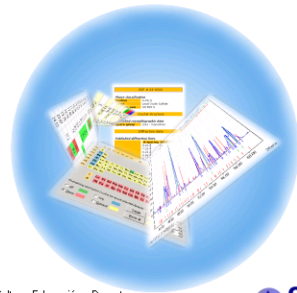




# MATCH!

Phase Identification from Powder Diffraction



Version 1.4d

Licensed to  
Consejería de Cultura, Educación y Deporte  
Escuela Superior de Cerámica de Manises  
Single Licence



El presente Tutorial incluye unas nociones sobre como trabajar con Match, los archivos que usa quedan instalados con el programa. La información ha sido traducida desde el propio manual (en pdf) incluido también en el programa.

Se recomienda cuando se plantee alguna duda sobre el manejo el buscar el archivo de ayuda “en línea” de Windows lo que se hace desde la barra de menús bajo **Help**, la información está totalmente ampliada. Es buena práctica el imprimir el manual y la ayuda de Windows para tener las referencias a mano.

En el Tutorial se incluyen las pantallas reales surgidas mediante el manejo del programa, esto no significa que sean iguales a las que se pueden obtener pues puede depender de algún factor de configuración, de todas formas la configuración usada ha partido desde los ajustes de fábrica. Caso de tener que usar otra base de datos que no sea la misma PDF2\_49 el resultado también puede variar, pero en esencia el procedimiento planteado es válido.

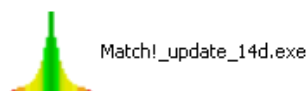
*Traducción por: Santiago. Rodríguez  
18 diciembre de 2006  
(revisada 4 de mayo de 2008)*



## TUTORIAL: INSTALACIÓN

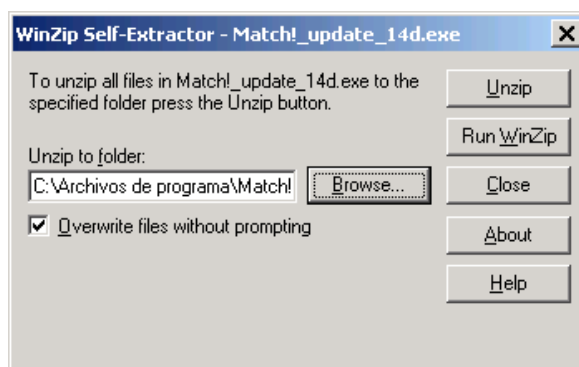
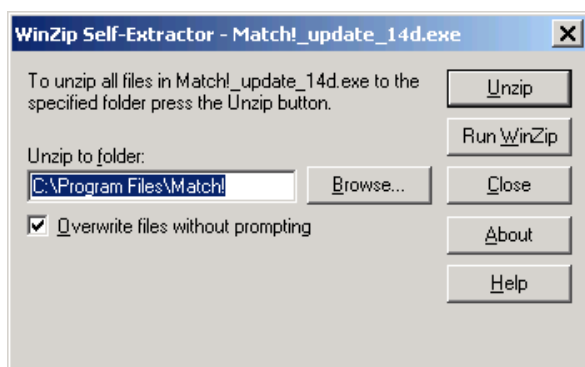
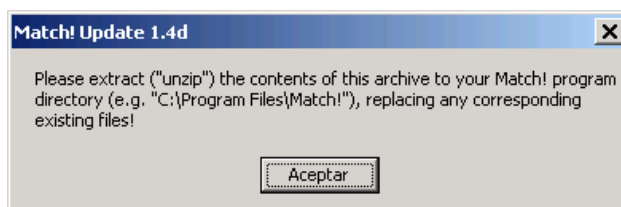
El programa match! está pensado para la identificación de fases partiendo de distintos archivos de difracción de polvo obtenidos por los aparatos de rayos X. A estos archivos de datos les denominaremos archivos fuente.

La instalación del programa es automática, el disco contiene un auto arranque en el que se puede seleccionar la instalación de Match! y de versiones “demos” de otros programas de la Casa “Cristal Impact”. La versión base adquirida en febrero de 2006 es la 1.3b y por tanto se debe actualizar periódicamente; puede procederse a la actualización de los archivos mediante conexión con la página <http://www.crystalimpact.com>. desde ahí puede descargarse el archivo correspondiente, guardarse en disco y proceder a la actualización; basta con instalar el de la última versión (a 4 de mayo de 2008, la última versión es 1.8).

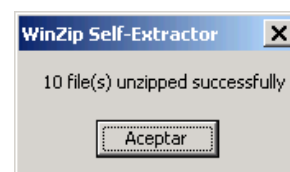


El archivo descargado es de formato .zip autoextractable, por lo que para su instalación debes seguir estos pasos:

- 1 Si estás usando el Match cierra el programa y salva los documentos.
- 2 Haz doble click sobre el icono y verás como se activa el descompresor y solicita que se descomprima (unzip) en el directorio de instalación de match. ASEGÚRATE DE QUE VA A DESCOMPRIMIRSE EN LA RUTA DONDE TU HAS INSTALADO EL MATCH por ejemplo (“C:\Archivos de programa\Match!”) ya que en inglés figurará “C:\Program files\Match!”. una vez indicada la ruta la descompresión y actualización son automáticas. Las pantallas que observarás son las siguientes:

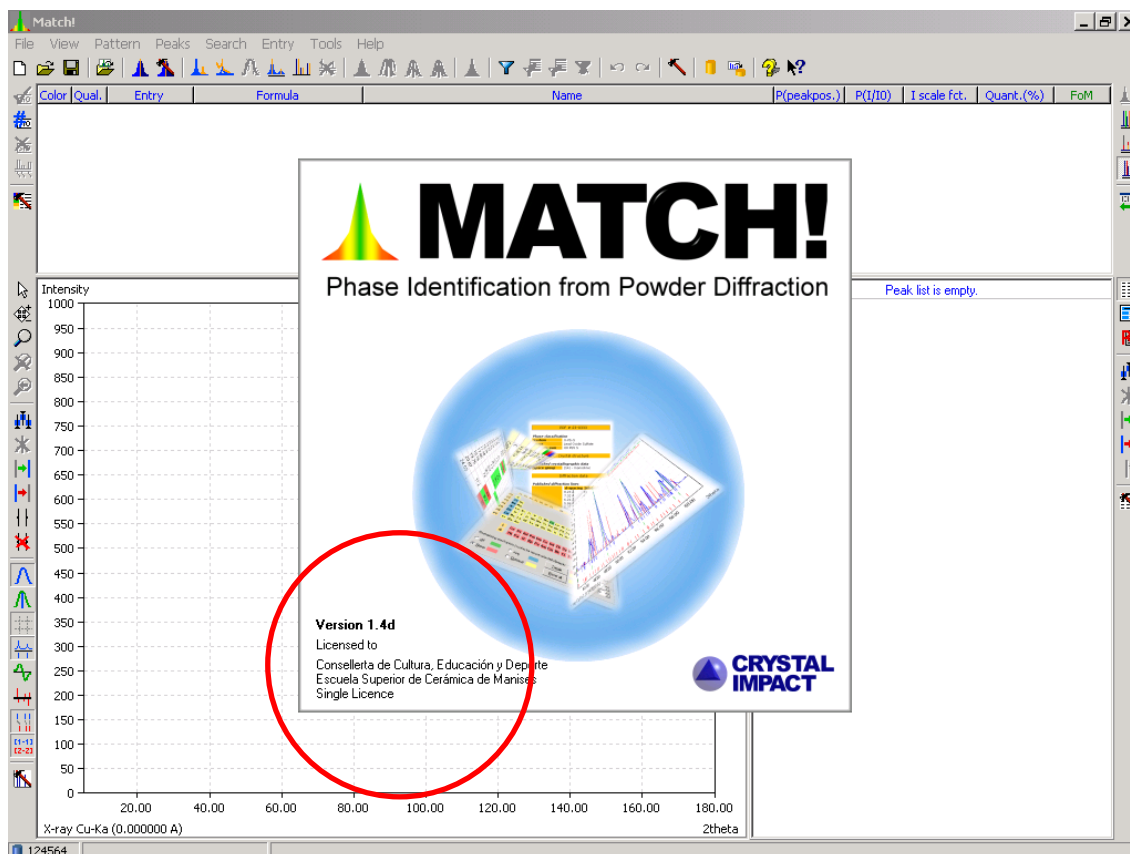


Si dudas sobre la ruta de instalación puedes buscarla a través del botón Browse..., en cualquier caso al acabar se mostrará el aviso que indique el número de archivos modificados por la actualización.

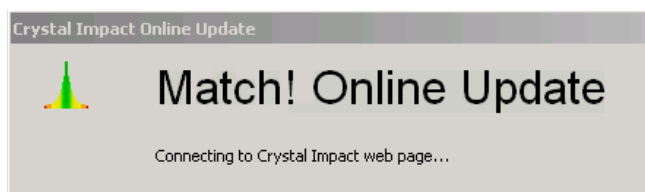


### 3 Reinicia el Match.

Si vas a realizar la instalación por primera vez y dispones de una actualización, una vez instalado el programa puedes ejecutarla sin necesidad de arrancarlo, después reinicia el ordenador (es buena costumbre en Windows) y arranca el programa, la pantalla que verás inicialmente indicará la versión.

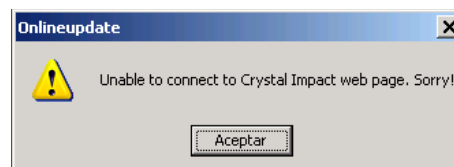


En el momento en que la pantalla de bienvenida se cierre, el programa intentará conectar para averiguar si existen actualizaciones, mostrará



En el caso de que la versión se haya instalado con la última actualización se cerrará la pantalla. Si no hay línea disponible para Internet o no puede conectar aparecerá este aviso

Y bastará con aceptar para iniciar normalmente la sesión

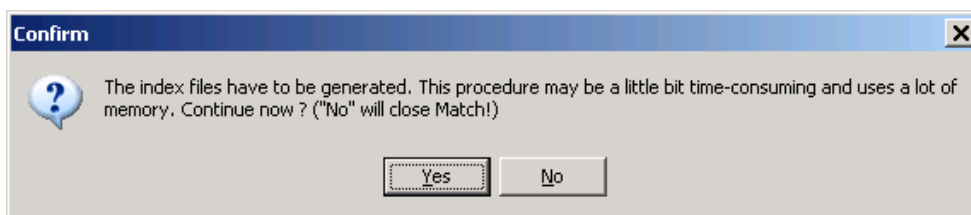
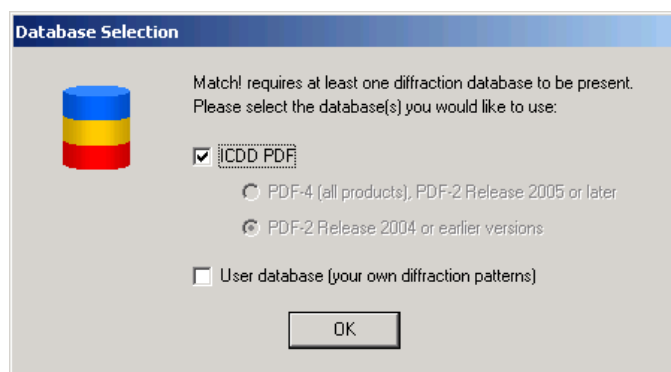


Si no se quiere que Match compruebe la actualización cada vez que abra el programa, basta con ir al menú **Tools / Options** y en la pestaña **General** desactivar la casilla de verificación "Automatically check for online updates"

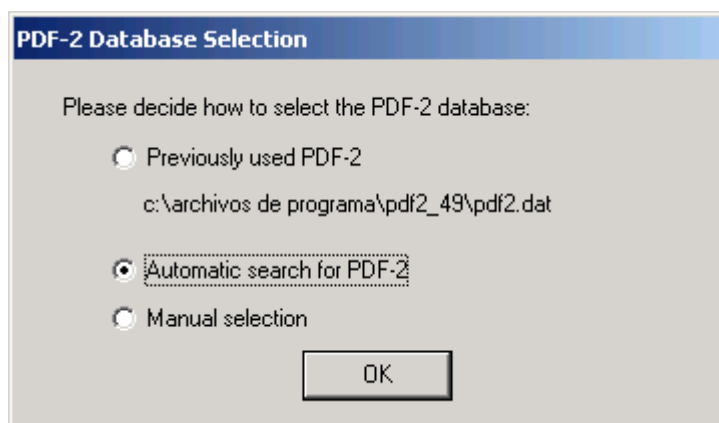
La identificación de fases (compuestos, especies y elementos con estructura cristalina recogidos en los difractogramas) se hace realmente por comparación con los patrones de difracción recogidos una base de datos relacional. El "International Centre for Diffraction Data" (ICDD) comercializa una base de datos denominada PDF (Podwer Diffraction Data Base) en sus distintas versiones PDF-2 y desde el 2005 la PDF-4. Por tanto el usuario tendrá que disponer de alguna de estas versiones.

Match requiere realizar un índice de la versión de la base instalada para poder obtener las entradas correspondientes de los patrones de difracción almacenados y compararlos con el difractograma procesado de nuestra muestra.

Este proceso de obtención se llama "indexado" de la base y es lo primero que el programa EXIGE.

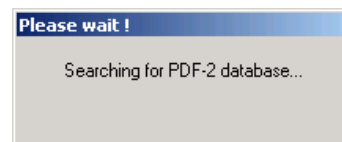


Si se indica que no se cierra el programa. Afortunadamente una vez instalada la base PDF Match puede rastrear su posición y proceder al indexado de manera automática. Veremos las siguientes pantallas.

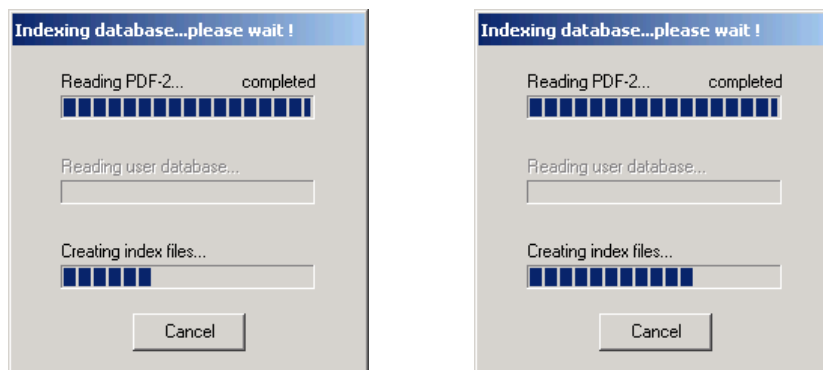


Aquí se muestran tres opciones, una supone que le programa ya trabajo con una base de datos (Previously used PDF-2) e indica la ruta, esta opción estará solo disponible si ha sido cierta, por ejemplo si como en mi caso reinstalé el programa.

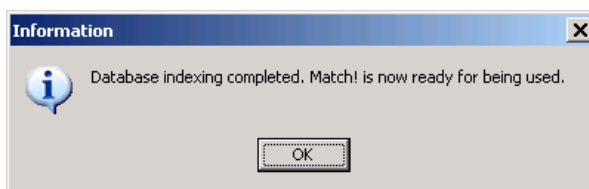
La opción por defecto es la búsqueda automática de la PDF-2 y si se ha reinstalado la PDF o actualizado o incluido una nueva base se puede buscar mediante una selección manual. Lo mas cómodo es hacerlo automáticamente



El tiempo de indexado depende de la memoria y potencia del ordenador, desde unos minutos hasta casi una hora (en los Pentium II).



Al final se muestra el aviso de conformidad de uso del programa.



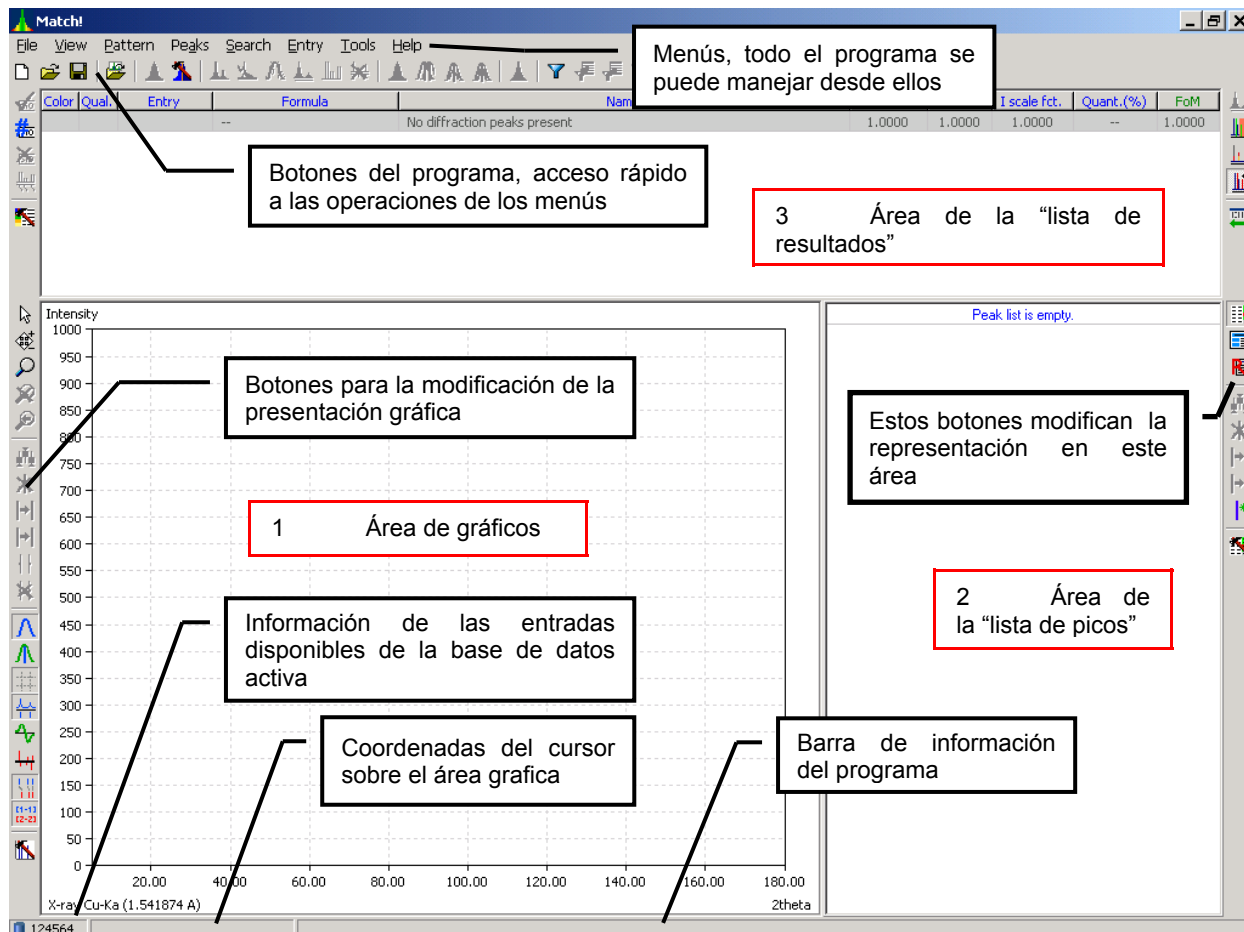
Por fortuna este proceso solo se debe realizar cuando se inicia por primera vez o si se quiere cambiar de base de datos o si se quiere actualizar o usar una base de datos realizada por el usuario.

En el proceso **no se escribe nada ni se modifica nada en la base de datos** solo se abre un archivo en el directorio de Match por lo que las bases de datos que usemos pueden incluso permanecer en un dispositivo externo ( un pendrive o disco externo o incluso un CD-ROM). Para la casuística de instalación podemos ver el manual del Match abriéndolo desde el menú **Help**.

## TUTORIAL 1: COMIENZO RÁPIDO

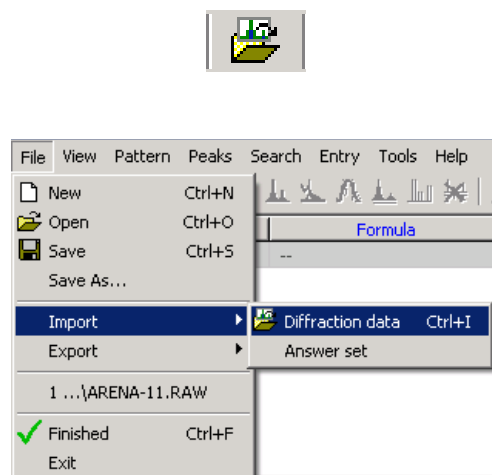
El planteamiento es el siguiente: Intentaremos identificar el difractograma de un compuesto que es una sola fase sencilla usando la base de datos general.

Una vez indexada la base de datos y en las sucesivas sesiones la apertura del Match presentará la interfase, principalmente tiene tres áreas principales, la gráfica, la de presentación de los resultados de búsqueda y la de información de datos de los patrones (picos e intensidades o fichas o informes)

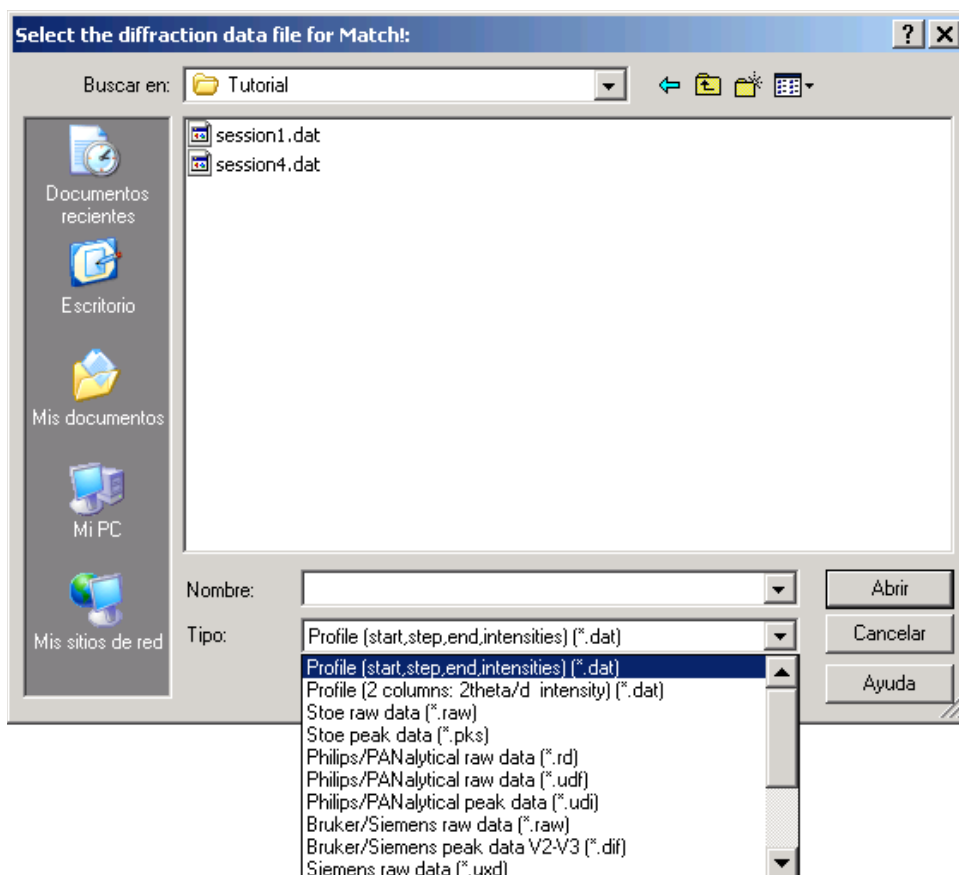


El primer paso para iniciar una sesión es importar el archivo que contiene los datos del difractograma, usaremos no el botón general de abrir sin el de "importar".

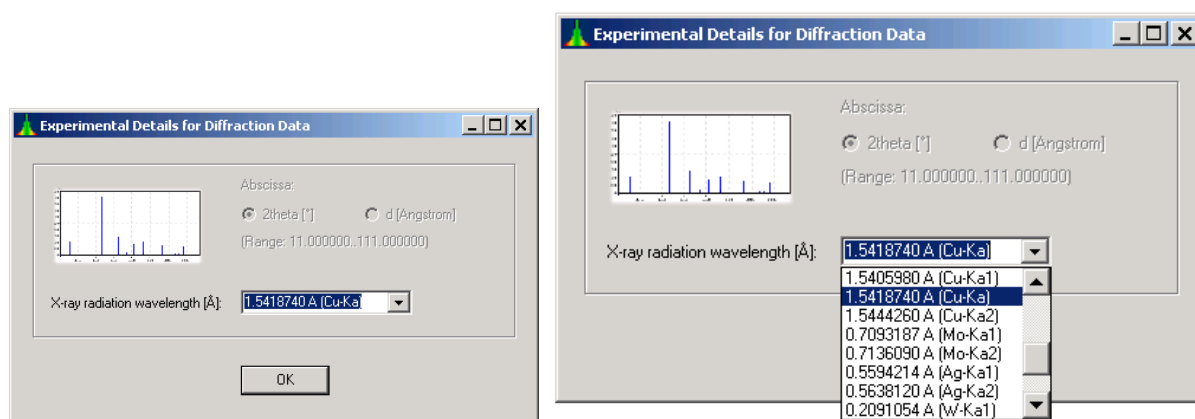
También puede iniciarse mediante la pulsación de **Ctrl.+I** o mediante la secuencia del menú **File / Import /Diffraction data**



Se abrirá un cuadro que permitirá seleccionar el archivo fuente, en nuestro caso buscaremos en la ruta C:/Archivos de programa /Match /Tutorial / **session1.dat**.



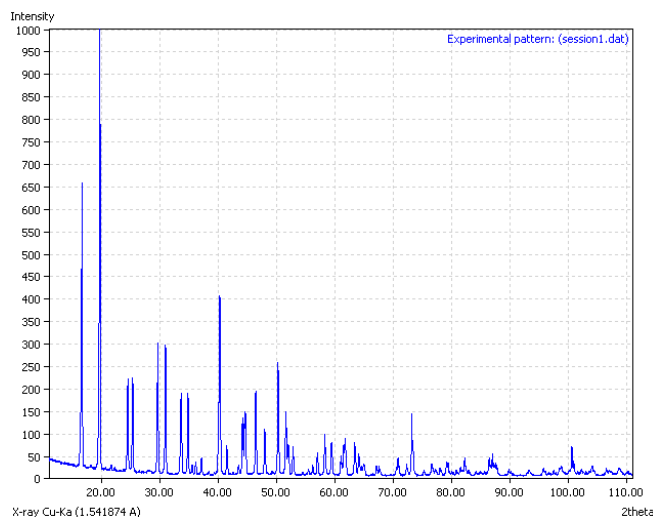
El tipo de archivos fuente que match puede abrir, se obtiene en el cuadro desplegable Tipo y el correspondiente a la primera sesión es del tipo Perfil (start,step,end,intensities) extensión \*.dat. Antes de abrirlo el programa solicita confirmación de los parámetros experimentales



La longitud de onda de la radiación o algún otro parámetro según el tipo de archivo fuente que abramos, se dispone también de un menú desplegable con todos los tipos soportados desde el cromo hasta el wolframio.

Algún tipo de archivo fuente como los obtenidos por difractores Phillips pueden llevar esta información registrada y cargan el gráfico directamente. Pulsaremos OK y si los datos han recogido el perfil del difractograma podremos verlo en el área de gráficos.





Además la barra de botones del programa se activará



El botón que usaremos para iniciar el **procesado** del difractograma experimental y el cotejo con la base de datos cargada es el llamado “**SearchMatch**”, representado por el símbolo del programa. Automáticamente comienza todo el proceso lo que percibiremos en la interfase porque...



