



FLUXO DE ANÁLISE DE DADOS DE DIFRAÇÃO DE RAIOS-X OBTIDOS EM EXPERIMENTOS EM FONTE DE LUZ SÍNCROTRON

Palavras-Chave: ANÁLISE DE DADOS, DIFRAÇÃO DE RAIOS X, LUZ SÍNCROTRON

Autores(as):

DIOGO SANTOS GIMENEZ, FEM – UNICAMP

Dr. EDUARDO BERTONI DA FONSECA, FEM – UNICAMP

Prof. Dr. ÉDER SÓCRATES NAJAR LOPES (orientador), FEM – UNICAMP

INTRODUÇÃO:

Nesse projeto buscou-se desenvolver um fluxo de análise de dados de difração de raios X adquiridos em instalações de luz síncrotron. Mais especificamente, foram tratados dados de difração obtidos na linha P07 do Deutsches Elektronen-Synchrotron (DESY) utilizando detector bidimensional.

Assim, o objetivo do projeto é analisar os difratogramas oriundos dos experimentos e avaliar as mudanças que ocorreram na estrutura das ligas de AlMgSc produzida por manufatura aditiva que passaram por diferentes rotas de tratamento térmico. Um ponto fundamental no desenvolvimento do projeto é que as ferramentas para tratamento dos dados sejam de fácil uso, além de versáteis para os diferentes materiais e análises que podem ser realizadas com os dados.

METODOLOGIA:

A partir do objetivo geral, foi realizada revisão e aprofundamento teórico na área de difração de raios X de modo a expandir a base formada na disciplina de graduação. Em particular, foram revisitados os temas de difração de raios X em policristais, cálculo da intensidade do feixe difratado, métodos de quantificação de fases e determinação de estruturas cristalinas. A partir dessa revisão, definiu-se um plano de trabalho para uso da linguagem de programação *python* para o desenvolvimento do trabalho, devido à liberdade associada a essa linguagem, à facilidade gerada pelas diversas bibliotecas existentes e à familiaridade do aluno com a linguagem, tendo em vista o seu uso na disciplina MC102.

Então, foram utilizadas as bibliotecas Numpy, Matplotlib, Lmfit, Scipy, Pandas e Lmfit para o desenvolvimento de um script dentro do Jupyter Notebook de modo a realizar a análise dos arquivos oriundos dos experimentos. O script proposto deve realizar o ajuste dos difratogramas e a análise dos principais parâmetros do ajuste, retornando as informações pertinentes aos picos presentes como: posição do ângulo de difração 2θ , largura do pico à meia altura (*full width at half maximum*, *fwhm*), área sob cada pico e a amplitude de cada pico. Além disso, o script também deve realizar a aplicação do

método de Williamson-Hall, o qual fornece informações sobre a microdeformação e tamanho de cristalito do material analisado. A partir dos dados coletados ao longo de tratamentos térmicos, é possível observar como cada uma dessas variáveis se comportam ao longo do tempo ou da temperatura.

Na Figura 1, observa-se que a partir do equacionamento proposto pelo método de Williamson-Hall, primeiro adequam-se as informações extraídas dos difratogramas (2θ e $fw\text{hm}$) e aplica-se a expressão pertinente ao método para obter os termos referentes ao eixo x e y do método de Williamson-Hall. Em seguida, realiza-se um ajuste linear e, a partir de um valor inicial estimado pelas informações do difratograma, ajusta-se o modelo aos dados. Desse ajuste extrai-se o coeficiente angular e a intersecção com o eixo vertical, a partir dos quais é possível estimar o tamanho de cristalito e a microdeformação associados à fase analisada.

```
def Metodo_Williamson_Hall(x, fwhm, tamanho_strain):  
  
    #Definição do plot  
    x_picos_r = [float(i) / (180/np.pi) for i in x]  
    x_wh = 4*np.sin(x_picos_r)  
  
    theta = [float(i) / 2 for i in x_picos_r]  
  
    fwhm_r = [float(i) / (180/np.pi) for i in fwhm]  
    y_wh = fwhm_r*np.cos(theta)  
  
    modelo_wh = LinearModel()  
    parametros = modelo_wh.make_params(m = 1, b = y_wh[0])  
    resultado_wh = modelo_wh.fit(y_wh, parametros, x=x_wh,)  
  
    #Extração do tamanho e strain  
    lambda_e = 0.01423e-09 #m #comprimento de onda do raio-x  
    K = 0.89  
  
    strain = resultado_wh.best_values["slope"]  
    c = resultado_wh.best_values["intercept"]  
    D = (K*lambda_e*10**(9))/c  
    auxx=[]  
    auxx.append(D)  
    auxx.append(strain)  
    tamanho_strain.append(auxx)  
    return resultado_wh.plot(), print(resultado_wh.fit_report()), print("\n\nTamanho = ", D, "nanometros"), print("Strain = ", strain), tamanho_strain
```

