho: Estudo Cristalográfico de Berilos Naturais

3. Informações de acesso ao documento:

Concorda com a liberação total do documento SIM NÃO¹

Havendo concordância com a disponibilização eletrônica, torna-se imprescindível o envio do(s) arquivo(s) em formato digital PDF da tese ou dissertação.

Renata Layse G. de Paula
Assinatura do(a) autor(a)²

Ciente e de acordo:

José Ricardo Sales
Assinatura do(a) orientador(a)²

Data: 28 / 11 / 2018

¹ Neste caso o documento será embargado por até um ano a partir da data de defesa. A extensão deste prazo suscita justificativa junto à coordenação do curso. Os dados do documento não serão disponibilizados durante o período de embargo.

Casos de embargo:

- Solicitação de registro de patente
- Submissão de artigo em revista científica
- Publicação como capítulo de livro
- Publicação da dissertação/tese em livro

²A assinatura deve ser escaneada.

UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS
INSTITUTO DE FÍSICA
GRUPO DE CRISTALOGRAFIA

ESTUDO CRISTALOGRÁFICO DE BERILOS NATURAIS

Renata Layse Gonçalves de Paula

*Dissertação submetida ao
Programa de Pós-Graduação
em Física da Universidade
Federal de Goiás como parte
dos requisitos necessários para
obtenção do título de Mestre
em Física.*

ORIENTADOR: *Prof. Dr. José Ricardo Sabino*

Goiânia/2018

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, através do Programa de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da UFG.

de Paula, Renata Layse Gonçalves
Estudo Cristalográfico de Berilos Naturais [manuscrito] / Renata Layse Gonçalves de Paula. - 2018.
viii, 164 f.: il.

Orientador: Prof. Dr. José Ricardo Sabino.
Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Goiás, Instituto de Física (IF), Programa de Pós-Graduação em Física, Goiânia, 2018.
Bibliografia. Apêndice.
Inclui tabelas, lista de figuras, lista de tabelas.

1. Cristalografia. 2. Berilo. 3. Difração de raios X. 4. Água-marinha. 5. Minerais. I. Sabino, José Ricardo, orient. II. Título.



Universidade Federal de Goiás
Instituto de Física
Programa de Pós-Graduação em Física

Ata Nº 174 de defesa de dissertação de Renata Layse Gonçalves de Paula para obtenção do título de Mestre em Física.

Aos 04 dias do mês de dezembro de 2018, às 08h30min, no Anfiteatro I do Instituto de Física, reuniu-se a Banca Examinadora designada pela Coordenadoria do Programa de Pós-Graduação do Instituto de Física da Universidade Federal de Goiás, composta pelo **Prof. Dr. José Ricardo Sabino** (orientador – IF/UFG), **Prof. Dr. Hamilton Barbosa Napolitano** (UNUCET/UEG) e **Prof. Dr. Leandro Felix de Sousa Bufaiçal** (IF/UFG), para julgar a dissertação de mestrado de **Renata Layse Gonçalves de Paula**, intitulada: “**Estudo cristalográfico de berilos naturais**”. O Presidente abriu os trabalhos agradecendo a presença dos membros da Banca Examinadora e concedeu a palavra a Renata Layse Gonçalves de Paula, que expôs detalhadamente seu trabalho. Em seguida, os membros da Banca fizeram suas considerações e procederam à arguição da candidata. Concluída essa etapa, a Banca, em sessão fechada, deu prosseguimento ao julgamento do trabalho, atribuindo os seguintes conceitos:

Prof. Dr. José Ricardo Sabino (orientador)

APROVADA

Prof. Dr. Hamilton Barbosa Napolitano (UNUCET/UEG)

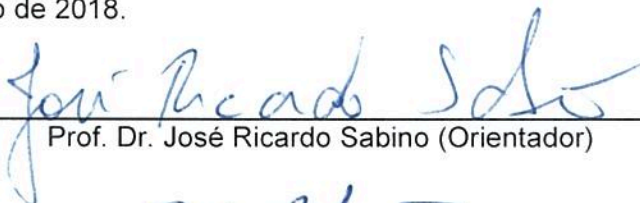
APROVADO

Prof. Dr. Leandro Felix de Sousa Bufaiçal (IF/UFG)

APROVADA

Novamente em sessão aberta, o presidente da Banca anunciou o resultado final do julgamento, declarando a candidata Renata Layse Gonçalves de Paula APROVADA pela Banca Examinadora. Nada mais havendo a tratar, a sessão foi encerrada e lavrou-se a presente ata que segue assinada pelos membros da Banca Examinadora.

Goiânia, 04 de dezembro de 2018.



Prof. Dr. José Ricardo Sabino (Orientador)



Prof. Dr. Hamilton Barbosa Napolitano (UNUCET/UEG)



Prof. Dr. Leandro Felix de Sousa Bufaiçal (IF/UFG)

“Mas eu não quero me encontrar com gente louca”, observou Alice.

“Você não pode evitar isso”, replicou o gato

“Todos nós aqui somos loucos. Eu sou louco. Você é louca.”

“Como sabe que sou louca?”, indagou Alice.

“Deve ser”, disse o gato, “ou não teria vindo aqui”.

Lewis Carroll

“Alice no País das Maravilhas”

Agradecimentos

Agradeço a Deus por me abençoar todos os dias.

Agradeço aos meus pais, Gilberto Gonçalves Soares e Perpétua de Paula Soares, pelo apoio, amor e companheirismo. Sem vocês não teria chegado até aqui.

Agradeço às minhas irmãs, Denise Cristina Gonçalves de Paula e Mônica Letícia Gonçalves de Paula, pelas proveitosas conversas, toda compreensão e otimismo sempre.

Agradeço ao meu namorado, Vitor Santos Duarte, por sempre estar ao lado, me animando nos dias difíceis, me ouvindo pacientemente e ajudando em todos os momentos.

Agradeço aos cristalógrafos Rosane de Paula Castro e Leonardo Rodrigues de Almeida que sempre me auxiliaram prontamente quando necessário, mesmo que por mensagem de celular.

Agradeço ao meu orientador, professor José Ricardo Sabino, por todo aprendizado.

Agradeço aos amigos, professores e funcionários do Instituto de Física.

Agradeço aos amigos, Karla Camilo da Silva e Hermindo Elizeu da Silva, que me acompanharam desde a graduação dividindo as alegrias, dificuldades e os lanches.

Agradeço a minha amiga Thayna Alves Moraes por todo apoio, carinho e ajuda sempre que necessário.

Agradeço ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo apoio financeiro.

Lista de Figuras

2.1	Estrutura base do berilo.	4
3.1	Representação da célula unitária.	10
3.2	Representação de uma rede cristalina tridimensional.	11
3.3	As 14 redes de Bravais.	12
3.4	Representação do esquemática do tubo de geração de raios X.	16
3.5	Representação esquemática do vetor entre a diferença de caminhos dos feixes incidente e difratado.	19
3.6	Representação esquemática (fora de escala) da equação de Bragg.	20
4.1	Representação detalhada de um fingerprint.	35
5.1	Sobreposição das estruturas 37B e 50D.	60
5.2	Fingerprint – amostra 37B.	61
..		
5.3	Fingerprint – amostra 50D.	61
..		
5.4	Sobreposição das estruturas 10_1 e 37B.	62
5.5	Fingerprint – amostra 37B.	63
..		
5.6	Fingerprint – amostra 10_1.	63
.		
5.7	Sobreposição das estruturas 10_1 e 10_9.	64
5.8	Fingerprint – amostra 10_1.	65
.		
5.9	Fingerprint – amostra 10_9.	65
.		
5.10	Sobreposição das estruturas 10_2 e 10_9.	66
5.11	Fingerprint – amostra 10_2.	67
.		
5.12	Fingerprint – amostra 10_9.	67
.		
5.13	Sobreposição das estruturas 10_6 e 10_7.	68
5.14	Fingerprint – amostra 10_6.	69
.		
5.15	Fingerprint – amostra 10_7.	69
.		
5.16	Sobreposição das estruturas 10_6 e 13_3.	70
5.17	Fingerprint – amostra 10_6.	71
.		

5.18	Fingerprint – amostra 13_3.	71
5.19	Sobreposição das estruturas 10_4 e 13_3.	72
5.20	Fingerprint – amostra 10_4.	72
5.21	Fingerprint – amostra 13_3.	72
5.22	Sobreposição das estruturas 10_4 e 10_8.	73
5.23	Fingerprint – amostra 10_4.	74
5.24	Fingerprint – amostra 10_8.	74

Lista de Tabelas

3.1	Sete sistemas cristalinos.	13
3.2	Os 32 grupos de ponto em relação aos sete sistemas cristalinos.	14
4.1	Dados estruturais das células unitárias.	27
5.1	Refinamentos das estruturas base das amostras sem substituição – fatores residuais, densidades eletrônicas residuais e suas distâncias até o átomo mais próximo e picos residuais relevantes.	37
5.1	Continuação – Refinamentos das estruturas base das amostras sem substituição – fatores residuais, densidades eletrônicas residuais e suas distâncias até o átomo mais próximo e picos residuais relevantes.	38
5.2	Refinamentos das estruturas base das amostras com substituição – fatores residuais, densidades eletrônicas residuais e suas distâncias até o átomo mais próximo e picos residuais relevantes.	39
5.3	Refinamento da amostra 37B – fatores residuais, densidades eletrônicas residuais e suas distâncias até o átomo mais próximo e picos residuais relevantes.	41
5.4	Refinamentos da amostra 50D – fatores residuais, densidades eletrônicas residuais e suas distâncias até o átomo mais próximo e picos residuais relevantes.	41
5.5	Refinamentos da amostra 10_1 – fatores residuais, densidades eletrônicas residuais e suas distâncias até o átomo mais próximo e picos residuais relevantes. .	42
5.6	Refinamentos da amostra 10_2 – fatores residuais, densidades eletrônicas residuais e suas distâncias até o átomo mais próximo e picos residuais relevantes. .	44
5.7	Refinamentos da amostra 10_7 – fatores residuais, densidades eletrônicas residuais e suas distâncias até o átomo mais próximo e picos residuais relevantes. .	45
5.8	Refinamentos – fatores residuais, densidades eletrônicas residuais e suas	46

	distâncias até o átomo mais próximo e picos residuais relevantes.	
5.9	Refinamentos da amostra 10_5 – fatores residuais, densidades eletrônicas residuais e suas distâncias até o átomo mais próximo e picos residuais relevantes. .	47
5.10	Fórmulas estruturais propostas para esses modelos e a porcentagem (em massa) da contribuição de cada elemento na composição das estruturas cristalinas em transição do tipo normal para tetraedral.	48
5.11	Refinamentos da amostra 10_6 – fatores residuais, densidades eletrônicas residuais e suas distâncias até o átomo mais próximo e picos residuais relevantes.	49
5.12	Refinamentos da amostra 13_1 – fatores residuais, densidades eletrônicas residuais e suas distâncias até o átomo mais próximo e picos residuais relevantes. .	50
5.13	Refinamentos da amostra 13_2 – fatores residuais, densidades eletrônicas residuais e suas distâncias até o átomo mais próximo e picos residuais relevantes. .	51
5.14	Refinamentos da amostra 13_3 – fatores residuais, densidades eletrônicas residuais e suas distâncias até o átomo mais próximo e picos residuais relevantes. .	52
5.15	Refinamentos da amostra 10_4 – fatores residuais, densidades eletrônicas residuais e suas distâncias até o átomo mais próximo e picos residuais relevantes. .	53
5.16	Refinamentos da amostra 10_8 – fatores residuais, densidades eletrônicas residuais e suas distâncias até o átomo mais próximo e picos residuais relevantes. .	54
5.17	Fórmulas estruturais propostas para esses modelos e a porcentagem (em massa) da contribuição de cada elemento na composição das estruturas cristalinas	55

Resumo

A cristalografia é por excelência a metodologia que se apresenta como a mais adequada para elucidação estrutural devido à alta resolução com que se pode descrever a densidade eletrônica, além de ser uma metodologia que traz consigo caráter interdisciplinar, perpassando as várias áreas cognitivas, corroborando para o estado da arte junto à demanda por novas tecnologias que venham inteirar o desenvolvimento da ciência. Neste trabalho são apresentados os estudos cristalográficos de 13 amostras cristalinas de berilo, sendo 2 amostras de águas-marinhas e 11 de berilo industrial, sendo 1 amostra octaédrica, ou seja, existe uma substituição total ou parcial do Al por algum metal, 1 amostra em transição do tipo octaedral para normal, 3 amostras do tipo normal, sem nenhum tipo de substituição atômica, 5 amostras em transição do tipo normal para tetraedral e 2 amostras tetraedrais, ou seja, com substituição total ou parcial do Be por Li. Todo estudo cristalográfico foi realizado com conjuntos de dados obtidos por difração de raios X de monocristal e complementado com o método das Somas das Ligações de Valência e dos Fingerprints. Os resultados mostraram que através da análise dos parâmetros de rede das amostras foi possível determinar a tipologia de cada uma através da razão c/a . O eixo a teve alterações nos 13 monocristais difratados, variando entre 9,2054Å e 9,2400Å. O eixo c apresentou uma variação um pouco mais significativa, seus valores permaneceram entre 9,1791Å e 9,2200Å. O método das Somas das Ligações de Valência foi utilizado para indicar os possíveis íons existentes nas estruturas e seus estados de oxidação. Os fingerprints foram utilizados para quantificação da contribuição de cada contato interatômico para estabilidade das estruturas. Todas as amostras se mostraram semelhantes, divergindo em pequenas configurações em acordo com a tipologia e suas respectivas substituições e inclusões.

Palavras-chave: Cristalografia, Difração de raios X, Berilo, Água-marinha, Mineral.

Abstract

The crystallography is for excellence the methodology that presents itself as the most adequate for structural elucidation due to the high resolution with which it can be described the electronic density, besides being a methodology that brings with it an interdisciplinary character, crossing the various cognitive areas, corroborating to the state of the art together with the demand for new technologies that come to enter the development of science. In this job are presented the crystallographic studies of 13 crystalline samples of beryl, being 2 samples of aquamarine and 11 industrial beryl, being 1 octahedral sample, in other words, there is a total or partial replacement of Al by some metal, 1 sample in transition from the octahedral type to normal, 3 samples of the normal type, without any type of atomic substitution, 5 transition samples of the normal type for tetrahedra and 2 tetrahedra samples, that is, with total or partial replacement of the Be for Li. Was performed with data sets obtained by X-ray diffraction of monocrystal and complemented with the method of Sum of the Bond Valence Model and Fingerprints. The results showed that through the analysis of the lattice parameters of the samples it was possible to determine the typology of each one through the c/a ratio. Axis a had changes in the 13 diffracted monocrystals, varying between 9,2054Å and 9,2400Å. The c axis showed a slightly more significant variation, its values remained between 9,1791Å and 9,2200Å. The Bond Valence Model was used to indicate possible ions in the structures and their oxidation states. Fingerprints were used to quantify the contribution of each interatomic contact to the stability of the structures. All samples were similar, diverging in small configurations according to the typology and their respective substitutions and inclusions.

Keywords: Crystallography, X-ray diffraction, Beryl, Aquamarine, Mineral.

Sumário

Lista de figuras	V
Lista de tabelas	VI
CAPÍTULO I – Introdução	1
CAPÍTULO II - Berilos.....	3
2.1 Fórmula estrutural e elementos causadores da cor nos berilos.....	4
CAPÍTULO III – Cristalografia	7
3.1 Simetria.....	7
3.1.1 Elementos de simetria	8
3.1.2 Rede cristalina.....	10
3.1.3 Simetria de ponto.....	13
3.1.4 Grupos de espaço.....	14
3.2 Difração de raios X.....	15
3.2.1 Raios X.....	15
3.2.2 Princípios de Laue e Bragg.....	18
3.3 Fator de estrutura, densidade eletrônica e transformada de Fourier.....	20
3.4 Coleta de dados.....	21
3.5 Solução da estrutura cristalina.....	23
3.6 Refinamento da estrutura cristalina.....	23
3.6.1 Fatores residuais.....	23
CAPÍTULO IV – Materiais e métodos.....	25
4.1 Descrição das amostras.....	25
4.2 Coleta de dados.....	25
4.3 Solução das estruturas cristalinas.....	27
4.4 Refinamento das estruturas cristalinas.....	29
4.5 Ligações de valência e Fingerprints.....	34
CAPÍTULO V – Resultados e discussões.....	36
5.1 Refinamentos.....	36
5.1.1 Refinamentos das estruturas base.....	36

5.1.2	Refinamentos completos das águas-marinhas.	39
5.1.3	Refinamentos completos dos berilos industriais.	42
5.1.3.1	Amostra 10_1 em transição do tipo octaedral para normal.	42
5.1.3.2	Refinamento das amostras do tipo normais.	43
5.1.3.3	Refinamento das amostras em transição do tipo normal para tetraedral.	46
5.1.3.4	Refinamento das amostras do tipo tetraedral.	52
5.2	Estrutura cristalina.	56
5.2.1	Amostra 37B.	56
5.2.2	Amostra 50D.	56
5.2.3	Amostra 10_1.	57
5.2.4	Amostras do tipo normal.	57
5.2.5	Amostras em transição do tipo normal para tetraedral.	57
5.2.6	Amostras do tipo tetraedral.	58
5.3	Comparação entre as diferentes tipologias.	58
5.3.1	Comparação entre as águas-marinhas.	59
5.3.2	Comparação entre as amostras 10_1/37B e 10_1/10_9.	61
5.3.3	Comparação entre as amostras 10_2 e 10_9.	65
5.3.4	Comparação entre as amostras 10_6 e 10_7.	67
5.3.5	Comparação entre as amostras 13_3/10_6 e 13_3/10_4.	69
5.3.6	Comparação entre as amostras 10_4 e 10_8.	73
CAPÍTULO VI – Conclusões.		75
Apêndices		77
Referências		163

Capítulo I

Introdução

O estudo de estruturas cristalinas minerais remete aos primórdios da cristalografia de raios X. No caso do berilo, o primeiro estudo estrutural desse mineral foi realizado em 1926 por Bragg e West na publicação chamada “*The Structure of Beryl, Be₃Al₂Si₆O₁₈*”¹.

O berilo é um mineral silicato caracterizado pela abundante presença de oxigênio e silício. A partir dele ocorre grande parte da extração de berílio, principalmente para a fabricação de ligas metálicas. Além do uso industrial, o berilo também é encontrado com característica de gema, sendo amplamente utilizado na fabricação de jóias². Apesar da estrutura cristalina do berilo ser conhecida há muito tempo, não existe um consenso na literatura sobre sua fórmula estrutural. Logo, o estudo cristalográfico torna-se ainda mais importante, pois ele mostrará o quanto a estrutura em estudo se assemelha da fórmula estrutural ideal Be₃Al₂Si₆O₁₈ e como essa estrutura pode ser utilizada de acordo com sua finalidade.

A metodologia cristalográfica utiliza de experimentos de difração de raios X para observação da distribuição eletrônica existente na estrutura, o que possibilita a elucidação de estruturas cristalinas. O conjunto de dados obtidos passa por algumas etapas como solução e refinamento para serem considerados adequados para os estudos. Nesse trabalho foi associado a metodologia cristalográfica, a teoria da Soma das Ligações de Valência³ que indica os possíveis íons existentes na estrutura e seu estado de oxidação e com os fingerprints⁴ que apontam quantitativamente os contatos que contribuem para a estabilidade da estrutura.

Foram caracterizadas 13 amostras de berilo, sendo classificadas 2 como gemas, águas-marinhas, e 11 como berilo industriais. O berilo industrial apresenta coloração esverdeada e azulada, com aspecto leitoso, opaco e com pequenas áreas translúcidas e as águas-marinhas apresentam coloração levemente azulada, com aspecto límpido e translúcido.

Este trabalho está dividido em seis partes. O capítulo II aborda aspectos estruturais conhecidos sobre berilos. No capítulo III são tratados conceitos básicos sobre Cristalografia necessários para o desenvolvimento dos estudos subsequentes. No capítulo IV são descritas as amostras caracterizadas e os métodos utilizados para essa caracterização. O capítulo V traz os resultados e discussões e o capítulo VI apresenta as conclusões do estudo realizado.

Capítulo II

Berilos

O berilo é um mineral silicato encontrado em diversas localidades, que se caracteriza pela presença abundante de oxigênio e silício. Dele se extrai o berílio, um metal leve utilizado em muitas indústrias para a fabricação de ligas metálicas. Além do uso industrial, o berilo também é encontrado com característica de gema, sendo amplamente utilizado na fabricação de jóias². A esmeralda e a água-marinha são exemplos de berilo coloridos utilizados como gema.

Como já mencionado, a estrutura cristalina do berilo foi estudada pela primeira vez em 1926 por Willian Lawrence Bragg e J. West, na publicação intitulada “*The Structure of Beryl, $Be_3Al_2Si_6O_{18}$* ”, no qual eles mostraram que na estrutura do berilo, cada átomo de silício é cercado por quatro átomos de oxigênio dispostos tetraedralmente, cada átomo de alumínio é rodeado por seis átomos de oxigênio nas arestas de um octaedro e todo átomo de berílio por quatro átomos de oxigênio em um tetraedro distorcido. Os átomos de silício e oxigênio formam anéis de composição Si_6O_{18} . Estes anéis têm um eixo hexagonal e um plano de simetria equatorial que estão dispostos ao redor dos eixos hexagonais. Eles são compostos de grupos SiO_4 , cada grupo unido ao seu vizinho de cada lado do anel por um átomo de oxigênio em comum. Os anéis são empilhados ao longo do eixo hexagonal, formando uma rede de canais abertos. Os anéis estão ligados em conjunto por átomos de alumínio e berílio. Toda a estrutura é como um favo de mel, com o eixo hexagonal passando pelos centros dos canais e com paredes formadas por átomos de oxigênio bem empacotados¹. A figura 2.1 mostra a estrutura cristalina do berilo.

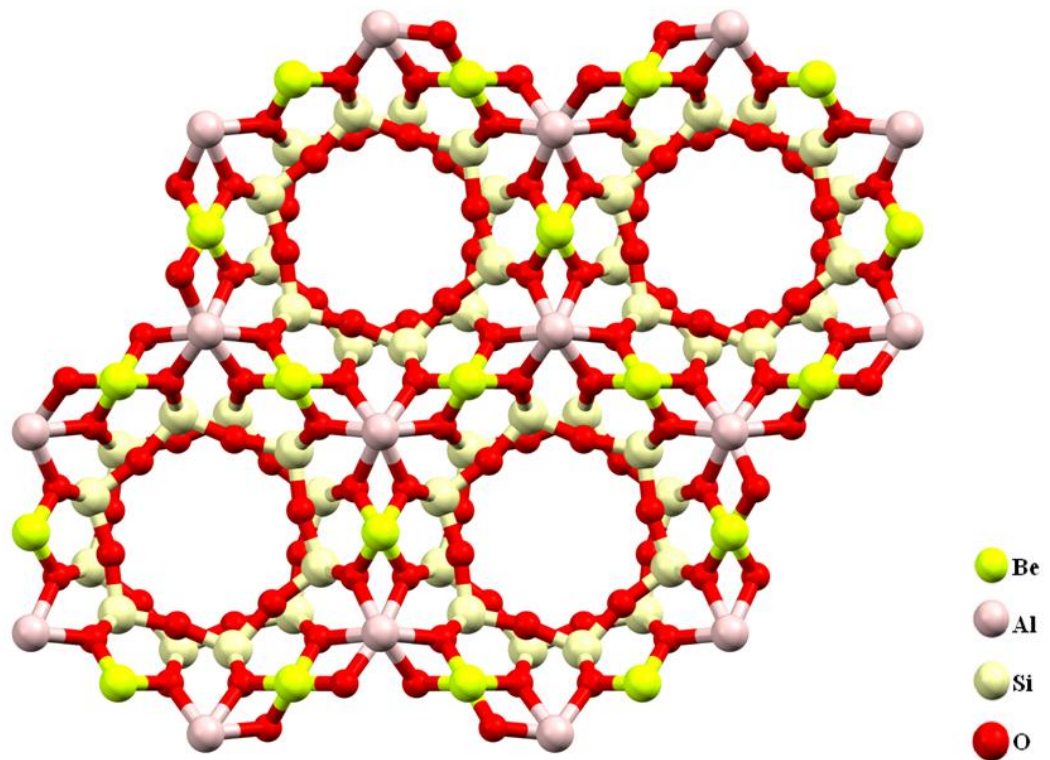


Figura 2.1 – estrutura base do berilo

Bragg e West também chamaram a atenção para os canais abertos na estrutura paralela ao eixo *c*, os quais definiram como muito impressionantes e sugeriram novos estudos para uma melhor investigação das propriedades que poderiam conferir ao cristal.

De fato, Bragg e West estavam certos ao chamar a atenção para os canais paralelos ao eixo *c*, pois estudos posteriores⁵⁻⁹, mostraram que nesses canais podem conter íons alcalinos e/ou moléculas. Esses íons alcalinos, chamados de impurezas intersticiais, são considerados por alguns autores como responsáveis pela coloração existente nos diversos tipos de berilo^{10,11}.

2.1 Fórmula estrutural e elementos causadores da cor nos berilos

A coloração de um mineral está intimamente ligada a sua composição química e estrutural. No caso do berilo, sua coloração está relacionada à substituições integrais ou

parciais de alguns sítios e a presença de impurezas como íons alcalinos e moléculas nos canais de sua estrutura.

Mesmo após 92 anos da publicação “*The Structure of Beryl, Be₃Al₂Si₆O₁₈*”, ainda não existe um consenso na comunidade científica sobre a fórmula estrutural do berilo. A fórmula estrutural ideal, Be₃Al₂Si₆O₁₈, não é encontrada em amostras naturais devido à presença de íons alcalinos e moléculas presentes na estrutura provenientes do solo em que o mineral teve sua gênese. O local de origem do berilo e as condições de cristalização são responsáveis diretamente por seus aspectos visíveis como cor e forma².

Para esse trabalho adotamos como parâmetros para determinação das estruturas cristalinas, a publicação “*Reappraisal of the Crystal Chemistry of Beryl*”¹⁰, a qual classifica os berilos em três tipos:

- Berilo normal ou tipo 1: estrutura cristalina com substituição total ou parcial do Al por algum Me²⁺ e do Be por Li, podendo também não existir nenhum tipo de substituição. Esse tipo de berilo é o que mais se aproxima fórmula estrutural ideal e se caracteriza pelo razão entre os eixos **c** e **a** com valores entre 0,997 e 0,998.
- Berilo tetraédrico ou tipo 2: estrutura cristalina com substituição total ou parcial apenas do Be por Li. A razão entre os eixos **c** e **a** que caracteriza esse tipo estrutural tem valores entre 0,999 e 1,003.
- Berilo octaédrico ou tipo 3: estrutura cristalina com substituição total ou parcial do Al por algum Me²⁺. Nesse tipo de berilo, a razão entre os eixos **c** e **a** tem valores entre 0,991 e 0,996.

Além dos três tipos de berilo citados acima, temos também dois tipos referentes à amostras que se encontram em transição do tipo octaedral para normal e do tipo normal para tetraedral^{11,12}.

Os canais paralelos ao eixo **c** presentes nas estruturas do berilo podem ser adentrados por íons alcalinos e moléculas, como de água, por exemplo. A presença de íons alcalinos geralmente está ligada a necessidade dos balanceamento de cargas elétricas da estrutura devido a falta de cargas positivas. Isso se da em consequência da substituição no octaedro do Al ou da substituição no tetraedro do Be por algum cátion de baixa valência como Fe²⁺ e Li⁺¹⁰. O berilo pode ser encontrado em diversas tonalidades de amarelo, azul, rosa, verde,

vermelho e até incolor. Isso é possível devido a presença de alguns metais de transição como Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Mn^{3+} e Cr^{3+} entre outros¹⁰.

No caso dos berilos verdes e azuis, o Fe é indicado como um dos cromóforos principais dessa espécie mineral, sendo o número de coordenação desse elemento, a sua localização na estrutura e a quantidade relativa dos íons Fe^{2+} e Fe^{3+} responsáveis pela coloração^{13,14}. A cor das águas-marinhas também é atribuída ao Fe como cromóforo, podendo estar relacionada a presença de íons Fe^{2+} e Fe^{3+} .¹⁵⁻¹⁷ A cor dos minerais berilo pode ser mais ou menos intensa, dependendo da quantidade de elementos cromóforos.

O berilo de uso industrial é geralmente opaco e leitoso, podendo apresentar coloração branca, verde, azul ou amarela com ou sem núcleos pontuais com característica gemológica. A classificação de um mineral como gema é feita observando principalmente a beleza que é a característica mais importante. A cor, o brilho e a transparência são características importantes que contribuem para beleza da gema. Podemos citar as variedades gemológicas de berilo de acordo com suas cores: goshenita – incolor, morganita – rosa, água marinha – azul, heliodoro – amarelo e esmeralda - verde².

Tanto nos berilos verdes e azuis e nas águas-marinhas não há consenso sobre a influência da valência e/ou número de coordenação ou localização dos íons de Fe causadores das cores dessas espécies. Diante disso, é aceito que íons de Fe tanto no sítio do Al no octaedro, quanto nos canais da estrutura podem causar a cor. Além dos íons alcalinos, a existência de moléculas nos interstícios das estruturas é comum¹⁰.

Capítulo III

Cristalografia

A cristalografia tem como objeto de estudo estruturas cristalinas, denominadas de cristais, nos quais os átomos estão ordenados organizadamente, de forma a manter um padrão. Um cristal é um sólido cristalino no qual existe um alto grau de ordem interna tridimensional de longo alcance, onde átomos, moléculas ou íons estão organizados de forma regular e periódica. Sua estrutura cristalina pode ser considerada como uma repetição de uma translação tridimensional de uma unidade estrutural básica. Essa unidade estrutural básica que consiste em um ou mais átomos, uma molécula ou íon, ou um conjunto mais complexo de moléculas e íons, que se repete periodicamente na estrutura cristalina é chamada de célula unitária, a qual é caracterizada por três vetores, **a**, **b** e **c** e os ângulos entre esses vetores são α (entre **b** e **c**), β (entre **a** e **c**) e γ (entre **a** e **b**)¹⁸.

3.1 Simetria

A simetria desempenha parte fundamental e de extrema importância na cristalografia, pois denota a periodicidade que existe dentro de um cristal, sendo uma valiosa ferramenta que auxilia na caracterização de cristais. Para entender a periodicidade e natureza ordenada de cristais é necessário conhecer as operações de simetria pelas quais a repetição de um objeto (átomos, moléculas ou íons) é obtida.

Observando dois objetos idênticos, colocados em posições e orientações aleatórias, eles podem se sobrepor através das operações de simetria necessárias para tal. Para determinar as operações de simetria realizadas para a sobreposição, deve-se observar a congruência dos objetos.

Dois objetos são ditos congruentes se em cada ponto de um objeto corresponde a um ponto do outro e a distância entre dois pontos de um objeto é igual à distância entre dois

pontos correspondentes do outro. Como consequência, os ângulos correspondentes também serão iguais em módulo.

A congruência pode ser direta ou oposta, conforme os ângulos correspondentes possuam os mesmos sinais ou sinais opostos. Caso a congruência seja direta, um objeto pode ser levado a coincidir com o outro por um movimento conveniente durante o qual ele se comporta como um corpo rígido. Esse movimento pode ser uma translação, onde todos os pontos de um objeto sofrem um deslocamento igual na mesma direção, uma rotação ao redor de um eixo, onde todos os pontos do eixo permanecem com suas posições inalteradas ou uma rototranslação ou movimento de hélice, a qual pode ser considerada como uma combinação (produto) de uma rotação ao redor de um eixo e uma translação ao longo da direção axial (a ordem das duas operações podem ser invertidas).

Se a congruência é oposta, então um objeto será chamado enantiomorfo, ou seja, ele se relaciona com outro objeto como imagens de espelho ou centro de inversão. Os objetos podem ser levados a coincidirem pelas operações de simetria: inversão, quando se trata de uma operação de simetria com respeito a um ponto; reflexão, quando a operação de simetria está relacionado com um plano; rotoinversão, que é um produto de uma rotação ao redor de um eixo por uma inversão com respeito a um ponto do eixo; plano de deslizamento que é o produto de uma reflexão por uma translação paralela ao plano de reflexão ou rotorreflexão que é o produto de uma rotação por uma reflexão com respeito a um plano perpendicular ao eixo¹⁹.

Através da simetria podemos determinar um sólido cristalino por meio de operações de simetria que são aplicadas nos cristais a partir dos elementos de simetria¹⁹.

3.1.1 Elementos de simetria

Os elementos de simetria são pontos, eixos ou plano em relação aos quais as operações de simetria são executadas. As operações de simetria mantêm a vizinhança do objeto constante após serem aplicadas, ou seja, toda operação de simetria conduz a molécula ou grupo de átomos em interação que compõe um cristal a uma conformação equivalente ou indiscernível da configuração inicial, tais operações de simetria levam um objeto numa dada posição a se sobrepor a outro.

As operações de simetria são caracterizadas por inversões em relação a um ponto, reflexões através de um plano e rotação em torno de um eixo²⁰. Podemos ainda classificar as operações de simetria em dois tipos: operações próprias, nas quais uma operação rotacional gera uma congruência direta entre dois objetos e o elemento de simetria correspondente é o eixo de rotação próprio e operações impróprias, nas quais objetos enantiomorfos são repetidos e, portanto, a operação de repetição é uma combinação de uma rotação e uma reversão de sentido e o elemento de simetria correspondente é um eixo de rotação impróprio. Observando que as operações próprias mantêm a quiralidade do objeto, diferente das impróprias que irão alterar a quiralidade do objeto^{19,21}.

Os eixos de simetria rotacional estão relacionados com as propriedades do espaço permanecerem inalteradas após uma rotação de $2\pi/n$ ao redor de um eixo. Esse eixo será chamado de eixo de simetria de ordem n . Os eixos de interesse são os eixos de ordem 1, 2, 3, 4 e 6, sendo o eixo de ordem 1 trivial, desde que após uma rotação de 360° ao redor um eixo em qualquer direção, as propriedades do espaço sempre permanecerão inalteradas.

Os eixos de rototranslação ou eixos helicoidais relacionam um eixo de simetria rotacional de ordem n e uma componente translacional t , caso todas as propriedades do espaço permaneçam inalteradas após uma rotação de $2\pi/n$ e uma translação t ao longo do eixo de interesse.

Os eixos de inversão de ordem n estão presentes quando todas as propriedades do espaço permanecem inalteradas após a realização do produto de uma rotação de $2\pi/n$ ao redor de um eixo de inversão com respeito a um ponto localizado no mesmo eixo. O símbolo para um eixo de inversão é \bar{n} . Note que:

- I. A direção do eixo $\bar{1}$ é irrelevante, desde que a operação coincida com uma inversão em relação ao ponto;
- II. O eixo $\bar{2}$ é equivalente a um plano de reflexão perpendicular a ele. As propriedades do meio espaço de um lado do plano são idênticas às do outro meio espaço após a operação de reflexão;
- III. O eixo $\bar{3}$ é equivalente ao produto eixo é equivalente ao produto de uma rotação tripla por uma inversão: por exemplo, $\bar{3} = 3\bar{1}$;
- IV. O eixo $\bar{4}$ é também um eixo de ordem 2;

- V. O eixo $\bar{6}$ é equivalente ao produto de uma rotação tripla por uma reflexão com respeito ao plano normal a ele; ele é indicado por $\bar{6} = 3/m$.

Um eixo de rotorreflexão de ordem n está presente quando todas as propriedades do espaço não se alteram após a realização do produto de uma rotação $2\pi/n$ ao redor de um eixo por uma reflexão com respeito ao plano normal a ele. O símbolo escrito deste eixo é \bar{n} . Os efeitos no espaço dos eixos $\bar{1}$, $\bar{2}$, $\bar{3}$, $\bar{4}$, $\bar{6}$ coincidem com aqueles causados por um eixo de inversão (geralmente de uma ordem diferente). Em particular: $\bar{1} = m$, $\bar{2} = \bar{1}$, $\bar{3} = \bar{6}$, $\bar{4} = \bar{4}$, $\bar{6} = \bar{3}$.

Combinando um plano de reflexão com uma componente translacional obtemos um plano de deslizamento. Essa operação está presente e as propriedades do meio espaço de um lado de um plano são idênticas as do meio espaço após o produto de um reflexão com respeito a um plano com uma translação paralela ao plano¹⁹.

3.1.2 Rede cristalina

Um material sólido perfeitamente cristalino consiste em uma grande quantidade de átomos, moléculas ou íons dispostos de forma regular e repetida em todas as direções. Essa repetição de um padrão regular de uma célula unitária é chamada translação, e é a característica mais fundamental do estado sólido cristalino^{22,23}.

A célula unitária (Figura 3.1) é especificada por três vetores linearmente independentes, que são vetores unitários não co-planares no cristal, denominados de **a**, **b** e **c**, e seguem a regra da mão direita, e os ângulos entre eles são denominados α , β e γ . Estes seis parâmetros (a , b , c , α , β e γ) que também podem ser denominados de valores axiais (a , b e c) e valores angulares (α , β , γ) quando associados obteremos os sete sistemas cristalinos (tabela 3.1)^{24,25}.

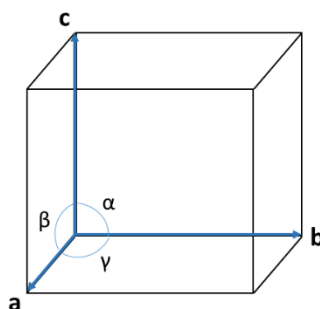


Figura 3.1 – Representação da célula unitária

As células unitárias serão primitivas (P), ou seja, há um ponto associado a cada célula unitária da estrutura e logo não apresentam centragem. Já as células centradas são classificadas de acordo com sua centragem. Face centrada em C na qual há um vetor de translação $\frac{1}{2}a, \frac{1}{2}b$ na face C da rede cristalina. Também podem ocorrer centragem nas faces A e B, sendo essas chamadas face centrada em A e face centrada em B. Teremos a centragem (F), par de faces centradas, quando conter um par de pontos de face centrada nos três eixos. E por fim, tem-se a célula de corpo centrado (I), na qual há um vetor de translação $\frac{1}{2}a, \frac{1}{2}b, \frac{1}{2}c$ que fornece um ponto de intersecção nas diagonais do corpo da célula unitária²⁶.

A rede cristalina (figura 3.2) é um modelo teórico constituído por um conjunto de pontos semelhantes, em um arranjo infinito e regular em 3 dimensões, que é utilizado para interpretar o arranjo atômico de uma estrutura, denotando que cada ponto deste modelo representativo tem equivalência com seus adjacentes por simetria translacional e pontual, ou seja, sua topologia ou um padrão de repetição análogo^{22,25}.

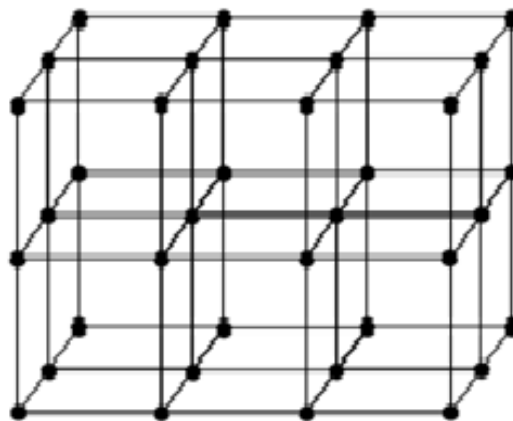


Figura 3.2 – Representação de uma rede cristalina tridimensional

As combinações da rede primitiva com os tipos de centragem levam a 14 redes possíveis distintas conhecidas como as 14 redes de Bravais. Essa nomenclatura é em homenagem a Auguste Bravais, que em 1848 demonstrou que existem 14 maneiras distintas de arranjar os pontos de uma rede com a simetria dos sistemas cristalinos, conforme figura 3.3¹⁹.

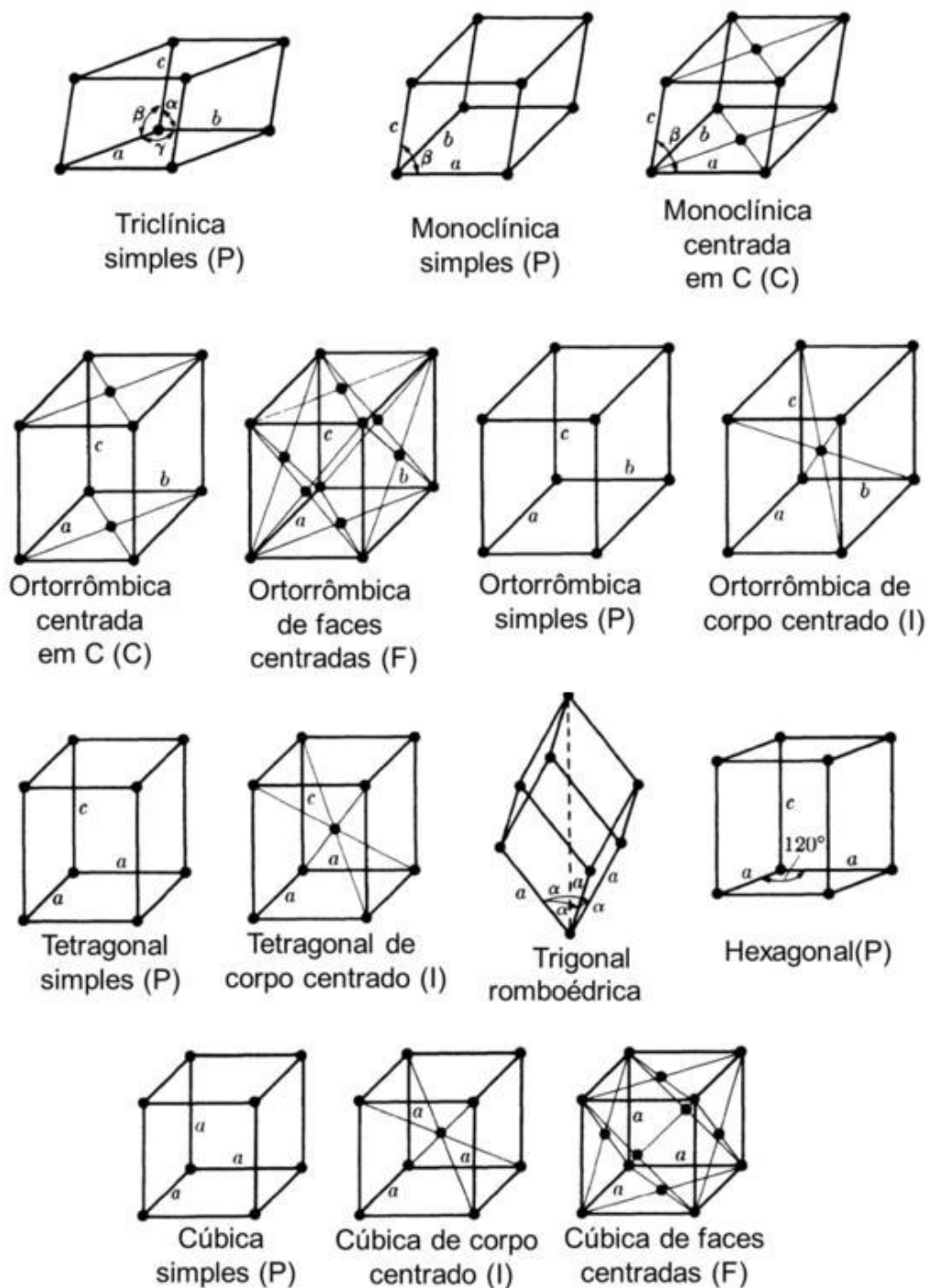


Figura 3.3 – As 14 redes de Bravais

Caso a periodicidade do cristal for compatível apenas com eixos de rotação ou inversão de ordem 1, 2, 3, 4, 6, a presença de um desses eixos implicará em algumas restrições à geometria da rede cristalina. Visto isso, é apropriado agrupar as classes de simetria que tenham características em comum, de maneira que os cristais que apresentem a mesma classe

possam ser descritas por células unitárias do mesmo tipo. As células unitárias serão selecionadas de forma mais apropriada para mostrar a simetria atual. Visto isso, podemos associar os parâmetros da rede cristalina e obter os sete sistemas cristalinos.

Tabela 3.1 – Sete sistemas cristalinos

Sistema cristalino	Simetria de Laue	Restrições axiais e angulares
Triclínico	$\bar{1}$	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$
Monoclínico	$2/m$	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ, \beta \neq 90^\circ$
Ortorrômbico	mmm	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Tetragonal	$4/mmm$	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Cúbico	$m\bar{3}m$	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Trigonal	$\bar{3}m$	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$ $\gamma < 120^\circ$
Hexagonal	$6/mmm$	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$

3.1.3 Simetria de ponto

A simetria pontual é regida pela congruência dos objetos (objetos que possuem a mesma forma e tamanho) e descreve a repetição periódica em torno de um ponto e deixa pelo menos um ponto fixo. Quando combinados os eixos de rotação possuem algumas restrições para suas combinações, quando dois eixos de rotação se combinam eles dão origem a um terceiro eixo de rotação, se dois eixos de rotação imprópria se combinam produz um terceiro eixo de rotação própria, se são dois eixos de rotação própria combinados geram um terceiro eixo de rotação própria e se combinados um eixo de rotação própria com um eixo de rotação imprópria produzirá um eixo de rotação imprópria; se considerarmos estas restrições entre a combinação destes eixos teremos origem a 32 grupos de ponto, descritos na tabela 3.2 ²¹.

Tabela 3.2 – Os 32 grupos de ponto em relação aos sete sistemas cristalinos

Sistema Cristalino	Centrossimétrico	Não-centrossimétrico	Não-centrossimétrico
		Enantiomorfo	Não-enantiomorfo
Cúbico	$2/m \bar{3} (m\bar{3})$	$\bar{4}3m$	$23 = 332$
	$4/m \bar{3} 2/m (m\bar{3} m)$	-	432
Tetragonal	$4/m/m 2/m (4/mmm)$	$4mm, \bar{4}m2$	422
	$4/m$	$\bar{4}$	4
Ortorrômbico	$2/m 2/m 2/m (mmm)$	$mm2$	222
Trigonal	$\bar{3}2/m (\bar{3}m)$	$3m$	$32 = 322$
	$\bar{3}$	-	3
Hexagonal	$6/m2/m2/m$	$6mm, \bar{6}2m$	622
	$(6/mmm)$	$\bar{6}=3/m$	6
	$6/m$		
Monoclínico	$2/m$	$\bar{2} = m$	2
Triclínico	$\bar{1}$	-	1

Desses 32 grupos de pontos, 11 são centrossimétricos e 21 não-centrossimétricos (11 são enantiomorfos e 10 não-enantiomorfos). Ressaltando que pontos enantiomorfos são pontos relacionados um ao outro como imagens de espelho ou centro de inversão²¹. Os onze grupos de pontos centrossimétricos são também conhecidos como grupos de Laue²⁰.