**1** El archivo fuente se procesa y se obtiene un *patrón experimental*, puede verse su representación de barras

**2** La lista de picos muestra los valores de *2teta*, *intensidad* y *FwHM* del *patrón experimental*.

**3** Se inicia una comparación con los **124564** patrones de la base de datos (cotejo)

2theta	Intensity	FwHM
16.63	639.2	0.1500
19.69	1000.0	0.1500
24.50	222.0	0.1500
25.33	223.5	0.1500
29.62	328.4	0.1500
30.95	319.1	0.1500
33.56	179.0	0.1500
33.64	170.3	0.1500
34.80	208.0	0.1500
35.53	23.1	0.1500
36.12	30.2	0.1500
37.12	43.1	0.1500
40.05	185.2	0.1500
40.26	485.3	0.1500
40.50	21.2	0.1500
41.48	74.8	0.1500
43.47	24.0	0.1500
44.15	147.8	0.1500
44.47	138.1	0.1500
44.64	142.5	0.1500
46.41	231.2	0.1500
47.96	119.8	0.1500
50.23	325.6	0.1500
51.57	172.0	0.1500
52.00	69.5	0.1500
52.79	80.7	0.1500
55.42	15.1	0.1500
56.17	28.4	0.1500

Best FoM so far: 0.96 Candidate Entries: 90

124564 2theta = 87.48 I = 997.72 2theta-values have been corrected by -0.02°

Al procesar el archivo fuente se mostrará en el área de gráficos el **patrón experimental** (los picos como un diagrama de barras cuya altura mide su intensidad) y aparecerá en la “Lista de picos” la lista de valores “ $2\theta$ ” y de intensidades “*I*” junto con el valor “**FWHM**” (“Full Width at Half Maximum”).

El proceso del **perfil experimental** de datos se hace mediante un algoritmo en el que inicialmente se aceptan todas las intensidades y después se eliminan aquellos picos cuya intensidad o “valor **FWHM**” no superen un determinado valor umbral; es decir *I* y **FWHM** constituirán los parámetros con los que nuestro programa construirá el patrón experimental, los valores umbral que permitirán tomar la decisión pueden modificarse en caso de realizar un proceso con mas sensibilidad.

El resultado de las comparaciones se muestra en la “**Lista de resultados**”, aparecerá en cada fila los datos de los patrones que mejor coinciden ordenados por un parámetro la “**Figure of Merit**” **FoM**, que asignará un valor de 1.000 si la coincidencia es total (identificación positiva) y que disminuirá conforme las posiciones de los picos cotejados o las intensidades se alejen mas del patrón experimental obtenido de la muestra. Estas filas son las entradas de la base.

Color	Qual.	Entry	Formula	Name	P(peakpos.)	P(I/I0)	I scale fct.	Quant.(%)	FoM
		--		Experimental pattern: (session1.dat)	1.0000	1.0000	1.0000	--	1.0000
*	C	00-041-1333	Li2 Tb F6	Lithium Terbium Fluoride	0.8584	0.9722	1.0325	n.a.	0.9600
C	C	00-078-2261	Li2 Tb F6	Lithium Terbium Fluoride	0.5514	0.9841	1.0387	I/Ic avail.	0.8123
C	C	00-040-0103	Ca2 Ti2 O6	Calcium Titanium Oxide	0.7141	0.9507	0.2993	n.a.	0.8023
*	C	00-039-1284	Sc3 Ta O7	Scandium Tantalum Oxide	0.6987	0.9117	0.2920	n.a.	0.7922
C	C	00-078-1929	Mn2 Ga.5 As.5	Manganese Gallium Arsenide	0.6615	0.7798	0.1695	I/Ic avail.	0.7535
C	C	00-084-1174	Ag3 S I	Silver Sulfide Iodide	0.7514	0.8112	0.1428	I/Ic avail.	0.7361
C	C	00-078-0719	Sc O.95	Scandium Oxide	0.6854	0.5871	0.4390	I/Ic avail.	0.7295
C	C	00-077-2162	Mn.33 Zr.33 Ti.33 O1.67	Manganese Zirconium Titanium Oxide	0.5232	0.9157	0.2855	I/Ic avail.	0.7286

Ahora solo falta decidir cual o cuales de las entradas coincide mas con nuestro patrón experimental; si situamos el cursor sobre el nombre del primer compuesto y hacemos UN SOLO CLICK habremos “**marcado**” la primera entrada y podremos observar lo siguiente

El rojo representará la información concerniente al compuesto seleccionado luego...

“Marcamos” el primer compuesto  $Li_2TbF_6$

El  $Li_2TbF_6$  tiene un valor de FoM de 0,9600, es un alto grado de coincidencia

...el patrón examinado se representará en rojo al igual que la información de su ficha

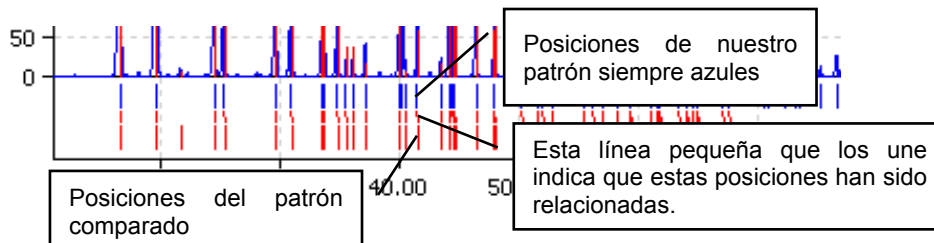
“Las intensidades del compuesto  $Li_2TbF_6$  cuya ficha es 00-041-1333 se mostrarán coincidentes en la posición de los picos del patrón experimental

La barra de información indica que se han aceptado 450 posibles candidatos para nuestro patrón

2theta	Intensity	FWHM	00-041-1333
16.63	639.2	0.1500	743.4
19.69	1000.0	0.1500	1032.5
21.69			10.3
24.50	222.0	0.1500	247.8
25.33	223.5	0.1500	268.5
29.62	328.4	0.1500	371.7
30.95	310.1	0.1500	340.7
			165.2
			165.2
			227.2
			41.3
			10.3
			20.7
			134.2
40.50	21.2	0.1500	10.3
41.48	74.8	0.1500	62.0
43.47	24.0	0.1500	20.7
44.15	147.8	0.1500	154.9
44.47	138.1	0.1500	134.2
44.64	142.5	0.1500	144.6
46.41	231.2	0.1500	123.9
47.96	119.8	0.1500	62.0
			7.2
			6
			6
			32.9
			10.3
55.42	15.1	0.1500	10.3
55.47	20.4	0.1500	10.3

Por convenio la información referente a nuestro patrón experimental se representará en azul y la información al patrón que estemos examinando en otro color, en la columna color se asignará uno (en este caso el rojo).

Cada intensidad de un pico aparece "asignada" a una posición 2θ de un pico del patrón experimental, la asignación puede verse de manera gráfica representada por pequeñas líneas bajo el eje de ordenadas de la representación unidas por una pequeña línea.



Como el grado de coincidencia es razonable, y sabemos que la experimentación corresponde aun solo compuesto con una sola fase podemos suponer que se trata del  $\text{Li}_2\text{TbF}_6$ .

El paso siguiente es confirmar la selección, para ello podemos señalar el nombre del compuesto y hacer DOBLE CLICK sobre él, o marcarlo con un clic sencillo y pulsar en el botón de seleccionar/deseleccionar



El compuesto quedará seleccionado la información quedará registrada en la pantalla y si se quiere inspeccionar otra entrada basta con marcarla, por ejemplo el siguiente se verá la pantalla.

Esta entrada está ahora confirmada

En la segunda comparación el programa asigna automáticamente el verde como color para la ficha 00-078-2261

Los datos de la entrada roja están confirmados

Los datos de la entrada verde se están comparando en ese momento

Color	Qual.	Entry	Formula	Pattern name	P(peakpos.)	P(I/I0)	I scale fct.	Quant.(%)	FoM
Red		00-041-1333	$\text{Li}_2\text{TbF}_6$	Lithium Terbium Fluoride	0.8584	0.9722	1.0325	n.a.	0.9600
Green		00-078-2261	$\text{Li}_2\text{TbF}_6$	Lithium Terbium Fluoride	0.5514	0.9841	1.0387	I/Ic avail.	0.8123
Yellow		00-040-0103	$\text{Ca}_2\text{Ti}_2\text{O}_6$	Calcium Titanium Oxide	0.7141	0.9507	0.2993	n.a.	0.8023
Yellow		00-039-1284	$\text{Sc}_3\text{TaO}_7$	Scandium Tantalum Oxide	0.6987	0.9117	0.2920	n.a.	0.7922
Yellow		00-078-2261	$\text{Li}_2\text{TbF}_6$	Lithium Terbium Fluoride	0.6615	0.7798	0.1695	I/Ic avail.	0.7535
Yellow		00-084-2261	$\text{Li}_2\text{TbF}_6$	Lithium Terbium Fluoride	0.7514	0.8112	0.1428	I/Ic avail.	0.7361
Yellow		00-078-2261	$\text{Li}_2\text{TbF}_6$	Lithium Terbium Fluoride	0.6854	0.5871	0.4390	I/Ic avail.	0.7295
Yellow		00-077-2261	$\text{Li}_2\text{TbF}_6$	Lithium Terbium Fluoride	0.5232	0.9157	0.2855	I/Ic avail.	0.7286

2theta	Intensity	FWHM	00-041-1333	00-078-2261
12.20				1.0
16.63	639.2	0.1500	743.4	793.3
17.57				2.1
19.69	1000.0	0.1500	1032.5	1038.7
			10.3	
				11.4
				1.0
				231.8
			247.8	231.8
			268.5	244.3
			37.7	326.5
				3.1
				3.1
			340.7	298.3
				1.0
				138.3
			165.2	162.1
			227.2	186.0
			41.3	27.0
			10.3	29.1
			20.7	30.1
				6.2
				6.2
				4.2
			134.2	119.6
				11.4
			62.0	66.5
				6.2

El botón de selección también permite deseleccionar el compuesto caso de que nos arrepintamos pero no lo quita de la lista

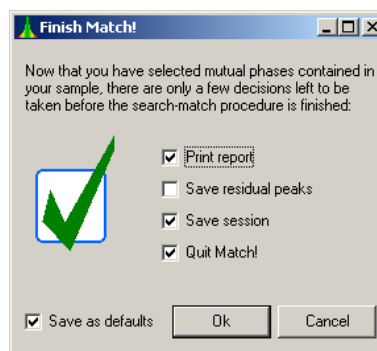
El botón de número permite añadir una entrada a la lista, si se conoce su número de identificación

El botón eliminar, elimina de la lista la entrada que esté marcada

Haciendo doble clic sobre el cuadro de color se puede cambiar el color que el programa asigna a la entrada que se compara, se abrirá el cuadro de selección de colores de Windows

Color	Qual.	Entry	Formula	Phase Name
		00-041-1333	Li2 Tb F6	Lithium Terbium Fluoride
		00-078-2261	Li2 Tb F6	Lithium Terbium Fluoride
		00-040-0103	Ca2 Ti2 O6	Calcium Titanium Oxide
		00-039-1284	Sc3 Ta O7	Scandium Tantalum Oxide

Una vez decidida la entrada que identifica nuestro difractograma, seleccionaremos el menú **File / Finished** o pulsaremos **Ctrl.+F** acción que abrirá el cuadro de diálogo que indica como finalizará la sesión, por defecto el programa imprimirá un informe, guardará la sesión y cerrará Match. También tiene la posibilidad de guardar una lista de picos para permitir otras sesiones.



El informe que match imprime puede verse en el área de picos, basta con pulsar el botón "Report", y configurarse mediante el cuadro de opciones.

**Match! Phase Analysis Report**

Sample: session1

**Sample Data**

Filename: session1.dat  
 File path: c:\archivos de programa\match!\tutorial\k  
 Data collected: 06/11/1999 19:44:02  
 Data range: 11.027° to 111.233°  
 Number of peaks: 60  
 Step size: 0.020°  
 Alpha2 sub: 0.020°  
 Background: 0.020°  
 Data smoo: 0.020°  
 Ztheta corre: 0.020°  
 Radiation: Cu Kα  
 Wavelength: 1.541874 Å

**Matched Phases**

**A: Lithium Terbium Fluoride**

Formula: Li2 Tb F6  
 Entry number: 00-041-1333  
 Figure-of-Merit (FoM): 0.967897  
 Total number of peaks: 60  
 Peaks in range: 59  
 Peaks matched: 59

Pulsando el botón "Report" el informe de Match se previsualiza en el área de picos

**Options**

General Search-Match Automatic Graphics Peak List Results List Report

Include in report...

- Sample data
- Matched phases list
- Candidates Max. number: 10
- Search-match settings
- Peak list
- Restraints
- Pattern graphics

Save as defaults

OK Cancel

Pulsando el botón de opciones se abrirá la pestaña que permite configurar el contenido del informe

En el programa el botón del martillo abre un cuadro general de opciones cuyas pestañas permiten la configuración de distintas secciones. La pestaña "Report" se abre directamente con la pulsación indicada.

## TUTORIAL 2: RESTRICCIONES

Un aspecto importante en el trabajo de identificación de muestras es el aplicar el conocimiento adicional a la información de los rayos X que se pueda obtener de la muestra; esto permite limitar el número de patrones a cotejar con el patrón procesado de nuestra muestra, y tiene ventaja, pues además de hacer la búsqueda más rápida elimina posibilidades extrañas de coincidencia.

Las bases de datos como PDF son muy extensas y contienen las “Fichas” de los patrones; como son bases relacionales precisamente sus propios datos pueden servir para encontrar las entradas y se puede obtener información precisa de un patrón.


Match aprovecha la relación de datos y presenta un cuadro de diálogo llamado restricciones (Restrains) que está compuesto por siete categorías marcadas en sus secciones.

- Composición (datos de presencia o ausencia de elementos)
- Cristalografía (datos del sistema cristalino, celda unidad y grupo espacial)
- Propiedades físicas (datos de densidad, color, nombre mineral..)
- Difracción (datos de calidad de la difracción, picos individuales, rangos...)
- Bibliografía (datos sobre el autor, revista, año de publicación)
- Database/Subfiles (acceso a bases parciales de PDF o particulares)
- Entradas (selección por código en las bases de datos)

Si en cada sección marcamos o indicamos unos pocos datos, estos se combinarán de manera lógica (AND u OR) y el cuadro Restrains la usará para indicar de todos los patrones de la base de datos sobre la que actúe cuales cumplen con el conjunto las condiciones impuestas en las secciones. Se habrá conseguido una Búsqueda ajustada a nuestra necesidad de cotejo.

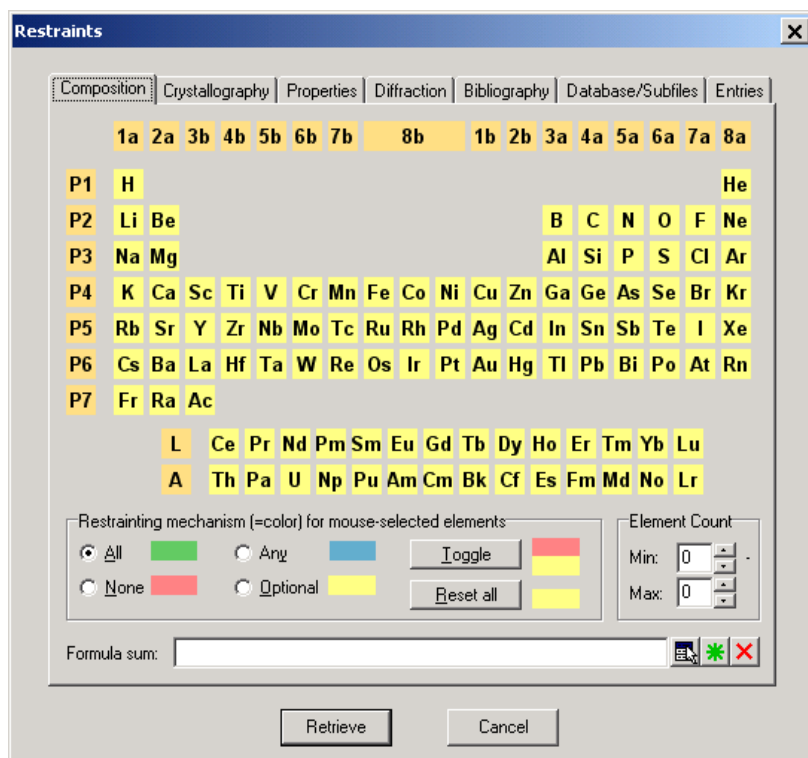
El tutorial describe las posibilidades de las secciones del cuadro Restrains y realiza un supuesto de búsqueda. Como no estamos analizando ningún difractograma no importaremos ningún archivo fuente, en vez de ello vamos a intentar resolver un ejemplo

*¿Sería posible averiguar el número de ficha de un silicato cuya densidad calculada está comprendida entre 2.65 y 3.0 g/cc y en cuya composición se encuentra algún metal alcalinotérreo y cuya estructura cristalográfica posiblemente sea hexagonal o trigonal y que se clasificó originariamente dentro de las fichas ICSD (Inorganic Cristal Structure Database)?*

Abriremos el programa MATCH o iniciaremos un nuevo documento (seleccionamos el menú **File > New**) o su icono .

Podemos abrir el cuadro de restricciones mediante. **Ctrl. + R.** o mediante el menú **Search > Restrains**, o con el botón de acceso directo a restricciones “**Restrains**” (el embudo).

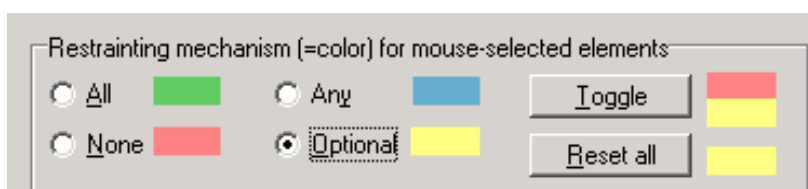




Este cuadro contiene una serie de “pestañas” cada una por cada sección de datos, en las que se permiten introducir condiciones que permitirán restringir la búsqueda en toda la base PDF.

Por defecto la pestaña abierta es la de “Composition”, tiene forma de tabla periódica y sirve para introducir los datos correspondientes a la presencia o ausencia de elementos en nuestros compuestos.

Esta tabla usa un mecanismo de restricción basado en un código de colores.



Para cada elemento puedo definir cuatro posibilidades o estatus de presencia o ausencia, el código es este:

1. Los elementos de fondo **ROJO** están **EXCLUIDOS** en nuestra búsqueda y no figuran en la composición de la especie buscada.
2. Los elementos de fondo **VERDE** están **INCLUIDOS** y figurarán en la composición de la especie buscada.
3. Los elementos con fondo **AMARILLO** pueden estar presentes o no en nuestra búsqueda, es decir se definen como **OPCIONALES**.
4. Los elementos con fondo **AZUL** **AL MENOS UNO** de ellos (**ALGUNO**) estará presente en cada resultado de la búsqueda.

Por defecto la tabla aparece con todos los elementos como opcionales (amarillo), pero como es muy posible que solo quiera considerarse la presencia de algunos pocos, es más cómodo cambiar toda la tabla en rojo (usando el botón **"Toggle"**) y después cambiar el estatus de los pocos elementos considerados.

Si se quiere volver a la condición de apertura con todos los elementos como posibles se puede pulsar el botón **"Reset all"**.

Para nuestro caso puede procederse de esta manera

1. Pulsa **Toggle** y excluye a todos los elementos, pasarán de fondo amarillo estatus "Optinal" (opcional) a fondo rojo; estatus "None" (ninguno).
2. Verifica la casilla "All" (todos) en verde y cada vez que pulses sobre un elemento su fondo será verde, en nuestro ejemplo puesto que buscamos un silicato, el oxígeno y el Silicio deberán ser "verdes"
3. Los alcalinotérreos serán opcionales, pero no sabemos cual o cuales de ellos, al menos sabemos que el silicato contiene algún metal alcalinotérreo luego su estatus será el correspondiente a la casilla "Any" (alguno); marcamos la casilla y sobre los alcalinotérreos o sobre el encabezamiento "2a", la columna del berilio al radio, cambiará su color de fondo del rojo al azul.

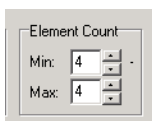
Si lo hemos hecho bien la tabla deberá aparecer como sigue:

Pulsando en el encabezamiento de un periodo, la fila cambiaría el color al predeterminado.

	1a	2a	3b	4b	5b	6b	7b	8b	1b	2b	3a	4a	5a	6a	7a	8a		
P1	H															He		
P2	Li	Be										B	C	N	O	F	Ne	
P3	Na	Mg										Al	Si	P	S	Cl	Ar	
P4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
P5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
P6	Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
P7	Fr	Ra	Ac															
L			Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
A			Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr		

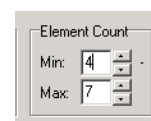
Pulsando en un encabezamiento de columna la familia cambiará el color al predeterminado.

Hay mas posibilidades: existe un área en la tabla llamada "Element count" que permite establecer el número de elementos, como criterio de búsqueda, para nuestro compuesto o fase, así introduciendo un número en el campo correspondiente al valor mínimo indicaríamos el número mínimo o total de elementos, pero si queremos indicar un número aproximado lo haremos mediante un rango, usando por este orden el campo **Min** y después **Max**. como vemos en los ejemplos



Introducimos el valor 4 en el cuadro Min, automáticamente el cuadro Max coloca el mismo valor, así estaremos buscando compuestos con un máximo de 4 elementos

El valor 4 se ha introducido en el cuadro Min, automáticamente el cuadro Max coloca el valor 4 pero si luego introducimos 7 como valor en Max estaremos buscando compuestos que contengan entre 4 y 7 elementos



La fórmula o parte de ella puede ser también un valor con el que realizar una restricción, usaremos el campo "Formula sum" que presenta una caja de texto.

En la caja de texto puede escribirse directamente la fórmula total de un compuesto, si se quiere introducir mas de una fórmula total se puede hacer separándolas por **punto y coma** el programa entenderá que es una u otra u otra...

Como puede ser que se dude en la sintaxis de estas fórmulas, se ha dispuesto de un botón especial llamado "questbox" que facilita una lista de ayuda.



Sum Formula	No. of Entries
<chem>(((C3(NH3)O(OH)4)B;5)(H2O)3)</chem>	1
<chem>(((F5S)NC)(NCr(CO)5)2)</chem>	1
<chem>(((NH2)NH)C(NH2)((NH3)N))Cu</chem>	1
<chem>(((NH3)2Pt(OH)3)2(SO4)3(H2O)</chem>	1
<chem>(((TeCl3)N2(TeCl)2(SbCl5))(SbCl6)</chem>	1
<chem>((Al.888Co.112)(PO4))(N(C2H5)3).0</chem>	1
<chem>((Bi0.45Mn0.55)0.33Cu0.67)Sr2YCu2O</chem>	1
<chem>((C(NH2)3)3(PO4))((C(NH2)3)Cl)</chem>	1
<chem>((Cl2)(NH)(Cl3))(SbCl6)</chem>	1
<chem>((CF3)(SN5O))(AsF5)</chem>	1
<chem>((CF3)(SO2)2NH</chem>	1
<chem>((CF3)S2)(SbF6)</chem>	1
<chem>((CF3)2CS(CF3)2SF)(SbF6)</chem>	1
<chem>((CF3)2PN)2VNCl2</chem>	1
<chem>((CH3)4N)2((Se2)3Se(MoSe2)3)</chem>	1

Please note that entries marked as "DELETED" are included in the entry counts!

Desde aquí seleccionando una o varias y pulsando OK se colocarán automáticamente en el cuadro de texto.

Usando el botón de la estrella verde llamado de "búsqueda de fragmentos de texto" podemos escribir la fórmula de la especie o una parte de ella, por ejemplo si escribimos Re el programa entenderá que se buscan compuestos cuya fórmula contenga el renio



Por último este botón borrará cualquier contenido introducido en el cuadro de texto

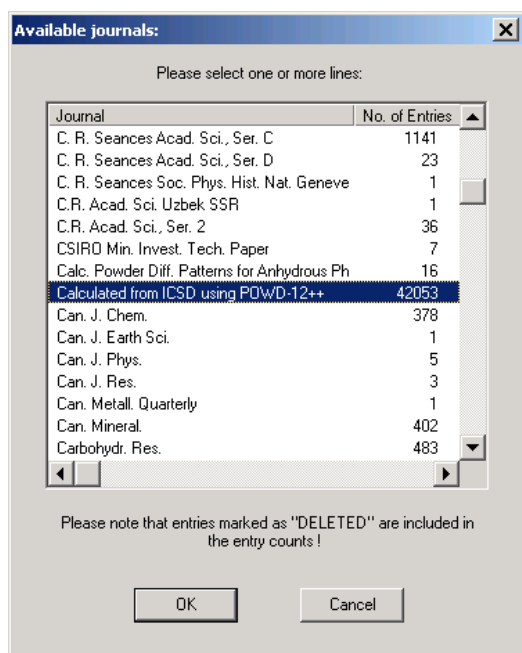
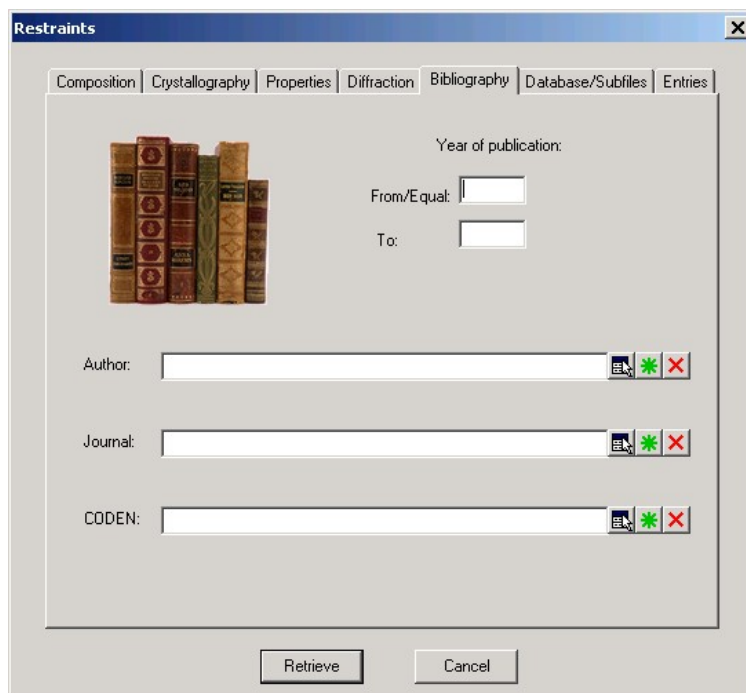


Para introducir los datos referentes a la ficha antigua, pulsaremos la pestaña "Bibliography",

Aquí se pueden introducir valores para la búsqueda por fecha de publicación From/Equal permite introducir un año concreto o iniciar un posible período combinándolo con To (hasta).



El autor la revista o el código se introducen mediante cuadros de texto y puesto que esos datos están indexados, se puede acceder a su lista alfabética mediante sus botones "questbox", así no es necesario conocer una bibliografía "exacta"



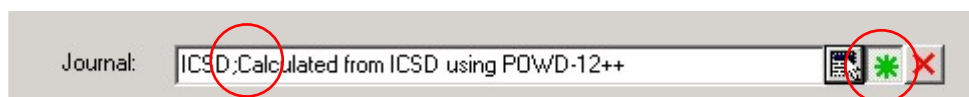
En nuestro caso sabemos que el material buscado *pertenecía a las fichas ICSD*; usaremos el questbox del texto Journal y el único texto que se refiere al ICSD es el mostrado, se indica que el número de fichas que podríamos encontrar es de 42053.