Figura 1 – Implementação do método de Williamson-Hall

Além disso, o script também tem como saída uma planilha de Excel com todas as variáveis analisadas organizadas para cada pico, permitindo a realização de outros tratamentos de dados a partir, por exemplo, do parâmetro de rede da estrutura cristalina. Essa planilha é criada a partir de uma planilha “mãe”, cujo caminho é solicitado no script.

Na Figura 2, observa-se o método utilizado para gerar a tabela que será exportada para a planilha. Isso é feito com os *data frames* da biblioteca Pandas, de modo que a cada arquivo analisado, uma lista é gerada e posteriormente vira uma linha adicionada ao *data frame*, contendo as informações mais importantes ao projeto. Vale ressaltar que a função que intercala listas se faz necessária dado o ordenamento e sequência lógica do algoritmo. Também vale citar que a utilização de 2 *data frames* se deu por questões de formatação da planilha final.

```

aaaa=[]
def intercala_listas(lista1,lista2,lista3):

    lista = []

    for i in range(len(lista1)):
        lista.append(lista1[i])
        lista.append(lista2[i])
        lista.append(lista3[i])
    return lista

for i in range(len(theta_picos_1)):
    ajuda=intercala_listas(theta_picos_1[i],fwhm_1[i],area_1[i])
    aaaa.append(ajuda)

for i in range(len(theta_picos_1)):
    dff = pd.DataFrame(aaaa,
        index=pd.Index(lista_arquivos),
        columns=pd.MultiIndex.from_product([picos_df,['2-theta', 'FWHM','Area']], names=['', '']))

for i in range(len(theta_picos_1)):
    dfp = pd.DataFrame(tamanho_strain,
        index=pd.Index(lista_arquivos),
        columns=pd.MultiIndex.from_product(['Geral'],['d','e']))#, names=['', ''])

resultado_df= pd.concat([dff, dfp], axis=1)

resultado_df.to_excel(r'Caminho da Planilha Original')

```

Figura 2 – Implementação da exportação dos resultados

RESULTADOS E DISCUSSÃO:

Os dados referentes a diferentes tratamentos térmicos realizados em um liga de AlMgSc e coletados em um detector bidimensional foram previamente integrados no eixo azimutal. Portanto, difratogramas convencionais, do tipo Intensidade vs. 2θ foram utilizados como *input* para o *script*. A partir da execução do *script* com o fornecimento da pasta de trabalho contendo os difratogramas integrados, obtemos os ajustes mostrados na Figura 3 e na Figura 4 pode-se observar o ajuste de um pico em detalhe.