3.1.4 Grupos de espaço

Combinando as 14 redes de Bravais com os 32 grupos de ponto obteremos 73 grupos de espaço de simetria possíveis, e com as operações de simetria translacional (eixos e planos de deslizamento) teremos um adicional de mais 157 grupos de espaço, totalizando 230 maneiras de classificar a matéria cristalina, que também são denominados os 230 grupos de espaço, a descrição detalhada destes 230 grupos de espaço estão demonstradas na *International Tables for Crystallography (ITC)*²⁷.

Quando determinado o sistema cristalino de um composto em questão e também seu grupo de ponto, conseguimos determinar a unidade assimétrica, isso é importante, pois simplifica o trabalho na coleta dos dados, pois teremos a parte única dos dados, que terá padrão em sua repetição, e poderemos gerar o restante através das operações de simetria do grupo. Denominamos por unidade assimétrica a menor fração da célula unitária e única parte independente da estrutura, que de certa forma é uma porção estrutural única ou ainda uma fração de uma unidade de repetição da rede. A unidade assimétrica pode compor-se de um grupo de moléculas, uma molécula simples (única) ou ainda uma fração de uma molécula²⁷⁻²⁹.

3.2 Difração de raios X

3.2.1 Raios X

Em 1895, o físico alemão Wilhelm Conrad Röntgen realizava experimentos com tubos de raios catódicos (feixes de elétrons acelerados), quando observou que a colisão dos elétrons com as paredes do tubo evacuado produzia fluorescência em cristais e luminescência em gases. Ele conseguiu mostrar que os raios se propagavam em linha reta e tinha grande poder de penetração (maior que a da luz visível). A natureza desses raios era desconhecida, e assim foram chamados de raios X. Ao longo de muitos anos a natureza dos raios X foi estudada, eram partículas neutras, sendo sugeridas então que fossem ondas eletromagnéticas como a luz, com comprimento de onda na ordem de Å^{28,30}.

Em 1912, Max von Laue teve o intuito de testar a hipótese das ondas eletromagnéticas como natureza dos raios, através da difração de raios X por cristais. Ele argumentou que, se os cristais fossem compostos de átomos regularmente espaçados, poderiam atuar como centros de dispersão de raios X e, se os raios X eram ondas eletromagnéticas de comprimento de onda igual à distância interatômica, então deveria ser possível difratar raios X por meio de cristais. Por meio de sua supervisão e orientação, experimentos foram realizados para testar esta hipótese. Em uma das tentativas, um cristal de sulfato de cobre foi alinhado com um feixe colimado de raios X e um filme fotográfico foi colocado para gravar os feixes difratados que incidissem sobre ele, caso houvesse. Já no primeiro experimento obteve-se sucesso e mostrou seguramente que os raios X foram difratados pelo cristal e um padrão de manchas foi observado no filme fotográfico. Os experimentos realizados por Laue provaram que a natureza dos raios X era ondas

eletromagnéticas e também a periodicidade do arranjo dos átomos dentro de um cristal^{20,28}. A figura 3.4 mostra a representação esquemática de um tubo de geração de raios X.

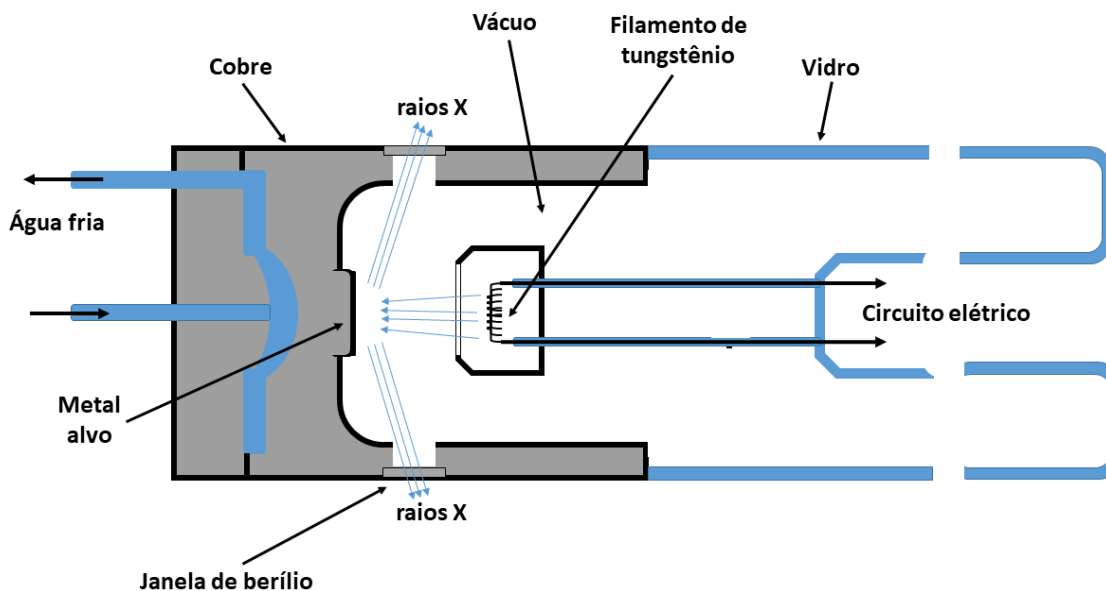


Figura 3.4 - Representação do esquemática do tubo de geração de raios X
Fonte: adaptado de (CULLITY, 1956)²⁵

Assim sendo, podemos conceituar os raios X como ondas eletromagnéticas com comprimento de onda entre 0,1 e 100 Å, produzidas a partir do bombardeio de um alvo metálico (geralmente cobre e molibdênio) com elétrons acelerados. Os raios X produzidos têm comprimentos de ondas definidos, característicos do elemento químico o qual o alvo é composto, além de um background contínuo de raios X. Os raios X característicos são produzidos quando elétrons das camadas mais internas (K ou L) são ejetados dos átomos do material do alvo. Quando um elétron de um orbital mais externo volta para um orbital vago, acontece emissão de energia sob forma de raios X com um comprimento de onda específico. O espectro dos raios X emitido tem uma intensidade máxima em alguns comprimentos de ondas característicos do material alvo. O comprimento de onda dos raios X encontra-se entre a região do ultravioleta e a região de raios gama^{19,22}.

Após a colisão dos elétrons com o alvo metálico, eles não perdem sua energia totalmente em uma única colisão, mas sim com uma sucessão de eventos. O resultado dessas colisões é a produção de um espectro contínuo de raios X chamado de radiação branca ou

bremsstrahlung. Se toda energia do elétron é transformada em radiação, a energia do fóton de raios X é dada por

$$E_{máx} = h\nu_{máx} = eV \quad (3.1)$$

onde h é a constante de Plank, $\nu_{máx}$ é a frequência máxima do fóton, e é a carga do elétron e V é o potencial¹⁹.

A intensidade de distribuição da radiação branca depende primeiramente da voltagem de aceleração e um pouco da natureza do elemento químico do qual o material do alvo foi feito, o espectro de raios X mostra um número de picos bem definidos de alta intensidade, que mudam de um material pro outro²⁰.

A superposição da radiação branca é uma série de picos definidos, que são resultantes de transições de elétrons entre os níveis de energia do átomo. O átomo mais interno (camada K) tem um (o mais alto) nível de energia, a camada L tem três níveis de energia e a camada M tem cinco níveis de energia. Se os elétrons incidentes tiverem energia suficiente, eles podem ejetar um elétron da camada K. Nessa situação, os elétrons incidentes são absorvidos e o comprimento de onda correspondente é chamado de limite de absorção K, chamado de λ_K , dado pela equação 3.2

$$E = \frac{hc}{\lambda_K} \quad (3.2)$$

Este estado de ionização do átomo tem curta duração e o átomo retorna ao seu estado fundamental como resultado do desprendimento de elétrons das camadas exteriores para camadas mais interiores, sendo cada transição acompanhada pela de emissão de um fóton de energia de raios X e comprimento de onda característico da diferença entre os níveis de energia. Os espectros eletromagnéticos são designados pela série K_α (para transições da camada L para a camada K), K_β (para transições da camada M para K) e assim por diante²⁸.

O decaimento da energia potencial quando vai de um nível de maior energia para um de menor energia aparece como radiação, e a energia das camadas são bem definidas, cada transição é dada por linhas mais monocromáticas possíveis²⁰.

Os principais picos são



$K_{\beta 1}, K_{\beta 2}$ $M \longrightarrow K$

No que diz respeito à difração de raios X, a série K_{α} é a mais importante, sua distinção é feita através métodos de filtro. Os filtros mais antigos são incapazes de distinguir entre os comprimentos de onda K_{α} e K_{β} . A radiação utilizada para difração de raios X deve ser o mais monocromático possível. As linhas K_{α} cumprem esse requisito, contudo, a presença de K_{β} é um incômodo. Felizmente, o uso de filtros é feito a fim de remover K_{β} em qualquer medida desejada, com uma perda muito pequena de K_{α} ^{20,28}.

À medida que o número atômico do elemento alvo aumenta, as linhas características se deslocam para comprimentos de onda mais curtos, e podemos, em princípio, selecionar qualquer alvo para fornecer o valor desejado para a linha K. Na prática, no entanto, isso é limitado a materiais que são condutores, sólidos, densos e de alto ponto de fusão. Felizmente, os elementos de transição do primeiro e segundo períodos atendem a esses requisitos e têm radiação característica na região que é mais útil para análise de estrutura de cristal²⁰.

3.2.2 Princípios de Laue e Bragg

A interação dos raios X com a matéria é um processo complexo, quando uma onda eletromagnética monocromática de certo comprimento de onda (λ) e intensidade unitária interage com a matéria, ou seja, incide sobre um cristal, as cargas que compõem o cristal se torna a origem de uma onda esférica secundária, logo este átomo ou o conjunto de átomos que sofre tal incidência de radiação, darão origem a novas ondas secundárias que tem o mesmo comprimento de onda que a onda incidente. O entendimento sobre a difração tem origem com Max Von laue e W. H. Bragg e H. L. Bragg; a difração acontecerá quando a diferença de caminhos entre os feixes difratados for igual um múltiplo inteiro do comprimento de onda^{26,31}, logo:

$$\mathbf{a} \cdot \mathbf{S} - \mathbf{a} \cdot \mathbf{S}_0 = \mathbf{a} \cdot (\mathbf{S} - \mathbf{S}_0) = h \lambda \quad (3.3)$$

Para descrever a rede cristalina é fundamental três vetores \mathbf{a} , \mathbf{b} e \mathbf{c} , no entanto, a difração ocorrerá nas direções que satisfaçam um sistema de três equações, estas equações são conhecidas de equações de Laue:

$$\mathbf{a} \cdot (\mathbf{S} - \mathbf{S}_0) = h \lambda \quad (3.4)$$

$$\mathbf{b} \cdot (\mathbf{S} - \mathbf{S}_0) = k \lambda \quad (3.5)$$

$$\mathbf{c} \cdot (\mathbf{S} - \mathbf{S}_0) = l \lambda \quad (3.6)$$

Os três inteiros h, k, l correspondem as equações de Laue, dão a ordem da interferência, e com base as equações de Laue define-se um vetor entre a diferença de caminho entre o feixe incidente e o feixe difratado (Figura 3.5), definido por:

$$|\mathbf{H}| = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^* = \frac{(\mathbf{S} - \mathbf{S}_0)}{\lambda} \quad (3.7)$$

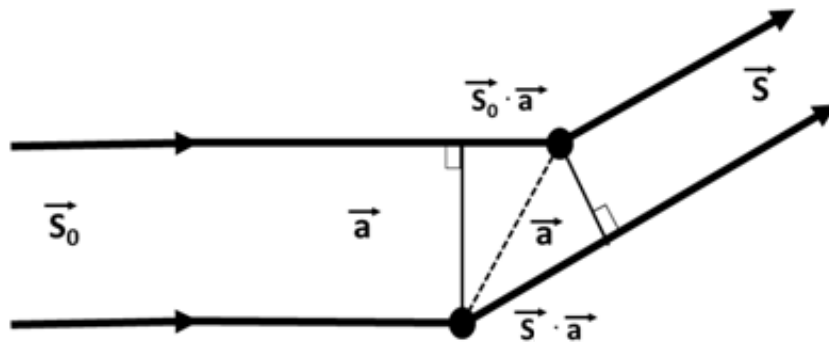


Figura 3.5 – Representação esquemática das projeções dos vetores entre a diferença de caminhos dos feixes incidente e difratado

Toda a descoberta sobre os raios X e estudos de Max Von Laue sobre a difração em cristais, ficou evidenciado que esse fenômeno poderia ser descrito em termos de difração de uma grade tridimensional. Já W. L. Bragg e seu filho W. H. Bragg fizeram uma interpretação onde a distribuição angular da radiação espalhada seria compreendida, analisando os raios difratados que se comportariam como se fossem refletidos através de planos por meio de pontos da rede do cristal, Bragg então formulou uma lei na qual apresenta as condições necessárias para que haja a difração em um cristal, denominada lei de Bragg (equação 3.8)²⁵.

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (3.8)$$

Onde d é a distância entre dois planos, θ é o ângulo medido em relação ao plano e λ é comprimento de onda do feixe incidido. A figura 3.6 representa esquematicamente a equação de Bragg (lei de Bragg), onde elucida que a diferença de caminho entre duas ondas incidentes precisa ser um múltiplo inteiro do comprimento de onda para que haja a interferência construtiva das ondas e conseqüentemente difração pelo cristal.

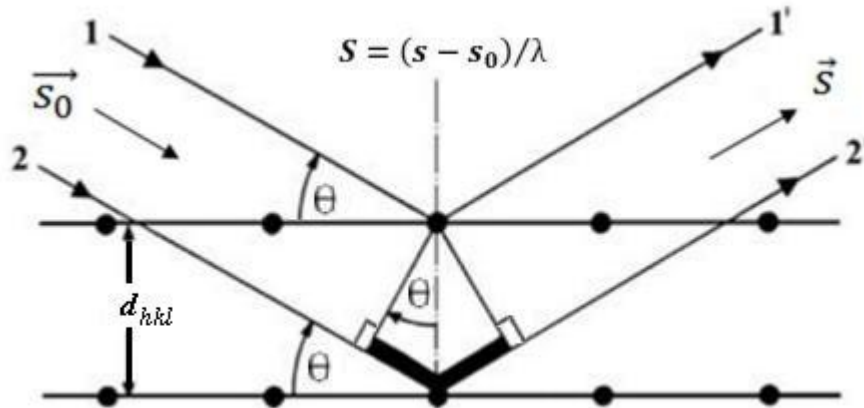


Figura 3.6 – Representação esquemática da equação de Bragg (Fora de escala)
Adaptado de: (GIAVOVAZZO *et al.*, 2011)¹⁹

3.3 Fator de estrutura, densidade eletrônica e transformada de Fourier

O fator de estrutura representa a amplitude da onda espalhada que depende apenas da estrutura cristalina, ele pode ser compreendido com o efeito do espalhamento de ondas nas direções hkl devido a N átomos na célula unitária, a equação para o fator de estrutura pode ser expressa como:

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^N f_j e^{2\pi i (hx_j + ky_j + lz_j)} \quad (3.9)$$

O Fator de estrutura (F_{hkl}) pode ser tido como a soma das ondas espalhadas por todos elementos infinitesimais da densidade eletrônica de uma célula unitária²⁰. A densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$ relacionado com o fator estrutura por um procedimento matemático chamado de transformada de Fourier, tal procedimento é uma transformada integral que expressa uma função em termos de funções de base senoidal, onde qualquer função pode ser expandida em uma série de harmônicos, seja por soma de senos e cossenos ou por exponenciais. A aplicação

da transformada de Fourier na Cristalografia permite relacionar a imagem de difração coletada com a posição dos átomos dentro da estrutura cristalina. Todavia se as intensidades correspondem ao fator de estrutura, que é uma representação da medida da amplitude de reflexão para um conjunto de planos hkl, podemos aplicar a transformada de Fourier inversa e assim obtemos a densidade eletrônica do composto em estudo^{19,22}, conforme (3.10)

$$\rho(\mathbf{r}) = \frac{1}{V} \sum_h |F(h)| e^{[2\pi i (\mathbf{h}\cdot\mathbf{r}) + i\phi(\mathbf{h})]} \quad (3.10)$$

3.4 Coleta de dados

A coleta de dados feita através de difração de raios X, onde é obtido um conjunto de dados gerados a partir das intensidades e posições dos feixes difratados pelo monocristal.

Vários fatores podem interferir na intensidade dos raios, mas apenas o fator de estrutura depende da estrutura cristalina. Para uma célula unitária podemos expressar o fator de estrutura através da equação 3.9

A posição de cada átomo é dada pelas coordenadas (x_j, y_j, z_j) , tendo um fator de espalhamento f_j nas direções hkl proporcional ao número de átomos da célula unitária. Cada onda difratada tem amplitude proporcional ao fator de espalhamento (f_j) e a uma fase φ com respeito a célula unitária. O fator de estrutura é a medida da onda espalhada, ele é a descrição matemática do padrão de difração^{20,23}.

A partir dos dados coletados, necessitamos do quadrado do módulo do fator de estrutura $|F_{(hkl)}|^2$ para a resolução da estrutura cristalina. Para se obter $|F_{(hkl)}|^2$ necessitamos fazer algumas correções através de fatores que nos permitem corrigir a intensidade medidas conforme equação (3.11)

$$I_{(hkl)} = cL(\theta)p(\theta)A(\theta)E(\theta)d(t)m|F_{(hkl)}|^2 \quad (3.11)$$

onde $L(\theta)$ é o fator de Lorentz e $p(\theta)$ é o fator de polarização, esses fatores são de correções geométricas, enquanto a correção por absorção $A(\theta)$ e a correção por extinção $E(\theta)$ são devido ao tipo do material, tamanho e morfologia do cristal, e no caso da extinção a qualidade do cristal também é relevante. O decaimento da amostra $d(t)$, diferente dos fatores citados

anteriormente ocorre em função do tempo. A multiplicidade m é relevante apenas para difração de pó e pode ocorrer em monocristais se a simetria do monocristal apresentar algumas reflexões hkl que sobrepõem o valor de θ . A constante c é apenas uma constante usada para dimensionamento. Após as correções necessárias, conhecida a cela unitária, os dados gerados são $h, k, l, |F_{(hkl)}|$ ou $h, k, l, |F_{(hkl)}|^2$ ²³.

A difração de raios X de um monocristal nos revela a imagem da estrutura cristalina. Podemos então calcular a densidade eletrônica em cada ponto da célula unitária. Considerando fator de estrutura $F_{(hkl)}$ como a soma das ondas espalhadas por todos os elementos infinitesimais da densidade eletrônica $\rho(x, y, z)$ em uma célula unitária, as posições atômicas são determinadas pela função de densidade eletrônica dada pela equação (3.12)

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_{hkl} F_{(hkl)} \exp[-2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)] \quad (3.12)$$

onde V é o volume da célula unitária e $F_{(hkl)}$ é o fator de estrutura ^{20,23}.

Observando as equações (3.9) e (3.12) vemos que são matematicamente semelhantes. Podemos transformar a equação do fator de estrutura (3.9) na equação de densidade eletrônica (3.12), assim como podemos fazer o inverso. Essas transformações são conhecidas como Transformadas de Fourier e são responsáveis pela formação de imagens por sistemas óticos ^{23,32}.

Podemos relacionar $F_{(hkl)}$ e $\rho(x, y, z)$ vetorialmente, conforme a equação

$$\rho(r) = \frac{1}{V} \sum_h F(\mathbf{h}) \exp[-2\pi i \mathbf{h} \cdot \mathbf{r}] = \rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_h |F(\mathbf{h})| \exp[-2\pi i \mathbf{h} \cdot \mathbf{r} + i\phi(\mathbf{h})] \quad (3.13)$$

sendo $F(\mathbf{h})$ o fator de estrutura na forma complexa e $\mathbf{h} \cdot \mathbf{r}$ corresponde ao produto escalar entre o vetor espalhamento no espaço recíproco \mathbf{h} e o vetor posição no espaço direto \mathbf{r} .

A determinação analítica de uma estrutura cristalina a partir das intensidades medidas fica impossibilitada devido à perda de toda informação das fases dos fatores de estrutura $\rho(x, y, z)$. Mesmo não existindo uma solução geral para o problema da fase, algumas relações matemáticas entre fatores de estrutura possibilitam encontrar diretamente conjunto de fases, podemos destacar dentre essas relações: Método de Patterson, Métodos Diretos, uso de

dispersão anômala, substituições isomórficas, substituições molecular e charge flipping. Para a resolução de estruturas cristalinas de pequenas moléculas os métodos de Patterson e Diretos são os mais utilizados ²³.

3.5 Solução da estrutura cristalina

Para a solução de uma estrutura cristalina, o conhecimento das fases dos fatores de estrutura são essenciais, entretanto, como vimos anteriormente as informações referentes as fase são perdidas e, portanto, devemos utilizar algumas relações matemáticas para obter um conjunto de fases. Para estruturas cristalinas de pequenas moléculas que não apresentam átomos pesados, como é o caso das estruturas analisadas nesse trabalho, o método utilizado para resolução da estrutura são os Métodos Diretos.

Os Métodos Diretos são denominados dessa forma, pois permitem obter diretamente através de relações matemáticas as fases dos fatores de estruturas a partir das amplitudes observadas. Sabemos que a densidade eletrônica pode ser obtida através da transformada de Fourier dos fatores de estrutura, dessa forma, devemos considerar algumas propriedades da densidade eletrônica: a densidade eletrônica é sempre positiva, $\rho(\mathbf{r}) \geq 0$ (positividade) e é composta por átomos discretos (atomicidade) ¹⁹.

3.6 Refinamento da estrutura cristalina

O refinamento da estrutura é feito com a finalidade de se obter dados mais fidedignos ao modelo proposto inicialmente, minimizando a diferença entre os módulos dos fatores de estrutura observados $|F|_{obs}$ e os calculados $|F|_{cal}$, realizando os ajustes necessários nos parâmetros atômicos determinados para encontrar uma estrutura mais aproximada do modelo medido ²².

3.6.1 Fatores residuais

Para determinar a qualidade do refinamento é essencial avaliar alguns indicadores de qualidade, é preciso entender os princípios básicos do refinamento da estrutura pelo método

dos mínimos quadrados. Todo o método é caracterizado pela comparação dos fatores da estrutura experimentalmente medidos, chamados de fatores observado - F_{obs} com aqueles calculados a partir do modelo atual, chamados de fatores calculados - F_{calc} . A ideia é que um bom modelo deve gerar fatores de estrutura tão semelhantes aos medidos quanto possível.

A partir do conjunto de dados experimentais tomados como parâmetros "verdadeiros" (ignorando erros experimentais) de referência, o modelo deve ser ajustado durante o refinamento de tal forma que a diferença entre F_{obs} e F_{calc} seja minimizada através do método dos mínimos quadrados.

A qualidade do refinamento é dada de acordo com os valores dos fatores residuais, que mostram se o refinamento está convergindo para o modelo esperado³³. Neste trabalho os valores usados como parâmetros de verificação da convergência dos dados são descritos no programa SHELXL³³.

Os fatores residuais utilizados para verificação da convergência dos dados são:

$$wR2 = \left[\frac{\sum w (F_{obs}^2 - F_{calc}^2)^2}{\sum w F_{obs}^2} \right]^{1/2} \quad (3.17)$$

O valor adequado para wR2 é menor que 0,15 e para R o valor adequado é menor que 0,05.

$$R = \frac{\sum ||F_{obs}| - |F_{calc}||}{\sum |F_{obs}|} \quad (3.18)$$

O parâmetro S(Goof) mostra a qualidade dos ajustes feitos durante o refinamento, ele depende da diferença entre os dados experimentais coletados e dos calculados, assim como da quantidade de parâmetros e dados observados. Seu valor adequado é próximo ou maior a 1.

$$S(Goof) = \left[\frac{\sum w (F_{obs}^2 - F_{calc}^2)^2}{(N_R - N_P)} \right]^{1/2} \quad (3.19)$$

onde N_R é o número de reflexões únicas e N_P de parâmetros refinados.

Capítulo IV

Materiais e Métodos

4.1 Descrição das amostras

As amostras desse trabalho foram fornecidas pelo professor José de Araújo Nogueira Neto do Departamento de Geologia da Universidade Federal de Goiás. Elas já vieram classificadas como berilo industrial de coloração esverdeada e azulada e como águas-marinhas azuladas.

O berilo industrial apresenta coloração esverdeada e azulada, com aspecto leitoso, opaco e com pequenas áreas translúcidas. As amostras são provenientes do mesmo pegmatito e já vieram fracionadas, separadas em pequenos potes de acordo com a cor apresentada. Trabalhamos com amostras esverdeadas – amostras 10 - e com amostras azuladas – amostras 13. A notação utilizada para descrição das amostras é o número que indica a cor da amostra, 10 ou 13, seguidos do número da amostra. Exemplo: amostra 10_1; indicando que é a amostra número 1 analisada da cor esverdeada, 10.

As águas-marinhas apresentam coloração levemente azulada, com aspecto límpido e translúcido. A amostra 37B tem uma coloração um pouco mais intensa que a amostra 50D, o que pode ser explicado devido a uma maior concentração de cromóforo nessa amostra.

Todas as amostras provêm da mesma gênese, sendo as amostras de águas-marinhas encontradas como núcleos gemológicos nas peças de berilo industrial. No total, foram analisadas 11 amostras de berilo industrial, sendo 8 esverdeadas e 3 azuladas e 2 amostras de água-marinha, uma de cada porção.

4.2 Coleta de dados

A seleção dos monocristais para coleta de dados foi feita com o auxílio de uma lupa com luz polarizada, observando aspectos importantes como formas mais regulares, faces planas e birrefringência.

As amostras já vieram fracionadas e não se fez nenhum tipo de fragmentação. O berilo industrial veio em quantidade satisfatória possibilitando a escolha de um monocristal mais adequado para coleta de dados. As águas-marinhas nos foram entregues em poucas unidades, o que dificultou a escolha de um monocristal mais adequado para coleta, mesmo em tamanho reduzido, ainda eram grandes para a realização da difração de raios X.

A coleta de dados de das amostras foram realizadas, no Difratorômetro BRUKER APEX II Duo³⁸, equipado com duas microfones, de cobre e molibdênio, e sistema OXFORD de criogenia. Todo o trabalho necessário para coleta de dados foi feita no Laboratório de Difração de Raios x do Instituto de Física/Universidade Federal de Goiás.

A coleta de dados foi realizada respeitando a seguinte ordem:

- Determinação da célula unitária
- Escolha das estratégias para coleta de dados
- Difração
- Integração das imagens coletadas durante o experimento
- *Scaling* dos dados
- Análise dos dados obtidos
- Determinação do grupo de espaço
- Solução da estrutura
- Refinamento da estrutura

As estratégias de cada coleta foram escolhidas de acordo com o monocristal a ser difratado, prezando sempre a melhor qualidade dos dados finais. Entretanto, em algumas amostras difratadas inicialmente, por falta de um conhecimento mais detalhado do material o limite de resolução adotado poderia ter sido maior, proporcionando uma melhor qualidade do conjunto de dados finais. Novos experimentos seriam realizados, mas devido a problemas na fonte de molibdênio do difratômetro até hoje não solucionados e a outros fatores, não pudemos realizar os experimentos novamente e dessa forma conseguir um conjunto de dados mais satisfatório.

4.3 Solução da estruturas cristalinas

A partir dos conjuntos de dados obtidos na difração de raios X, as estruturas cristalinas foram solucionadas com o programa SHELXS³⁹ na plataforma WinGX⁴⁰.

A partir dos parâmetros da célula unitária podemos determinar o tipo da estrutura. A tabela 4.1 nos mostra os dados das células unitárias das amostras, algumas relações entre os eixos e os volumes das células unitárias.

As amostras foram classificadas de acordo com os valores da razão c/a de modo crescente. Dessa forma, conseqüentemente as amostras foram agrupadas por tipo: octaedral, normal, tetraedral, em transição de octaedral para normal e em transição de normal para octaedral.

Tabela 4.1 – Dados estruturais das células unitárias

Tipo	Amostra	Eixo a (Å)	Eixo c (Å)	Razão c/a	a > c	Volume da célula unitária (Å³)
O	37B	9,2357(10)	9,1976(10)	0,9959	0,41%	679,43(13)
O/N	10_1	9,2074(2)	9,1791(2)	0,9969	0,31%	673,91(3)
N	10_9	9,2162(10)	9,1943(10)	0,9976	0,24%	676,32(13)
N	10_7	9,2184(2)	9,1974(2)	0,9977	0,23%	676,87(3)
N	10_2	9,2400(3)	9,2200(3)	0,9978	0,22%	681,72(4)
N	50D	9,2146(8)	9,1955(9)	0,9979	0,21%	676,17(1)
N/T	10_6	9,2125(2)	9,1983(2)	0,9985	0,15%	676,35(3)
N/T	13_2	9,2137(2)	9,1997(2)	0,9985	0,15%	676,35(3)
N/T	13_1	9,2054(5)	9,1919(5)	0,9985	0,15%	674,56(1)
N/T	10_5	9,2162(4)	9,2027(4)	0,9985	0,15%	676,94(1)
N/T	13_3	9,2109(2)	9,2012(3)	0,9989	0,11%	676,05(3)
T	10_4	9,2074(2)	9,1990(2)	0,9991	0,09%	675,38(3)
T	10_8	9,2090(3)	9,2014(3)	0,9992	0,08%	675,79(4)

Legenda: O – octaedral; N – normal; T - tetraedral

O eixo **a** sofreu alterações nos 13 monocristais difratados, variando entre 9,2054Å (13_1) e 9,2400Å (10_2). O eixo **c** apresentou uma variação um pouco mais significativa,

seus valores permaneceram entre 9,1791Å (10_1) e 9,2200Å (10_2). Os volumes das células unitárias caracterizam-se com valores entre 673,91 Å³ (10_1) e 681,72 Å³ (10_2).

A amostra 37B é a única do tipo octaedral, observa-se a razão c/a igual a 0,9959, ou seja, o eixo **a** é 0,41% maior que o eixo **c**. Por se tratar de uma água-marinha com coloração levemente azulada, esse resultado já era esperado. O Fe é apontado como cromóforo dessa espécie mineral, adentrando no sítio do Al podendo ocupar total ou parcialmente o sítio causando um aumento do eixo **a**⁴¹. Pode haver também átomos de Fe nos interstícios da estrutura, o que também apontado como causa da cor em berilos^{6,13,14}.

Amostra 10_1 apresentou razão c/a igual à 0,09969, sendo o eixo **a** 0,31% maior que o eixo, indicando transição entre os tipos octaedral e normal, devendo ser refinada como octaedral e como normal para decidir qual o melhor modelo para a amostra. Nesses casos, além da substituição do Al por Fe, um átomo de Li pode adentrar na rede cristalina durante o processo de cristalização e fazer uma substituição total ou parcial do Be. Ou ainda, o átomo de Fe que estava no sítio do Al pode ter saído da rede cristalina levando a amostra a ser classificada como normal sem substituições.

As amostras 10_9, 10_7 e 10_2 são amostras tipicamente do tipo normal com razão c/a entre 0,09976 e 0,09977, sendo em média o eixo **a** 0,23% maior que o eixo **c**. Isso indica estruturas com substituições nos sítios do Al por Fe e no sítio do Be por Li, ou estruturas em que não ocorreu nenhum tipo de substituição. Esses monocristais têm coloração esverdeada, sendo o Fe indicado como cromóforo dessa espécie, caso não exista substituição do Al por Fe, essa coloração pode ser devido a algum átomo de Fe presente nos interstícios das estruturas⁶. Os berilos do tipo normal são os que mais se assemelham a fórmula estrutural ideal, isso porque geralmente tem pouca porcentagem de impurezas em suas estruturas¹⁷.

A amostra 50D é uma água-marinha com uma coloração muito fraca, sendo praticamente incolor. A razão c/a é igual a 0,9979 sendo o eixo **a** 0,21% maior que o eixo **c**, indicando que ela seja do tipo normal, ou seja, podendo ter ou não substituição do Al pelo Fe, o que será indicado com o refinamento dos dados. Caso não haja substituição no do Al pelo Fe, a coloração da amostra pode ser atribuída a algum átomo de Fe que esteja nos interstícios da estrutura.

As amostras 10_6, 13_2, 13_1 e 10_5 estão em transição do tipo normal para o tipo tetraedral. O tamanho do eixo **a** está entre 9,2125Å e 9,2162Å e do eixo **c** entre 9,1983Å e

9,2027Å, a razão c/a é a mesma para essas amostras, 0,9985. As amostras 13_2 e 13_1 têm coloração azulada e assim como nas amostras esverdeadas, o Fe é apontado como cromóforo dessa espécie, portanto, caso não haja substituição do Al por Fe, a cor desses monocristais podem ser atribuídas a algum átomo de Fe presente nos interstícios da estrutura.

As amostras 10_4 e 10_8 apresentaram razão c/a igual a 0,9991 e 0,9992, sendo classificadas como tetraedrais. Nesse tipo de berilo, existe uma substituição total ou parcial do Be por Li, o que causa o aumento do eixo **c**, enquanto o eixo **a** permanece constante^{10,41}. Os monocristais analisados têm coloração esverdeada devendo, portanto, conter algum átomo de Fe em seus interstícios sendo a causa da cor.

4.4 Refinamento das estruturas cristalinas

As estruturas foram refinadas com o programa SHELXL⁴², através da plataforma WinGX⁴⁰.

Para o tratamento dos dados usamos a fórmula estrutural ideal, $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$, como parâmetro inicial para localização dos átomos principais na estrutura. Os refinamentos de todas as estruturas foram feitos de forma padronizada, respeitando a tipologia da amostra, conforme será explicado mais adiante.

Primeiramente os átomos da fórmula ideal $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$ foram localizados e refinamentos anisotropicamente. Feito o refinamento inicial, nas amostras classificadas como tetraedral foi feita uma substituição parcial do Si por Li, através do particionamento do sítio e refinando a ocupação dos dois átomos. E na amostra octaedral, o Fe substituiu parcialmente o Al. Também foi realizado o refinamento dos dois átomos nesses sítios.

Em todos os sítios compartilhados por dois átomos houve a tentativa de uma substituição total de um átomo pelo outro, o que não teve êxito. Diante disso, a escolha da substituição parcial foi a mais sensata.

Nas amostras normais tentou-se o refinamento com substituição nos sítios octaédricos e tetraédricos, mas não conseguimos concluir os refinamentos. Portanto, não foi feita nenhum tipo de substituição total e/ou parcial em nenhum sítio, sendo essas amostras sem substituição.

Em todas as amostras, após a localização dos átomos da fórmula estrutural ideal e feita as devidas substituições, quando existentes, notou-se dois picos significativos de densidade eletrônica residual nas posições 2a (0,0, ¼) e 2b (0,0,0), ou equivalentes em um dos canais paralelo ao eixo **c**, assim como também no eixo **c**.

A localização desses picos no canal foi à mesma em todas as estruturas, sendo em todos os casos o pico de densidade eletrônica residual na posição 2a mais acentuados.

Esses picos localizados de densidade eletrônica residual nos canais das estruturas são indicados na literatura como íons e/ou moléculas. Frequentemente, durante o processo de cristalização molécula(s) de água se adentram nesses interstícios atraídas para balancear as cargas elétricas existentes na estrutura e por atração eletrostática facilita a entrada de íons nos canais¹⁰.

Para as estruturas desse trabalho, refinamos em todas as estruturas um átomo de Fe no canal, visto que é ele indicado como cromóforo tanto da água-marinha azul, quanto do berilo verde. Para ocupação do outro sítio, considerando que a entrada de uma molécula de água no canal, refinamos um oxigênio referente a essa molécula no outro pico residual existente no canal. Entretanto, para a amostra 37B não conseguimos refinar os átomos citados nos canais, o refinamento só possível com um átomo de Na e uma molécula de água.

Baseado nos extensivos trabalhos de modelagem dos dados obtidos foi padronizado a forma de modelagem afim de que o tratamento seja o mais semelhante possível para todas as estruturas, gerando dados finais mais fidedignos a estrutura real.

O modelo utilizado nos refinamentos de todas as estruturas foi o de átomo neutro, pois não encontramos algum programa que fizesse o refinamento com modelo iônico para monocristais. Diante do exposto, todos os refinamentos foram baseados no modelo de átomos neutros, o que gerou algumas densidades residuais em torno de alguns sítios mesmo após diversos ciclos de refinamentos.

No total foram feitos três refinamentos para cada amostra de forma padronizada, ressaltando que para a amostra 37B, não foi refinado átomo de Fe no canal, mas um átomo de Na. Segue a descrição de cada refinamento:

Refinamento 1:

- Localização dos átomos da fórmula estrutural ideal

- Refinamento anisotrópico dos átomos da fórmula estrutural ideal
- Substituições pertinentes aos tipos de berilo
- Fixação dos parâmetros térmicos e refinamento das ocupações dos sítios compartilhados para determinação da proporção de cada átomo
- Determinação da estrutura base

Refinamento 2:

- Refinamento anisotrópico de um átomo de O, nomeado de OW, referente a uma possível molécula de água na posição 2a e refinamento de um átomo de Fe na posição 2b
- Fixação dos parâmetros térmicos e refinamento das ocupações dos átomos localizados nas posições 2a e 2b
- 1º ciclo de refinamento com fixação de todas as ocupações refinadas e refinamento dos parâmetros térmicos
- Refinamento alternado das ocupações dos sítios e dos parâmetros térmicos por mais 7 ciclos

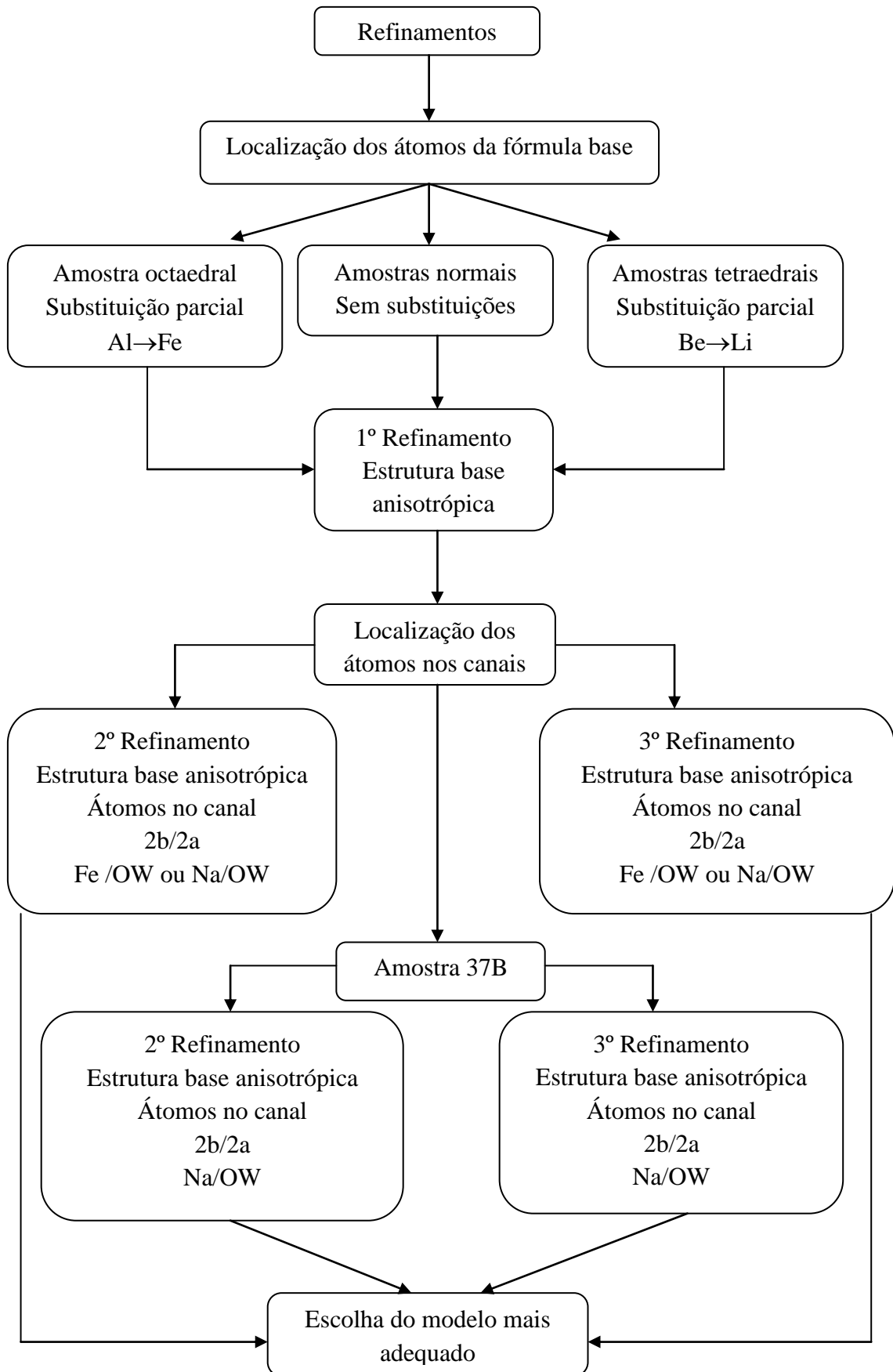
Refinamento 3

- Refinamento anisotrópico de um átomo de O, nomeado de OW, referente a uma possível molécula de água na posição 2b e refinamento de um átomo de Fe na posição 2a
- Fixação dos parâmetros térmicos e refinamento das ocupações dos átomos localizados nas posições 2a e 2b
- 1º ciclo de refinamento com fixação de todas as ocupações refinadas e refinamento dos parâmetros térmicos
- Refinamento alternado das ocupações dos sítios e dos parâmetros térmicos por mais 7 ciclos

As escolhas dos átomos a ser refinados nos canais foram feitas iniciando com as possíveis combinações mais simples de átomos e moléculas. Devido à coloração das amostras a existência de um átomo de Fe nos canais é bem provável. Sabendo que a existência de uma molécula no canal facilita a entrada de íons nos canais devido à atração eletrostática, optamos

por refinamentos com um átomo de Fe e um de O de forma alternada nas posições 2a e 2b. O fluxograma 4.1 mostra sinteticamente todas as etapas dos refinamentos.

Fluxograma 4.1 – Etapas dos refinamentos



4.5 Ligações de valência e Fingerprint

Em 1929, Pauling mostrou que os íons distribuem sua carga de valência entre as ligações que se formam. Posteriormente, mostrou também que a soma de valência, S , usada por cada ligação está correlacionada com seu comprimento, R . As equações (3.21) e (3.22) podem ser usadas para mostrar essa correlação

$$S_{ij} = \exp\left(\frac{R_0 - R_{ij}}{B}\right) \quad (3.20)$$

$$S_{ij} = \left(\frac{R_{ij}}{R_0}\right)^{-N} \quad (3.21)$$

onde R_{ij} é o comprimento da ligação entre os átomos i e j e S_{ij} é a valência experimental. R_0 , B e N são constantes empíricas escolhidas para assegurar que a soma das ligações de valência em torno de todos os íons (cátion ou ânion) em um grande número de estruturas bem determinadas sejam as mesmas que suas valências atômicas ou cargas formais^{3,34}.

Para a maioria dos meios em que encontram os cátions, o número de coordenação pode ser atribuído sem ambigüidade, mas surgem problemas quando a ligação é irregular, por exemplo, em torno de cátions com pares solitários que tipicamente têm um pequeno número de ligações primárias e várias ligações secundárias mais longas. Nesses casos, a escolha da distância de corte afeta fortemente os parâmetros de valência de ligação resultantes³.

Nas amostras minerais a presença de íons é frequente, em virtude disso a soma das ligações valências indica os possíveis íons existentes na estrutura. Perante o exposto, usaremos a soma das ligações de valência indicar os possíveis íons existentes na estrutura do berilo. Amostras cristalinas podem apresentar diferentes tipos de contatos entre átomos ou íons existentes em suas estruturas. Esses contatos contribuem de maneira quantitativa distintas para estabilidade da estrutura cristalina.

A quantificação da contribuição de cada contato é possível através dos fingerprints (impressões digitais), que são uma forma de mapeamento construído para quantificação dos contatos presentes em uma estrutura cristalina⁴. Tais mapeamentos utilizam por base as superfícies de Hirshfeld que representam regiões de contatos entre átomos³⁵. Nas estruturas apresentadas neste trabalho estão presentes muitos átomos metálicos, logo a quantidade de contatos a ser descrita é alta, então a representação dos locais de contatos pelas superfícies de

Hirshfeld torna-se desprezível. Contudo através dos fingerprints podemos realizar a quantificação percentual destes contatos que influenciam para estabilidade cristalina. Partindo das superfícies de Hirshfeld obtemos fingerprints únicos para cada estrutura por meio da equação³⁶:

$$w(r) = \sum_{a \text{ molecula}} \rho_a(r) / \sum_{a \text{ cristal}} \rho_a(r) = \rho_{\text{molecula}}(r) / \rho_{\text{cristal}}(r) \quad (3.22)$$

onde $w(r)$ é uma função contínua com $0 < w(r) < 1$ e $\rho_a(r)$ é uma distribuição eletrônica atômica esférica de interesse. Os fingerprints são plotados em um gráfico bidimensional construídos pela combinação das funções d_i (abscissa) e d_e (ordenada) que representam a distância da superfície de Hirshfeld até o interior do átomo mais próximo e a distância da superfície até o átomo exterior mais próximo, respectivamente⁴.

O software utilizado é o CrystalExplorer³⁷, que é gratuito para utilização acadêmica. Para cada uma das estruturas minerais deste trabalho foram plotados os fingerprints que indicaram contatos envolvendo átomos de oxigênios com os metais existentes nas estruturas.

A figura 4.1 mostra detalhadamente o fingerprint da amostra 13_2, evidenciando a contribuição de cada contato para a estabilidade da estrutura.

