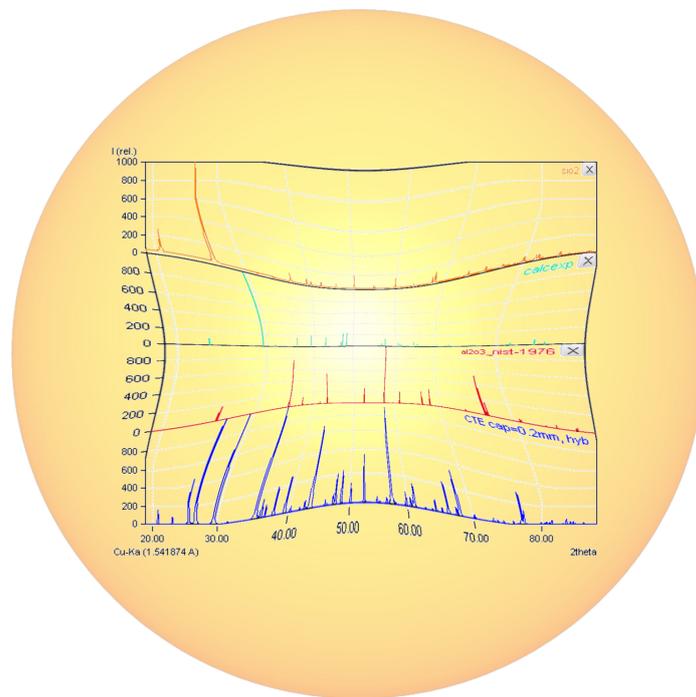


# MATCH!

Phase Identification from Powder Diffraction - Version 2



Identificación de fases desde la difracción de polvo al azar

Guía en Español basada en la versión 2.1.3 Bulid 217





Dr. Holger Putz



Phase Identification from Powder Diffraction - Version 2

Libro de tutorial  
Versión 2.1.3 Bulid 217

Traducido al español por Prof. Santiago Rodríguez Almenar



## Match! – Phase Identification from Powder Diffraction – Version 2

Autor: Dr. Holger Putz, Crystal Impact, Bonn, Germany.

Traducido al español por Prof. Santiago Rodríguez Almenar

Copyright © 2003-2013 by CRYSTAL IMPACT  
Dr. H. Putz & Dr. K. Brandenburg & GbR  
Kreuzherrenstr. 102  
D-53227 Bonn  
Germany  
E-mail: [info@crystalimpact.com](mailto:info@crystalimpact.com)  
World Wide Web: <http://www.crystalimpact.com>

Todos los derechos del software y el material impreso que le corresponde y acompaña están reservados. Cualquier copia del software es propiedad de CRYSTAL IMPACT o sus delegados. Todos los derechos reservados.

No se puede reproducir, transmitir, almacenar en cualquier forma o por cualquier medio ninguna parte de este manual sin permiso de su propietario.

El software Match está protegido por las leyes de copyright y los tratados internacionales. No obstante está permitido realizar una copia de seguridad del material o para su archivo.

El producto se entrega “tal como es” sin garantía expresa o implícita de uso o funcionamiento fuera de las condiciones para las que ha sido escrito.

Match! versión 2 usa la librería Qt. Qt es una herramienta de C++ (copyright (C) 2010 por Nokia Corporación y subsidiarios) para más información véase <http://qt.nokia.com>.

Match! Usa bajo licencia las librerías Qt bajo LGPL v. 2.1 pueden verse las condiciones de la licencia en (<http://www.gnu.org/licenses/lgpl-2.1.html>).

Según las condiciones de licencia, §4 Match! Usa Qt como shareware.

Puede descargarse los códigos fuentes desde nuestro servidor

(<http://www.crystalimpact.com/download/match/Qt/qt-everywhere-opensource-src-4.7.3.zip>).

Mac es una marca registrada de Apple Inc., Cupertino, CA, U.S.A., registrada en U.S.A. y otros países.

Microsoft y Windows son marcas registradas de Microsoft Corp., Redmond, WA, USA.



## Bienvenido

Esta guía le proporcionará una introducción al nuevo software 2 de Match! Le guiará a través de las cuestiones más importantes del software lo que le permitirá empezar a usarlo en sus propios proyectos.

Bienvenidos a la versión 2 de nuestro software Match!, este capítulo contiene gran cantidad de importante información que le ayudará a usar Match! por primera vez, por tanto es conveniente tomarse un poco de tiempo en leerlo e intentar comprender su contenido.

Si ha usado una versión previa de Match 1 se recomienda leer el capítulo “Lo nuevo en Match! 2 respecto a la versión Match! 1”, donde se revisan los cambios más importantes entre versiones. Este capítulo se recomienda también al usuario nuevo que quiera conocer las nuevas posibilidades de la versión.

Si Ud. es un usuario experimentado y quiere revisar rápidamente como manejar el software lea el capítulo “Tabla de combinaciones con el botón de ratón y teclado”.

Hay dos accesos rápidos que deberán tenerse en cuenta y memorizar:

- F1 en Windows (Cmd+? En Mac) abrirá el menú de ayuda en línea en la página del índice, página que le permitirá acceder de manera fácil a la información acerca de las funciones del teclado.
- Ctrl+J<sup>1</sup> mostrará una tabla con todas las operaciones del ratón y accesos rápidos desde teclado (atajos) que se pueden usar.

Usando estos atajos se pueden clarificar varias cuestiones.

---

<sup>1</sup> En Mac debe usarse Cmd en lugar de Ctrl

## Lo nuevo en Match! 2 respecto a la versión Match! 1

Se refiere en este capítulo una lista de los cambios más significativos en la nueva versión de Match! 2 comparada con las versiones anteriores de Match! 1. El capítulo está pensado para los usuarios de la versión anterior, pero también para los nuevos usuarios que quieran aprender sobre los avances realizados en el nuevo software.

### Barras de herramientas y menús.

Antes que nada, se dará cuenta de que muchas barras de herramientas p.ej. las de patrones y la lista de candidatos de candidatos se han remplazado por menús contextuales accesibles al pulsar el botón derecho del ratón.

### Atajos del teclado y ratón.

Una variedad de operaciones como la edición de picos, el zoom o el desplazamiento de la pantalla se han modificado de manera que pueden ser accesibles mediante combinaciones de teclado y pulsaciones del ratón ; por lo tanto si Ud. tiene experiencia en el uso de las versiones 1. # le recomendamos la lectura del epígrafe “Tabla de combinaciones del teclado y del ratón” del final del texto; más aún se ha procurado que la tabla esté en una hoja independiente para poder separarla y plastificarla si es necesario. Si está trabajando con el programa puede acceder en cualquier momento a esta información pulsando “Ctrl+J” o en Mac “Cmd+J”

### Funciona en Mac, Linux y por supuesto en Windows

La igual que en su versión anterior Match! funciona bajo Windows, pero además la nueva versión puede rodar en Mac OS X y plataformas de Linux. Afortunadamente no es necesario decidirse por un sistema operativo al comprar el software. Puede conseguir los instaladores en las tres plataformas mencionadas, por lo que puede usarlo en la que necesite. Por supuesto las instalaciones múltiples están condicionadas al tipo de licencia (puesto único o de multipuesto, por ejemplo campus)

El software ha sido probado en Mac basados en SO X (10.5 “Leopard”, 10.6 “Snow Leopard”, 10.7 “Lion” y 10.8 “Mountain Lion”(versión previa)), Linux (Intel de 32 bits), Windows XP, Vista, Windows 7 y Windows 8 (versión previa).

No obstante en Mac OS X y Linux existe una limitación debido al hecho de que algún software utilizado por Match no compatible para estas plataformas. Las bases de datos cristalográficos ICDD PDF-4 o PDF-2 de 2005 y posteriores no se pueden utilizar<sup>2</sup>.

Además hay dos accesos rápidos que deberán tenerse en cuenta y memorizar:

- F1 en Windows (Cmd+? En Mac) abrirá el menú de ayuda en línea en la página del índice, página que le permitirá acceder de manera fácil a la información acerca de las funciones del teclado.
- Ctrl+J mostrará una tabla con todas las operaciones del ratón y accesos rápidos del teclado (atajos) que se pueden usar.

Usando estos atajos se pueden clarificar varias cuestiones.

---

<sup>2</sup> N del T: Afortunadamente las bases de datos COD suministradas son suficientes para muchos propósitos, amén de la posibilidad de introducir datos manualmente etc...

## Funciones y procesos automáticos

Aunque pueda parecer un poco extraño hablar de esta característica, se dará cuenta de ella en el momento en que ejecute match por primera vez.

De forma similar a la versión 1 la versión 2 contiene varias funciones automáticas. Es factible además definir los pasos que el programa realizará como parte de un proceso automático. Por ejemplo, puede pedirse a Match que de manera automática al importar los datos de un fichero .raw, muestre el ajuste del perfil, obtenga la línea base, busque candidatos...etc.

En la nueva versión estas opciones se han ampliado, Match es capaz ahora de seleccionar múltiples fases coincidentes (y no solo una como lo hacía la versión anterior), por lo tanto el programa ahora es capaz, de determinar automáticamente los componentes de una mezcla de fases cristalinas por sí solo. Aunque Vd. sabe que hay muchos casos en los que las especies minoritarias no se identifican de esta manera o que el software no las reconoce.

Además de la opción de establecer opciones automáticas para cada paso individual puede también escogerse entre los distintos “niveles de usuario”.

Éstos se muestran en un menú desplegable Tools / Options / Batch al principio de la pestaña como se muestra en la figura 1. Los niveles de usuario definen una serie acciones automáticas razonables para el usuario seleccionado. Así el nivel “Automático” hace que el programa intente llevar a cabo el solo al identificación, mientras que el nivel “Experto” obliga a seguir cada una de las etapas al operador. Por supuesto también pueden guardarse sus propios paquetes de opciones como un nivel de usuario nuevo.

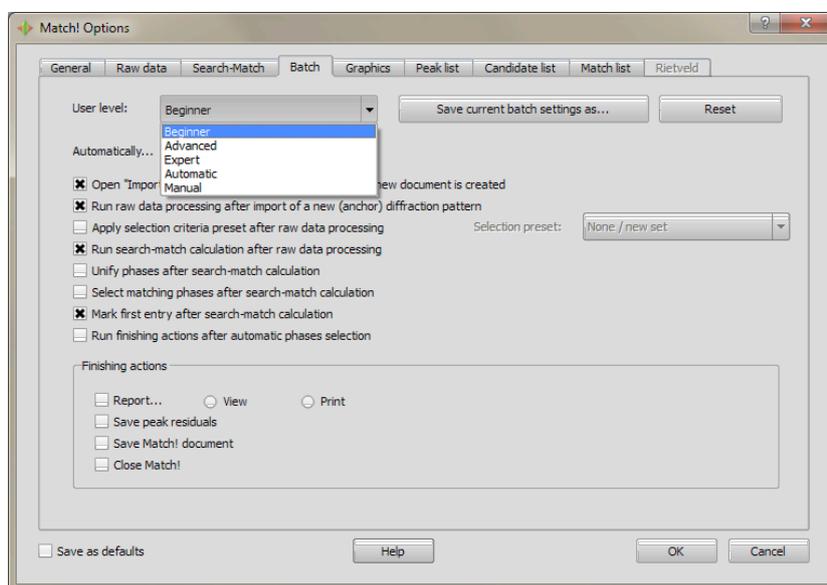


Fig. 1: A esta pestaña Batch se accede desde el menú Tools/Options/Batch aquí se define el nivel de Usuario (puede verse el cuadro que despliega) y se pueden precisar que funciones se ejecutarán de manera automática.

Por defecto el programa se iniciará en modo principiante, lo que supone un procedimiento muy próximo al automático en las primeras etapas. Todo lo que se necesita es seleccionar el fichero con los datos de difracción que se quieren analizar (lo que se le solicitará de manera automática al iniciar el programa)

Posteriormente Match! procesará los datos del archivo fuente, determinará los picos e iniciará el cálculo para cotejar los patrones de la base de difractogramas. Todo lo que habrá que hacer es seleccionar que fases son las coincidentes (por ejemplo con un doble clic o arrastrando las entradas del candidato a la caja de la izquierda desde la lista de la derecha) y por último mostrar el informe que contenga por ejemplo la lista de fases y sus posibles porcentajes (seleccionado el menú View/Report)

Finalmente puede observarse que la nueva versión de Match! Puede controlarse desde un programa externo usando un archivo por lotes desde donde puede invocarse la ejecución del programa. Se dan más detalles en la p. 64 del Apéndice.

### **Refinado de estructuras por el método Rietveld usando FullProf**

Con la nueva versión de Match!, y a partir de la actualización 2.1.0 es posible realizar cálculos de refinado Rietveld de estructuras para "demostrar" la validez de la identificación de una fase, o para mejorar el análisis cuantitativo.

Todos los ajustes de parámetros y el análisis de los resultados se pueden hacer desde la interface de Match! 2, Incorporando el paquete de Rietveld conocido como "FULLPROF" desarrollado por J. Rodríguez - Carvajal, publicado en Physica B.192, 55 (1993); que se puede descargar desde <http://www.ill.eu/sites/fullprof>

### **Mostrar y comparar más de un difractograma**

En la versión previa, solo se podía importar un solo difractograma en cada sesión, en la nueva es posible importar perfiles adicionales (pulsando Ctrl+I) lo que mostrará el difractograma elegido sobre el difractograma experimental en uso. Esta posibilidad es muy útil cuando se han registrado varios difractogramas de un compuesto y tras algún tratamiento, se quiere decidir si algún determinado pico o especie existe o se ha transformado. Para ayudar la comparación, puede mostrarse una línea vertical en la posición del cursor (pulsando Ctrl+X), con lo que se comparan las posiciones de los picos con buena precisión.

### **Búsqueda rápida de entradas de fases específicas.**

Esta nueva característica es extremadamente útil en una variedad de situaciones por ejemplo:

- A veces se conocen de antemano la existencia de determinadas fases en la muestra, y se desea introducirlas antes de dedicarse a buscar más detenidamente otras, posiblemente minoritarias.
- En otros casos se tiene la sospecha de que cierto compuesto estará presente y se quiere ver rápidamente un patrón de referencia antes de comprobarlo.
- Tal vez le gustaría poner de relieve la existencia de una cierta fase con objeto de usarla como patrón interno para la corrección del error del ángulo  $2\theta$ .
- Por último, pero no menos importante es una forma conveniente de mostrar rápidamente la ficha de datos de un determinado compuesto.

En esta versión cualquiera de estas tareas es fácil de realizar.

Sencillamente pulse Ctrl+F (Cmd+F en Mac) o haga clic en el nuevo campo "Find phases / entries" a la derecha de la barra de tareas, luego teclee el nombre, la suma de la fórmula o el número de entrada de ficha de uno o varios compuestos y pulse Enter.

Match! Se asegurará de que las entradas se muestren en la lista de candidatos y automáticamente se resaltará la mejor de ellas según el criterio (por ejemplo nombre o suma de la fórmula). Como resultado los correspondientes perfiles de difracción se mostrarán en el área gráfica.

En este momento Vd., estará preparado por ejemplo para:

Comparar visualmente el correspondiente patrón o patrones y ver los valores de la “figure-of-merit” (FOM) que se calculan de manera automática.

Seleccionar las correspondientes entradas como fases encontradas pulsando la barra Espacio.

Mostrar la hoja de datos de una entrada pulsando Ctrl+D (Cmd+D en Mac)

Corregir los errores del ángulo 2-teta usando la entrada resaltada como patrón interno, pulsando Ctrl+T (Cmd+T en Mac)

Un ejemplo rápido, Supongamos que ha importado el difractograma experimental, se ha iniciado el proceso de cotejo con la base de datos, se han calculado los valores de la FOM de los candidatos y está listo para llevar a cabo la identificación de sus fases, la pantalla será como ésta. (fig.2)

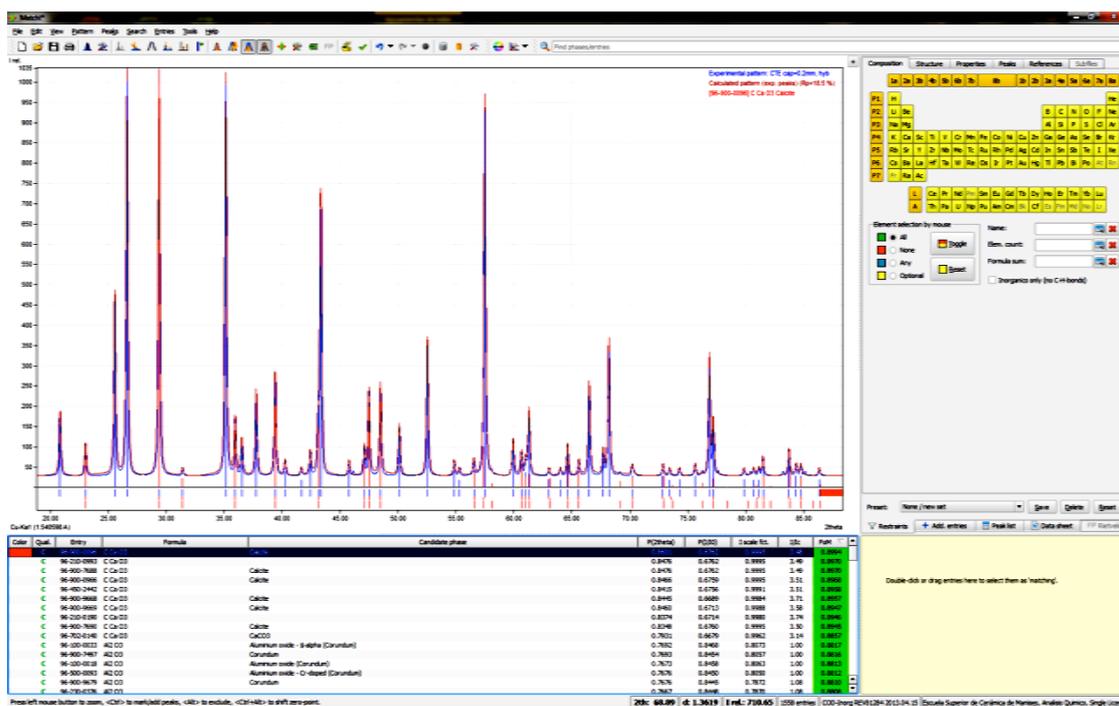


Fig. 2: Se obtiene seleccionando el archivo quickstar.rd al arrancar el programa

Si se quiere encontrar la ficha de difracción correspondiente al cuarzo, pulse Ctrl+F (Cmd+F en Mac) escriba Quartz<sup>3</sup> y pulse “Intro”.

Listo (fig.3), quedará seleccionada la referencia del patrón de cuarzo que mejor FOM tenga (la que más se ajusta a nuestros datos experimentales) En nuestro caso es la entrada 96-090-2601 de “Quartz” con una FOM de 0.8663

<sup>3</sup>Se escribe la especie en inglés; por ejemplo “feldspar” o “quartz” y no feldespato o cuarzo.