Aceptaremos esta sugerencia y pulsaremos OK. El texto completo se transfiere a nuestro cuadro



No obstante podemos dudar si esa sintaxis es válida para remediarlo...

Observamos que también se puede usar un fragmento del texto, si pulsamos el botón de la estrella verde e introducimos como texto ICSD posiblemente se produzca el mismo resultado. Si quisiéramos combinar nuestras posibilidades podríamos seleccionar ambos textos separados por **punto y coma**



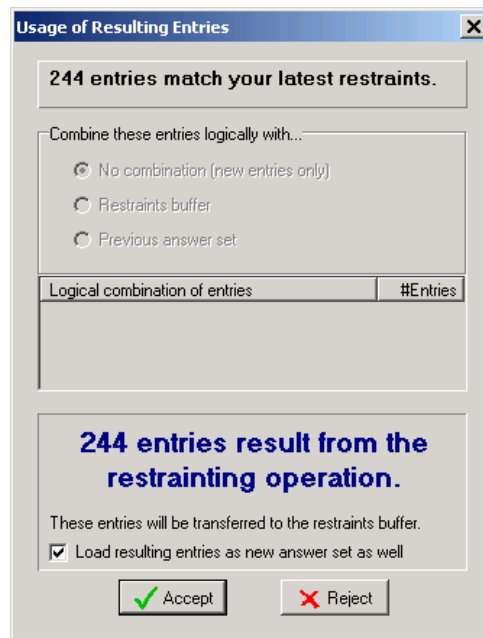
Una cuestión mas, el programa distingue entre mayúsculas y minúsculas pero en el modo de búsqueda de fragmento de texto no las distingue. Usaremos esta última posibilidad y daremos por completados los datos de la sección.

Los CODEN son los códigos abreviados de las revistas y pueden verse usando su questbox.

Podemos iniciar ahora la búsqueda de datos pulsando “Retrieve”, la respuesta es este cuadro en el que nos anuncia que cruzando las dos secciones encontramos 244 posibilidades.

Si aceptamos se producirán dos cosas, en la lista de resultados veremos la respuesta de las fichas y además las 244 entradas se almacenan en una “memoria de restricciones”.

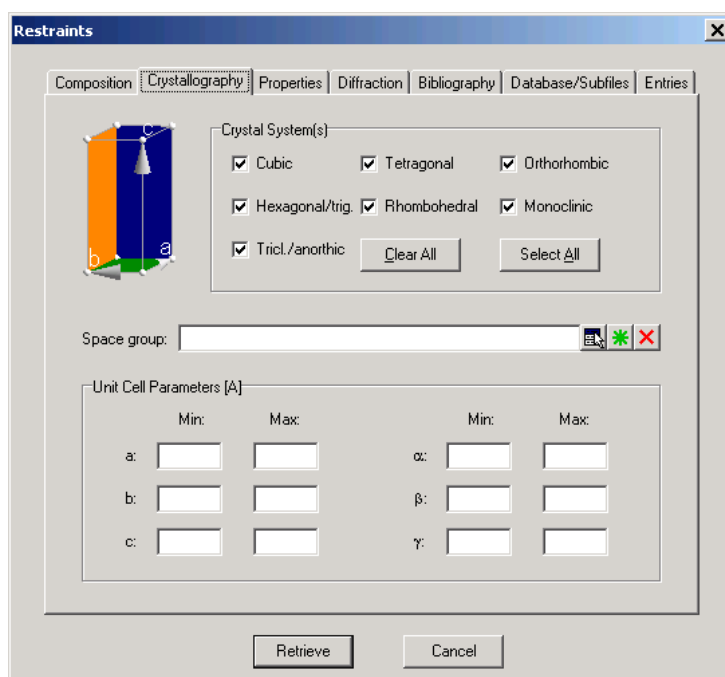
No obstante 244 posibilidades son muchas aún. Podemos mejorar la búsqueda con más datos. Por el momento aceptamos y veremos aparecer la lista de resultados la primera entrada es 00-086-0932 (Diopsido)

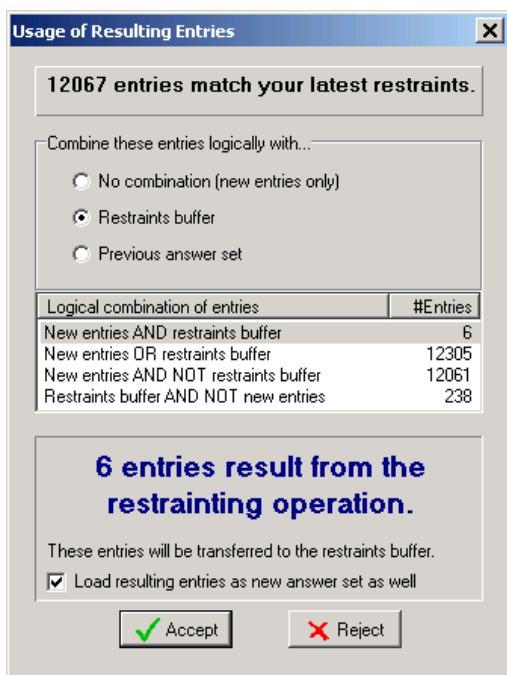


Color	Qual.	Entry	Formula	Name	P(peakpos.)	P(I/I0)	I scale fct.	Quant.(%)	FoM
			--	No diffraction peaks present	1.0000	1.0000	1.0000	--	1.0000
	C	00-086-0932	Ca Mg Si2 O6	Calcium Magnesium Silicate (Diopside)	n.a.	n.a.	1.0000	I/Ic avail.	n.a.
	C	00-086-0440	Mg ( Si O3 )	Magnesium Silicate (Clinoenstatite)	n.a.	n.a.	1.0000	I/Ic avail.	n.a.
	C	00-086-0435	Mg2 ( Si2 O6 )	Magnesium Silicate (Enstatite)	n.a.	n.a.	1.0000	I/Ic avail.	n.a.
	C	00-086-0434	Mg2 ( Si2 O6 )	Magnesium Silicate (Enstatite)	n.a.	n.a.	1.0000	I/Ic avail.	n.a.
	C	00-086-0433	Mg2 ( Si2 O6 )	Magnesium Silicate (Enstatite)	n.a.	n.a.	1.0000	I/Ic avail.	n.a.
	C	00-086-0432	Mg2 ( Si2 O6 )	Magnesium Silicate (Enstatite)	n.a.	n.a.	1.0000	I/Ic avail.	n.a.
	C	00-086-0431	Mg2 ( Si2 O6 )	Magnesium Silicate (Enstatite)	n.a.	n.a.	1.0000	I/Ic avail.	n.a.
	C	00-086-0430	Mg2 ( Si2 O6 )	Magnesium Silicate (Enstatite)	n.a.	n.a.	1.0000	I/Ic avail.	n.a.

Las entradas permanecen en la memoria, luego podemos abrir de nuevo el cuadro de restricciones si tenemos más información; los datos de cristalografía se pueden introducir desde la pestaña “Crystallography”.

Como sabemos que podía pertenecer al sistema exagonal o trigonal, nos bastará habilitar solo esa casilla para que la condición se cumpla, una vez hecho volvemos a pulsar Retrieve.





Esta vez el cuadro de dialogo dará la posibilidad de combinar las nuevas restricciones con las entradas guardadas en la base anterior.

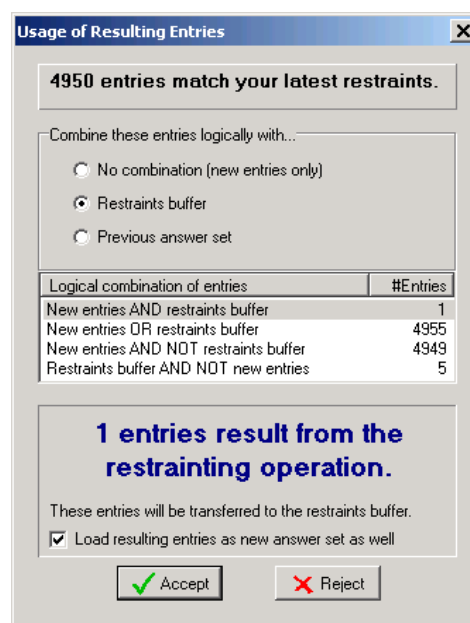
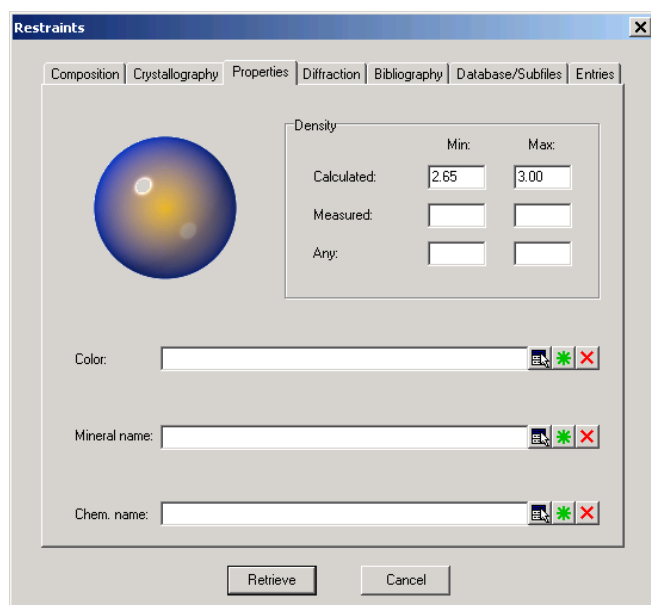
El cuadro nos indica que del sistema hexagonal o trigonal ha encontrado 12067 posibilidades pero si cruzan esas posibilidades con las restricciones usadas en la búsqueda anterior, solo serán posibles 6.

Esto es un número más que razonable luego aceptamos, podremos ver en la lista de resultados las fichas de 6 silicatos, tres de calcio, uno de bario y uno de calcio y bario

Entry	Formula	Name	P(peakpos.)	P(I/I0)	I scale fct.	Quant.(%)	FoM
--	--	No diffraction peaks present	1.0000	1.0000	1.0000	--	1.0000
00-086-0401	Ca2 ( Si O4 )	Calcium Silicate	n.a.	n.a.	1.0000	I/Ic avail.	n.a.
00-084-0594	Ca3 ( Si O4 ) O	Calcium Silicate Oxide	n.a.	n.a.	1.0000	I/Ic avail.	n.a.
00-083-0958	Ba ( Si4 O9 )	Barium Silicate	n.a.	n.a.	1.0000	I/Ic avail.	n.a.
00-081-2317	Ba Mg ( Si O4 )	Barium Magnesium Silicate	n.a.	n.a.	1.0000	I/Ic avail.	n.a.
00-079-1881	Ca Ba Si O4	Calcium Barium Silicate	n.a.	n.a.	1.0000	I/Ic avail.	n.a.
00-077-0420	Ca2 Si O4	Calcium Silicate	n.a.	n.a.	1.0000	I/Ic avail.	n.a.

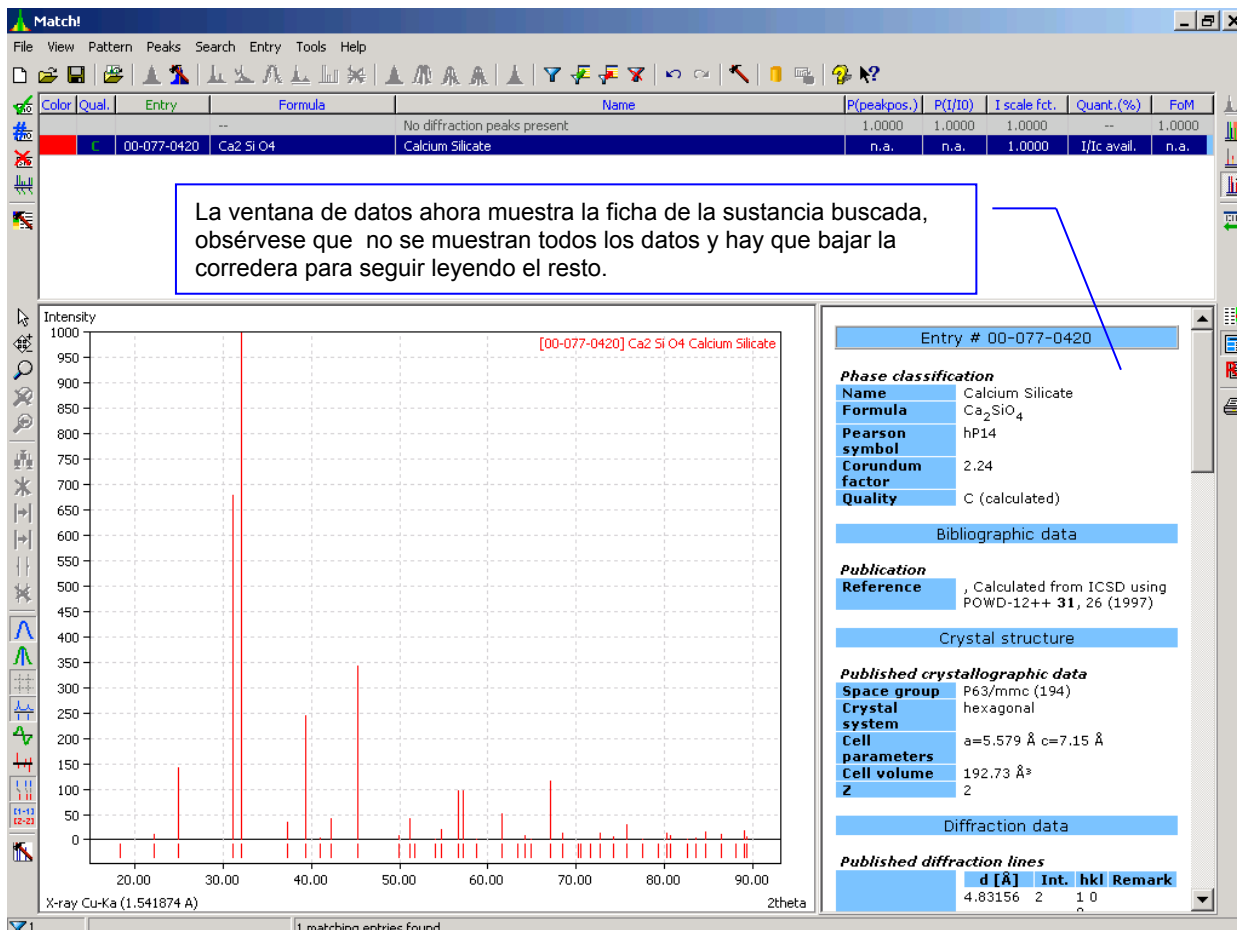
Podemos afinar más nuestra búsqueda pues aún sabemos que el silicato buscado tiene una densidad entre 2,65 y 3,00 g/cc; volvemos a abrir el cuadro de restricciones, vamos a la pestaña "Properties" e introducimos estos valores en las casillas correspondientes a *densidad calculada*.

El resultado de la combinación de TODAS las restricciones es UNA ÚNICA ENTRADA.



Corresponde a la ficha 00-077-0420 según la numeración actual, y es un silicato de calcio.

Podemos conseguir la ficha completa, que aparecerá en la ventana de informes, marcando la entrada y a continuación pulsando en el botón



La ventana de datos ahora muestra la ficha de la sustancia buscada, obsérvese que no se muestran todos los datos y hay que bajar la corredera para seguir leyendo el resto.

1.09961	20	2 2	
1.09586	8	4	
1.09586	8	1 1	Doubly indexed line.
		6	
		3 2	Doubly indexed line.
		1	

**Experimental**

**Physical Properties**  
**Calc. density** 2.967 g/cm<sup>3</sup>

**Remarks**

**Remarks**  
**ICSD collection code** 039124  
**Temperature factor** ATF

Copyright International Centre for Diffraction Data (ICDD)

En ese informe podremos comprobar si nuestras restricciones se cumplen; por ejemplo la densidad calculada corresponde al valor 2.967 g/cc. Y se puede ver los datos correspondientes a la antigua clasificación ICSD. **Era la ficha 039124**

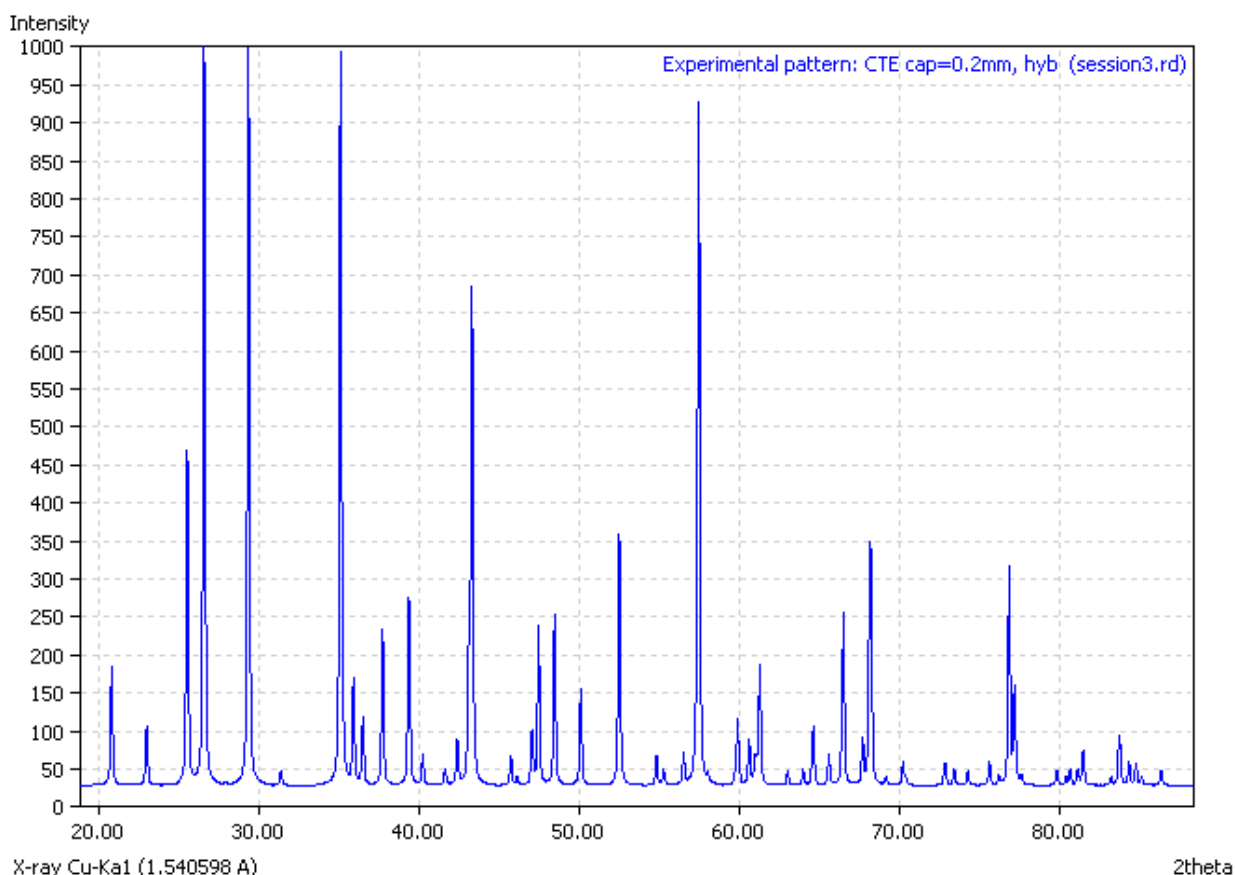
## TUTORIAL 3: UNA MEZCLA DE COMPUESTOS

El análisis de una mezcla de compuestos no es más complicado que el de una fase simple, sobre todo si son productos sintéticos; en el supuesto que nos ocupa se trata de una “mezcla de varios minerales” según la información que tenemos y preparada artificialmente.

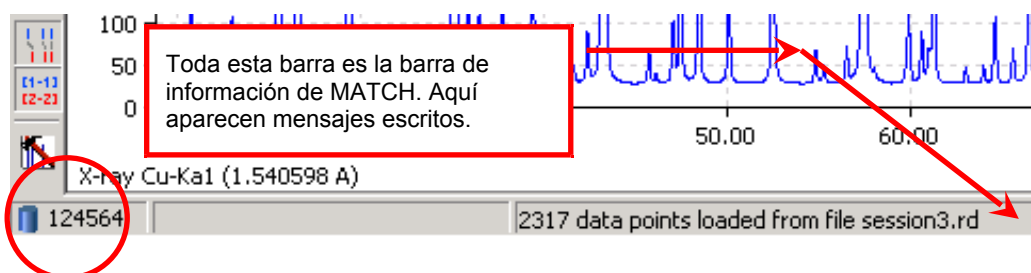
Iniciaremos un nuevo documento (seleccionamos el menú **File > New**) o su icono .



Abriremos el cuadro para importar archivos desde su menú o por el botón y en el directorio tutorial seleccionaremos los datos del tipo **Phillips/PANanalytical raw data (\*.rd)** veremos la posibilidad de abrir el archivo “session3.rd” y lo abrimos.

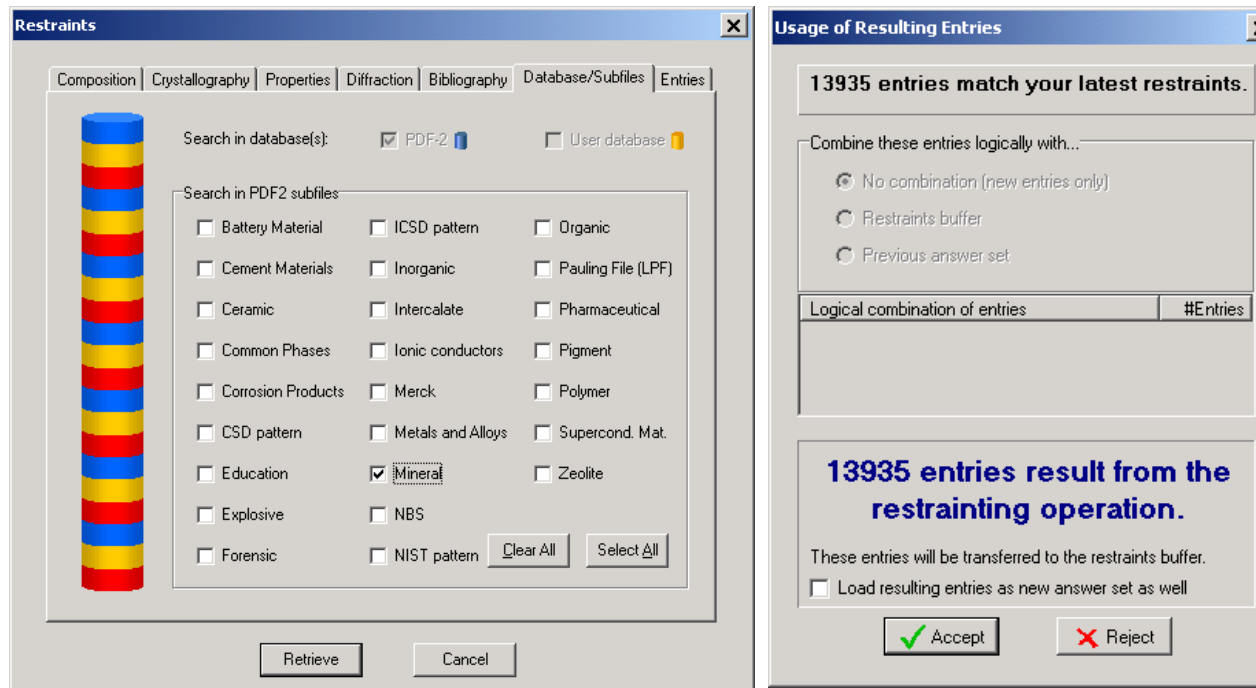


Los archivos .rd incorporan la información del tipo de ánodo usado y la longitud de onda (CuK $\alpha$ 1), por lo que directamente abrirán su difractograma, además como puede observarse la información aparece en la barra de información del programa (bajo el gráfico)

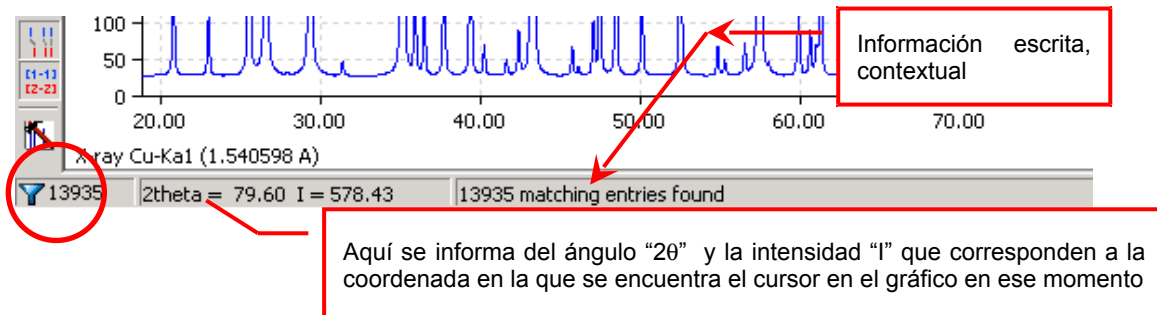


El paso siguiente es usar la información adicional para establecer restricciones en la búsqueda. Por tanto bien seleccionando el botón “Restrains”, o desde el menú **Search >**

**Restrains** o pulsando **Ctrl+R** abriremos el cuadro de diálogo correspondiente. En este seleccionaremos la pestaña “Database/Subfiles” y verificaremos solo la casilla de Minerals después pulsamos “Retrieve” y nos informará del número de entradas disponibles.

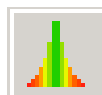


Al aceptar podremos ver la información en la “barra de información del programa” ya descrita (esquina inferior derecha)



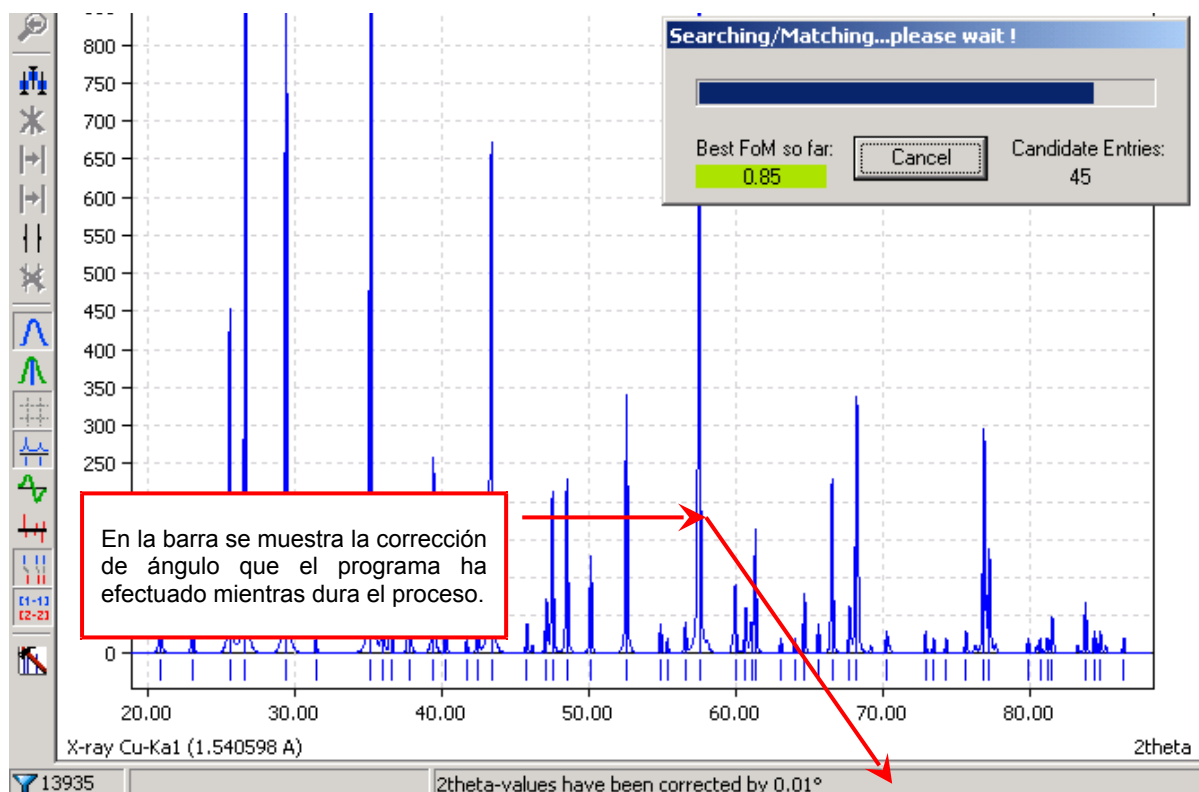
Debe compararse esta figura a la anterior, obsérvese el cambio del icono y del texto, indicando el número de entradas encontradas, el “cilindro azul” con 124564 correspondería a toda la base de datos ahora ha cambiado a un “embudo” con 13935 indica que se han realizado restricciones de búsqueda.