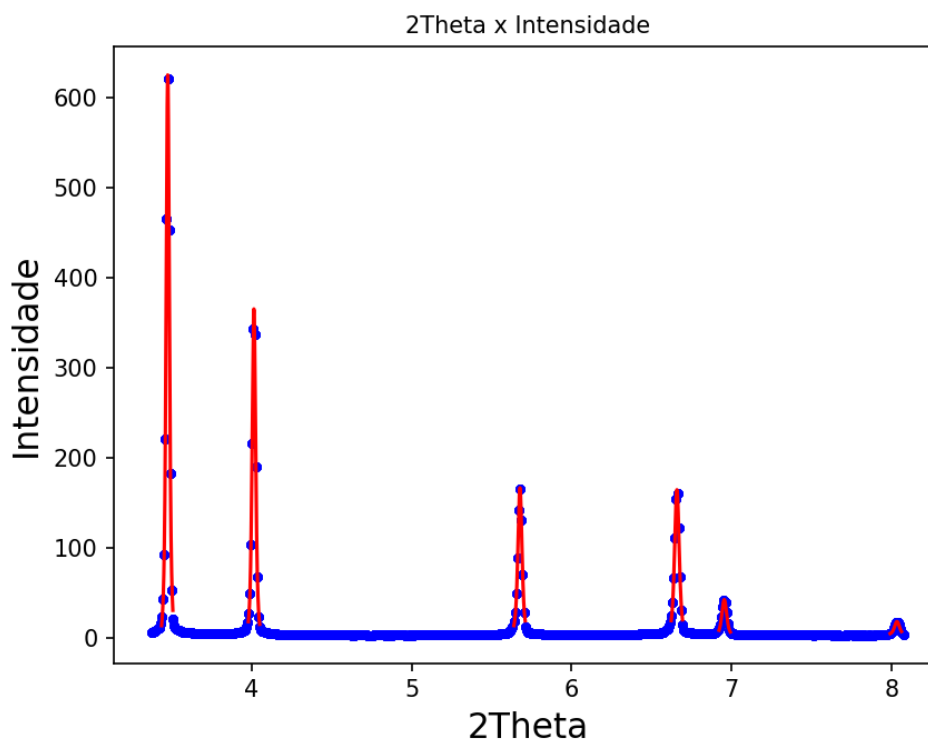


Figura 3 – Ajuste do difratograma

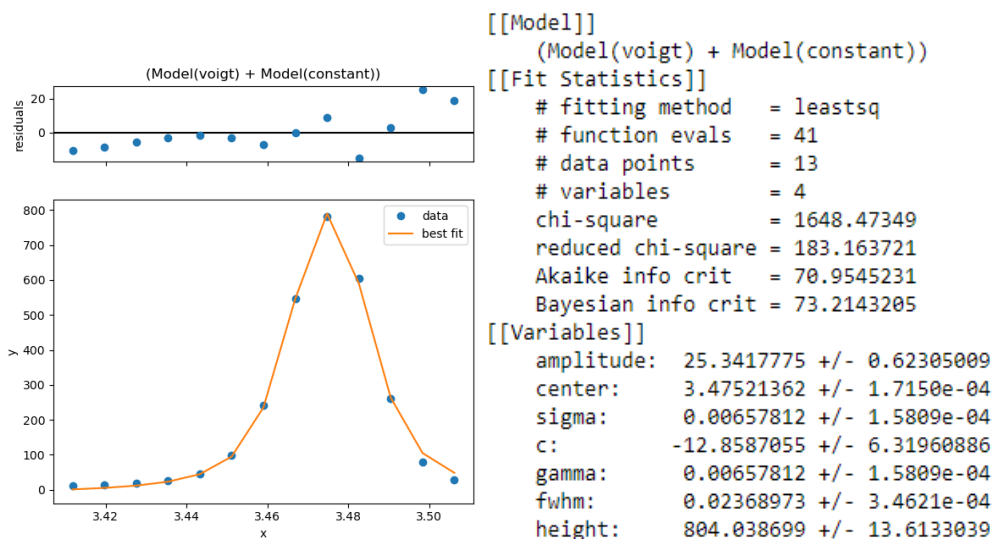


Figura 4 – Ajuste do primeiro pico e seus parâmetros

A partir do ajuste realizado nas etapas anteriores, foi estimado o tamanho de cristalito e a microdeformação (*Strain*), conforme indicado na Figura 5.