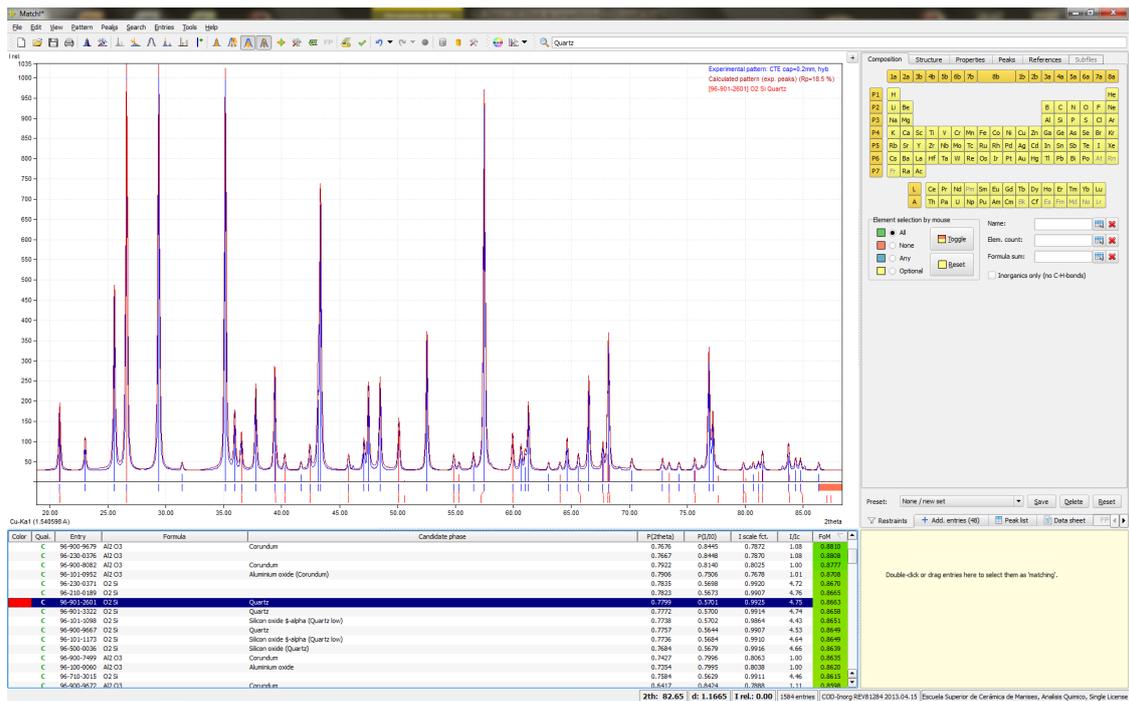


Fig. 3: Se obtiene seleccionando el archivo quickstar.rd al arrancar el programa

Puede usarse inmediatamente como un patrón interno para corregir el error experimental del ángulo 2-teta; pulse Ctrl+T. Los nuevos valores corregidos del ángulo 2-teta para los picos experimentales se tendrán en cuenta automáticamente en todas las "vistas" de los datos, como resultado se producirá una actualización de la lista de candidatos.

Debido a esta corrección el solapamiento entre el valor experimental y el patrón de cuarzo elegido mejora, y por lo tanto la referencia aumenta el valor de la FOM (tendrá a valores más cercanos al 1.000) mostrándose mejor posicionada en la lista de candidatos ahora la entrada 96-901-2601 de Quartz tendrá una FoM de 0.8716

Ahora si se quiere seleccionar esta entrada, dado que ya está resaltada, basta con pulsar la barra espaciadora (space) la referencia aparecerá como coincidente en el espacio reservado a ello (a la derecha de la lista de candidatos), el siguiente candidato (en este caso la 96-210-0993) se resaltará y estará listo para su cotejo Fig. 4.

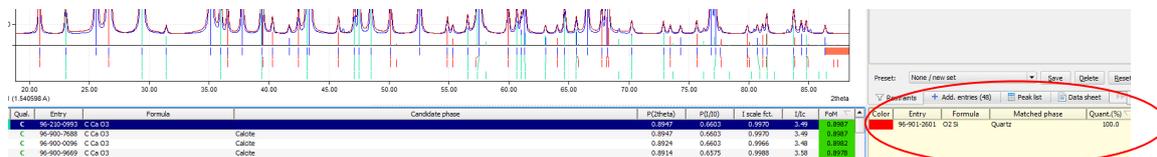


Fig. 4: El cuarzo ha sido seleccionado apareciendo en la pantalla de entradas coincidentes, las entradas de carbonato de calcio parecen las mejores siguientes opciones

En la práctica, se puede seleccionar ahora la siguiente mejor entrada y aceptarla pulsando la barra espaciadora hasta agotar las posibilidades de selección.

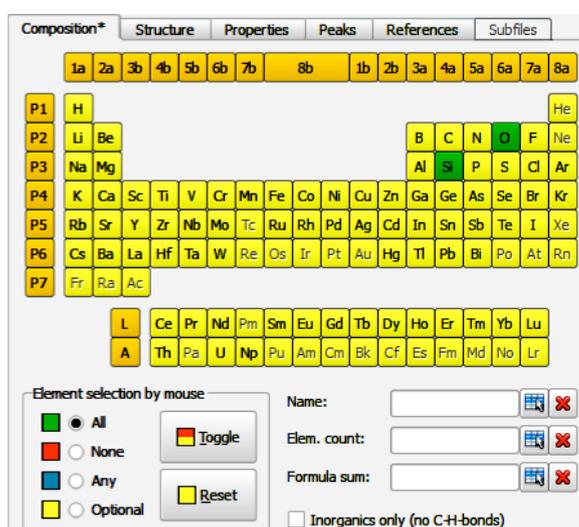
### Uso instantáneo de información adicional disponible.

En la nueva versión es más fácil usar directamente la información adicional que se posea de nuestra muestra (por ejemplo los elementos que pueden estar presentes) sin necesidad de abrir por separado un diálogo de restricciones, como se hacía en la versión anterior.

Todas las selecciones correspondientes se hacen en las pestañas de “Restricciones” o “Entradas adicionales” situadas en la parte superior derecha y los resultados se aplicarán automáticamente en la lista de candidatos y en las entradas que se están cotejando. Esta técnica se denomina “Perpetual restraints” (restricción perpetua) y se usa por ejemplo en las bases de datos como la base “Pearson's Crystal Data” de cristalografía.

Si por ejemplo, se decide que el oxígeno es un elemento que debe estar presente en todas las especies investigadas, basta con seleccionarlo en la tabla periódica mostrada; el elemento pasará a tener el fondo de color verde y todas las fichas mostrarán fases que contengan átomos de oxígeno en su composición.

Como puede verse Match! Usa ahora el mecanismo de restricción perpetua que usa “Pearson's Crystal Data” si ahora asumiéramos que además el Si también es un elemento presente en todas las fases, seleccionando su símbolo veremos que la lista de candidatos se modifica, fases como CaCO<sub>3</sub> (calcita) desaparecen de la lista (no tienen Si) y el número de posibles candidatos se reduce significativamente (313).



Color	Qual.	Entry	Formula	Candidate phase	P(2theta)	P(20)	I scale Int.	Ic	Ref
C	96-901-1494	O2 Si		Quartz	0.7461	0.7147	0.5791	2.99	0.3646
C	96-101-1180	O2 Si		Silicon oxide (Quartz low)	0.7401	0.5857	0.9984	4.82	0.3622
C	96-900-2776	O2 Si		Quartz	0.7969	0.4901	0.5855	3.00	0.3680
C	96-900-5018	O2 Si		Quartz	0.7881	0.4897	0.5842	2.99	0.3655
C	96-901-0146	O2 Si		Quartz	0.8193	0.4652	0.5729	3.01	0.3694
C	96-901-0147	O2 Si		Quartz	0.7626	0.4887	0.5754	3.01	0.3637
C	96-900-5019	O2 Si		Quartz	0.7728	0.4912	0.5884	3.03	0.3636
C	96-900-5020	O2 Si		Quartz	0.6719	0.7261	0.5484	3.07	0.3471
C	96-101-1177	O2 Si		Silicon oxide - $\beta$ -alpha (Quartz low)	0.6309	0.5472	0.9984	4.82	0.3341
C	96-900-4903	Cl <sub>2</sub> Si <sub>4</sub> H <sub>4</sub> Si <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Na <sub>2</sub> K <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>28</sub>		Scapolite	0.7463	0.4078	0.6994	1.46	0.3151
C	96-901-3346	Cl <sub>2</sub> Al <sub>3</sub> Si <sub>3</sub> Ca <sub>1</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Na <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>28</sub> Si <sub>4</sub>		Marialite	0.7326	0.5159	0.6377	1.69	0.3099
C	96-901-3345	Cl <sub>2</sub> Al <sub>3</sub> Si <sub>3</sub> Ca <sub>1</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Na <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>28</sub> Si <sub>4</sub>		Marialite	0.7266	0.5170	0.6463	1.70	0.3069
C	96-901-3344	Cl <sub>2</sub> Al <sub>3</sub> Si <sub>3</sub> Ca <sub>1</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Na <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>28</sub> Si <sub>4</sub>		Marialite	0.7619	0.5313	0.6407	1.70	0.3052
C	96-900-4902	Cl <sub>2</sub> Al <sub>3</sub> Si <sub>3</sub> Ca <sub>1</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Na <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>28</sub> Si <sub>4</sub>		Scapolite	0.7899	0.4357	0.6952	1.58	0.3044
C	96-901-3343	Cl <sub>2</sub> Al <sub>3</sub> Si <sub>3</sub> Ca <sub>1</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Na <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>28</sub> Si <sub>4</sub>		Marialite	0.7590	0.5113	0.6407	1.69	0.3027
C	96-901-3342	Cl <sub>2</sub> Al <sub>3</sub> Si <sub>3</sub> Ca <sub>1</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Na <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>28</sub> Si <sub>4</sub>		Marialite	0.7559	0.4922	0.6333	1.71	0.3021

Fig. 5: Las opciones de la calcita desaparecen al restringir los compuestos a aquellos que tengan la presencia de Oxígeno y sílice, como se muestra en la tabla

De igual manera es posible añadir entradas específicas a la lista de candidatos. Basta con abrir la ficha “entradas adicionales” se abrirá el conjunto de posibles referencias de los candidatos y des de allí se puede añadir a la lista activa las referencias que se quiera aunque no coincidan con los criterios de selección que se hayan fijado para obtener los registros de los candidatos.

### Salvar un criterio de selección.

Si se usan con frecuencia las mismas restricciones para buscar candidatos es fácil salvar los criterios de selección utilizados para recuperarlos posteriormente con dos clics de ratón. Por supuesto es posible guardar varios conjuntos de criterios. La pestaña

“Restrains” contiene el combo box desplegable “Preset:” (en la figura se muestra el conjunto compuesto de silicio “Silicon compounds”) en él se podrá seleccionar el conjunto previamente guardado; los botones a su derecha Save, Delete o Reset modificarán la selección que se muestre.

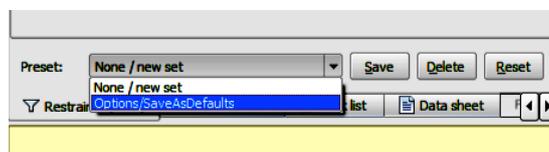


Fig. 6: Los criterios pueden guardarse en la sesión correspondiente para ser usados a posteriori.

Estos criterios se guardaran en la configuración personal del usuario, registro de Windows, si otra persona usa el mismo ordenador puede guardar sus propios criterios de selección de manera independiente (asumiendo que usa la misma cuenta de esa máquina). Desplegando la combo box se puede acceder a los distintos conjuntos guardados; inmediatamente los criterios seleccionados se aplican sobre la lista de candidatos activa y en el cálculo de la búsqueda que se realice.

### Definición de la línea base o línea de fondo.

Otro inconveniente de la versión anterior de Match! era el no poder modificar la línea base que el programa elegía para el cálculo de los picos. Pese a que en muchas ocasiones era el más adecuado en otras no correspondía a la mejor opción para nuestros datos experimentales.

La nueva versión Match! 2 es mucho más flexible, al igual que la versión Match! 1, la línea de fondo se determina de manera automática durante la importación de los datos de difracción, pero luego es posible modificar su perfil sencillamente arrastrando los puntos de control (llamados manejadores en términos informáticos) de la curva con el puntero, también es posible añadir nuevos manejadores o eliminar los existentes sencillamente pulsando el botón derecho o izquierdo del ratón en la posición deseada (fig. 7).

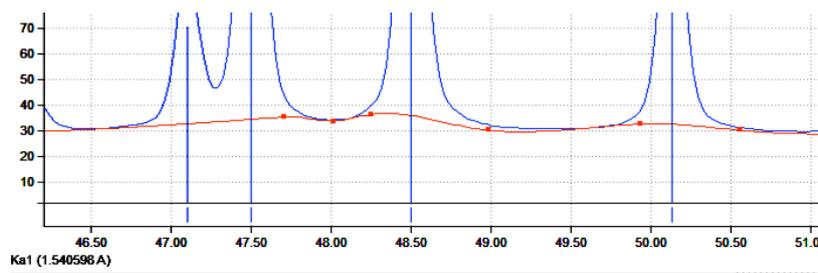


Fig. 7: La línea base, en naranja, puede ajustarse mediante sus manejadores (puntos naranja) a los picos del difractograma.

Para hacer eso hay que asegurarse que el programa muestra la curva de la línea base. Puede alternarse el mostrar o no la línea base en el área de dibujo buscando el menú contextual con el botón derecho del ratón y seleccionando “Background”.

Al mostrar la línea, observará sobre ella varios pequeños cuadrados, son los llamados puntos de control (“background control points”) o manejadores de la curva, pueden seleccionarse llevando el cursor sobre ellos, pulsando el botón izquierdo del ratón y moviendo el cursor a su alrededor.

Si se desea añadir algún punto de control más, (para tener más control en la curva y poder ajustar el fondo con más precisión) basta con llevar el cursor sobre el punto

deseado de la curva, en la parte de superior izquierda del cursor esperar a que aparezca en la imagen del cursor el signo “+” y pulsar el botón izquierdo del ratón, se añadirá un nuevo manejador en esa posición de la línea; si se quiere eliminar un manejador basta con mover el cursor sobre él, y pulsar el botón derecho del ratón.

### **Capacidad de arrastre y zoom mejorados.**

En la versión de Match! 1 realizar un zoom era muy fácil, se seleccionaba el rango 2-teta que se quería investigar y el software realizaba la ampliación correspondiente ajustando la intensidad del eje de ordenadas, lo cual era fácil pero no lo suficientemente flexible.

En la nueva versión esto se ha mejorado bastante, basta con seleccionar un área con el ratón manteniendo pulsado el botón izquierdo y el gráfico se adaptará automáticamente; la diferencia estriba en que no solo se ampliará el rango 2-teta sino además el rango del eje de intensidades.

Otra forma de realizar una ampliación es hacer doble clic en una posición cualquiera del gráfico y el área circundante se ampliará, un segundo doble clic y se restablecerá la visión completa del difractograma

Otra opción es usar la rueda del ratón, tomando como foco central la posición del ratón al girar la rueda se producirá un zoom sobre esa área, moviendo en sentido inverso la rueda del ratón se obtiene el efecto inverso.

Cuando se ha ampliado el difractograma, si se pulsa “mayúsculas” o se pulsa en la rueda central del ratón, el cursor cambiará a una mano, en ese momento al mover el ratón se puede producir un desplazamiento “tracking” de la figura, si la dirección es en sentido vertical se amplía o reduce la escala vertical y si es en sentido horizontal la escala de abscisas.

Por último es posible definir exactamente un área de ampliación (intensidad 2-teta) par su ampliación en el cuadro de diálogo que se despliega desde el menú “View/Define zoom área...”

### **Unificación de la lista de candidatos.**

Se ha introducido una nueva función llamada “Unify phases” (unificar fases). Este comando puede ejecutarse de dos maneras, seleccionándolo desde el menú “Entries/Unify phases” o con el atajo Ctrl+U (Cmd+U); comprueba en la lista de candidatos las entradas que describen una misma fase, si se detecta alguna de estas entradas “duplicadas” Match! eliminará las entradas pero dejará aquella que tenga mejor coincidencia, el criterio que usará Match! es seleccionar el patrón que más se ajuste (R-factor) a nuestro difractograma.

Este comando es especialmente útil si se usa antes del cotejo de las fases para evitar un bloque de entradas de la misma fase en la lista de candidatos generada.

### **Ajuste manual de porcentajes individuales de las fases en muestras de varias fases.**

Mientras que en nuestra versión anterior, los porcentajes de las fases presentes (semicuantitativo) se obtenían de manera automática basándose en el factor de la escala de intensidad de la entrada seleccionada, ahora es posible modificar manualmente esa escala de intensidad (y por tanto también las cantidades de las fases individuales). Puede realizarse de dos maneras:

Una opción es marcar la entrada de la fase que se quiere ajustar en la lista del lado derecho. Después mueva el cursor cerca de la parte superior de uno de los picos del patrón de difracción correspondiente, presione y mantenga presionado el botón izquierdo del ratón y desplace el cursor hacia arriba o hacia abajo. La cantidad (el factor de escala de intensidad) variará con los movimientos del ratón aumentando o disminuyendo, las cantidades de las fases no seleccionadas (no marcadas) se ajustarán automáticamente.

La otra opción consiste en seleccionar la entrada correspondiente de la fase en la lista, mover el cursor a la columna "Quant (%)" y podrá mover la rueda del ratón para ajustar el porcentaje de la fase.

## Ajuste manual del desplazamiento 2-teta usando el ratón

Es posible ajustar manualmente el desplazamiento 2-teta del patrón de difracción experimental utilizando el ratón (además de utilizar la función correspondiente del menú "Pattern" como se hacía en Match! 1).

Se mueve el cursor a la zona de gráficos, después se pulsa Ctrl+Alt (Cmd+Alt en Mac) rueda hacia adelante la rueda del ratón para aumentar el valor experimental del desplazamiento hacia valores más altos de 2-teta o hacia atrás para disminuirlos. Los cambios se aplicarán automáticamente tanto a la lista de candidatos como al patrón de difracción. Para restaurar los valores originales basta pulsar la rueda del ratón.

## Selección de colores, estilos de línea y fuentes.

En esta versión se pueden definir de manera independiente colores estilos de línea para los difractogramas experimentales, patrones calculados, patrones de referencia...etc., utilizando el menú "Tools/Colors and line Styles..." o en el botón de la barra de herramientas, que permite abrir el cuadro de diálogo siguiente

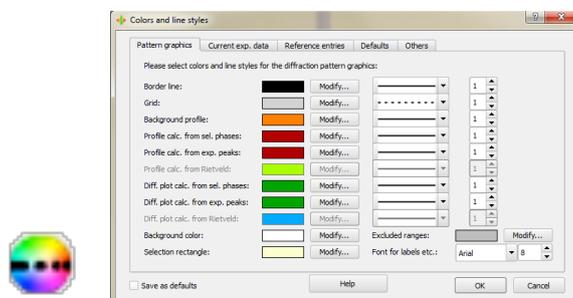


Fig. 8: Opciones de colores y estilos de la pantalla

los cambios se pueden realizar de manera permanente verificando marcando la casilla "Save as defaults".