Según la base usada el número de entradas puede cambiar, si se usa un paquete PDF 4 o PDF2 de 2005 habrán unas 17000 entradas válidas

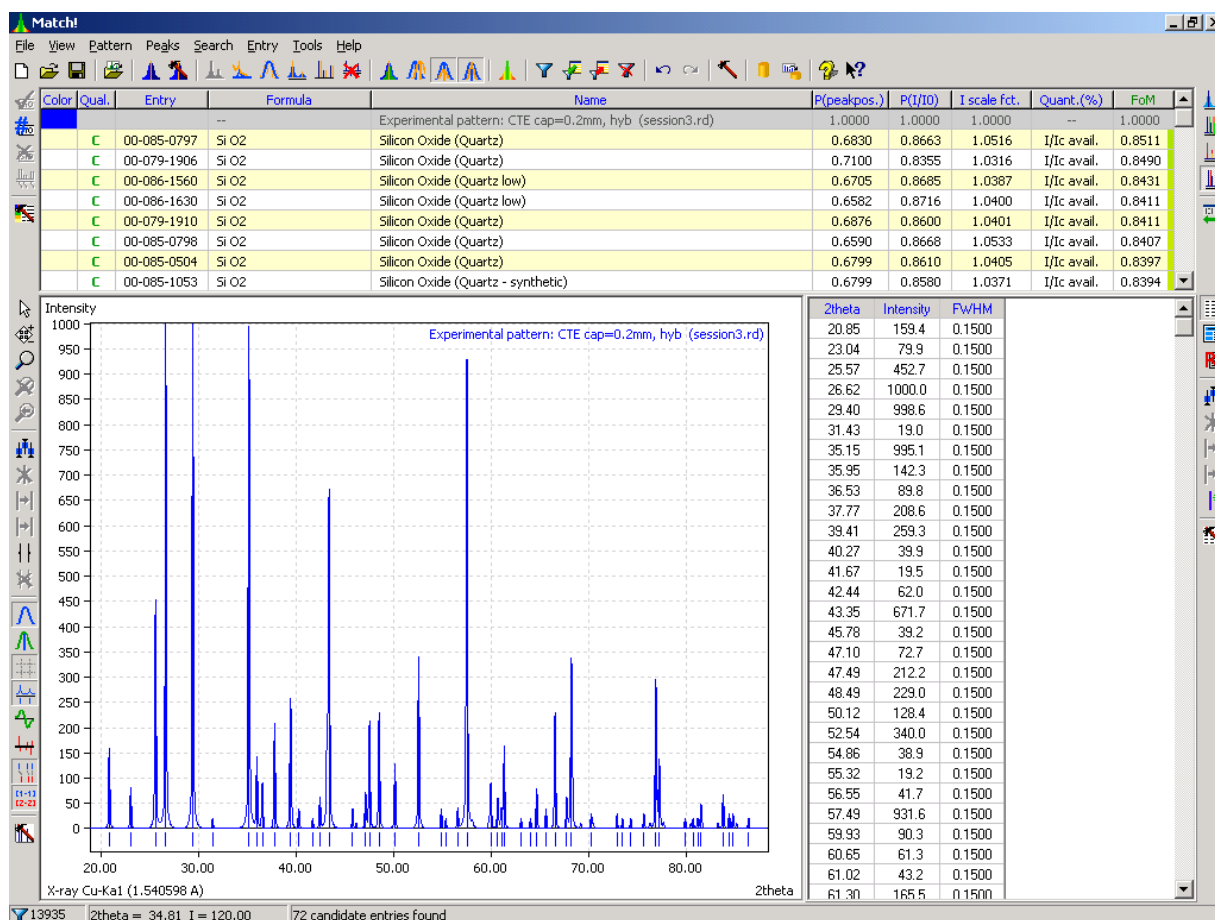


Pulsando el correspondiente botón, mediante el menú **Search > Search-Match** o mediante la secuencia de teclas **Ctrl.+M**

Mientras dura el proceso puede verse en la barra de información que se ha efectuado una corrección de 0.01° de ángulo en los valores 2θ



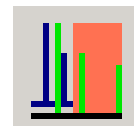
Al acabar nos dirá que ha encontrado 72 entradas; estas tienen una FoM superior a 0.60 la de máxima FoM (0.8511) es un óxido de silicio (cuarzo) de referencia 00-085-0797



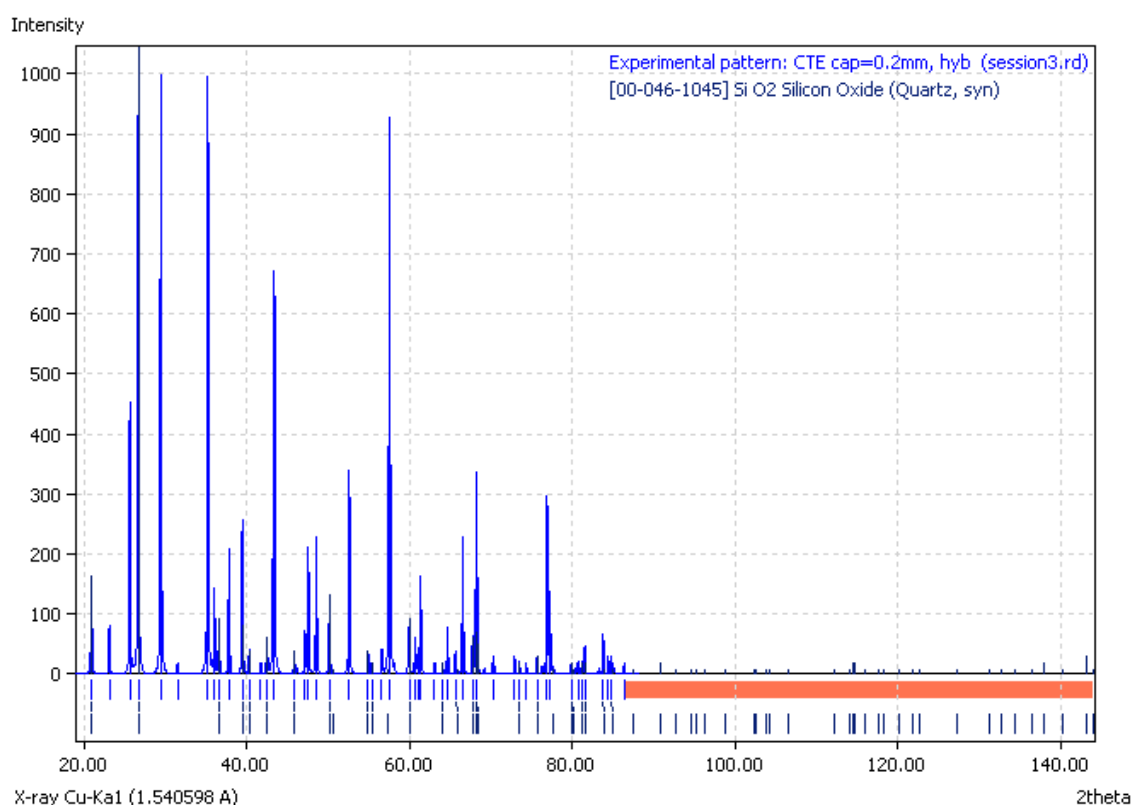
Si buscamos entre las entradas, veremos como el óxido de cuarzo, el aluminio y la calcita están entre las seleccionadas, aparecen distintos patrones con mejor o peor coincidencia, pero se puede decir que esas especies son probablemente las existentes.

No obstante puede verse algo extraño, el patrón de cuarzo 00-085-0797 tiene un valor FoM 0.85 mientras que el patrón de cuarzo 00-046-1045 la tiene de 0.68. No obstante los picos en ambos pueden verse que no son tan diferentes. Hay una explicación para ello; si nos damos cuenta el patrón 00-046-1045 tiene registrados mas de treinta picos entre 87.44° y 144.12° mientras que nuestro patrón experimental solo abarca hasta 90°, por tanto a la hora de dar un valor de coincidencia resulta peor del que le pudiera corresponder.

Para corregir este problema MATCH tiene la utilidad que permite restringir la comparación de picos solo al rango de valores 2θ experimental; "Restrict to experimental range" que se activa por el botón



El efecto provocado puede verse en el cotejado del patrón 00-046-1045, aparece una banda naranja desde los 90° en adelante



Y el valor de su FoM pasa a 0.8614, con lo que la lista de patrones se reorganiza. Es una buena idea realizar otro cotejado; pulsa **Ctrl+M**.

Ahora las primeras 14 entradas de la lista de patrones corresponden al cuarzo con valores FoM desde 0.8648 hasta 0.8517, la siguiente entrada es un óxido de aluminio el 00-46-1212 con FoM 0.8401, y por debajo aún existen tres patrones de cuarzo.

Para simplificar la búsqueda el programa dispone de una herramienta más, es el botón "Automatic residual searching" está situado debajo del anterior. Pulsémoslo





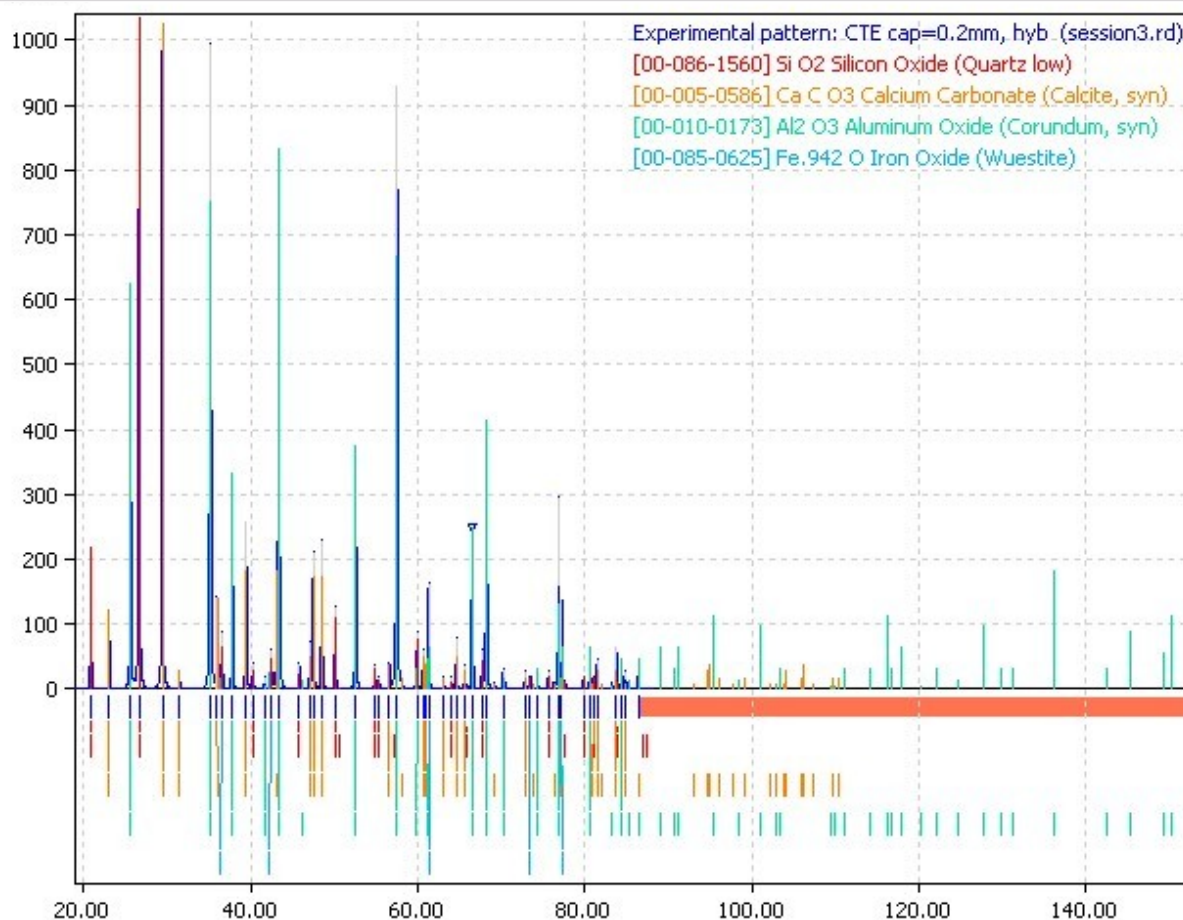
Ahora puesto que la especie que mas posibilidades tiene es el cuarzo 00-086-1560 procedemos a su validación.

Automáticamente todas las especies similares desaparecen de la lista de patrones, que toma estos valores

Name	P(peakpos.)	P(I/I0)	I scale fct.	Quant.(%)	FoM
Experimental pattern: CTE cap=0.2mm, hyb (session3.rd)	1.0000	1.0000	1.0000	--	1.0000
<b>Silicon Oxide (Quartz low)</b>	<b>0.7201</b>	<b>0.8685</b>	<b>1.0387</b>	<b>100.0</b>	<b>0.8648</b>
Aluminum Oxide (Corundum, syn)	0.7044	0.9918	1.0127	n.a.	0.8410
Aluminum Oxide (Corundum, syn)	0.7051	0.6958	0.8369	I/Ic avail.	0.8200
Calcium Carbonate (Calcite)	0.6817	0.5717	1.1410	n.a.	0.8180
Calcium Carbonate (Calcite, syn)	0.6783	0.5582	1.1528	I/Ic avail.	0.8144

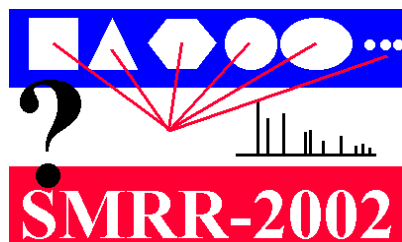
Si tuviéramos que seleccionar otro patrón sería de óxido de aluminio, pero si observamos la lista veremos la columna Quant (%) en ella aparece (n.a.) o (I/Ic avail.) aquellos patrones que poseen el dato del cociente I/Ic pueden usarse en una valoración cuantitativa, así que elegiré para validar el óxido de aluminio de FoM 0.8200 en vez del de 0.8410 y el carbonato 0.8144 en vez de el de 0.8181. Además se puede seleccionar un óxido de hierro de FoM 0.6625, con ello la columna Quant (%) sumará 100.0 y no se presentarán más fases. El resultado será

Name	P(peakpos.)	P(I/I0)	I scale fct.	Quant.(%)	FoM
Experimental pattern: CTE cap=0.2mm, hyb (session3.rd)	1.0000	1.0000	1.0000	--	1.0000
<b>Silicon Oxide (Quartz low)</b>	<b>0.7201</b>	<b>0.8685</b>	<b>1.0387</b>	<b>20.2</b>	<b>0.8648</b>
<b>Calcium Carbonate (Calcite, syn)</b>	<b>0.6926</b>	<b>0.8655</b>	<b>1.0288</b>	<b>30.3</b>	<b>0.8372</b>
<b>Aluminum Oxide (Corundum, syn)</b>	<b>0.7051</b>	<b>0.6958</b>	<b>0.8369</b>	<b>49.2</b>	<b>0.8200</b>
<b>Iron Oxide (Wuestite)</b>	<b>0.5151</b>	<b>0.9757</b>	<b>0.0288</b>	<b>0.4</b>	<b>0.6625</b>



## TUTORIAL 4: UN CASO REAL

Aunque parezca increíble entre mayo y junio de 2002...



...Y organizado por J.-M. Le Meins, L.M.D. Cranswick & A. Le Bail, se realizó un concurso por Internet en el que se plantearon cuatro preguntas sobre cuatro muestras de difractogramas reales, facilitando los archivos fuente y se solicitó a los participantes que indicasen su composición.

Esto tendría que poner de manifiesto que programas eran los más usados por los estudiantes y profesionales que trabajan con XRD.

Actualmente la página principal aún se mantiene en Internet, se puede acceder sin más que buscar "Serach Match Round Robin". La traducción es esta:

### Paso 1 – Descarga de datos y planteamiento.

Los datos en distintos formatos se obtienen en un zip de nombre [smrr.zip](#), al descomprimirlo se obtienen 4 directorios, cada uno contiene archivos en formatos DAT CPI, UDX, GSA y RAW de la misma muestra. Pero se plantean 4 muestras (samples) diferentes

**Sample 1** – Un geólogo nos pide: ¿Por favor puede identificar las fases de este polvo? Posiblemente no sea una fase única, el difractor es una cámara de geometría. Bragg-Brentano - Cu-K $\alpha$ .

**Sample 2** – Un químico: ¿Puede alguien indicarme si esta muestra sintética está descrita en la PDF ? De hecho parece una única fase el difractor es una cámara tipo Transmission geometry - Capillary - Cu-K $\alpha$ -1.

**Sample 3** - El jefe de un laboratorio farmacéutico solicita: ¿Por favor sería posible identificar las fases en esta muestra de polvo mediante una búsqueda en la PDF? el difractor es una de tipo Bragg-Brentano - Cu-K $\alpha$ .- El polvo de la muestra se ha dispuesto con orientaciones preferentes, no al azar.

**Sample 4** - El Director de laboratorio dice: He recibido una muestra fabricada en un proceso industrial, Por favor ¿Puede realizar un patrón y cotejarlo con la base PDF? el difractor es una cámara de geometría. Bragg-Brentano - Cu-K $\alpha$ .

### Paso 2 – Información adicional sobre las muestras

Sample 1 - Contiene: Ca, Fe, Al, P, Si, O, C e H, y algunas trazas de elementos, muestra procedente de Rapid Creek, Yukon, Canada.

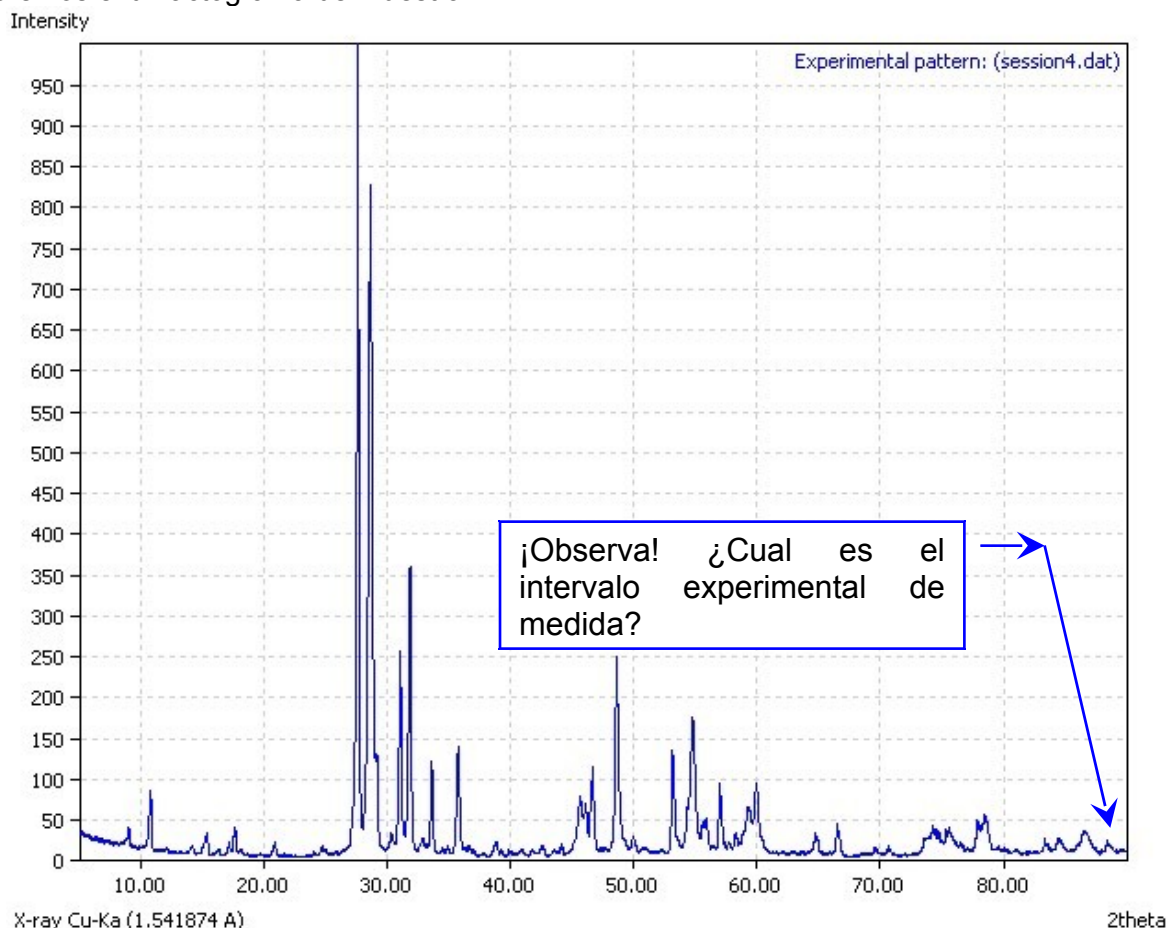
Sample 2 - Contiene: Si, O, quizá F, y una molécula orgánica.

Sample 3 – Formula molecular: C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, posiblemente formas polimorfas.

Sample 4 - Contiene: Pb, S, O, trazas de C e H. El fabricante indica que procede de una planta de baterías de ácido – la muestra es una mezcla de óxido de plomo y ácido sulfúrico, secada en medio húmedo a temperatura entre 50 y 90 °C.

Los archivos fuente de estas muestras están en un disquete bajo el nombre *SMRR* pero nosotros usaremos la correspondiente a la muestra 4 que está en el directorio **Tutorial** > “*session 4.dat*” que es un archivo de tipo (start, step, end, intensities). Y como se indica en las condiciones se usa radiación CuK $\alpha$  de longitud de onda 1.5418740 Å, por lo que aceptaremos la sugerencia del cuadro de detalles del experimento.

Veremos el difractograma de muestra:



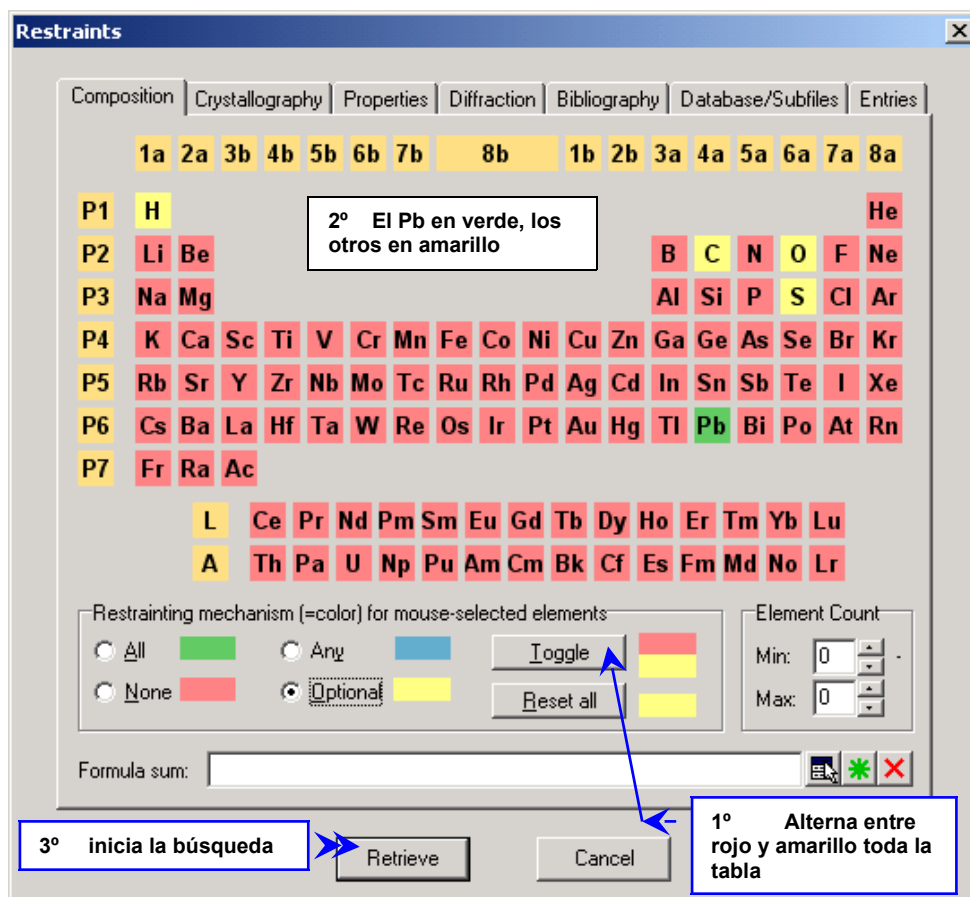
Puesto que tenemos información adicional respecto a la composición, podemos abrir el cuadro de restricciones mediante. **Ctrl. + R.** Menú **Search > Restraints**.

O el botón de acceso directo a restricciones “**Restraints**”



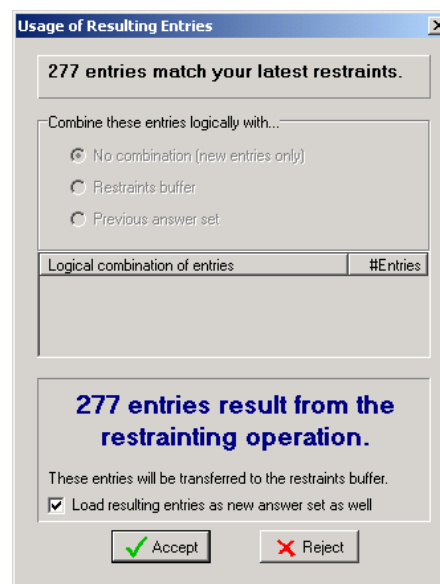
La información de esta muestra dice que contiene Pb, S, O trazas de carbono y H, por tanto usaremos las restricciones de los elementos para enfocarla. Es razonable pensar que el Pb ESTÁ presente en cualquier compuesto que se genere; el resto de los elementos (S, O, C, H) PUEDEN estar presentes y NO EXISTE ninguno mas de la tabla. Según nuestro mecanismo de búsqueda el plomo debe marcarse en verde, los otros elementos en amarillo y el resto de la tabla en rojo.