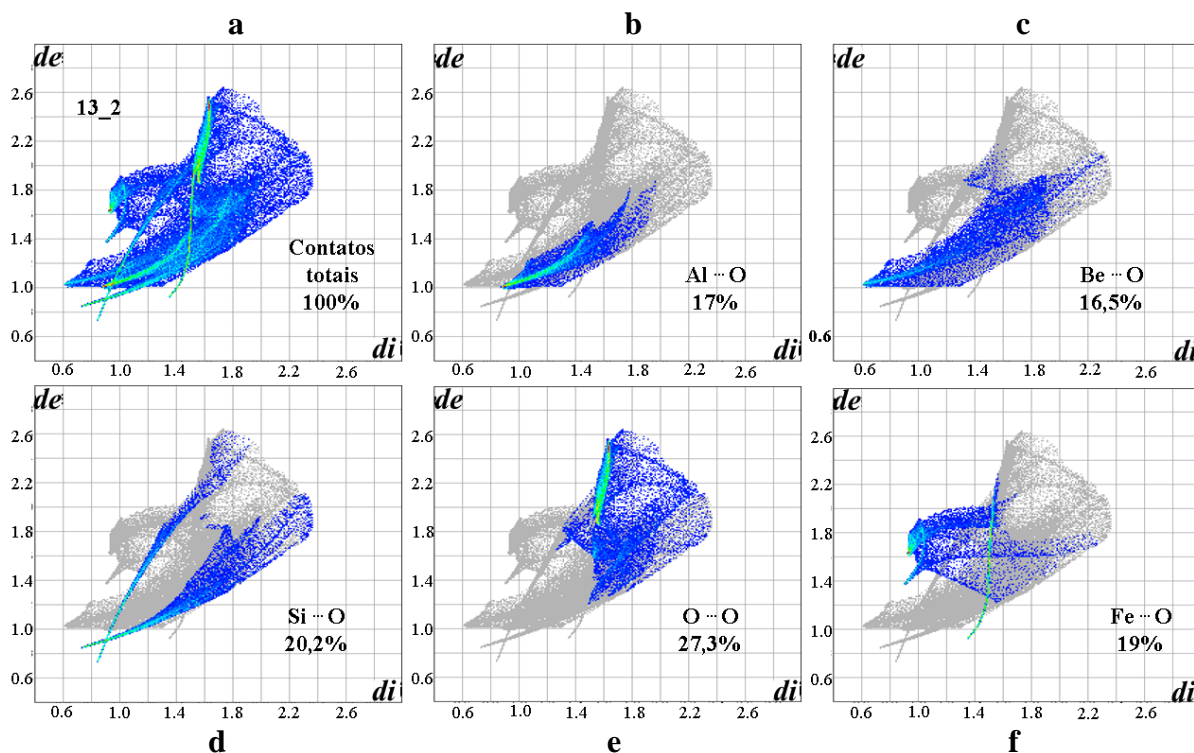


Figura 4.1 – Representação detalhada de um fingerprint

Capítulo V

Resultados e discussões

As amostras cristalinas apresentadas nesse trabalho mostraram bons resultados na difração de raios X. O conjunto de dados para cada estrutura foi satisfatório. A partir dos conjuntos de dados obtidos e refinados, foram propostos modelos cristalinos para cada estrutura de acordo com as possíveis substituições que foram apontadas ao analisarmos os tamanhos dos eixos e a razão entre o eixo **c** e o eixo **a**, que leva o berilo a cinco classificações: tetraedral, octaedral, normal, transição do tipo octaedral para normal e transição do tipo normal para tetraedral, a cor a qual foram classificados mineralogicamente e os possíveis íons causadores das cores.

Devido às diversas possibilidades estruturais das amostras, tentaram-se várias combinações de átomos descritas na literatura. Por ser tratar de amostras classificadas como berilo esverdeado e águas-marinhas levemente azuladas, é sensato a indicação do Fe como cromóforo dessa espécie. Podendo estar presente nessas estruturas em substituição total ou parcial no sítio do Al ou também nos canais da estrutura.

Todos os refinamentos foram baseados no modelo de átomos neutros, o que gerou algumas densidades eletrônicas residuais em torno de alguns sítios mesmo após diversos ciclos de refinamentos. Todos os dados das etapas de refinamento de todas as amostras estão disponíveis nos apêndices para consultas e esclarecimentos.

As comparações realizadas entre as amostras apresentaram resultados aproximados, o que já era esperado devido a pequena diferença existente entre as estruturas, mesmo se tratando de amostras com diferentes tipologias.

5.1 Refinamentos

5.1.1 Refinamentos das estruturas base

As tabelas 5.1 e 5.2 apresentam os valores dos primeiros refinamentos, ou seja, os refinamentos feitos apenas da estrutura base de cada amostra.

O primeiro refinamento realizado para todas as amostras indicou indícios de convergência com valores próximos dos parâmetros usados para qualificar os dados. Notamos dois picos de densidade eletrônica residual nas posições 2a (0,0,1/4) e 2b (0,0,0) localizados nos canais da estrutura.

Para as amostras dos tipos tetraedral e octaedral o primeiro refinamento se tornou estável apenas após o uso do comando EADP nos sítios particionados, ou seja, nas amostras tetraedrais o sítio do Be está particionado com o Li e na amostra octaedral o sítio do Al está particionado com o Fe. Esse comando iguala os deslocamentos dos parâmetros térmicos dos átomos que compartilham o mesmo o sítio. As tabelas 5.1 e 5.2 apresentam os valores do primeiro refinamento de cada amostra.

Tabela 5.1 – Refinamentos das estruturas base das amostras sem substituição – fatores residuais, densidades eletrônicas residuais e suas distâncias até o átomo mais próximo e picos residuais relevantes.

Amostra	10_1	10_2	10_5	10_6	10_7	10_9
wR2	0,1796	0,2054	0,2112	0,1743	0,1897	0,1680
R1 (obs data)	0,0532	0,0588	0,0608	0,0437	0,0501	0,0392
R1 (all data)	0,0532	0,0588	0,0610	0,0437	0,0506	0,0397
Goof	2,7950	1,2020	1,1700	1,1960	1,2290	1,2300
Mean shift/esd	0,0060	0,0010	0,0020	0,0000	0,0010	0,0010
Maximum shift/esd	0,0310	-0,0080	0,0080	0,0030	-0,0020	-0,0050
Max.shift	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Max. Du	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
$\rho_{\text{máx}}$	4,73 [3,45-O1]	5,06 [3,46-O1]	5,47 [3,45-O1]	6,69 [3,45-O1]	5,76 [3,45-O1]	6,00 [3,45-O1]
$\rho_{\text{mín}}$	-0,40 [2,62-O1]	-0,31 [1,66-Be]	-0,42 [1,38 - O1]	-0,46 [1,66- O1]	-0,38 [1,56-O1]	-0,36 [1,68-O1]
Picos residuais relevantes	2a/2b (0,0, ¼)/(0,0,0)	2a/2b (1,0, ¼)/(1,0,0)	2a/2b (1,0, ¼)/(1,0,0)	2a/2b (1,0, ¼)/(1,0,0)	2a/2b (1,0, ¼)/(1,0,0)	2a/2b (0,0, ¼)/(0,0,0)
	4,73/2,22	5,06/2,16	5,47/2,51	6,69/3,89	5,76/3,01	6,00/3,33

Continuação - Tabela 5.1 – Refinamentos das estruturas base das amostras sem substituição – fatores residuais, densidades eletrônicas residuais e suas distâncias até o átomo mais próximo e picos residuais relevantes.

Amostra	13_1	13_2	13_3	50D
wR2	0,1784	0,1809	0,2035	0,1668
R1 (obs data)	0,0424	0,0471	0,0626	0,0420
R1 (all data)	0,0430	0,0500	0,0637	0,0429
Goof	1,1850	1,2120	1,1410	1,1560
Mean shift/esd	0,0020	0,0010	0,0000	0,0000
Maximum shift/esd	0,0060	-0,0020	0,0000	0,0000
Max.shift	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Max. dU	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
$\rho_{m\acute{a}x}$	6,41 [3,45- O1]	6,58 [3,45- O1]	6,65 [3,45- O1]	6,34 [3,45- O1]
$\rho_{m\acute{i}n}$	-0,50 [1,69- O1]	-0,36 [1,63- O1]	-1,21 [0,26-Si1]	-0,80 [1,75-O1]
Picos relevantes	2a/2b (0,0, ¼)/(0,0,0) 6,41/4,28	2a/2b (0,0, ¼)/(0,0,0) 6,58/3,52	2a/2b (1,0, ¼)/(1,0,0) 6,65/3,48	2a/2b (0,0, ¼)/(0,0,0) 6,34/3,54

Nas amostras com algum tipo de substituições nota-se a predominância na ocupação dos sítios compartilhados pelos átomos da fórmula estrutural ideal. Na amostra octaedral a ocupação do sítio compartilhado entre o Al e o Fe é de 91% e 9% respectivamente, enquanto que nas amostras tetraedrais a ocupação do sítio compartilhado é aproximadamente 99% de Be.

Tabela 5.2 – Refinamentos das estruturas base das amostras com substituição – fatores residuais, densidades eletrônicas residuais e suas distâncias até o átomo mais próximo e picos residuais relevantes.

Amostra	37B	10_4	10_8
wR2	0,1873	0,2245	0,2054
R1 (obs data)	0,0393	0,0642	0,0586
R1 (all data)	0,0690	0,0644	0,0592
Goof	1,2540	1,1610	1,1550
Mean shift/esd	0,0000	0,0000	0,0000
Maximum shift/esd	0,0010	0,0000	0,0000
Max.shift	0,0000	0,0000	0,0000
Max. dU	0,0000	0,0000	0,0000
$\rho_{m\acute{a}x}$	5,52 [3,46-O1]	5,82 [3,45-O1]	5,13 [3,45-O1]
$\rho_{m\acute{i}n}$	-0,76 [1,19-O1]	-0,43 [2,62-O1]	-0,38 [2,62-O1]
Ocupações refinadas	Al 0,152036/0,16667 \cong 91 % Fe 0,014634/0,16667 \cong 9%	Be 0,245465/0,25 \cong 98% Li 0,004335/0,25 \cong 2%	Be 0,248735/0,25 \cong 99% Li 0,001265/0,25 \cong 1%
Picos relevantes	2a/2b (0,0, ¼)/(0,0,0) 5,52/2,61	2a/2b (1,0, ¼)/(1,0,0) 5,82/2,73	2a/2b (0,0, ¼)/(0,0,0) 5,13/2,41

5.1.2 Refinamentos completos das águas-marinhas

Além de apresentarem tipologia diferentes, as amostras de águas-marinhas tiveram comportamentos distintos durante as etapas de refinamento envolvendo a modelagem da densidade eletrônica existente nos canais.

Na amostra 37B, classificada como octaedral, a estrutura base apresenta sítio ocupado pelo Al compartilhado, no caso com o Fe. Como já mencionado não há consenso entre na literatura sobre a influência da localização dos íons nas estruturas e a cor apresentada pelo mineral.

Observando a tabela 5.3 que apresenta os dados de refinamentos completos da amostra 37B, nota-se que se trata de um refinamento com uma molécula de água no canal na posição 2a e um átomo de Na na posição 2b, divergindo dos refinamentos das demais amostras onde tem-se Fe no canal e não Na, isso ocorreu devido a instabilidade de refinamentos com uma molécula de água e um átomo de Fe nos canais, independente das posições em que fossem colocados. Diante dessa dificuldade, a escolha mais apropriada foi o refinamento com uma molécula de água e um átomo de Na no canal. Outras tentativas de refinamentos com os possíveis átomos existentes⁴³ não foram muito bem sucedidas, nos restando a combinação de um átomo de Na e uma molécula de água como a mais coerente.

Os valores apresentados nesse refinamento apontam um modelo adequado e satisfatório, mesmo persistindo uma pequena densidade eletrônica residual não modelada em torno do Na, gerada pelo refinamento feito com modelo de átomo neutro e ruídos provenientes do experimento.

Propomos então a fórmula estrutural para essa amostra como $\text{Be}_3\text{Al}_{1,98}\text{Si}_6\text{O}_{18,67}\text{Fe}_{0,02}\text{Na}_{0,25}$. Sendo a porcentagem (em massa) de cada elemento igual a 4,9% Be, 9,6% Al, 30,4% Si, 53,9% O, 0,2% Fe e 1,0% Na.

A amostra 50D foi refinada de forma padronizada, conforme explicado na seção 4.4, com as demais com um átomo de Fe e uma molécula de água nos canais, entretanto, assim como a amostra 37B não obtivemos sucesso com a molécula de água na posição 2a, tendo, portanto, apenas um refinamento satisfatório e estável. Os dados finais apresentam uma pequena densidade eletrônica residual em torno do Si proveniente do refinamento com modelo de átomo neutro e ruídos do experimento. A tabela 5.4 apresenta os dados do refinamento dessa amostra.

Tabela 5.3 – Refinamento da amostra 37B – fatores residuais, densidades eletrônicas residuais e suas distâncias até o átomo mais próximo e picos residuais relevantes.

Refinamento	2° Estrutura base com átomos no canal 2b/2a Na/OW
wR2	0,0772
R1 (obs data)	0,0234
R1(all data)	0,0531
Goof	1,2220
Mean shift/esd	0,0000
Maximum shift/esd	0,0000
Max.shift	0,0000
Max. Du	0,0000
$\rho_{m\acute{a}x}$	1,31 [0,00-Na]
$\rho_{m\acute{i}n}$	-1,14 [0,94-Na]
Ocupações refinadas	Al 0,164853/0,16667 \cong 99 % Fe 0,01817/0,16667 \cong 1% Na 0,02051/0,08333 \cong 25 % OW 0,05525/0,08333 \cong 66 %

Tabela 5.4 - Refinamentos da amostra 50D – fatores residuais, densidades eletrônicas residuais e suas distâncias até o átomo mais próximo e picos residuais relevantes.

Refinamento	2ª Estrutura base Átomos no canal 2b/2a Fe/OW
wR2	0,0623
R1 (obs data)	0,0237
R1 (all data)	0,0246
Goof	1,2310
Mean shift/esd	0,0000
Maximum shift/esd	-0,0010
Max.shift	0,0000
Max. dU	0,0000
$\rho_{m\acute{a}x}$	0,66 [0,77-Si]
$\rho_{m\acute{i}n}$	-0,58 [0,84-Si]
Ocupações refinadas	Fe 4,65E-03/0,08333 \cong 6% OW 0,0591/0,08333 \cong 71%

Observando a fórmula estrutural da amostra 50D, $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18,71}\text{Fe}_{0,06}$, notamos que é bem semelhante a fórmula estrutural ideal $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$. Sendo a porcentagem (em massa) dos elementos dessa estrutura iguais a 4,9% Be, 9,8% Al, 30,5% Si, 54,2% O e 0,6% Fe. Isso

reforça a tipologia da estrutura, visto que os berilos classificados como normais são os mais semelhantes a fórmula ideal.

5.1.3 Refinamentos completos dos berilos industriais

5.1.3.1 Amostra 10_1 em transição do tipo octaedral para normal

Feito o refinamento inicial da estrutura base, a modelagem da densidades eletrônicas encontradas nos canais foi realizada. A tabela 5.5 apresenta alguns parâmetros e indicadores estruturais dos refinamentos completos realizados. Essa amostra apresentou razão c/a igual 0,9969 indicando uma transição do tipo octaedral para normal. Inicialmente tentou-se um refinamento com características de amostra do tipo octaedral, entretanto, não houve sucesso nesse tipo de refinamento. Partimos então para refinamentos com característica de amostra do tipo normal e obtivemos sucesso, seguem os resultados.

Tabela 5.5 - Refinamentos da amostra 10_1 – fatores residuais, densidades eletrônicas residuais e suas distâncias até o átomo mais próximo e picos residuais relevantes.

Refinamento	2º	3ª
	Estrutura base Átomos no canal 2b/2a Fe /OW	Estrutura base Átomos no canal 2a/2b Fe/OW
wR2	0,0614	0,0606
R1 (obs data)	0,0220	0,0208
R1 (all data)	0,0220	0,0208
Goof	1,2380	1,2500
Mean shift/esd	0,0000	0,0000
Maximum shift/esd	0,0000	0,0000
Max.shift	0,0000	0,0000
Max. dU	0,0000	0,0000
$\rho_{máx}$	0,74 [0,00-Fe]	0,67 [0,00-Fe]
$\rho_{mín}$	-0,51 [0,644-Fe]	-0,36 [0,68-Fe]
Ocupação dos sítios no canal	Fe 8,40E-03/0,08333 \cong 1% OW 0,05998/0,08333 \cong 72%	Fe 0,02336/0,08333 \cong 28% OW 0,01536/0,08333 \cong 18%

Mesmo os dois refinamentos mostraram valores satisfatórios e semelhantes, o melhor modelo para a estrutura é o modelo do terceiro refinamento. A fórmula estrutura proposta é

$\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18,71}\text{Fe}_{0,28}$, sendo a porcentagem (em massa) de Be igual a 4,9%, do Al 9,7%, do Si 30,3%, do O 52,3 % e do Fe 2,8%.

5.1.3.2 Refinamento das amostras do tipo normais

Os refinamentos das amostras do tipo normal foram realizados com a estrutura base e Fe e água nos canais alternando as posições em cada refinamento. As tabelas 5.6, 5.7 e 5.8 apresentam os dados dos refinamentos completos realizados para essas amostras. Os resultados encontrados para os dois refinamentos de cada amostra foram semelhantes e convergiram indicando uma modelagem satisfatória dos dados. Assim como as ocupações dos sítios dos canais bem semelhantes de acordo com a posição ocupada em todas as amostras.

Para a amostra 10_2 o modelo mais adequado para descrição da estrutura é o do terceiro refinamento e a fórmula estrutural proposta é $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18,18}\text{Fe}_{0,30}$. O Be corresponde a 4,9% (em massa) da amostra, o Al 4,9%, o Si 30,3%, o O 52,2% e o Fe 3,0%.

Tabela 5.6 - Refinamentos da amostra 10_2 – fatores residuais, densidades eletrônicas residuais e suas distâncias até o átomo mais próximo e picos residuais relevantes.

Refinamento	2^a	3^o
	Estrutura base	Estrutura base
	Átomos no canal	Átomos no canal
	2b/2a	2a/2b
	Fe /OW	Fe/OW
Mean shift/esd	0,0000	0,0000
Maximum shift/esd	0,0000	0,0000
Max.shift	0,0000	0,0000
Max. dU	0,0000	0,0000
wR2	0,0714	0,0661
R1 (obs data)	0,0274	0,02332
R1 (all data)	0,0274	0,02332
Goof	1,1950	1,1780
$\rho_{m\acute{a}x}$	1,11	0,84
	[0,00- Fe]	[0,00- Fe]
$\rho_{m\acute{i}n}$	-0,62	-0,32
	[0,70- Fe]	[0,17- Si]
	Fe	Fe
Ocupação dos átomos no canal	0,01116/0,08333 \cong 13%	0,02459/0,08333 \cong 30%
	OW	OW
	0,06582/0,08333 \cong 80%	0,01469/0,08333 \cong 18%

Tabela 5.7 - Refinamentos da amostra 10_7 – fatores residuais, densidades eletrônicas residuais e suas distâncias até o átomo mais próximo e picos residuais relevantes.

Refinamento	2 ^a	3 ^o
	Estrutura base	Estrutura base
	Átomos no canal	Átomos no canal
	2b/2a	2a/2b
	Fe/OW	Fe/OW
wR2	0,0653	0,0573
R1 (obs data)	0,0210	0,0183
R1 (all data)	0,0215	0,0187
Goof	1,1960	1,1810
Mean shift/esd	0,0000	0,0000
Maximum shift/esd	0,0000	0,0000
Max.shift	0,0000	0,0000
Max. dU	0,0000	0,0000
	1,18	0,33
$\rho_{m\acute{a}x}$	[0,00-Fe]	[0,49-O1]
	-0,42	-0,34
$\rho_{m\acute{i}n}$	[0,62-Fe]	[0,56-Fe]
	Fe	Fe
Ocupação dos átomos no canal	0,02344/0,08333 \cong 28%	5,76E-03/0,08333 \cong 7%
	OW	OW
	0,01656/0,08333 \cong 20%	0,06066/0,08333 \cong 73%

O modelo mais adequado para a amostra 10_7 foi o gerado a partir do segundo refinamento, sendo a porcentagem (em massa) dos elementos na estrutura cristalina: 4,9% Be, 9,8% Al, 30,5% Si, 54,2% O e 0,7% Fe.

A amostra 10_9 teve seu melhor modelo com o terceiro refinamento, tem como fórmula estrutural $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18,18}\text{Fe}_{0,24}$ e a contribuição de cada elemento (em massa) igual a: 4,9% de Be, 9,7% de Al, 30,4% de Si, 52,5% de O e 0,24% de Fe.

Tabela 5.8 - Amostra 10_9- Refinamentos – fatores residuais, densidades eletrônicas residuais e suas distâncias até o átomo mais próximo e picos residuais relevantes.

Refinamento	2°	3ª
	Estrutura base	Estrutura base
	Átomos no canal	Átomos no canal
	2b/2a	2a/2b
	Fe/OW	Fe/OW
wR2	0,575	0,0559
R1(obs data)	0,0185	0,0170
R1(all data)	0,0190	0,0175
Goof	1,1450	1,1970
Mean shift/esd	0,0000	0,0000
Maximum shift/esd	0,0000	0,0000
Max. shift	0,0000	0,0000
Max. dU	0,0000	0,0000
	1,14	0,67
$\rho_{m\acute{a}x}$	[0,00 – Fe]	[0,00 – Fe]
	-0,62	-0,44
$\rho_{m\acute{i}n}$	[0,55 – Fe]	[0,05 - Si]
	Fe	Fe
Ocupação dos átomos no canal	6,26E-03/0,08333 \cong 8%	0,01995/0,08333 \cong 24%
	OW	OW
	0,06072/0,08333 \cong 73%	0,0152/0,08333 \cong 18%

5.1.3.3 Refinamento das amostras em transição do tipo normal para tetraedral

Assim como as demais estruturas, o refinamento feito nessas amostras foi baseado na estrutura base e Fe e água nos canais. Os resultados obtidos foram semelhantes, exceto pela amostra 10_5, onde apenas um refinamento foi possível.

O refinamento completo da amostra 10_5 encontra-se na tabela 5.9. Para esse monocristal o segundo refinamento mostrou resultados satisfatórios em todos os parâmetros analisados, observando se os valores do wR2, do R1 para os dados observados e do R1 para todos os dados indicam a convergência dos dados, o valor do goof, os valores dos erros Mean shift/esd, Maximum shift/esd, Max.shift e Max. Du, indicaram uma boa convergência dos dados, ficando abaixo dos parâmetros utilizados como referência para qualidade dos dados.

O wR2 está abaixo de 0,15 e os valores para os erros (R1) estão abaixo de 0,05, demonstrando a convergência dos dados. A concordância entre os dados experimentais e teóricos (goof) está próximo à unidade e os erros relativos ao deslocamento dos átomos (erros Mean shift/esd, Maximum shift/esd, Max.shift e Max. Du) estão iguais a 0.

O terceiro refinamento que seria com a estrutura base e com um átomo de Fe na posição 2a e um átomo de O, chamado de OW, na posição 2b não foi finalizado devido ao refinamento ser instável.

A fórmula estrutural proposta é $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18,73}\text{Fe}_{0,06}$ e a porcentagem (em massa) dos elementos é igual a: 4,9% de Be, 9,8% de Al, 30,5% de Si, 54,2% de O e 0,6% de Fe.

Tabela 5.9 – Refinamentos da amostra 10_5 – fatores residuais, densidades eletrônicas residuais e suas distâncias até o átomo mais próximo e picos residuais relevantes.

Refinamento	2 ^a
	Estrutura base Átomos no canal 2b/2a Fe /OW
wR2	0,0608
R1 (obs data)	0,0181
R1 (all data)	0,0183
Goof	1,3020
Mean shift/esd	0,0000
Maximum shift/esd	0,0000
Max.shift	0,0000
Max. dU	0,0000
$\rho_{\text{máx}}$	0,28 [0,67-O2]
$\rho_{\text{mín}}$	-0,28 [0,44-Si]
Ocupação dos átomos no canal	Fe 5,35E-03/0,08333 \cong 6% OW 0,06118/0,08333 \cong 73%

Interessante observar que os melhores modelos das amostras em transição do tipo normal para tetraedral foram os modelos do segundo refinamento (ver tabelas 5.11, 5.12, 5.13 e 5.14), ou seja, os refinamentos com um átomo de Fe na posição 2b e uma molécula de água na posição 2a. A seguir temos uma tabela com as fórmulas estruturais propostas para esses modelos e a porcentagem (em massa) da contribuição de cada elemento na composição da estrutura cristalina

Tabela 5.10 – Fórmulas estruturais propostas para esses modelos e a porcentagem (em massa) da contribuição de cada elemento na composição das estruturas cristalinas em transição do tipo normal para tetraedral

Amostra 10_5	Amostra 10_6	Amostra 13_1	Amostra 13_2	Amostra 13_3
$\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18,73}\text{Fe}_{0,06}$	$\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18,75}\text{Fe}_{0,05}$	$\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18,71}\text{Fe}_{0,07}$	$\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18,78}\text{Fe}_{0,06}$	$\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18,76}\text{Fe}_{0,07}$
4,9% de Be	4,9% de Be	4,9% de Be	4,9% de Be	4,9% de Be
9,8% de Al	9,8% de Al	9,8% de Al	9,8% de Al	9,8% de Al
30,5% de Si	30,5% de Si	30,5% de Si	30,5% de Si	30,5% de Si
54,2% de O	54,3% de O	54,2% de O	54,3% de O	54,2% de O
0,6% de Fe	0,5% de Fe	0,7% de Fe	0,6% de Fe	0,7% de Fe

Tabela 5.11 – Refinamentos da amostra 10_6 – fatores residuais, densidades eletrônicas residuais e suas distâncias até o átomo mais próximo e picos residuais relevantes.

Refinamento	2 ^a	3 ^a
	Estrutura base	Estrutura base
	Átomos no canal	Átomos no canal
	2b/2a Fe /OW	2a/2b Fe /OW
wR2	0,0550	0,0579
R1 (obs data)	0,0160	0,0177
R1 (all data)	0,0167	0,0183
Goof	1,2290	1,2080
Mean shift/esd	0,0000	0,0000
Maximum shift/esd	-0,0010	0,0000
Max.shift	0,0000	0,0000
Max. dU	0,0000	0,0000
$\rho_{m\acute{a}x}$	0,43 [0,00-OW]	1,15 [0,00-Fe]
$\rho_{m\acute{i}n}$	-0,38 [0,15-Si]	-0,39 [0,17-Si]
Ocupação dos átomos no canal	Fe 4,48E-03/0,08333 \cong 5%	Fe 0,02054/0,08333 \cong 25%
	OW 0,06273/0,08333 \cong 75%	OW 0,01651/0,08333 \cong 20%

Tabela 5.12 – Refinamentos da amostra 13_1 – fatores residuais, densidades eletrônicas residuais e suas distâncias até o átomo mais próximo e picos residuais relevantes.

Refinamento	2 ^a	3 ^a
	Estrutura base	Estrutura base
	Átomos no canal	Átomos no canal
	2b/2a	2a/2b
	Fe /OW	Fe /OW
wR2	0,0526	0,0598
R1(obs data)	0,0153	0,0184
R1(all data)	0,0159	0,0189
Goof	1,1730	1,1650
Mean shift/esd	0,0000	0,0000
Maximum shift/esd	0,0000	0,0000
Max.shift	0,0000	0,0000
Max. dU	0,0000	0,0000
$\rho_{m\acute{a}x}$	0,35 [0,66- O2]	1,78 [0,00- Fe]
$\rho_{m\acute{i}n}$	-0,43 [0,16- Si]	-0,52 [0,91- Fe]
Ocupação dos átomos no canal	Fe 5,45E-03/0,08333 \cong 7%	Fe 0,02257/0,08333 \cong 31%
	OW 0,05909/0,08333 \cong 71%	OW 0,01798/0,08333 \cong 22%

Tabela 5.13 - Refinamentos da amostra 13_2 – fatores residuais, densidades eletrônicas residuais e suas distâncias até o átomo mais próximo e picos residuais relevantes.

Refinamento	2 ^a	3 ^a
	Estrutura base	Estrutura base
	Átomos no canal	Átomos no canal
	2b/2a	2a/2b
	Fe /OW	Fe /OW
wR2	0,0616	0,0670
R1 (obs data)	0,0216	0,0232
R1 (all data)	0,0242	0,0257
Goof	1,1580	1,1520
Mean shift/esd	0,0000	0,0000
Maximum shift/esd	0,0000	0,0000
Max.shift	0,0000	0,0000
Max. dU	0,0000	0,0000
	0,73	1,77
$\rho_{m\acute{a}x}$	[0,00-OW]	[0,00-Fe]
	-0,46	-0,48
$\rho_{m\acute{i}n}$	[0,22-Si]	[0,25-Si]
	Fe	Fe
Ocupação dos átomos no canal	4,86E-03/0,08333 \cong 6%	0,02264/0,08333 \cong 27%
	OW	OW
	0,06484/0,08333 \cong 78%	0,0155/0,08333 \cong 19%

Tabela 5.14 - Refinamentos da amostra 13_3 – fatores residuais, densidades eletrônicas residuais e suas distâncias até o átomo mais próximo e picos residuais relevantes.

Refinamento	2 ^a	3 ^a
	Estrutura base	Estrutura base
	Átomos no canal	Átomos no canal
	2b/2a	2a/2b
	Fe /OW	Fe /OW
wR2	0,1144	0,1177
R1 (obs data)	0,0448	0,0454
R1 (all data)	0,0458	0,0464
Goof	1,0760	1,0790
Mean shift/esd	0,0000	0,0000
Maximum shift/esd	0,0000	0,0000
Max.shift	0,0000	0,0000
Max. dU	0,0000	0,0000
$\rho_{m\acute{a}x}$	1,51 [0,26-O2]	1,72 [0,00-Fe]
$\rho_{m\acute{i}n}$	-1,64 [0,24-Si]	-1,66 [0,24-Si]
Ocupação dos átomos no canal	Fe 5,55E-03/0,08333 \cong 7%	Fe 0,02197/0,08333 \cong 26%
	OW 0,06348/0,08333 \cong 76%	OW 0,01802/0,08333 \cong 22%

5.1.3.4 Refinamento das amostras do tipo tetraedral

Os refinamentos das amostras tetraedrais foram feitos com a estrutura base com substituição parcial do Be por Li e com Fe e água nos canais das estruturas. Conseguindo estabilidade para todas as possíveis configurações dos átomos nos canais. As tabelas 5.15 e 5.16 apresentam os resultados para os refinamentos das duas estruturas dessa tipologia.

Tabela 5.15 - Refinamentos da amostra 10_4 – fatores residuais, densidades eletrônicas residuais e suas distâncias até o átomo mais próximo e picos residuais relevantes.

Refinamento	2ª	3ª
	Estrutura base	Estrutura base
	Átomos no canal	Átomos no canal
	2b/2a	2a/2b
	Fe /OW	Fe /OW
wR2	0,0680	0,0601
R1 (obs data)	0,0224	0,0190
R1 (all data)	0,0226	0,0193
Goof	1,2170	1,2690
Mean shift/esd	0,0000	0,0000
Maximum shift/esd	0,0000	0,0000
Max.shift	0,0000	0,0000
Max. Du	0,0000	0,0000
	0,53	0,47
$\rho_{m\acute{a}x}$	[0,00-Fe]	[0,00-Fe]
	-0,55	-0,31
$\rho_{m\acute{i}n}$	[0,63-Fe]	[0,29-Si]
	Be	Be
	0,19695/0,25 \cong 79%	0,240417/0,25 \cong 96%
	Li	Li
Ocupações refinadas	0,05305/0,25 \cong 21%	0,009652/0,25 \cong 4%
	Fe	Fe
	8,06E-03/0,08333 \cong 10%	0,02055/0,08333 \cong 25%
	OW	OW
	0,06186/0,08333 \cong 74%	0,01818/0,08333 \cong 22%

Tabela 5.17 - Refinamentos da amostra 10_8 – fatores residuais, densidades eletrônicas residuais e suas distâncias até o átomo mais próximo e picos residuais relevantes.

Refinamento	2 ^a	3 ^a
	Estrutura base	Estrutura base
	Átomos no canal	Átomos no canal
	2b/2a Fe /OW	2a/2b Fe /OW
wR2	0,0656	0,0591
R1 (obs data)	0,0223	0,0185
R1 (all data)	0,0227	0,0189
Goof	1,1810	1,3110
Mean shift/esd	0,0000	0,0000
Maximum shift/esd	0,0000	0,0000
Max.shift	0,0000	0,0000
Max. dU	0,0000	0,0000
$\rho_{m\acute{a}x}$	0,98 [0,00-Fe]	0,27 [0,40-O1]
$\rho_{m\acute{i}n}$	-0,38 [0,72-Fe]	-0,30 [0,73-SI]
Ocupações refinadas	Be	Be
	0,23853/0,25 \cong 95%	0,22637/0,25 \cong 91%
	Li	Li
	0,01147/0,25 \cong 5%	0,02363/0,25 \cong 9%
	Fe	Fe
	0,02437/0,08333 \cong 29%	5,78E-03/0,08333 \cong 7%
	OW	OW
	0,01554/0,08333 \cong 19%	0,06402/0,08333 \cong 77%

O melhor refinamento para as duas amostras foi o terceiro refinamento, ou seja, a estrutura base refinada com um Fe na posição 2a e uma molécula de água na posição 2b. Os modelos finais para essas amostras apresentam quantidade bem diferenciadas de cada elemento em suas composições. A porcentagem em (em massa) dos elementos e as fórmulas estruturais para as duas estruturas cristalinas estão dispostas na tabela 5.17. Mesmo sendo da mesma tipologia e tendo a mesma gênese, as duas amostras apresentam quantidades com diferenças significativas de cada elemento.

Tabela 5.17 – Fórmulas estruturais propostas para esses modelos e a porcentagem (em massa) da contribuição de cada elemento na composição das estruturas cristalinas

Amostra 10_4	Amostra 10_8
$\text{Be}_{2,89}\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18,22}\text{Fe}_{0,25}\text{Li}_{0,12}$	$\text{Be}_{2,75}\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18,77}\text{Fe}_{0,07}\text{Li}_{0,29}$
4,7% de Be	4,4% de Be
9,7% de Al	9,8% de Al
30,4% de Si	30,5% de Si
52,6% de O	54,3% de O
2,5% de Fe	0,7% de Fe
0,1% de Li	0,4% de Li

5.2 Estrutura cristalina

As estruturas cristalinas de todas as amostras estão disponíveis na figura 5.1. Constatamos que todas as estruturas são muito semelhantes e apresentam conformações semelhantes de acordo com os tipos de berilo existentes. Tais conformações se mostram um pouco distintas devido às substituições existentes ou não nas amostras, que geram distorções maiores ou menores nas estruturas. A seguir serão propostos os modelos finais propostos baseados nos refinamentos para as estruturas de acordo com a tipologia apresentada.

5.2.1 Amostra 37B

O modelo final da estrutura cristalina para essa água-marinha consiste na estrutura base refinada com o Al compartilhando o sítio com Fe^{3+} conforme indicado pelo soma das ligações de valência⁴⁴. Nos canais foram refinados um Na, indicado como Na^+ na posição 2b e uma molécula de água na posição 2a.

A porcentagem de ocupação do Fe no sítio é de apenas 1%, correspondendo há apenas uma quantidade de 0,2%. Além dessa pequena quantidade Fe existente nesse monocristal e a falta de um íon de Fe^{+2} nos canais da estrutura são sugestivamente a causa da fraca coloração dessa amostra.

O íon Na^+ ocupa apenas $\frac{1}{4}$ do sítio, essa baixa ocupação pode estar ligada ao fato que o sítio 2b é menor e se encontra entre os anéis da estrutura. A molécula de água encontra-se ocupando 66% do sítio 2a.

5.2.2 Amostra 50D

Para essa amostra de água-marinha também foi obtido apenas um refinamento estável. A estrutura base foi refinada sem nenhuma substituição. Nos canais, o método das valências das ligações⁴⁴ indicam a presença do íon Fe^{2+} na posição 2b, além de uma molécula de água na posição 2a.

O Fe ocupa apenas 6% do sítio, existindo apenas 0,6% (em peso) desse elemento na estrutura cristalina. A molécula de água apresentação ocupa o sítio 2a na mesma proporção da outra amostra de água-marinha, ocupando 77% do sítio,

5.2.3 Amostra 10_1

O melhor refinamento para essa amostra, como já visto na seção 5.1.3.2, foi o terceiro refinamento, sendo esse o modelo proposto para a estrutura. Pelo método das valências de ligações, podemos indicar que íon de Fe encontrado nos canais da estrutura é o Fe^{2+} . Esse modelo apresenta a estrutura base refinada sem substituições com o Fe na posição 2a ocupando 28% do sítio e a água na posição 2b ocupando apenas 18% do sítio.

5.2.4 Amostras do tipo normal

As amostras do tipo normal apresentam as duas configurações de refinamento bem semelhantes, podendo as duas serem propostas como modelo para essas estruturas.

Os modelos propõem a estrutura base sem substituições refinada com um Fe, indicado como Fe^{2+} pelo soma das ligações de valência⁴⁴, e uma molécula água alternados nas posições 2b e 2a.

Assim como na amostra 50D e na amostra 10_1, no primeiro modelo proposto com o Fe na posição 2b indicou uma pequena ocupação desse sítio em média 9%, enquanto a água ocupando em média 75%. O segundo modelo proposto mostrou uma ocupação maior do Fe, em média 27%, enquanto que a água ocupou em média 18%.

Podemos então propor para as amostras do tipo normal um modelo final com a estrutura base refinada sem substituições com o Fe na posição 2a e uma molécula de água na posição do 2b nos canais.

5.2.5 Amostras em transição do tipo normal para tetraedral

A amostra 10_5 apresentou apenas um refinamento estável, sendo a estrutura base refinada sem substituições com Fe na posição 2b e uma molécula de água na posição 2a, esse comportamento foi semelhante ao da amostra 50D. Portanto, esse é o modelo proposto para essa estrutura.

As demais amostras (10_6, 13_1, 13_2 e 13_3) apresentaram refinamento muito semelhantes aos das amostras do tipo normal. A ocupação do Fe no sítio 2b foi em média de 6% e na posição 2a de 27%. A molécula de água ocupou em média 75% a posição 2a e 21% a posição 2b. Contudo, todas as amostras em transição do tipo normal para tetraedral apresentaram melhor refinamento quando refinada a estrutura base com um átomo de Fe na posição 2b e uma molécula de água na posição 2a e, portanto, esse é o modelo final proposto para essas estruturas.

Segundo o método da soma das ligações de valência⁴⁴, na posição 2b encontra-se o íon Fe²⁺.

5.2.6 Amostras do tipo tetraedral

Os refinamento feitos para as amostras tetraedrais, 10_4 e 10_8, apresentaram valores bem próximos, contudo as duas mostram melhores valores quando refinadas com estrutura base, na qual o Be está parcialmente substituído pelo Li, indicado como Li⁺ pelo método das valências de ligação⁴⁴ e com Fe²⁺ e uma molécula de água nas posições 2a e 2b nos canais da estrutura.

5.3 Comparação entre as diferentes tipologias

Mesmo apresentando tipologias distintas, as amostras podem ser semelhantes entre si. As estruturas que estão em transição de um tipo para outro pode apresentar semelhanças com as duas tipologias ou não. Subsequente são apresentados alguns comparativos entre diferentes estruturas estudadas através da sobreposição das estruturas e dos fingerprints apresentados para cada estrutura.

A comparação entre as águas-marinhas tem o intuito de mostrar a semelhança entre as duas estruturas, por se tratar de minerais classificados como gema.

A amostra 10_1 foi classificada em transição do tipo octaedral para normal, portanto serão feitas comparação com a amostra 37B, classificada com octaedral e com a amostra 10_9, classificada como normal. Dessa forma, poderemos definir com qual tipologia a amostra 10_1 mais se assemelha.

Também foi realizada a comparação entre amostras de mesma tipologia, 10_2 e 10_9 (amostras classificadas como normais), 13_3 e 10_6 (classificadas como em transição do tipo normal para tetraedral) e 10_4 e 10_8 (amostras classificadas como tetraedrais).

A amostra 13_3 também foi comparada com a amostra 10_4, por se tratar de uma amostra em transição do tipo normal para tetraedral, com a finalidade de se analisar com qual tipologia ela mais se assemelha.

As amostras 10_6 (classificada em transição do tipo normal para tetraedral) foi comparada a amostra 10_7 (classificada como normal), afim de comparação entre as diferentes tipologias.

5.3.1 Comparação entre as águas-marinhas

As amostras de águas-marinhas apresentaram tipologias diferentes (37B octaedral e 50D normal) com alguns semelhanças nos refinamentos, mostrando-se estáveis apenas com a molécula de água na posição 2a e um íon de Na ou Fe na posição 2b como já visto anteriormente.

Analisando as principais ligações nos tetraedros e no octaedro das estruturas, observamos que nas ligações Si-O no tetraedro SiO_4 da amostra 37B são aproximadamente 0,2% maiores que na amostra 50D e o volume aproximadamente 0,8% maior. Como consequência dessa diferença de tamanho das ligações, o anel da amostra 37B é maior como pode visto na figura 5.2. Contudo, a variação angular quadrática para a amostra 50D é 7% maior que na amostra 37B, o que ocorre pelo fato que o comprimento das ligações Si-O da amostra 50D são menores, causando uma tensão maior que na outra amostra.

No octaedro da estrutura 37B houve ocupação parcial do sítio do Al^{3+} por Fe^{3+} , conforme indicado pelas ligações de valência. Essa substituição parcial causa um aumento no volume do poliedro, uma vez que passa a receber íons com raios maiores, o que consequentemente gera um aumento nas distâncias Me-O, assim como uma maior distorção.

Diante disso, observamos um aumento de 0,3% nessas distâncias da amostra 50D para a 37B, um volume 0,7% maior e uma variação angular quadrática de 3%.

A substituição no octaedro gera uma diminuição na distorção do tetraedro BeO_4 . A distância Be-O na amostra 37B é 0,06% maior que na 50D, sendo os volumes iguais. Como esperado, a variação angular quadrática da amostra 37B é 0,3% menor que na 50D, o que é consequência da diminuição na distorção do tetraedro.

Todas as mudanças ocorridas devido a substituição do Al por Fe estão intimamente ligadas a quantidade de Fe presente na estrutura. Todas as distâncias, ângulos, volumes e variação angular quadrática estão disponíveis no apêndice V.

As duas amostras apresentam diferenças conformacionais consequentes da substituição parcial do Al pelo Fe na amostra 37B. Contudo, ao sobrepormos as duas observamos que as mesmas se sobrepõem de maneira regular, todavia as diferenças nos tamanhos das ligações ficam evidenciadas (figura 5.1).

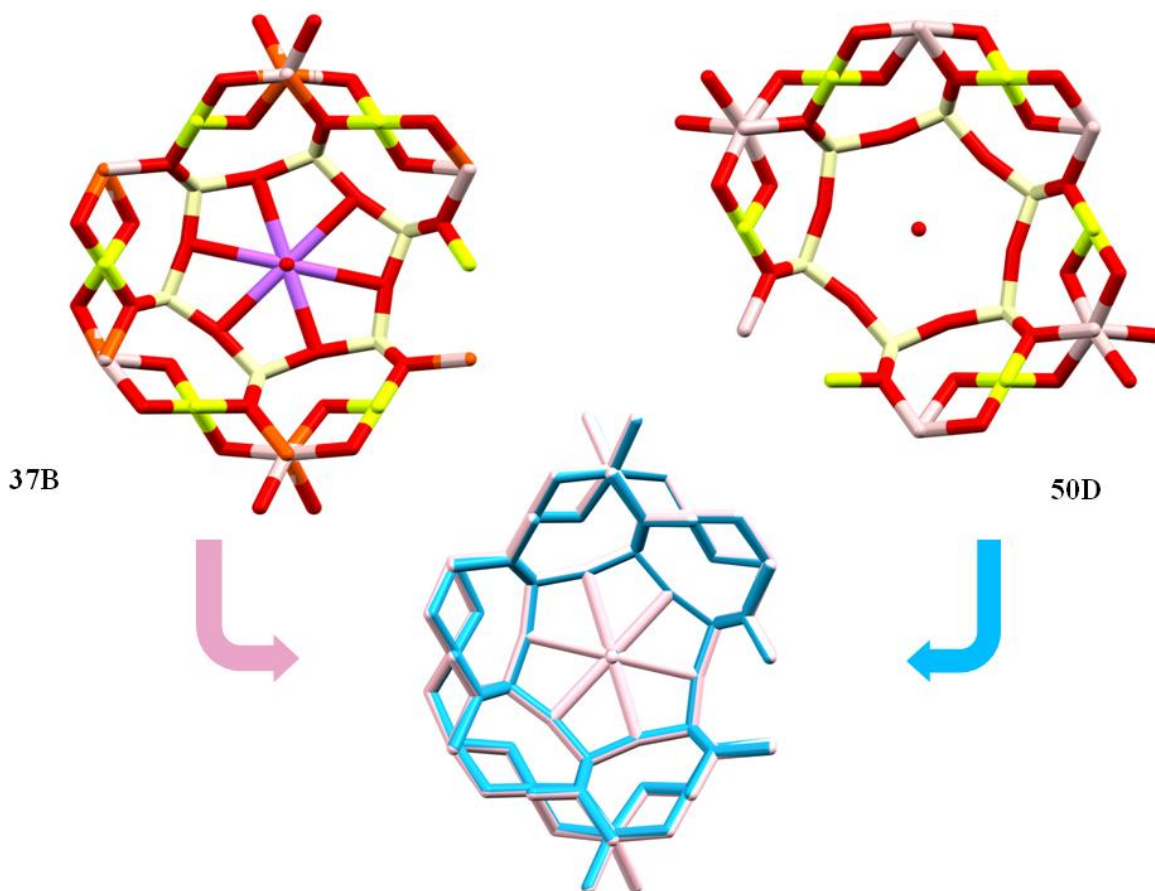
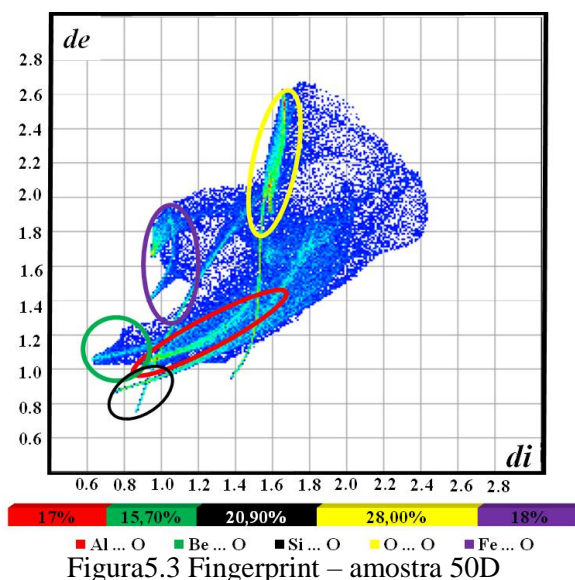
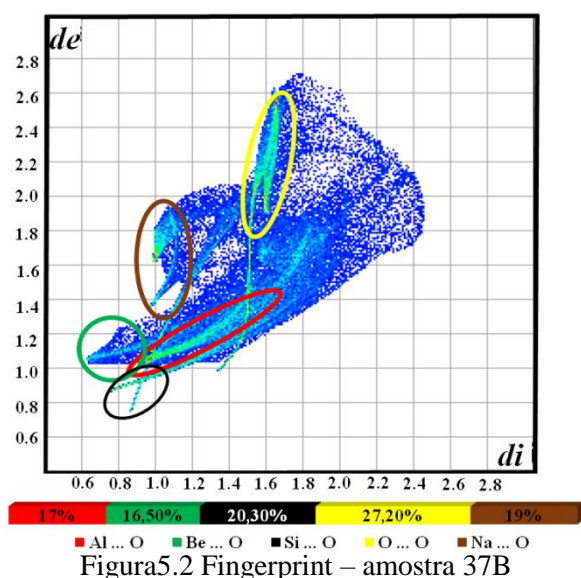


Figura 5.1 – Sobreposição das estruturas 37B e 50D

Os fingerprints (figuras 5.2 e 5.3) das estruturas nos mostra a porcentagem que cada ligação contribui para a estabilidade da estrutura. Observamos porcentagem das ligações Be-O que contribuem para estabilidade das estruturas diferem em 0,8% o que gera apenas uma sutil diferença nas áreas relativas à essas ligações. A contribuição das ligações Si-O divergem em 0,6%, sendo a maior contribuição dessas ligações na amostra 37b. As interações O-O apresentam regiões mais distintas, sendo a contribuição para a estrutura 50D 0,8% maior que na estrutura 37B. As contribuições das ligações Na-O na estrutura 37b e Fe-O na estrutura 50D, apresentam regiões com diferenças notáveis.