Los colores claros pueden ser muy útiles para representación sobre fondo oscuro, por ejemplo para crear una presentación multimedia en particular el verde fosforito del ajuste Rietveld puede cambiarse por uno que destaque sobre una pantalla en blanco

## Escalado del eje x

de los valores 2-teta o  $d$  también se puede seleccionar para el eje de abscisas el valor  $1/d$ ; de forma usual se podrá realizar la selección en la pestaña "Graphics" del menú "Tools/Options" también se puede acceder mediante Ctrl+Alt+G (Cmd+Alt+G en Mac) o pulsando el correspondiente botón  en la barra de herramientas

## Otras novedades

Hay más novedades en el manejo del programa, pero la mejor forma de estudiarlas es mediante la realización de un tutorial. El primer ejemplo del tutorial es el que corresponde al texto que el programa instala como un pdf.

## Mantenimiento del software.

### Instalación y ejecución del programa.

El programa se puede descargar en tres versiones de instalación, según el S.O. la forma de instalación es diferente, también lo es la forma de desinstalación.

Una de las ventajas apuntadas de este programa es que las versiones de prueba ofrecidas por la casa son totalmente operativas durante 30 días, la diferencia con la instalación aquí apuntada es que hay limitaciones en impresión y en el guardado de una sesión o la exportación de datos amén de que la licencia caduca. Esto es útil para poder cubrir unas prácticas por los alumnos.

#### Windows.

Compruebe, en primer lugar los requerimientos mínimos de su equipo:

- PC con sistema operativo Windows XP, Vista o Windows 7.
- 1GB de RAM.
- Disco duro con un espacio libre de 1.5 GB o superior.
- Tarjeta gráfica con una resolución mínima de 1024 x 768 pixeles (se recomienda una resolución de 1280 x 800 pixeles o superior).

Para instalar Match!, por favor descargue y ejecute el instalador que encontrará en la página web <http://www.crystalimpact.com/match/download.htm>.

Si utiliza Windows Vista o 7, necesitará privilegios de administrador para realizar la instalación (o desinstalación) del programa, para ello basta con pulsar el botón derecho del ratón sobre el icono del instalador y aceptar en el menú contextual "Ejecutar como administrador", acepte los términos de "Acuerdo de la licencia de usuario" que aparecerá en el segundo cuadro de dialogo.

Al acabar la instalación podrá ejecutar el programa haciendo doble clic sobre el icono del programa "Match!.exe" en el directorio en el que se instaló el programa (por ejemplo C:\Archivos de programa\Match2).

También puede iniciarse, haciendo doble clic sobre el icono del programa ("Match2") que aparecerá en el escritorio o desde la lista de programas en "Todos los programas.../Match2 /Match!"

#### Mac OS X.

Compruebe, en primer lugar los requerimientos mínimos de su equipo:

- Mac con procesador Intel y sistema operativo Mac OS X 10.5.8 "Leopard" (o posterior).
- 1GB de RAM.
- Disco duro con un espacio libre de 1.5 GB o superior.

- Tarjeta gráfica con una resolución mínima de 1024 x 768 píxeles (se recomienda una resolución de 1280 x 800 píxeles o superior).

Para instalar Match!, por favor descargue el archivo "Match-2.0-osx-installer.zip" que encontrará en la página web <http://www.crystalimpact.com/match/download.htm>. Una vez descargado el archivo, descomprímalo en algún directorio temporal y ejecute el instalador haciendo doble clic sobre el archivo correspondiente (se le solicitará la contraseña del administrador); al ejecutarse siga las instrucciones de pantalla y acepte los términos de "Acuerdo de la licencia de usuario" que aparecerá en el segundo cuadro de dialogo.

El programa se ejecutará haciendo doble clic sobre el icono del programa ("Match") que aparecerá en el escritorio o usando el "Finder" Carpeta ("Aplicaciones / Match2")

### **Linux (32-bit).**

Compruebe, en primer lugar los requerimientos mínimos de su equipo:

- Ordenador personal con sistema operativo Linux (Intel 32.bit) de alguna distribución como open-SUSE, Ubuntu, Fedora...etc.
- 1GB de RAM.
- Disco duro con un espacio libre de 1.5 GB o superior.
- Tarjeta gráfica con una resolución mínima de 1024 x 768 píxeles (se recomienda una resolución de 1280 x 800 píxeles o superior).

Para instalar Match!, por favor descargue el archivo "Match-2.0-linux-installer.run.zip" que encontrará en la página web <http://www.crystalimpact.com/match/download.htm>.

Una vez descargado el archivo, descomprímalo en algún directorio temporal y asegúrese de tener los permisos para ejecutar "Match-2.0-linux-installer.run" si no fuera así ejecute el comando "chmod+x Match-2.0-linuxinstaller.run"

Es necesario instalar el programa en "root" por lo que tendrá que hacerlo con privilegios de administrador, para ello ejecute un comando "su" antes de ejecutar el instalador (archivo "Match-2.0-linuxinstaller.run") o utilice la palabra "sudo"<sup>4</sup>. Siga las instrucciones de pantalla y acepte los términos de "Acuerdo de la licencia de usuario" que aparecerá en el segundo cuadro de dialogo.

El programa se ejecutará haciendo doble clic sobre el icono del programa que aparecerá en el escritorio o ejecutando el script "Match.sh" en el directorio en el que se instaló (por defecto suele ser /opt/Match2).

### **Instalación de la licencia.**

Tras la instalación del software descargado, el programa se ejecuta en modo de evaluación, lo que significa que dejará de ejecutarse tras 60 días después de la instalación si no se activa una licencia.

---

<sup>4</sup> "su" (superuser) o "sudo" (superuser do it!), son dos términos informáticos que obligan a aceptar la ejecución al establecerte como super usuario; también se reconoce un nivel mayor "ssudo" o (supersuperuser)

Al adquirir la licencia, se le enviará por correo una licencia personalizada en un archivo de nombre "yourlicense.lic" que deberá copiar en el directorio en el que se instaló el programa; por defecto los directorios de instalación suelen ser:

- **Windows:** C:\Program Files\Match! 2
- **Mac OS X:** /Applications/Match2
- **Linux:** /opt/Match2

Recuerde que debe tener privilegios de administrador para ejecutar esta tarea.

A continuación compruebe de nuevo si el archivo de la licencia está en el directorio adecuado y ejecute el programa, si se ha registrado correctamente podrá ver mostrado en la parte inferior de la pantalla de bienvenida sus datos de la licencia; de igual forma aparecerán al abrir el menú "Help/About Match!"

## Instalación desde DVD

### Windows.

Compruebe, en primer lugar los requerimientos mínimos de su equipo:

- PC con sistema operativo Windows XP, Vista o Windows 7.
- 1GB de RAM.
- Disco duro con un espacio libre de 1.5 GB o superior.
- Tarjeta gráfica con una resolución mínima de 1024 x 768 pixeles (se recomienda una resolución de 1280 x 800 pixeles o superior).

Para instalar Match!, ejecute el instalador que se encuentra en el DVD en la carpeta "Windows"

Si utiliza Windows Vista o 7, necesitará privilegios de administrador para realizar la instalación (o desinstalación) del programa, para ello basta con pulsar el botón derecho del ratón sobre el icono del instalador y aceptar en el menú contextual "Ejecutar como administrador", acepte los términos de "Acuerdo de la licencia de usuario" que aparecerá en el segundo cuadro de dialogo.

Al acabar la instalación podrá ejecutar el programa haciendo doble clic sobre el icono del programa "Match!.exe" en el directorio en el que se instaló el programa (por ejemplo C:\Archivos de programa\Match2).

También puede iniciarse, haciendo doble clic sobre el icono del programa ("Match2") que aparecerá en el escritorio o desde la lista de programas en "Todos los programas.../Match2 /Match!"

### Mac OS X.

Compruebe, en primer lugar los requerimientos mínimos de su equipo:

- Mac con procesador Intel y sistema operativo Mac OS X 10.5.8 "Leopard" (o posterior).
- 1GB de RAM.

- Disco duro con un espacio libre de 1.5 GB o superior.
- Tarjeta gráfica con una resolución mínima de 1024 x 768 píxeles (se recomienda una resolución de 1280 x 800 píxeles o superior).

A continuación ejecute el programa instalador que encontrará en el directorio "Mac\_OS\_X" al ejecutarse siga las instrucciones de pantalla y acepte los términos del "Acuerdo de la licencia de usuario" que aparecerá en el segundo cuadro de dialogo.

El programa se ejecutará haciendo doble clic sobre el icono del programa ("Match") que aparecerá en el escritorio o usando el "Finder" Carpeta ("Aplicaciones / Match2")

### **Linux (32-bit).**

Compruebe, en primer lugar los requerimientos mínimos de su equipo:

- Ordenador personal con sistema operativo Linux (Intel 32.bit) de alguna distribución como openSUSE, Ubuntu, Fedora...etc.
- 1GB de RAM.
- Disco duro con un espacio libre de 1.5 GB o superior.
- Tarjeta gráfica con una resolución mínima de 1024 x 768 píxeles (se recomienda una resolución de 1280 x 800 píxeles o superior).

A continuación vaya al directorio del disco "Linux" copie el archivo instalador en algún directorio temporal y asegúrese de tener los permisos para ejecutar "Match-2.0-linux-installer.run" si no fuera así ejecute el comando

```
chmod+x Match-2.0-linux-installer.run <Return>
```

Es necesario instalar el programa en "root" por lo que tendrá que hacerlo con privilegios de administrador, para ello ejecute un comando "su" antes de ejecutar el instalador (archivo "Match-2.0-linuxinstaller.run") o utilice la palabra "sudo".

```
sudo Match-2.0-linux-installer.run <Return>
```

Siga las instrucciones de pantalla y acepte los términos de "Acuerdo de la licencia de usuario" que aparecerá en el segundo cuadro de dialogo.

El programa se ejecutará haciendo doble clic sobre el icono del programa que aparecerá en el escritorio o ejecutando el script "Match.sh" en el directorio en el que se instaló (por defecto suele ser /opt/Match2).

### **Ajuste del nivel de habilidad del usuario.**

Por defecto Match! se iniciará en el llamado nivel de habilidad del principiante ("Beginner"), lo que significa que tras la importación del archivo fuente del difractograma que se quiere estudiar, casi todas las etapas se realizarán de manera automática.

Por supuesto, esta capacidad puede ser modificada o desactivada; al abrir el programa se presentará el cuadro de diálogo para importación de archivos, lo primero que tenemos que hacer es cancelarlo, si hemos importado un archivo tendremos que esperar a que termine el proceso.

Desde la barra de menús se selecciona Tools/Options y en el cuadro de dialogo que se muestra, en la pestaña "Batch", puede seleccionarse mediante un desplegable, mostrado en su parte superior izquierda, el nivel de habilidad y aunque por defecto está seleccionado "beginner", pueden escogerse también los niveles "advanced" "expert" "automatic" o "manual"

## Actualización del programa en línea.

Al iniciar cada sesión de Match!, el software comprobará en la página de Crystal Impact si existe alguna actualización del programa, le informará (Fig. 9) y le guiará para su descarga y actualización. También puede realizarse la comprobación manualmente seleccionando el comando "Check for updates" desde el menú "Help".

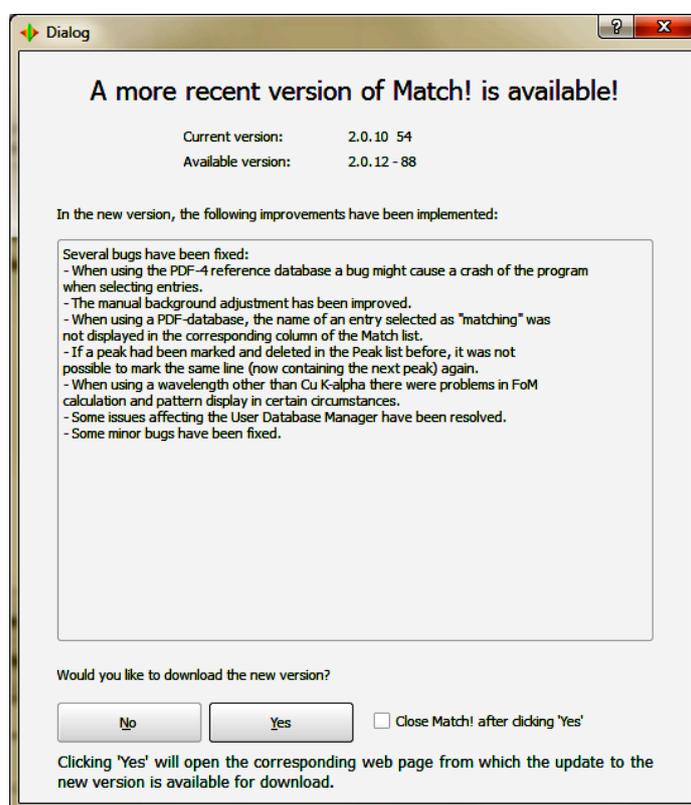


Fig. 9 Aviso de actualización de la versión, indicando los errores encontrados y corregidos

La página a la que nos remite este cuadro es la de descargas del programa de la propia casa; <http://www.crystalimpact.com/match/download.htm#download> tiene este aspecto Fig. 10:

### Download Match! version 2.0.12

If you already have installed a previous version of Match! 2 on your computer, please **DO NOT uninstall** the previous version before installing the new version! Instead, simply install the new version on top of the existing version.

This is important in order to make sure that your license file is retained, if you are installing the new version as an **update** to your existing installation.

Installation packages are available for **Windows, Mac OS X and Linux (Intel 32-bit)**. Before downloading the appropriate installation package using the links in the table below, please read the corresponding file "Readme.txt" carefully, in order to learn about system requirements as well as how to install the software on the corresponding platform (especially in case of the Linux and Windows packages). Note that in any case **you need administrator privileges to install the software!**

Platform	Readme file	Download Package	Size
Windows XP, Vista, Windows 7 or 8	<a href="#">Readme.txt</a>	<a href="#">Match-2.0-windows-installer.exe</a>	131.7 MB
Mac OS X 10.5 "Leopard" (or later)	<a href="#">Readme.txt</a>	<a href="#">Match-2.0-osx-installer.zip</a>	139.1 MB
Linux (Intel 32-bit)	<a href="#">Readme.txt</a>	<a href="#">Match-2.0-linux-installer.run.zip</a>	132.8 MB

### Reference pattern databases

In addition to using any ICDD PDF database product, Match! can also use free-of-charge reference patterns calculated from crystal structure data that are available free-of-charge on the internet. These data come from the **COD** ("Crystallography Open Database").

**In this context, we would like to thank Pete Strickland (IUCr), Armel Le Bail (COD) and Bob Downs (AMCSD) for their kind permission to download and distribute their data free-of-charge!**

The COD reference pattern databases (which can be downloaded below) can be used with Match! version 1.7 or higher. There are three different reference database packages available: The **complete COD** reference pattern database containing all appropriate entries from the COD, a relatively small package containing only COD reference patterns for **inorganic compounds** (without C-H-bonds), and finally a tiny small reference database that contains only reference patterns for **Cement phases**.

**Installation instructions:** First of all, download the compressed reference database file, by clicking on the corresponding file name (link) in the table below. When the download has finished, please unzip the contents of the zip-file to the directory where you would like to save/create the new reference database. Afterwards run Match!, open the Reference Database Library (e.g. from the "Tools" menu), press the "Add" button, and select the file "MatchRefDBInfo.mtn" in the directory where you have unzipped the files. The new reference database can now be selected for being used.

Reference patterns from...	File name	Entries	Size	Date	Revision
Crystallography Open Database (COD)	<a href="#">COD_20130415.zip</a>	225,422	1.4 GB	April 15, 2013	81284
Crystallography Open Database (COD) (download file splitted)	<a href="#">COD_20130415_Splitted.z01</a> <a href="#">COD_20130415_Splitted.z02</a> <a href="#">COD_20130415_Splitted.z03</a> <a href="#">COD_20130415_Splitted.zip</a>	225,422	400 MB 400 MB 198.9 MB	April 15, 2013	81284
COD inorganic compounds only	<a href="#">COD_Inorganics_20130415.zip</a>	30,110	89.5 MB	April 15, 2013	81284
Cement compounds only	<a href="#">Cements_20130415.zip</a>	73	0.2 MB	April 15, 2013	-

Fig. 10 Disponibilidad de actualizaciones tanto de programa como de las bases cristalográficas COD. Esta última actualización de COD alcanza a las 225.422 especies.

La versión que tendremos instalada será anterior a cualquier actualización ofrecida; tendremos en cuenta dos cosas; la primera que la última instalación ofrecida por la casa actualiza cualquier versión intermedia, en el caso mostrado en la figura, se actualiza la versión 2.0.10.54 a la 2.0.12.88 no siendo necesaria la instalación de actualizaciones

2.0.11.xx y la segunda que no debe desinstalarse la versión anterior de Match para no perder la licencia

## **Desinstalación de Match!**

### **Windows.**

Desde la lista de “Todos los programas” accesible desde el botón de “Inicio” de Windows, en la carpeta de “match2” se puede ejecutar “Uninstall match 2”. También puede desinstalarse desde el panel de control mediante la opción de desinstalar programas. En ambos casos se pedirá tener derechos de administrador para la desinstalación.

### **Mac OS X.**

Usando el Finder basta con buscar en el directorio Aplicaciones/Match2 y ejecutar el programa “Uninstall”.

### **Linux 32-bit.**

Cambie al directorio raíz (recuerde debe usar el comando “su” o “sudo”) y ejecute el programa “uninstall” que se encuentra en el directorio de instalación de Match! (por lo general `"/opt/Match2/uninstall"`).



## Tutorial

Esta guía le proporcionará una introducción al nuevo software 2 de Match! Le guiará a través de las cuestiones más importantes del software lo que le permitirá empezar a usarlo de inmediato en sus propios proyectos.

Ahora, sin duda se encontrará deseoso de iniciar la identificación de fases usando el nuevo programa, este tutorial la guiará a través de las características más importantes del software para que pueda dedicarse inmediatamente a su utilización.

Antes de seguir con el tutorial se recomienda encarecidamente que se restaren los valores por defecto (valores “de fábrica”) del programa, lo que puede hacerse desde el menú “Tools/Restore Factory settings” aparecerá un primer cuadro de diálogo solicitando su confirmación y un segundo cuadro solicitando si acepta que el cambio sea permanente; hágalo. Con esta acción todos los parámetros del Match! vuelven a ser los que el programa tenía cuando se escribió y por tanto los que sirvieron para realizar el tutorial. Una cosa más, se ha utilizado como base de datos de referencia la “COD-Inorganics” si Vd. tuviera instalada otra base de datos, como una PDF los resultados pudieran ser diferentes.

Casualmente el traductor, usa un PC con sistema operativo Windows 7, por lo que las pantallas capturadas corresponderán a Windows. Las pantallas capturadas originalmente en el tutorial lo fueron desde un Mac por lo que pueden diferir en el diseño.

### Un ejemplo sencillo

En la primera sesión del tutorial se lleva a cabo un ejemplo sencillo de identificación de fases, una sola fase. El objetivo de este ejercicio es demostrar el manejo esencial del programa: Importación del patrón del difractograma, búsqueda y cotejo de candidatos, selección de la fase e impresión del informe.