Un consejo, lo primero que haremos es marcar toda la tabla en rojo (usando el botón **“Toggle”** y después cambiar los colores de los pocos elementos considerados.



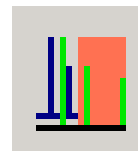
La cantidad de entradas disponibles con nuestras restricciones es de 277; al aceptar las cargaremos desde la base de datos a la lista de resultados. A partir de ese momento Match solo considerará esos patrones, hasta que no se le ordene efectuar otra búsqueda. Recuerda que si usas otra base de datos que no sea PDF2\_49 el número de entradas puede ser diferente.

Al aceptar podremos ver en la lista de resultados las primeras entradas, pero si no iniciamos el proceso de cotejo **“Search Match”** no tendremos valor FoM (indica **n.a.** de not available) el color además estará en azul para todas la entradas, obsérvese en el círculo.

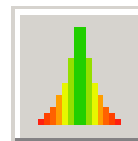


Name	P(peakpos.)	P(I/I0)	I scale fct.	Quant.(%)	FoM
No diffraction peaks present	1.0000	1.0000	1.0000	--	1.0000
Lead Oxide (Litharge, syn)	n.a.	n.a.	1.0000	I/Ic avail.	n.a.
Lead Sulfate Carbonate Hydroxide (Leadhillite - from the Iglesias area, Sa	n.a.	n.a.	1.0000	I/Ic avail.	n.a.
Lead Oxide (Litharge - synthetic from melt with KOH)	n.a.	n.a.	1.0000	I/Ic avail.	n.a.

Otra cuestión importante es que si has observado el difractograma verás que el intervalo de medida es prácticamente entre 0° y 90°, por lo tanto **es necesario restringir la comparación de nuestros patrones a ese intervalo**, para ello usaremos del botón **“Restring to experimental range”** y...



...seguidamente iniciamos el proceso de cotejo de los patrones mediante el ya conocido **“Search match”**. Con ello se muestran los patrones cotejados y los valores de **FoM**, vemos que el mas coincidente es un oxido de plomo con un 0.8633 de valor.

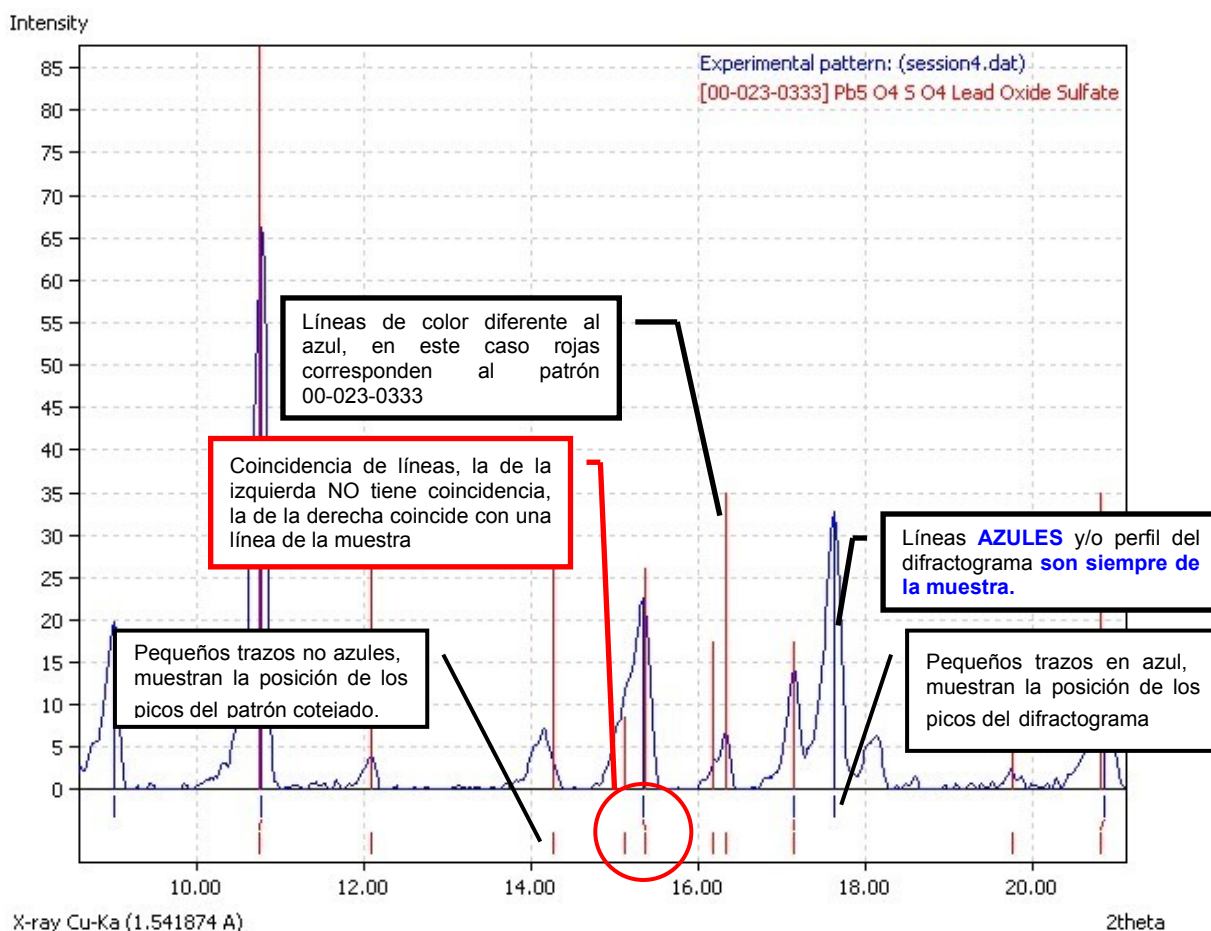


Podemos ir visualizando mediante una selección simple (señalar con el ratón) las distintas especies de la tabla de resultados, además debemos observar la lista de picos y la coincidencia con los picos del difractograma. Parece ser que la primera especie está claro que es un OXIDO DE PLOMO, pero es evidente que al menos existe algo de sulfato de plomo, la especie con más probabilidad es la 00-023-0333 correspondiente a  $Pb_5O_4SO_4$ .

2theta	Intensity	FWHM	00-023-0333
9.01	19.9	0.1500	
10.78	66.5	0.1500	87.5
12.09			35.0
14.26			35.0
15.12			8.8
15.34	22.9	0.1500	26.3
16.17			17.5
16.32			35.0
17.15	14.3	0.1500	17.5

Observamos que hay muchos picos que no tienen coincidencia con los experimentales, por ejemplo a 12.09, 14.26, 15.12, 16.17, 16.32 ...etc. Esto se observa porque en esta lista aparecen marcados con fondo en **ROJO**.

Además en el gráfico podemos ver que no existe una línea que conecte la barra que indica la posición del pico de la PDF (pequeñas líneas en rojo bajo el eje de abscisas) y el pico del difractograma. (pequeñas líneas en azul bajo el eje de abscisas)



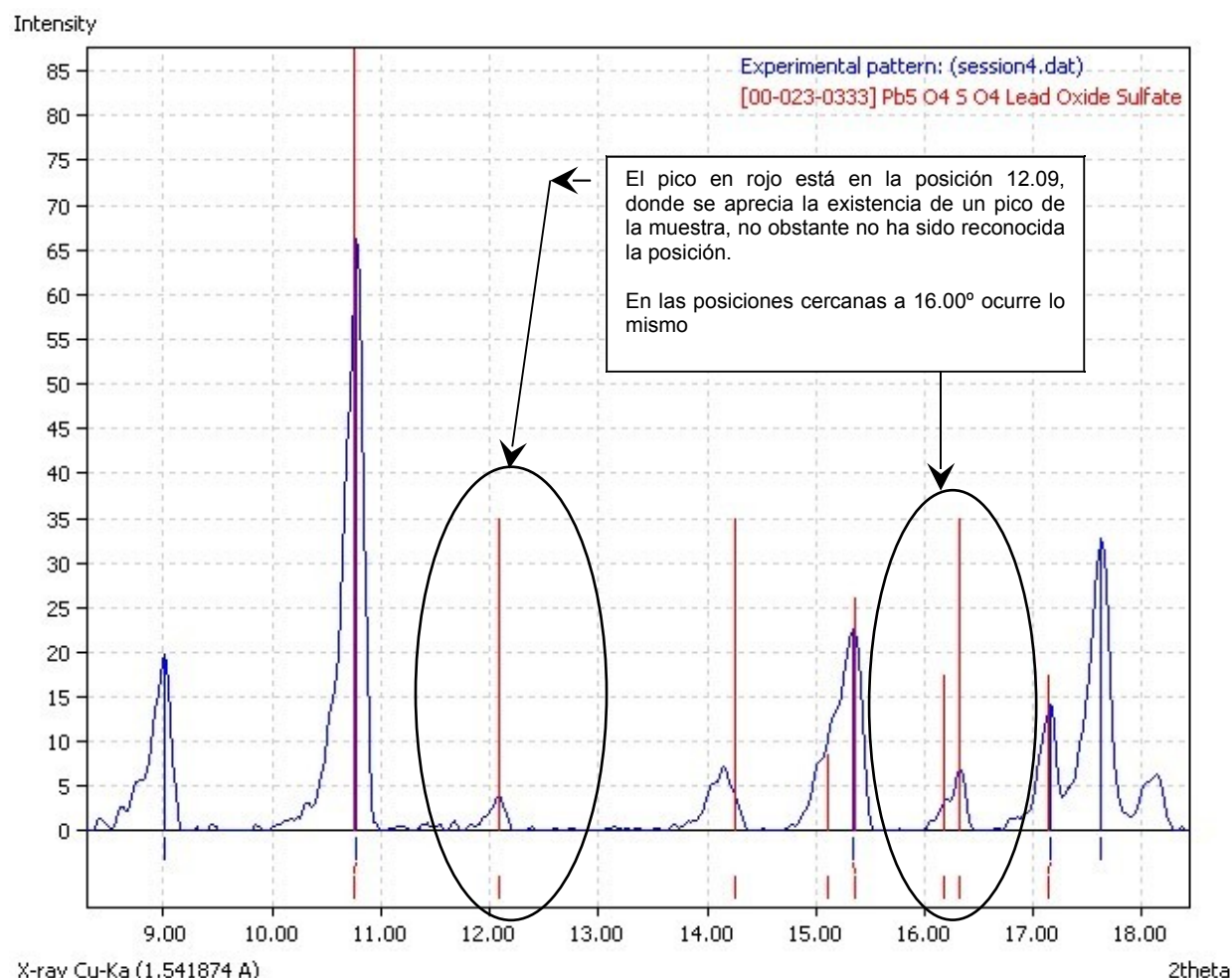
La lista de resultados abre una columna encabezada con la referencia del patrón que se compara, en esta generalmente se muestra la intensidad de cada pico y el fondo de su casilla coloreada el color **VERDE** indica que el pico del patrón ha sido correlacionado con un pico del difractograma, cuanto mas intenso es el color mejor correlación, el color verde se degrada hasta un gris cuanto peor es la coincidencia. El color **ROJO** indica que no se ha reconocido coincidencia alguna.

Si situamos el ratón unos instantes sobre la intensidad aparecerá una llamada con el valor del ángulo si el pico ha sido correlacionado.

Por ejemplo en el patrón 00-023-0333 el pico de intensidad 87.5 tiene un valor  $2\theta$  de 10.75, por lo que ha sido relacionado con el pico de la muestra de ángulo 10.78 e intensidad 66.5. Sobre las intensidades de las casillas rojas no aparece la llamada

2theta	Intensity	FWHM	00-023-0333
9.01	19.9	0.1500	
10.78	66.5	0.1500	87.5
12.09			25.0
14.26			10.75

Sobre el gráfico podemos usar el "zoom para ampliar la zona correspondiente al ángulo 12.09,

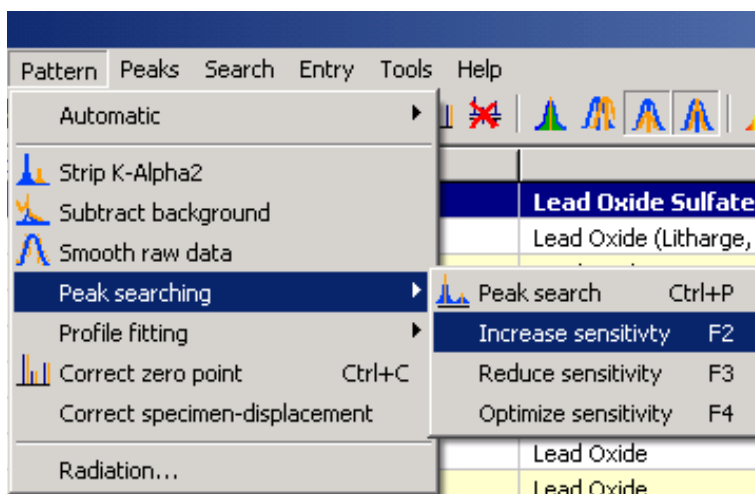


Se aprecia un pico del difractograma y el pico del patrón pero no se ha establecido correlación, sencillamente porque en el proceso de cotejado no había suficiente sensibilidad para detectar el pico de la muestra.

Para corregir este problema tendremos que aumentar la sensibilidad de la búsqueda de picos, podemos hacerlo de varias maneras:

Mediante el menú también existe la posibilidad o bien de manera automática

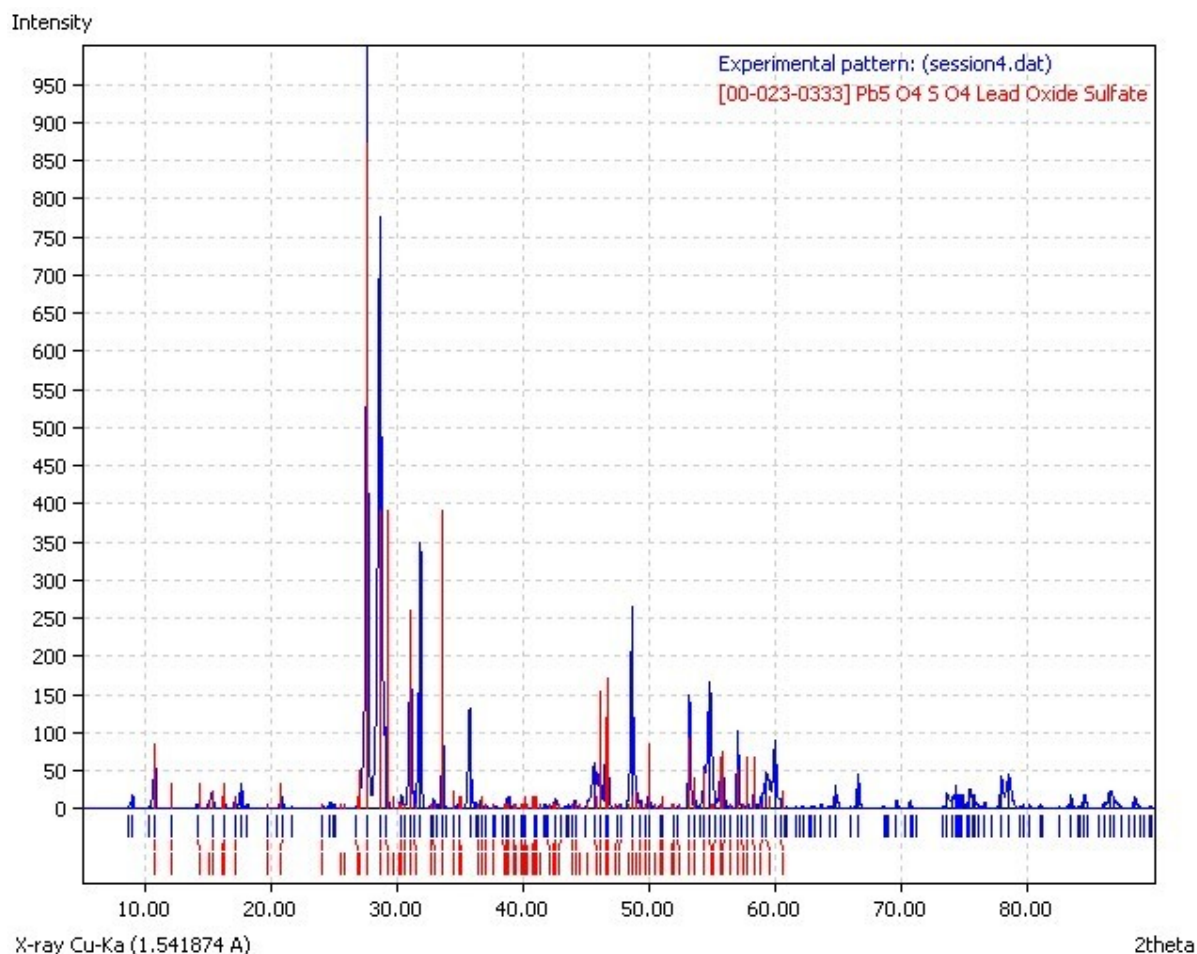
**Pattern > Peak searching > Increase sensitivity**  
**Pattern > Peak searching > Decrease sensitivity**  
**Pattern > Peak searching > Optimize sensitivity**



Estas acciones también llevan asociadas las teclas de función **F2**, **F3** y **F4**.

Podemos usar **F4** es decir ir a una sensibilidad de **búsqueda óptima**, podemos incluso volver a ejecutar “search match” veremos como aparecen muchas más coincidencias:

- **En el diagrama**



- En la lista de resultados

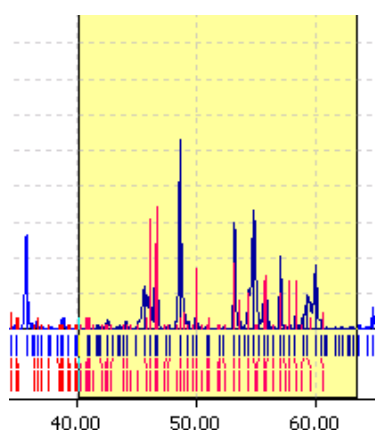
2theta	Intensity	FWHM	00-023-0333
8.62	2.6	0.1500	
9.01	19.9	0.1500	
10.32	3.0	0.1500	
10.78	66.5	0.1500	87.5
12.09	4.0	0.1500	35.0
14.16	7.3	0.1500	35.0
15.12			8.8
15.34	22.9	0.1500	26.3
16.20	3.6	0.1500	17.5
16.32	6.8	0.1500	35.0
17.15	14.3	0.1500	17.5
17.62	33.0	0.1500	
18.12	6.4	0.1500	
19.75	2.5	0.1500	8.8
20.44	1.9	0.1500	

- Y el valor de la FoM aumenta

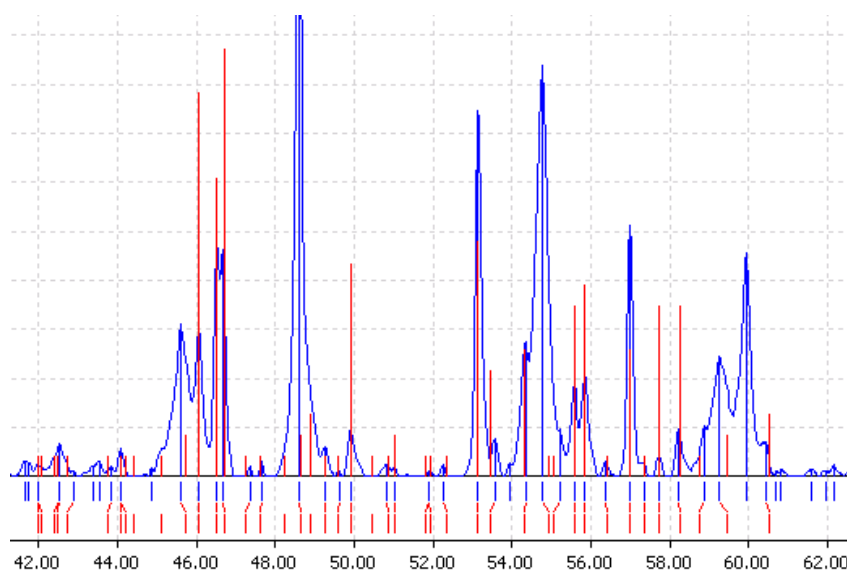
(peakpos.)	P(I/I0)	I scale fct.	Quant.(%)	FoM
1.0000	1.0000	1.0000	--	1.0000
<b>0.2674</b>	<b>0.8038</b>	<b>0.8750</b>	<b>100.0</b>	<b>0.6668</b>

Para apreciar los picos con detalle tendremos que usar las utilidades de ampliación de la pantalla que están recogidas en la barra de botones situada a la izquierda del gráfico:

El botón de ampliación “**Zoom**” (lupa). Al pulsarlo, el cursor cambia a la forma de una lupa y se puede “arrastrar” por la pantalla para ampliar una zona. La zona que se ampliará permanecerá en amarillo hasta que se relaje el botón izquierdo del ratón. Así usando zoom podemos ampliar una zona entre 40 y 60 ° de ángulo 2θ.



Mientras el botón izquierdo del ratón esté pulsado veremos amarilla la zona a ampliar de 40° a 60° 2θ.



Al relajar el botón izquierdo del ratón se muestra la zona ampliada, la abscisa se muestra con dos decimales, de 42.00° a 62.00° 2θ.



Otra utilidad similar es el cursor de ampliación y arrastre “Zoom/Track”, si se pulsa el ratón y se desplaza hacia arriba la imagen se amplía, si se desplaza hacia abajo la imagen se reduce; pero si se desplaza hacia la derecha o izquierda se desplazará hacia ese mismo lado todo el gráfico.



Para volver a la imagen original se puede pulsar el botón deshacer zoom “Unzoom” representado por la lupa tachada. Si se efectúa más de una operación de ampliación se puede “volver al Zoom anterior” es la lupa con flecha azul.



En nuestra muestra se observa más de una fase, evidentemente un óxido de plomo y un oxisulfato de plomo estarán presentes, puesto que nuestro interés es identificar fases una vez inspeccionadas y seleccionadas las que presenten mejor coincidencia lo lógico sería no buscar más esas especies.

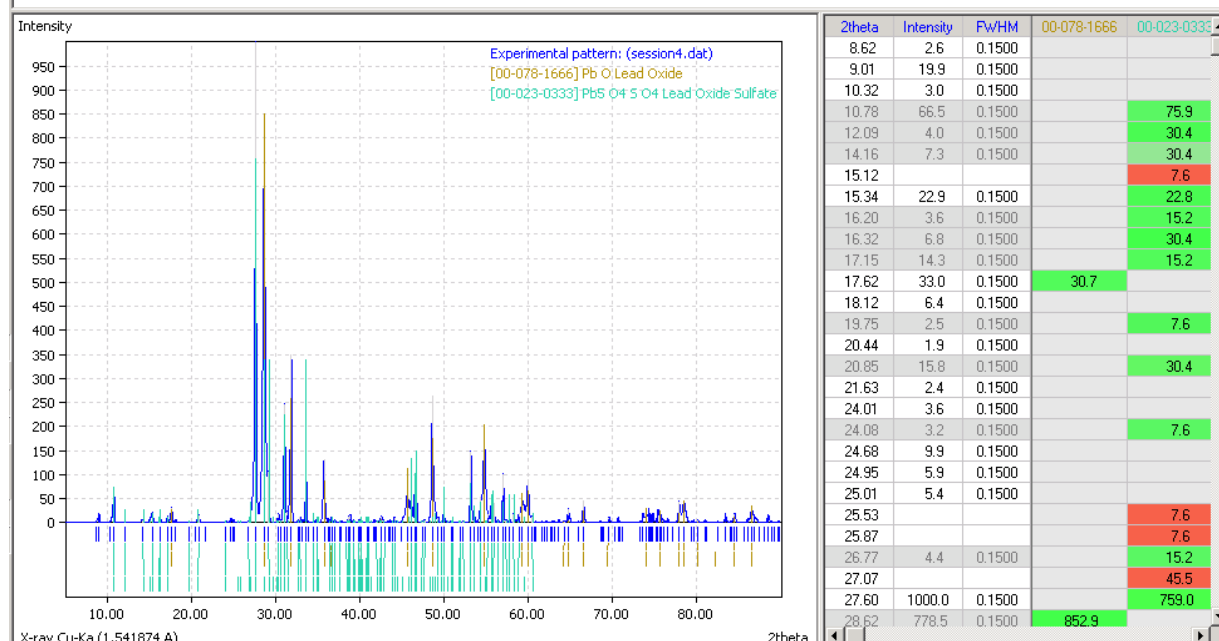
Para ayudarnos tenemos la utilidad “Automatic Residual Searching” o búsqueda automática de residuos, se activa pulsando este botón y su misión consiste en no buscar picos ya asignados a una fase. Pulsemos el botón.



En nuestra muestra podemos seleccionar y “marcar como válida” (validar) la especie de más probabilidad (FoM 0.888); un óxido de plomo el 00-078-1666. La fase siguiente con más probabilidad (FoM 0.8214); es el sulfato de plomo 00-023-0333 si lo aceptamos veremos desaparecer las especies de la lista y quedar solo las dos indicadas.

Color	Qual.	Entry	Formula	Name	P(peakpos.)	P(I/I0)	I scale fct.	Quant.(%)	FoM
				Experimental pattern: (session4.dat)	1.0000	1.0000	1.0000	--	1.0000
C	00-078-1666	Pb O	Lead Oxide		0.8731	0.9853	0.8529	19.9	0.8888
*	00-023-0333	Pb5 O4 S O4	Lead Oxide Sulfate		0.6182	0.4900	0.7590	80.1	0.8214

Las especies similares desaparecen de esta lista si está activado **Automatic Residual Searching** al seleccionar todas las entradas cuya suma cuantitativa lleve al 100 %



Fijémonos en los valores de la columna “Quant (%)” y veremos que 19.9 +80.1 suman 100

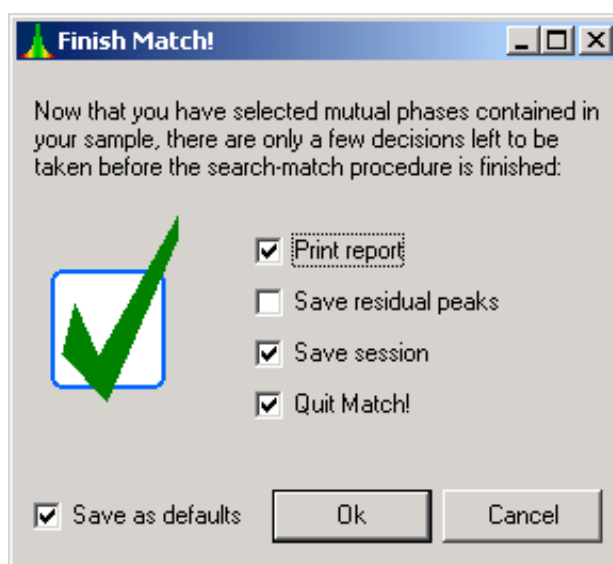
Name	P(peakpos.)	P(I/I0)	I scale fct.	Quant.(%)	FoM
Experimental pattern: (session4.dat)	1.0000	1.0000	1.0000	--	1.0000
<b>Lead Oxide</b>	<b>0.8731</b>	<b>0.9853</b>	<b>0.8529</b>	<b>19.9</b>	<b>0.8888</b>
<b>Lead Oxide Sulfate</b>	<b>0.6182</b>	<b>0.4900</b>	<b>0.7590</b>	<b>80.1</b>	<b>0.8214</b>

Naturalmente, la búsqueda de picos residuales hace eso, buscar entre los no validados, por lo que si validamos una especie cuyo patrón recoja muchos picos quedarán menos picos disponibles para la siguiente búsqueda. El óxido de plomo deja mas picos disponibles que el sulfato, por eso he tenido cuidado de validarla en primer lugar, aunque en este caso quizá diera igual.