5.3.2 Comparação entre as amostras 10_1/37B e 10_1/10_9

A amostra 10_1 encontra-se em transição do tipo octaedral para normal. Diante disso, podemos compará-la com as duas tipologias. Os refinamentos apontaram como tipologia ideal a normal, pois a amostra não refinou como octaedral. Entretanto, ainda pode-se haver semelhanças com a tipologia octaedral. A seguir serão analisadas as duas possibilidades.

A comparação entre as amostras 10_1 e 37B nos leva a valores semelhantes aos da seção anterior. No tetraedro SiO_4 a ligações Si-O da amostra 37B são 0,3% maiores que na 10_1, o volume do tetraedro é 0,8% maior na amostra 37B em relação a 10_1 e a variação angular quadrática é 9% menor na amostra 37B.

A substituição do sítio do Al^{3+} por Fe^{3+} no octaedro da amostra 37B causou um aumento de 0,4% na distância Al-O e de 1% no volume do octaedro e um aumento de 1,4% na variação angular quadrática.

No tetraedro BeO_4 , a distância Be-O é apenas 0,06% maior na amostra 37B, seu volume aumentou aproximadamente 0,4% em relação a amostra 10_1 e a variação angular quadrática da amostra 37B é 1% menor. A figura 5.4 apresenta as duas estruturas com e suas sobreposições.

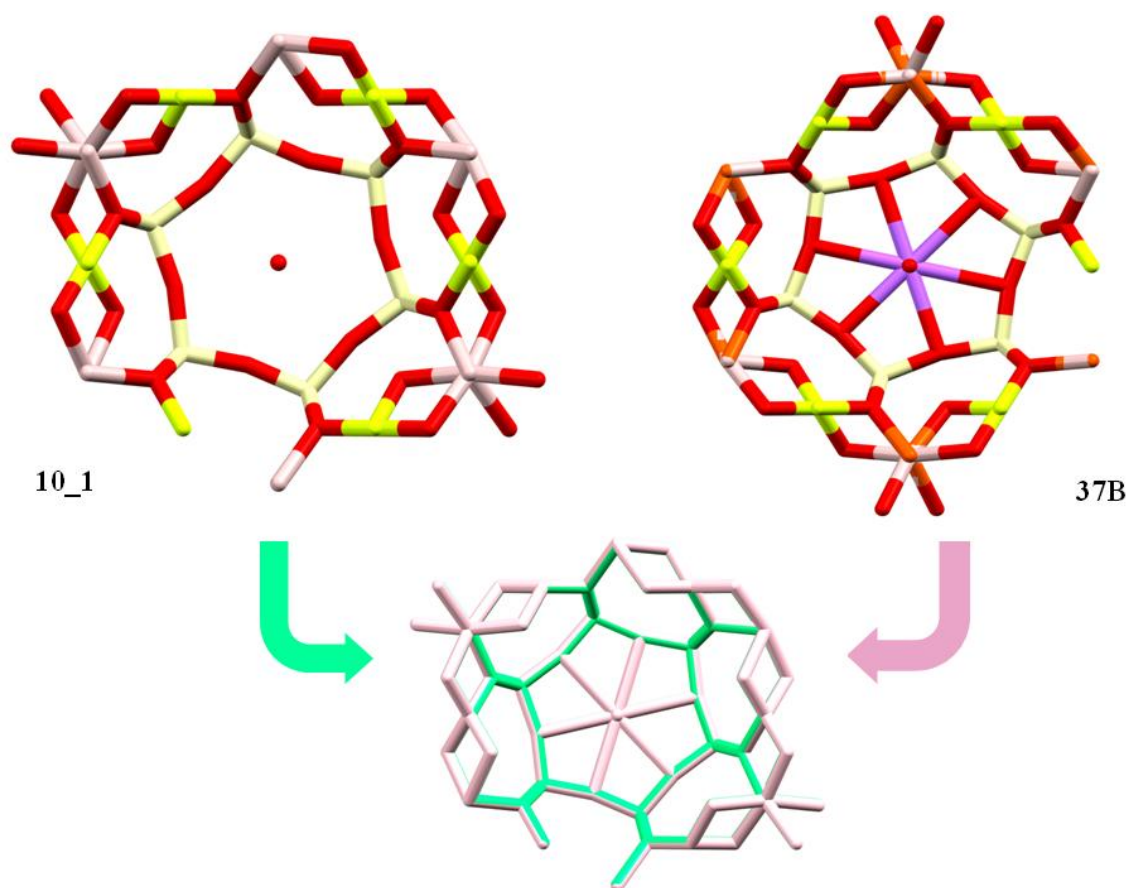
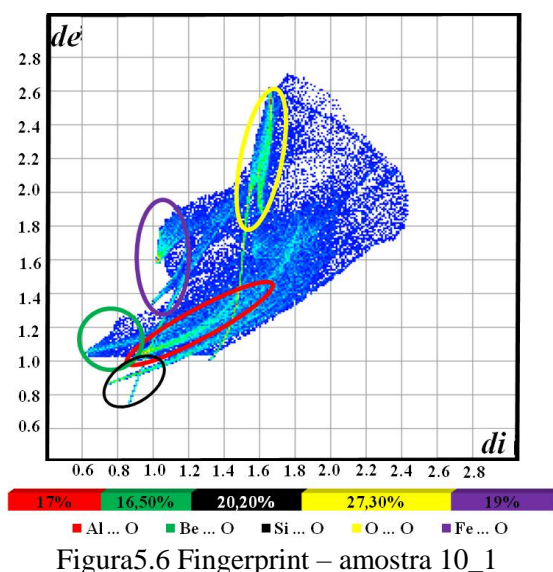
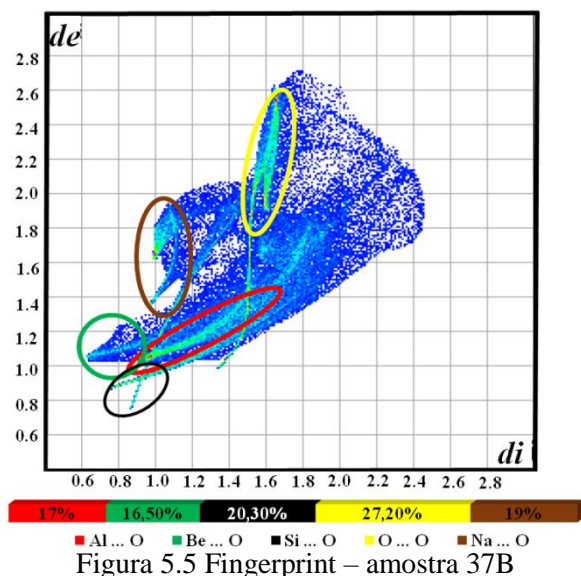


Figura 5.4 – Sobreposição das estruturas 10_1 e 37B

Observamos que a sobreposição acontece uniformemente, sendo ainda possível notar a diferença no tamanho dos canais e as diferenças angulares quadráticas das duas estruturas.

Comparando os fingerprints (figuras 5.5 e 5.6) observamos as contribuições para estabilidade das duas estruturas notamos que elas ocorrem de maneira bem próxima, sendo a diferença entre as contribuições das interações O-O bem perceptíveis. Já as ligações Si-O apresentam diferenças mais sutis e as demais contribuições são iguais nas duas estruturas.



A comparação entre as amostras 10_1 e 10_9 apontam semelhanças entre elas. Mesmo não sendo da mesma tipologia, observa-se diferenças maiores no volume e na variação angular quadrática no tetraedro SiO_4 . A distância Si-O na amostra 10_1 é 0,2% menor que na amostra 10_9, seu volume é 9% menor e a variação angular quadrática é 12% maior que na 10_9.

Em nenhum dos octaedros das duas amostras existem substituição. A distância Al-O na amostra 10_1 é 0,3% menor, seu volume 0,5% menor e a variação angular quadrática 0,1% menor. Observamos no tetraedro BeO_4 aumento de 0,2% na distância Be-O da amostra 10_1 em relação a 10_9, o volume é somente 1% maior e a variação angular quadrática é de aproximadamente 3%.

A figura 5.7 mostra a sobreposição total das estruturas 10_1 e 10_9, onde é possível ver a diferença entre os tamanhos dos anéis.

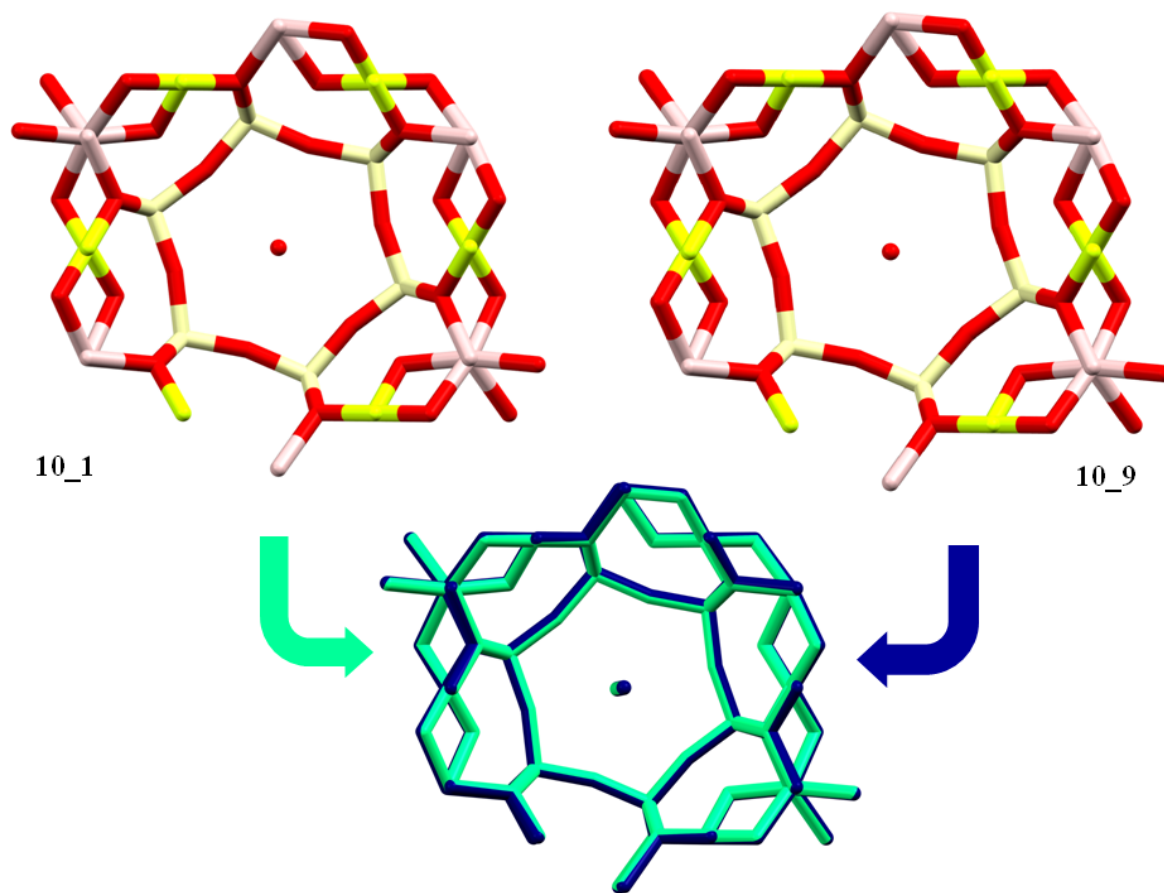


Figura 5.7 – Sobreposição das estruturas 10_1 e 10_9

Os fingerprints (figuras 5.8 e 5.9) das amostras 10_1 e 10_9 apontam contribuições distintas para a estabilidade das estruturas. As contribuições das ligações Be-O e Si-O e das interações O-O são bem perceptíveis em suas respectivas regiões.

As ligações Be-O da amostra 10_1 contribuem 0,9% a mais para estabilidade da estrutura que na amostra 10_9. As ligações Si-O também têm uma contribuição maior para a estabilidade na amostra 10_1. As interações O-O contribuem 0,6% a mais para a estabilidade da estrutura 10_9.

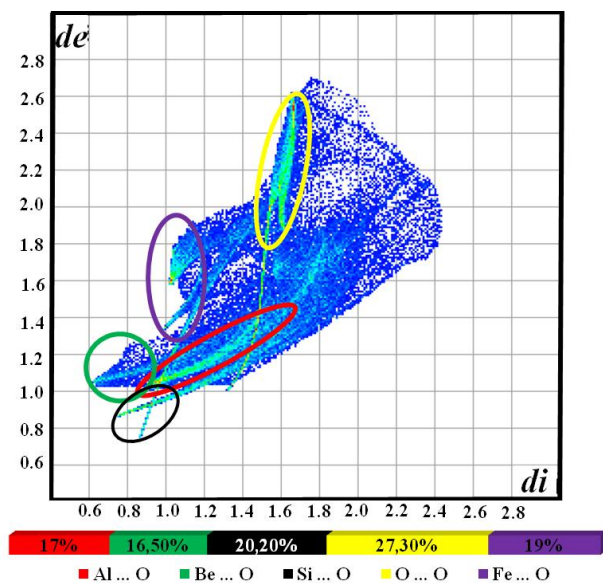


Figura 5.8 Fingerprint – amostra 10_1

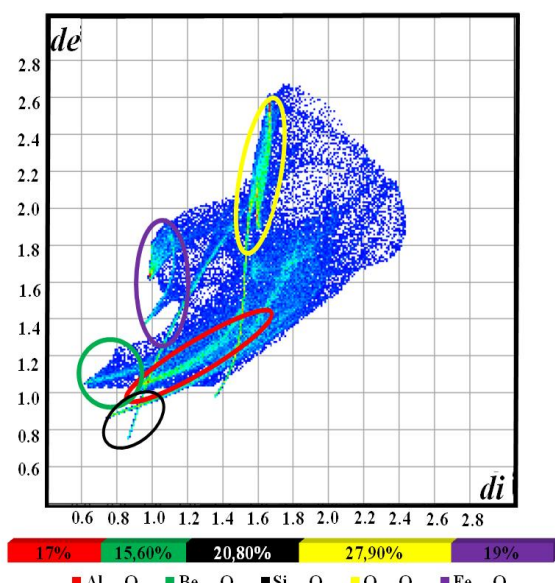


Figura 5.9 Fingerprint – amostra 10_9

As comparações realizadas apontam semelhança da amostra 10_1 com as duas tipologias, mesmo tendo refinado como uma amostra normal. Isso indica que a amostra em transição pode ser semelhante as diferentes tipologias.

5.3.3 Comparação entre as amostras 10_2 e 10_9

As amostras 10_2 e 10_9 foram classificadas como normais e, portanto, espera-se que não exista diferenças significativas entre elas.

No tetraedro de SiO_4 , a distância Si-O é aproximadamente 0,4% maior na amostra 10_2, o que leva a um volume 7% maior e, conseqüentemente, uma variação angular quadrática 7% menor.

Não existem substituições nos octaedros das estruturas, isso leva a octaedros muito semelhantes. A distância Al-O é aproximadamente 0,1% maior na estrutura 10_2, sendo o volume 8% menor e a variação angular quadrática difere em 0,4% maior na amostra 10_2. A ausência de substituição parcial do Al por Fe leva a um tetraedro BeO_4 mais distorcido. A distância Be-O é 0,2% maior na amostra 10_2, enquanto os volumes nas duas estruturas são iguais e a variação angular quadrática é 5% maior na amostra 10_2.

As duas estruturas apresentam conformações um pouco distintas, sendo que ao sobrepô-las elas se completam levando a imagem de uma estrutura única mais uniforme. A figura 5.10 apresenta a sobreposição das estruturas.

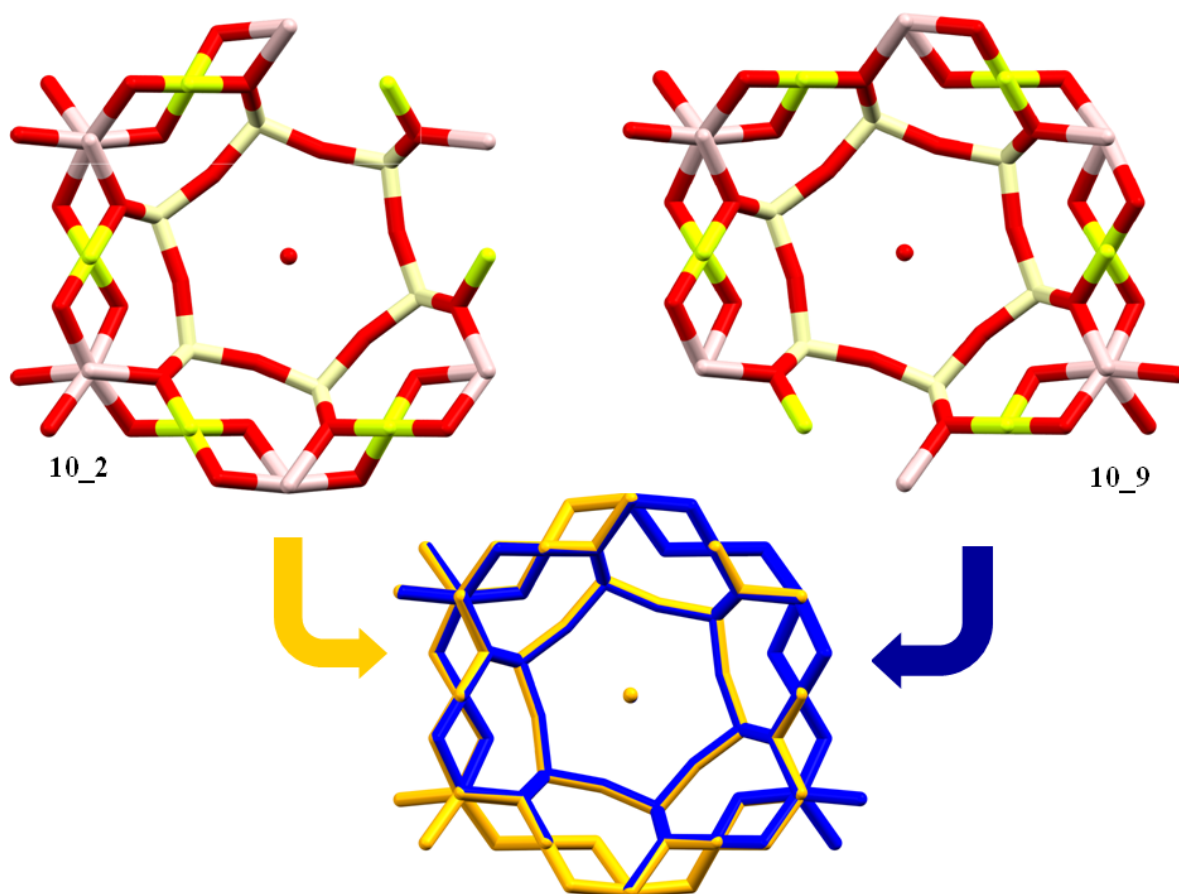
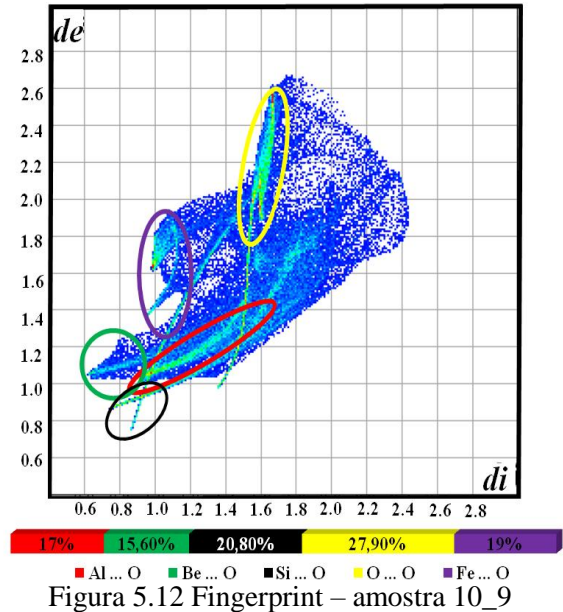
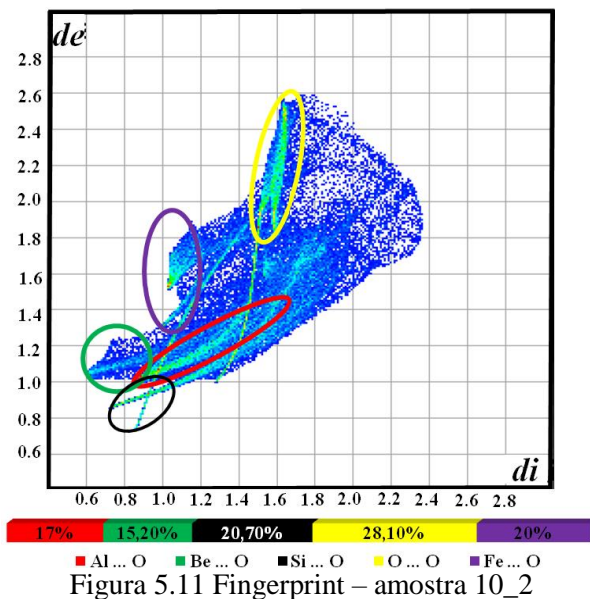


Figura 5.10 – Sobreposição das estruturas 10_2 e 10_9

A estabilidade das estruturas é garantida de forma semelhante nas duas estruturas, entretanto podemos notar distinções nas regiões referentes as ligações Be-O, Si-O e Fe-O. As ligações Be-O contribuem 0,4% a mais para estabilidade da estrutura 10_9, enquanto que as ligações 0,1% a mais para a estrutura 10_2. As interações O-O apresentam maior porcentagem para a amostra 10_2. As ligações Fe-O apresentam regiões com figuras um pouco distintas, sendo a diferença de contribuição 1% da estrutura 10_2 para a 10_9. Os fingerprints (figuras 5.11 e 5.12) apresentam essas contribuições.



5.3.4 Comparação entre as amostras 10_6 e 10_7

A amostra 10_6 é classificada como em transição do tipo normal para tetraedral. Entretanto, os refinamentos realizados indicaram que a mesma ainda se comporta como normal. Visto isso, iremos compará-la com a amostra 10_7 classificada como normal afim de verificarmos as semelhanças entre as duas.

O tetraedro SiO_4 nas duas estruturas apresenta distância Si-O valores próximos, sendo essa distância na amostra 10_6 é 0,1% maior que na amostra 10_7, o volume do tetraedro da amostra 10_6 é aproximadamente 14% menor em contraste com a variação angular quadrática, na qual é 22% maior.

Os octaedros AlO_6 não apresentam substituições, distância Al-O é 0,2% menor na amostra 10_6, sendo o volume 0,5% menor e a variação angular 0,4% menor aproximadamente. Nos tetraedros BeO_4 os valores são próximos, o que não gera grandes diferenças entre os parâmetros. À distância Be-O é 0,06% maior na amostra 10_6 e volume 0,5% menor contrastando com a variação angular quadrática aproximadamente 1% maior.

A sobreposição das estruturas é realizada por completo, visto que as mesmas equivalentes, com variações angulares perceptíveis. A figura 5.13 apresenta a sobreposição das estruturas.

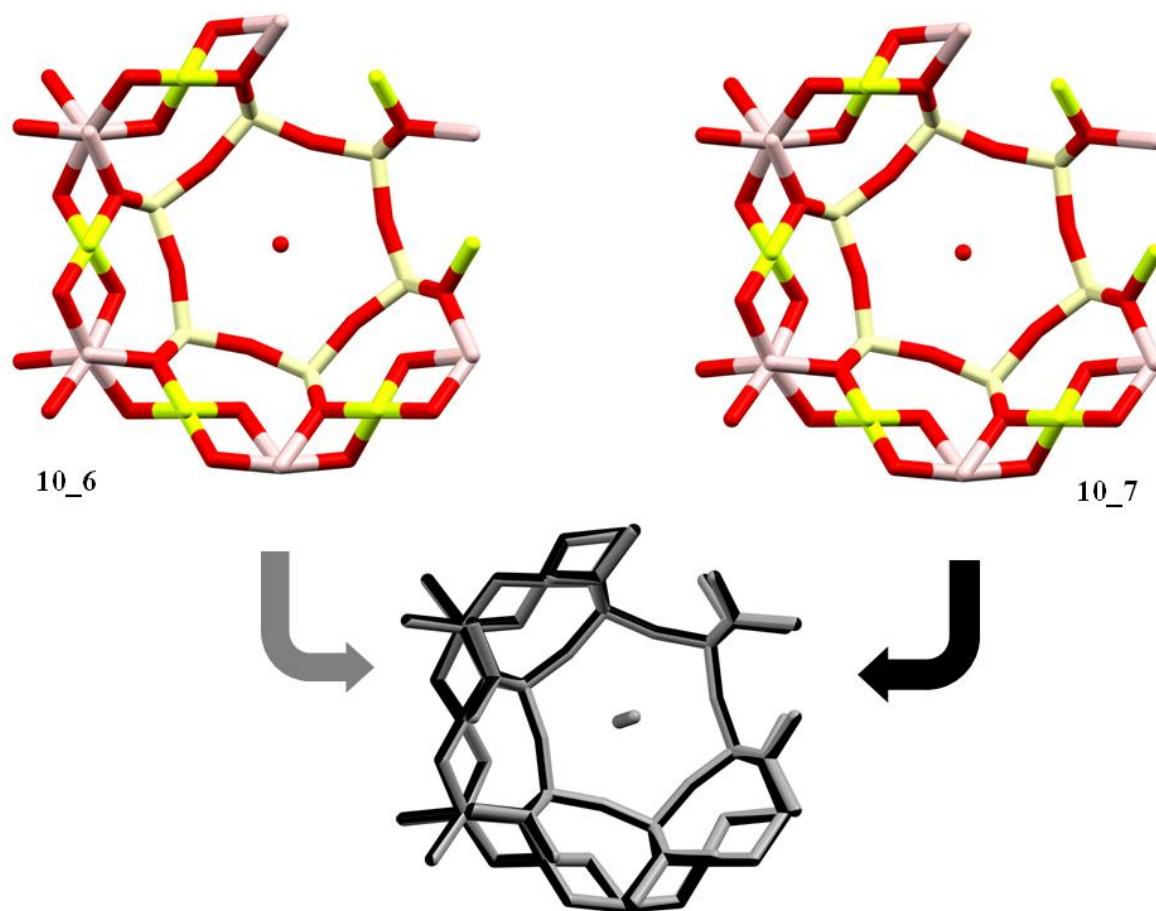
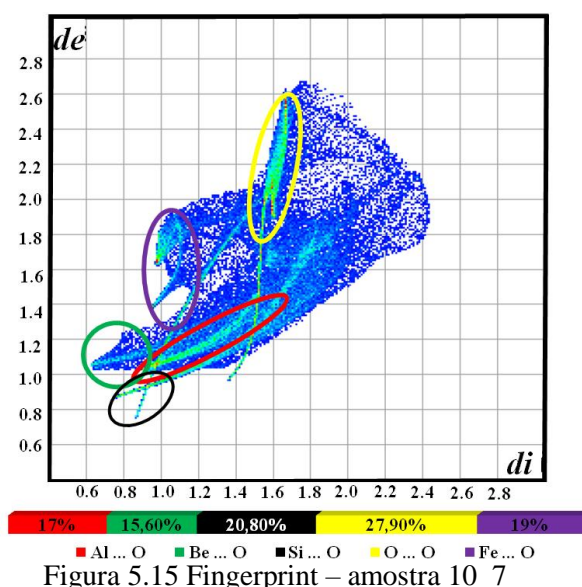
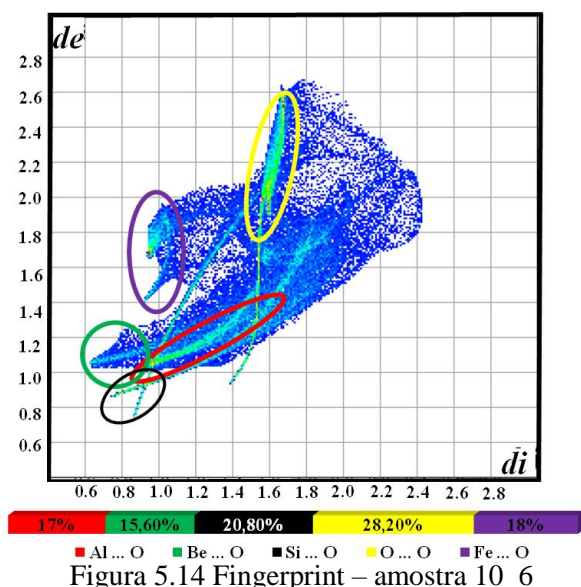


Figura 5.13 – Sobreposição das estruturas 10_6 e 10_7

A estabilidade das estruturas diverge pelas ligações é mantida praticamente através das mesmas porcentagens de cada ligação nas estruturas, divergindo as ligações Fe-O e as interações O-O, conforme podemos visualizar nos fingerprints a seguir



5.3.5 Comparação entre as amostras 13_3/10_6 e 13_3/10_4

A amostra 13_3 é classificada como em transição do tipo normal para tetraedral. Seus parâmetros de rede se assemelham muito com os parâmetros das amostras classificadas como tetraedrais como podemos ver na tabela 4.1 da seção 4.3. Entretanto, os refinamentos realizados apontaram que a mesma ainda se comporta como uma amostra normal. A comparação com a amostra 10_6 que é do mesmo tipo tem por objetivo analisar as semelhanças entre as duas, assim como a comparação com a amostra 10_4 que é do tipo tetraedral.

Ao comparar as amostras 13_3 e 10_6 temos a distância Si-O no tetraedro SiO_4 0,6% menor na 13_3, assim como um volume aproximadamente 2% menor e uma variação angular quadrática 7% menor.

Para o octaedro AlO_6 , temos a distância Al-O aproximadamente 1% maior na amostra 13_3, assim como um volume 3% maior também, a variação angular quadrática está aproximadamente 6% menor. No tetraedro BeO_4 , os valores da distância Be-O e do volume não muito distintos, sendo a distância 0,06% maior na amostra 13_3 e o volume 0,9% maior. Entretanto, ao analisarmos a variação angular quadrática vemos que na 13_3 a variação é 36% menor.

A sobreposição das estruturas é bem satisfatória, mesmo apresentado algumas conformações um pouco distintas devido à variação nas distorções dos tetraedros e octaedros,

essas diferenças não afetam significativa a sobreposição das estruturas. A figura 5.16 apresenta a sobreposição das estruturas.

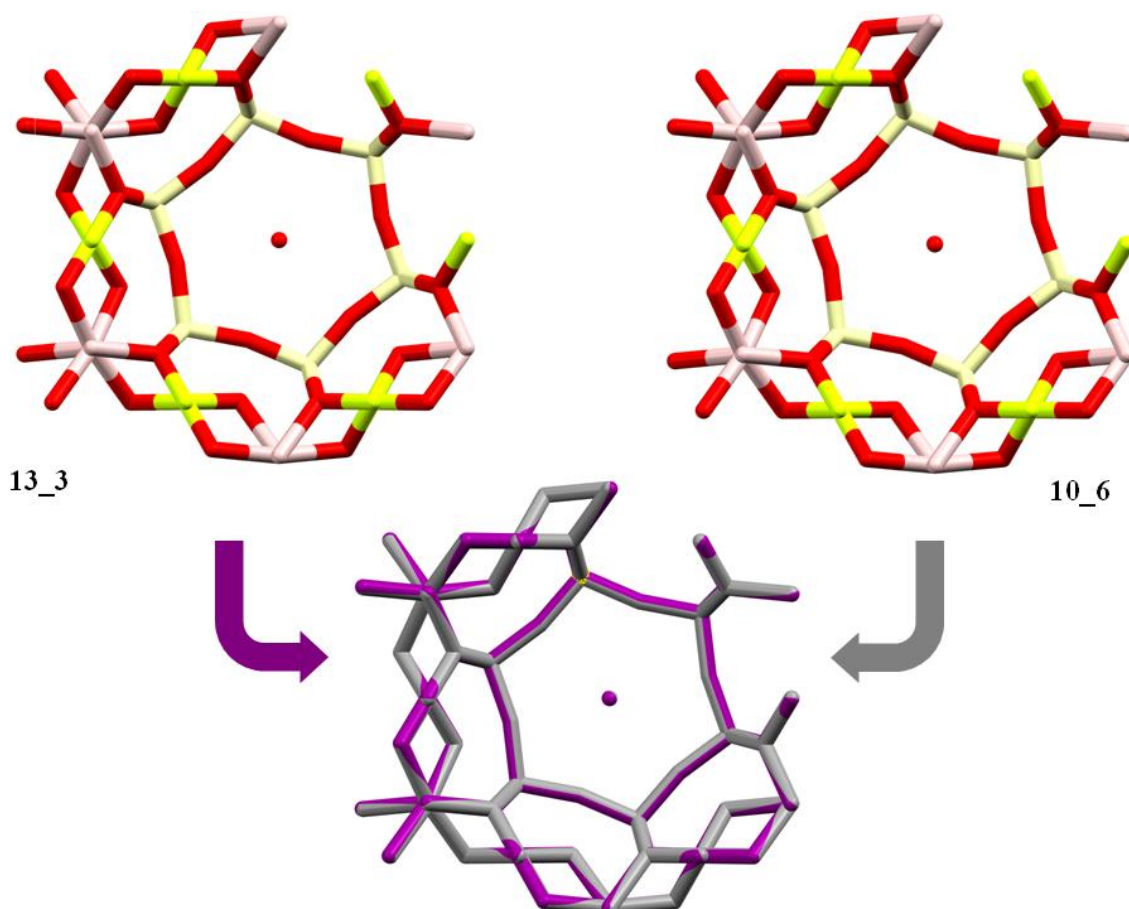
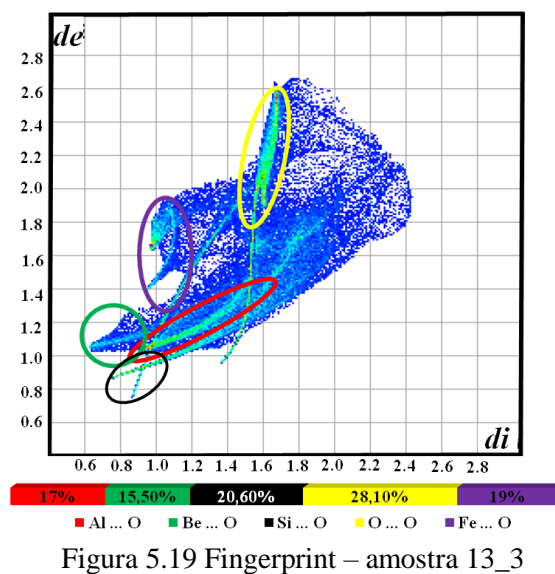
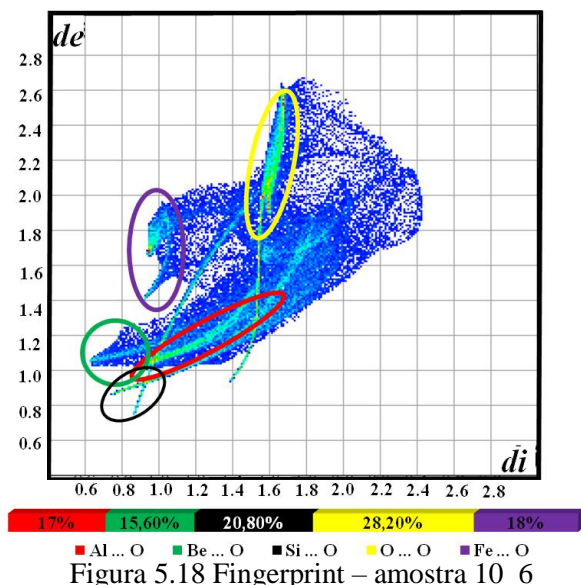


Figura 5.16 – Sobreposição das estruturas 10_6 e 13_3

Os fingerprints (figuras 5.17 e 5.18) dessas estruturas mostram que a estabilidade de cada estrutura. Observamos um aumento de 0,1% na contribuição das ligações Be-O na estrutura 10_6. Mesmo tendo um aumento de 0,2% de contribuição das ligações Si-O para estabilidade da estrutura 10_6, as regiões referentes a essas ligações permanecem praticamente inalteradas. As interações O-O diferem em 0,1% sendo essa alteração bem perceptível em suas respectivas regiões. A diferença de 1% das ligações Fe-O presente nas duas estruturas são visíveis também nos fingerprints.



Comparando as amostras 13_3 e 10_4, nota-se uma pequena diferença no tetraedro SiO_4 . À distância Si-O na amostra 13_3 é 0,3% menor que na amostra 10_4, o volume aproximadamente 1% menor e a variação angular quadrática é 10% menor.

Não existem substituições nos octaedros AlO_6 das estruturas, isso nos leva a valores próximos, mesmo que as amostras sejam de tipologias diferentes. À distância Al-O é 1% maior na amostra 13_3, o volume 3% maior e a variação angular é aproximadamente 3% menor.

No tetraedro BeO_4 da amostra 10_4 temos uma substituição parcial do Be por Li, visto que se trata de uma amostra tetraedral. Essa substituição causa um aumento na distância cátion-oxigênio e no volume do tetraedro, isso ocasiona uma diminuição na tensão do octaedro adjacente. Visto a pequena ocupação do sítio do Be por Li, apenas 1%, à distância Be-O é 0,06% menor na amostra 13_3, sendo os volumes iguais e a variação angular quadrática 38% menor na amostra 13_3 em relação a 10_4. Observa-se que de todas as amostras analisadas, a amostra 13_3 é a que apresenta a menor variação angular quadrática no tetraedro BeO_4 .

As estruturas apresentam conformações um pouco distintas, o que faz que uma complete a conformação da outra. A figura 5.19 apresenta a sobreposição das estruturas.

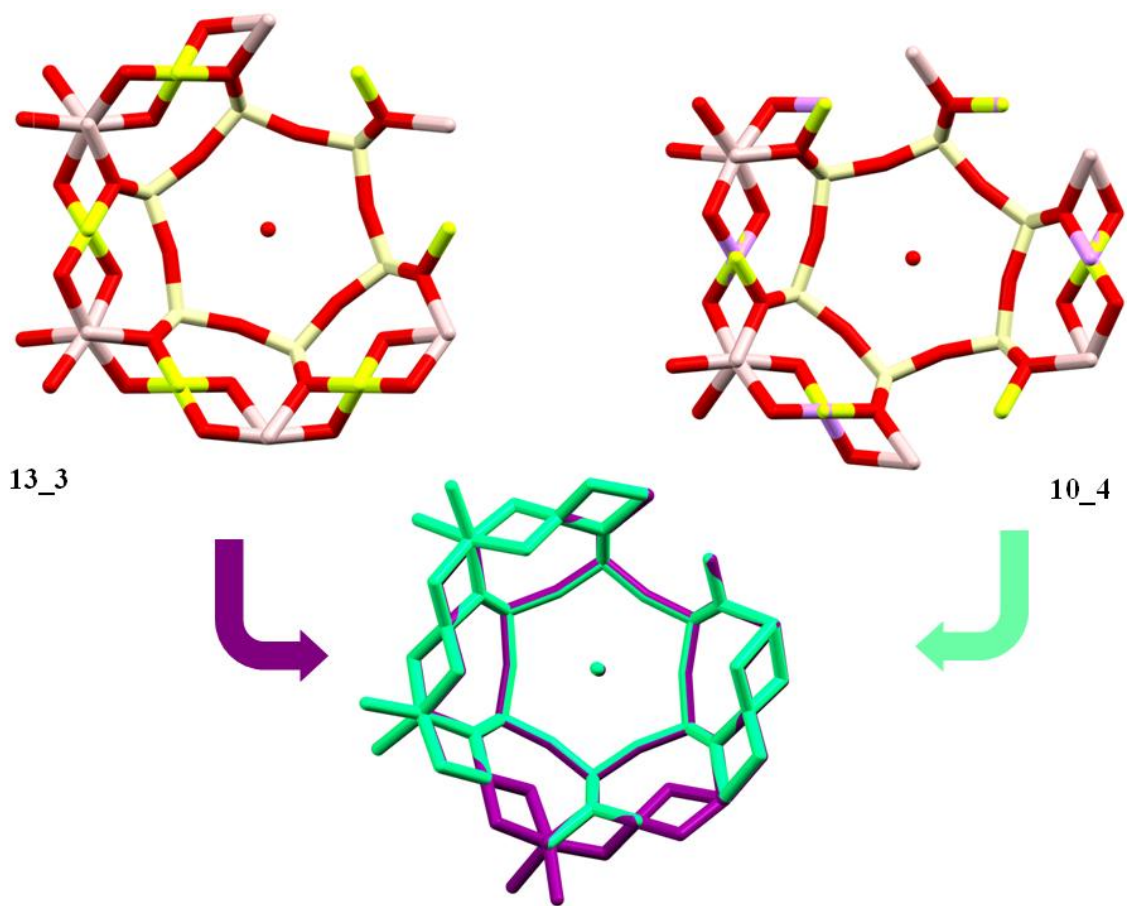


Figura 5.19 – Sobreposição das estruturas 10_4 e 13_3

A maior parte das contribuições das ligações para estabilidades das estruturas são distintas, o que está em acordo com as diferentes conformações apresentadas pelas amostras. Seguem os fingerprints (figuras 5.20 e 5.21) das estruturas.

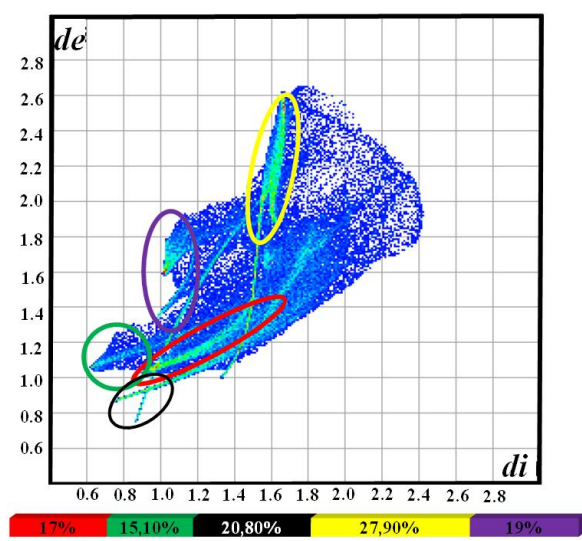


Figura 5.20 Fingerprint – amostra 10_4

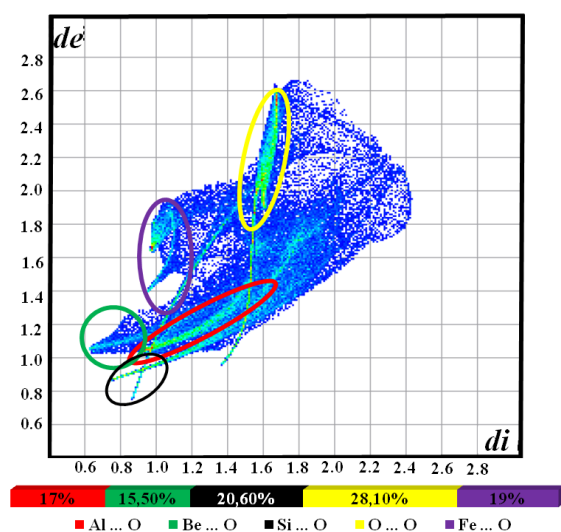


Figura 5.21 Fingerprint – amostra 13_3

5.3.6 Comparação entre as amostras 10_4 e 10_8

As amostras 10_4 e 10_8 são do tipo tetraedral, entretanto, apresentam conformações um pouco distintas mesmo com parâmetros idênticos.

No tetraedro SiO_4 , a distância Si-O é apenas 0,06% menor na amostra 10_4, o volume 0,1% maior e a variação angular quadrática 0,8% maior todos os parâmetros em relação à amostra 10_8. No octaedro AlO_6 a distância Al-O é a mesma nas duas amostras, o volume do octaedro na amostra 10_4 é aproximadamente 0,3% maior e a variação angular quadrática é 0,2% menor. No tetraedro BeO_4 , não existe diferença na distância Be-O nas duas estruturas, o volume é apenas 0,5% maior na amostra 10_4 e a variação angular quadrática 0,4% menor em relação à estrutura 10_8.