Empecemos con un ejercicio muy sencillo, que llamará su atención hacia el uso del programa en lugar del problema que supone la identificación en sí de las fases. De hecho todo lo que se tiene que hacer es seleccionar el archivo fuente que corresponde al difractograma que se quiere analizar, Match! se encarga del resto.

La interface de Match! (Fig. 11) se divide en cuatro partes: (1) el panel grande en el lado superior izquierdo es el área gráfica, donde se mostrará el difractograma obtenido, los picos, los patrones calculados etc.; (2) debajo de él se sitúa la lista donde aparecen las entradas de los patrones de la base de datos cotejada, le denominaremos “lista de candidatos”. (3) En el lado derecho superior, se muestra una tabla periódica que es la pestaña por defecto del cuadro de diálogo de restricciones y debajo de esa área (4) se muestra el área donde parecerán las entradas seleccionadas y validadas, se denomina “match list” traducido como “lista de (entradas) coincidentes”.

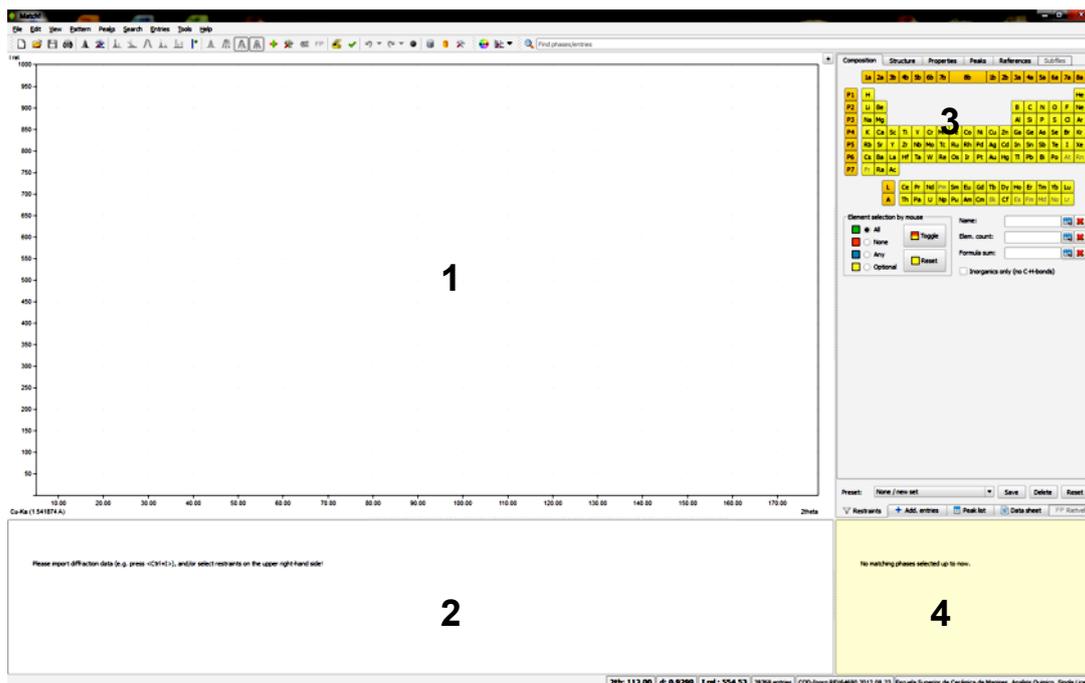


Fig. 11: La interface de Match 2.xx

Suponga que ha obtenido un patrón de difracción de alta calidad, realizando una difracción de polvo al azar de una muestra mineral.

Si no lo ha hecho hasta ahora inicie el programa, tras la pantalla de bienvenida se mostrará la interface del programa y el cuadro de diálogo de importación.

Seleccione el archivo “quickstart.rd” que se encuentra en el subdirectorio “Tutorial” del directorio del programa Match; en Windows se encontrará en la ruta

C:\ Archivos de programa \ Match2 \ tutorial \ quickstart.rd.

Selecciónelo y elija “Abrir”.

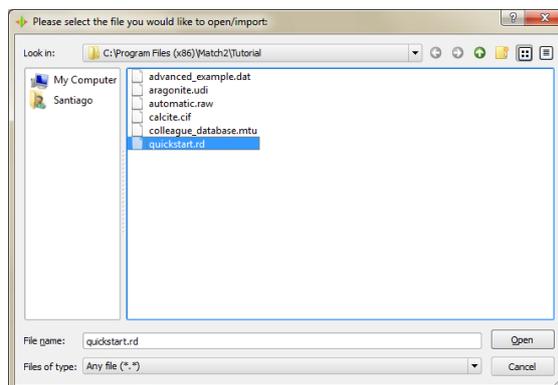


Fig. 12: Seleccione el archivo al iniciar el programa.

Match! realizará automáticamente los siguientes pasos:

1. Importará el difractograma del archivo seleccionado.
2. Procesará los datos fuente importados, eliminará la contribución de la radiación alfa del os rayos X, suavizará los picos, detectará las posiciones 2-teta y corregirá el posible error de 2-teta.
3. Iniciará una operación de cotejo con los patrones de la base de datos que esté en ese momento operativa.

La pantalla mostrará el aspecto de la Fig.13

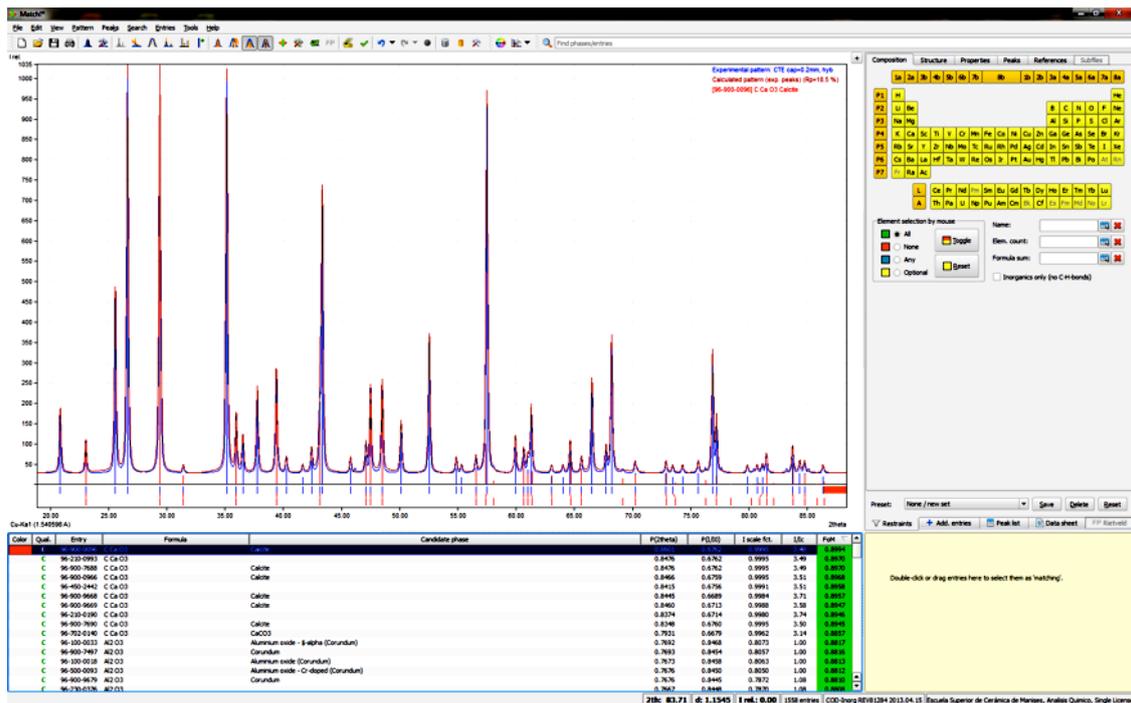


Fig. 13: Selección del archivo al iniciar el programa, el resto lo hace Match

En el área de lista de candidatos, se mostrarán de manera ordenada y por valor de FoM "Figure of Merit" las entradas que más se ajusten al patrón experimental.

A partir de ese momento se requiere que el operador seleccione aquella o aquellas fases que piense que están presentes en la muestra, basándose en el valor de la FoM y en la inspección visual.

Como puede verse, la entrada que muestra la lista de candidatos en primer lugar, con más valor de FoM corresponde a la fase de es la calcita  $\text{CaCO}_3$ . Observe que existe una columna I/Ic que aparece a la derecha de la lista; ésta columna contiene el parámetro necesario para poder realizar el análisis semicuantitativo de fases, si se utiliza la base de datos COD que el programa instala por defecto, este dato estará disponible para todas las entradas y habrá sido calculado en el proceso de importación del patrón de la muestra; pero si se usa otra base de datos como una ICDD PDF puede no contenerlo por lo que las entradas no podrán recogerse en el análisis semicuantitativo.

Para validar la entrada primera, basta con seleccionarla y pulsar el tabulador, hacer doble clic sobre ella o arrastrarla directamente al área de entradas validadas (usando el ratón), la entrada 96-100-0096<sup>5</sup> aparecerá ahora en la parte derecha inferior de la pantalla.

En la lista de candidatos las entradas que correspondan a la misma fase seleccionada habrán desaparecido, ya que los picos correspondientes han sido asignados a una fase.

Como aún permanecen en la lista de candidatos entradas con valores altos de la FoM, podemos deducir que no es la única fase presente. La siguiente fase mejor posicionada es  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (corindón) 96-100-0033 se repite la selección y validación de la entrada como se hizo con el corindón.

<sup>5</sup> Cuidado, en este tutorial se ha empleado la base de datos cristalográfica COD actualizada pero en un sistema Windows 7, pudiera ser que la fase en otro sistema tuviera otra posición FoM

Ahora será una fase de cuarzo  $\text{SiO}_2$ , la que quede mejor posicionada, compare visualmente el patrón con el difractograma, seleccione la fase y valide la entrada como lo ha hecho con las otras dos especies.

Entry	Formula	Candidate phase	P(Match)	P(2θ)	I scale fac	I/c	FoM	Color	Entry	Formula	Matched phase	Quant.(%)
96-901-2710	Fe	Iron	0.8481	0.8237	0.0417	9.81	0.6938		96-100-0033	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Aluminium oxide - S-alpha Cor.	61.2
96-901-3019	Cu	Copper	0.8335	0.8177	0.0416	11.99	0.4901		96-900-0096	C Ca O <sub>3</sub>	Calcite	22.7
96-200-1126	C <sub>18</sub> H <sub>10</sub> Ru <sub>10</sub>		0.2556	0.3003	0.0445	8.89	0.4890		96-210-0189	SiO <sub>2</sub>	Quartz	16.1
96-901-1627	Co	Cobalt	0.8083	0.8205	0.0417	10.32	0.5837					
96-901-1626	Co	Cobalt	0.7820	0.8206	0.0417	10.32	0.5807					

Fig. 14: Fases mayoritarias identificadas

Como puede verse en la figura, aún quedan fases por identificar, la siguiente entrada es la 96-901-2710 "Fe" con un valor de **FoM = 0.6938**, los valores de ésta y posteriores están resaltados en tono naranja, en este momento podremos suponer que ya hemos identificado las fases mayoritarias aunque posiblemente exista alguna fase más por identificar.

También habremos completado el análisis semicuantitativo; observemos la columna "Quant. (%)" en la lista de entradas válidas, indica que la muestra contiene cerca del 61% de corindón, un 22% de Calcita y un 16% de cuarzo.

No queda sino realizar el informe final, teclee Ctrl+R (Cmd+R en Mac) o seleccione el botón en la barra de comandos o seleccione el menú View / Report. Se abrirá la ventana de diálogo.

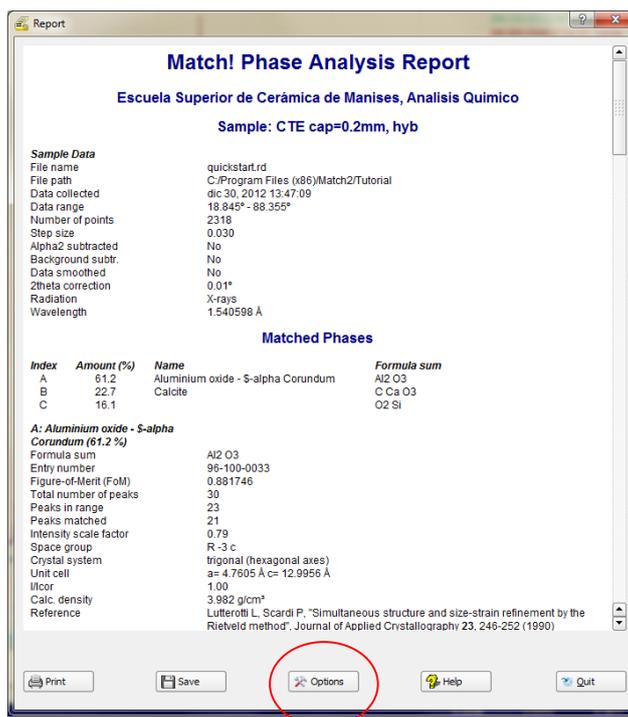


Fig. 15: Fases mayoritarias identificadas

El informe "Report" contiene los detalles del análisis de la muestra; la información más importante aparece bajo la sección "Matched Phases", puede verse la lista de fases que hemos decidido que están presentes en la muestra así como el análisis porcentual aproximado (semicuantitativo) de las mismas (61% de corindón, un 22% de Calcita y un 17% de cuarzo). Si se desea puede imprimirse el informe.

Nótese que el informe tiene una corredera a la derecha es decir, si se imprime el informe completo, podemos encontrarnos con varias páginas. Por ello hay un botón de opciones que es interesante revisar (Fig. 15).

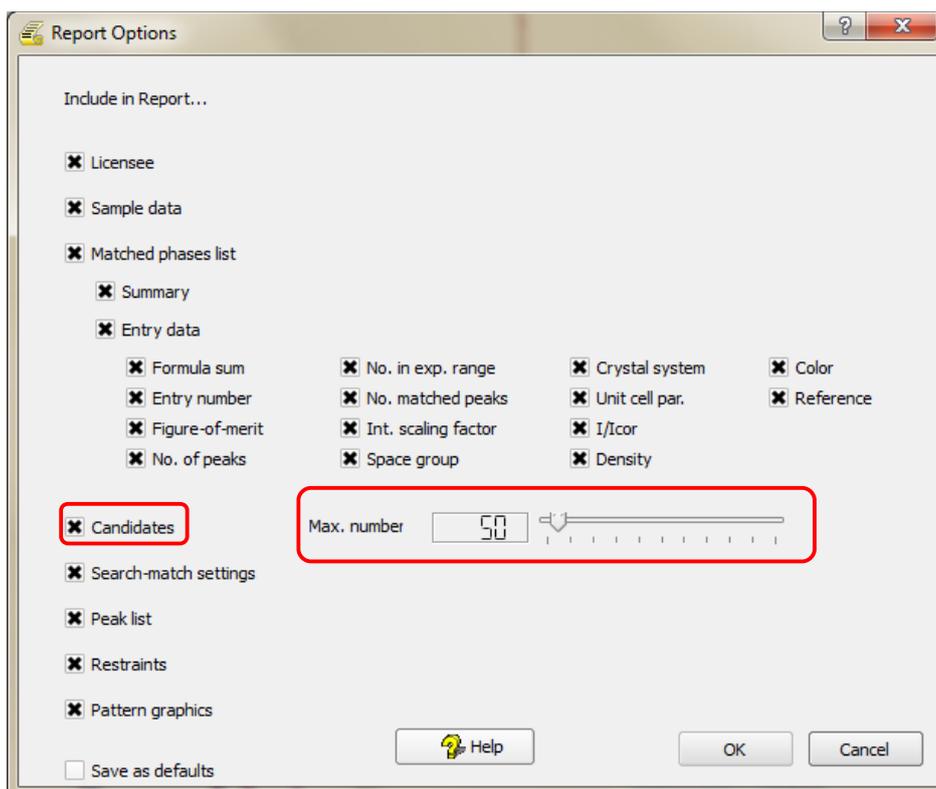


Fig. 16: Opciones que se incluirán en el informe; nótese que además de las fases encontradas (Matched phases list) también se incluyen las no aceptadas (candidates) hasta un número de 50. Las restricciones de la búsqueda y los gráficos del difractograma (Pattern graphics)

El cuadro de la figura nos permite excluir del informe lo que nos interese sin más que deseleccionar la casilla correspondiente. Así podemos personalizar la forma de nuestros informes finales, y si queremos que todos tengan las mismas opciones verificaremos los ajustes en "Save as defaults" y después OK.

Por supuesto el ejemplo que se ha realizado es una mezcla artificial, y en la realidad, no es tan fácil resolver la identificación de las fases, sobre todo si se trata de una muestra mineral. Pero hay que recordar que por defecto Match! se ejecuta en modo "principiante", Para usuarios avanzados es más interesante hacerlo trabajar en modo "manual" o "experto", eligiéndolo en el cuadro de Tools/Options como ya se ha dicho en un epígrafe anterior.



# Identificación de fases mediante difractogramas de polvo.

## Consejos generales

La idea más importante que se tiene que tener presente al manejar Match! es que la bondad de nuestros resultados depende de la calidad de los datos de los picos que el programa procesa en las etapas iniciales. Por ejemplo si nuestro difractograma contiene errores 2-teta (por ejemplo, causados por el desplazamiento inadvertido de la muestra o del detector) o si existen excesivos picos, consecuencia de un excesivo ruido de fondo se obtendrán resultados muy pobres.

La línea del fondo se establecerá (y restará de la altura de los picos) en las primeras etapas del análisis, la intensidad neta de los picos (sin el fondo) es lo que se coteja con los valores contenidos en las bases de datos (como PDF o COD), pues esto es lo que contienen; posición e intensidad de picos para las distintas especies. Por lo tanto este dato es importante.

¿Qué significará esto en la práctica? Que aunque la determinación de la intensidad de pico se determina de manera automática, Match! no podrá igualar nunca al “ojo del experto”, que por ejemplo, es capaz de distinguir si un pico pequeño pertenece al ruido de fondo o a un pico de una especie minoritaria. Por lo tanto vale la pena invertir un poco de tiempo en observar el difractograma original, y evaluar el fondo del difractograma antes de proceder a otras etapas del análisis. Match! tiene herramientas para permitir una observación fiable y relativamente fácil.