Así el resultado sería en primera aproximación:

1. Oxido de plomo PbO [00-078-1666]. Aproximadamente un 20 %
2. Oxi sulfato de plomo Pb<sub>5</sub>O<sub>4</sub>SO<sub>4</sub> [00-023-0333]. Aproximadamente un 80 %

Para acabar el tutorial, se procede a la impresión de resultados o se pulsa **Ctrl. +F** que activará el menú **File > Finished** y que realizará exactamente la siguiente secuencia



Quede constancia de que existen más fases identificables en esta muestra, puesto de se había detectado carbono e hidrógeno.

Se propone al alumno realizar el mismo trabajo abriendo uno de los ficheros de "sample 4" entregados con el disquete de SMRR. ¿Se llega a la misma conclusión?

## **TUTORIAL 5: IDENTIFICACIÓN AUTOMÁTICA DE FASES**

El proceso de identificación de una muestra es el siguiente:


1. En un difractor de rayos X y con la mayor precisión y exactitud posibles se obtiene el “difractograma” de la muestra en estudio. El resultado de esta medida es un archivo que contiene la tabla de valores de intensidad de pico frente a los de ángulo  $2\theta$  y en algunas ocasiones información complementaria, este archivo es llamado “raw data” que podemos traducir por “archivo fuente”.
2. El archivo fuente se “importa” al programa. MATCH!
3. El archivo fuente se tiene que **procesar** pues el objetivo es conseguir un **perfil** de nuestra muestra, es decir una tabla donde figuren los valores de intensidad de los picos frente a su posición  $2\theta$  con la mejor precisión. El gráfico generado es un gráfico de barras (o líneas) de distintas alturas representadas frente a distintas posiciones de ángulo. El proceso es el siguiente:
  - Se elimina la radiación alfa 2 (si está presente)
  - Se realiza una atenuamiento de picos (smoothing)
  - Se realiza la sustracción del fondo
  - Se buscan los picos del difractograma
  - Se ajusta y crea el perfil de la muestra.
  - Se ejecutan las correcciones de errores
4. Si hay información adicional sobre la muestra se usa para establecer restricciones a la búsqueda de perfiles de patrones y usar una base de datos razonable para la comparación.
5. Iniciar un proceso de comparación de perfiles de la base y del perfil de la muestra que llamamos “Search-Match” (y traduzco por cotejado); el grado de concordancia entre perfiles se indica mediante un valor llamado “Figure of Merit” (**FoM**) que varía de 0.0000 a 1.0000. Con ello el programa recomienda la comparación de los perfiles que tienen un nivel de concordancia superior a un umbral de FoM preestablecido (por defecto 0.6)
6. El analista DEBE DECIDIR a la vista de los resultados que perfiles son los más acordes al presentado por la muestra y validarlos.
7. Seguiría una etapa en la que los perfiles deben ser refinados por algún método (como el Rietveld) pero esta función no está incorporada a MATCH, puede usarse algún programa externo como Fullprof.
8. Se imprimen el informe y los resultados.

Por lo general es difícil pensar en un proceso automático de identificación de especies en un difractograma debido al **PASO 6** en el que **EL ANALISTA DEBE** seleccionar las especies candidatas. Esta selección requiere una cierta práctica y experiencia en casos reales, que es difícil de transferir a un programa informático. MATCH aplica un algoritmo propio, en efecto; en algunos casos es posible aplicar un algoritmo llamado “criterio de escalera” (stairs criterion)

basado en las diferencias entre los valores de FoM de los patrones cotejados, *que permite al programa tomar su propia decisión.*

Realmente la búsqueda automática puede ser útil si se dan los siguientes supuestos: que la muestra contenga una o dos fases como mucho, que la calidad de los datos fuente sea excelente y que se aplique a un proceso más o menos rutinario.

Usaremos también un ejemplo del Search Match Round Robin 2002, pero no usaremos ninguna restricción ni información adicional de la muestra, e intentaremos que MATCH la identifique de manera automática.

Antes de efectuar una identificación de este tipo es necesario preparar el programa por tanto iniciaremos un nuevo documento (seleccionamos el menú **File > New**) o su icono. 

Ahora usando el menú **Tools > Options...**

Abriremos la pantalla “Options” que contiene distintas pestañas para acceder a la configuración del programa.

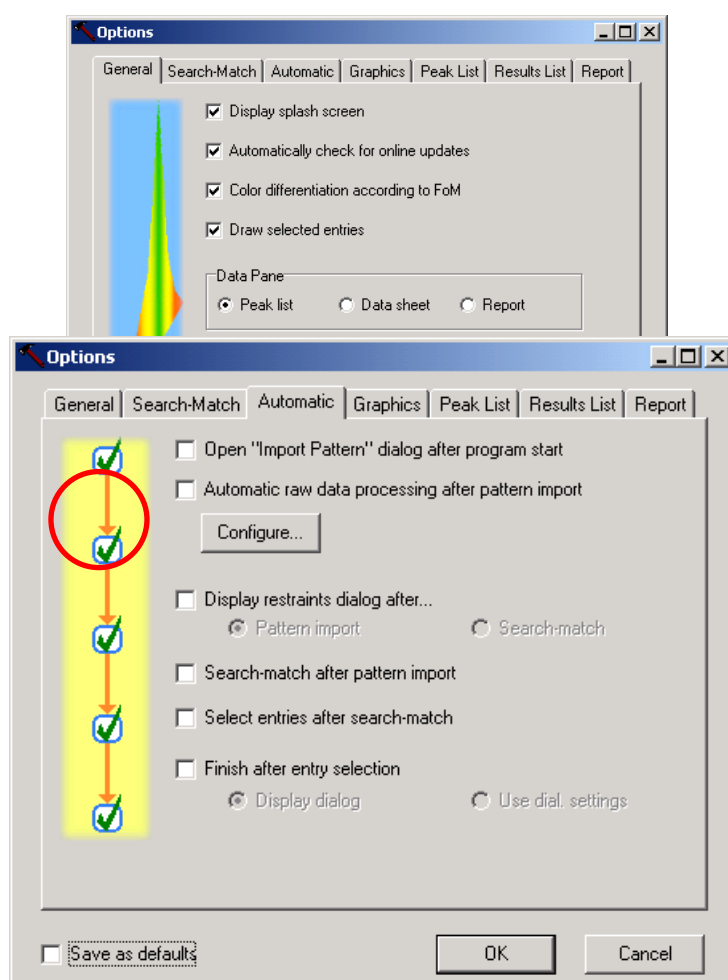
En el círculo se muestra la casilla “Save as defaults” activada que se abre por defecto.

Si se hacen cambios en cualquiera de las opciones y se mantiene activa la pestaña el programa guardará los cambios para las sesiones siguientes, para evitar cambiar su forma de trabajo en principio LA DESACTIVAMOS

La pestaña “Automatic” mostrará el árbol que describe el proceso automático de identificación de fases.

Aquí podemos definir que tareas realizará el programa de manera automática tras la importación del archivo fuente, el conjunto de las seleccionadas definirán nuestro procedimiento “rutinario”.

Las descripciones de su acción son las siguientes:

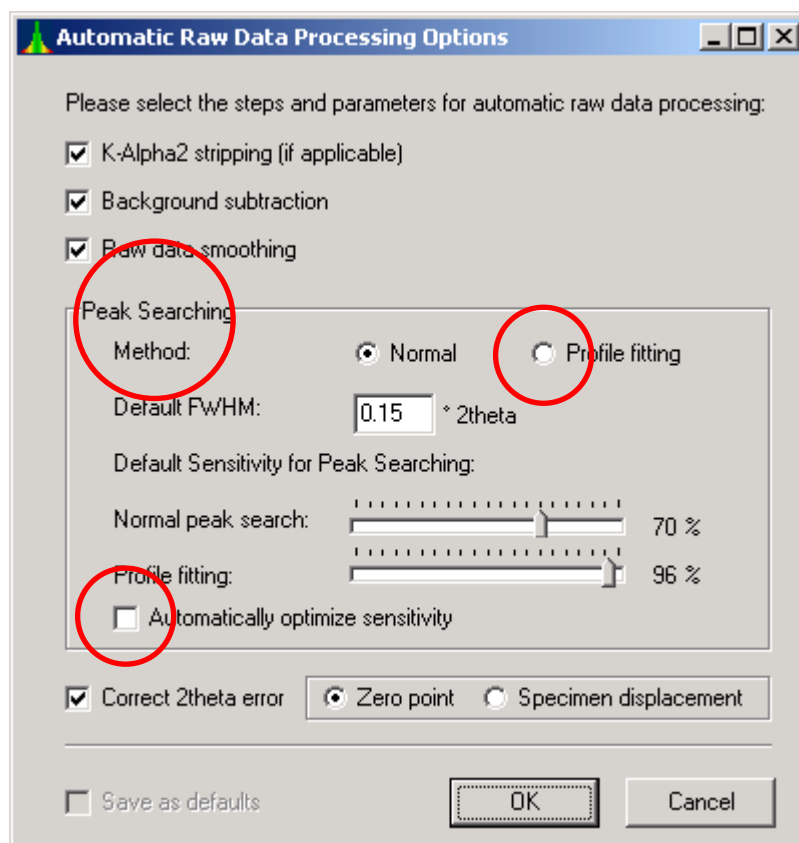


*“Open “Import Pattern” dialog after program start”*

Es muy útil si se utiliza el MATCH en un proceso de rutina, en nuestro caso NO LA ACTIVAREMOS

“Automatic raw data processing after patter import”

Permite que MATCH ejecute todas las operaciones de *procesado* de datos tras su importación, como las acciones a realizar son varias pueden a su vez configurarse por lo que tendremos que abrir con el botón “**Configure...**” el cuadro de diálogo



Por defecto dejaremos activas las tres primeras operaciones:

Eliminación de radiación K-alfa 2      “K-Alpha2 stripping (if aplicable)”

Substracción del fondo                      “Background subtraction”

Atenuación de picos                          “Raw data smoothing”

En el área “Peak Searching” para el método de búsqueda (Method:) usaremos el algoritmo “Profile fitting” en vez del “Normal” que aunque requiera mas tiempo para su ejecución pues es mas potente.

Además solicitaremos que la sensibilidad de búsqueda se realice de manera automática por lo que activaremos la casilla “Automatically optimize sensitivity”

Después de esta selección pulsaremos OK, volveremos a la pantalla “Options/Automatic” y marcaremos la casilla.

*“Display Restraints dialog after...”*

Tras el procesado de datos si se marca esta casilla el programa mostrará el cuadro de restricciones por si queremos introducir alguna. NO MARCAREMOS ESTA OPCIÓN.

*“Search match after pattern import”*

Inicia el cálculo para mostrar los patrones de la base de datos que mas se ajustan; por tanto ACTIVAREMOS ESTA CASILLA.

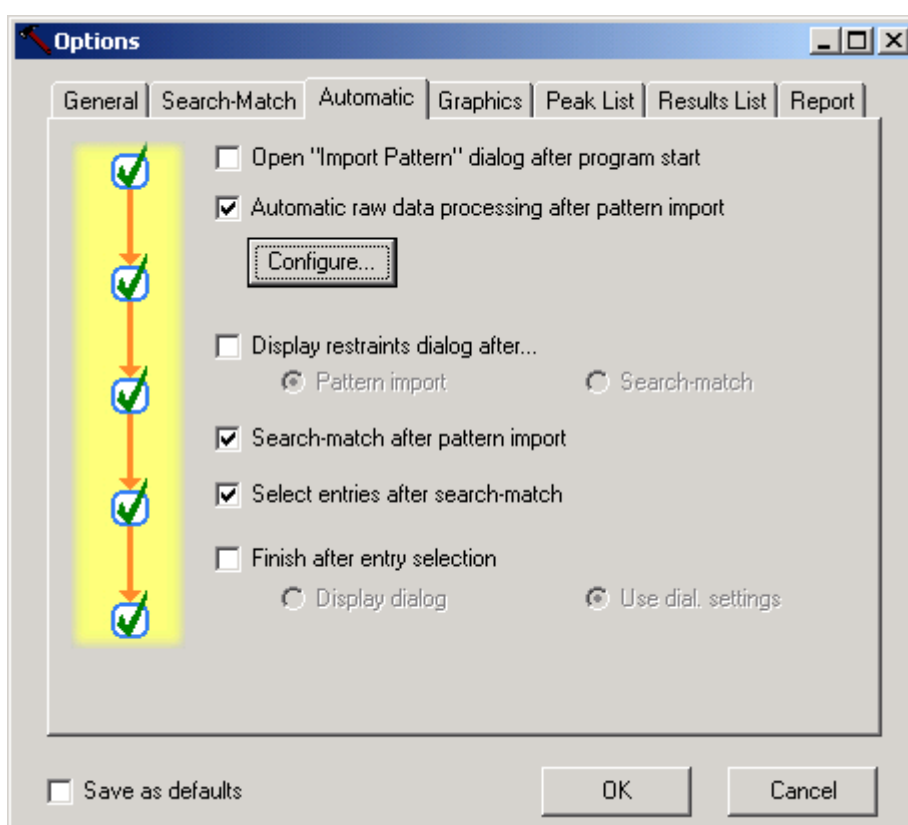
*“Select entries after search-match”*

Permitirá que el programa aplique el algoritmo de decisión en función de las entradas seleccionadas en el proceso de cotejado con la base de datos por tanto ACTIVAREMOS ESTA CASILLA.

*“Finish after entry selection”*

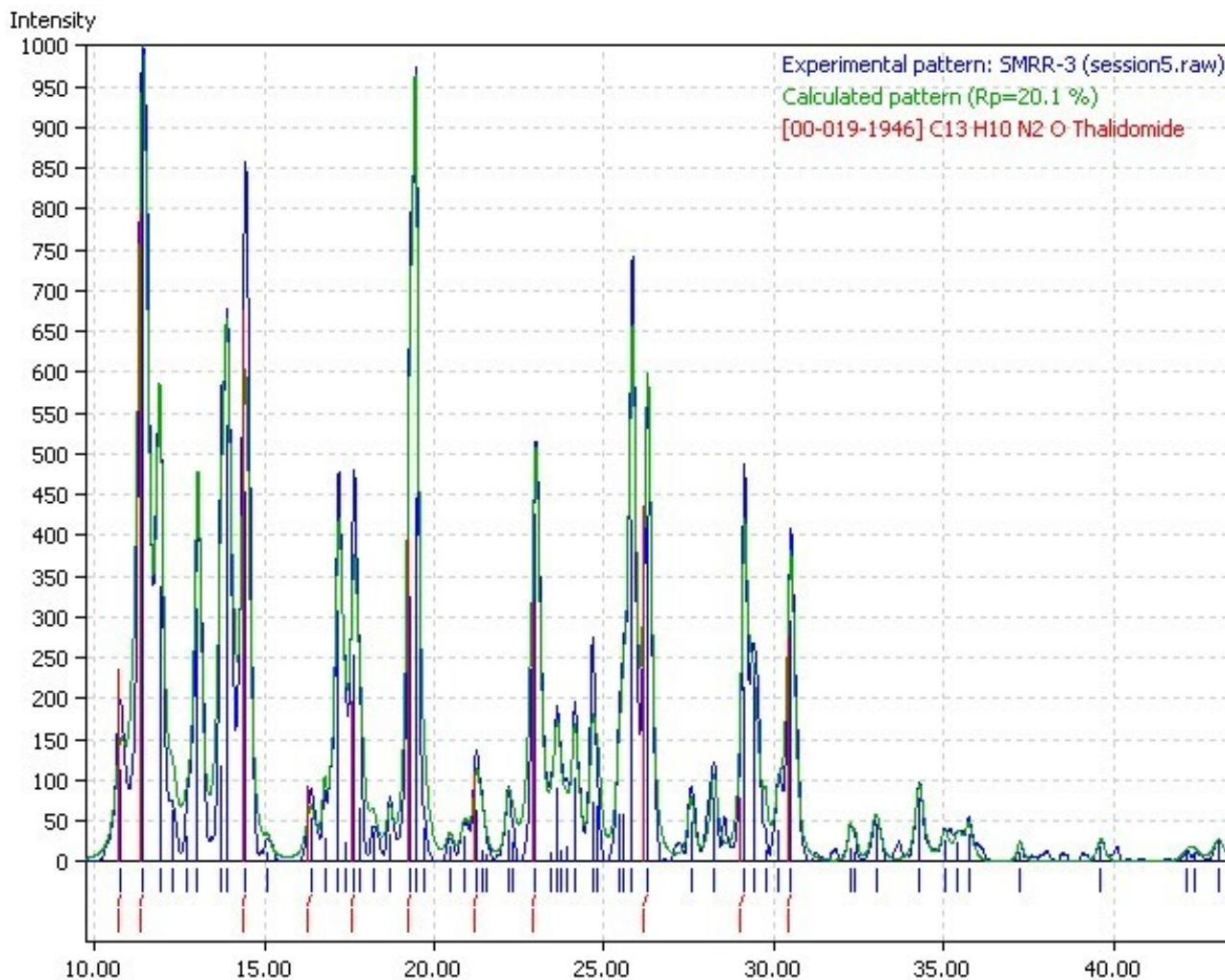
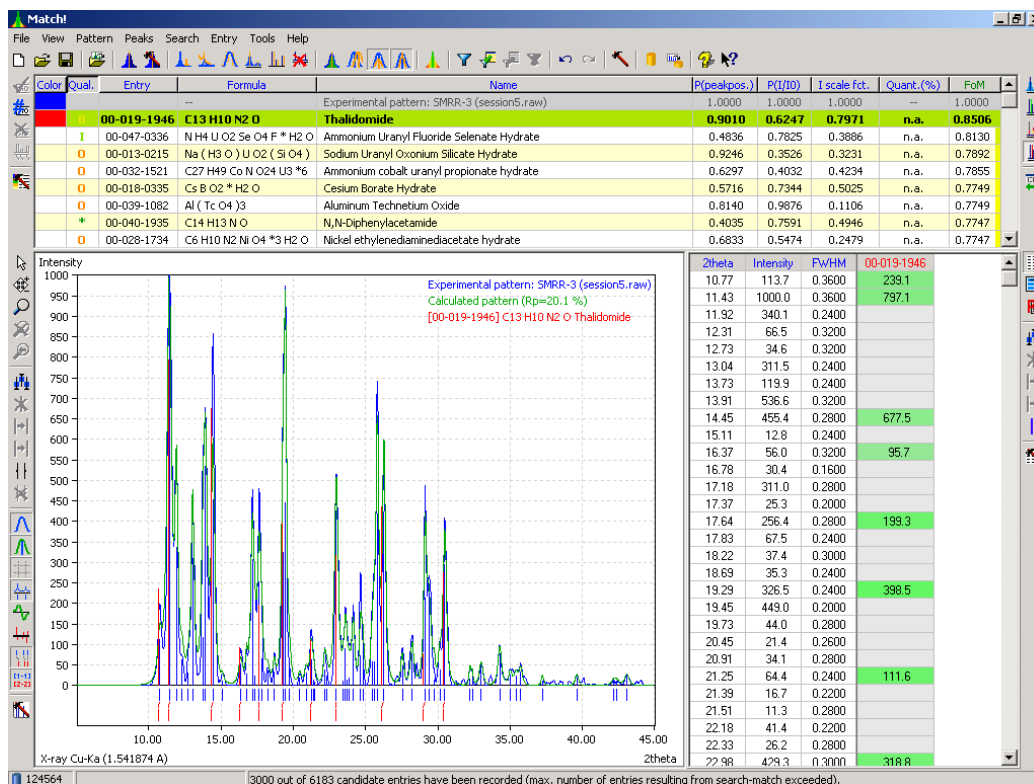
Indicará al programa la forma de acabar, bien mostrando el cuadro finalizar o bien mostrando y permitiendo la forma en que lo haga. En este caso NO ACTIVAREMOS la casilla.

Así el aspecto será este:



Pulsamos OK para establecer esta rutina (en esta sesión).

Iniciamos la importación de datos y en el directorio tutorial seleccionaremos los datos del tipo **Bruker/Siemens raw data (\*.raw)** veremos la posibilidad de abrir el archivo “session 5” y lo abriremos, el programa hará el resto. Veremos la pantalla

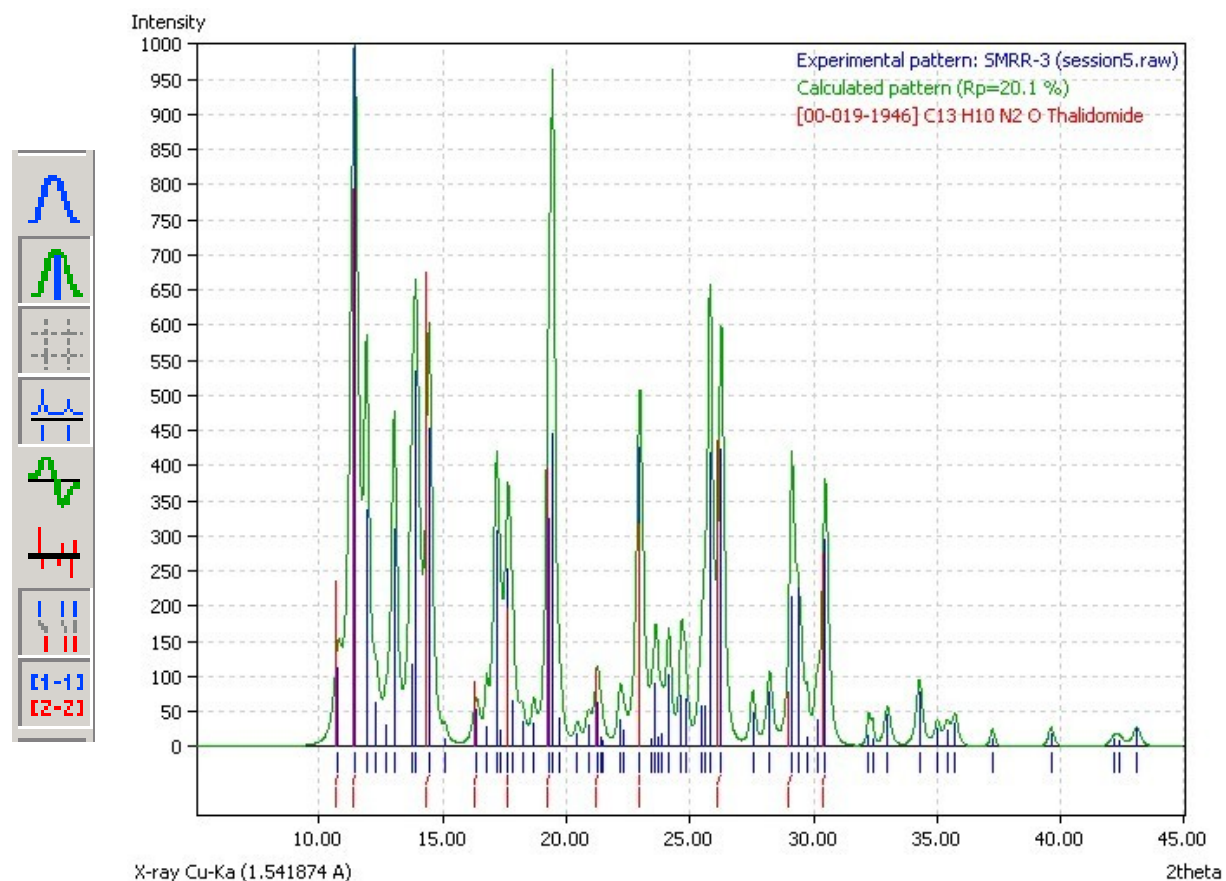


La especie encontrada con una FoM de 0.8506 es la **Thalidomida  $C_{13}H_{10}N_2O$  [00-019-1946]**. Que corresponde a la muestra "Sample 3" del SMRR.

Tenemos observar muy claramente que esta sesión del tutorial nos indica como preparar una rutina para identificación automática pero, la muestra 3 del SMRR ya sabemos que es thalidomida y lo que se nos informa es que pueden existir mezclas polimórficas, que no han sido detectadas.

El gráfico muestra por defecto y superpuestos el difractograma experimental (experimental pattern), el difractograma calculado tras la atenuación de picos (Calculated pattern), el perfil de picos deducido (líneas en azul) y el perfil de la thalidomida.

Afortunadamente la representación gráfica se puede simplificar sin más que activar o desactivar los botones de presentación, son los situados a la izquierda de la gráfica ; las siguientes combinaciones muestran las posibilidades; compárense los resultados con el gráfico anterior.