As estruturas se sobrepõem bem, mesmo apresentando algumas conformações diferentes. A figura 5.22 apresenta a sobreposição das estruturas.

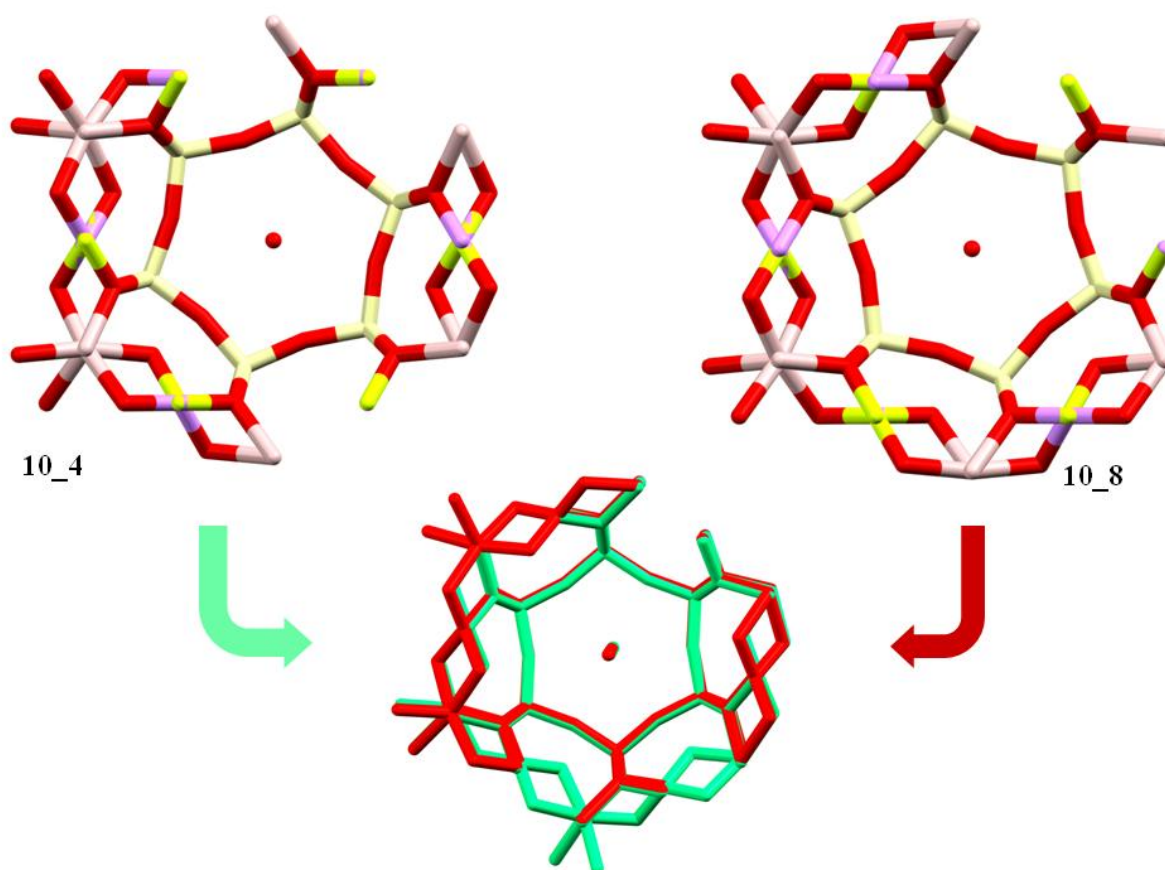
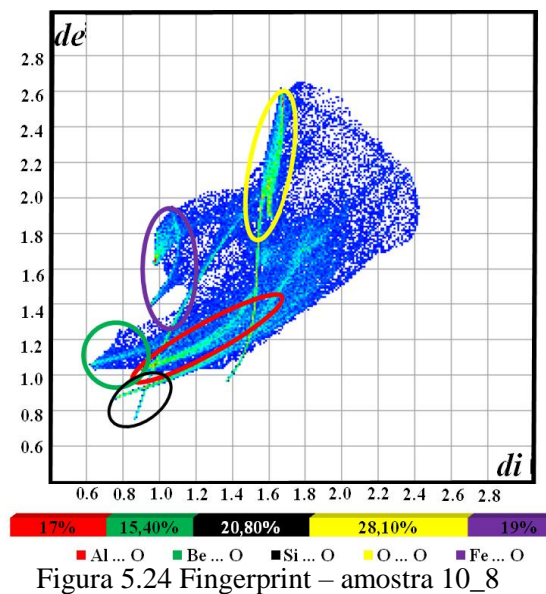
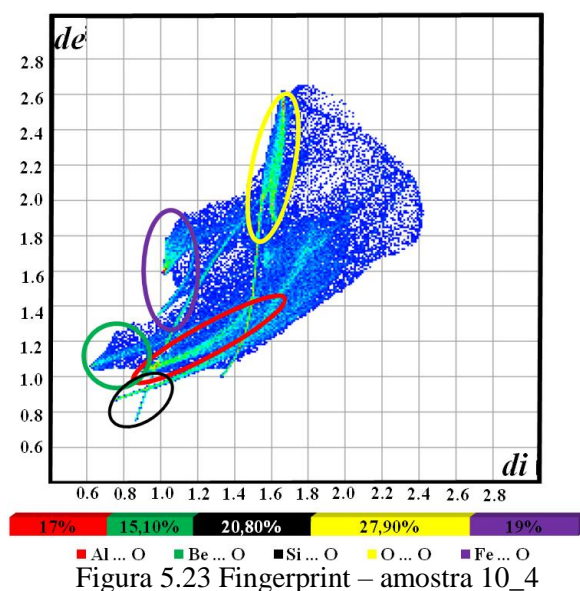


Figura 5.22 – Sobreposição das estruturas 10_4 e 10_8

As amostras 10_4 e 10_8 têm a estabilidade geradas pelas ligações Al-O iguais, assim como as ligações Si-O e Fe-O. Tem-se uma notória diferença nas regiões pertinentes as ligações Be-O e nas interações O-O, sendo suas contribuições maiores na amostra 10_8. As figuras 5.22 e 5.23 apresentam essas contribuições.



Capítulo VI

Conclusões

A Cristalografia utilizada como metodologia para elucidação das estruturas cristalinas se mostrou excelente, visto que através do estudo cristalográfico conseguimos descrever a estrutura cristalina com grande precisão, a partir do conjunto de dados obtidos com a difração de raios X.

A análise dos parâmetros de rede das treze amostras estudadas nos permitiu determinar a tipologia de cada uma através da razão **c/a**. Visto isso, as amostras foram classificadas como: octaedral, normal, tetraedral, em transição de octaedral para normal e em transição de normal para octaedral.

O eixo **a** variou entre 9,2054Å (13_1) e 9,2400Å (10_2) e o eixo **c** entre 9,1791Å (10_1) e 9,2200Å (10_2). Os volumes das células unitárias caracterizam-se com valores entre 673,91Å³ (10_1) e 681,72Å³ (10_2).

As estruturas elucidadas apresentaram fórmula estrutural próximas à fórmula estrutural ideal, isso é possível devida à baixa quantidade de impurezas existentes nas amostras. As amostras classificadas como normais foram as que mais se assimilaram a fórmula estrutural ideal, Be₃Al₂Si₆O₁₈. As fórmulas estruturais das estruturas elucidadas foram: amostra 37B Be₃Al_{1,98}Si₆O_{18,67}Fe_{0,02}Na_{0,25}, amostra 50D Be₃Al₂Si₆O_{18,71}Fe_{0,06}, amostra 10_1 Be₃Al₂Si₆O_{18,71}Fe_{0,28}, amostra 10_2 Be₃Al₂Si₆O_{18,18}Fe_{0,30}, amostra 10_9 Be₃Al₂Si₆O_{18,18}Fe_{0,24}, amostra 10_5 Be₃Al₂Si₆O_{18,73}Fe_{0,06}, amostra 10_6 Be₃Al₂Si₆O_{18,75}Fe_{0,05}, amostra 13_1 Be₃Al₂Si₆O_{18,71}Fe_{0,07}, amostra 13_2 Be₃Al₂Si₆O_{18,78}Fe_{0,06}, amostra 13_3 Be₃Al₂Si₆O_{18,76}Fe_{0,07}, amostra 10_4 Be_{2,89}Al₂Si₆O_{18,22}Fe_{0,25}Li_{0,12} e amostra 10_8 Be_{2,75}Al₂Si₆O_{18,77}Fe_{0,07}Li_{0,29}.

Os modelos propostos para as estruturas apresentaram padrões de acordo com a tipologia e algumas características das estruturas. As amostra 37B, 50D e 10_5 apresentaram apenas um refinamento satisfatório, sendo o modelo proposto para elas: o refinamento da estrutura base com um íon alcalino na posição 2b e uma molécula de água na posição 2a, sendo esse íon alcalino indicado pelo método da Soma das Ligações de Valência como Na⁺ na

amostra 37B e como Fe^{2+} nas amostras 50D e 10_5. As amostras classificadas como tipologias iguais apresentam mesmo modelo cristalográfico. Para as amostras normais e tetraedrais, o modelo proposto é refinado com a estrutura base e com o íon Fe^{2+} na posição 2a e uma molécula de água na posição 2b. O modelo proposto para as amostras em transição do tipo normal para tetraedral é refinado com a estrutura base e com o íon Fe^{2+} na posição 2b e uma molécula de água na posição 2a.

A comparação entre as estruturas cristalinas nos permitiu observar a semelhança entre elas, mesmo se tratando de amostras com tipologias distintas. Com o auxílio do fingerprints conseguimos comparar a estabilidade das estruturas e concluímos que ela é conseguida de maneira idêntica, visto que em todas as amostras as contribuições dos diferentes contatos são bem próximas, assim como a porcentagem (em massa) de cada elemento. Dessa forma, conclui-se que mesmo apresentando diferentes tipologias, existindo substituições de alguns átomos de acordo com o tipo, as amostras são cristalograficamente semelhantes e quimicamente diferentes.

Apêndice

Apêndice I – Refinamentos das amostras de água-marinha

Amostra 37B

Amostra 37B – Refinamentos

Refinamento	1°	2°
	Estrutura base	Estrutura base Átomos no canal 2b/2a Na/OW
wR2	0,1873	0,0772
R1 (obs data)	0,0393	0,0234
R1 (all data)	0,0690	0,0531
Goof	1,2540	1,2220
Mean shift/esd	0,0000	0,0000
Maximum shift/esd	0,0010	0,0000
Max.shift	0,0000	0,0000
Max. dU	0,0000	0,0000
$\rho_{máx}$	5,52 [3,46 - O1]	1,31 [0,00-Na]
$\rho_{mín}$	-0,76 [1,19 - O1]	-1,14 [0,94-Na]
Ocupações refinadas	Al 0,152036/0,16667 \cong 91 %	Al 0,164853/0,16667 \cong 99 %
	Fe 0,014634/0,16667 \cong 9%	Fe 0,01817/0,16667 \cong 1%
		Na 0,02051/0,08333 \cong 25 %
		OW 0,05525/0,08333 \cong 66 %
Picos relevantes	2b /2a	-----

(0,0, 1/4)/(0,0,0)

5,52/2,61

Amostra - 37B 2° refinamento - Na 2b/OW 2a

Ciclo	1°	2°	3°	4°	5°	6°	7°	8°
wR2	0,0792	0,0785	0,0779	0,0777	0,0786	0,0777	0,0764	0,0772
R1 (obs data)	0,0236	0,0241	0,0233	0,0239	0,0232	0,0238	0,0227	0,0234
R1 (all data)	0,0532	0,0538	0,0529	0,0536	0,0527	0,0535	0,0523	0,0531
Goof	1,2130	1,1950	1,2170	1,1980	1,2150	1,2000	1,1990	1,2220
Mean shift/esd	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0090	0,0000	0,0030	0,0000
Maximum shift/esd	-0,0030	0,0000	-0,0030	0,0000	-0,0890	0,0000	-0,0310	0,0000
Max. shift	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Max. dU	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	-0,0010	0,0000	0,0000	0,0000
$\rho_{\text{máx}}$	1,45 [0,00-Na]	1,53 [0,00-Na]	1,38 [0,00-Na]	1,47 [0,00-Na]	1,34 [0,00-Na]	1,43 [0,00-Na]	1,16 [0,00-Na]	1,31 [0,00-Na]
$\rho_{\text{mín}}$	-1,23 [0,95-Na]	-1,23 [0,96-Na]	-1,21 [0,95-Na]	-1,21 [0,95-Na]	-1,20 [0,94-Na]	-1,19 [0,95-Na]	-1,16 [0,93-Na]	-1,14 [0,94-Na]

Amostra - 37B 2° refinamento - Na 2b/OW 2a

Comparação	Valores	
	1° ciclo	8° ciclo
wR2	0,0792	0,0772
R1 (obs data)	0,0236	0,0234
R1 (all data)	0,0532	0,0531
Goof	1,2130	1,2220
Mean shift/esd	0,0000	0,0000
Maximum shift/esd	-0,0030	0,0000
Max. shift	0,0000	0,0000
Max. dU	0,0000	0,0000
$\rho_{\text{máx}}$	1,45 [0,00-Na]	1,31 [0,00-Na]
$\rho_{\text{mín}}$	-1,23 [0,95-Na]	-1,14 [0,94-Na]

Amostra - 37B 2º refinamento - Na 2b/OW 2a

Ciclo	Ocupação fixa						
	Al 0,165078/0,16667 \cong 99%		Fe 0,001592/0,16667 \cong 1%		Na 0,02942/0,08333 \cong 35%		OW 0,0558/0,08333 \cong 67%
1º	Átomo	U11 iniciais/finais	U22 iniciais/finais	U33 iniciais/finais	U12 iniciais/finais	U13 iniciais/finais	U23 iniciais/finais
	Al	3,58E-03/ 3,51E-03	3,58E-03/ 3,51E-03	3,86E-03/ 3,75E-03	1,79E-03/ 1,76E-03	0/0	0/0
	Fe	3,58E-03/ 3,51E-03	3,58E-03/ 3,51E-03	3,86E-03/ 3,75E-03	1,79E-03/ 1,76E-03	0/0	0/0
	Na	0,46576/ 0,47425	0,46576/ 0,47425	0,12246/ 0,09076	0,23288/ 0,23713	0/0	0/0
	OW	0,09103/ 0,08613	0,09103/ 0,08613	0,05017/ 0,04817	0,04552/ 0,04307	0/0	0/0

Parâmetros térmicos fixos

2º	Átomo	Ocupação inicial	Ocupação final
	Al	0,165078/0,16667 \cong 99%	0,165318/0,16667 \cong 99%
	Fe	0,001592/0,16667 \cong 1%	0,001352/0,16667 \cong 1%
	Na	0,02942/0,08333 \cong 35%	0,02725/0,08333 \cong 35%
	OW	0,0558/0,08333 \cong 67%	0,05551/0,08333 \cong 67%

Ocupação fixa

3º	Átomo	U11 iniciais/finais	U22 iniciais/finais	U33 iniciais/finais	U12 iniciais/finais	U13 iniciais/finais	U23 iniciais/finais
	Al	3,51E-03/ 3,55E-03	3,51E-03/ 3,55E-03	3,75E-03/ 3,79E-03	1,76E-03/ 1,78E-03	0/0	0/0
	Fe	3,51E-03/ 3,55E-03	3,51E-03/ 3,55E-03	3,75E-03/ 3,79E-03	1,76E-03/ 1,78E-03	0/0	0/0
	Na	0,47425/ 0,41477	0,47425/ 0,41477	0,09076/ 0,08696	0,23713/ 0,20739	0/0	0/0
	OW	0,08613/ 0,0847	0,08613/ 0,0847	0,04817/ 0,04826	0,04307/ 0,04235	0/0	0/0

Parâmetros térmicos fixos

4º	Átomo	Ocupação inicial	Ocupação final
	Al	0,165318/0,16667 \cong 99%	0,165106/0,16667 \cong 99%
	Fe	0,001352/0,16667 \cong 1%	0,001564/0,16667 \cong 1%
	Na	0,02725/0,08333 \cong 35%	0,02511/0,08333 \cong 30%
	OW	0,05551/0,08333 \cong 67%	0,0553/0,08333 \cong 66%

Ocupação fixa

	Átomo	U11 iniciais/finais	U22 iniciais/finais	U33 iniciais/finais	U12 iniciais/finais	U13 iniciais/finais	U23 iniciais/finais
5º	Al	3,55E-03/ 3,50E-03	3,55E-03/ 3,50E-03	3,79E-03/ 3,75E-03	1,78E-03/ 1,75E-03	0/0	0/0
	Fe	3,55E-03/ 3,50E-03	3,55E-03/ 3,50E-03	3,79E-03/ 3,75E-03	1,78E-03/ 1,75E-03	0/0	0/0
	Na	0,41477/ 0,37471	0,41477/ 0,37471	0,08696/ 0,07895	0,20739/ 0,18736	0/0	0/0
	OW	0,0847/ 0,08292	0,0847/ 0,08292	0,04826/ 0,04884	0,04235/ 0,04146	0/0	0/0

Parâmetros térmicos fixos

	Átomo	Ocupação inicial	Ocupação final
6º	Al	0,165106/0,16667 \cong 99%	0,165148/0,16667 \cong 99%
	Fe	0,001564/0,16667 \cong 1%	0,001522/0,16667 \cong 1%
	Na	0,02511/0,08333 \cong 30%	0,0232/0,08333 \cong 29%
	OW	0,0553/0,08333 \cong 66%	0,05534/0,08333 \cong 66%

Ocupação fixa

	Átomo	U11 iniciais/finais	U22 iniciais/finais	U33 iniciais/finais	U12 iniciais/finais	U13 iniciais/finais	U23 iniciais/finais
7º	Al	3,50E-03/ 3,55E-03	3,50E-03/ 3,55E-03	3,75E-03/ 3,78E-03	1,75E-03/ 1,78E-03	0/0	0/0
	Fe	3,50E-03/ 3,55E-03	3,50E-03/ 3,55E-03	3,75E-03/ 3,78E-03	1,75E-03/ 1,78E-03	0/0	0/0
	Na	0,37471/ 0,29426	0,37471/ 0,29426	0,07895/ 0,07619	0,18736/ 0,14713	0/0	0/0
	OW	0,08292/ 0,08208	0,08292/ 0,08208	0,04884/ 0,04934	0,04146/ 0,04104	0/0	0/0

Parâmetros térmicos fixos

	Átomo	Ocupação inicial	Ocupação final
8º	Al	0,165148/0,16667 \cong 99%	0,164853/0,16667 \cong 99 %
	Fe	0,001522/0,16667 \cong 1%	0,01817/0,16667 \cong 1%
	Na	0,0232/0,08333 \cong 29%	0,02051/0,08333 \cong 25 %
	OW	0,05534/0,08333 \cong 66%	0,05525/0,08333 \cong 66 %

Amostra 50D

Amostra 50D – Refinamentos

Refinamento	2 ^a	
	1 ^o Estrutura base	Estrutura base Átomos no canal 2b/2a Fe/OW
wR2	0,1668	0,0623
R1 (obs data)	0,0420	0,0237
R1 (all data)	0,0429	0,0246
Goof	1,1560	1,2310
Mean shift/esd	0,0000	0,0000
Maximum shift/esd	0,0000	-0,0010
Max.shift	0,0000	0,0000
Max. dU	0,0000	0,0000
$\rho_{m\acute{a}x}$	6,34 [3,45 - O1]	0,66 [0,77 - Si]
$\rho_{m\acute{i}n}$	-0,80 [1,75 - O1]	-0,58 [0,84 - Si]
Átomos no canal	-----	Fe 4,65E-03/0,08333 \cong 6% OW 0,0591/0,08333 \cong 71%
Picos relevantes	2b/2a 6,34/3,54	-----

Amostra 50 D - 2° refinamento - Fe 2b/OW 2a

Ciclo	1°	2°	3°	4°	5°	6°	7°	8°
wR2	0,0819	0,0714	0,0665	0,0645	0,0634	0,0628	0,0624	0,0623
R1 (obs data)	0,0277	0,0269	0,0248	0,0246	0,0239	0,0239	0,0237	0,0237
R1 (all data)	0,0286	0,0279	0,0257	0,0255	0,0249	0,0249	0,0246	0,0246
Goof	1,1610	1,1520	1,2240	1,1970	1,2450	1,2250	1,2400	1,2310
Mean shift/esd	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Maximum shift/esd	-0,0010	0,0000	0,0000	0,0000	-0,0010	0,0000	0,0000	-0,0010
Max. shift	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Max. dU	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
$\rho_{m\acute{a}x}$	0,66 [0,77-Si]	1,14 [0,00-OW]	0,66 [0,77-Si]	0,77 [0,00-OW]	0,66 [0,77-Si]	0,66 [0,77-Si]	0,66 [0,77-Si]	0,66 [0,77-Si]
$\rho_{m\acute{i}n}$	-1,40 [0,00-Fe]	-0,93 [0,00-Fe]	-1,00 [0,00-Fe]	-0,74 [0,00-Fe]	-0,77 [0,00-Fe]	-0,61 [0,00-Fe]	-0,65 [0,00-Fe]	-0,58 [0,84-Si]

Amostra 50 D - 2° refinamento - Fe 2b/OW 2a

Comparação	Valores	
	1° ciclo	8° ciclo
wR2	0,0819	0,0623
R1 (obs data)	0,0277	0,0237
R1 (all data)	0,0286	0,0246
Goof	1,1610	1,2310
Mean shift/esd	0,0000	0,0000
Maximum shift/esd	-0,0010	-0,0010
Max. shift	0,0000	0,0000
Max. dU	0,0000	0,0000
$\rho_{m\acute{a}x}$	0,66 [0,77 - Si]	0,66 [0,77 - Si]
$\rho_{m\acute{i}n}$	-1,40 [0,00 - Fe]	-0,58 [0,84 - Si]

Amostra 50 D - 2º refinamento - Fe 2b/OW 2a

Ocupação fixa							
Fe 0,01011/0,08333 \cong 13% OW 0,07155/0,08333 \cong 86%							
Ciclo	Átomo	U11 iniciais/finais	U22 iniciais/finais	U33 iniciais/finais	U12 iniciais/finais	U13 iniciais/finais	U23 iniciais/finais
1º	Fe	0,78758/ 0,07859	0,78758/ 0,07859	0,89854/ 0,10776	0,39379/ 0,0393	0/0	0/0
	OW	0,12721/ 0,1066	0,12721/ 0,1066	0,06861/ 0,06962	0,06361/ 0,0533	0/0	0/0
	Parâmetros térmicos fixos						
2º	Átomo	Ocupação inicial			Ocupação final		
	Fe	0,01011/0,08333 \cong 13%			6,76E-03/0,08333 \cong 8%		
	OW	0,07155/0,08333 \cong 86%			0,06493/0,08333 \cong 78%		
Ocupação fixa							
3º	Átomo	U11 iniciais/finais	U22 iniciais/finais	U33 iniciais/finais	U12 iniciais/finais	U13 iniciais/finais	U23 iniciais/finais
	Fe	0,07859/ 0,04161	0,07859/ 0,04161	0,10776/ 0,06441	0,0393/ 0,02081	0/0	0/0
	OW	0,1066/ 0,0955	0,1066/ 0,0955	0,06962/ 0,06135	0,0533/ 0,04775	0/0	0/0
Parâmetros térmicos fixos							
4º	Átomo	Ocupação inicial			Ocupação final		
	Fe	6,76E-03/0,08333 \cong 8%			5,54E-03/0,08333 \cong 7%		
	OW	0,06493/0,08333 \cong 78%			0,06184/0,08333 \cong 74%		
Ocupação fixa							
5ª	Átomo	U11 iniciais/finais	U22 iniciais/finais	U33 iniciais/finais	U12 iniciais/finais	U13 iniciais/finais	U23 iniciais/finais
	Fe	0,04161/ 0,03186	0,04161/ 0,03186	0,06441/ 0,0517	0,02081/ 0,01593	0/0	0/0
	OW	0,0955/ 0,08956	0,0955/ 0,08956	0,06135/ 0,05745	0,04775/ 0,04478	0/0	0/0
Parâmetros térmicos fixos							
6ª	Átomo	Ocupação inicial			Ocupação final		
	Fe	5,54E-03/0,08333 \cong 7%			4,96E-03/0,08333 \cong 6%		
	OW	0,06184/0,08333 \cong 74%			0,06014/0,08333 \cong 72%		
Ocupação fixa							
7º	Átomo	U11 iniciais/finais	U22 iniciais/finais	U33 iniciais/finais	U12 iniciais/finais	U13 iniciais/finais	U23 iniciais/finais
	Fe	0,03186/ 0,02729	0,03186/ 0,02729	0,0517/ 0,04614	0,01593/ 0,01364	0/0	0/0

	OW	0,08956/ 0,08621	0,08956/ 0,08621	0,05745/ 0,0549	0,04478/ 0,0431	0/0	0/0
--	-----------	---------------------	---------------------	--------------------	--------------------	-----	-----

Parâmetros térmicos fixos

	Átomo	Ocupação inicial	Ocupação final
8°	Fe	4,96E-03/0,08333 \cong 6%	4,65E-03/0,08333 \cong 6%
	OW	0,06014/0,08333 \cong 72%	0,0591/0,08333 \cong 71%

Apêndice II – Refinamentos das amostras tipo normal

Amostra 10_1

Amostra 10_1- Refinamentos

Refinamento	1°	2°	3 ^a
	Estrutura base	Estrutura base Átomos no canal 2b/2a Fe /OW	Estrutura base Átomos no canal 2a/2b Fe/OW
Mean shift/esd	0,0060	0,0000	0,0000
Maximum shift/esd	0,0310	0,0000	0,0000
Max.shift	0,0000	0,0000	0,0000
Max. dU	0,0000	0,0000	0,0000
wR2	0,1796	0,0614	0,0606
R1 (obs data)	0,0532	0,0220	0,0208
R1 (all data)	0,0532	0,0220	0,0208
Goof	2,7950	1,2380	1,2500
$\rho_{m\acute{a}x}$	4,73	0,74	0,67
	[3,45-O1]	[0,00-Fe]	[0,00-Fe]
$\rho_{m\acute{i}n}$	-0,40	-0,51	-0,36
	[2,62-O1]	[0,644-Fe]	[0,68-Fe]
		Fe	Fe
Ocupação dos sítios no canal	-----	8,40E-03/0,08333 \cong 1%	0,02336/0,08333 \cong 28%
		OW	OW
		0,05998/0,08333 \cong 72%	0,01536/0,08333 \cong 18%
Picos relevantes	2b/2a 4,73/2,22	-----	-----

Amostra 10_1 - 2º refinamento - Fe 2b/OW 2a

Ciclo	1º	2º	3º	4º	5º	6º	7º	8º
wR2	0,0693	0,0693	0,0681	0,0682	0,0664	0,0655	0,0632	0,0614
R1 (obs data)	0,0257	0,0253	0,0252	0,0248	0,0241	0,0238	0,0222	0,0220
R1 (all data)	0,0257	0,0253	0,0252	0,0248	0,0241	0,0238	0,0222	0,0220
Goof	1,2460	1,2350	1,2180	1,2190	1,1930	1,2190	1,1810	1,2380
Mean shift/esd	0,0050	0,0000	0,0260	0,0000	0,0300	0,0000	0,0550	0,0000
Maximum shift/esd	-0,0530	0,0000	-0,3830	0,0000	-0,4440	0,0000	-0,6910	0,0000
Max.shift	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Max.dU	-0,0030	0,0000	-0,0140	0,0000	-0,0080	0,0000	-0,0070	0,0000
$\rho_{m\acute{a}x}$	1,48 [0,00-Fe]	1,51 [0,00-Fe]	1,25 [0,00-Fe]	1,34 [0,00-Fe]	0,90 [0,00-Fe]	1,09 [0,00-Fe]	0,43 [0,00-Fe]	0,74 [0,00-Fe]
$\rho_{m\acute{i}n}$	-0,53 [1,22-Fe]	-0,51 [1,18-Fe]	0,58 [0,71-Fe]	-0,51 [0,71-Fe]	-0,66 [0,67-Fe]	-0,54 [0,68-Fe]	-0,65 [0,61-Fe]	-0,51 [0,64-Fe]

Amostra 10_1 - 2º refinamento - Fe 2b/OW 2a

Comparação	Valores	
	1º ciclo	8ºciclo
wR2	0,0693	0,0614
R1 (obs data)	0,0257	0,0220
R1 (all data)	0,0257	0,0220
Goof	1,2460	1,2380
Mean shift/esd	0,0050	0,0000
Maximum shift/esd	-0,0530	0,0000
Max. shift	0,0000	0,0000
Max. dU	-0,0030	0,0000
$\rho_{m\acute{a}x}$	1,48 [0,00- Fe]	0,74 [0,00- Fe]
$\rho_{m\acute{i}n}$	-0,53 [1,22-Fe]	-0,51 [0,644-Fe]

Amostra 10_1 - 2º refinamento - Fe 2b/OW 2a

Ciclo	Ocupação fixa						
	Fe 0,01435 /0,08333 \cong 17% OW 0,0711/0,08333 \cong 85%						
1º	Átomo	U11	U22	U33	U12	U13	U23
		iniciais/finais	iniciais/finais	iniciais/finais	iniciais/finais	iniciais/finais	iniciais/finais
	Fe	0,84829/ 0,90077	0,84829/ 0,90077	0,68558/ 0,09056	0,42414/ 0,45039	0/0	0/0
OW	0,12395/ 0,10346	0,12395/ 0,10346	0,06915/ 0,07098	0,06197/ 0,05173	0/0	0/0	

Parâmetros térmicos fixos

2º	Átomo	Ocupação inicial	Ocupação final
	Fe	0,01435 /0,08333 \cong 17%	0,01352/0,08333 \cong 16%
	OW	0,0711/0,08333 \cong 85%	0,067/0,08333 \cong 80%

Ocupação fixa

3º	Átomo	U11	U22	U33	U12	U13	U23
		iniciais/finais	iniciais/finais	iniciais/finais	iniciais/finais	iniciais/finais	iniciais/finais
	Fe	0,90077/ 0,59335	0,90077/ 0,59335	0,09056/ 0,10174	0,45039/ 0,29668	0/0	0/0
OW	0,10346/ 0,09592	0,10346/ 0,09592	0,07098/ 0,06555	0,05173/ 0,04796	0/0	0/0	

Parâmetros térmicos fixos

4º	Átomo	Ocupação inicial	Ocupação final
	Fe	0,01352/0,08333 \cong 16%	0,01206/0,08333 \cong 14%
	OW	0,067/0,08333 \cong 80%	0,06359/0,08333 \cong 76%

Ocupação fixa

5ª	Átomo	U11	U22	U33	U12	U13	U23
		iniciais/finais	iniciais/finais	iniciais/finais	iniciais/finais	iniciais/finais	iniciais/finais
	Fe	0,59335/ 0,36085	0,59335/ 0,36085	0,10174/ 0,10387	0,29668/ 0,18043	0/0	0/0
OW	0,09592/ 0,08972	0,09592/ 0,08972	0,06555/ 0,06048	0,04796/ 0,04486	0/0	0/0	

Parâmetros térmicos fixos

6ª	Átomo	Ocupação inicial	Ocupação final
	Fe	0,01206/0,08333 \cong 14%	0,01025/0,08333 \cong 12%
	OW	0,06359/0,08333 \cong 76%	0,06116/0,08333 \cong 73%

Ocupação fixa

	Átomo	U11 iniciais/finais	U22 iniciais/finais	U33 iniciais/finais	U12 iniciais/finais	U13 iniciais/finais	U23 iniciais/finais
7°	Fe	0,36085/ 0,19815	0,36085/ 0,19815	0,10387/ 0,10102	0,18043/ 0,09908	0/0	0/0
		OW	0,08972/ 0,08664	0,08972/ 0,08664	0,06048/ 0,05572	0,04486/ 0,04332	0/0

Parâmetros térmicos fixos

	Átomo	Ocupação inicial	Ocupação final
8°	Fe	0,01025/0,08333 \cong 12%	8,40E-03/0,08333 \cong 1%
	OW	0,06116/0,08333 \cong 73%	0,05998/0,08333 \cong 72%

Amostra 10_1 - 3º refinamento - Fe 2a/ OW 2b

Ciclo	1º	2º	3º	4º	5º	6º	7º	8º
wR2	0,1851	0,1044	0,0893	0,0798	0,0716	0,0676	0,0635	0,0606
R1 (obs data)	0,0432	0,0361	0,0302	0,0288	0,0241	0,0238	0,0207	0,0208
R1 (all data)	0,0432	0,0361	0,0302	0,0288	0,0241	0,0238	0,0207	0,0208
Goof	1,1850	1,1850	1,0160	1,1570	1,0450	1,1850	1,1240	1,2500
Mean shift/esd	0,1150	0,0000	0,0950	0,0000	0,0250	0,0000	0,0120	0,0000
Maximum shift/esd	1,3550	0,0000	-0,3670	-0,0010	-0,1490	-0,0010	-0,0840	0,0000
Max.shift	0,0020	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Max.dU	0,0140	0,0000	-0,0030	0,0000	-0,0010	0,0000	0,0000	0,0000
$\rho_{m\acute{a}x}$	1,44 [0,00-Fe]	2,69 [0,00-Fe]	1,16 [0,00-Fe]	1,74 [0,00-Fe]	0,53 [0,00-Fe]	1,05 [0,00-Fe]	0,32 [0,35-O1]	0,67 [0,00-Fe]
$\rho_{m\acute{i}n}$	-0,96 [0,54-Fe]	-0,66 [1,27-Fe]	-0,74 [0,65-Fe]	-0,61 [1,20-Fe]	-0,67 [0,67-Fe]	-0,46 [0,73-Fe]	-0,53 [0,63-Fe]	-0,36 [0,68-Fe]

Amostra 10_1 - 3º refinamento - Fe 2a/ OW 2b

Comparação	Valores	
	1º ciclo	8ºciclo
wR2	0,1851	0,0606
R1 (obs data)	0,0432	0,0208
R1 (all data)	0,0432	0,0208
Goof	1,1850	1,2500
Mean shift/esd	0,1150	0,0000
Maximum shift/esd	1,3550	0,0000
Max. shift	0,0020	0,0000
Max. dU	0,0140	0,0000
$\rho_{m\acute{a}x}$	1,44 [0,00-Fe]	0,67 [0,00-Fe]
$\rho_{m\acute{i}n}$	-0,96 [0,54- Fe]	-0,36 [0,68- Fe]

Amostra 10_1 - 3º refinamento - Fe 2a/ OW 2b

Ciclo	Ocupação fixa						
	Fe 0,06118/0,08333 \cong 73% OW 0,03536/0,08333 \cong 42%						
1º	Átomo	U11 iniciais/finais	U22 iniciais/finais	U33 iniciais/finais	U12 iniciais/finais	U13 iniciais/finais	U23 iniciais/finais
	Fe	0,23489/ 0,44626	0,23489/ 0,44626	0,3408/ 0,31049	0,11744/ 0,22313	0/0	0/0
	OW	0,19333/ 0,16398	0,19333/ 0,16398	0,20822/ 0,05857	0,09666/ 0,08199	0/0	0/0
Parâmetros térmicos fixos							
2º	Átomo	Ocupação inicial			Ocupação final		
	Fe	0,06118/0,08333 \cong 73%			0,03548/0,08333 \cong 43%		
	OW	0,03536/0,08333 \cong 42%			0,02176/0,08333 \cong 26%		
Ocupação fixa							
3º	Átomo	U11 iniciais/finais	U22 iniciais/finais	U33 iniciais/finais	U12 iniciais/finais	U13 iniciais/finais	U23 iniciais/finais
	Fe	0,44626/ 0,32501	0,44626/ 0,32501	0,31049/ 0,14624	0,22313/ 0,1625	0/0	0/0
	OW	0,16398/ 0,02805	0,16398/ 0,02805	0,05857/ 0,05454	0,08199/ 0,01403	0/0	0/0
Parâmetros térmicos fixos							
4º	Átomo	Ocupação inicial			Ocupação final		
	Fe	0,03548/0,08333 \cong 43%			0,02943/0,08333 \cong 35%		
	OW	0,02176/0,08333 \cong 26%			0,01783/0,08333 \cong 21%		
Ocupação fixa							
5ª	Átomo	U11 iniciais/finais	U22 iniciais/finais	U33 iniciais/finais	U12 iniciais/finais	U13 iniciais/finais	U23 iniciais/finais
	Fe	0,32501/ 0,23945	0,32501/ 0,23945	0,14624/ 0,10887	0,1625/ 0,11972	0/0	0/0
	OW	0,02805/ 1,00E-02	0,02805/ 1,00E-02	0,05454/ 0,05188	0,01403/ 5,00E-03	0/0	0/0
Parâmetros térmicos fixos							
6ª	Átomo	Ocupação inicial			Ocupação final		
	Fe	0,02943/0,08333 \cong 35%			0,02573/0,08333 \cong 31%		
	OW	0,01783/0,08333 \cong 21%			0,016/0,08333 \cong 19%		
Ocupação fixa							
7º	Átomo	U11 iniciais/finais	U22 iniciais/finais	U33 iniciais/finais	U12 iniciais/finais	U13 iniciais/finais	U23 iniciais/finais
	Fe	0,23945/ 0,19367	0,23945/ 0,19367	0,10887/ 0,09612	0,11972/ 0,09683	0/0	0/0

	OW	1,00E-02/ 4,33E-03	1,00E-02/ 4,33E-03	0,05188/ 0,04512	5,00E-03/ 2,17E-03	0/0	0/0
--	-----------	-----------------------	-----------------------	---------------------	-----------------------	-----	-----

Parâmetros térmicos fixos

	Átomo	Ocupação inicial	Ocupação final
8°	Fe	0,02573/0,08333 \cong 31%	0,02336/0,08333 \cong 28%
	OW	0,016/0,08333 \cong 19%	0,01536/0,08333 \cong 18%

Amostra 10_2

Amostra 10_2 - Refinamentos

Refinamento	1°	2 ^a	3°
	Estrutura base	Estrutura base Átomos no canal 2b/2a Fe /OW	Estrutura base Átomos no canal 2a/2b Fe/OW
Mean shift/esd	0,0010	0,0000	0,0000
Maximum shift/esd	-0,0080	0,0000	0,0000
Max.shift	0,0000	0,0000	0,0000
Max. dU	0,0000	0,0000	0,0000
wR2	0,2054	0,0714	0,0661
R1 (obs data)	0,0588	0,0274	0,02332
R1 (all data)	0,0588	0,0274	0,02332
Goof	1,2020	1,1950	1,1780
$\rho_{m\acute{a}x}$	5,06 [3,46-O1]	1,11 [0,00- Fe]	0,84 [0,00- Fe]
$\rho_{m\acute{i}n}$	-0,31 [1,66-Be]	-0,62 [0,70- Fe]	-0,32 [0,17- Si]
Ocupação dos átomos no canal	-----	Fe 0,01116/0,08333 \cong 13% OW 0,06582/0,08333 \cong 80%	Fe 0,02459/0,08333 \cong 30% OW 0,01469/0,08333 \cong 18%
Picos relevantes	2b/2a 5,06/2,16	-----	-----

Amostra 10_2 - 2º refinamento - Fe 2b/OW 2a

Ciclo	1º	2º	3º	4º	5º	6º	7º	8º
wR2	0,0685	0,0721	0,0724	0,0731	0,0725	0,0726	0,0718	0,0714
R1 (obs data)	0,0277	0,0278	0,0275	0,0277	0,0276	0,0276	0,0275	0,0274
R1 (all data)	0,0277	0,0278	0,0275	0,0277	0,0276	0,0276	0,0275	0,0274
Goof	1,0410	1,1930	1,2180	1,2100	1,2060	1,2040	1,1930	1,1950
Mean shift/esd	0,0190	0,0000	0,0020	0,0000	0,0160	0,0000	0,0260	0,0000
Maximum shift/esd	0,2120	-0,0010	-0,0190	0,0000	-0,2230	0,0000	-0,3430	0,0000
Max. shift	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Max. dU	0,0190	0,0000	-0,0010	0,0000	-0,0110	0,0000	-0,0100	0,0000
$\rho_{m\acute{a}x}$	1,46 [0,00-Fe]	1,44 [0,00-Fe]	1,36 [0,00-Fe]	1,37 [0,00-Fe]	1,22 [0,00-Fe]	1,27 [0,00-Fe]	0,99 [0,00-Fe]	1,11 [0,00-Fe]
$\rho_{m\acute{i}n}$	-0,43 [1,21-Fe]	-0,55 [1,21-Fe]	-0,56 [0,73-Fe]	-0,55 [1,21-Fe]	-0,63 [0,72-Fe]	-0,58 [0,72-Fe]	-0,70 [0,69-Fe]	-0,62 [0,70-Fe]

Amostra 10_2 - 2º refinamento - Fe 2b/OW 2a

Comparação	Valores	
	1º ciclo	8ºciclo
wR2	0,0685	0,0714
R1 (obs data)	0,0277	0,0274
R1 (all data)	0,0277	0,0274
Goof	1,0410	1,1950
Mean shift/esd	0,0190	0,0000
Maximum shift/esd	0,2120	0,0000
Max. shift	0,0000	0,0000
Max. dU	0,0190	0,0000
$\rho_{m\acute{a}x}$	1,46 [0,00-Fe]	1,11 [0,00-Fe]
$\rho_{m\acute{i}n}$	-0,43 [1,21- Fe]	-0,62 [0,70-Fe]

Amostra 10_2 - 2º refinamento - Fe 2b/OW 2a

Ciclo	Ocupação fixa						
	Fe 0,01323/0,08333 \cong 16% OW 0,07928/0,08333 \cong 95%						
	Átomo	U11 iniciais/finais	U22 iniciais/finais	U33 iniciais/finais	U12 iniciais/finais	U13 iniciais/finais	U23 iniciais/finais
1º	Fe	0,8639/ 1,14532	0,8639/ 1,14532	0,36661/ 0,07255	0,43195/ 0,57266	0/0	0/0
	OW	0,11507/ 0,11452	0,11507/ 0,11452	0,211/ 0,09223	0,05753/ 0,05726	0/0	0/0

Parâmetros térmicos fixos

	Átomo	Ocupação inicial	Ocupação final
2º	Fe	0,01323/0,08333 \cong 16%	0,01392/0,08333 \cong 17%
	OW	0,07928/0,08333 \cong 95%	0,07443/0,08333 \cong 89%

Ocupação fixa

	Átomo	U11 iniciais/finais	U22 iniciais/finais	U33 iniciais/finais	U12 iniciais/finais	U13 iniciais/finais	U23 iniciais/finais
3º	Fe	1,14532/ 0,96523	1,14532/ 0,96523	0,07255/ 0,08097	0,57266/ 0,48261	0/0	0/0
	OW	0,11452/ 0,10604	0,11452/ 0,10604	0,09223/ 0,08487	0,05726/ 0,05302	0/0	0/0

Parâmetros térmicos fixos

	Átomo	Ocupação inicial	Ocupação final
4º	Fe	0,01392/0,08333 \cong 17%	0,01362/0,08333 \cong 16%
	OW	0,07443/0,08333 \cong 89%	0,07093/0,08333 \cong 85%

Ocupação fixa

	Átomo	U11 iniciais/finais	U22 iniciais/finais	U33 iniciais/finais	U12 iniciais/finais	U13 iniciais/finais	U23 iniciais/finais
5ª	Fe	0,96523/ 0,73904	0,96523/ 0,73904	0,08097/ 0,09015	0,48261/ 0,36952	0/0	0/0
	OW	0,10604/ 0,09973	0,10604/ 0,09973	0,08487/ 0,08	0,05302/ 0,04987	0/0	0/0

Parâmetros térmicos fixos

	Átomo	Ocupação inicial	Ocupação final
6ª	Fe	0,01362/0,08333 \cong 16%	0,01264/0,08333 \cong 15%
	OW	0,07093/0,08333 \cong 85%	0,06811/0,08333 \cong 82%

Ocupação fixa

	Átomo	U11 iniciais/finais	U22 iniciais/finais	U33 iniciais/finais	U12 iniciais/finais	U13 iniciais/finais	U23 iniciais/finais
7º	Fe	0,73904/ 0,5095	0,73904/ 0,5095	0,09015/ 0,09686	0,36952/ 0,25475	0/0	0/0

	OW	0,09973/ 0,09508	0,09973/ 0,09508	0,08/ 0,0756	0,04987/ 0,04754	0/0	0/0
--	-----------	---------------------	---------------------	-----------------	---------------------	-----	-----

Parâmetros térmicos fixos

	Átomo	Ocupação inicial	Ocupação final
8°	Fe	0,01264/0,08333 \cong 15%	0,01116/0,08333 \cong 13%
	OW	0,06811/0,08333 \cong 82%	0,06582/0,08333 \cong 80%

Amostra 10_2 - 3º refinamento - Fe 2a/OW 2b

Ciclo	1º	2º	3º	4º	5º	6º	7º	8º
wR2	0,1007	0,0868	0,0783	0,0774	0,0713	0,0702	0,0672	0,0661
R1 (obs data)	0,0346	0,0335	0,0284	0,0289	0,0249	0,0255	0,0228	0,02332
R1 (all data)	0,0346	0,0335	0,0284	0,0289	0,0249	0,0255	0,0228	0,02332
Goof	1,1780	1,0980	0,9940	1,1420	1,0580	1,1520	1,1090	1,1780
Mean shift/esd	0,0260	0,0000	0,0520	0,0010	0,0160	0,0000	0,0100	0,0000
Maximum shift/esd	0,1100	0,0000	-0,31110	0,0040	-0,0830	0,0000	-0,0660	0,0000
Max. shift	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Max. dU	0,0010	0,0000	-0,0020	0,0000	-0,0010	0,0000	0,0000	0,0000
$\rho_{m\acute{a}x}$	1,86 [0,00-Fe]	2,44 [0,00-Fe]	1,18 [0,00-Fe]	1,71 [0,00-Fe]	0,71 [0,00-Fe]	1,16 [0,00-Fe]	0,49 [0,00- Fe]	0,84 [0,00- Fe]
$\rho_{m\acute{i}n}$	-0,73 [1,20-Fe]	-0,62 [1,20-Fe]	-0,59 [0,71-Fe]	-0,43 [1,21-Fe]	-0,53 [0,67-Fe]	-0,33 [0,72-Fe]	-0,41 [0,63- Fe]	-0,32 [0,17-Si]