Exponemos a continuación unos consejos:

- Una vez importado el difractograma debe sustraerse la contribución alfa de los rayos X utilizados (usando el menú Pattern/Substract alpha2). Si el difractograma se presenta excesivamente “rugoso” posiblemente se necesite proceder a un “suavizado” de los datos (Pattern/Raw data smoothing), aunque con ello algunos picos pequeños de las especies minoritarias pueden desaparecer y por tanto se pierda la información necesaria para determinar esas fases.
- Si hay una fuerte radiación de fondo, intente corregir manualmente la curva del fondo en lugar de usar la que el software calcula automáticamente. Es muy fácil añadir o eliminar puntos de control de la curva para permitir el ajuste (Revise la tabla de acciones combinadas de teclado y ratón del apéndice).
- Cuando el patrón le parezca correcto ejecute la búsqueda de picos (Pattern/Peak searching) y/o el cálculo de un patrón ajustado (Pattern/Profile fitting), conseguirá con ello una colección de datos de los picos.
- Ahora es el momento de inspeccionar de cerca el difractograma, puede realizarse un zoom y recorrer desde la izquierda (valores bajos del ángulo 2-teta) hacia la derecha e inspeccionar cuidadosamente las posiciones de los picos aprovechando las oportunidades de arrastre “traking”. También pueden añadir o eliminar picos si es necesario y ajustarlos a los datos del perfil con objeto de conseguir datos de intensidad más precisos.
- Los datos originales del difractograma que corresponden a picos que suponemos reales deben tener asociado un pico, usando a la vez el menor número de picos posible (puede haber solapamientos o desdoblamientos). Los espacios vacíos entre picos (valles) son tan importantes como los picos en sí, pues excluirán la posibilidad de buscar picos de especies en ellos. Utilizando

solo los picos que estemos seguros mejoraremos la capacidad de búsqueda del programa.

- Una vez se ha investigado todo el patrón y se acepta el conjunto propuesto de picos hay que comprobar si existe algún error de desplazamiento o un error del punto cero usando el correspondiente menú. Pueden usarse los histogramas para decidir sobre la corrección y no debe haber inconveniente en repetir el proceso si los resultados obtenidos no son razonables.
- Una de las posibilidades que ofrece Match en esta versión, es la de usar un patrón interno para la corrección de errores de 2-teta, por ejemplo las líneas del cuarzo libre en las materias primas, basta con pulsar Ctrl+F (Cmd+F en Mac) o en el correspondiente campo desde el menú Find phases/entries, después escriba el nombre, la suma fórmula o el número de la entrada del compuesto conocido y pulse "Return". Match! se asegurará de que la entrada aparezca en la lista de candidatos, resaltará automáticamente la primera entrada fijada según nuestro criterio (por ejemplo el nombre o la suma de la formula). El correspondiente patrón de difracción aparecerá en el área gráfica si se pulsa Ctrl+T (Cmd+T en Mac) se ajustará el eje 2-teta

A partir de este punto estaremos en condiciones de ejecutar la búsqueda de fases y decidir cuáles son válidas.

## Consejos y trucos

### Uso repetido de características o restricciones ("Presets")

Si de manera frecuente se está usando el mismo conjunto de restricciones (por ejemplo elementos presentes en las muestras o la densidad o el hecho de que sean siempre muestras inorgánicas...etc.) nos cansaremos de realizar siempre las mismas selecciones. En cambio sería mucho más fácil si se pudiera guardar todos estos ajustes como un subconjunto al que acudir para utilizarlo en sesiones posteriores. Match! 2 permite guardar estos criterios y recuperarlos más tarde con solo dos clics del ratón, utilizando los llamados "criterios de selección" o "Presets". Por supuesto, es posible guardar varios conjuntos de criterios de selección.

Encontrará los elementos de control correspondientes sobre el espacio reservado para la lista de coincidencias Fig. 17

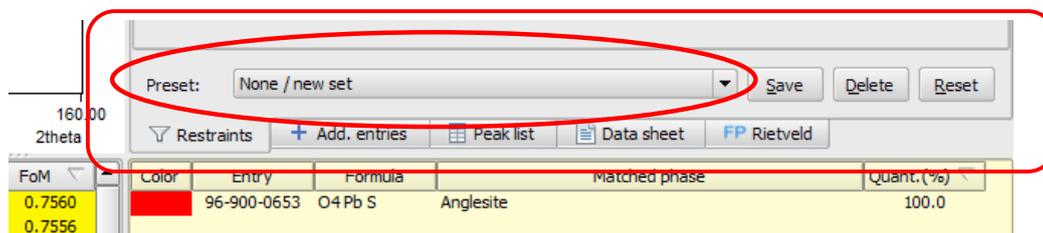


Fig. 17: Controles para organizar "Presets", Salvar, Borrar y Restablecer, están situado sobre la lista de candidatos coincidentes. El cuadro desplegable nos permitirá seleccionar conjuntos de restricciones anteriores bajo un nombre

Tras realizar las restricciones correspondientes, bastará con solicitar "Save" para salvar el conjunto de criterios usados; tendrá que dar un nombre para identificarlo y recuperarlo usando el cuadro desplegable marcado como "Preset:"

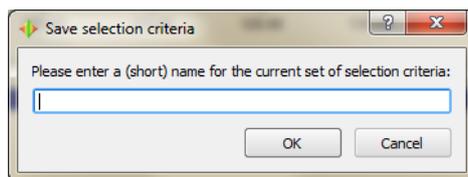


Fig. 18: Al salvar un conjunto de restricciones el programa solicitará un nombre con el que poder recuperarlas

Los criterios de selección se almacenarán en su configuración personal (por ejemplo, el registro de Windows).

Si otra persona está utilizando el mismo equipo, puede guardar sus propios criterios de selección independiente de la suya (por supuesto, asumiendo que él está utilizando su propia cuenta en la misma máquina) sencillamente guardándolo bajo otro nombre.

### Selección manual de parámetros o restricciones

Realizar alguna restricción por ejemplo sobre estructura, propiedades o referencias bibliográficas, es fácil, basta con seleccionar la pestaña correspondiente. Ahora bien al acceder a estas pestañas podremos ver que es necesario realizar entradas manualmente en distintos campos. Para ayudar en esta tarea existen los "List selection box" o cuadros que contienen listas desde las que seleccionar el valor o la referencia deseada.

Por ejemplo: Supongamos que queremos encontrar las especies cristalinas del sistema hexagonal /trigonal pulsaremos sobre la pestaña "Structure" y marcaremos solo la casilla que indica hexagonal/trigonal.

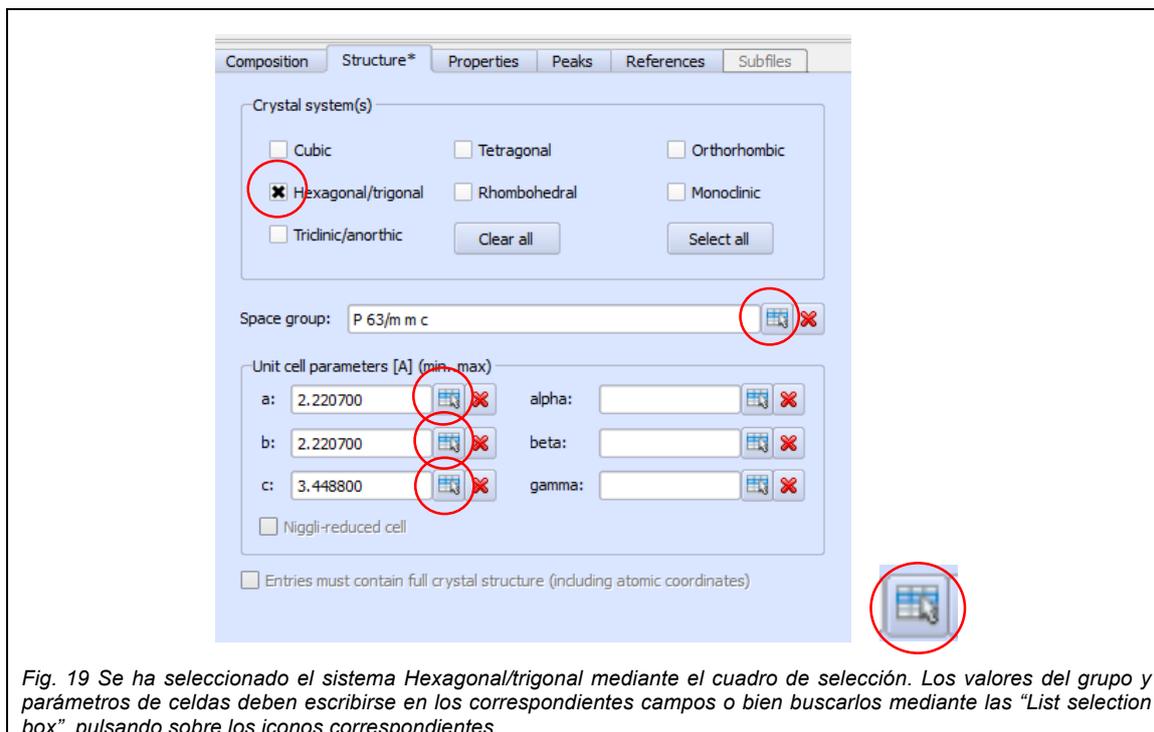


Fig. 19 Se ha seleccionado el sistema Hexagonal/trigonal mediante el cuadro de selección. Los valores del grupo y parámetros de celdas deben escribirse en los correspondientes campos o bien buscarlos mediante las "List selection box", pulsando sobre los iconos correspondientes.

Si ahora queremos buscar las especies del grupo cuyo un grupo espacial es el "P 63/m m c" y cuyos parámetros a,b yc de celda corresponden a 2.220700, 2.220700 y 3.448800, podremos escribir manualmete estos datos en los campos correspondientes (gegun muestra la figura 19) o bién pulsar sobre los iconos adyacentes.

Así en el caso del grupo espacial se despliega la siguiente lista, de la que se puede selccionar el grupo.

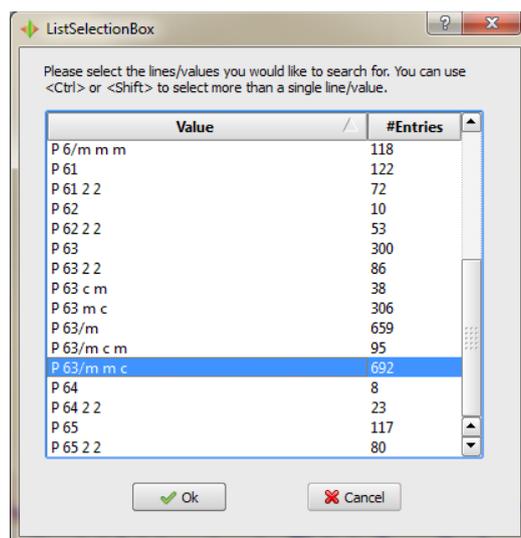


Fig. 20 Bastará con seleccionar el grupo deseado para que se copie sobre el cuadro de entrada. También se puede realizar una selección múltiple pulsando Mays o Ctrl y señalando con el ratón.

Las "List selection box" recogen la forma exacta de la sintaxis que debemos introducir, lo que es muy útil y evita errores que conducirían a no realizar la restricción adecuada, por ejemplo, vea Vd. mismo en la pestaña "Properties" la descripción que despliega la "List selectoion box" referente al campo color.

## Gran cantidad de entradas obtenidas en el proceso de búsqueda

Si el proceso de búsqueda da como resultado un gran número de candidatos puede deberse a dos razones:

- Su difractograma contiene una gran cantidad de picos, resultado de ello es que la probabilidad de encontrar una coincidencia razonable entre las posiciones experimentales recogidas y las posiciones teóricas de la especie contenidas en nuestras bases de datos es alta, con la que un buen número de especies presentarán una FoM aceptable.

Solución, inspeccionar los picos uno a uno y eliminar aquellos que no tengan posibilidad de ser o de los que no se esté seguro. Después se repite el proceso de búsqueda.

- La ventana correspondiente al valor "peak correlation 2theta" es grande. Normalmente esta ventana se ajusta de manera automática antes de la búsqueda sobre la base del FWHM (anchura total a la mitad del máximo) de los picos experimentales, si se le da demasiado valor se está permitiendo un mayor número de picos en la búsqueda y obtendremos más candidatos

Solución, desactivar la manera automática correspondiente a esa ventana. Desde el menú Tools / Options en la pestaña correspondiente a "Search-Match!" desactivar la casilla "Automatically adjust peak search window" y variar el valor de "Delta 2theta" con la corredera. Fig. 21

Después es necesario iniciar la búsqueda de nuevo.

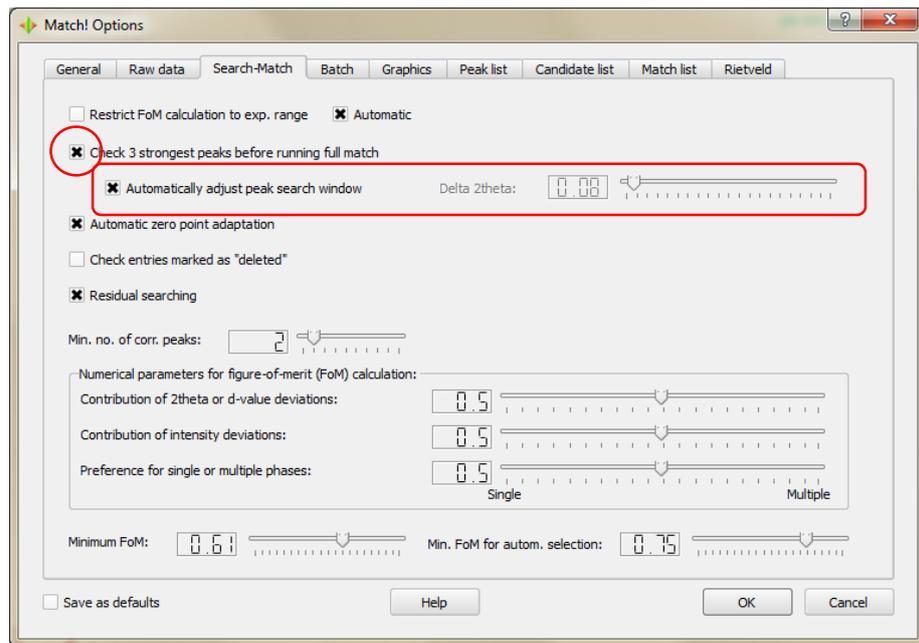


Fig. 21 Acceder a este cuadro desde el menú "Tools/Options..." y modificar manualmente el valor de Delta 2theta

## Identificación de fases minoritarias

En algunas circunstancias es difícil identificar fases minoritarias, sobre todos si uno o mas de sus tres picos principales no se observan o no se encuentran tras la búsqueda y cotejo. Un patrón de referencia solo se acepta como candidato si se pueden identificar al menos tres de sus picos "fuertes" con tres picos experimentales.

Si tenemos duda en haber dejado pasar por alto alguna fase minoritaria podemos desactivar la opción "Check 3 strongest peaks before running full Match!" que encontraremos también en el menú Tools / Options y en la pestaña correspondiente a "Search- Match!" Fig.21

Naturalmente el proceso de búsqueda será mas largo.

## Suavizado de los datos

En general, debe evitarse el aplicar suavizado de los datos. No suele ser necesario y causa problemas de extinción de picos o de convergencia en el refinamiento de Rietveld (al menos si se exagera).

Si el difractograma presenta gran cantidad de ruido puede procederse al suavizado, pero debe aplicarse con cuidado de no falsear los picos que deben considerarse en el proceso.



## Bases de datos de referencia.

### Información general.

Como se ha mencionado en la introducción de este manual, Match! identifica las fases de una muestra comparando los patrones de difracción de fases conocidas. Por lo tanto necesita bases de datos de referencia que contengan los valores de estos patrones. Match! es extremadamente flexible en este contexto disponiendo de varias formas para obtener y usar bases de datos de referencia.

El programa instala automáticamente<sup>6</sup> una base de datos de referencia gratuita, la "Crystallography Open Database" o COD<sup>7</sup>, que está disponible inmediatamente después de instalar el programa<sup>8</sup>, esta base contiene datos de difracción calculados tanto de COD como del IUCr journals<sup>9</sup> o del American Mineralogist Crystal Structure Database (AMCSD)<sup>10</sup> y otras fuentes.

Aquí queremos hacer patente nuestro agradecimiento a **Pete Strickland** (IUCr), **Armel Le Bail** and **Saulius Gražulis** (COD), así como a **Bob Downs** (AMCSD) por conceder su permiso para publicar de manera gratuita los datos recogidos en estas bases.

Todas la entradas de las bases COD contienen coordenadas atómicas basadas en los patrones de difracción previamente calculados y además los valores I/Ic que permite realizar un análisis semicuantitativo.

En la página <http://www.crystalimpact.com/match/download.htm#refdb> se obtienen actualizaciones de las bases de datos gratuitas.

Las bases de datos clásicas usadas en difracción suelen ser las "PDF" proporcionadas por ICDD; desde 2003 existen bases PDF específicas para productos orgánicos, minerales, forensicos...etc.; además PDF ha tenido varias ediciones PDF-2 PDF-, PDF4+...etc.

Otra base de datos muy usada es ICSD/Retrive, realizada entre 1993 y2002; si se dispone de una licencia, el programa puede añadirla y gestionarla sin problemas. Esta base contiene difractogramas "antiguos" que no se encuentran en otras; la combinación con las COD da muy buenos resultados sobre todo aplicada a especies minerales.

Las pruebas revelan que usando las bases COD con muestras minerales, muy pocas especies quedan sin identificar, gracias a la cobertura que proporciona la base AMCSD incluida en las COD; si se dispone de una base PDF-2 pueden identificarse sin problema.

Al seleccionar la base de datos de referencia, siempre se debe tener en cuenta que puede haber fases no previstas en las muestras, en cuyo caso es sumamente útil contar con una base de datos extensa incluso con patrones de difracción de fases "extrañas".

Una utilidad importantísima es la capacidad que tiene el programa para introducir patrones como una "base de usuario" o base propia, por ejemplo, a día de hoy "Crystal

<sup>6</sup> El programa copia los archivos de COD en C:/Archivos de programa(x86)/Match2/RefDB\_COD; eso no significa que estén listos para su uso, es necesario usar "Reference Database Library" para activarla.

<sup>7</sup> La base de datos está disponible en <http://sdpd.univ-lemans.fr/cod>

<sup>8</sup> Al instalar la versión demo, se instalarán los archivos de la base COD- Inorganics. Puede instalarse la base completa descargándola de la página de "Crystal Impact" o desde los DVD entregados en los congresos.

<sup>9</sup> International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, United Kingdom. <http://journals.iucr.org>

<sup>10</sup> R.T. Downs, M. Hall-Wallace, "The American Mineralogist Crystal Structure Database", American Mineralogist 88, 247-250 (2003). <http://ruff.geo.arizona.edu/AMS/amcsd.php>

Impact" tiene una base de datos de cementos con 73 entradas realizada por un usuario particular que se puede descargar e instalar.

## Gestión e instalación de bases de datos en Match 2.0.

### La "Reference Database Library" (RDL).

Si hemos instalado el programa, los archivos COD están copiados en el directorio C:/Archivos de programa(x86)/Match2/RefDB\_COD, eso no significa que la base de datos esté disponible para su uso, hay que gestionar la base instalada, a través de la "Reference Database Library" ("Biblioteca de bases") que podremos abreviar con el acrónimo RDL.