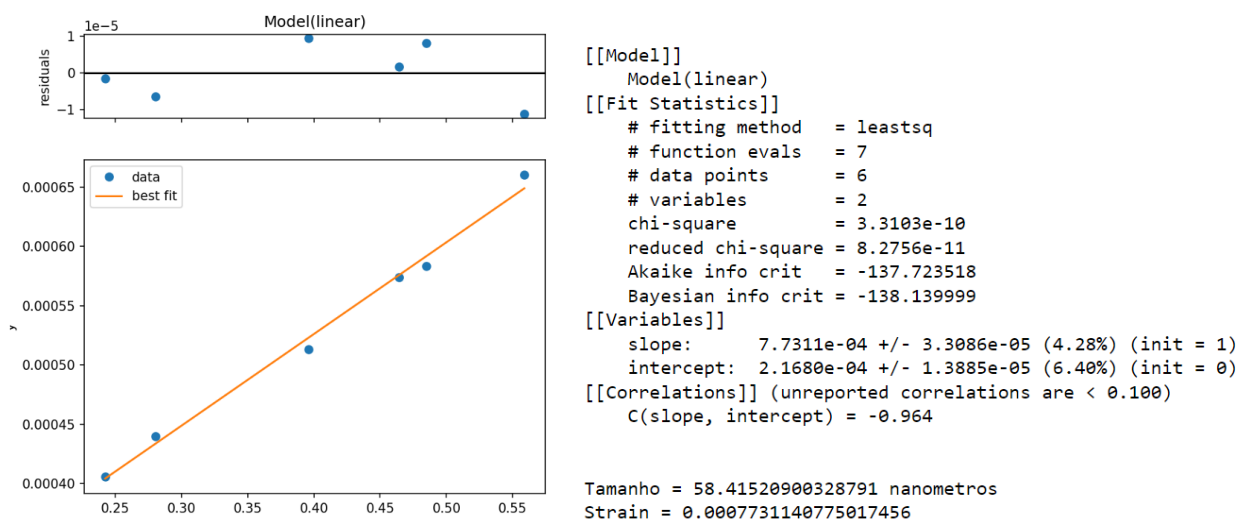


Figura 5 – Resultado do método de Williamson-Hall

Por fim, os diversos difratogramas obtidos ao longo do experimento são processados em lote e os dados referentes ao ajuste dos picos e ao método de Williamson-Hall são exportados para um planilha, conforme apresentado na Figura 6.