Amostra 10_2 - 3º refinamento - Fe 2a/OW 2b

Comparação	Valores	
	1º ciclo	8ºciclo
wR2	0,1007	0,0661
R1 (obs data)	0,0346	0,02332
R1 (all data)	0,0346	0,02332
Goof	1,1780	1,1780
Mean shift/esd	0,0260	0,0000
Maximum shift/esd	0,1100	0,0000
Max. shift	0,0000	0,0000
Max. dU	0,0010	0,0000
$\rho_{m\acute{a}x}$	1,86 [0,00- Fe]	0,84 [0,00- Fe]
$\rho_{m\acute{i}n}$	-0,73 [1,20- Fe]	-0,32 [0,17- Si]

Amostra 10_2 - 3° refinamento - Fe 2a/OW 2b

Ocupação fixa							
Fe 0,0423/0,08333 \cong 51% OW 0,02841/0,08333 \cong 34%							
Ciclo	Átomo	U11 iniciais/finais	U22 iniciais/finais	U33 iniciais/finais	U12 iniciais/finais	U13 iniciais/finais	U23 iniciais/finais
1°	Fe	0,5597/ 0,42129	0,5597/ 0,42129	0,375/ 0,19778	0,27985/ 0,21065	0/0	0/0
	OW	0,67881/ 0,0531	0,67881/ 0,0531	0,15958/ 0,09614	0,3394/ 0,02655	0/0	0/0
	Parâmetros térmicos fixos						
2°	Átomo	Ocupação inicial			Ocupação final		
	Fe	0,0423/0,08333 \cong 51%			0,03454/0,08333 \cong 41%		
	OW	0,02841/0,08333 \cong 34%			0,02088/0,08333 \cong 25%		
Ocupação fixa							
Ciclo	Átomo	U11 iniciais/finais	U22 iniciais/finais	U33 iniciais/finais	U12 iniciais/finais	U13 iniciais/finais	U23 iniciais/finais
3°	Fe	0,42129/ 0,2976	0,42129/ 0,2976	0,19778/ 0,14885	0,21065/ 0,1488	0/0	0/0
	OW	0,0531/ 0,01985	0,0531/ 0,01985	0,09614/ 0,07349	0,02655/ 9,92E-03	0/0	0/0
	Parâmetros térmicos fixos						
4°	Átomo	Ocupação inicial			Ocupação final		
	Fe	0,03454/0,08333 \cong 41%			0,02978/0,08333 \cong 36%		
	OW	0,02088/0,08333 \cong 25%			0,01708/0,08333 \cong 20%		
Ocupação fixa							
Ciclo	Átomo	U11 iniciais/finais	U22 iniciais/finais	U33 iniciais/finais	U12 iniciais/finais	U13 iniciais/finais	U23 iniciais/finais
5ª	Fe	0,2976/ 0,23601	0,2976/ 0,23601	0,14885/ 0,11693	0,1488/ 0,11801	0/0	0/0
	OW	0,01985/ 6,55E-03	0,01985/ 6,55E-03	0,07349/ 0,06072	9,92E-03/ 3,28E-03	0/0	0/0
	Parâmetros térmicos fixos						
6ª	Átomo	Ocupação inicial			Ocupação final		
	Fe	0,02978/0,08333 \cong 36%			0,02666/0,08333 \cong 32%		
	OW	0,01708/0,08333 \cong 20%			0,01539/0,08333 \cong 18%		
Ocupação fixa							
Ciclo	Átomo	U11 iniciais/finais	U22 iniciais/finais	U33 iniciais/finais	U12 iniciais/finais	U13 iniciais/finais	U23 iniciais/finais
7°	Fe	0,23601/ 0,19859	0,23601/ 0,19859	0,11693/ 0,10541	0,11801/ 0,09929	0/0	0/0

	OW	6,55E-03/ 1,43E-03	6,55E-03/ 1,43E-03	0,06072/ 0,05288	3,28E-03/ 7,20E-04	0/0	0/0
--	-----------	-----------------------	-----------------------	---------------------	-----------------------	-----	-----

Parâmetros térmicos fixos

	Átomo	Ocupação inicial	Ocupação final
8°	Fe	0,02666/0,08333 \cong 32%	0,02459/0,08333 \cong 30%
	OW	0,01539/0,08333 \cong 18%	0,01469/0,08333 \cong 18%

Amostra 10_7

Amostra 10_7- Refinamentos

Refinamento	2°		3 ^a
	1° Estrutura base	Estrutura base Átomos no canal 2b/2a Fe/OW	Estrutura base Átomos no canal 2a/2b Fe/OW
Mean shift/esd	0,0010	0,0000	0,0000
Maximum shift/esd	-0,0020	0,0000	0,0000
Max.shift	0,0000	0,0000	0,0000
Max. dU	0,0000	0,0000	0,0000
wR2	0,1897	0,0573	0,0653
R1 (obs data)	0,0501	0,0183	0,0210
R1 (all data)	0,0506	0,0187	0,0215
Goof	1,2290	1,1810	1,1960
$\rho_{m\acute{a}x}$	5,76 [3,45- O1]	0,33 [0,49- O1]	1,18 [0,00- Fe]
$\rho_{m\acute{i}n}$	-0,38 [1,56- O1]	-0,34 [0,56- Fe]	-0,42 [0,62- Fe]
Ocupação dos átomos no canal	-----	Fe 5,76E-03/0,08333 \cong 7% OW 0,06066/0,08333 \cong 73%	Fe 0,02344/0,08333 \cong 28% OW 0,01656/0,08333 \cong 20%
Picos relevantes	2b/2a 5,76/3,01	-----	-----

Amostra 10_7 - 2º refinamento - Fe 2b/OW 2a

Ciclo	1º	2º	3º	4º	5º	6º	7º	8º
wR2	0,0777	0,0758	0,0900	0,0684	0,0624	0,0591	0,0566	0,0573
R1 (obs data)	0,0265	0,02566	-0,7240	0,0238	0,0209	0,0201	0,0188	0,0183
R1(all data)	0,0269	0,0261	0,0000	0,0241	0,0212	0,0205	0,0192	0,0187
Goof	1,1180	1,14550	-0,0130	1,1420	1,0440	1,1870	1,1370	1,1810
Mean shift/esd	0,0340	0,0000	0,0722	0,0000	0,0640	0,0000	0,0060	0,0000
Maximum shift/esd	-0,505	0,0000	0,0246	0,0000	-0,6970	0,0000	-0,0280	0,0000
Max. shift	0,0000	0,0000	0,0250	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Max. dU	0,0120	0,0000	1,0930	0,0000	-0,0030	0,0000	0,0000	0,0000
$\rho_{m\acute{a}x}$	2,00 [0,00-Fe]	2,20 [0,00- Fe]	1,23 [0,00- Fe]	1,63 [0,00-Fe]	0,33 [0,49-O1]	0,65 [0,00-Fe]	0,33 [0,68-O1]	0,33 [0,49-O1]
$\rho_{m\acute{i}n}$	-0,77 [0,99-Fe]	-0,70 [1,01-Fe]	-0,81 [0,63-Fe]	-0,62 [0,65-Fe]	-0,73 [0,00-Fe]	-0,50 [0,58-Fe]	-0,47 [0,00- Fe]	-0,34 [0,56-Fe]

Amostra 10_7 - 2º refinamento - Fe 2b/OW 2a

Comparação	Valores	
	1º ciclo	8ºciclo
wR2	0,0777	0,0573
R1 (obs data)	0,0265	0,0183
R1 (all data)	0,0269	0,0187
Goof	1,1180	1,1810
Mean shift/esd	0,0340	0,0000
Maximum shift/esd	-0,505	0,0000
Max. shift	0,0000	0,0000
Max. dU	0,0120	0,0000
$\rho_{m\acute{a}x}$	2,00 [0,00-Fe]	0,33 [0,49-O1]
$\rho_{m\acute{i}n}$	-0,77 [0,99-Fe]	-0,34 [0,56-Fe]

Amostra 10_7 - 2º refinamento - Fe 2b/OW 2a

Ciclo	Ocupação fixa						
	Fe 0,01423/0,08333 \cong 16% OW 0,06451/0,08333 \cong 78%						
1º	Átomo	U11	U22	U33	U12	U13	U23
		iniciais/finais	iniciais/finais	iniciais/finais	iniciais/finais	iniciais/finais	iniciais/finais
	Fe	0,80247/ 0,45118	0,80247/ 0,45118	0,27699/ 0,24308	0,40124/ 0,22559	0/0	0/0
OW	0,09336/ 0,09348	0,09336/ 0,09348	0,06924/ 0,04833	0,04668/ 0,04674	0/0	0/0	

Parâmetros térmicos fixos

2º	Átomo	Ocupação inicial	Ocupação final
	Fe	0,01423/0,08333 \cong 16%	0,01133/0,08333 \cong 14%
	OW	0,06451/0,08333 \cong 78%	0,06163/0,08333 \cong 74%

Ocupação fixa

3º	Átomo	U11	U22	U33	U12	U13	U23
		iniciais/finais	iniciais/finais	iniciais/finais	iniciais/finais	iniciais/finais	iniciais/finais
	Fe	0,45118/ 0,2086	0,45118/ 0,2086	0,24308/ 0,15753	0,22559/ 0,1043	0/0	0/0
OW	0,09348/ 0,08767	0,09348/ 0,08767	0,04833/ 0,04831	0,04674/ 0,04384	0/0	0/0	

Parâmetros térmicos fixos

4º	Átomo	Ocupação inicial	Ocupação final
	Fe	0,01133/0,08333 \cong 14%	8,75E-03/0,08333 \cong 11%
	OW	0,06163/0,08333 \cong 74%	0,05993/0,08333 \cong 72%

Ocupação fixa

5ª	Átomo	U11	U22	U33	U12	U13	U23
		iniciais/finais	iniciais/finais	iniciais/finais	iniciais/finais	iniciais/finais	iniciais/finais
	Fe	0,2086/ 0,08391	0,2086/ 0,08391	0,15753/ 0,08975	0,1043/ 0,04196	0/0	0/0
OW	0,08767/ 0,0882	0,08767/ 0,0882	0,04831/ 0,04959	0,04384/ 0,0441	0/0	0/0	

Parâmetros térmicos fixos

6ª	Átomo	Ocupação inicial	Ocupação final
	Fe	8,75E-03/0,08333 \cong 11%	6,72E-03/0,08333 \cong 8%
	OW	0,05993/0,08333 \cong 72%	0,06007/0,08333 \cong 72%

Ocupação fixa

7º	Átomo	U11	U22	U33	U12	U13	U23
		iniciais/finais	iniciais/finais	iniciais/finais	iniciais/finais	iniciais/finais	iniciais/finais
	Fe	0,08391/ 0,0521	0,08391/ 0,0521	0,08975/ 0,06487	0,04196/ 0,02605	0/0	0/0

	OW	0,0882/ 0,08953	0,0882/ 0,08953	0,04959/ 0,0495	0,0441/ 0,04476	0/0	0/0
--	-----------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	-----	-----

Parâmetros térmicos fixos

	Átomo	Ocupação inicial	Ocupação final
8°	Fe	6,72E-03/0,08333 \cong 8%	5,76E-03/0,08333 \cong 7%
	OW	0,06007/0,08333 \cong 72%	0,06066/0,08333 \cong 73%

Amostra 10_7 - 3º refinamento - Fe 2a/OW 2b

Ciclo	1º	2º	3º	4º	5º	6º	7º	8º
wR2	0,1255	0,1197	0,1122	0,094	0,0827	0,0752	0,0686	0,0653
R1 (obs data)	0,0401	0,0380	0,0332	0,03125	0,0258	0,0249	0,0216	0,0210
R1 (all data)	0,0406	0,0384	0,0337	0,0317	0,0263	0,0254	0,0221	0,0215
Goof	1,1480	1,1640	1,2850	1,1400	1,0010	1,1720	1,0780	1,1960
Mean shift/esd	0,1720	0,0000	0,0060	0,0000	0,0570	0,0000	0,0190	0,0000
Maximum shift/esd	2,1390	0,0000	0,0640	0,0000	-0,4800	0,0000	-0,1420	0,0000
Max. shift	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Max. dU	0,2400	0,0000	0,0010	0,0000	-0,0030	0,0000	-0,0010	0,0000
ρ_{max}	2,53 [0,00-Fe]	3,19 [0,00-Fe]	2,11 [0,00-Fe]	2,83 [0,00-Fe]	1,20 [0,00-Fe]	1,90 [0,00-Fe]	0,59 [0,00-Fe]	1,18 [0,00-Fe]
ρ_{min}	-1,10 [1,09-Fe]	-0,88 [1,09-Fe]	-0,97 [1,05- Fe]	-0,77 [1,12-Fe]	-0,77 [0,67-Fe]	-0,57 [1,07-Fe]	-0,46 [0,99-Fe]	-0,42 [0,62-Fe]

Amostra 10_7 - 3º refinamento - Fe 2a/OW 2b

Comparação	Valores	
	1º ciclo	8ºciclo
wR2	0,1255	0,0653
R1 (obs data)	0,0401	0,0210
R1(all data)	0,0406	0,0215
Goof	1,1480	1,1960
Mean shift/esd	0,1720	0,0000
Maximum shift/esd	2,1390	0,0000
Max. shift	0,0000	0,0000
Max. dU	0,2400	0,0000
ρ_{max}	2,53 [0,00-Fe]	1,18 [0,00-Fe]
ρ_{min}	-1,10 [1,09-Fe]	-0,42 [0,62-Fe]

Amostra 10_7 - 3° refinamento - Fe 2a/OW 2b

Ciclo	Ocupação fixa						
	Fe 0,05/0,08333 \cong 60% OW 0,03857/0,08333 \cong 46%						
1°	Átomo	U11	U22	U33	U12	U13	U23
		iniciais/finais	iniciais/finais	iniciais/finais	iniciais/finais	iniciais/finais	iniciais/finais
	Fe	0,50576/ 0,5084	0,50576/ 0,5084	0,34053/ 0,23369	0,25288/ 0,2542	0/0	0/0
OW	0,37539/ 1,45521	0,37539/ 1,45521	0,22896/ 5,29E-03	0,18769/ 0,72761	0/0	0/0	

Parâmetros térmicos fixos

2°	Átomo	Ocupação inicial	Ocupação final
	Fe	0,05/0,08333 \cong 60%	0,0393/0,08333 \cong 47%
	OW	0,03857/0,08333 \cong 46%	0,03022/0,08333 \cong 36%

Ocupação fixa

3°	Átomo	U11	U22	U33	U12	U13	U23
		iniciais/finais	iniciais/finais	iniciais/finais	iniciais/finais	iniciais/finais	iniciais/finais
	Fe	0,5084/ 0,39878	0,5084/ 0,39878	0,23369/ 0,1649	0,2542/ 0,19939	0/0	0/0
OW	1,45521/ 0,05534	1,45521/ 0,05534	5,29E-03/ 0,05935	0,72761/ 0,02767	0/0	0/0	

Parâmetros térmicos fixos

4°	Átomo	Ocupação inicial	Ocupação final
	Fe	0,0393/0,08333 \cong 47%	0,03135/0,08333 \cong 38%
	OW	0,03022/0,08333 \cong 36%	0,02067/0,08333 \cong 25%

Ocupação fixa

5ª	Átomo	U11	U22	U33	U12	U13	U23
		iniciais/finais	iniciais/finais	iniciais/finais	iniciais/finais	iniciais/finais	iniciais/finais
	Fe	0,39878/ 0,26353	0,39878/ 0,26353	0,1649/ 0,12287	0,19939/ 0,13177	0/0	0/0
OW	0,05534/ 0,021	0,05534/ 0,021	0,05935/ 0,03975	0,02767/ 0,0105	0/0	0/0	

Parâmetros térmicos fixos

6ª	Átomo	Ocupação inicial	Ocupação final
	Fe	0,03135/0,08333 \cong 38%	0,02648/0,08333 \cong 31%
	OW	0,02067/0,08333 \cong 25%	0,01765/0,08333 \cong 21%

Ocupação fixa

7°	Átomo	U11	U22	U33	U12	U13	U23
		iniciais/finais	iniciais/finais	iniciais/finais	iniciais/finais	iniciais/finais	iniciais/finais
	Fe	0,26353/ 0,20002	0,26353/ 0,20002	0,12287/ 0,09739	0,13177/ 0,10001	0/0	0/0

	OW	0,021/ 0,01229	0,021/ 0,01229	0,03975/ 0,03613	0,0105/ 6,14E-03	0/0	0/0
--	-----------	-------------------	-------------------	---------------------	---------------------	-----	-----

Parâmetros térmicos fixos

	Átomo	Ocupação inicial	Ocupação final
8°	Fe	0,02648/0,08333 \cong 31%	0,02344/0,08333 \cong 28%
	OW	0,01765/0,08333 \cong 21%	0,01656/0,08333 \cong 20%

Amostra 10_9

Refinamentos da Amostra 10_9

Refinamento	1°	2°	3°
	Estrutura base	Estrutura base Átomos no canal 2b/2a Fe/OW	Estrutura base Átomos no canal 2a/2b Fe/OW
wR2	0,1680	0,575	0,0559
R1(obs data)	0,0392	0,0185	0,0170
R1(all data)	0,0397	0,0190	0,0175
Goof	1,2300	1,1450	1,1970
Mean shift/esd	0,0010	0,0000	0,0000
Maximum shift/esd	-0,0050	0,0000	0,0000
Max. shift	0,0000	0,0000	0,0000
Max. dU	0,0000	0,0000	0,0000
$\rho_{m\acute{a}x}$	6,00 [3,45 – O1]	1,14 [0,00 – Fe]	0,67 [0,00 – Fe]
$\rho_{m\acute{i}n}$	-0,36 [1,68 – O1]	-0,62 [0,55 – Fe]	-0,44 [0,05 - Si]
Ocupação dos átomos no canal	-----	Fe 6,26E-03/0,08333 \cong 8% OW 0,06072/0,08333 \cong 73%	Fe 0,01995/0,08333 \cong 24% OW 0,0152/0,08333 \cong 18%
Picos relevantes	2b/2a 6,00/3,33	-----	-----

Amostra 10_9 - 2º refinamento - Fe 2b/OW 2a

Ciclo	1º	2º	3º	4º	5º	6º	7º	8º
wR2	0,1502	0,0764	0,0727	0,0680	0,0655	0,0632	0,0592	0,575
R1 (obs data)	0,0287	0,0232	0,0225	0,0219	0,210	0,206	0,0189	0,0185
R1 (all data)	0,0293	0,0238	0,0232	0,0226	0,0217	0,0213	0,0194	0,0190
Goof	1,5210	1,1520	1,1440	1,1330	1,0920	1,1160	1,046	1,1450
Mean shift/esd	0,0120	0,0000	0,0760	0,0000	0,0930	0,0000	0,04800	0,0000
Maximum shift/esd	0,0820	0,0000	1,4540	0,0000	-1,3090	0,0000	-0,5210	0,0000
Max. shift	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Max. dU	0,0050	0,0000	0,160	0,0000	-0,0080	0,0000	-0,0030	0,0000
$\rho_{m\acute{a}x}$	2,20 [0,00-Fe]	2,99 [0,00-Fe]	2,17 [0,00-Fe]	2,43 [0,00-Fe]	1,61 [0,00-Fe]	1,94 [0,00Fe]	0,54 [0,00-Fe]	1,14 [0,00-Fe]
$\rho_{m\acute{i}n}$	-1,02 [0,68-Fe]	-0,59 [0,94-Fe]	0,82 [0,88-Fe]	-0,73 [0,89-Fe]	-0,74 [0,55-Fe]	-0,62 [0,89-Fe]	-0,90 [0,52-Fe]	-0,62 [0,55-Fe]

Amostra 10_9 - 2º refinamento - Fe 2b/OW 2a

Comparação	Valores	
	1º ciclo	8ºciclo
wR2	0,1502	0,575
R1(obs data)	0,0287	0,0185
R1(all data)	0,0293	0,0190
Goof	1,5210	1,1450
Mean shift/esd	0,0120	0,0000
Maximum shift/esd	0,0820	0,0000
Max. shift	0,0000	0,0000
Max. dU	0,0050	0,0000
$\rho_{m\acute{a}x}$	2,20 [0,00-Fe]	1,14 [0,00-Fe]
$\rho_{m\acute{i}n}$	-1,02 [0,68-Fe]	-0,62 [0,55-Fe]

Amostra 10_9 - 2º refinamento - Fe 2b/OW 2a

Ciclo	Ocupação fixa						
	Fe 0,07846/0,08333 \cong 94% OW 0,07447/0,08333 \cong 89%						
1º	Átomo	U11 iniciais/finais	U22 iniciais/finais	U33 iniciais/finais	U12 iniciais/finais	U13 iniciais/finais	U23 iniciais/finais
	Fe	0,76148/ 0,78969	0,76148/ 0,78969	0,91748/ 1,33009	0,38074/ 0,39484	0/0	0/0
	OW	0,14031/ 0,12754	0,14031/ 0,12754	0,05274/ 0,05114	0,07015/ 0,06377	0/0	0/0
Parâmetros térmicos fixos							
2º	Átomo	Ocupação inicial			Ocupação final		
	Fe	0,07846/0,08333 \cong 94%			0,01362/0,08333 \cong 16%		
	OW	0,07447/0,08333 \cong 89%			0,06751/0,08333 \cong 81%		
Ocupação fixa							
3º	Átomo	U11 iniciais/finais	U22 iniciais/finais	U33 iniciais/finais	U12 iniciais/finais	U13 iniciais/finais	U23 iniciais/finais
	Fe	0,78969/ 0,35313	0,78969/ 0,35313	1,33009/ 0,25035	0,39484/ 0,17656	0/0	0/0
	OW	0,12754/ 0,10848	0,12754/ 0,10848	0,05114/ 0,04676	0,06377/ 0,05424	0/0	0/0
Parâmetros térmicos fixos							
4º	Átomo	Ocupação inicial			Ocupação final		
	Fe	0,01362/0,08333 \cong 16%			0,01023/0,08333 \cong 12%		
	OW	0,06751/0,08333 \cong 81%			0,06307/0,08333 \cong 76%		
Ocupação fixa							
5ª	Átomo	U11 iniciais/finais	U22 iniciais/finais	U33 iniciais/finais	U12 iniciais/finais	U13 iniciais/finais	U23 iniciais/finais
	Fe	0,35313/ 0,1673	0,35313/ 0,1673	0,25035/ 0,20382	0,17656/ 0,08365	0/0	0/0
	OW	0,10848/ 0,09681	0,10848/ 0,09681	0,04676/ 0,04408	0,05424/ 0,0484	0/0	0/0
Parâmetros térmicos fixos							
6ª	Átomo	Ocupação inicial			Ocupação final		
	Fe	0,01023/0,08333 \cong 12%			8,08E-03/0,08333 \cong 10%		
	OW	0,06307/0,08333 \cong 76%			0,06076/0,08333 \cong 73%		
Ocupação fixa							
7º	Átomo	U11 iniciais/finais	U22 iniciais/finais	U33 iniciais/finais	U12 iniciais/finais	U13 iniciais/finais	U23 iniciais/finais
	Fe	0,1673/ 0,06364	0,1673/ 0,06364	0,20382/ 0,15781	0,08365/ 0,03182	0/0	0/0

	OW	0,09681/ 0,09659	0,09681/ 0,09659	0,04408/ 0,04125	0,0484/ 0,04829	0/0	0/0
--	-----------	---------------------	---------------------	---------------------	--------------------	-----	-----

Parâmetros térmicos fixos

	Átomo	Ocupação inicial	Ocupação final
8°	Fe	8,08E-03/0,08333 \cong 10%	6,26E-03/0,08333 \cong 8%
	OW	0,06076/0,08333 \cong 73%	0,06072/0,08333 \cong 73%

Amostra 10_9 - 3° refinamento - Fe 2b/OW 2b

Ciclo	1°	2°	3°	4°	5°	6°	7°	8°
wR2	0,0594	0,0642	0,0617	0,0592	0,0581	0,0572	0,0566	0,0559
R1 (obs data)	0,0196	0,0195	0,0183	0,0181	0,0176	0,0174	0,0172	0,0170
R1 (all data)	0,0201	0,0200	0,0188	0,0186	0,0181	0,0179	0,0177	0,0175
Goof	0,7690	1,1690	1,1270	1,1760	1,1560	1,1920	1,1830	1,1970
Mean shift/esd	0,1620	0,0000	0,0120	0,0000	0,0080	0,0000	0,0060	0,0000
Maximum shift/esd	1,97	0,0000	-0,0890	0,0000	-0,0450	0,0000	-0,0260	0,0000
Max. shift	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Max. dU	0,0030	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
$\rho_{m\acute{a}x}$	1,16 [0,00-Fe]	1,66 [0,00-Fe]	0,77 [0,00-Fe]	1,20 [0,00-Fe]	0,56 [0,00-Fe]	0,88 [0,00-Fe]	0,44 [0,00- Fe]	0,67 [0,00- Fe]
$\rho_{m\acute{i}n}$	-0,59 [0,37-Fe]	-0,49 [0,06- Si]	-0,53 [0,37-Fe]	-0,47 [0,06- Si]	-0,46 [0,04- Si]	-0,45 [0,05- Si]	-0,44 [0,05-Si]	-0,44 [0,05- Si]

Amostra 10_9 - 3° refinamento - Fe 2b/OW 2b

Comparação	Valores	
	1° ciclo	8°ciclo
wR2	0,0594	0,0559
R1(obs data)	0,0196	0,0170
R1(all data)	0,0201	0,0175
Goof	0,7690	1,1970
Mean shift/esd	0,1620	0,0000
Maximum shift/esd	1,97	0,0000
Max. shift	0,0000	0,0000
Max. dU	0,0030	0,0000
$\rho_{m\acute{a}x}$	1,16 [0,00-Fe]	0,67 [0,00-Fe]
$\rho_{m\acute{i}n}$	-0,59 [0,37-Fe]	-0,44 [0,05-Si]

Amostra 10_9 - 3º refinamento - Fe 2b/OW 2b

Ciclo	Ocupação fixa						
	Fe 0,02702/0,08333 \cong 32% OW 0,01828/0,08333 \cong 22%						
1º	Átomo	U11 iniciais/finais	U22 iniciais/finais	U33 iniciais/finais	U12 iniciais/finais	U13 iniciais/finais	U23 iniciais/finais
	Fe	0,27701/ 0,20784	0,27701/ 0,20784	0,23169/ 0,10245	0,1385/ 0,10392	0/0	0/0
	OW	0,18932/ 0,0174	0,18932/ 0,0174	0,21698/ 0,04058	0,09466/ 8,70E-03	0/0	0/0

Parâmetros térmicos fixos

2º	Átomo	Ocupação inicial	Ocupação final
	Fe	0,02702/0,08333 \cong 32%	0,02415/0,08333 \cong 30%
	OW	0,01828/0,08333 \cong 22%	0,01576/0,08333 \cong 19%

Ocupação fixa

3º	Átomo	U11 iniciais/finais	U22 iniciais/finais	U33 iniciais/finais	U12 iniciais/finais	U13 iniciais/finais	U23 iniciais/finais
	Fe	0,20784/ 0,17578	0,20784/ 0,17578	0,10245/ 0,08805	0,10392/ 0,08789	0/0	0/0
	OW	0,0174/ 0,01233	0,0174/ 0,01233	0,04058/ 0,03843	8,70E-03/ 6,16E-03	0/0	0/0

Parâmetros térmicos fixos

4º	Átomo	Ocupação inicial	Ocupação final
	Fe	0,02415/0,08333 \cong 30%	0,02214/0,08333 \cong 27%
	OW	0,01576/0,08333 \cong 19%	0,01522/0,08333 \cong 18%

Ocupação fixa

5ª	Átomo	U11 iniciais/finais	U22 iniciais/finais	U33 iniciais/finais	U12 iniciais/finais	U13 iniciais/finais	U23 iniciais/finais
	Fe	0,17578/ 0,15599	0,17578/ 0,15599	0,08805/ 0,08025	0,08789/ 0,078	0/0	0/0
	OW	0,01233/ 0,01112	0,01233/ 0,01112	0,03843/ 0,03713	6,16E-03/ 5,56E-03	0/0	0/0

Parâmetros térmicos fixos

6ª	Átomo	Ocupação inicial	Ocupação final
	Fe	0,02214/0,08333 \cong 27%	0,02082/0,08333 \cong 25%
	OW	0,01522/0,08333 \cong 18%	0,01512/0,08333 \cong 18%

Ocupação fixa

7º	Átomo	U11 iniciais/finais	U22 iniciais/finais	U33 iniciais/finais	U12 iniciais/finais	U13 iniciais/finais	U23 iniciais/finais
	Fe	0,15599/ 0,14405	0,15599/ 0,14405	0,08025/ 0,07505	0,078/ 0,07202	0/0	0/0

	OW	0,01112/ 0,01096	0,01112/ 0,01096	0,03713/ 0,03704	5,56E-03/ 5,48E-03	0/0	0/0
--	-----------	---------------------	---------------------	---------------------	-----------------------	-----	-----

Parâmetros térmicos fixos

	Átomo	Ocupação inicial	Ocupação final
8°	Fe	0,02082/0,08333 \cong 25%	0,01995/0,08333 \cong 24%
	OW	0,01512/0,08333 \cong 18%	0,0152/0,08333 \cong 18%

Apêndice III – Amostras em transição do tipo normal para tetraedral

Amostra 10_5

Amostra 10_5 – Refinamentos

Refinamento	2 ^a	
	1 ^o Estrutura base	Estrutura base Átomos no canal 2a/2b Fe /OW
wR2	0,2112	0,0608
R1 (obs data)	0,0608	0,0181
R1 (all data)	0,0610	0,0183
Goof	1,1700	1,3020
Mean shift/esd	0,0020	0,0000
Maximum shift/esd	0,0080	0,0000
Max.shift	0,0000	0,0000
Max. dU	0,0000	0,0000
$\Delta\rho$	5,47	0,28
	[3,45 - O1]	[0,67 - O2]
	-0,42	-0,28
Ocupação dos átomos no canal	[1,38 - O1]	[0,44 - Si]
		Fe
	-----	5,35E-03/0,08333 \cong 6%
Picos relevantes		OW
		0,06118/0,08333 \cong 73%
	2b/2a	-----
	5,47/2,51	

Amostra 10_5 - 2° refinamento - Fe 2a/OW 2b

Ciclo	1°	2°	3°	4°	5°	6°	7°	8°
wR2	0,0807	0,0808	0,0699	0,0685	0,0641	0,0624	0,0612	0,0608
R1 (obs data)	0,0290	0,0284	0,0223	0,0216	0,0195	0,0189	0,0185	0,0181
R1 (all data)	0,291	0,0285	0,0225	0,0218	0,0196	0,0191	0,0187	0,0183
Goof	1,0880	1,1920	1,0340	1,2420	1,1670	1,2870	1,27	1,3020
Mean shift/esd	0,0760	0,0000	0,1170	0,0000	0,0230	0,0000	0,0090	0,0000
Maximum shift/esd	-1,0520	0,0010	-1,2060	0,0000	-0,0800	0,0000	-0,0310	0,0000
Max. shift	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Max. dU	0,0807	0,0000	-0,0050	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
$\rho_{m\acute{a}x}$	1,01 [0,00-Fe]	1,29 [0,00-Fe]	0,28 [0,69-O2]	0,42 [0,00-OW]	0,28 [0,69-O2]	0,31 [0,00-OW]	0,28 [0,68-O2]	0,28 [0,67-O2]
$\rho_{m\acute{i}n}$	-0,86 [0,68-Fe]	-0,70 [0,70-Fe]	-0,72 [0,00-Fe]	-0,50 [0,61-Fe]	-0,48 [0,00-Fe]	-0,33 [0,57-Fe]	-0,34 [0,00-Fe]	-0,28 [0,44-Si]

Amostra 10_5 - 2° refinamento - Fe 2a/OW 2b

Comparação	Valores	
	1° ciclo	8° ciclo
wR2	0,0807	0,0608
R1 (obs data)	0,0290	0,0181
R1 (all data)	0,291	0,0183
Goof	1,0880	1,3020
Mean shift/esd	0,0760	0,0000
Maximum shift/esd	-1,0520	0,0000
Max. shift	0,0000	0,0000
Max. dU	0,0807	0,0000
$\rho_{m\acute{a}x}$	1,01 [0,00-Fe]	0,28 [0,67-O2]
$\rho_{m\acute{i}n}$	-0,86 [0,68-Fe]	-0,28 [0,44-Si]

Amostra 10_5 - 2º refinamento - Fe 2a/OW 2b

Ciclo	Ocupação fixa						
	Fe 0,01134/0,08333 \cong 14% OW 0,07017/0,08333 \cong 84%						
1º	Átomo	U11	U22	U33	U12	U13	U23
		iniciais/finais	iniciais/finais	iniciais/finais	iniciais/finais	iniciais/finais	iniciais/finais
	Fe	0,78723/ 0,35839	0,78723/ 0,35839	0,34429/ 0,08249	0,39362/ 0,1792	0/0	0/0
OW	0,1061/ 0,09931	0,1061/ 0,09931	0,11643/ 0,06465	0,05305/ 0,04966	0/0	0/0	

Parâmetros térmicos fixos

2º	Átomo	Ocupação inicial	Ocupação final
	Fe	0,01134/0,08333 \cong 14%	9,06E-03/0,08333 \cong 11%
	OW	0,07017/0,08333 \cong 84%	0,06447/0,08333 \cong 77%

Ocupação fixa

3º	Átomo	U11	U22	U33	U12	U13	U23
		iniciais/finais	iniciais/finais	iniciais/finais	iniciais/finais	iniciais/finais	iniciais/finais
	Fe	0,35839/ 0,09372	0,35839/ 0,09372	0,08249/ 0,08659	0,1792/ 0,04686	0/0	0/0
OW	0,09931/ 0,09397	0,09931/ 0,09397	0,06465/ 0,05515	0,04966/ 0,04699	0/0	0/0	

Parâmetros térmicos fixos

4º	Átomo	Ocupação inicial	Ocupação final
	Fe	9,06E-03/0,08333 \cong 11%	6,94E-03/0,08333 \cong 8%
	OW	0,06447/0,08333 \cong 77%	0,06173/0,08333 \cong 74%

Ocupação fixa

5ª	Átomo	U11	U22	U33	U12	U13	U23
		iniciais/finais	iniciais/finais	iniciais/finais	iniciais/finais	iniciais/finais	iniciais/finais
	Fe	0,09372/ 0,05331	0,09372/ 0,05331	0,08659/ 0,06391	0,04686/ 0,02665	0/0	0/0
OW	0,09397/ 0,09082	0,09397/ 0,09082	0,05515/ 0,05202	0,04699/ 0,04541	0/0	0/0	

Parâmetros térmicos fixos

6ª	Átomo	Ocupação inicial	Ocupação final
	Fe	6,94E-03/0,08333 \cong 8%	5,88E-03/0,08333 \cong 7%
	OW	0,06173/0,08333 \cong 74%	0,06119/0,08333 \cong 73%

Ocupação fixa

7º	Átomo	U11	U22	U33	U12	U13	U23
		iniciais/finais	iniciais/finais	iniciais/finais	iniciais/finais	iniciais/finais	iniciais/finais
Fe	0,05331/ 0,05331	0,05331/ 0,05331	0,06391/ 0,06391	0,02665/ 0,02665	0/0	0/0	

		0,03975	0,03975	0,05196	0,01987		
	OW	0,09082/ 0,09005	0,09082/ 0,09005	0,05202/ 0,05049	0,04541/ 0,04503	0/0	0/0

Parâmetros térmicos fixos

	Átomo	Ocupação inicial	Ocupação final
8°	Fe	5,88E-03/0,08333 \cong 7%	5,35E-03/0,08333 \cong 6%
	OW	0,06119/0,08333 \cong 73%	0,06118/0,08333 \cong 73%

Amostra 10_6

Amostra 10_6– Refinamentos

Refinamento	1°	2ª	3ª
	Estrutura base	Estrutura base Átomos no canal 2a/2b Fe /OW	Estrutura base Átomos no canal 2b/2a Fe /OW
wR2	0,1743	0,0550	0,0579
R1 (obs data)	0,0437	0,0160	0,0177
R1 (all data)	0,0437	0,0167	0,0183
Goof	1,1960	1,2290	1,2080
Mean shift/esd	0,0000	0,0000	0,0000
Maximum shift/esd	0,0030	-0,0010	0,0000
Max.shift	0,0000	0,0000	0,0000
Max. dU	0,0000	0,0000	0,0000
ρ_{\max}	6,69 [3,45 - O1]	0,43 [0,00 - OW]	1,15 [0,00 - Fe]
ρ_{\min}	-0,46 [1,66 - O1]	-0,38 [0,15 - Si]	-0,39 [0,17 - Si]
Ocupação dos átomos no canal	-----	Fe 4,48E-03/0,08333 \cong 5% OW 0,06273/0,08333 \cong 75%	Fe 0,02054/0,08333 \cong 25% OW 0,01651/0,08333 \cong 20%
Picos relevantes	2b/2a 6,69/3,89	-----	-----

Amostra 10_6 - 2° refinamento - Fe 2a/OW 2b

Ciclo	1°	2°	3°	4°	5°	6°	7°	8°
wR2	0,0547	0,0551	0,0550	0,0550	0,0549	0,0550	0,0550	0,0550
R1 (obs data)	0,0164	0,0163	0,0162	0,0161	0,0161	0,0160	0,0160	0,0160
R1 (all data)	0,0171	0,0171	0,0169	0,0169	0,0168	0,0168	0,0168	0,0167
Goof	1,1860	1,2200	1,2150	1,2260	1,2270	1,2300	1,2310	1,2290
Mean shift/esd	0,0050	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Maximum shift/esd	-0,0410	0,0010	0,0010	0,0010	-0,0030	0,0000	-0,0010	-0,0010
Max. shift	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Max. dU	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
$\rho_{m\acute{a}x}$	0,46 [0,00-OW]	0,58 [0,00 - OW]	0,44 [0,00-OW]	0,50 [0,00-OW]	0,42 [0,00-OW]	0,42 [0,00-OW]	0,42 [0,00-OW]	0,43 [0,00-OW]
$\rho_{m\acute{i}n}$	-0,40 [0,16-Si]	-0,39 [0,16 - Si]	-0,39 [0,18-Si]	-0,38 [0,16-Si]	-0,38 [0,15-Si]	-0,38 [0,15-Si]	-0,38 [0,15-Si]	-0,38 [0,15-Si]

Amostra 10_6 - 2° refinamento - Fe 2a/OW 2b

Comparação	Valores	
	1° ciclo	8° ciclo
wR2	0,0547	0,0550
R1 (obs data)	0,0164	0,0160
R1 (all data)	0,0171	0,0167
Goof	1,1860	1,2290
Mean shift/esd	0,0050	0,0000
Maximum shift/esd	-0,0410	-0,0010
Max. shift	0,0000	0,0000
Max. dU	0,0000	0,0000
$\rho_{m\acute{a}x}$	0,46 [0,00 - OW]	0,43 [0,00 - OW]
$\rho_{m\acute{i}n}$	-0,40 [0,16 - Si]	-0,38 [0,15 - Si]

Amostra 10_6 - 2º refinamento - Fe 2a/OW 2b

Ciclo	Ocupação fixa						
	Fe 5,12E-03/0,08333 \cong 6% OW 0,06504/0,08333 \cong 78%						
1º	Átomo	U11 iniciais/finais	U22 iniciais/finais	U33 iniciais/finais	U12 iniciais/finais	U13 iniciais/finais	U23 iniciais/finais
	Fe	0,748/ 0,0267	0,748/ 0,0267	0,61568/ 0,04603	0,374/ 0,01335	0/0	0/0
	OW	0,11247/ 0,10118	0,11247/ 0,10118	0,06945/ 0,05373	0,05624/ 0,05059	0/0	0/0
Parâmetros térmicos fixos							
2º	Átomo	Ocupação inicial			Ocupação final		
	Fe	5,12E-03/0,08333 \cong 6%			4,80E-03/0,08333 \cong 6%		
	OW	0,06504/0,08333 \cong 78%			0,06387/0,08333 \cong 77%		
Ocupação fixa							
3º	Átomo	U11 iniciais/finais	U22 iniciais/finais	U33 iniciais/finais	U12 iniciais/finais	U13 iniciais/finais	U23 iniciais/finais
	Fe	0,0267/ 0,02415	0,0267/ 0,02415	0,04603/ 0,04281	0,01335/ 0,01208	0/0	0/0
	OW	0,10118/ 0,09834	0,10118/ 0,09834	0,05373/ 0,05262	0,05059/ 0,04917	0/0	0/0
Parâmetros térmicos fixos							
4º	Átomo	Ocupação inicial			Ocupação final		
	Fe	4,80E-03/0,08333 \cong 6%			4,63E-03/0,08333 \cong 6%		
	OW	0,06387/0,08333 \cong 77%			0,06327/0,08333 \cong 76%		
Ocupação fixa							
5ª	Átomo	U11 iniciais/finais	U22 iniciais/finais	U33 iniciais/finais	U12 iniciais/finais	U13 iniciais/finais	U23 iniciais/finais
	Fe	0,02415/ 0,02275	0,02415/ 0,02275	0,04281/ 0,04101	0,01208/ 0,01138	0/0	0/0
	OW	0,09834/ 0,09679	0,09834/ 0,09679	0,05262/ 0,05199	0,04917/ 0,0484	0/0	0/0
Parâmetros térmicos fixos							
6ª	Átomo	Ocupação inicial			Ocupação final		
	Fe	4,63E-03/0,08333 \cong 6%			4,53E-03/0,08333 \cong 5%		
	OW	0,06327/0,08333 \cong 76%			0,06291/0,08333 \cong 75%		
Ocupação fixa							
7º	Átomo	U11 iniciais/finais	U22 iniciais/finais	U33 iniciais/finais	U12 iniciais/finais	U13 iniciais/finais	U23 iniciais/finais
	Fe	0,02275/ 0,02193	0,02275/ 0,02193	0,04101/ 0,03996	0,01138/ 0,01097	0/0	0/0

	OW	0,09679/ 0,09591	0,09679/ 0,09591	0,05199/ 0,05163	0,0484/ 0,04796	0/0	0/0
--	-----------	---------------------	---------------------	---------------------	--------------------	-----	-----

Ocupação fixa

	Átomo	Ocupação inicial	Ocupação final
8°	Fe	4,53E-03/0,08333 \cong 5%	4,48E-03/0,08333 \cong 5%
	OW	0,06291/0,08333 \cong 75%	0,06273/0,08333 \cong 75%

Amostra 10_6 - 3º refinamento - Fe 2b/OW 2a

Ciclo	1°	2°	3°	4°	5°	6°	7°	8°
wR2	0,0783	0,0708	0,0666	0,0646	0,0625	0,0598	0,0588	0,0579
R1 (obs data)	0,0219	0,0216	0,0195	0,0195	0,0182	0,0183	0,0174	0,0177
R1 (all data)	0,0225	0,0223	0,0201	0,0201	0,0188	0,0190	0,0182	0,0183
Goof	1,1970	1,1250	1,0610	1,1750	1,1380	1,2020	1,1840	1,2080
Mean shift/esd	0,0030	0,0000	0,0130	0,0000	0,0070	0,0000	0,0040	0,0000
Maximum shift/esd	0,0270	0,0000	-0,1980	-0,0010	-0,1070	-0,0010	-0,570	0,0000
Max. shift	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Max. dU	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
$\Delta\rho$	1,73 [0,00-Fe]	2,44 [0,00-Fe]	1,28 [0,00-Fe]	1,85 [0,00-Fe]	1,01 [0,00-Fe]	1,44 [0,00-Fe]	0,84 [0,00-Fe]	1,15 [0,00-Fe]
	-0,89 [0,88-Fe]	-0,71 [0,95-Fe]	-0,62 [0,62-Fe]	-0,51 [0,92-Fe]	-0,48 [0,56-Fe]	-0,40 [0,16-Si]	-0,39 [0,16-Si]	-0,39 [0,17-Si]

Amostra 10_6 - 3º refinamento - Fe 2b/OW 2a

Comparação	Valores	
	1º ciclo	8º ciclo
wR2	0,0783	0,0579
R1 (obs data)	0,0219	0,0177
R1 (all data)	0,0225	0,0183
Goof	1,1970	1,2080
Mean shift/esd	0,0030	0,0000
Maximum shift/esd	0,0270	0,0000
Max. shift	0,0000	0,0000
Max. dU	0,0000	0,0000
ρ_{max}	1,73 [0,00 - Fe]	1,15 [0,00 - Fe]
ρ_{min}	-0,89 [0,88 - Fe]	-0,39 [0,17 - Si]

Amostra 10_6 - 3º refinamento - Fe 2b/OW 2a

Ciclo	Ocupação fixa						
	Fe 0,03106/0,08333 \cong 37% OW 0,01947/0,08333 \cong 23%						
1º	Átomo	U11 iniciais/finais	U22 iniciais/finais	U33 iniciais/finais	U12 iniciais/finais	U13 iniciais/finais	U23 iniciais/finais
	Fe	0,30359/ 0,25876	0,30359/ 0,25876	0,31295/ 0,10998	0,15179/ 0,12938	0/0	0/0
	OW	0,29265/ 0,01481	0,29265/ 0,01481	0,26392/ 0,03974	0,14633/ 7,41E-03	0/0	0/0
Parâmetros térmicos fixos							
2º	Átomo	Ocupação inicial			Ocupação final		
	Fe	0,03106/0,08333 \cong 37%			0,0265/0,08333 \cong 32%		
	OW	0,01947/0,08333 \cong 23%			0,0172/0,08333 \cong 21%		
Ocupação fixa							
3º	Átomo	U11 iniciais/finais	U22 iniciais/finais	U33 iniciais/finais	U12 iniciais/finais	U13 iniciais/finais	U23 iniciais/finais
	Fe	0,25876/ 0,20077	0,25876/ 0,20077	0,10998/ 0,09733	0,12938/ 0,10038	0/0	0/0
	OW	0,01481/ 0,01049	0,01481/ 0,01049	0,03974/ 0,03305	7,41E-03/ 5,25E-03	0/0	0/0
Parâmetros térmicos fixos							
4º	Átomo	Ocupação inicial			Ocupação final		
	Fe	0,0265/0,08333 \cong 32%			0,02361/0,08333 \cong 28%		
	OW	0,0172/0,08333 \cong 21%			0,01646/0,08333 \cong 20%		
Ocupação fixa							
5ª	Átomo	U11 iniciais/finais	U22 iniciais/finais	U33 iniciais/finais	U12 iniciais/finais	U13 iniciais/finais	U23 iniciais/finais
	Fe	0,20077/ 0,16919	0,20077/ 0,16919	0,09733/ 0,08844	0,10038/ 0,0846	0/0	0/0
	OW	0,01049/ 9,32E-03	0,01049/ 9,32E-03	0,03305/ 0,03137	5,25E-03/ 4,66E-03	0/0	0/0
Parâmetros térmicos fixos							
6ª	Átomo	Ocupação inicial			Ocupação final		
	Fe	0,02361/0,08333 \cong 28%			0,02176/0,08333 \cong 26%		
	OW	0,01646/0,08333 \cong 20%			0,0164/0,08333 \cong 20%		
Ocupação fixa							
7º	Átomo	U11 iniciais/finais	U22 iniciais/finais	U33 iniciais/finais	U12 iniciais/finais	U13 iniciais/finais	U23 iniciais/finais
	Fe	0,16919/ 0,15045	0,16919/ 0,15045	0,08844/ 0,08239	0,0846/ 0,07522	0/0	0/0