El cuadro de diálogo RDL se abre automáticamente al iniciar el programa si no se ha instalado antes ninguna base de datos previamente obtendremos el siguiente aviso:

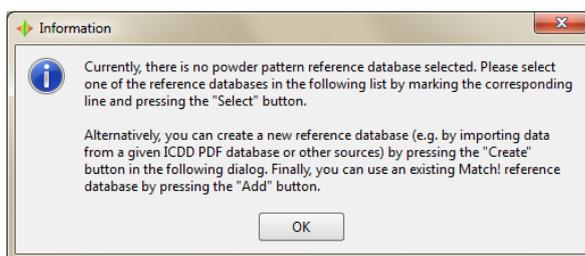


Fig. 22: Nos advierte de la necesidad de gestionar las bases de datos que contiene el programa, por defecto la versión de COD, pero la primera vez que se usa hay que cargarla

El aviso también aparece si en algún momento se ha usado el comando Tools / Reset to factory settings que permite volver a los ajustes de fábrica. Pulsemos OK y accederemos al RDL

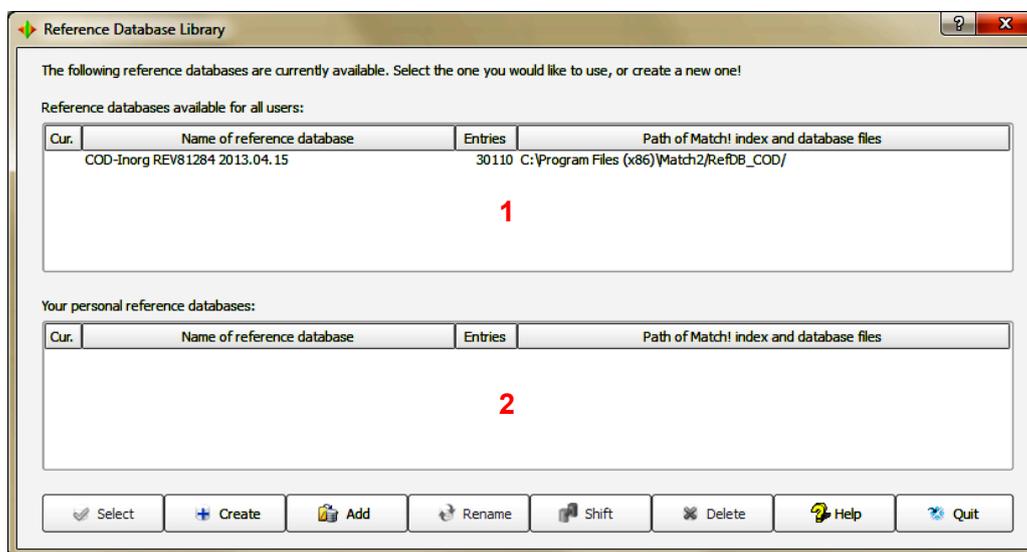


Fig.23: El cuadro de la RDL. Indica las bases que están disponibles en ese momento; aquí se muestra el ajuste inicial o "de fábrica" tras instalar por primera vez el programa en Windows 7.

También se puede abrir desde el menú, Tools/Select Reference Database, o pulsando el correspondiente botón de la barra de herramientas .

Miremos la figura18, la interface presenta dos espacios, 1 para bases de datos de referencia que están disponible para todos los usuarios, y 2 que sólo se puede acceder por el usuario actual. En la base aparecen 8 botones

- **Select:** Selecciona las bases de datos para activarlas.
- **Create:** Crea una base de datos de referencia nueva o importa archivos .cif de las bases ICSD
- **Add:** Añade la referencia de una base de datos que está guardada en un directorio determinado (abrirá un cuadro de selección de archivos).
- **Rename:** Renombra una base de datos.
- **Shift:** Cambiar la posición de una base de datos clásica PDF a un nuevo directorio.
- **Delete:** Borra una base de datos
- **Help:** Abre la ayuda contextual del cuadro
- **Quit:** Sale de la interfase del RDL

Para instalar COD, selecciona la línea mediante el botón “select”, podrás ver la línea y bajo el encabezado “Cur.” Dos flechas “>>” que indican que la base está seleccionada para su uso; ahora pulsa el botón “Quit” para cerrar el cuadro, en la línea de información (espacio en la base y a la derecha de la interface del programa) se puede ver lo siguiente:

2th: 146.32	d: 0.8055	I rel.: 0.00	30110 entries	COD-Inorg REV81284 2013.04.15	Escuela Superior de Cerámica de Manises, Analisis Químico, Single Licens
-------------	-----------	--------------	---------------	-------------------------------	--

Fig.24: Base activa COD/Inorganics con 30110 entradas será la que se use para el cotejo de patrones.

A partir de ese momento es la que se empleará para el cotejo de patrones.

## Descarga y actualización de las bases COD

La página <http://www.crystalimpact.com/match/download.htm#download> permite abrir el cuadro para la actualización de bases de datos; en la fecha actual es este:

Reference patterns from...	File name	Entries	Size	Date	Revision
Crystallography Open Database (COD)	<a href="#">COD_20130415.zip</a>	225,422	1.4 GB	April 15, 2013	81284
Crystallography Open Database (COD) (download file splitted)	<a href="#">COD_20130415_Splitted.z01</a> <a href="#">COD_20130415_Splitted.z02</a> <a href="#">COD_20130415_Splitted.z03</a> <a href="#">COD_20130415_Splitted.zip</a>	225,422	400 MB 400 MB 400 MB 198.9 MB	April 15, 2013	81284
COD inorganic compounds only	<a href="#">COD_Inorganics_20130415.zip</a>	30,110	89.5 MB	April 15, 2013	81284
Cement compounds only	<a href="#">Cements_20130415.zip</a>	73	0.2 MB	April 15, 2013	-

Bajo “File name” y en azul, encontramos los enlaces para la descarga de los archivos comprimidos; como la base “COD completa” con 225,422 entradas es de 1.4 GB podemos descargar partes de ella mediante las referencias marcadas como “Splitted”.

COD\_Inorganics es la base que por defecto instalará el programa; pero ésta también puede estar revisada y ampliada, por eso debemos comprobar la fecha en la que las bases se colocan a disposición del público y la revisión.

En nuestro caso vemos<sup>11</sup> que la base activa es la “COD\_Inorganics 812842013.04.15” la fecha viene al final de la referencia en formato “año.mes.día”; luego estamos actualizados.

<sup>11</sup> En el programa en la barra de estado en la base de la interface y a la derecha

No obstante intentemos descargar e instalar la base COD completa y la base de cementos; lo primero será descargar pulsando sobre COD\_20130415.zip y Cements\_20130415.zip., los archivos comprimidos en formato zip.

Los archivos (.zip) descargados deben descomprimirse en una carpeta nueva; podemos crearla en nuestro escritorio. Por ejemplo: para la base de cementos creé y nombré la carpeta "Cements\_20130415", posteriormente la moví al directorio donde se instaló el programa "C:/Archivos de programa (x86)/Match2"; en Windows 7, si intentamos descomprimir la carpeta directamente en el directorio de Match2 posiblemente no nos deje hacerlo.

Abrimos Match, abrimos el cuadro RDL, pulsamos sobre el botón "Add", nos abrirá un cuadro para buscar la ruta de la carpeta creada. Una vez seleccionada la carpeta podremos ver que contiene el archivo "MatchRefDBInfo.mtn" hay que seleccionarlo y pulsar "Open". El resultado será añadir la base de cementos en la RDL en la zona de las bases personales

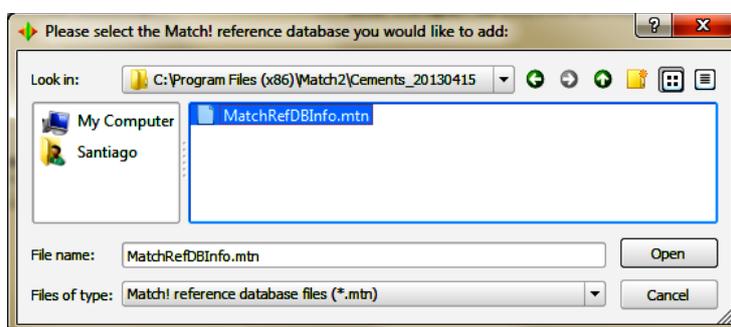


Fig.25: El cuadro de búsqueda de directorios que abre Match2 está en Inglés, por ello veremos en el disco C:\Program Files (x86)\Match2\Cements\_20130415; debemos encontrar el archivo mtn para activar la base.

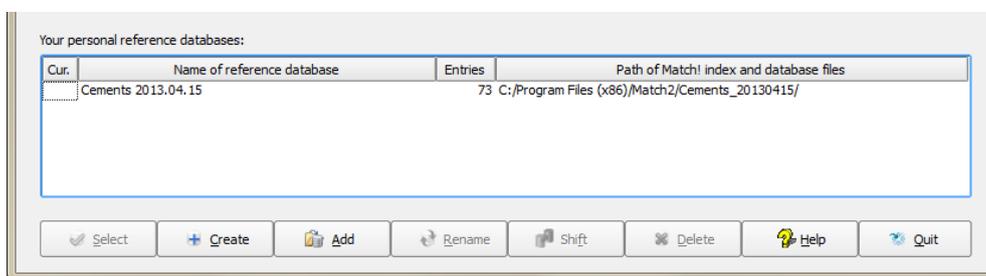


Fig.26: RDL incorpora como base la de cementos en la zona de bases de referencia personales

Seleccionando con el ratón la línea y pulsando en "Select" activaríamos la base como predeterminada para la búsqueda; curiosamente el programa sacará un aviso diciendo que se ha escogido una base con muy pocas entradas (73) y que si intentamos identificar algo con ella puede que no demos con la respuesta correcta. Otro tanto con la descarga de la base COD completa, yo creé la carpeta "COD\_20130415". Siga los pasos anteriores e inténtelo Vd.

## Las bases de datos PDF

### Bases PDF posteriores al año 2004

Son bases de datos del ICDD, comerciales, que cuestan carísimas y naturalmente protegidas por licencia; Match comprobará la licencia de estas bases cuando

intentemos ejecutarlas. Se han realizado muchas versiones de estas bases, pero las mas actuales son las PDF-4+ realizadas a partir de 2010. Además de estas existen otras bases como PDF-2 48 PDF-2 49 o PDF-2 2003 que podríamos considerar antiguas. Para usarlas el programa tiene que indexarlas primero, por lo que no las añadiremos mediante el botón "Add" sino mediante el botón "Create". El cuadro abierto es el siguiente:

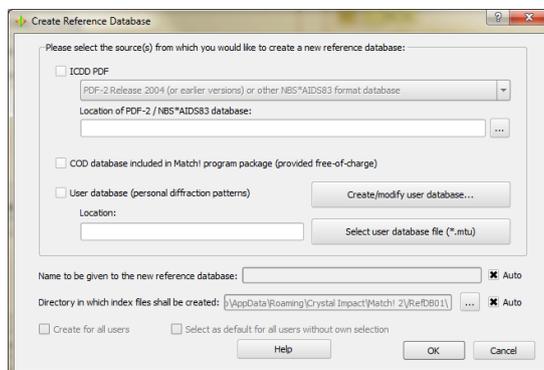


Fig.27: RDL-Create Permite escoger el tipo de base de datos que va a indexar, los tipos son ICDD PDF COD incluida en el instalador y Bases de usuario.

Suponiendo que tuviéramos una base PDF-4+ o equivalente moderna, el programa buscaría automáticamente el fichero RDB que permite su indexado y colocaría las rutas y nombres por defecto, por ejemplo así:

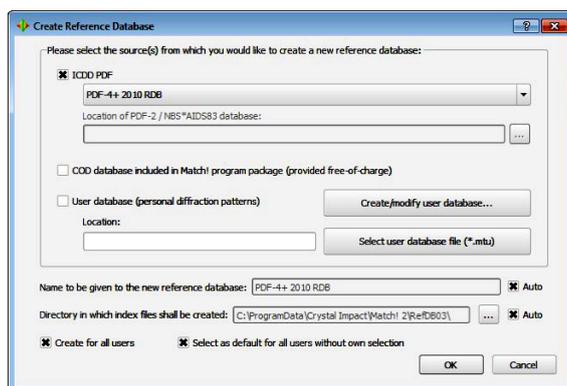


Fig.28: RDL-Create Si se detecta un archivo RDB típico de las PDF o NSB la selección es automática

En caso de que tenga privilegios de administrador se puede definir si la base será usada por todos los usuarios o por el perfil personal. Al pulsar OK Comienza el proceso de indexado, se ve un cuadro que muestra el avance y aparecerá en el RDL lista para seleccionarla.

## Bases PDF anteriores al año 2004

Las bases PDF-2 anteriores a este año pueden instalarse también mediante el botón "Create" desde RDL; las bases pueden situarse en un archivo en nuestro disco duro o en un soporte externo, como un CD o un DVD; en cualquier caso deberemos conocer la ruta de acceso.

En nuestro caso supongamos una base de este tipo situada en la carpeta PDF-2\_2003 en la ruta C:/Archivos de programa (x86)/Match2/PDF-2\_2003. Procedemos igual que antes, abrimos RDL y buscamos "Create".

Activamos la casilla ICDD PDF, seleccionamos (si no está por defecto) la opción “PDF-2 Release 2004(or earlier vesions)...” en el desplegable, indicamos la ruta de la base de datos y buscamos y seleccionamos el archivo “pdf2.dat”, después OK para empezar el indexado de la base de datos; la figura 29 muestra el proceso

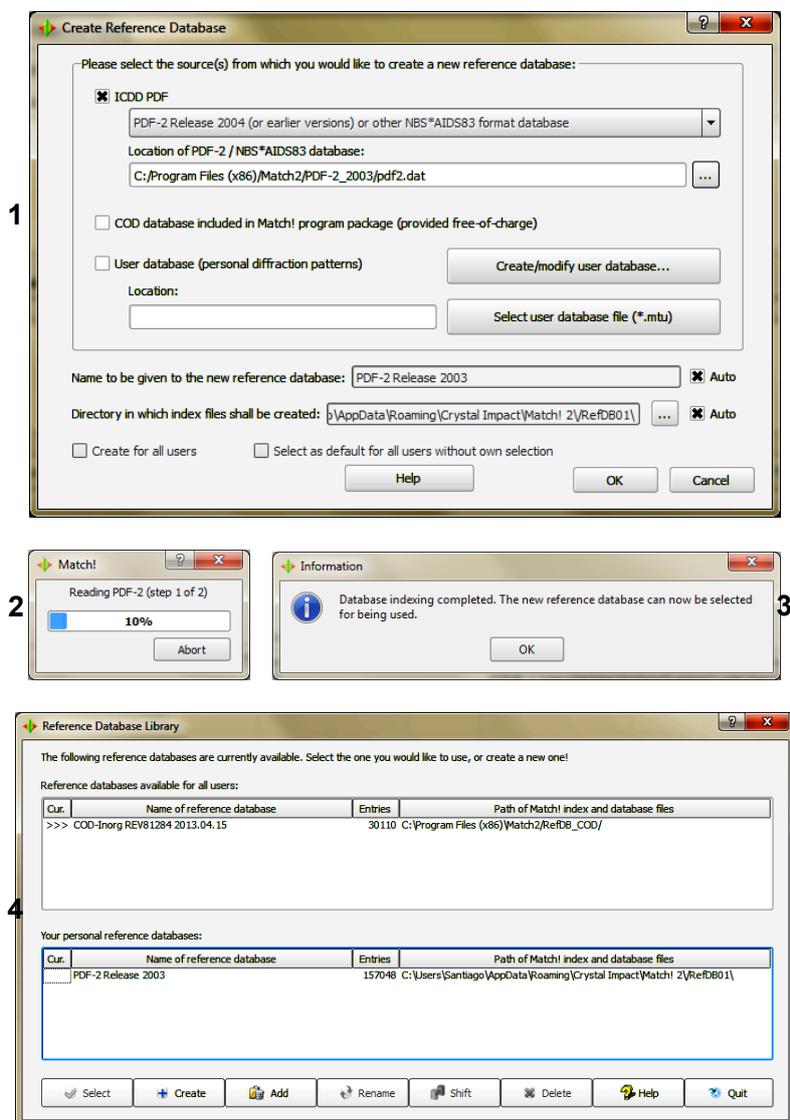


Fig.29: 1 Seleccionamos la ruta donde se encuentra el archivo pdf2.dat, 2 iniciamos el indexado 3 hasta obtener la confirmación de que está completo, 4 la base de datos se colocará en la RDL en la zona de bases personales basta con seleccionarla para su uso.

Para cambiar el nombre de las bases de datos de referencia y / o cambiar la ubicación (directorio) en el que se almacenarán los archivos de índice para la nueva base de datos, en la parte inferior del cuadro de diálogo se pueden desactivar las casilla de verificación "auto" correspondientes, aunque normalmente, Match! creará automáticamente un nombre y un directorio apropiados.

### Cambiar la ubicación de bases PDF anteriores al año 2004 (“Shift”)

Si hemos incorporado bases de datos del tipo PDF-2 del "viejo" formato, se puede cambiar el archivo de la base de datos PDF-2 correspondiente a una nueva ubicación, el botón “Shift” de la RDL estará activo si se selecciona la línea de una PDF-2 (Fig.30)

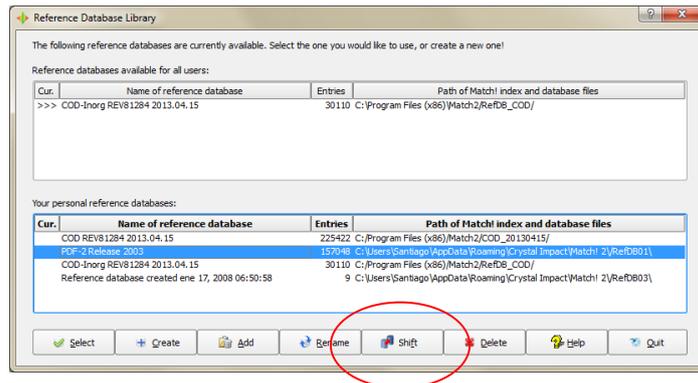


Fig.30: "Shift" es una operación válida para bases de datos PDF anteriores a 2004, las otras bases no pueden ser cambiadas de ubicación, el botón **solo se activará** al seleccionar una base de este tipo.

El archivo de la base "pdf2.dat" (o similar) debe ser copiado a la nueva ubicación (por ejemplo, con el administrador de archivos de Windows), antes de proceder a usar el botón "Shift", pues al pulsar "Shift" aparece una advertencia que dará paso a un cuadro de directorios (Fig.31).

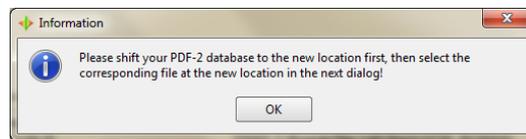


Fig.31: Al pulsar "Shift" aparece esta advertencia. Indicando que se tiene ue seleccionar la nueva ubicación de la base PDF-2; lo que dará paso a un cuadro de directorios.

El proceso posterior será automático.

## Borrar una base de datos ("Delete")

Para eliminar una base de datos de referencia existente en el equipo primero se debe seleccionar su línea, después se pulsa sobre "Delete", inmediatamente aparece la siguiente advertencia (Fig.32).