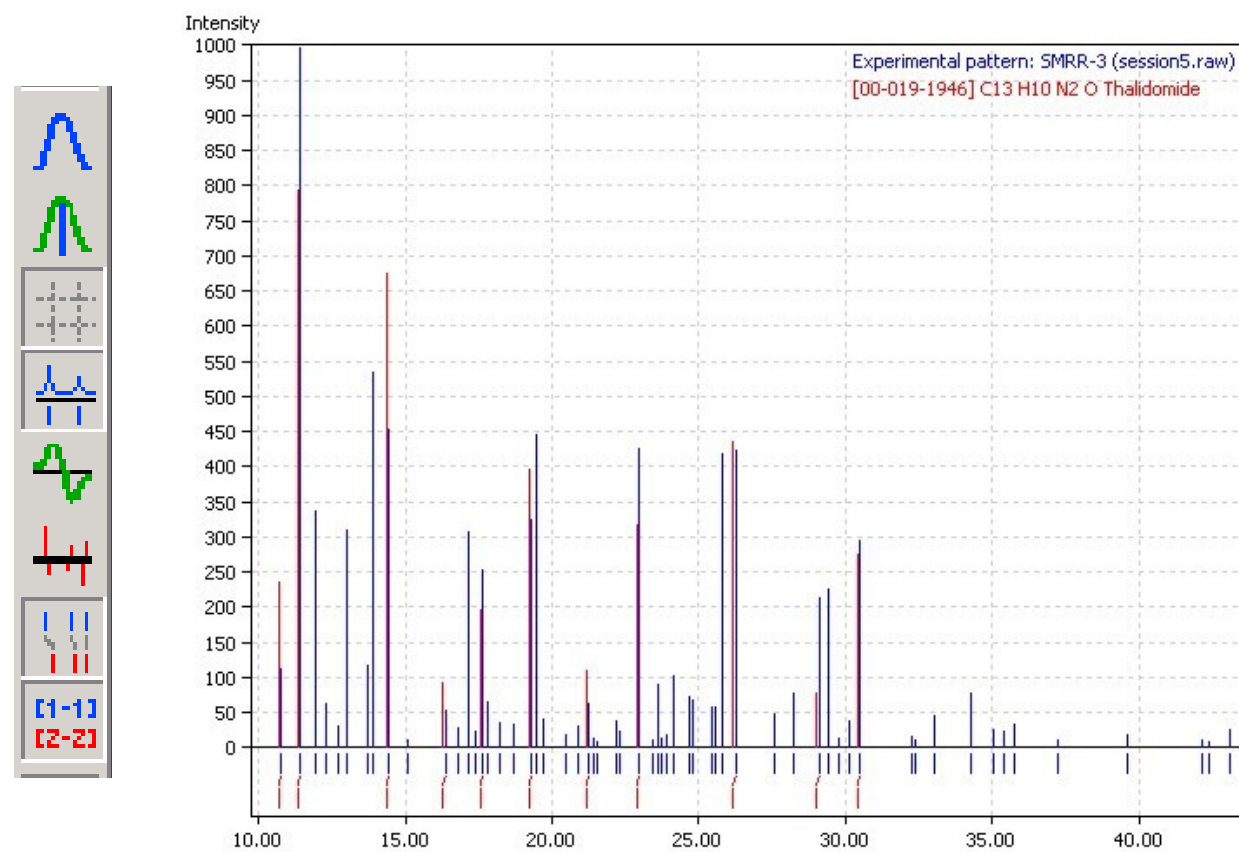
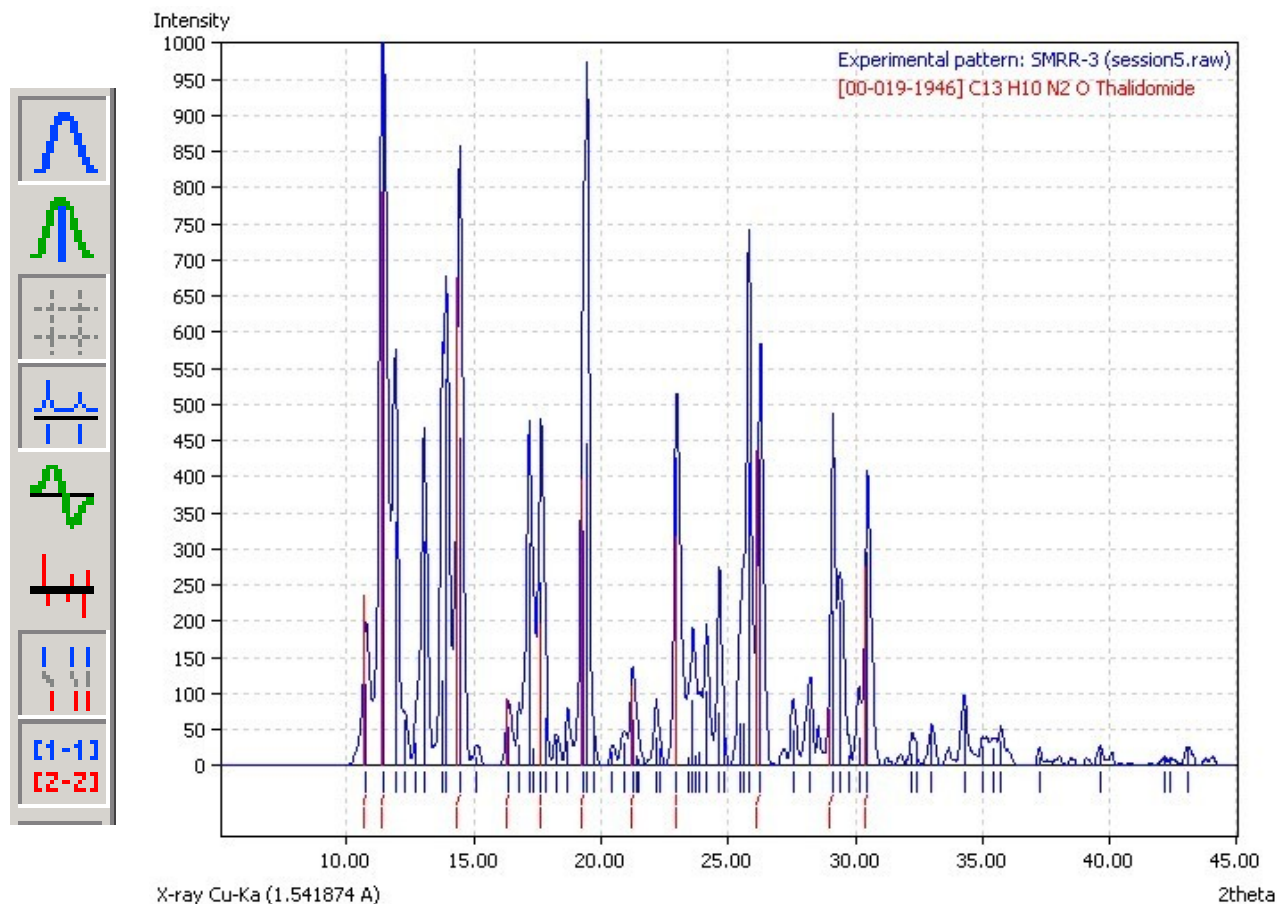


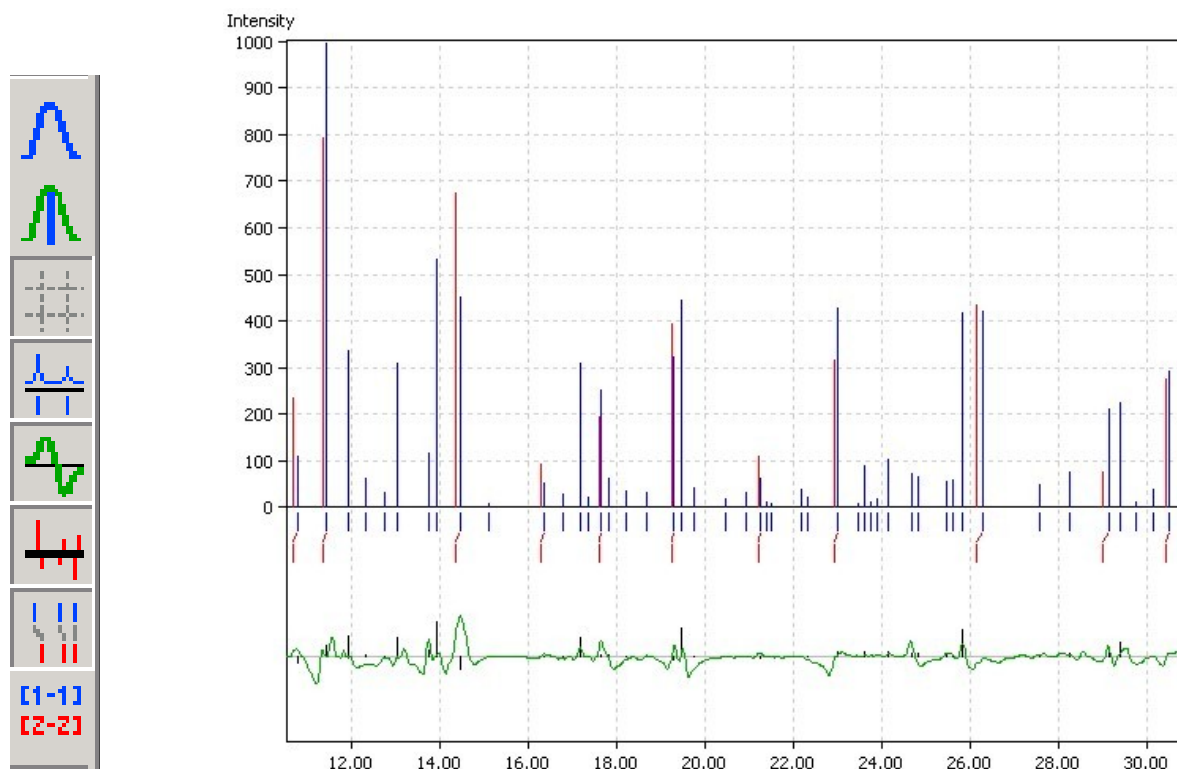
Junto a los botones de ampliación "Zoom" (lupa) o "Zoom/track" permiten seleccionar y ampliar un área concreta del gráfico.

También se puede capturar usando el menú **File >Export > Pattern graphics** y guardando el gráfico con una extensión como .bmp .jpeg o .wmf compatibles con los programas de office. Cada vez que efectuemos una captura tendremos un fichero nuevo.

Veamos algunas posibilidades de representación:







*Esa figura se obtuvo primero ampliando la zona en la que existe el perfil de la thalidomida; después efectuando la selección de botones mostrada.*

Esta última figura está ajustada al perfil del patrón encontrado, vemos que hay 11 picos determinados que corresponden a la thalidomida (en rojo) especie que evidentemente existe pero el perfil que se ha obtenido de la muestra (azul) contiene 59 picos. Consecuencia, aunque el proceso automático pueda identificar alguna especie será siempre el analista el que deba tomar la correspondiente decisión.

## TUTORIAL 6: “DATABASE MANAGER”

Se ha mencionado que la identificación de especies requiere el uso de bases de datos de patrones de difracción. Típicamente se utilizan las PDF editadas por ICDD. La gran cantidad de entradas contenidas permiten identificar fases inicialmente desconocidas. No obstante es posible que en un momento dado se quiera disponer de una base propia del usuario, creada a partir de nuestros propios difractogramas. En Match puede hacerse usando “Database Manager” Los patrones pueden provenir de muy distintas fuentes:

- Publicados en la literatura
- Compuestos medidos en nuestro propio difractómetro.
- Calculados de datos de estructura del cristal (ej. Archivos .CIF).
- La base de datos de un compañero.
- Datos de picos extraídos de un archivo fuente.

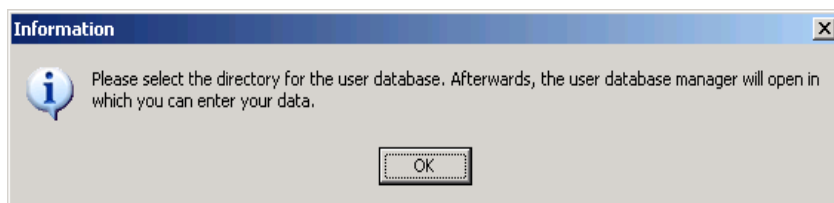
**ATENCIÓN:** Para usar el gestor de base de datos desde Windows NT, 2000, XP o superior tendremos que trabajar con derechos de administrador del sistema.

### CREACIÓN DE UNA BASE DE PATRONES PROPIA O DEL “USUARIO”

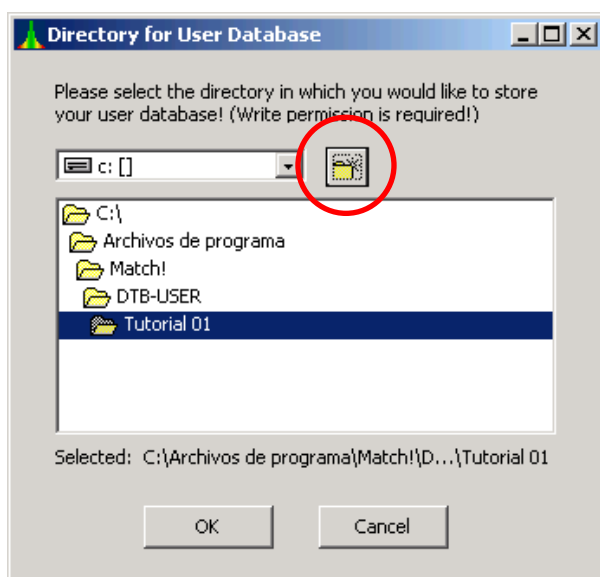
El programa principal para la creación de las bases de datos propias se llama “User Database Manager”. Puede abrirse mediante las teclas **CRTL+U**, seleccionando el comando “Tools/User database Manager” en la barra de menús o mediante el botón correspondiente de icono un bote amarillo.



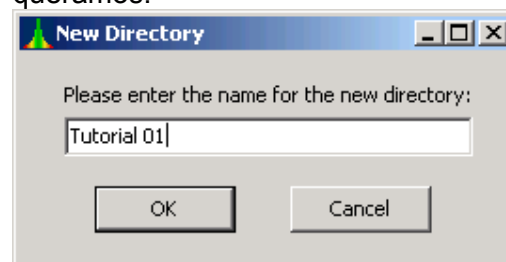
Si se ha optado por indicar al programa que se trabajará con bases propias antes de proceder al indexado, el Match habrá creado un subdirectorio para alojar los datos, de lo contrario aparecerá el siguiente aviso:



Que nos permite crear un subdirectorio para nuestras propias bases de datos al pulsar OK, de hecho abre el siguiente cuadro:



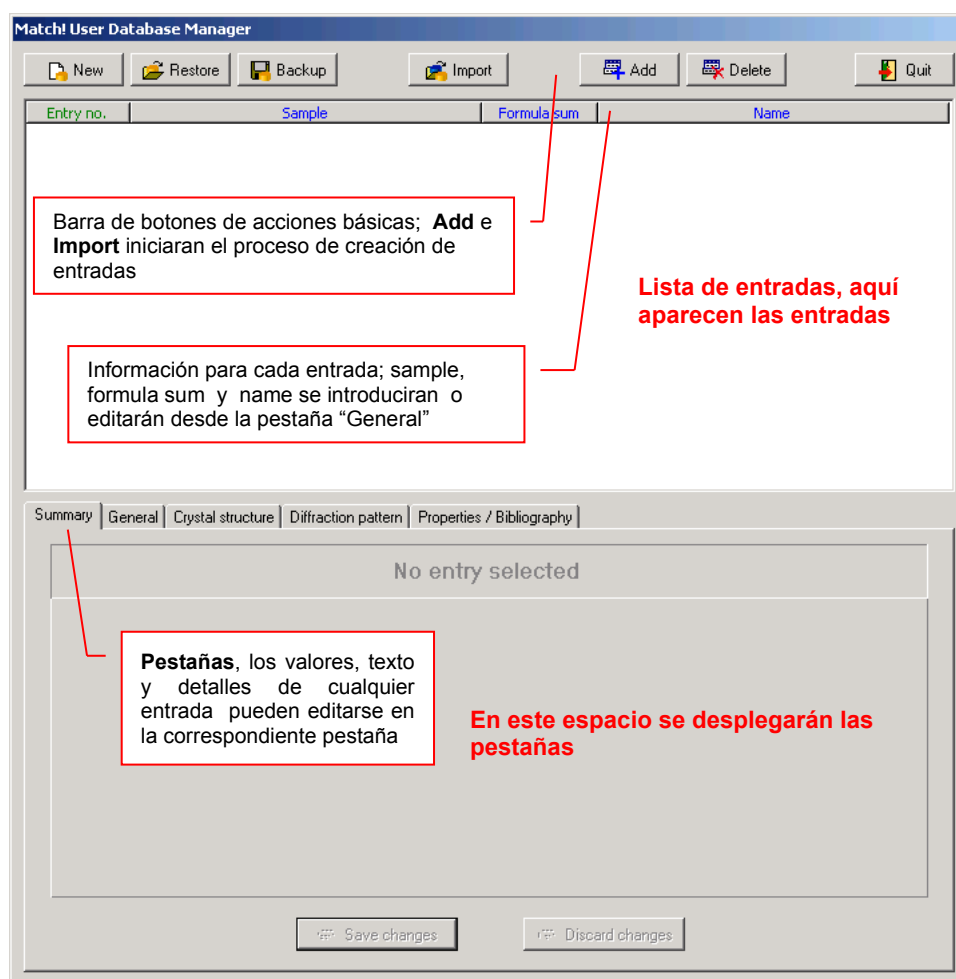
Usando el botón marcado se abre este cuadro que permite nombrar y crear subdirectorios en la ruta que queramos.



En el caso mostrado se han creado por este procedimiento dos subdirectorios **DTB-USER** y **Tutorial 01** desde **C:\Archivos de programa alMatch!**

Si no creamos ningún subdirectorio por defecto se situará en C:/Archivos de programa/Match! lo que nos es conveniente para nuestro tutorial.

Una vez creado el directorio se abrirá el “Gestor de bases de usuario” su interfase es esta:



## CREACIÓN DE UNA BASE PARTIENDO DE DATOS BIBLIOGRÁFICOS DE DIFRACCIÓN

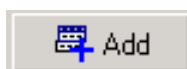
En la bibliografía encontramos la siguiente ficha:

Title: Common Salt  
 Formula Sum: NaCl  
 Cemical name: Sodiumchloride  
 Mineral name: Halite

List of peaks:

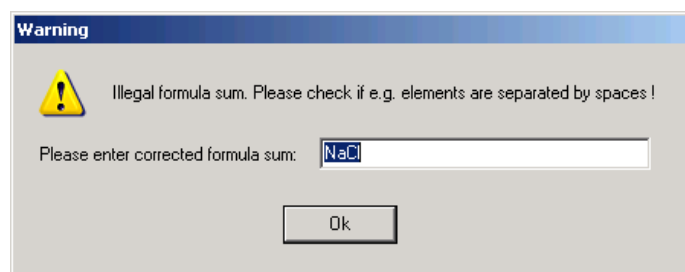
d.	Int.
3.2447	82.5
2.8100	1000.0
1.9870	616.9
1.6945	17.7
1.6224	186.5
1.4050	76.8
1.2893	7.9
1.2567	192.4
1.1472	134.3
1.0816	8.1

Podemos crear una base sencillamente introduciendo manualmente los datos mediante el “User Database Manager” (que podemos nombrar de aquí en adelante como UDM) Para ello lo abrimos y hacemos clic en el botón “Add”



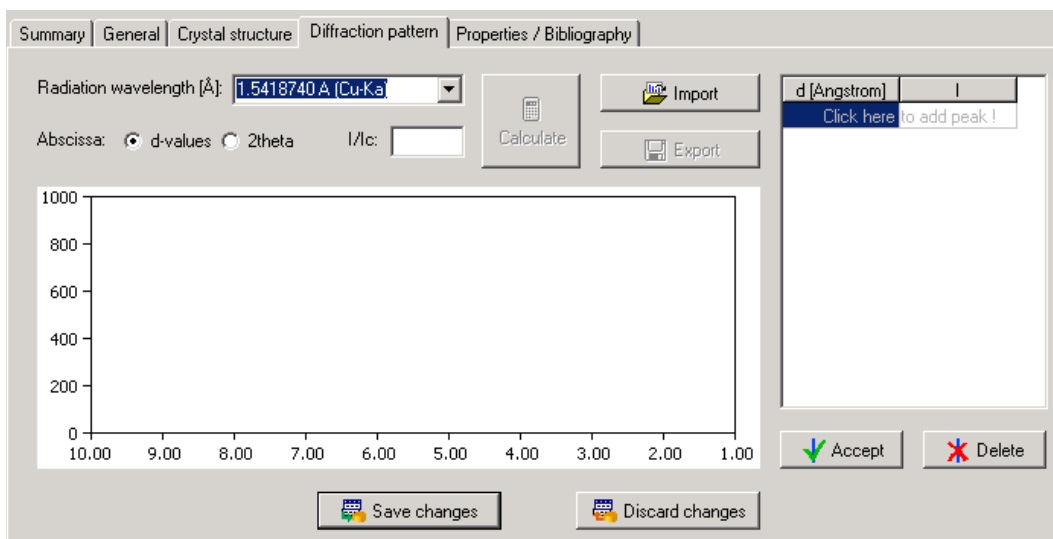
Automáticamente en el espacio inferior veremos activada la pestaña “General” y el cursor dispuesto en el campo “Sample name” del cuadro *Phase description* este cuadro contiene los cuatro campos que se usan para la identificación de una entrada en la “Lista de entradas” Introduciremos los datos correspondientes al nombre de la muestra, “Common Salt”, y pulsamos el tabulador (Tab) para avanzar al campo siguiente “Formula sum:”

**ATENCIÓN:** debemos introducir la fórmula del cloruro sódico, pero usaremos la convención de nombres utilizada en los archivos CIF o PDF-standard, que requiere escribir un **espacio en blanco** entre Na y Cl, de todas formas si nos olvidamos saltará un cuadro de aviso



Pulsamos Tab para avanzar de campo y rellenamos los dos siguientes, por último clicaremos sobre el botón \*(excelent) del campo Quality para definir la calidad del patrón (por defecto está definida en B(none) ya que no se conocen datos. Si lo hemos hecho bien el aspecto será este:

Para introducir los valores de la bibliografía de nuestra lista de picos, tendremos que abrir la pestaña “Diffraction pattern” (el aspecto cambia) y en el cuadro de la derecha clicar donde dice “[Click here](#) to add Peak” bajo el encabezado d(Ångstrom) y en la zona resaltada de azul.

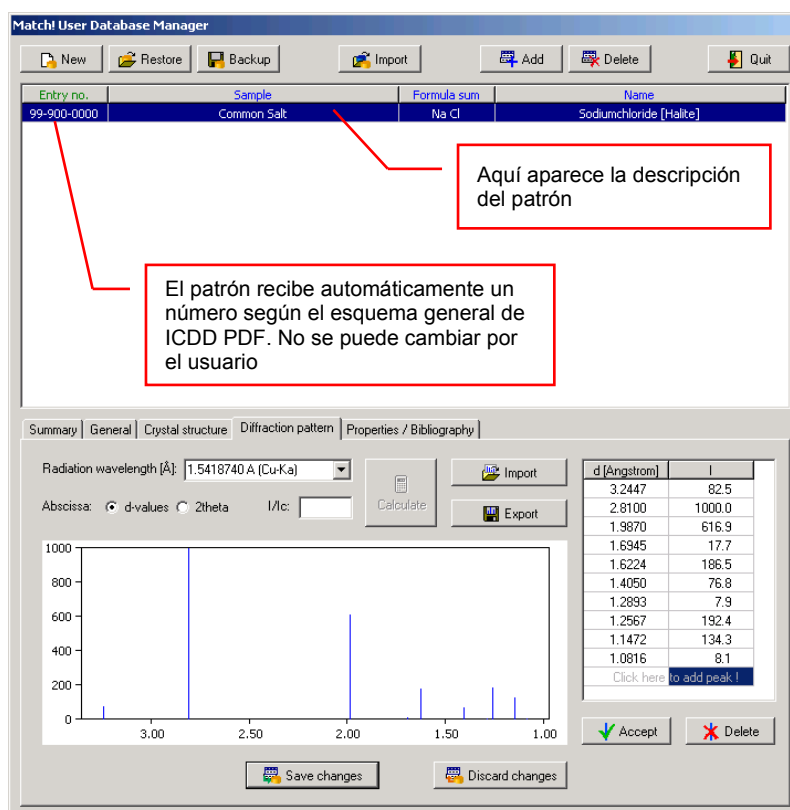


Introducimos el valor de d del primer pico y nos desplazamos al campo siguiente mediante el tabulador, que nos permite escribir la intensidad; pulsamos de nuevo el tabulador y avanzaremos para introducir el valor de d del segundo pico y así sucesivamente con todos. Al finalizar la última entrada acabamos pulsando el tabulador y a continuación el botón **“Accept”** para fijar los datos; en el cuadro de la izquierda irán dibujándose automáticamente las líneas de nuestro patrón.

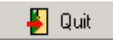
d [Angstrom]	I
3.2447	82.5
2.8100	1000.0
1.9870	616.9
1.6945	17.7
Click here to add peak !	

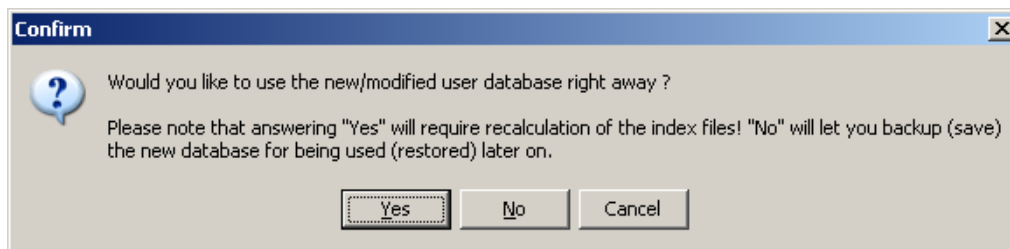
*Proceso de llenado; los campos se activan pulsando el tabulador*

Por último en el cuadro general salvaremos el patrón pulsando **Save changes**



El patrón recibe un número, empezando por 99-900-0000 según las reglas de ICDD PDF, **que no se puede alterar por el usuario**.

Solo falta guardar la base de datos; podemos hacerlo sencillamente al salir del UDM pulsando en el botón  en cuyo caso obtenemos este aviso:



*¿Desea usar la base de datos nueva (o modificada) a partir de ahora?*

*Tome nota que si contesta "Yes" se procederá recalcular el archivo indexado, si responde "No", guardará su base de datos para poder restaurarla en un futuro*

Por el momento contestamos que **"No"**, lo que nos permite abrir un cuadro de directorios y nombrar nuestra base de datos.

He elegido para nuestra ruta C:/Archivos de programa/Match/Tutorial/ y como nombre **User\_dbtutorial** la extensión de estos archivos es .Match! user database (\*.mtu). por lo que nuestro archivo se guardará con esa extensión.

C:/Archivos de programa/Match/Tutorial/ **User\_dbtutorial.mtu**

## ENTRADA MANUAL DE DATOS DE ESTRUCTURAS CRISTALINAS

Si una publicación no contiene los datos de difracción es posible que contenga los datos de la estructura cristalina de la fase, UDM puede incorporarlos y transformarlos en datos de difracción. El ejemplo que incorporaremos será un cuarzo cuyos valores de la estructura cristalina se recogen en una publicación científica; la ficha es la siguiente:

Title:	Alpha-quartz	
Formula Sum:	SiO <sub>2</sub>	
Chemical name:	Silicondioxide	
Mineral name:	Quartz	
Cristal structure data		
Cristal system:	Trigonal	
Space group:	P 32 2 i	
Unit cell:	a = 4.914	c = 5.405
	alpha = 90.0	gamma = 120.0
Atomic coordinates:		
Si	0.4698	0.0000
		0.6667
O	0.4145	0.2662
		0.7856
Reference:		
G.Smith, L.E. Alexander, Acta Cryst. 16(6), 462 (1963)		

Introduciremos estos datos en el siguiente orden

Abriremos UDM, pulsaremos sobre Add para generar una nueva entrada y comprobaremos que la pestaña General se despliega y el cursor se situa en el campo “name”, de la manera que ya sabemos introduciremos los nombres en los campos, recordando la necesidad de dejar un espacio en blanco al introducir los componentes de la fórmula, escribiremos para ello “**Si O2**” la calidad del difractograma la evaluaremos como “**C (calculated)**” pues el difractograma será calculado a partir de datos cristalográficos.

Ahora pulsaremos en la pestaña “**Crystal Structure**”.

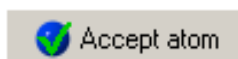
Como el cristal es trigonal activaremos la casilla “Hexagonal/trigonal” en el cuadro “Crystal system”.

Usaremos la combo box para seleccionar el grupo espacial; la información nuestra dice que es el “P 32 2 1”.

Desplegando la información del campo seleccionaremos el valor **P 32 2 1 (154)**, el número entre paréntesis corresponde al dado en las tablas internacionales de cristalografía

Después, **y no antes**, de seleccionar el sistema cristalino y el grupo espacial, introduciremos los datos de los parámetros de la celda del cristal, los valores a: y c: estarán resaltados y para acceder a los campos podemos usar el tabulador, tras colocar los valores de a y c el siguiente campo activo es el de los parámetros de los átomos.