	OW	9,32E-03/ 9,45E-03	9,32E-03/ 9,45E-03	0,03137/ 0,03085	4,66E-03/ 4,72E-03	0/0	0/0
--	-----------	-----------------------	-----------------------	---------------------	-----------------------	-----	-----

Parâmetros térmicos fixos

	Átomo	Ocupação inicial	Ocupação final
8°	Fe	0,02176/0,08333 \cong 26%	0,02054/0,08333 \cong 25%
	OW	0,0164/0,08333 \cong 20%	0,01651/0,08333 \cong 20%

Amostra 13_1

Amostra 13_1 - Refinamentos

Refinamento	1°	2 ^a	3 ^a
	Estrutura base	Estrutura base Átomos no canal 2a/2b Fe /OW	Estrutura base Átomos no canal 2b/2a Fe /OW
wR2	0,1784	0,0526	0,0598
R1 (obs data)	0,0424	0,0153	0,0184
R1 (all data)	0,0430	0,0159	0,0189
Goof	1,1850	1,1730	1,1650
Mean shift/esd	0,0020	0,0000	0,0000
Maximum shift/esd	0,0060	0,0000	0,0000
Max.shift	0,0000	0,0000	0,0000
Max. dU	0,0000	0,0000	0,0000
$\rho_{m\acute{a}x}$	6,41 [3,45 - O1]	0,35 [0,66 - O2]	1,78 [0,00 - Fe]
$\rho_{m\acute{i}n}$	-0,50 [1,69 - O1]	-0,43 [0,16 - Si]	-0,52 [0,91 - Fe]
Ocupação dos átomos no canal	-----	Fe 5,45E-03/0,08333 \cong 7% OW 0,05909/0,08333 \cong 71%	Fe 0,02257/0,08333 \cong 31% OW 0,01798/0,08333 \cong 22%
Picos relevantes	2b/2a 6,41/4,28	-----	-----

Amostra 13_1 - 2º refinamento - Fe 2a/OW 2b

Ciclo	1º	2º	3º	4º	5º	6º	7º	8º
wR2	0,0838	0,0649	0,0565	0,0557	0,0535	0,0526	0,0520	0,0526
R1 (obs data)	0,0232	0,0216	0,0176	0,0171	0,0158	0,0157	0,0153	0,0153
R1 (all data)	0,0238	0,0222	0,0182	0,0177	0,0164	0,0163	0,0159	0,0159
Goof	1,1540	1,1360	0,9890	1,1970	1,1500	1,2070	1,1960	1,1730
Mean shift/esd	0,0890	0,0000	0,0360	0,0000	0,0030	0,0000	0,0010	0,0000
Maximum shift/esd	1,2140	0,0000	-0,3840	0,0010	-0,0290	0,0000	-0,0070	0,0000
Max. shift	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Max. dU	0,0050	0,0000	-0,0010	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
ρ_{\max}	0,71 [0,00 – Fe]	2,00 [0,00 – Fe]	0,37 [0,00 – OW]	0,63 [0,00 – OW]	0,36 [0,67 – O2]	0,43 [0,00 – OW]	0,35 [0,67 – O2]	0,35 [0,66 – O2]
ρ_{\min}	-1,32 [0,00 – Fe]	-0,68 [0,87 – Fe]	-0,81 [0,00 – Fe]	-0,49 [0,00 – Fe]	-0,48 [0,00 – Fe]	-0,42 [0,17 – Si]	-0,43 [0,16 – Si]	-0,43 [0,16 – Si]

Amostra 13_1 - 2º refinamento - Fe 2a/OW 2b

Comparação	Valores	
	1º ciclo	8º ciclo
wR2	0,0838	0,0526
R1 (obs data)	0,0232	0,0153
R1 (all data)	0,0238	0,0159
Goof	1,1540	1,1730
Mean shift/esd	0,0890	0,0000
Maximum shift/esd	1,2140	0,0000
Max. shift	0,0000	0,0000
Max. dU	0,0050	0,0000
ρ_{\max}	0,71 [0,00 – Fe]	0,35 [0,66 – O2]
ρ_{\min}	-1,32 [0,00 – Fe]	-0,43 [0,16 – Si]

Amostra 13_1 - 2° refinamento - Fe 2a/OW 2b

Ciclo	Ocupação fixa						
	Fe 0,01321/0,08333 \cong 16% OW 0,06838/0,08333 \cong 82%						
1°	Átomo	U11 iniciais/finais	U22 iniciais/finais	U33 iniciais/finais	U12 iniciais/finais	U13 iniciais/finais	U23 iniciais/finais
	Fe	0,75974/ 0,12111	0,75974/ 0,12111	0,66931/ 0,11792	0,37987/ 0,06056	0/0	0/0
	OW	0,12289/ 0,11137	0,12289/ 0,11137	0,06886/ 0,05886	0,06145/ 0,05569	0/0	0/0
Parâmetros térmicos fixos							
2°	Átomo	Ocupação inicial			Ocupação final		
	Fe	0,01321/0,08333 \cong 16%			8,25E-03/0,08333 \cong 10%		
	OW	0,06838/0,08333 \cong 82%			0,06284/0,08333 \cong 75%		
Ocupação fixa							
3°	Átomo	U11 iniciais/finais	U22 iniciais/finais	U33 iniciais/finais	U12 iniciais/finais	U13 iniciais/finais	U23 iniciais/finais
	Fe	0,12111/ 0,05009	0,12111/ 0,05009	0,11792/ 0,06792	0,06056 0,02504	0/0	0/0
	OW	0,11137/ 0,10094	0,11137/ 0,10094	0,05886/ 0,05053	0,05569/ 0,05047	0/0	0/0
Parâmetros térmicos fixos							
4°	Átomo	Ocupação inicial			Ocupação final		
	Fe	8,25E-03/0,08333 \cong 10%			6,59E-03/0,08333 \cong 8%		
	OW	0,06284/0,08333 \cong 75%			0,06046/0,08333 \cong 73%		
Ocupação fixa							
5ª	Átomo	U11 iniciais/finais	U22 iniciais/finais	U33 iniciais/finais	U12 iniciais/finais	U13 iniciais/finais	U23 iniciais/finais
	Fe	0,05009/ 0,03538	0,05009/ 0,03538	0,06792/ 0,05296	0,02504/ 0,01769	0/0	0/0
	OW	0,10094/ 0,0946	0,10094/ 0,0946	0,05053/ 0,04861	0,05047/ 0,0473	0/0	0/0
Parâmetros térmicos fixos							
6ª	Átomo	Ocupação inicial			Ocupação final		
	Fe	6,59E-03/0,08333 \cong 8%			5,83E-03/0,08333 \cong 7%		
	OW	0,06046/0,08333 \cong 73%			0,05955/0,08333 \cong 71%		
Ocupação fixa							
7°	Átomo	U11 iniciais/finais	U22 iniciais/finais	U33 iniciais/finais	U12 iniciais/finais	U13 iniciais/finais	U23 iniciais/finais

	Fe	0,03538/ 0,02931	0,03538/ 0,02931	0,05296/ 0,04666	0,01769/ 0,01466	0/0	0/0
	OW	0,0946/ 0,09212	0,0946/ 0,09212	0,04861/ 0,04742	0,0473/ 0,04606	0/0	0/0

Parâmetros térmicos fixos

	Átomo	Ocupação inicial	Ocupação final
8°	Fe	5,83E-03/0,08333 \cong 7%	5,45E-03/0,08333 \cong 7%
	OW	0,05955/0,08333 \cong 71%	0,05909/0,08333 \cong 71%

Amostra 13_1 - 3º refinamento - Fe 2b/OW 2a

Ciclo	1º	2º	3º	4º	5º	6º	7º	8º
wR2	0,174	0,1168	0,10000	0,0844	0,0757	0,0683	0,0637	0,0598
R1 (obs data)	0,0378	0,0336	0,0258	0,0246	0,0214	0,0208	0,0188	0,0184
R1 (all data)	0,0385	0,0343	0,0264	0,0252	0,0220	0,0213	0,0193	0,0189
Goof	1,3700	1,0450	1,1810	1,1340	1,0190	1,1530	1,0770	1,1650
Mean shift/esd	0,0030	0,0010	0,0320	0,0000	0,0270	0,0000	0,0150	0,0000
Maximum shift/esd	-0,0260	-0,0080	-0,3680	0,0000	-0,3830	0,0000	-0,2230	0,0000
Max. shift	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Max.dU	0,0000	0,0000	0,0010	0,0000	-0,0010	0,0000	-0,0010	0,0000
$\rho_{m\acute{a}x}$	2,90 [0,00 – Fe]	4,39 [0,00 – Fe]	2,48 [0,00 – Fe]	3,23 [0,00 – Fe]	1,74 [0,00 – Fe]	2,44 [0,00 – Fe]	1,18 [0,00 – Fe]	1,78 [0,00 – Fe]
$\rho_{m\acute{i}n}$	-1,34 [0,96 – Fe]	-0,74 [0,93 – OW]	-1,20 [0,93 – Fe]	-0,91 [0,95 – Fe]	-0,91 [0,87 – Fe]	-0,73 [0,94 – Fe]	-0,67 [0,30 – Fe]	-0,52 [0,91 – Fe]

Amostra 13_1 - 3º refinamento - Fe 2b/OW 2a

Comparação	Valores	
	1º ciclo	8ºciclo
wR2	0,174	0,0598
R1 (obs data)	0,0378	0,0184
R1 (all data)	0,0385	0,0189
Goof	1,3700	1,1650
Mean shift/esd	0,0030	0,0000
Maximum shift/esd	-0,0260	0,0000
Max. shift	0,0000	0,0000
Max. dU	0,0000	0,0000
$\rho_{m\acute{a}x}$	2,90 [0,00 – Fe]	1,78 [0,00 – Fe]
$\rho_{m\acute{i}n}$	-1,34 [0,96 – Fe]	-0,52 [0,91 – Fe]

Amostra 13_1 - 3º refinamento - Fe 2b/OW 2a

Ciclo	Ocupação fixa						
	Fe 0,0715/0,08333 \cong 86% OW 0,09077/0,08333 \cong 109%						
1º	Átomo	U11 iniciais/finais	U22 iniciais/finais	U33 iniciais/finais	U12 iniciais/finais	U13 iniciais/finais	U23 iniciais/finais
	Fe	0,60602/ 0,53513	0,60602/ 0,53513	0,31616/ 0,31343	0,30301/ 0,26756	0/0	0/0
	OW	0,48183/ 0,50857	0,48183/ 0,50857	0,20655/ 0,22377	0,24091/ 0,25428	0/0	0/0
Parâmetros térmicos fixos							
2º	Átomo	Ocupação inicial			Ocupação final		
	Fe	0,0715/0,08333 \cong 86%			0,0376/0,08333 \cong 45%		
	OW	0,09077/0,08333 \cong 109%			0,02656/0,08333 \cong 32%		
Ocupação fixa							
3º	Átomo	U11 iniciais/finais	U22 iniciais/finais	U33 iniciais/finais	U12 iniciais/finais	U13 iniciais/finais	U23 iniciais/finais
	Fe	0,53513/ 0,39057	0,53513/ 0,39057	0,31343/ 0,11926	0,26756/ 0,19529	0/0	0/0
	OW	0,50857/ 0,02432	0,50857/ 0,02432	0,22377/ 0,05749	0,25428/ 0,01216	0/0	0/0
Parâmetros térmicos fixos							
4º	Átomo	Ocupação inicial			Ocupação final		
	Fe	0,0376/0,08333 \cong 45%			0,03022/0,08333 \cong 36%		
	OW	0,02656/0,08333 \cong 32%			0,02016/0,08333 \cong 24%		
Ocupação fixa							
5ª	Átomo	U11 iniciais/finais	U22 iniciais/finais	U33 iniciais/finais	U12 iniciais/finais	U13 iniciais/finais	U23 iniciais/finais
	Fe	0,39057/ 0,26468	0,39057/ 0,26468	0,11926/ 0,10275	0,19529/ 0,13234	0/0	0/0
	OW	0,02432/ 0,01292	0,02432/ 0,01292	0,05749/ 0,03935	0,01216/ 6,46E-03	0/0	0/0
Parâmetros térmicos fixos							
6ª	Átomo	Ocupação inicial			Ocupação final		
	Fe	0,03022/0,08333 \cong 36%			0,02557/0,08333 \cong 31%		
	OW	0,02016/0,08333 \cong 24%			0,0184/0,08333 \cong 22%		
Ocupação fixa							
7º	Átomo	U11 iniciais/finais	U22 iniciais/finais	U33 iniciais/finais	U12 iniciais/finais	U13 iniciais/finais	U23 iniciais/finais
	Fe	0,26468/ 0,20003	0,26468/ 0,20003	0,10275/ 0,08974	0,13234/ 0,10001	0/0	0/0

	OW	0,01292/ 9,88E-03	0,01292/ 9,88E-03	0,03935/ 0,03427	6,46E-03/ 4,94E-03	0/0	0/0
--	-----------	----------------------	----------------------	---------------------	-----------------------	-----	-----

Parâmetros térmicos fixos

	Átomo	Ocupação inicial	Ocupação final
8°	Fe	0,02557/0,08333 \cong 31%	0,02257/0,08333 \cong 31%
	OW	0,0184/0,08333 \cong 22%	0,01798/0,08333 \cong 22%

Amostra 13_2

Amostra 13_2 – Refinamentos

Refinamento	1°	2ª	3ª
	Estrutura base	Estrutura base Átomos no canal 2a/2b Fe /OW	Estrutura base Átomos no canal 2b/2a Fe /OW
wR2	0,1809	0,0616	0,0670
R1 (obs data)	0,0471	0,0216	0,0232
R1 (all data)	0,0500	0,0242	0,0257
Goof	1,2120	1,1580	1,1520
Mean shift/esd	0,0010	0,0000	0,0000
Maximum shift/esd	-0,0020	0,0000	0,0000
Max.shift	0,0000	0,0000	0,0000
Max. dU	0,0000	0,0000	0,0000
$\rho_{m\acute{a}x}$	6,58 [3,45 - O1]	0,73 [0,00 – OW]	1,77 [0,00 – Fe]
$\rho_{m\acute{i}n}$	-0,36 [1,63 – O1]	-0,46 [0,22 – Si]	-0,48 [0,25 – Si]
Ocupação dos átomos no canal	-----	Fe 4,86E-03/0,08333 \cong 6% OW 0,06484/0,08333 \cong 78%	Fe 0,02264/0,08333 \cong 27% OW 0,0155/0,08333 \cong 19%
Picos relevantes	2b/2a 6,58/3,52	-----	-----

Amostra 13_2 - 2º refinamento - Fe 2a/OW 2b

Ciclo	1º	2º	3º	4º	5º	6º	7º	8º
wR2	0,1751	0,0873	0,0791	0,0698	0,0654	0,0633	0,0625	0,0616
R1 (obs data)	0,0362	0,0291	0,0260	0,0254	0,0226	0,0255	0,0215	0,0216
R1 (all data)	0,0389	0,03119	0,0287	0,0281	0,0252	0,0251	0,0241	0,0242
Goof	1,2900	1,1390	1,1670	1,1220	1,0510	1,1490	1,1710	1,1580
Mean shift/esd	0,0280	0,0000	0,0270	0,0000	0,0440	0,0000	0,0000	0,0000
Maximum shift/esd	0,1940	0,0010	0,2990	0,0000	-0,4120	0,0000	0,0000	0,0000
Max. shift	0,000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Max. dU	0,0180	0,0000	0,0030	0,0000	-0,0020	0,0000	0,0000	0,0000
$\rho_{m\acute{a}x}$	2,16 [0,00-Fe]	3,25 [0,00-Fe]	0,94 [0,00-OW]	1,68 [0,00-Fe]	0,68 [0,00-OW]	0,96 [0,00-OW]	0,57 [0,00-OW]	0,73 [0,00-OW]
$\rho_{m\acute{i}n}$	-1,12 [0,92-Fe]	-0,52 [0,85-OW]	-0,91 [0,56- Fe]	-0,49 [0,58- Fe]	-0,63 [0,43-Fe]	-0,47 [0,22-Si]	-0,46 [0,22-Si]	-0,46 [0,22-Si]

Amostra 13_2 - 2º refinamento - Fe 2a/OW 2b

Comparação	Valores	
	1º ciclo	8ºciclo
wR2	0,1751	0,0616
R1 (obs data)	0,0362	0,0216
R1 (all data)	0,0389	0,0242
Goof	1,2900	1,1580
Mean shift/esd	0,0280	0,0000
Maximum shift/esd	0,1940	0,0000
Max. shift	0,000	0,0000
Max. dU	0,0180	0,0000
$\rho_{m\acute{a}x}$	2,16 [0,00- Fe]	0,73 [0,00- OW]
$\rho_{m\acute{i}n}$	-1,12 [0,92-Fe]	-0,46 [0,22-Si]

Amostra 13_2 - 2º refinamento - Fe 2a/OW 2b

Ciclo	Ocupação fixa						
	Fe 0,07494/0,08333 \cong 90%			OW 0,08048/0,08333 \cong 97%			
1º	Átomo	U11 iniciais/finais	U22 iniciais/finais	U33 iniciais/finais	U12 iniciais/finais	U13 iniciais/finais	U23 iniciais/finais
	Fe	0,7817/ 0,71866	0,7817/ 0,71866	0,50736/ 1,2165	0,39085/ 0,35933	0/0	0/0
	OW	0,1384/ 0,16627	0,1384/ 0,16627	0,10052/ 0,05775	0,0692/ 0,08314	0/0	0/0
Parâmetros térmicos fixos							
2º	Átomo	Ocupação inicial			Ocupação final		
	Fe	0,07494/0,08333 \cong 90%			9,53E-03/0,08333 \cong 11%		
	OW	0,08048/0,08333 \cong 97%			0,07563/0,08333 \cong 91%		
Ocupação fixa							
3º	Átomo	U11 iniciais/finais	U22 iniciais/finais	U33 iniciais/finais	U12 iniciais/finais	U13 iniciais/finais	U23 iniciais/finais
	Fe	0,71866/ 0,07744	0,71866/ 0,07744	1,2165/ 0,22114	0,35933/ 0,03872	0/0	0/0
	OW	0,16627/ 0,14918	0,16627/ 0,14918	0,05775/ 0,0515	0,08314/ 0,07459	0/0	0/0
Parâmetros térmicos fixos							
4º	Átomo	Ocupação inicial			Ocupação final		
	Fe	9,53E-03/0,08333 \cong 11%			6,61E-03/0,08333 \cong 8%		
	OW	0,07563/0,08333 \cong 91%			0,06979/0,08333 \cong 84%		
Ocupação fixa							
5ª	Átomo	U11 iniciais/finais	U22 iniciais/finais	U33 iniciais/finais	U12 iniciais/finais	U13 iniciais/finais	U23 iniciais/finais
	Fe	0,07744/ 0,04153	0,07744/ 0,04153	0,22114/ 0,09254	0,03872/ 0,02077	0/0	0/0
	OW	0,14918/ 0,12384	0,14918/ 0,12384	0,0515/ 0,0513	0,07459/ 0,06192	0/0	0/0
Parâmetros térmicos fixos							
6ª	Átomo	Ocupação inicial			Ocupação final		
	Fe	6,61E-03/0,08333 \cong 8%			5,39E-03/0,08333 \cong 6%		
	OW	0,06979/0,08333 \cong 84%			0,06655/0,08333 \cong 80%		
Ocupação fixa							
7º	Átomo	U11 iniciais/finais	U22 iniciais/finais	U33 iniciais/finais	U12 iniciais/finais	U13 iniciais/finais	U23 iniciais/finais
	Fe	0,04153/ 0,04153	0,04153/ 0,04153	0,09254/ 0,09254	0,02077/ 0,02077	0/0	0/0

		0,03125	0,03125	0,06322	0,01563		
	OW	0,12384/ 0,11204	0,12384/ 0,11204	0,0513/ 0,05057	0,06192/ 0,05602	0/0	0/0

Parâmetros térmicos fixos

	Átomo	Ocupação inicial	Ocupação final
8°	Fe	5,39E-03/0,08333 \cong 6%	4,86E-03/0,08333 \cong 6%
	OW	0,06655/0,08333 \cong 80%	0,06484/0,08333 \cong 78%

Amostra 13_2 - 3º refinamento - Fe 2b/OW 2b

Ciclo	1º	2º	3º	4º	5º	6º	7º	8º
wR2	0,1987	0,1203	0,0966	0,0864	0,0810	0,0742	0,00713	0,0670
R1 (obs data)	0,0439	0,0350	0,0291	0,0278	0,0254	0,0249	0,0233	0,0232
R1 (all data)	0,0466	0,0379	0,0316	0,0304	0,0278	0,0274	0,0258	0,0257
Goof	1,3470	1,1960	1,1720	1,1160	1,0480	1,1250	1,0840	1,1520
Mean shift/esd	0,0040	0,0000	0,0130	0,0000	0,0170	0,0000	0,0080	0,0000
Maximum shift/esd	-0,0350	-0,0040	0,1370	0,0000	-0,2210	0,0000	-0,1060	0,0000
Max. shift	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Max. dU	-0,0040	0,0000	0,0010	0,0000	-0,0010	0,0000	0,0000	0,0000
$\rho_{m\acute{a}x}$	3,03 [0,00-OW]	3,81 [0,00-Fe]	2,32 [0,00-Fe]	3,06 [0,00-Fe]	1,69 [0,00-Fe]	2,34 [0,00-Fe]	1,26 [0,00- Fe]	1,77 [0,00- Fe]
$\rho_{m\acute{i}n}$	-1,91 [0,54-Fe]	-0,66 [0,98-Fe]	-1,08 [0,91-Fe]	-0,83 [0,96-Fe]	-0,80 [0,86-Fe]	-0,64 [0,92-Fe]	-0,56 [0,83-Fe]	-0,48 [0,25-Si]

Amostra 13_2 - 3º refinamento - Fe 2b/OW 2b

Comparação	Valores	
	1º ciclo	8ºciclo
wR2	0,1987	0,0670
R1 (obs data)	0,0439	0,0232
R1 (all data)	0,0466	0,0257
Goof	1,3470	1,1520
Mean shift/esd	0,0040	0,0000
Maximum shift/esd	-0,0350	0,0000
Max. shift	0,0000	0,0000
Max. dU	-0,0040	0,0000
$\rho_{m\acute{a}x}$	3,03 [0,00-OW]	1,77 [0,00-Fe]
$\rho_{m\acute{i}n}$	-1,91 [0,54-Fe]	-0,48 [0,25-Si]

Amostra 13_2 - 3º refinamento - Fe 2b/OW 2b

Ciclo	Ocupação fixa						
	Fe 0,07776/0,08333 \cong 93% OW 0,010511/0,08333 \cong 13%						
1º	Átomo	U11 iniciais/finais	U22 iniciais/finais	U33 iniciais/finais	U12 iniciais/finais	U13 iniciais/finais	U23 iniciais/finais
	Fe	0,38597/ 0,37214	0,38597/ 0,37214	0,30155/ 0,29482	0,19298/ 0,18607	0/0	0/0
	OW	1,65807/ 1,53252	1,65807/ 1,53252	0,19597/ 0,23991	0,82903/ 0,76626	0/0	0/0
Parâmetros térmicos fixos							
2º	Átomo	Ocupação inicial			Ocupação final		
	Fe	0,07776/0,08333 \cong 93%			0,0353/0,08333 \cong 42%		
	OW	0,010511/0,08333 \cong 13%			0,01923/0,08333 \cong 23%		
Ocupação fixa							
3º	Átomo	U11 iniciais/finais	U22 iniciais/finais	U33 iniciais/finais	U12 iniciais/finais	U13 iniciais/finais	U23 iniciais/finais
	Fe	0,37214/ 0,34245	0,37214/ 0,34245	0,29482/ 0,12077	0,18607/ 0,12077	0/0	0/0
	OW	1,53252/ 0,01528	1,53252/ 0,01528	0,23991/ 0,05969	0,76626/ 7,64E-03	0/0	0/0
Parâmetros térmicos fixos							
4º	Átomo	Ocupação inicial			Ocupação final		
	Fe	0,0353/0,08333 \cong 42%			0,02903/0,08333 \cong 35%		
	OW	0,01923/0,08333 \cong 23%			0,01647/0,08333 \cong 20%		
Ocupação fixa							
5ª	Átomo	U11 iniciais/finais	U22 iniciais/finais	U33 iniciais/finais	U12 iniciais/finais	U13 iniciais/finais	U23 iniciais/finais
	Fe	0,34245/ 0,24514	0,34245/ 0,24514	0,12077/ 0,10332	0,12077/ 0,12257	0/0	0/0
	OW	0,01528/ 8,76E-03	0,01528/ 8,76E-03	0,05969/ 0,04664	7,64E-03/ 4,38E-03	0/0	0/0
Parâmetros térmicos fixos							
6ª	Átomo	Ocupação inicial			Ocupação final		
	Fe	0,02903/0,08333 \cong 35%			0,0251/0,08333 \cong 30%		
	OW	0,01647/0,08333 \cong 20%			0,01564/0,08333 \cong 19%		
Ocupação fixa							
7º	Átomo	U11 iniciais/finais	U22 iniciais/finais	U33 iniciais/finais	U12 iniciais/finais	U13 iniciais/finais	U23 iniciais/finais
	Fe	0,24514/ 0,19365	0,24514/ 0,19365	0,10332/ 0,09137	0,12257/ 0,09682	0/0	0/0

	OW	8,76E-03/ 7,03E-03	8,76E-03/ 7,03E-03	0,04664/ 0,04105	4,38E-03/ 3,52E-03	0/0	0/0
--	-----------	-----------------------	-----------------------	---------------------	-----------------------	-----	-----

Parâmetros térmicos fixos

	Átomo	Ocupação inicial	Ocupação final
8°	Fe	0,0251/0,08333 \cong 30%	0,02264/0,08333 \cong 27%
	OW	0,01564/0,08333 \cong 19%	0,0155/0,08333 \cong 19%

Amostra 13_3

Amostra 13_3 – Refinamentos

Refinamento	1°	2ª	3ª
	Estrutura base	Estrutura base Átomos no canal 2a/2b Fe /OW	Estrutura base Átomos no canal 2b/2a Fe /OW
wR2	0,2035	0,1144	0,1177
R1 (obs data)	0,0626	0,0448	0,0454
R1 (all data)	0,0637	0,0458	0,0464
Goof	1,1410	1,0760	1,0790
Mean shift/esd	0,0000	0,0000	0,0000
Maximum shift/esd	0,0000	0,0000	0,0000
Max.shift	0,0000	0,0000	0,0000
Max. dU	0,0000	0,0000	0,0000
$\rho_{m\acute{a}x}$	6,65 [3,45- O1]	1,51 [0,26- O2]	1,72 [0,00 - Fe]
$\rho_{m\acute{i}n}$	-1,21 [0,26- Si1]	-1,64 [0,24- Si]	-1,66 [0,24-Si]
Ocupação dos átomos no canal	-----	Fe 5,55E-03/0,08333 \cong 7% OW 0,06348/0,08333 \cong 76%	Fe 0,02197/0,08333 \cong 26% OW 0,01802/0,08333 \cong 22%
Picos relevantes	2b/2a 6,65/3,48	-----	-----

Amostra 13_3 - 2º refinamento - Fe 2a/OW 2b

Ciclo	1º	2º	3º	4º	5º	6º	7º	8º
wR2	0,1359	0,1271	0,1230	0,1184	0,1162	0,1150	0,1149	0,1144
R1 (obs data)	0,0490	0,0482	0,0467	0,0459	0,0455	0,0450	0,0450	0,0448
R1 (all data)	0,0500	0,0492	0,0477	0,0469	0,0466	0,0461	0,0461	0,0458
Goof	1,0630	1,0810	1,0460	1,0730	1,0540	1,0690	1,0710	1,0760
Mean shift/esd	0,0460	0,0000	0,0700	0,0000	0,0210	0,0000	0,0000	0,0000
Maximum shift/esd	0,7200	0,0000	-0,5630	0,0000	-0,2500	0,0000	0,0000	0,0000
Max. shift	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Max. dU	0,0130	0,0000	-0,0080	0,0000	-0,0020	0,0000	0,0000	0,0000
$\rho_{\text{máx}}$	2,18 [0,00- Fe]	2,64 [0,00- Fe]	1,52 [0,26-O2]	1,52 [0,26- O2]	1,51 [0,26- O2]	1,51 [0,26- O2]	1,52 [0,26- O2]	1,51 [0,26- O2]
$\rho_{\text{mín}}$	-1,62 [0,25-Si]	-1,61 [0,25- Si]	-1,64 [0,24-Si]	-1,63 [0,24- Si]	-1,64 [0,24- Si]	-1,64 [0,24- Si]	-1,65 [0,24- Si]	-1,64 [0,24- Si]

Amostra 13_3 - 2º refinamento - Fe 2a/OW 2b

Comparação	Valores	
	1º ciclo	8ºciclo
wR2	0,1359	0,1144
R1 (obs data)	0,0490	0,0448
R1 (all data)	0,0500	0,0458
Goof	1,0630	1,0760
Mean shift/esd	0,0460	0,0000
Maximum shift/esd	0,7200	0,0000
Max.shift	0,0000	0,0000
Max.dU	0,0130	0,0000
$\rho_{\text{máx}}$	2,18 [0,00 - Fe]	1,51 [0,26 - O2]
$\rho_{\text{mín}}$	-1,62 [0,25 – Si1]	-1,64 [0,24 - Si]

Amostra 13_3 - 2º refinamento - Fe 2a/OW 2b

Ciclo	Ocupação fixa						
	Fe 0,0156/0,08333 \cong 19% OW 0,07715/0,08333 \cong 93%						
1º	Átomo	U11 iniciais/finais	U22 iniciais/finais	U33 iniciais/finais	U12 iniciais/finais	U13 iniciais/finais	U23 iniciais/finais
	Fe	1,95054/ 0,30267	1,95054/ 0,30267	1,31325/ 0,337	0,97527/ 0,15134	0/0	0/0
	OW	0,14485/ 0,15183	0,14485/ 0,15183	0,05943/ 0,05022	0,07242/ 0,07592	0/0	0/0
Parâmetros térmicos fixos							
2º	Átomo	Ocupação inicial			Ocupação final		
	Fe	0,0156/0,08333 \cong 19%			9,96E-03/0,08333 \cong 12%		
	OW	0,07715/0,08333 \cong 93%			0,0702/0,08333 \cong 84%		
Ocupação fixa							
3º	Átomo	U11 iniciais/finais	U22 iniciais/finais	U33 iniciais/finais	U12 iniciais/finais	U13 iniciais/finais	U23 iniciais/finais
	Fe	0,30267/ 0,0808	0,30267/ 0,0808	0,337/ 0,18893	0,15134/ 0,0404	0/0	0/0
	OW	0,15183/ 0,12923	0,15183/ 0,12923	0,05022/ 0,04657	0,07592/ 0,06461	0/0	0/0
Parâmetros térmicos fixos							
4º	Átomo	Ocupação inicial			Ocupação final		
	Fe	9,96E-03/0,08333 \cong 12%			7,52E-03/0,08333 \cong 9%		
	OW	0,0702/0,08333 \cong 84%			0,06584/0,08333 \cong 79%		
Ocupação fixa							
5ª	Átomo	U11 iniciais/finais	U22 iniciais/finais	U33 iniciais/finais	U12 iniciais/finais	U13 iniciais/finais	U23 iniciais/finais
	Fe	0,0808/ 0,05006	0,0808/ 0,05006	0,18893/ 0,08069	0,0404/ 0,02503	0/0	0/0
	OW	0,12923/ 0,11675	0,12923/ 0,11675	0,04657/ 0,04368	0,06461/ 0,05837	0/0	0/0
Parâmetros térmicos fixos							
6ª	Átomo	Ocupação inicial			Ocupação final		
	Fe	7,52E-03/0,08333 \cong 9%			6,19E-03/0,08333 \cong 7%		
	OW	0,06584/0,08333 \cong 79%			0,06418/0,08333 \cong 77%		
Ocupação fixa							
7º	Átomo	U11 iniciais/finais	U22 iniciais/finais	U33 iniciais/finais	U12 iniciais/finais	U13 iniciais/finais	U23 iniciais/finais
	Fe	0,05006/ 0,03831	0,05006/ 0,03831	0,08069/ 0,05901	0,02503/ 0,01915	0/0	0/0

	OW	0,11675/ 0,11064	0,11675/ 0,11064	0,04368/ 0,04309	0,05837/ 0,05532	0/0	0/0
--	-----------	---------------------	---------------------	---------------------	---------------------	-----	-----

Parâmetros térmicos fixos

	Átomo	Ocupação inicial	Ocupação final
8°	Fe	6,19E-03/0,08333 \cong 7%	5,55E-03/0,08333 \cong 7%
	OW	0,06418/0,08333 \cong 77%	0,06348/0,08333 \cong 76%

Amostra 13_3 - 3º refinamento - Fe 2b/OW 2a

Ciclo	1º	2º	3º	4º	5º	6º	7º	8º
wR2	0,1590	0,1390	0,1342	0,1269	0,1216	0,1209	0,1198	0,1177
R1 (obs data)	0,0514	0,0504	0,0479	0,0477	0,0460	0,0462	0,0454	0,0454
R1 (all data)	0,0523	0,0515	0,0489	0,0487	0,0470	0,0471	0,0464	0,0464
Goof	1,0070	1,0940	1,0590	1,0800	1,0820	1,0700	1,0630	1,0790
Mean shift/esd	0,2160	0,0000	0,0110	0,0000	0,0010	0,0000	0,0050	0,0000
Maximum shift/esd	-2,51	0,0000	-0,1370	0,0000	-0,0040	0,0000	-0,0370	0,0000
Max.shift	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Max.dU	-0,0230	0,0000	-0,0010	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
ρ_{\max}	2,99 [0,00 - Fe]	3,71 [0,00 - Fe]	2,17 [0,00 - Fe]	2,88 [0,00 - Fe]	1,61 [0,00 - Fe]	2,21 [0,00 - Fe]	1,52 [0,26 - O2]	1,72 [0,00 - Fe]
ρ_{\min}	-1,80 [0,24 - Si]	-1,75 [0,24 - Si]	-1,74 [0,24 - Si]	-1,71 [0,24 - Si]	-1,69 [0,24 - Si]	-1,68 [0,24 - Si]	-1,67 [0,24 - Si]	-1,66 [0,24 - Si]

Amostra 13_3 - 3º refinamento - Fe 2b/OW 2a

Comparação	Valores	
	1º ciclo	8º ciclo
wR2	0,1590	0,1177
R1 (obs data)	0,0514	0,0454
R1 (all data)	0,0523	0,0464
Goof	1,0070	1,0790
Mean shift/esd	0,2160	0,0000
Maximum shift/esd	-2,51	0,0000
Max. shift	0,0000	0,0000
Max. dU	-0,0230	0,0000
ρ_{\max}	2,99 [0,00- Fe]	1,72 [0,00- Fe]
ρ_{\min}	-1,80 [0,24- Si]	-1,66 [0,24- Si]

Amostra 13_3 - 3º refinamento - Fe 2b/OW 2a

Ciclo	Ocupação fixa						
	Fe 0,04163/0,08333 \cong 50% OW 0,02714/0,08333 \cong 33%						
1º	Átomo	U11	U22	U33	U12	U13	U23
		iniciais/finais	iniciais/finais	iniciais/finais	iniciais/finais	iniciais/finais	iniciais/finais
	Fe	0,61695/ 0,4547	0,61695/ 0,4547	0,37177/ 0,13908	0,30847/ 0,22735	0/0	0/0
OW	0,51742/ 0,04128	0,51742/ 0,04128	0,26452/ 0,06225	0,25871/ 0,02064	0/0	0/0	
Parâmetros térmicos fixos							
2º	Átomo	Ocupação inicial			Ocupação final		
	Fe	0,04163/0,08333 \cong 50%			0,03277/0,08333 \cong 39%		
	OW	0,02714/0,08333 \cong 33%			0,02114/0,08333 \cong 25%		
Ocupação fixa							
3º	Átomo	U11	U22	U33	U12	U13	U23
		iniciais/finais	iniciais/finais	iniciais/finais	iniciais/finais	iniciais/finais	iniciais/finais
	Fe	0,4547/ 0,30393	0,4547/ 0,30393	0,13908/ 0,10831	0,22735/ 0,15197	0/0	0/0
OW	0,04128/ 0,02018	0,04128/ 0,02018	0,06225/ 0,04821	0,02064/ 0,01009	0/0	0/0	
Parâmetros térmicos fixos							
4º	Átomo	Ocupação inicial			Ocupação final		
	Fe	0,03277/0,08333 \cong 39%			0,02743/0,08333 \cong 33%		
	OW	0,02114/0,08333 \cong 25%			0,01899/0,08333 \cong 23%		
Ocupação fixa							
5ª	Átomo	U11	U22	U33	U12	U13	U23
		iniciais/finais	iniciais/finais	iniciais/finais	iniciais/finais	iniciais/finais	iniciais/finais
	Fe	0,30393/ 0,22649	0,30393/ 0,22649	0,10831/ 0,0928	0,15197/ 0,11325	0/0	0/0
OW	0,02018/ 0,01623	0,02018/ 0,01623	0,04821/ 0,03921	0,01009/ 8,12E-03	0/0	0/0	
Parâmetros térmicos fixos							
6ª	Átomo	Ocupação inicial			Ocupação final		
	Fe	0,02743/0,08333 \cong 33%			0,02407/0,08333 \cong 29%		
	OW	0,01899/0,08333 \cong 23%			0,01818/0,08333 \cong 22%		
Ocupação fixa							
7º	Átomo	U11	U22	U33	U12	U13	U23
		iniciais/finais	iniciais/finais	iniciais/finais	iniciais/finais	iniciais/finais	iniciais/finais
	Fe	0,22649/ 0,1876	0,22649/ 0,1876	0,0928/ 0,08043	0,11325/ 0,0938	0/0	0/0

	OW	0,01623/ 0,01523	0,01623/ 0,01523	0,03921/ 0,0356	8,12E-03/ 7,61E-03	0/0	0/0
--	-----------	---------------------	---------------------	--------------------	-----------------------	-----	-----

Parâmetros térmicos fixos

	Átomo	Ocupação inicial	Ocupação final
8°	Fe	0,02407/0,08333 \cong 29%	0,02197/0,08333 \cong 26%
	OW	0,01818/0,08333 \cong 22%	0,01802/0,08333 \cong 22%

Apêndice IV – Amostras do tipo tetraedral

10_4_Normal

Amostra 10_4 – Refinamentos

Refinamento	1°	2ª	3ª
	Estrutura base	Estrutura base Átomos no canal 2b/2a Fe /OW	Estrutura base Átomos no canal 2a/2b Fe /OW
wR2	0,2245	0,0680	0,0601
R1 (obs data)	0,0642	0,0224	0,0190
R1 (all data)	0,0644	0,0226	0,0193
Goof	1,1610	1,2170	1,2690
Mean shift/esd	0,0000	0,0000	0,0000
Maximum shift/esd	0,0000	0,0000	0,0000
Max.shift	0,0000	0,0000	0,0000
Max. dU	0,0000	0,0000	0,0000
$\rho_{m\acute{a}x}$	5,82 [3,45-O1]	0,53 [0,00-Fe]	0,47 [0,00-Fe]
$\rho_{m\acute{i}n}$	-0,43 [2,62-O1]	-0,55 [0,63-Fe]	-0,31 [0,29-Si]
Ocupações refinadas	Be 0,245465/0,25 \cong 98% Li 0,004335/0,25 \cong 2%	Be 0,19695/0,25 \cong 79% Li 0,05305/0,25 \cong 21% Fe 8,06E-03/0,08333 \cong 10% OW 0,06186/0,08333 \cong 74%	Be 0,240417/0,25 \cong 96% Li 0,009652/0,25 \cong 4% Fe 0,02055/0,08333 \cong 25% OW 0,01818/0,08333 \cong 22%
Picos relevantes	2b/2a (1,0,1/4)/(1,0,0) 5,82/2,73	-----	-----

Amostra 10_4 - 2º refinamento - Fe 2a/ OW 2b

Ciclo	1º	2º	3º	4º	5º	6º	7º	8º
wR2	0,1160	0,0956	0,0952	0,0917	0,0863	0,0847	0,0762	0,0680
R1 (obs data)	0,0346	0,0315	0,0313	0,0309	0,0300	0,0296	0,0232	0,0224
R1 (all data)	0,0347	0,0316	0,0314	0,0310	0,0301	0,0297	0,0235	0,0226
Goof	1,2820	1,2390	1,2210	1,2230	1,1620	1,1970	1,1990	1,2170
Mean shift/esd	0,1490	0,0000	0,0060	0,0000	0,0800	0,0000	0,0000	0,0000
Maximum shift/esd	4,7010	0,0000	-0,0490	0,0000	-1,2240	0,0000	0,0030	0,0000
Max. shift	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Max. dU	-0,0040	0,0000	-0,0050	0,0000	-0,0360	0,0000	0,0000	0,0000
$\rho_{m\acute{a}x}$	2,04 [0,00-Fe]	2,04 [0,00-Fe]	1,92 [0,00-Fe]	2,07 [0,00-Fe]	1,23 [0,00-Fe]	1,48 [0,00-Fe]	0,30 [0,67-O2]	0,53 [0,00-Fe]
$\rho_{m\acute{i}n}$	-0,77 [1,24-Fe]	-0,56 [1,28-Fe]	-0,82 [1,23-Fe]	-0,74 [1,23-Fe]	-0,90 [1,23-Fe]	-0,76 [0,72-Fe]	-0,80 [0,55-Fe]	-0,55 [0,63-Fe]

Amostra 10_4 - 2º refinamento - Fe 2a/ OW 2b

Comparação	Valores	
	1º ciclo	8º ciclo
wR2	0,1160	0,0680
R1 (obs data)	0,0346	0,0224
R1 (all data)	0,0347	0,0226
Goof	1,2820	1,2170
Mean shift/esd	0,1490	0,0000
Maximum shift/esd	4,7010	0,0000
Max. shift	0,0000	0,0000
Max. dU	-0,0040	0,0000
$\rho_{m\acute{a}x}$	2,04 [0,00-Fe]	0,53 [0,00-Fe]
$\rho_{m\acute{i}n}$	-0,77 [1,24-Fe]	-0,55 [0,63-Fe]

Amostra 10_4 - 2° refinamento - Fe 2a/ OW 2b

Ciclo	Ocupação fixa						
	Be 0,158918/0,25 \cong 64% Li 0,091082/0,25 \cong 36% Fe 0,05147/0,08333 \cong 62% OW 0,07747/0,08333 \cong 93%						
1°	Átomo	U11	U22	U33	U12	U13	U23
		iniciais/finais	iniciais/finais	iniciais/finais	iniciais/finais	iniciais/finais	iniciais/finais
	Be	8,47E-03/ 3,34E-03	7,92E-03/ 5,91E-03	7,44E-03/ 3,63E-03	3,96E-03/ 2,96E-03	0/0	0/0
	Li	8,47E-03/ 3,34E-03	7,92E-03/ 5,91E-03	7,44E-03/ 3,63E-03	3,96E-03/ 2,96E-03	0/0	0/0
	Fe	0,82452/ 2	0,82452/ 2	0,82024/ 0,72795	0,41226/ 1	0/0	0/0
OW	0,11815/ 0,09176	0,11815/ 0,09176	0,06376/ 0,05803	0,05907/ 0,04588	0/0	0/0	

Parâmetros térmicos fixos

2°	Átomo	Ocupação inicial	Ocupação final
	Be		0,158918/0,25 \cong 64%
Li		0,091082/0,25 \cong 36%	0,07913/0,25 \cong 32%
Fe		0,05147/0,08333 \cong 62%	0,01634/0,08333 \cong 20%
OW		0,07747/0,08333 \cong 93%	0,07307/0,08333 \cong 88%

Ocupação fixa

3°	Átomo	U11	U22	U33	U12	U13	U23
		iniciais/finais	iniciais/finais	iniciais/finais	iniciais/finais	iniciais/finais	iniciais/finais
Be		3,34E-03/ 4,26E-03	5,91E-03/ 6,49E-03	3,63E-03/ 3,13E-03	2,96E-03/ 3,25E-03	0/0	0/0
Li		3,34E-03/ 4,26E-03	5,91E-03/ 6,49E-03	3,63E-03/ 3,13E-03	2,96E-03/ 3,25E-03	0/0	0/0
Fe		2/ 1,2665	2/ 1,2665	0,72795/ 0,06894	1/ 0,63325	0/0	0/0
OW		0,09176/ 0,08582	0,09176/ 0,08582	0,05803/ 0,06347	0,04588/ 0,04291	0/0	0/0

Parâmetros térmicos fixos

4°	Átomo	Ocupação inicial	Ocupação final
	Be		0,17087/0,25 \cong 68%
Li		0,07913/0,25 \cong 32%	0,06837/0,25 \cong 28%
Fe		0,01634/0,08333 \cong 20%	0,01325/0,08333 \cong 16%
OW		0,07307/0,08333 \cong 88%	0,06934/0,08333 \cong 83%