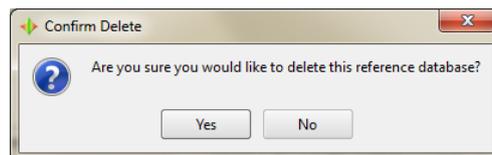


Fig.32: Al pulsar "Delete" aparece esta advertencia. La forma de contestarla elimina los índices y la base o solo los índices. El comando se puede usar con cualquier tipo de base de datos.

Contestar "Yes" supone eliminar completamente la base de datos y su índice; contestar "No" eliminará la base del RDL, pero se podrá volver a activar mediante el botón "Add" posteriormente. Un usuario sin privilegios de administrador solo puede eliminar de la RDL bases de datos desde la tabla de "bases de referencia personal".

## Crear una base de datos desde datos de usuario o recuperar una base ICSD.

También es posible desde RDL con la opción Create crear una base de datos diferente a las PDF o COD, es decir una base partiendo de los datos de usuario.

Como ya se ha mencionado, también es posible usar patrones de difracción propios o los ICSD. Antes de poder hacerlo, es necesario convertir los patrones de difracción correspondientes o los datos de estructura cristalina fija en un archivo de "base de datos de usuario" cuya extensión será \*.mtu, para ello usaremos el Gestor de base de datos de usuario "User Database Manager".

La base colleague.mtu se encuentra en el tutorial; vamos a añadirla, abrimos el RDL, pulsamos en Create, verificamos la casilla "User database (personal diffraction patterns)" y buscamos la ubicación del archivo .mtu, después OK

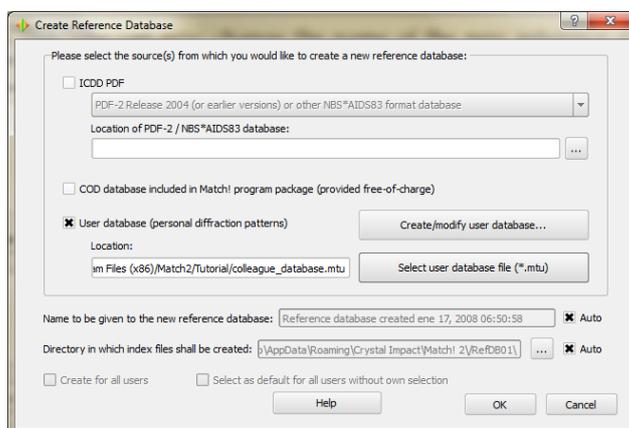


Fig.33: inclusión de una bse de datos propia, con formato .mtu

Si crea una nueva base de datos de referencia desde una base de datos de usuario existentes (\*.mtu), el archivo seleccionado se copiará en el directorio en el que se almacene el archivo de índices. Por lo tanto, no importa si cambia o elimina el archivo de la base de datos de usuario original más adelante; esto no afectará a la base de datos de referencia. Al igual que en los casos anteriores si se tienen privilegios de administrador se puede renombrar o cambiar el directorio de la base creada.

Si lo hemos seguido las líneas precedentes podremos ver en la RDL todas las bases de datos añadidas o incorporadas que pueden usarse fig.25

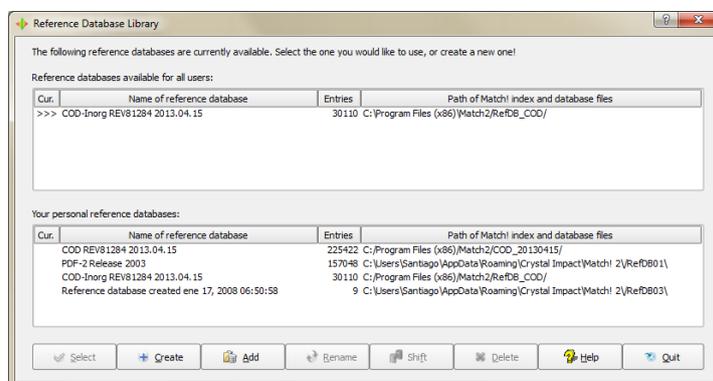


Fig.34: RDL muestra todas las bases de datos añadidas (tipo COD) o creadas (PDF o mtu), en este caso en la zona del perfil personal.

## Creación de bases de datos en Match 2.0

A parte de las bases de datos apuntadas (PDF, COD o versiones antiguas de ICSD) es perfectamente posible crear nuestra base de datos propia, lo que denominaremos una base de usuario, UD, (User database).

Una base de datos como ya sabemos contiene “entradas”, cada entrada corresponde a una fase cristalina y éstas deben contener datos de líneas, intensidades y otras propiedades que permitan caracterizar y buscar el compuesto al realizar restricciones, por ejemplo: al indicar su fórmula molecular, su estado físico su densidad real o calculada, la bibliografía que publica sus características... etc.

Por lo tanto cuando hacemos una base propia tendremos que recoger un motón de datos para cada entrada o incluso recoger entradas ya realizadas en otras bases de datos. Los contenidos de las entradas de una base de datos de usuario pueden proceder de una variedad de fuentes:

- Base de datos ICSD / Retrieve (1993-2002).
- Los datos de la estructura de cristal (normalmente CIF-files).
- Los propios datos medidos en el difractor del laboratorio.
- Los publicados en la literatura.
- Los datos de una base de usuario de un colega

El conjunto de entradas se almacenan en un archivo denominado "base de datos de usuario; son archivos de extensión " \*. mtu " que puede ser seleccionados y activados posteriormente en nuestro RDL.

### Cuestiones sobre los derechos de autor

Como una UD puede incorporar, no solo, entradas investigadas por nosotros sino por otros autores y fuentes, es necesario asegurarse que no se violan los derechos de autor de los datos originales, Crystal Impact no se hace responsable del uso inadecuado de estos datos, para prevenir problemas de este tipo la bases creadas en Match serán usadas y leídas solo en los PC's en los que se tenga instalada la misma licencia de Match.

### El “User Databases Mánager” (UDM).

La herramienta central para la creación y mantenimiento de la base de datos de usuario es el llamado "User Database Manager" (UDM a partir de ahora).

Se puede abrir seleccionando los menús, Tools/ User Database Manager o haciendo clic en el botón  o desde la RDL pulsando sobre “Create” y después en el botón “Create/modify user database...”

La ventana del gestor de base de datos de usuario (fig. 26) se compone de tres partes:

En la parte superior (1), hay nueve botones que para realizar las acciones básicas: Nuevo, Abrir, Salvar, Importar, Exportar, Combinar, Añadir, Borrar y Salir.

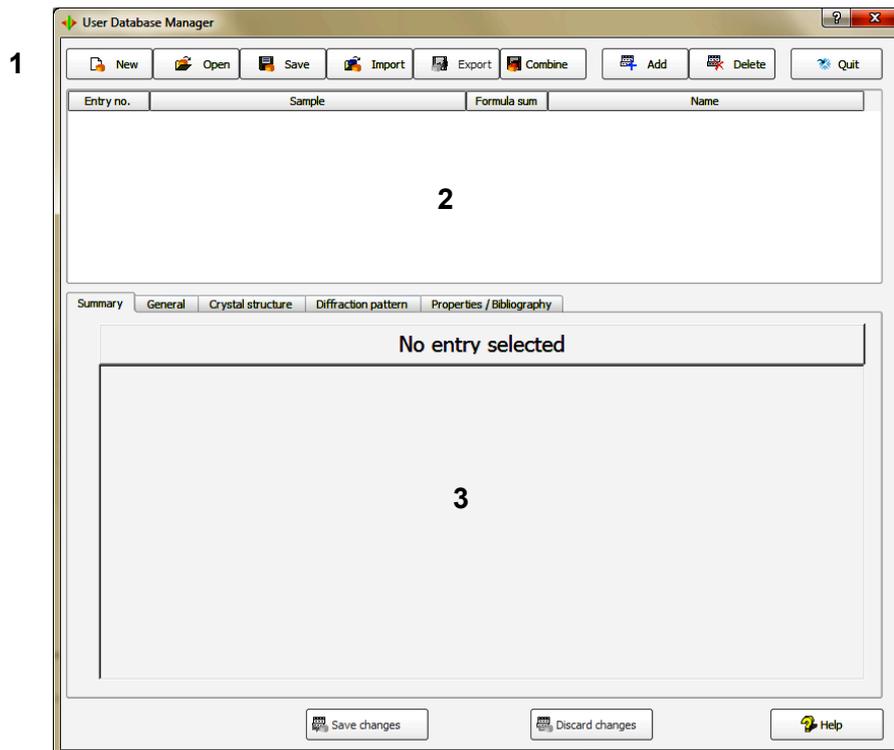


Fig.35: La ventana del UDM 1 Botones de manejo del cuadro, 2 lista de entradas de la UD, 3 Pestañas para incorporación y edición de datos

En la mitad superior de la ventana (2), aparecerá la lista de entradas que contenga.

Por último, en la parte inferior (3) hay un conjunto de "Pestañas" para introducir los detalles de cualquier entrada que estemos incluyendo en la base.

- "Summary" contiene un extracto de los campos de la base de datos de las pestañas restantes, los datos sólo se pueden ver pero no editar.
- "General" contiene los datos necesarios para la descripción de la fase, como la suma de fórmula química nombre, etc
- "Crystal structure", permite introducir los datos de la estructura cristalina.
- "Diffraction Pattern" permitirá no sólo calcular y visualizar el patrón, sino también importar (o exportar) los datos de difracción o introducirlos de forma manual.
- "Properties/Bibliografy" proporciona acceso a las propiedades físicas (densidad) como a los campos de bases de datos bibliográficas.

En los apartados siguientes, vamos a crear una UD demostrando las diversas formas en que se pueden introducir datos; una vez hecho guardaremos la base con un nombre en forma de archivo .mtu y la incorporaremos a la RDL para utilizarla.

## Importación desde una base ICSD/Retrieve (1993-2002)<sup>12</sup>

Si usted tiene una licencia válida para una versión de base de datos ICSD/Retrieve publicada entre 1993 y 2002, puede crearse una base de datos UD de gran alcance y sin costes adicionales, simplemente importando los datos desde ella, durante el proceso de importación, los patrones de difracción y los valores I/Ic requeridos para el análisis semicuantitativo se calculan automáticamente.

Abramos el UDM y pulsemos sobre el botón “Import”, abriremos un cuadro que nos permite seleccionar que clase de datos vamos a importar (Fig. 36)

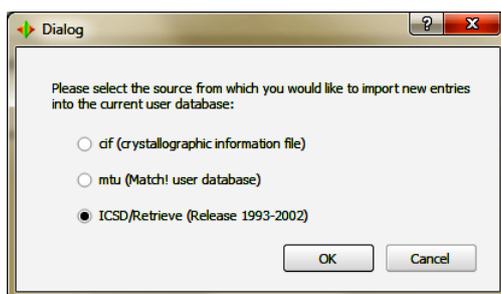


Fig.36: Datos importables a una UD, archivos cif, otras bases de usuario y datos ICSD/Retrieve (1993-2002)

Seleccionemos la tercera opción “ICSD/Retrieve (Release 1993-2002)” se abrirá un cuadro de directorios para seleccionar el archivo “ICSD.new” que suelen contener estas bases, después se nos pedirá confirmar si tenemos licencia para ellas y por último se accederá a un cuadro de diálogo

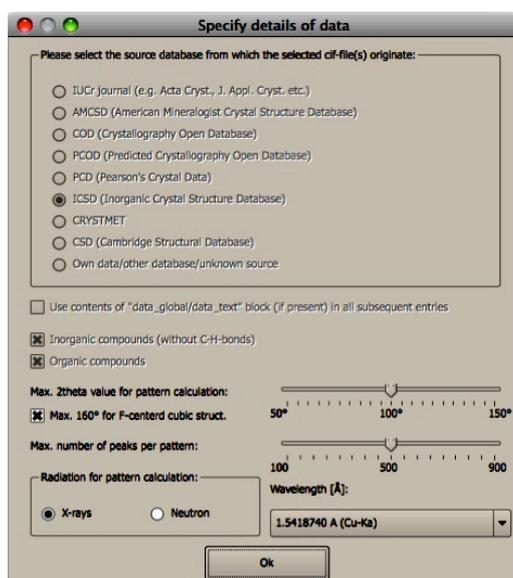


Fig.37: Datos importables ICSD/Retrieve (1993-2002), aquí se seleccionaran algunos aspectos de las entradas importadas

Que permite seleccionar algunos aspectos de las entradas importadas. Dependiendo de nuestra selección, el proceso de importación puede ser más o menos largo, al final del cual nos basta salvar el archivo creado dando un nombre y extensión .mtu.

<sup>12</sup> N. del T. No disponemos de este tipo de bases, por lo que la descripción y figura 28 corresponden a las del manual del programa

## Importación de entradas \*.CIF

La forma más conveniente de añadir entradas a una base de datos de usuario es probablemente la importación de datos de estructuras cristalinas desde archivos CIF, con lo cual, los patrones de difracción de polvo correspondientes y los valores I/I<sub>c</sub> requeridos para el análisis cuantitativo se calculan automáticamente.

Al igual que hicimos antes usemos el botón “Import” del UDM, ahora seleccionaremos el radio botón “cif (cristallografic information file)” y buscaremos el archivo calcite.cif situado en el tutorial, abramoslo. Veremos el cuadro para la selección de datos (Fig. 38)

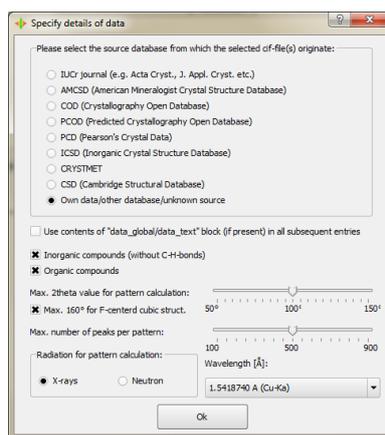


Fig.38: Aspectos de la entrada para calcite.cif, la fuente corresponde en este caso a dato propio fuente desconocida

Al pulsar OK, la entrada se importa a nuestra base de datos (Fig. 39)

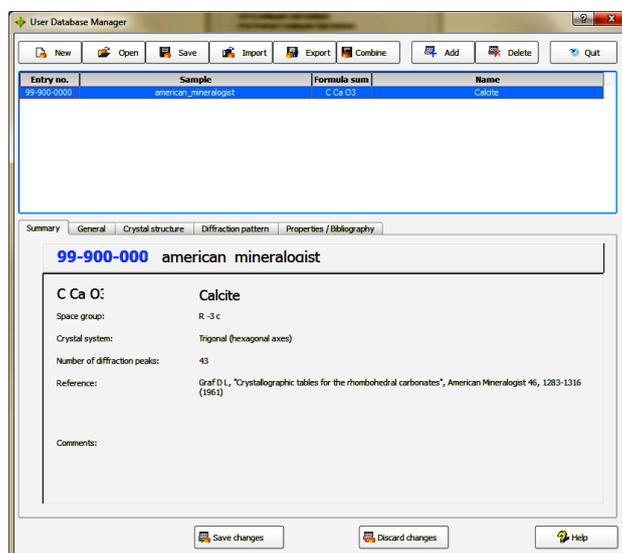


Fig.39: Entrada 99-900-0000 incorporada a nuestra base de datos, la importación está hecha.

Es posible seleccionar más de un archivo cif mediante mayús o ctrl, las bases COD se han realizado importando gran número de estos archivos, siendo esta función una de las más potentes de Match.

## Importación de un patrón de difracción

Otra forma común de agregar los datos de difracción es la importación de los archivos que contienen los datos de los picos calculados en un difractor. En la actualidad hay tres formatos compatibles:

- Los archivos de pico Stoe (\*. pks)
- Los archivos de datos pico Philips/PANalytical (\*. udi)
- Los archivos Endeavour de listas de pico (2 columnas: 2theta/d intensidad; \* dif.)

Por supuesto, los archivos de datos pico o datos del patrón de difracción, normalmente no contienen una gran cantidad de información adicional (por ejemplo, la composición), así que tendremos a posteriori que introducir manualmente estos datos.

Supongamos que tiene un patrón de difracción del aragonito, disponible en formato Philips/PANalytical (aragonite.udi), y que le gustaría incluir los datos desde este archivo en su base de datos. Esta es una tarea bastante simple: Haga clic en el botón "Add" en su UDM con el fin de añadir una nueva entrada.

La pestaña "General" se activará de forma automática, con el cursor en el primer campo de entrada "Nombre de la muestra". Sin embargo, vamos a importar los datos de difracción primero, por lo que seleccionaremos la pestaña "Diffraction Pattern", en ella pulsaremos en el botón "Import" y mediante el cuadro de directorios que se abra buscaremos aragonite.udi en el Tutorial de Match, al aceptar podremos ver que todos los datos del patrón se han importado y aparecen en nuestra pestaña.

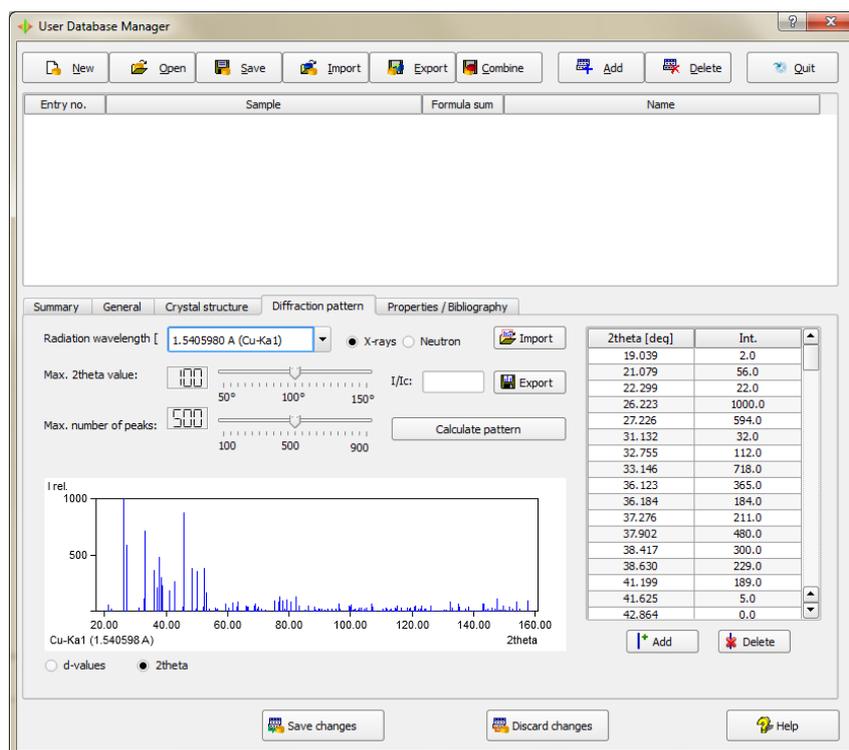


Fig.40: Importación de un archivo de difracción aragonite.udi, la lista de picos y el patrón se ha incorporado, hay que salvar los cambios

Todo lo que queda por hacer es incluir información adicional, abramos la pestaña "General" (Fig. 41).

Podremos observar cuatro campos y un cuadro para introducir la calidad del patrón medido, así como un espacio para la posibilidad de escribir algún comentario.