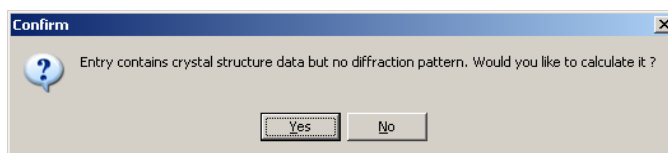
El primer átomo es **Si**, los valores se activarán para X(introduciremos 0.4689),Y(introduciremos 0.0),Z(introduciremos 0.6667), y como no hay datos para el factor de desplazamiento isotrópico (**Bi**) ni para el factor de ocupación (**Occ**) pulsaremos el tabulador, los valores por defecto serán 1.0 en ambos casos y alcanzaremos el campo **Element** para introducir los valores del oxígeno. Al terminar pulsaremos el botón “**Accep atom**”



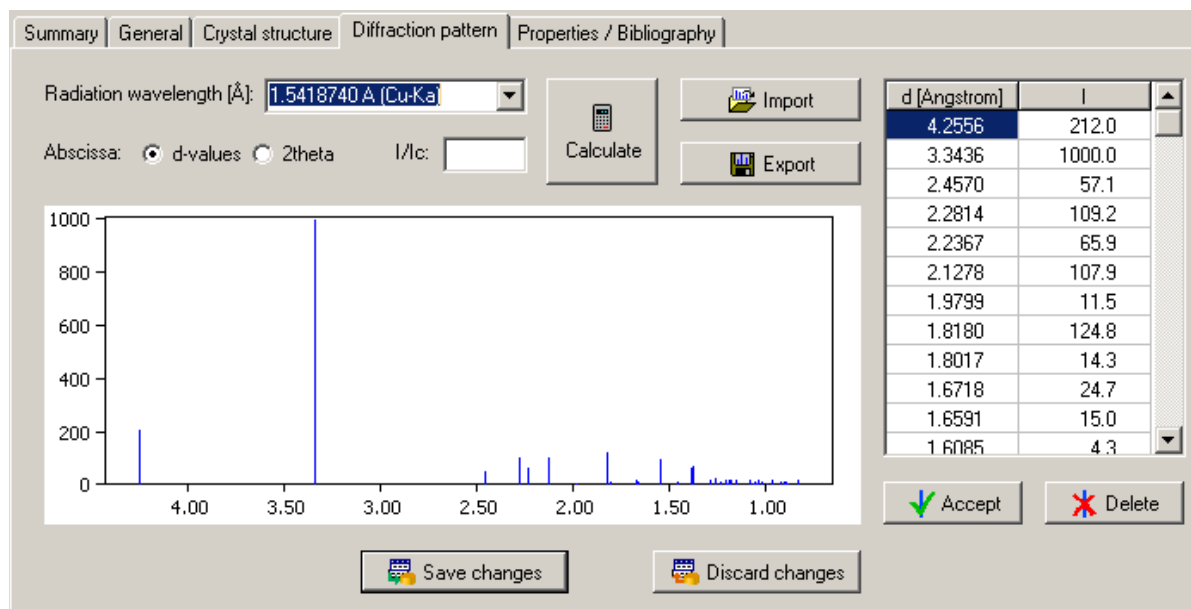


Para transformar los datos abriremos la pestaña “**Diffraction pattern**” observaremos el siguiente mensaje...

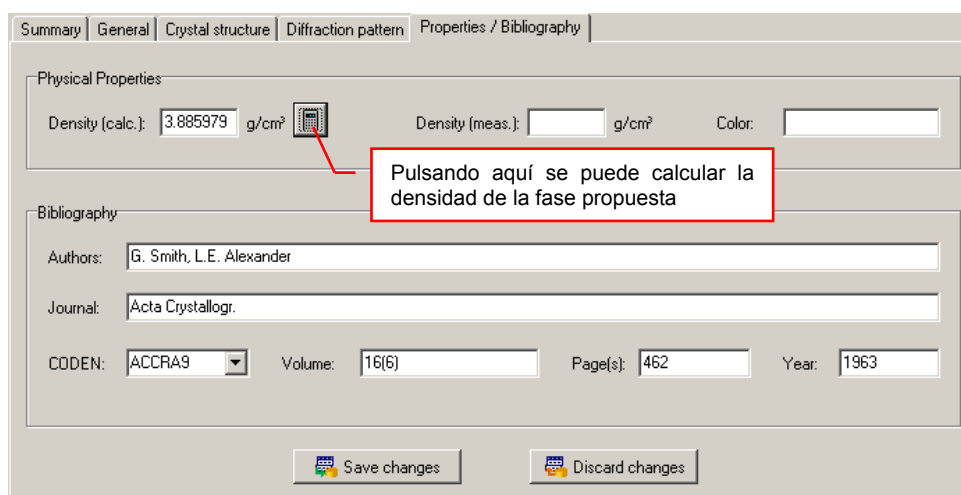
...que naturalmente aceptaremos



El programa calcula los datos correspondientes a las reflexiones de los picos del difractograma y los muestra en la pestaña.



Ahora en la pestaña correspondiente a Properties / Bibliography podremos introducir los datos de la publicación bibliográfica. El primer campo es el del autor escribiremos los nombres G. Smith y L.E. alexandre, pulsaremos el tabulador para pasar al campo Journal y al escribir **Acta Cr** el nombre se autocompleta a Acta Crystallogr. Pulsamos el tabulador y aparecerá en CODEN: **ACCRA9** que es el código de esta publicación, seguimos usando el tabulador para rellenar el volumen pagina y año.



Por último pulsamos sobre el icono de la calculadora y observaremos que aparece el valor 3.885979 g/cm<sup>3</sup> como valor de densidad calculada, importante para la localización de este patrón. Solo resta salvar los cambios para ver como aparece la entrada del patrón en nuestra base de datos.

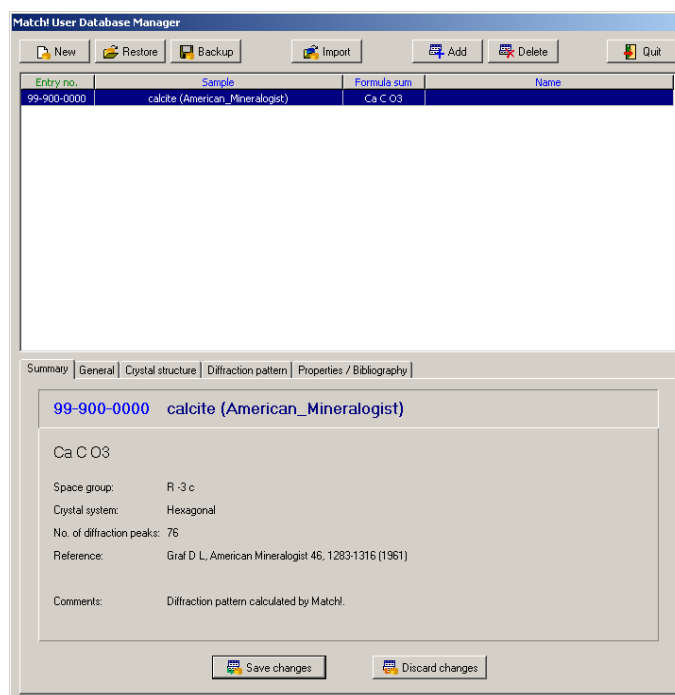
## CALCULO DE PATRONES PARA ESTRUCTURAS CRISTALINAS IMPORTADAS DESDE UN ARCHIVO .CIF

Los datos de las estructuras de los cristales pueden obtenerse mediante algún archivo informático, éstos archivos tienen la extensión .CIF, consecuentemente podemos importar nuestros datos sin necesidad de realizar ninguna entrada manual, esto evita errores de transcripción.

Para ver un ejemplo abramos el UDM, después pulsaremos sobre el botón **“Import”**



Abriremos un cuadro de directorios que permite seleccionar desde el tutorial de Match el archivo **calcite.cif**, en el momento de abrirlo y tras unos segundos puede verse que el programa **genera automáticamente** la entrada.



Y podemos comprobar que todos los datos se colocaron en los campos de las diferentes pestañas y solo queda guardar los cambios. Este archivo .CIF fué tomado desde el American Mineralogist Crystal Structure Database <http://www.geo.arizona.edu/AMS/amcsd.php> aunque sus datos correspondientes al grupo espacial fueron modificados al convenio actual.

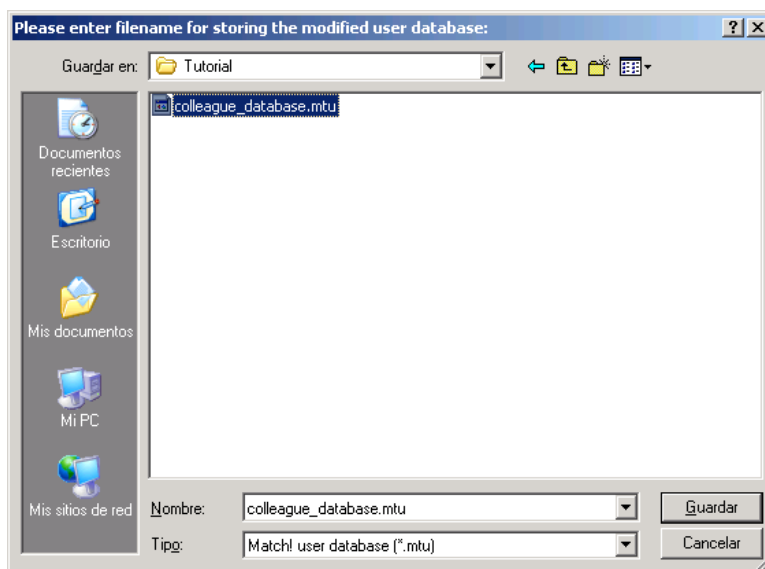
## ENTRADAS OBTENIDAS DESDE BASES DE OTROS USUARIOS

Si hay más de un usuario del programa Match es lógico pensar que puede compartirse información, particularmente la concerniente a bases de datos de patrones generados con datos propios. Esto es fácil de realizar con el UDM, pues el programa puede añadir entradas a nuestra base de datos desde otras bases de datos generadas con Match, por ejemplo la de un colega

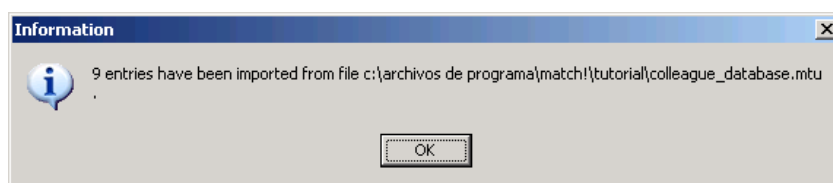
Abriremos el UDM. El primer paso es efectuar un backup de la base de datos de nuestro colega pulsando el botón **“Import”**.



Se abrirá un cuadro de diálogo para seleccionar el directorio donde se encuentre la base donante, en este caso en ...Tutorial. Las bases de datos de usuario tienen la extensión **.mtu** (**Match! user database**) y por lo tanto el tipo de archivo que tendremos que seleccionar es este, podremos ver disponible la **colleague\_database.mtu**

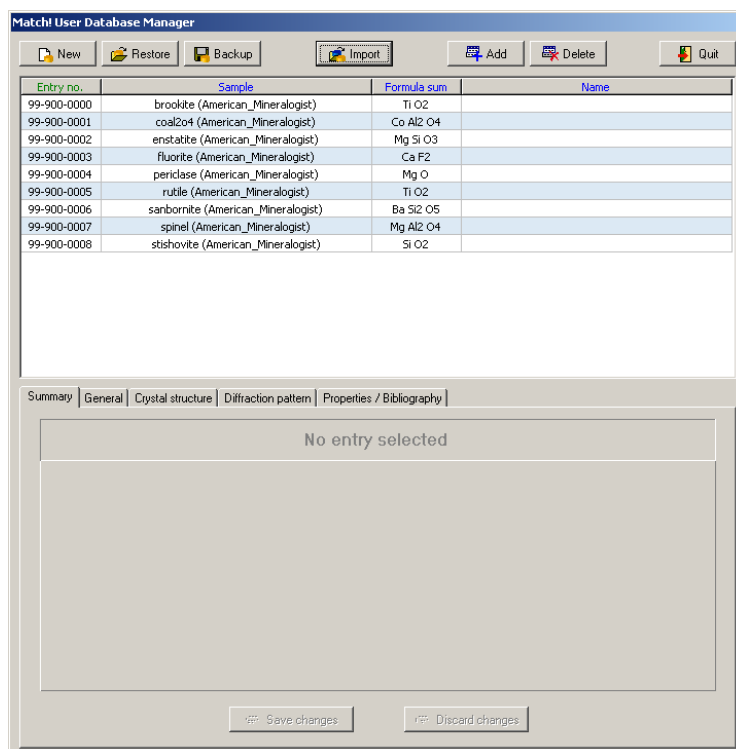


Para incorporarla basta con pulsar **Abrir**. Aparece el aviso de que el número de entradas de la base donante se ha incorporado a las de nuestra base.



El mensaje indica que se han importado 9 entradas desde esa base, se pulsa OK y las entradas aparecerán en la lista de entradas. Observaremos que la importación asigna números de entrada de forma automática (no modificables por el usuario) y la base de datos nuestra aumenta en 9 entradas.

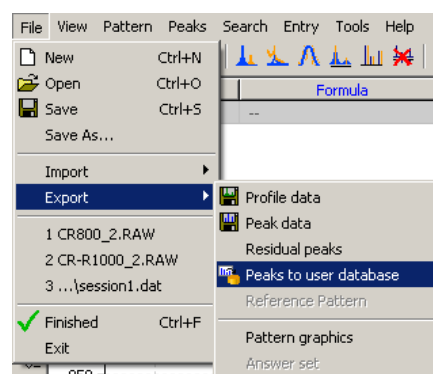
Si estuviéramos trabajando con una base de datos estas entradas se unirían a nuestra base con los números adecuados



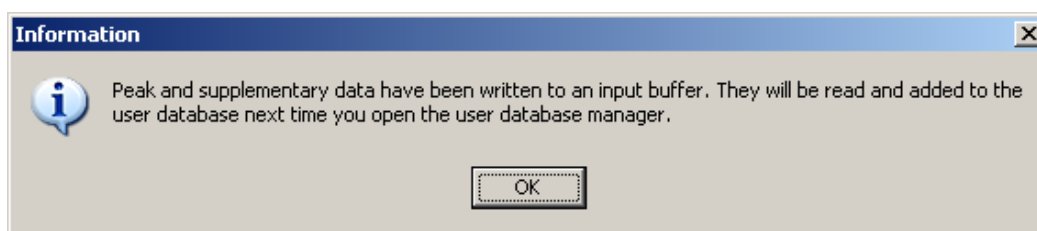
## AÑADIR UN DIFRACTOGRAMA EXPERIMENTAL

Otra opción para añadir un patrón de difracción a nuestra base de datos es la de añadir nuestro propio difractograma experimental. Pero esta operación no se realiza desde UDM sino desde la ventana principal de Match. Cuando se obtienen los picos de difracción bien por haberlos calculado desde un difractograma experimental o por importarlos de un archivo de picos podemos incorporar a nuestra base de usuario este patrón como una entrada mediante el menú **File > Export > Peaks to user database**.

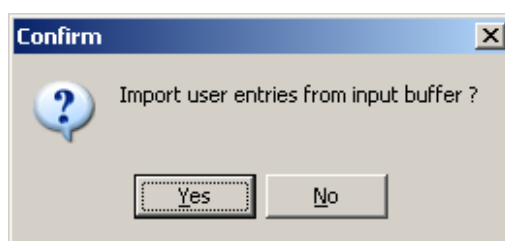
Por ejemplo en nuestro caso se tiene abierto el difractograma CR800\_2.raw, se calculan los picos (basta con pulsar CTRL+P) y se realiza la secuencia de menús mostrada en la figura.



La respuesta el cuadro de diálogo "Supplementary Data" que permite introducir información adicional sobre nuestra muestra, referente al nombre fórmula y mineral.

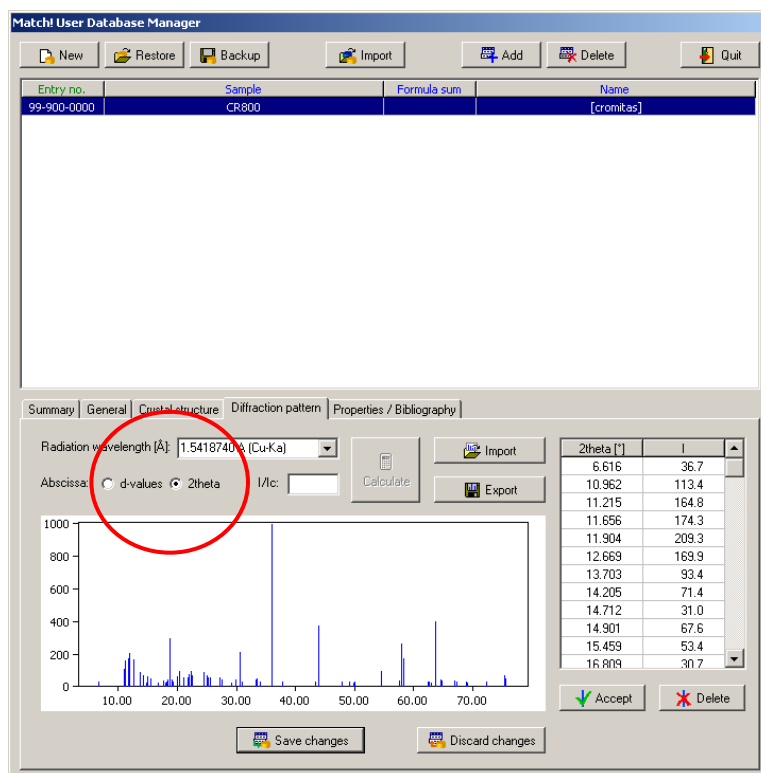
 A dialog box titled 'Supplementary Data'. It contains a text area with the instruction: 'Please enter some more information by which your diffraction pattern can be identified in the user database:'. Below this are four input fields: 'Sample name:' with 'CR800', 'Formula sum:' with 'Cr O Al O Mg O', 'Chemical name:' with 'Oxido de aluminio magnesio y cromo', and 'Mineral name:' with 'Cromita'. There are 'Ok' and 'Cancel' buttons at the bottom.


Al aceptar, la información y los datos se almacenaran en un buffer de memoria de entradas para el UDM, de manera que la próxima vez que se abra, el programa preguntará si estos datos se incorporan como una entrada más.



Al abrir de nuevo el UDM match pregunta si la entrada almacenada en la memoria se añade a la base de usuario, si se acepta podremos ver la entrada y los picos y el patrón en la ficha correspondiente.

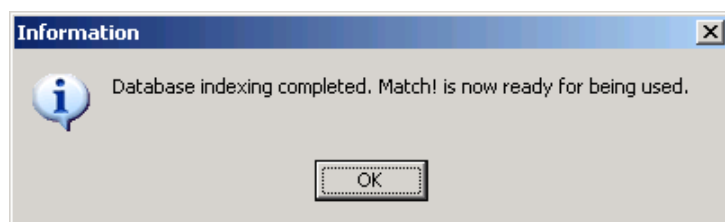
Recuerda que la lista de picos posiblemente marque  $2\theta$  frente a intensidad y por defecto verás (d) frente a intensidad (I) para ver la figura del patrón selecciona la adecuada abscisa ( $2\theta$ ).



Como se ha mencionado una base de usuario nueva o modificada tiene que activarse antes de poder usarse. Este truco se ha introducido en el programa para evitar el tener que repetir la indexación. Así se puede trabajar con la base de patrones que permiten la identificación (por ejemplo PDF2) mientras se confecciona una base de usuario adecuada. Cuando pensemos que nuestra base de usuario tiene las adecuadas entradas, en el momento de abandonar UDM (**Quit**) y a la pregunta que realiza el aviso...

*¿Desea usar la base de datos nueva (o modificada) a partir de ahora?  
Tome nota que si contesta "Yes" se procederá recalcular el archivo indexado, si responde "No", guardará su base de datos para poder restaurarla en un futuro*

...podemos contestar "Si"; el programa volverá a indexar todas las bases presentes, primero leerá PDF2 después la base de usuario y por último creará el índice.



Al finalizar aparece el aviso de que el indexado está completo y el programa puede usarse.

En este momento tendremos una base de datos particular operativa desde el momento en que se abre Match!

Es importante el saber que durante las sesiones y al finalizar el trabajo con el UDM dependerá de las opciones de guardado que se escojan para que al abrir Match! se proceda a indexar de nuevo las bases de datos.

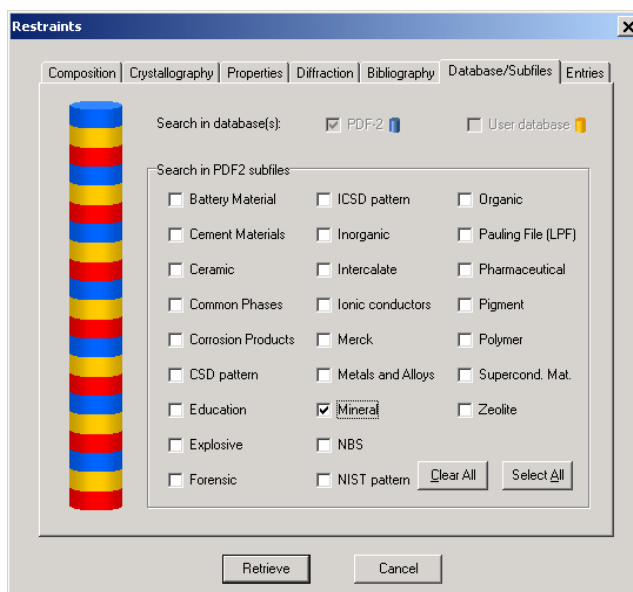
Así mismo, los botones "Restore" y "Backup" tendrán la función de abrir y guardar, respectivamente, la base de usuario; Restore puede recuperar la base en la que hubiésemos trabajado la última vez.

## AÑADIR UN DIFRACTOGRAMA CONTENIDO EN LA PDF2 O PDF4

Match! puede cotejar prácticamente toda la base de datos PDF2 o PDF4, lo que supone mas de 100.000 entradas, por lo que no es necesario preparar ninguna base parcial.

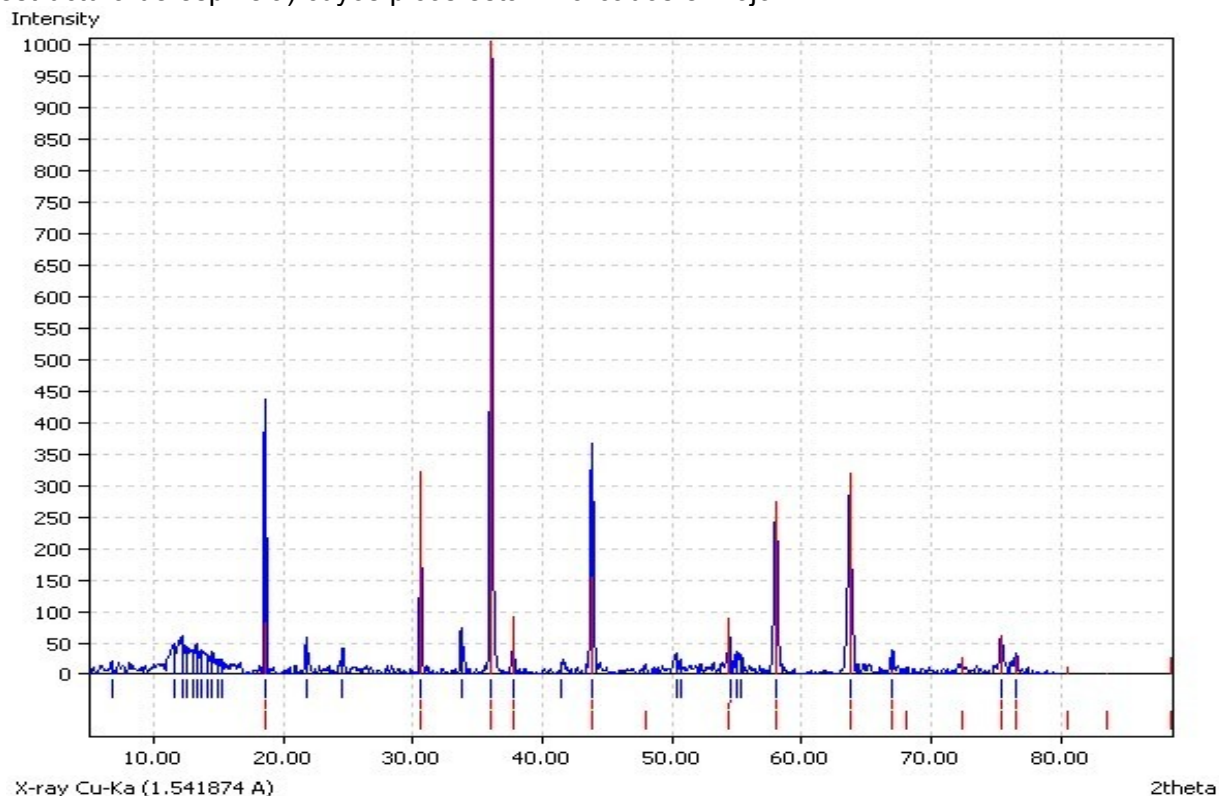
Dentro de restricciones se encuentra "Database/Subfiles" que permite restringir la búsqueda y cotejo a una categoría de archivos extraídos de la base general (Battery,Material, Ceramic, etc.)

En el momento de iniciar la identificación de nuestra muestra, solo cotejará los seleccionados.



No obstante puede que para completar nuestra base de usuario pudiera ser interesante incluir algún patrón. Tenemos una posibilidad para ello, introducir los datos manualmente tal como se indicó, pues tendremos la lista de picos y suficiente información complementaria además la estructura de la ficha permitirá rellenar los campos de UDM con facilidad.

Veamos un ejemplo. Supóngase que tras una búsqueda el difractograma experimental (en azul) se ajusta bastante bien con una entrada la 00-078-00546 (un óxido de níquel y galio con estructura de espinela) cuyos picos están marcados en rojo.



Para recoger los datos de la entrada tenemos algunas posibilidades, veamos la figura:

**1** El difractograma ha sido importado y cotejado y se ajusta bien a una entrada.

**2** La entrada seleccionada es 00-78-0546, se marca y se puede ver su ficha PDF al pulsar el botón marcado con el círculo

**3** Si se opta por la impresión se obtendrá la ficha completa de la entrada

**4** Si se opta por exportar el patrón de referencia se obtendrá un archivo (.dif) que puede insertarse en un editor de texto

Formula	Name	P(peakpos.)	P(I/10)	I scale fct.	Quant.(%)	FoM
Experimental pattern: c:\diffdat1\jvgimeno\CR-R1200.RA W (cr-r1200_2.ra		1.0000	1.0000	1.0000	--	1.0000
04	Nickel Gallium Oxide (Spinel)	0.5929	0.5791	1.0091	100.0	0.7773

Entry # 00-078-0546

**Phase classification**

Name Nickel Gallium Oxide  
 Mineral Name Spinel  
 Formula NiGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>  
 Pearson symbol cf56  
 Corundum factor 5.8  
 Quality C (calculated)

**Bibliographic data**

**Publication**  
 Reference , Calculated from ICSD using POWD-12++ 92, 443 (1997)

**Cell parameters**  
 a=8.261 Å  
 Cell volume 563.76 Å<sup>3</sup>  
 Z 8

**Diffraction data**

**Published diffraction lines**

d [Å]	Int.	hkl	Remark
4.76949	84	1 1 1	

como se muestra en ella, podemos generar y guardar un archivo con los valores de los picos (pasos 1, 2, 4); éste tendrá extensión \*.dif, se puede guardar en disco y posteriormente insertarse directamente en un editor de texto. El resultado sobre Word es este:

```
# PDF entry 00-078-0546 Copyright International Centre for Diffraction
Data (ICDD)
4.769490      84.0
2.920700     321.3
2.490790    1000.0
2.384750     92.0
2.065240    154.1
1.895200      2.0
1.686270     91.0
1.589830    274.2
1.460350    318.3
1.396360      5.0
1.376830      1.0
1.306170     28.0
1.259790     63.0
1.245390     29.0
1.192370     14.0
1.156770      3.0
1.103920     28.0
```

La columna primera es valor de  $d$  (Å) y la segunda intensidades, desde aquí se puede generar manualmente la entrada con UDM. Obsérvese como la impresión recoge el copyright de ICDD.

Pero también podemos seleccionar una entrada y proceder a imprimir su ficha (pasos 1, 2, 3) esto nos proporcionará más información suplementaria para introducir en las pestañas del UDM. Véase ficha adjunta.