Ocupação fixa

	Átomo	U11	U22	U33	U12	U13	U23
		iniciais/finais	iniciais/finais	iniciais/finais	iniciais/finais	iniciais/finais	iniciais/finais
5ª	Be	4,26E-03/ 5,05E-03	6,49E-03/ 6,91E-03	3,13E-03/ 3,73E-03	3,25E-03/ 3,46E-03	0/0	0/0
		Li	4,26E-03/ 5,05E-03	6,49E-03/ 6,91E-03	3,13E-03/ 3,73E-03	3,25E-03/ 3,46E-03	0/0
	Fe		1,2665/ 0,42226	1,2665/ 0,42226	0,06894/ 0,08668	0,63325/ 0,21113	0/0
		OW	0,08582/ 0,08404	0,08582/ 0,08404	0,06347/ 0,06057	0,04291/ 0,04202	0/0

Parâmetros térmicos fixos

	Átomo	Ocupação inicial	Ocupação final
		6º	Be
	Li	0,06837/0,25 \cong 28%	0,058917/0,25 \cong 24%
	Fe	0,01325/0,08333 \cong 16%	0,01092/0,08333 \cong 13%
	OW	0,06934/0,08333 \cong 83%	0,064/0,08333 \cong 77%

Ocupação fixa

	Átomo	U11	U22	U33	U12	U13	U23
		iniciais/finais	iniciais/finais	iniciais/finais	iniciais/finais	iniciais/finais	iniciais/finais
7º	Be	5,05E-03/ 6,39E-03	6,91E-03/ 5,90E-03	3,73E-03/ 4,57E-03	3,46E-03/ 2,95E-03	0/0	0/0
		Li	5,05E-03/ 6,39E-03	6,91E-03/ 5,90E-03	3,73E-03/ 4,57E-03	3,46E-03/ 2,95E-03	0/0
	Fe		0,42226/ 0,11074	0,42226/ 0,11074	0,08668/ 0,10114	0,21113/ 0,05537	0/0
		OW	0,08404/ 0,08017	0,08404/ 0,08017	0,06057/ 0,05183	0,04202/ 0,04009	0/0

Parâmetros térmicos fixos

	Átomo	Ocupação inicial	Ocupação final
		8º	Be
	Li	0,058917/0,25 \cong 24%	0,05305/0,25 \cong 21%
	Fe	0,01092/0,08333 \cong 13%	8,06E-03/0,08333 \cong 10%
	OW	0,064/0,08333 \cong 77%	0,06186/0,08333 \cong 74%

Amostra 10_4 - 3º refinamento - Fe 2b/OW 2a

Ciclo	1º	2º	3º	4º	5º	6º	7º	8º
wR2	0,1001	0,0847	0,0749	0,0681	0,0638	0,0623	0,0605	0,0601
R1(obs data)	0,0311	0,0297	0,0239	0,0237	0,0202	0,0205	0,0187	0,0190
R1(all data)	0,0315	0,0301	0,0242	0,0240	0,0205	0,0208	0,0190	0,0193
Goof	1,0090	1,1470	1,0250	1,1800	1,1190	1,2440	1,2240	1,2690
Mean shift/esd	0,1140	0,0000	0,0160	0,0000	0,0070	0,0000	0,0040	0,0000
Maximum shift/esd	-0,3160	0,0000	-0,1980	0,0000	-0,0720	0,0000	-0,0270	0,0000
Max. shift	0,0010	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Max. dU	0,0010	0,0000	-0,0010	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
$\rho_{m\acute{a}x}$	1,01 [0,00-Fe]	1,85 [0,00-Fe]	0,49 [0,00-Fe]	1,13 [0,00-Fe]	0,30 [0,68-O2]	0,71 [0,00-Fe]	0,30 [0,68-O2]	0,47 [0,00-Fe]
$\rho_{m\acute{i}n}$	-0,98 [0,70-Fe]	-0,63 [1,20-Fe]	-0,72 [0,64-Fe]	-0,45 [0,70-Fe]	-0,48 [0,60-Fe]	-0,32 [0,28-Si]	-0,33 [0,57-Fe]	-0,31 [0,29-Si]

Amostra 10_4 - 3º refinamento - Fe 2b/OW 2a

Comparação	Valores	
	1º ciclo	8º ciclo
wR2	0,1001	0,0601
R1 (obs data)	0,0311	0,0190
R1 (all data)	0,0315	0,0193
Goof	1,0090	1,2690
Mean shift/esd	0,1140	0,0000
Maximum shift/esd	-0,3160	0,0000
Max. shift	0,0010	0,0000
Max. dU	0,0010	0,0000
$\rho_{m\acute{a}x}$	1,01 [0,00-Fe]	0,47 [0,00-Fe]
$\rho_{m\acute{i}n}$	-0,98 [0,70-Fe]	-0,31 [0,29-Si]

Amostra 10_4 - 3º refinamento - Fe 2b/OW 2a

Ciclo	Ocupação fixa						
	Be 0,223075/0,25 \cong 89% Li 0,026925/0,25 \cong 11% Fe 0,0328/0,08333 \cong 39% OW 0,02562/0,08333 \cong 31%						
1º	Átomo	U11 iniciais/finais	U22 iniciais/finais	U33 iniciais/finais	U12 iniciais/finais	U13 iniciais/finais	U23 iniciais/finais
	Be	6,55E-03/ 9,24E-03	0,02316/ 6,75E-03	3,94E-03/ 7,77E-03	0,01158/ 3,38E-03	0/0	0/0
	Li	6,55E-03/ 9,24E-03	0,02316/ 6,75E-03	3,94E-03/ 7,77E-03	0,01158/ 3,38E-03	0/0	0/0
	Fe	0,33559/ 0,26494	0,33559/ 0,26494	0,26435/ 0,11124	0,16779/ 0,13247	0/0	0/0
	OW	0,61229/ 0,02389	0,61229/ 0,02389	0,12346/ 0,06287	0,30614/ 0,01195	0/0	0/0

Parâmetros térmicos fixos

2º	Átomo	Ocupação inicial	Ocupação final
	Be	0,223075/0,25 \cong 89%	0,235315/0,25 \cong 94%
Li	0,026925/0,25 \cong 11%	0,014685/0,25 \cong 6%	
Fe	0,0328/0,08333 \cong 39%	0,027020,08333 \cong 32%	
OW	0,02562/0,08333 \cong 31%	0,02091/0,08333 \cong 25%	

Ocupação fixa

3º	Átomo	U11 iniciais/finais	U22 iniciais/finais	U33 iniciais/finais	U12 iniciais/finais	U13 iniciais/finais	U23 iniciais/finais
	Be	9,24E-03/ 9,14E-03	6,75E-03/ 6,86E-03	7,77E-03/ 8,57E-03	3,38E-03/ 3,43E-03	0/0	0/0
	Li	9,24E-03/ 9,14E-03	6,75E-03/ 6,86E-03	7,77E-03/ 8,57E-03	3,38E-03/ 3,43E-03	0/0	0/0
	Fe	0,26494/ 0,18787	0,26494/ 0,18787	0,11124/ 0,09491	0,13247/ 0,09394	0/0	0/0
	OW	0,02389/ 9,78E-03	0,02389/ 9,78E-03	0,06287/ 0,04652	0,01195/ 4,89E-03	0/0	0/0

Parâmetros térmicos fixos

4º	Átomo	Ocupação inicial	Ocupação final
	Be	0,235315/0,25 \cong 94%	0,2394/0,25 \cong 96%
	Li	0,014685/0,25 \cong 6%	0,0106/0,25 \cong 4%
	Fe	0,02702/0,08333 \cong 32%	0,02369/0,08333 \cong 28%
	OW	0,02091/0,08333 \cong 25%	0,01911/0,08333 \cong 23%

Ocupação fixa

5ª	Átomo	U11 iniciais/finais	U22 iniciais/finais	U33 iniciais/finais	U12 iniciais/finais	U13 iniciais/finais	U23 iniciais/finais
----	-------	------------------------	------------------------	------------------------	------------------------	------------------------	------------------------

	Be	9,14E-03/ 9,05E-03	6,86E-03/ 7,00E-03	8,57E-03/ 8,88E-03	3,43E-03/ 3,50E-03	0/0	0/0
	Li	9,14E-03/ 9,05E-03	6,86E-03/ 7,00E-03	8,57E-03/ 8,88E-03	3,43E-03/ 3,50E-03	0/0	0/0
	Fe	0,18787/ 0,15216	0,18787/ 0,15216	0,09491/ 0,08396	0,09394/ 0,07608	0/0	0/0
	OW	9,78E-03/ 5,81E-03	9,78E-03/ 5,81E-03	0,04652/ 0,03905	4,89E-03/ 2,91E-03	0/0	0/0

Parâmetros térmicos fixos

	Átomo	Ocupação inicial	Ocupação final
6^a	Be	0,2394/0,25 \cong 96%	0,240328/0,25 \cong 96%
	Li	0,0106/0,25 \cong 4%	0,009652/0,25 \cong 4%
	Fe	0,02369/0,08333 \cong 28%	0,02173/0,08333 \cong 26%
	OW	0,01911/0,08333 \cong 23%	0,01839/0,08333 \cong 22%

Ocupação fixa

	Átomo	U11 iniciais/finais	U22 iniciais/finais	U33 iniciais/finais	U12 iniciais/finais	U13 iniciais/finais	U23 iniciais/finais
7^o	Be	9,05E-03/ 8,93E-03	7,00E-03/ 7,07E-03	8,88E-03/ 8,98E-03	3,50E-03/ 3,53E-03	0/0	0/0
	Li	9,05E-03/ 8,93E-03	7,00E-03/ 7,07E-03	8,88E-03/ 8,98E-03	3,50E-03/ 3,53E-03	0/0	0/0
	Fe	0,15216/ 0,13424	0,15216/ 0,13424	0,08396/ 0,07663	0,07608/ 0,06712	0/0	0/0
	OW	5,81E-03/ 4,72E-03	5,81E-03/ 4,72E-03	0,03905/ 0,03598	2,91E-03/ 2,36E-03	0/0	0/0

Parâmetros térmicos fixos

	Átomo	Ocupação inicial	Ocupação final
8^o	Be	0,240328/0,25 \cong 96%	0,240417/0,25 \cong 96%
	Li	0,009652/0,25 \cong 4%	0,009652/0,25 \cong 4%
	Fe	0,02173/0,08333 \cong 26%	0,02055/0,08333 \cong 25%
	OW	0,01839/0,08333 \cong 22%	0,01818/0,08333 \cong 22%

Amostra 10_8

Amostra 10_8 – Refinamentos

Refinamento	1°	2ª	3ª
	Estrutura base	Estrutura base Átomos no canal 2a/2b Fe /OW	Estrutura base Átomos no canal 2b/2a Fe /OW
wR2	0,2054	0,0591	0,0656
R1 (obs data)	0,0586	0,0185	0,0223
R1 (all data)	0,0592	0,0189	0,0227
Goof	1,1550	1,3110	1,1810
Mean shift/esd	0,0000	0,0000	0,0000
Maximum shift/esd	0,0000	0,0000	0,0000
Max.shift	0,0000	0,0000	0,0000
Max. dU	0,0000	0,0000	0,0000
$\rho_{m\acute{a}x}$	5,13 [3,45 - O1]	0,27 [0,40-O1]	0,98 [0,00-Fe]
$\rho_{m\acute{i}n}$	-0,38 [2,62 - O1]	-0,30 [0,73-SI]	-0,38 [0,72-Fe]
Ocupações refinadas		Be 0,22637/0,25 \cong 91%	Be 0,23853/0,25 \cong 95%
	Be	Li 0,02363/0,25 \cong 9%	Li 0,01147/0,25 \cong 5%
	Li	Fe 5,78E-03/0,08333 \cong 7%	Fe 0,02437/0,08333 \cong 29%
	0,001265/0,25 \cong 1%	OW 0,06402/0,08333 \cong 77%	OW 0,01554/0,08333 \cong 19%
Picos relevantes	2b/2a 5,13/2,41	-----	-----

Amostra 10_8 - 2° refinamento - Fe 2a/OW 2b

Ciclo	1°	2°	3°	4°	5°	6°	7°	8°
wR2	0,1759	0,0855	0,0817	0,0717	0,0650	0,0627	0,0591	0,0591
R1 (obs data)	0,0379	0,0289	0,0264	0,0256	0,0208	0,0207	0,0185	0,0185
R1 (all data)	0,0383	0,0294	0,0269	0,0261	0,0212	0,0212	0,0189	0,0189
Goof	1,4370	1,2100	1,2040	1,2030	1,1020	1,2450	1,1870	1,3110
Mean shift/esd	0,0190	0,0000	0,1030	0,0000	0,0890	0,0000	0,0090	0,0000
Maximum shift/esd	0,1510	0,0000	1,5490	0,0000	-1,0370	0,0000	-0,0730	0,0000
Max. shift	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Max. dU	0,0140	0,0000	0,0180	0,0000	-0,0060	0,0000	0,0000	0,0000
$\rho_{m\acute{a}x}$	1,47 [0,00-Fe]	2,09 [0,00-Fe]	0,80 [0,00-Fe]	1,31 [0,00-Fe]	0,26 [0,30-O1]	0,51 [0,00-Fe]	0,26 [0,41-O1]	0,27 [0,40-O1]
$\rho_{m\acute{i}n}$	-0,64 [0,81 -Fe]	-0,36 [1,27 - Fe]	-0,68 [0,66 - Fe]	-0,41 [0,70- Fe]	-0,53 [0,55- Fe]	-0,35 [0,66-Fe]	-0,33 [0,53- Fe]	-0,30 [0,73-Si]

Amostra 10_8 - 2° refinamento - Fe 2a/OW 2b

Comparação	Valores	
	1° ciclo	8°ciclo
wR2	0,1759	0,0591
R1 (obs data)	0,0379	0,0185
R1 (all data)	0,0383	0,0189
Goof	1,4370	1,3110
Mean shift/esd	0,0190	0,0000
Maximum shift/esd	0,1510	0,0000
Max. shift	0,0000	0,0000
Max. dU	0,0140	0,0000
$\rho_{m\acute{a}x}$	1,47 [0,00-Fe]	0,27 [0,40-O1]
$\rho_{m\acute{i}n}$	-0,64 [0,81-Fe]	-0,30 [0,73-Si]

Amostra 10_8 - 2º refinamento - Fe 2a/OW 2b

Ciclo	Ocupação fixa						
	Be 0,151063/0,25 \cong 60% Li 0,098937/0,25 \cong 40% Fe 0,07264/0,08333 \cong 87% OW 0,07731/0,08333 \cong 93%						
1º	Átomo	U11	U22	U33	U12	U13	U23
		iniciais/finais	iniciais/finais	iniciais/finais	iniciais/finais	iniciais/finais	iniciais/finais
	Be	4,55E-03/ 4,40E-03	6,63E-03/ 2,71E-03	8,52E-03/ 4,41E-03	2,28E-03/ 2,20E-03	0/0	0/0
	Li	4,55E-03/ 4,40E-03	6,63E-03/ 2,71E-03	8,52E-03/ 4,41E-03	2,28E-03/ 2,20E-03	0/0	0/0
	Fe	0,80022/ 0,86743	0,80022/ 0,86743	0,6705/ 1,69224	0,40011/ 0,43371	0/0	0/0
OW	0,14427/ 0,13767	0,14427/ 0,13767	0,06266/ 0,05586	0,07213/ 0,06883	0/0	0/0	

Parâmetros térmicos fixos

2º	Átomo	Ocupação inicial	Ocupação final
	Be		0,151063/0,25 \cong 60%
Li		0,098937/0,25 \cong 40%	0,06478/0,25 \cong 26%
Fe		0,07264/0,08333 \cong 87%	0,01336/0,08333 \cong 16%
OW		0,07731/0,08333 \cong 93%	0,07149/0,08333 \cong 86%

Ocupação fixa

3º	Átomo	U11	U22	U33	U12	U13	U23
		iniciais/finais	iniciais/finais	iniciais/finais	iniciais/finais	iniciais/finais	iniciais/finais
Be		4,40E-03/ 3,59E-03	2,71E-03/ 4,14E-03	4,41E-03/ 5,17E-03	2,20E-03/ 1,80E-03	0/0	0/0
Li		4,40E-03/ 3,59E-03	2,71E-03/ 4,14E-03	4,41E-03/ 5,17E-03	2,20E-03/ 1,80E-03	0/0	0/0
Fe		0,86743/ 0,29064	0,86743/ 0,29064	1,69224/ 0,15053	0,43371/ 0,14532	0/0	0/0
OW		0,13767/ 0,11734	0,13767/ 0,11734	0,05586/ 0,06042	0,06883/ 0,05867	0/0	0/0

Parâmetros térmicos fixos

4º	Átomo	Ocupação inicial	Ocupação final
	Be		0,18522/0,25 \cong 74%
Li		0,06478/0,25 \cong 26%	0,048468/0,25 \cong 19%
Fe		0,01336/0,08333 \cong 16%	8,78E-03/0,08333 \cong 11%
OW		0,07149/0,08333 \cong 86%	0,06731/0,08333 \cong 81%

Ocupação fixa

5ª	Átomo	U11	U22	U33	U12	U13	U23
		iniciais/finais	iniciais/finais	iniciais/finais	iniciais/finais	iniciais/finais	iniciais/finais

	Be	3,59E-03/ 3,54E-03	4,14E-03/ 5,61E-03	5,17E-03/ 5,94E-03	1,80E-03/ 1,77E-03	0/0	0/0
	Li	3,59E-03/ 3,54E-03	4,14E-03/ 5,61E-03	5,17E-03/ 5,94E-03	1,80E-03/ 1,77E-03	0/0	0/0
	Fe	0,29064/ 0,11212	0,29064/ 0,11212	0,15053/ 0,0879	0,14532/ 0,05606	0/0	0/0
	OW	0,11734/ 0,10727	0,11734/ 0,10727	0,06042/ 0,05849	0,05867/ 0,05363	0/0	0/0

Parâmetros térmicos fixos

	Átomo	Ocupação inicial	Ocupação final
6^a	Be	0,201532/0,25 \cong 81%	0,215455/0,25 \cong 86%
	Li	0,048468/0,25 \cong 19%	0,034555/0,25 \cong 14%
	Fe	8,78E-03/0,08333 \cong 11%	6,86E-03/0,08333 \cong 8%
	OW	0,06731/0,08333 \cong 81%	0,06468/0,08333 \cong 78%

Ocupação fixa

	Átomo	U11 iniciais/finais	U22 iniciais/finais	U33 iniciais/finais	U12 iniciais/finais	U13 iniciais/finais	U23 iniciais/finais
7^o	Be	3,54E-03/ 3,74E-03	5,61E-03/ 6,47E-03	5,94E-03/ 6,94E-03	1,77E-03/ 1,87E-03	0/0	0/0
	Li	3,54E-03/ 3,74E-03	5,61E-03/ 6,47E-03	5,94E-03/ 6,94E-03	1,77E-03/ 1,87E-03	0/0	0/0
	Fe	0,11212/ 0,06034	0,11212/ 0,06034	0,0879/ 0,07293	0,05606/ 0,03017	0/0	0/0
	OW	0,10727/ 0,10529	0,10727/ 0,10529	0,07293/ 0,05849	0,03017/ 0,05363	0/0	0/0

Parâmetros térmicos fixos

	Átomo	Ocupação inicial	Ocupação final
8^o	Be	0,215455/0,25 \cong 86%	0,22637/0,25 \cong 91%
	Li	0,034555/0,25 \cong 14%	0,02363/0,25 \cong 9%
	Fe	6,86E-03/0,08333 \cong 8%	5,78E-03/0,08333 \cong 7%
	OW	0,06468/0,08333 \cong 78%	0,06402/0,08333 \cong 77%

Amostra 10_8 - 3º refinamento - Fe 2b/OW

Ciclo	1º	2º	3º	4º	5º	6º	7º	8º
wR2	0,1855	0,1318	0,1060	0,0886	0,0786	0,0741	0,0684	0,0656
R1 (obs data)	0,0461	0,0395	0,0334	0,0315	0,0262	0,0260	0,0219	0,0223
R1 (all data)	0,0466	0,0401	0,0339	0,0320	0,0267	0,0265	0,0223	0,0227
Goof	1,3020	1,2150	1,1900	1,1410	1,0230	1,1510	1,0750	1,1810
Mean shift/esd	0,0700	0,0000	0,0160	0,0000	0,0220	0,0000	0,0090	0,0000
Maximum shift/esd	0,4950	0,0000	-0,1430	0,0000	-0,2560	0,0000	-0,1290	0,0000
Max. shift	0,0010	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Max. dU	-0,0470	0,0000	0,0010	0,0000	-0,0020	0,0000	-0,0010	0,0000
ρ_{\max}	1,72 [0,00-Fe]	2,87 [0,00-Fe]	1,53 [0,00-Fe]	2,24 [0,00-Fe]	0,89 [0,00-Fe]	1,48 [0,00-Fe]	0,49 [0,00-Fe]	0,98 [0,00-Fe]
ρ_{\min}	-1,02 [0,56-Fe]	-0,73 [1,25-Fe]	-0,89 [1,15-Fe]	-0,76 [1,20-Fe]	-0,73 [0,72- Fe]	-0,53 [1,19- Fe]	-0,57 [0,66-Fe]	-0,38 [0,72- Fe]

Amostra 10_8 - 3º refinamento - Fe 2b/OW

Comparação	Valores	
	1º ciclo	8ºciclo
wR2	0,1855	0,0656
R1 (obs data)	0,0461	0,0223
R1 (all data)	0,0466	0,0227
Goof	1,3020	1,1810
Mean shift/esd	0,0700	0,0000
Maximum shift/esd	0,4950	0,0000
Max. shift	0,0010	0,0000
Max. dU	-0,0470	0,0000
ρ_{\max}	1,72 [0,00 – Fe]	0,98 [0,00 – Fe]
ρ_{\min}	-1,02 [0,56 – Fe]	-0,38 [0,72 – Fe]

Amostra 10_8 - 3° refinamento - Fe 2b/OW

Ciclo	Ocupação fixa											
	Be	0,14185/0,25 \cong 57%		Li	0,10815/0,25 \cong 43%		Fe	0,06574/0,08333 \cong 79%		OW	0,11399/0,08333 \cong 137%	
1°	Átomo	U11	U22	U33	U12	U13	U23					
		iniciais/finais	iniciais/finais	iniciais/finais	iniciais/finais	iniciais/finais	iniciais/finais					
	Be	3,74E-03/ 2,03E-03	6,47E-03/ 3,18E-03	6,94E-03/ 3,97E-03	1,87E-03/ 1,02E-03	0/0	0/0					
	Li	3,74E-03/ 2,03E-03	6,47E-03/ 3,18E-03	6,94E-03/ 3,97E-03	1,87E-03/ 1,02E-03	0/0	0/0					
	Fe	0,42375/ 0,47221	0,42375/ 0,47221	0,26534/ 0,31903	0,21188/ 0,23611	0/0	0/0					
OW	1,30284/ 1,15472	1,30284/ 1,15472	0,1793/ 0,26107	0,65142/ 0,57736	0/0	0/0						

Parâmetros térmicos fixos

2°	Átomo	Ocupação inicial	Ocupação final
	Be	0,14185/0,25 \cong 57%	0,176268/0,25 \cong 60%
Li	0,10815/0,25 \cong 43%	0,073792/0,25 \cong 30%	
Fe	0,06574/0,08333 \cong 79%	0,03942/0,08333 \cong 47%	
OW	0,11399/0,08333 \cong 137%	0,02469/0,08333 \cong 30%	

Ocupação fixa

3°	Átomo	U11	U22	U33	U12	U13	U23
		iniciais/finais	iniciais/finais	iniciais/finais	iniciais/finais	iniciais/finais	iniciais/finais
Be	2,03E-03/ 1,61E-03	3,18E-03/ 5,27E-03	3,97E-03/ 5,49E-03	1,02E-03/ 8,00E-04	0/0	0/0	
Li	2,03E-03/ 1,61E-03	3,18E-03/ 5,27E-03	3,97E-03/ 5,49E-03	1,02E-03/ 8,00E-04	0/0	0/0	
Fe	0,47221/ 0,40391	0,47221/ 0,40391	0,31903/ 0,14047	0,23611/ 0,20196	0/0	0/0	
OW	1,15472/ 0,0348	1,15472/ 0,0348	0,26107/ 0,08199	0,57736/ 0,0174	0/0	0/0	

Parâmetros térmicos fixos

4°	Átomo	Ocupação inicial	Ocupação final
	Be	0,176268/0,25 \cong 60%	0,208405/0,25 \cong 83%
Li	0,073792/0,25 \cong 30%	0,041595/0,25 \cong 17%	
Fe	0,03942/0,08333 \cong 47%	0,03171/0,08333 \cong 38%	
OW	0,02469/0,08333 \cong 30%	0,01909/0,08333 \cong 23%	

Ocupação fixa

5ª	Átomo	U11	U22	U33	U12	U13	U23
		iniciais/finais	iniciais/finais	iniciais/finais	iniciais/finais	iniciais/finais	iniciais/finais
Be	1,61E-03/ 3,37E-03	5,27E-03/ 6,62E-03	5,49E-03/ 7,05E-03	8,00E-04/ 1,69E-03	0/0	0/0	
Li	1,61E-03/ 3,37E-03	5,27E-03/ 6,62E-03	5,49E-03/ 7,05E-03	8,00E-04/ 1,69E-03	0/0	0/0	

		3,37E-03	6,62E-03	7,05E-03	1,69E-03		
	Fe	0,40391/ 0,27493	0,40391/ 0,27493	0,14047/ 0,11677	1,69E-03/ 0,20196	0/0	0/0
	OW	0,0348/ 0,01504	0,0348/ 0,01504	0,08199/ 0,05217	0,0174/ 7,52E-03	0/0	0/0

Parâmetros térmicos fixos							
6 ^a	Átomo	Ocupação inicial			Ocupação final		
	Be	0,208405/0,25 \cong 83%			0,226077/0,25 \cong 90%		
	Li	0,041595/0,25 \cong 17%			0,023923/0,25 \cong 10%		
	Fe	0,03171/0,08333 \cong 38%			0,02723/0,08333 \cong 33%		
	OW	0,01909/0,08333 \cong 23%			0,01653/0,08333 \cong 20%		

Ocupação fixa							
7 ^o	Átomo	U11 iniciais/finais	U22 iniciais/finais	U33 iniciais/finais	U12 iniciais/finais	U13 iniciais/finais	U23 iniciais/finais
	Be	3,37E-03/ 4,29E-03	6,62E-03/ 7,25E-03	7,05E-03/ 8,07E-03	1,69E-03/ 2,15E-03	0/0	0/0
	Li	3,37E-03/ 4,29E-03	6,62E-03/ 7,25E-03	7,05E-03/ 8,07E-03	1,69E-03/ 2,15E-03	0/0	0/0
	Fe	0,27493/ 0,21379	0,27493/ 0,21379	0,11677/ 0,10087	0,20196/ 0,1069	0/0	0/0
	OW	0,01504/ 6,90E-03	0,01504/ 6,90E-03	0,05217/ 0,0402	0,1069/ 7,52E-03	0/0	0/0

Parâmetros térmicos fixos							
8 ^o	Átomo	Ocupação inicial			Ocupação final		
	Be	0,226077/0,25 \cong 90%			0,23853/0,25 \cong 95%		
	Li	0,023923/0,25 \cong 10%			0,01147/0,25 \cong 5%		
	Fe	0,02723/0,08333 \cong 33%			0,02437/0,08333 \cong 29%		
	OW	0,01653/0,08333 \cong 20%			0,01554/0,08333 \cong 19%		

Apêndice V – Tabelas contendo as distâncias (Å), ângulos (°), volumes (Å³) e variação angular (deg²) interatômicos e respectivos desvios padrão

Amostras de águas-marinhas e amostra 10_1 em transição do tipo octaedral para normal

	37B	50D	10_1
I) Envolvendo o tetraedro SiO ₄			
Si - O(1)	1,601(2)	1,598(2)	1,596(2)
Si - O(1)a	1,601(2)	1,599(2)	1,597(2)
Si - O(2) x 2	1,621(2)	1,618(2)	1,616(2)
Média	1,611(2)	1,608 (2)	1,606(2)
O(1) - O(1)a	2,579(2)	2,572(2)	2,569(2)
O(1) - O(2)	2,649(2)	2,645(2)	2,609(2)
O(1) - O(2)	2,649(2)	2,611(2)	2,609(2)
O(2) - O(2)	2,670(2)	2,669(2)	2,665(2)
O(1) -Si - O(1)a	107,33(3)	107,14(3)	107,16(3)
O(2) - Si - O(1)a	108,60(2)	108,50(2)	110,61(2)
O(2) - Si -O(1)	110,65(3)	110,70(3)	108,63(3)
O(2) - Si - O(2)b	110,91(2)	111,16(2)	111,06(2)
Si - O(1) - Si	167,33(3)	167,14(3)	167,16(3)
V	2,142	2,132	2,124
σ ²	2,19	2,64	2,38
II) Envolvendo o tetraedro BeO ₄			
Be - O(2) x 4	1,660(2)	1,659(2)	1,661(2)
O(2) - O(2)c	2,367(2)	2,366(2)	2,367(2)
O(2)c - O(2)d	2,701(3)	2,701(3)	2,703(3)
O(2) - O(2)d	3,023(3)	3,022(3)	3,025(3)
O(2) - Be - O(2)c	90,99(2)	90,96(2)	90,92(2)
O(2) - Be - O(2)d	131,16(2)	131,19(2)	131,22(2)
O(2)c - Be - O(2)d	108,94(3)	108,94(3)	108,96(3)
V	2,05	2,05	2,04
σ ²	322,20	323,28	325,44
III) Envolvendo o octaedro AlO ₆			
Al - O(2) x 6	1,913(2)	1,908(2)	1,905(2)
O(2) - O(2)c	2,367(2)	2,366(2)	2,367(2)
O(2) - O(2)e	2,719(2)	2,712(2)	2,708(2)
O(1) - O(2)g	2,861(3)	2,851(3)	2,846(3)
O(2) - Al - O(2)c	76,46(2)	76,65(2)	76,81(2)
O(2) - Al - O(2)f	90,60(2)	90,59(2)	90,59(2)
O(2) - Al - O(2)g	96,81(2)	96,71(2)	96,63(2)
O(2)g - Al - O(2)f	170,58(3)	170,70(3)	170,80(3)
V	9,035	8,971	8,955
σ ²	75,38	73,23	74,37

Amostras normais - Distâncias (Å), ângulos (°), volumes (Å³) e variação angular (deg²) interatômicos e respectivos desvios padrão

	10_9	10_7	10_2
I) Envolvendo o tetraedro SiO ₄			
Si - O(1)	1,599(2)	1,596(2)	1,600(2)
Si - O(1)a	1,597(2)	1,600(2)	1,604(2)
Si - O(2) x 2	1,618(2)	1,618(2)	1,626(2)
Média	1,608(2)	1,608(2)	1,614(2)
O(1) - O(1)a	2,573(2)	2,573(2)	2,683(2)
O(1) - O(2)	2,612(2)	2,610(2)	2,618(2)
O(1) - O(2)	2,612(2)	2,610(2)	2,618(2)
O(2) - O(2)	2,688(2)	2,670(2)	2,683(2)
O(1) - Si - O(1)a	107,27(3)	107,18(3)	107,28(3)
O(2) - Si - O(1)a	110,61(2)	110,57(2)	108,54(2)
O(2) - Si - O(1)	108,58(3)	108,60(3)	110,57(3)
O(2) - Si - O(2)b	111,07(2)	111,20(2)	111,22(2)
Si - O(1) - Si	167,27(3)	167,18(3)	167,28(3)
V	2,32	2,44	2,48
σ ²	2,131	2,132	1,995
II) Envolvendo o tetraedro BeO ₄			
Be - O(2) x 4	1,658(2)	1,659(2)	1,661(2)
O(2) - O(2)c	2,366(2)	2,369(2)	2,367(2)
O(2)c - O(2)d	2,697(3)	2,701(3)	2,706(3)
O(2) - O(2)d	3,019(3)	3,020(3)	3,024(3)
O(2) - Be - O(2)c	91,08(2)	91,07(2)	90,90(2)
O(2) - Be - O(2)d	131,14(2)	131,04(2)	131,09(2)
O(2)c - Be - O(2)d	108,86(3)	108,95(3)	109,09(3)
V(Å ³)	2,06	2,05	2,06
σ ²	316,13	319,69	330,88
III) Envolvendo o octaedro AlO ₆			
Al - O(2) x 6	1,910(2)	1,910(2)	1,912(2)
O(2) - O(2)c	2,366(2)	2,369(2)	2,367(2)
O(2) - O(2)e	2,715(2)	2,713(2)	2,716(2)
O(1) - O(2)g	2,856(3)	2,856(3)	2,862(3)
O(2) - Al - O(2)c	76,56(2)	76,63(2)	76,74(2)
O(2) - Al - O(2)f	90,60(2)	90,49(2)	90,49(2)
O(2) - Al - O(2)g	96,76(2)	96,77(2)	96,86(2)
O(2)g - Al - O(2)f	170,51(3)	170,76(3)	170,66(3)
V(Å ³)	9,000	9,003	8,360
σ ²	74,29	73,80	74,59

Amostras em transição do tipo normal para tetraedral - Distâncias (Å), ângulos (°), volumes (Å³) e variação angular (deg²) interatômicos e respectivos desvios padrão

	10_6	13_2	13_1	10_5	13_3
I) Envolvendo o tetraedro SiO ₄					
Si - O(1)	1,598(2)	1,598(2)	1,598(2)	1,599(2)	1,593(2)
Si - O(1)a	1,598(2)	1,599(2)	1,596(2)	1,599(2)	1,606(2)
Si - O(2) x 2	1,619(2)	1,618(2)	1,618(2)	1,620(2)	1,601(2)
Média	1,609(2)	1,608(2)	1,608(2)	1,610(2)	1,600(2)
O(1) - O(1)a	2,571(2)	2,569(2)	2,570(2)	2,572(2)	2,578(2)
O(1) - O(2)	2,612(2)	2,648(2)	2,610(2)	2,646(2)	2,591(2)
O(1) - O(2)	2,612(2)	2,648(2)	2,610(2)	2,646(2)	2,591(2)
O(2) - O(2)	2,672(2)	2,666(2)	2,669(2)	2,673(2)	2,640(2)
O(1) - Si - O(1)a	107,13(3)	106,98(3)	107,15(3)	107,11(3)	107,40(3)
O(2) - Si - O(1)a	110,65(2)	108,58(2)	110,66(2)	108,58(2)	110,73(2)
O(2) - Si - O(1)	108,53(3)	110,84(2)	108,53(2)	110,62(3)	108,41(2)
O(2) - Si - O(2)b	111,20(2)	110,89(2)	111,18(2)	111,23(2)	111,04(2)
Si - O(1) - Si	167,13(3)	166,98(3)	167,15(3)	167,11(3)	167,40(3)
V	2,133	2,133	2,128	2,136	2,101
σ ²	2,60	2,71	2,58	2,60	2,44
II) Envolvendo o tetraedro BeO ₄					
Be - O(2) x4	1,659(2)	1,660(2)	1,658(2)	1,661(2)	1,660(2)
O(2) - O(2)c	2,365(2)	2,367(2)	2,364(2)	2,366(2)	2,393(2)
O(2)c - O(2)d	2,700(3)	2,699(3)	2,709(3)	2,705(3)	2,680(3)
O(2) - O(2)d	3,021(3)	3,037(3)	2,848(3)	3,025(3)	3,024(3)
O(2) - Be - O(2)c	90,95(2)	90,95(2)	90,64(2)	90,87(2)	92,21(2)
O(2) - Be - O(2)d	131,20(2)	131,46(2)	131,23(2)	131,21(2)	131,20(2)
O(2)c - Be - O(2)d	108,95(3)	108,75(3)	108,94(3)	109,03(3)	107,62(3)
V	2,04	2,05	2,04	2,05	2,06
σ ²	324,00	316,84	334,89	329,79	237,47
III) Envolvendo o octaedro AlO ₆					
Al - O(2) x 6	1,907(2)	1,907(2)	1,906(2)	1,907(2)	1,925(2)
O(2) - O(2)c	2,365(2)	2,367(2)	2,364(2)	2,366(2)	2,393(2)
O(2) - O(2)e	2,711(3)	2,717(3)	2,709(3)	2,709(3)	2,748(3)
O(1) - O(2)g	2,851(3)	2,848(3)	2,848(3)	2,849(3)	2,869(3)
O(2) - Al - O(2)c	76,63(2)	76,71(2)	76,66(2)	76,72(2)	76,85(2)
O(2) - Al - O(2)f	90,60(2)	90,83(2)	90,62(2)	90,56(2)	91,11(2)
O(2) - Al - O(2)g	96,72(2)	96,57(2)	96,69(2)	96,69(2)	96,37(2)
O(2)g - Al - O(2)f	170,68(3)	170,57(3)	170,69(3)	170,77(3)	170,46(3)
V	8,962	8,971	8,940	8,957	9,232
σ ²	73,49	71,94	73,07	72,58	69,63

Amostras do tipo tetraedral - Distâncias (Å), ângulos (°), volumes (Å³) e variação angular (deg²) interatômicos e respectivos desvios padrão

	10_4	10_8
I) Envolvendo o tetraedro SiO ₄		
Si - O(1)	1,598(2)	1,598(2)
Si - O(1)a	1,597(2)	1,598(2)
Si - O(2) x 2	1,618(2)	1,619(2)
Média	1,608(2)	1,609(2)
O(1) - O(1)a	2,569(2)	2,570(2)
O(1) - O(2)	2,644(2)	2,612(2)
O(1) - O(2)	2,644(2)	2,612(2)
O(2) - O(2)	2,670(2)	2,671(2)
O(1) - Si - O(1)a	107,05(3)	107,74(3)
O(2) - Si - O(1)a	108,56(2)	110,64(2)
O(2) - Si - O(1)	110,64(3)	108,58(3)
O(2) - Si - O(2)b	111,24(2)	111,23(2)
Si - O(1) - Si	167,05(3)	167,04(3)
V	2,129	2,132
σ ²	2,68	2,66
II) Envolvendo o tetraedro BeO ₄		
Be - O(2) x4	1,661(2)	1,661(2)
O(2) - O(2)c	2,367(2)	2,366(2)
O(2)c - O(2)d	2,703(3)	2,703(3)
O(2) - O(2)d	3,025(3)	3,025(3)
O(2) - Be - O(2)c	90,92(2)	90,98(2)
O(2) - Be - O(2)d	131,22(2)	131,26(2)
O(2)c - Be - O(2)d	108,96(3)	108,98(3)
V	2,06	2,05
σ ²	327,06	328,32
III) Envolvendo o octaedro AlO ₆		
Al - O(2) x 6	1,905(2)	1,905(2)
O(2) - O(2)c	2,367(2)	2,366(2)
O(2) - O(2)e	2,708(3)	2,709(3)
O(1) - O(2)g	2,846(3)	2,846(3)
O(2) - Al - O(2)c	76,81(2)	76,79(2)
O(2) - Al - O(2)f	90,59(2)	90,61(2)
O(2) - Al - O(2)g	96,63(2)	96,63(2)
O(2)g - Al - O(2)f	170,80(3)	170,78 (3)
V	8,945	8,914
σ ²	71,55	71,71

Referências

1. Bragg, W. Lawrence; West, J. *The Structure of Beryl, Be.* (1926). doi:<https://doi.org/10.1098/rspa.1926.0088>
2. Klein, Cornelis; Dutrow, B. *Manual de Ciências dos Minerais.*
3. Brown, I. D. *The Chemical Bond in Inorganic Chemistry: The Bond Valence Model. The Chemical Bond in Inorganic Chemistry: The Bond Valence Model* (2010). doi:10.1093/acprof:oso/9780199298815.001.0001
4. Spackman, M. A. & McKinnon, J. J. Fingerprinting intermolecular interactions in molecular crystals. *CrystEngComm* **4**, 378–392 (2002).
5. Mikhailov, M. A. *et al.* Differences in the Minor Element Composition. *Nat. Commun.* **7**, 193–208 (2016).
6. Don Goldman, S., Rossman, G. R. & Parkin, K. M. Channel constituents in beryl. *Phys. Chem. Miner.* **3**, 225–235 (1978).
7. Arivazhagan, V., Schmitz, F. D., Vullum, P. E., van Helvoort, A. T. J. & Holst, B. Atomic resolution imaging of beryl: an investigation of the nano-channel occupation. *J. Microsc.* **265**, 245–250 (2017).
8. Andersson, L. O. The positions of H⁺, Li⁺ and Na⁺ impurities in beryl. *Phys. Chem. Miner.* **33**, 403–416 (2006).
9. Sherriff, B. L., Grundy, H. D., Hartman, J. S., Hawthorne, F. C. & Cerny, P. the Incorporation of Alkalis in Beryl - Multinuclear Mas Nmr and Crystal-Structure Study. *Can. Mineral.* **29**, 271–285 (1991).
10. Aurisicchio, C., Fioravanti, G., Grubessi, O. & Zanazzi, P. Reappraisal of the crystal chemistry of beryl. *Am. Mineral.* **73**, 826–837 (1988).
11. Polli, G. O. Tratamento térmico de berilo incolor (goshenita) e colorido (água-marinha, heliodoro, morganita). *Contribuições às Ciências da Terra* (2006).
12. Polli, G. de O. *et al.* Comportamento físico-químico do berilo a altas temperaturas. *Geociências* **36**, 593 (2006).
13. Viana, R. R., Jordt-Evangelista, H., Magela da Costa, G. & Stern, W. B. Characterization of beryl (aquamarine variety) from pegmatites of Minas Gerais, Brazil. *Phys. Chem. Miner.* **29**, 668–679 (2002).
14. Viana, R. R., Evangelista, H. J. & Costa, G. M. da. Caracterização Químico-Mineralógica E Espectroscopia Mössbauer De Água-Marinha Da Região De Pedra Azul , Nordeste De. *Rev. Bras. Geociências* **31**, 89–94 (2001).
15. WarnBl'ren T. Scnarrnn, RorrnN E. SrrvnNs aNl Rrcn, qnr H. & JauNs, U. . S. AN UNUSUAL BERYL FROM ARIZONA. *Am. Mineral.* **47**, 672–699 (1962).

16. Deer, W. A., Howie, R. A. & Zussman, J. An Introduction to the Rock-Forming Minerals. *The Mineralogical Society* (2013). doi:10.1080/00357529.2014.926186
17. Wood, D. L. & Nassau, K. Infrared spectra of foreign molecules in beryl. *J. Chem. Phys.* (1967). doi:10.1063/1.1703295
18. Glusker, J. P. ., Lewis, M. & Rossi, M. Crystal Structure Analysis for Chemists and Biologists. *VCH Publishers* **1**, 837 (1994).
19. Giacovazzo, C; Monaco, H. L.; Artioli, G.; Viterbo, D.; Milanesio, M.; Ferraris, G.; Gilli, G.; Gilli, P.; Zanotti, G.; Catti, M. Fundamentals of Crystallography.
20. Stout, George H.; H. Jensen, L. *X-Ray Structure Determination: A Pratical Guide*.
21. Buerger- Elementary Crystallography -1956.pdf.
22. Glusker, Jenny Pickworth; Trueblood, K. N. *Crystal Structure Analysis: A Primer*. doi:10.15713/ins.mmj.3
23. Blake, Alexander J.; Clegg, William; Cole, Jacqueline M.; Evans, John S.O.; Main, Peter; Parsons, Simon; Watkin, D. J. *Crystal Structure Analysis: Principles and Practice*. *Learned Publishing* **21**, (2008).
24. Craven, B.; Trueblood, K. N. *ACA Summer Course on Small Molecule Crystallography*. (2008).
25. Cullity, B. D. Elements of X Ray Diffraction. 531 (1956).
26. Woolfson, M. M. *An introduction to X-ray crystallography*. (1997).
27. Hahn, T. International Tables of Crystallography: space group symmetry. in *International Tables of Crystallography* (2005).
28. Hammond, C. *The Basics of Crystallography and Diffraction*. (2009).
29. Henry, N. F. M.; Lonsdale, K. *International Tables for X-ray Crystallography*. (1952).
30. Nussenzveig, H. M. *Curso de Física Básica: Ótica, Relatividade e Física Quântica*. (1998).
31. Ladd, M.; Palmer, R. *Structure Determination by X-ray Crystallography*. (2013).
32. Hsu, H. P. *Análise de Fourier*. (1973).
33. Müller, P., Herbst-Irmer, R., Spek, A. L., Schneider, T. R. & Sawaya, M. R. *Crystal Structure Refinement: A Crystallographer's Guide to SHELXL*. *Crystal Structure Refinement: A Crystallographer's Guide to SHELXL* (2010). doi:10.1093/acprof:oso/9780198570769.001.0001
34. Brown, I. D. The Bond Valence Model as a Tool for Teaching Inorganic Chemistry: The Ionic Model Revisited-W. *J. Chem. Educ.* (2000). doi:10.1021/ed077p1070
35. McKinnon, J. J., Spackman, M. A. & Mitchell, A. S. Novel tools for visualizing and exploring intermolecular interactions in molecular crystals. *Acta Crystallographica Section B: Structural Science* (2004). doi:10.1107/S0108768104020300

36. Hirshfeld, F. L. Bonded-atom fragments for describing molecular charge densities. *Theor. Chim. Acta* (1977). doi:10.1007/BF00549096
37. S.K. Wolff, D.J. Grimwood, J.J. McKinnon, M.J. Turner, D. Jayatilaka, M. A. S. CrystalExplorer17. (2012).
38. Bruker. APEX II DUO. Available at: <http://www.bruker.com.br/axs/CristalografiaQuimicaApexDuo.html>. (Acessado: 9º setembro 2018)
39. Sheldrick, G. . SHELXS97, Program for the Solution of Crystal Structures. *A short Hist. SHELX* (2008).
40. Farrugia, L. J. WinGX suite for small-molecule single-crystal crystallography. *J. Appl. Crystallogr.* (1999). doi:10.1107/S0021889899006020
41. de Almeida Sampaio Filho, H., Sighinolfi, G. P. & Galli, E. Contribution to the crystal chemistry of beryl. *Contrib. to Mineral. Petrol.* **38**, 279–290 (1973).
42. Sheldrick, G. M. Crystal structure refinement with SHELXL. *Acta Crystallogr. Sect. C Struct. Chem.* **71**, 3–8 (2015).
43. Richard V. Gaines, H. Catherine Skinner, Eugene E. Foord, Brian Mason, and A. R. Labradorite Mineral Data. Dana's New Mineralogy: The System of Mineralogy of James Dwight and Edward Salisbury. in *1997* (1997).
44. Brown, I. D. *The Chemical bond in Inorganic Chemistry: the Bond Valence Model*. (2006). doi:10.15713/ins.mmj.3