| | Pico 1 | | | Pico 2 | | | Pico 3 | | | Pico 4 | | | Pico 5 | | | Pico 6 | | | Geral | |
|-------------------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| | 2-theta | FWHM | Area | 2-theta | FWHM | Area | 2-theta | FWHM | Area | 2-theta | FWHM | Area | 2-theta | FWHM | Area | 2-theta | FWHM | Area | d | e |
| ider_AlSc_#3_2-00070.as | 3,459 | 0,02128 | 180,5 | 3,98629 | 0,02216 | 109,457 | 5,63899 | 0,02537 | 52,6307 | 6,61487 | 0,02883 | 54,2787 | 6,91393 | 0,02911 | 13,0578 | 7,99212 | 0,03234 | 5,16018 | 58,0292 | 0,0006 |
| ider_AlSc_#3_2-00071.as | 3,459 | 0,02128 | 180,948 | 3,99416 | 0,02219 | 110,095 | 5,64686 | 0,02541 | 53,0059 | 6,61487 | 0,02824 | 54,4728 | 6,91393 | 0,02913 | 13,1685 | 7,99212 | 0,03256 | 5,2577 | 58,6101 | 0,00061 |
| ider_AlSc_#3_2-00072.as | 3,459 | 0,02127 | 181,411 | 3,99416 | 0,0222 | 110,406 | 5,64686 | 0,02542 | 53,3222 | 6,62274 | 0,02829 | 55,0317 | 6,91393 | 0,02913 | 13,2629 | 7,99212 | 0,03267 | 5,36579 | 59,0209 | 0,00061 |
| ider_AlSc_#3_2-00073.as | 3,459 | 0,02125 | 181,691 | 3,99416 | 0,02219 | 110,789 | 5,64686 | 0,02543 | 53,699 | 6,62274 | 0,02832 | 55,5129 | 6,91393 | 0,02906 | 13,3352 | 7,99212 | 0,03282 | 5,47777 | 59,558 | 0,00062 |
| ider_AlSc_#3_2-00074.as | 3,459 | 0,02123 | 182,033 | 3,99416 | 0,02218 | 111,211 | 5,64686 | 0,02545 | 54,0326 | 6,62274 | 0,02836 | 55,9887 | 6,9218 | 0,02897 | 13,2928 | 7,99212 | 0,03295 | 5,5679 | 59,949 | 0,00062 |
| ider_AlSc_#3_2-00075.as | 3,459 | 0,02121 | 182,185 | 3,99416 | 0,02216 | 111,36 | 5,64686 | 0,02545 | 54,2473 | 6,62274 | 0,02837 | 56,3768 | 6,9218 | 0,02903 | 13,4402 | 7,99212 | 0,03306 | 5,64374 | 60,5954 | 0,00063 |
| ider_AlSc_#3_2-00076.as | 3,459 | 0,0212 | 182,448 | 3,99416 | 0,02215 | 111,571 | 5,64686 | 0,02546 | 54,4955 | 6,62274 | 0,02837 | 56,7063 | 6,9218 | 0,02909 | 13,5999 | 7,99212 | 0,03317 | 5,74706 | 61,1483 | 0,00064 |
| ider_AlSc_#3_2-00077.as | 3,459 | 0,0212 | 182,838 | 3,99416 | 0,02213 | 111,898 | 5,64686 | 0,02543 | 54,6597 | 6,62274 | 0,02835 | 56,9988 | 6,9218 | 0,0291 | 13,7375 | 7,99212 | 0,03314 | 5,79012 | 61,1506 | 0,00064 |
| ider_AlSc_#3_2-00078.as | 3,459 | 0,02121 | 183,906 | 3,99416 | 0,02212 | 112,521 | 5,64686 | 0,02544 | 55,0831 | 6,62274 | 0,02832 | 57,3685 | 6,9218 | 0,02917 | 13,894 | 7,99999 | 0,03254 | 5,63604 | 59,1417 | 0,00061 |
| ider_AlSc_#3_2-00079.as | 3,459 | 0,02123 | 183,947 | 3,99416 | 0,02214 | 112,623 | 5,64686 | 0,02543 | 55,2029 | 6,62274 | 0,02829 | 57,5065 | 6,9218 | 0,02911 | 13,9852 | 7,99999 | 0,03273 | 5,74484 | 59,5273 | 0,00062 |
| ider_AlSc_#3_2-00080.as | 3,459 | 0,02125 | 184,392 | 3,99416 | 0,02215 | 112,904 | 5,64686 | 0,0254 | 55,3143 | 6,63061 | 0,02828 | 57,8304 | 6,9218 | 0,02915 | 14,0834 | 7,99999 | 0,03291 | 5,85999 | 60,0297 | 0,00062 |
| ider_AlSc_#3_2-00081.as | 3,459 | 0,02127 | 184,833 | 3,99416 | 0,02216 | 113,274 | 5,65473 | 0,02544 | 55,7528 | 6,63061 | 0,02833 | 58,409 | 6,9218 | 0,02911 | 14,1484 | 7,99999 | 0,03301 | 5,95745 | 60,1439 | 0,00063 |
| ider_AlSc_#3_2-00082.as | 3,459 | 0,02129 | 185,311 | 3,99416 | 0,02217 | 113,572 | 5,65473 | 0,02545 | 56,0782 | 6,63061 | 0,02835 | 58,8942 | 6,9218 | 0,02908 | 14,2244 | 7,99999 | 0,033 | 6,01696 | 59,9207 | 0,00062 |
| ider_AlSc_#3_2-00083.as | 3,459 | 0,02131 | 185,976 | 3,99416 | 0,02218 | 113,966 | 5,65473 | 0,02546 | 56,4503 | 6,63061 | 0,02836 | 59,3515 | 6,92967 | 0,02901 | 14,2355 | 7,99999 | 0,03307 | 6,09487 | 59,9042 | 0,00062 |
| ider_AlSc_#3_2-00084.as | 3,459 | 0,02132 | 186,643 | 3,99416 | 0,02219 | 114,305 | 5,65473 | 0,02548 | 56,8905 | 6,63061 | 0,02837 | 59,8648 | 6,92967 | 0,02911 | 14,447 | 7,99999 | 0,03308 | 6,18389 | 59,9701 | 0,00063 |
| ider_AlSc_#3_2-00085.as | 3,459 | 0,02132 | 187,02 | 3,99416 | 0,02219 | 114,671 | 5,65473 | 0,02547 | 57,1757 | 6,63061 | 0,02835 | 60,282 | 6,92967 | 0,02911 | 14,5717 | 7,99999 | 0,03314 | 6,23709 | 60,1409 | 0,00063 |
| ider_AlSc_#3_2-00086.as | 3,46687 | 0,02133 | 187,515 | 4,00203 | 0,02223 | 115,452 | 5,65473 | 0,02548 | 57,5146 | 6,63061 | 0,02833 | 60,5741 | 6,92967 | 0,02914 | 14,7278 | 7,99999 | 0,03302 | 6,28851 | 59,749 | 0,00062 |
| ider_AlSc_#3_2-00087.as | 3,46687 | 0,02132 | 187,694 | 4,00203 | 0,02222 | 115,607 | 5,65473 | 0,02546 | 57,6314 | 6,63061 | 0,02832 | 60,759 | 6,92967 | 0,02918 | 14,8257 | 8,00786 | 0,03283 | 6,21642 | 59,2548 | 0,00062 |
| ider_AlSc_#3_2-00088.as | 3,46687 | 0,02131 | 187,986 | 4,00203 | 0,0222 | 115,747 | 5,65473 | 0,02547 | 57,8284 | 6,63061 | 0,02826 | 60,864 | 6,92967 | 0,02912 | 14,8725 | 8,00786 | 0,03293 | 6,31195 | 59,5503 | 0,00062 |

Figura 6 – Recorte da planilha de resultados

Vale ressaltar que as figuras dos resultados que foram apresentados são apenas recortes do volume total de resultados, uma vez que cada experimento pode resultar em centenas de difratogramas, com diversos picos em cada um deles. Assim, pode-se observar que foi possível automatizar a análise dos difratogramas, viabilizando a análise de milhares de difratogramas, conforme e a demanda do projeto.

CONCLUSÕES:

Esse projeto propôs uma metodologia para processamento de difratogramas de raios X obtidos sequencialmente em linha de luz síncrotron. A ferramenta desenvolvida durante o projeto demonstrou versatilidade para processar diversas pesquisas conduzidas no futuro. O potencial de ampliação e adaptabilidade da rotina estão relacionados à utilização de componentes amplamente documentados e escrita inteiramente em uma das linguagens de programação mais utilizadas no mundo e de uso gratuito.

BIBLIOGRAFIA

- CULLITY, B.D. Elements of X-ray diffraction. 1978.
- LMFIT. LMFIT: Non Linear Least-Squares Minimization and Curve Fitting for Python, 2023. Página de documentação. Disponível em: <<https://lmfit.github.io/lmfit-py/model.html>>.
- NUMPY. Numpy Language Site: Documentation, 2023. Página de documentação. Disponível em: <<https://numpy.org/doc/>>.
- PANDAS. Pandas - Python Data Analysis Library, 2023. Página de documentação. Disponível em: <<https://pandas.pydata.org/docs/>>.
- PYTHON SOFTWARE FOUNDATION. Python Language Site: Documentation, 2023. Página de documentação. Disponível em: <<https://docs.python.org/pt-br/3.9/>>.
- SCIPY. Scipy, 2023. Página de documentação. Disponível em: <<https://docs.scipy.org/doc/scipy/>>.