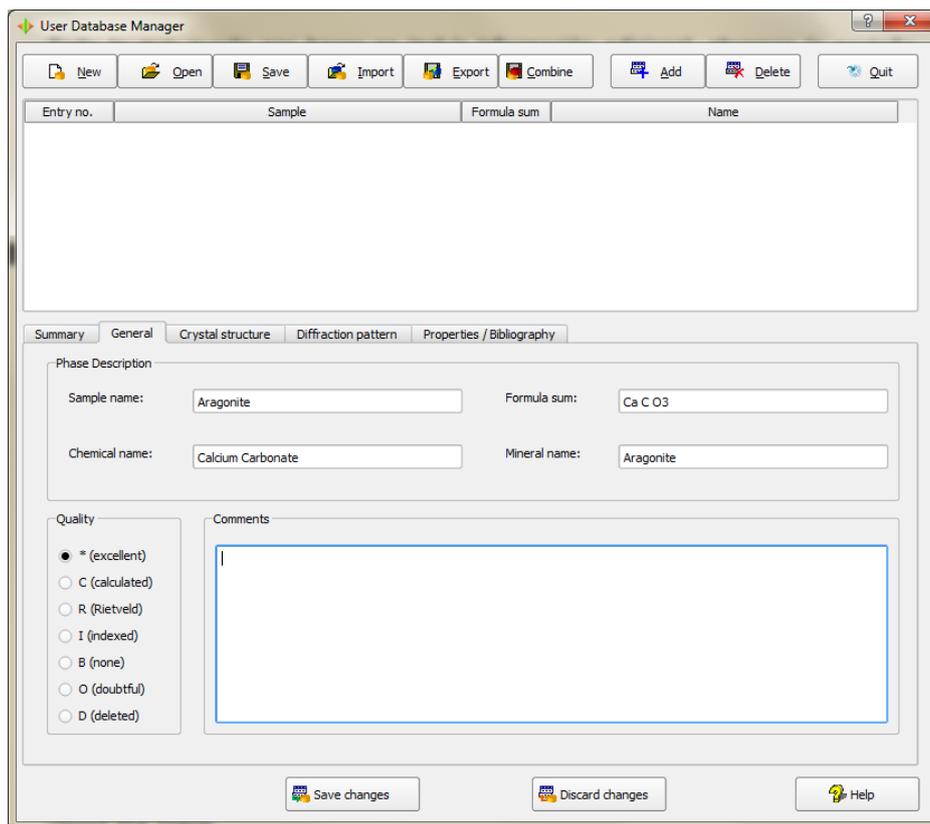


Fig.41: Pestaña General con los campos de nombre de la muestra, fórmula, nombre químico, nombre mineral y calidad de patrón seleccionados,

Para avanzar desde un campo a otro pulsamos la tecla “Tab”

En “Sample name” colocamos la palabra “Aragonite”, nos situamos en “Formula Sum” y colocamos “Ca C O3” (sic) observe que debe existir un espacio entre los elementos, si algún elemento va acompañado de un subíndice o coeficiente los números estarán junto a su símbolo sin espacio; Tab de nuevo para avanzar hasta el campo “Chemical name” colocaremos “Calcium carbonate” Tab hasta “Mineral name” donde colocaremos “Aragonite”.

Entre los radio botones de “Quality” marcaremos \*(Excellent). En comentarios no escribiremos nada esta vez, Después salvaremos la entrada pulsando en “Save changes”

### Entrada manual de datos de difracción.

Es la posibilidad más interesante y más versátil, la que nos permite colocar nuestra propia investigación o incorporar entradas que se han publicado en revistas especializadas, aunque es la más larga y por supuesto requiere conocer todos los datos tanto del patrón como los datos adicionales.

Veamos un ejemplo; Imaginemos los siguientes datos obtenidos para la sal común extraídos de una comunicación científica hipotética:

Title: Common Salt	List of peaks (d / Int.):
Formula sum: NaCl	
Chemical name: Sodium chloride	3.2447 82.5
Mineral name: Halite	2.8100 1000.0
Quality: Excellent	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

Procederemos de igual forma que antes abriendo el UDM y pulsando en "Add", La pestaña "General" nos permite introducir en sus campos los datos de título, fórmula química, nombre químico, nombre mineral y calidad y añadiremos el comentario de que es un ejemplo hipotético<sup>13</sup>. Si lo hacemos bien veremos:

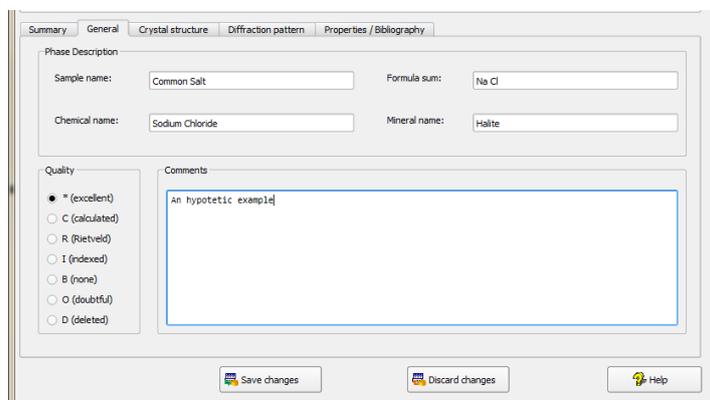


Fig.42: Pestaña General con los campos llenos, ojo con el espacio obligatorio en el campo de "Formula sum"

Pasamos a la pestaña "Diffraction Pattern"; como los valores que disponemos son valores d/intensidad marcamos el radio botón d-values, después pulsamos en "Add" (Fig. 43)

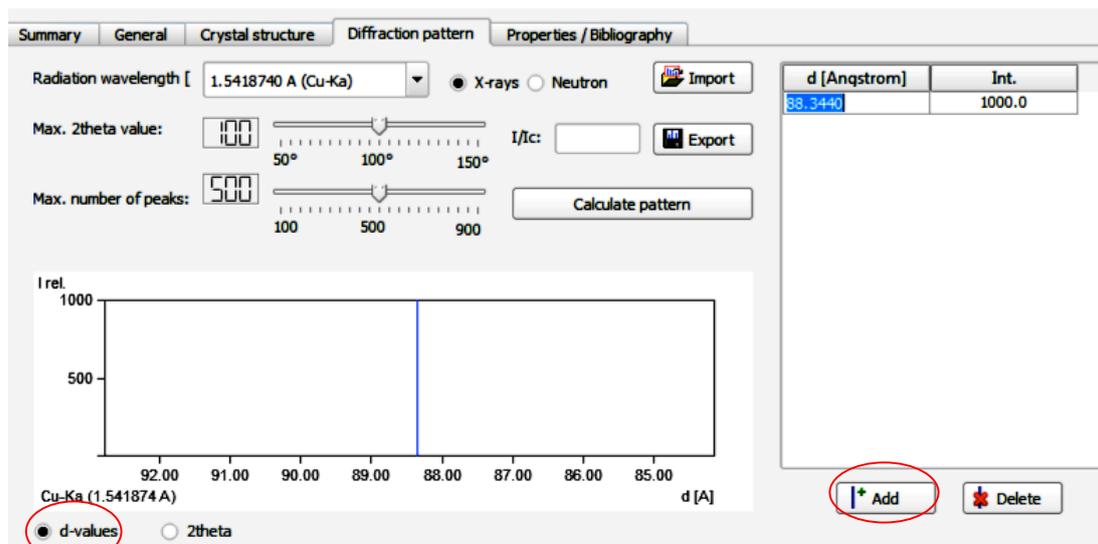


Fig.43: Para iniciar la entrada de datos hay que seleccionar si se trata de valores d o 2-teta y pulsar en Add

<sup>13</sup> ¿Por qué está en inglés hasta el comentario?, porque es más bonito, puede colocarse en español sin problemas.

En azul aparece seleccionado el campo de los valores d medido en Angstrom, en nuestro caso escribiremos el primer dato 3.2447 luego mediante Tab se selecciona su pareja de intensidad que será 82.5, ahora pulsamos Enter.

Para introducir el valor d, del segundo dato, tenemos que pulsar de nuevo en "Add" escribir 2.8100 y Tab para introducir su intensidad 1000.0. Entre todos los valores añadidos se puede cambiar pulsando repetidamente Tab, lo que permitiría corregirlos o seleccionado una pareja, se puede suprimir con Delete.

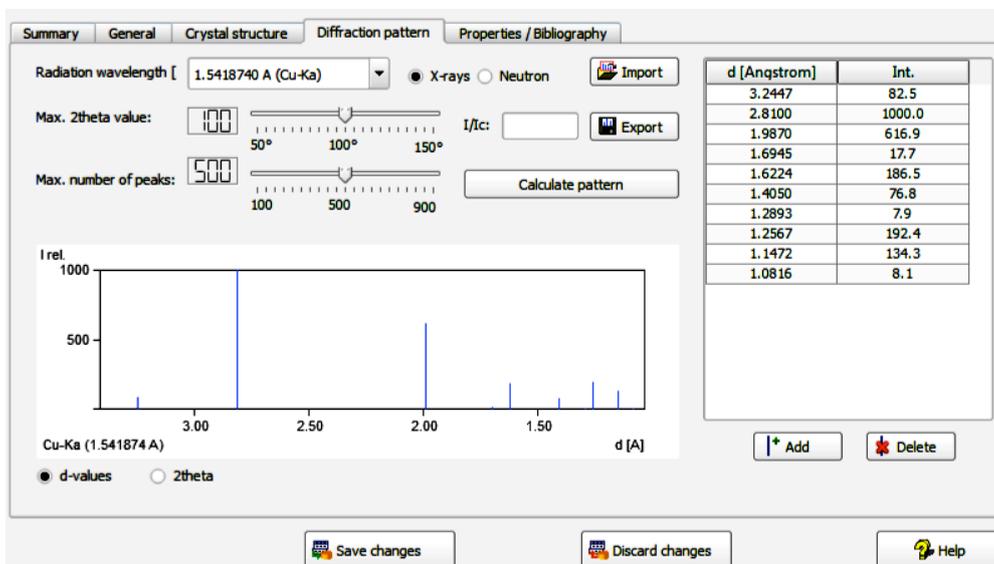


Fig.44: Para iniciar la entrada de datos hay que seleccionar si se trata de valores d o 2teta y pulsar en Add

Al finalizar pulsamos en "Save changes" y veremos la entrada incluida en la base.

Los números que Match asigna a las entradas de nuestra UD se asignan automáticamente según el nuevo esquema de numeración de las bases ICDD PDF, no se pueden cambiar por el usuario.

La numeración asignada depende del origen de los datos: si la entrada se importa desde una COD su numeración será (960000000 + número de archivo COD + 1) así si el archivo COD fuese el 9000000 la numeración de esa entrada será 96 -900-0001; si se importa desde una base ICSD el cálculo se efectúa como 980000000 + ICSD Collection ejemplo una entrada de número ICSD 68860 recibirá el número 98-006-8860, si se ha realizado una entrada manual se asignará un número 99-900-0000 y sucesivos 99-900-0001.. etc.

### Entrada manual de datos de estructuras cristalinas.

Si una publicación no contiene el patrón de difracción de un compuesto, pero se conocen los datos de la estructura del cristal, se pueden introducir y calcular el patrón de difracción mediante ellos.

Vamos a añadir una nueva entrada "Quartz" con el fin de demostrar cómo hacerlo.

Los datos extraídos del trabajo científico son:

Title: alpha-quartz  
 Formula Sum: SiO2  
 Chemical name: Silicon dioxide  
 Mineral name: Quartz

Crystal structure data:

Crystal system: trigonal

Space group: P 32 2 1

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)

Abriremos la UDM como es habitual y pulsaremos "Add", se abrirá la pestaña General para introducir los datos correspondientes. La única diferencia será que en el cuadro Quality seleccionaremos el radio botón "C (calculated)" lo que indicará que el patrón de difracción se calcula a partir de los datos cristalográficos. Si lo hacemos bien veremos (Fig.45)

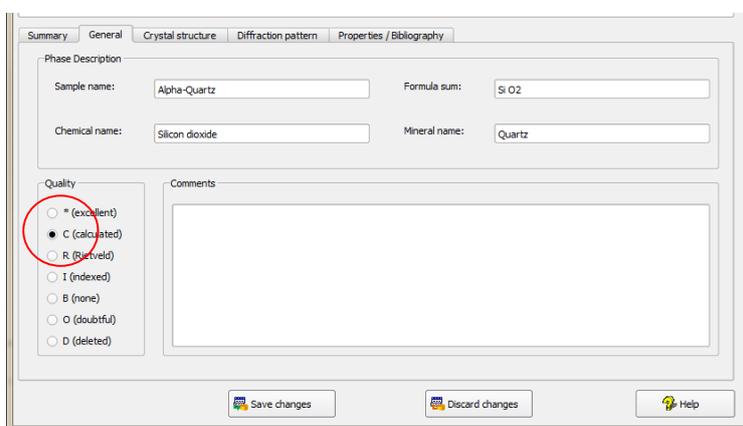


Fig.45: Información general para introducir un difractograma mediante sus datos cristalográficos: Observe, la calidad debe ser "C (calculada)"

Ahora pasaremos a la pestaña "Crystal structure".

En el cuadro "Crystal system" activaremos el radio botón "Trig. (hexag.)" para definir la estructura trigonal.

En el combo box "Space group:" podremos desplegar y seleccionar el grupo espacial dado en la bibliografía, el valor P 32 2 1 (154), el valor entre paréntesis es una numeración antigua de los grupos.

La ventaja de la combo box estriba en que contiene todos los grupos espaciales y nos basta desplegarla y realizar la selección adecuada (Fig.46)

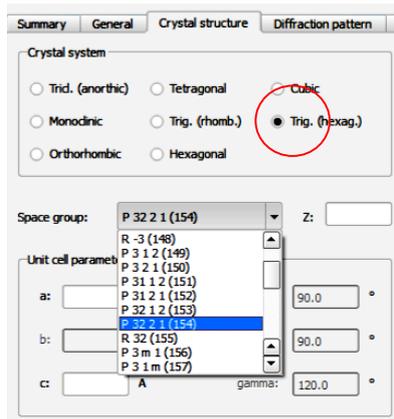


Fig.46: Primero se define el tipo de estructura cristalina, luego se selecciona el grupo después se introducen los datos de celda del cristal de la especie

En el sistema trigonal los parámetros que definen la celda son a: 4.914 y c: 5.405, los ángulos (alfa y gama) se habrán seleccionado automáticamente a 90.0° y 120.0°.

Ahora estamos preparados para introducir los parámetros atómicos, tendremos que introducir parámetros para el silicio y el oxígeno.

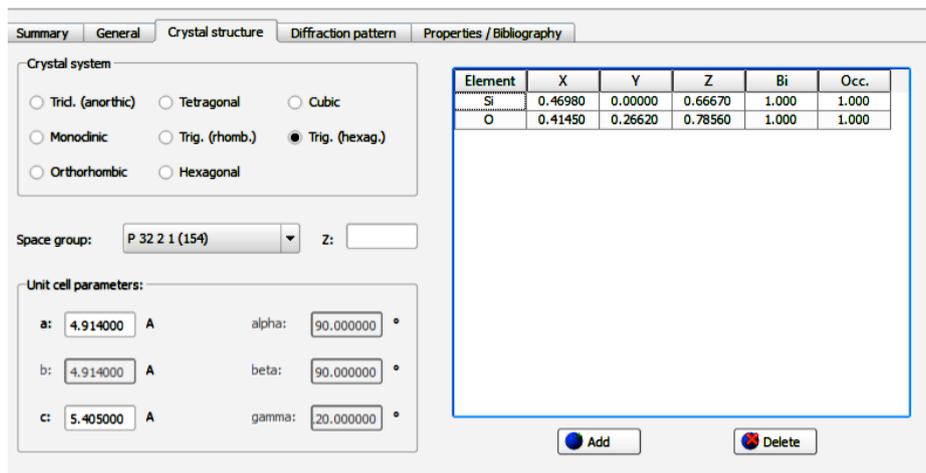


Fig.47: Mediante Add introducimos los elementos y los parámetros X, Y, Z desplazamiento(Bi) y ocupación (Occ) si lo hubiere.

Al pulsar "Add" (Fig. 47), estará disponible una línea de datos en el cuadro de la derecha, mediante la tecla "Tab" podremos pasar de campo. Si no se tienen datos de Bi desplazamiento de celda o de Occ. ocupación se dejan con el valor por defecto 1.000.

Ahora regresamos a la pestaña "Diffraction Pattern" y pulsamos sobre el botón "Calculate pattern", podremos ver como las líneas y la lista de picos del difractograma aparecen. (Fig. 48).

Solo nos queda guardar la entrada. Mediante "Save changes".

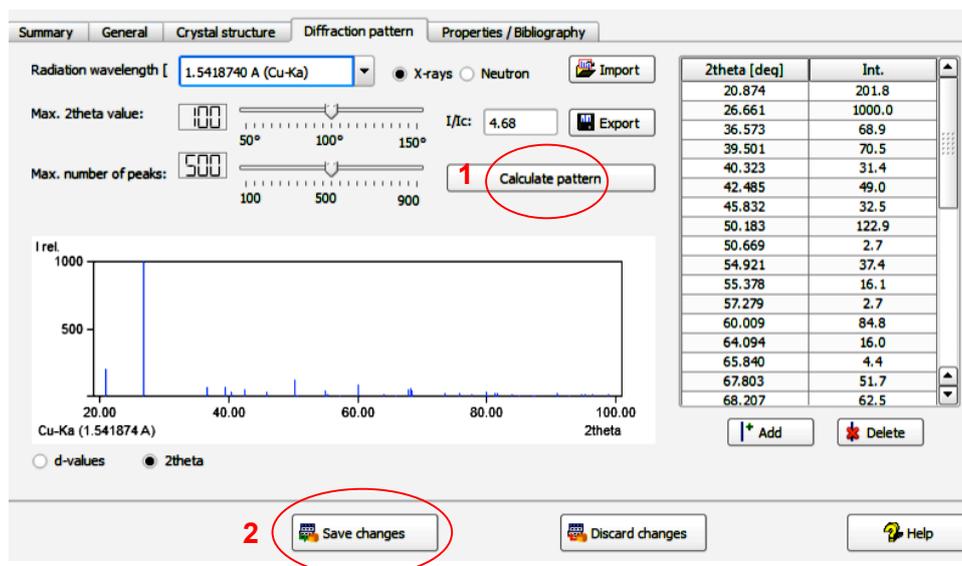


Fig.48: El patrón de difracción y los picos 2-θ/intensidad se calcularán automáticamente 1, después se salvan los cambios 2 y la entrada aparecerá en nuestra base de datos.

### Añadir las entradas contenidas en otra base de datos de usuario.

Supongamos que un colega nos permite usar sus propias entradas, previamente nos pasa un archivo llamado "colleague-database.mtu" que situamos en un directorio, en nuestro caso lo tenemos en la ruta del tutorial es decir en "C:\Archivos de Programa (x86)\Match2\Tutorial\ colleague-database.mtu para recoger sus entradas nos basta "importar" su base de datos; lo haremos desde la UDM con el botón "Import" y seleccionando en el cuadro que se abra la opción "mtu (Match user database)" (Fig. 49)

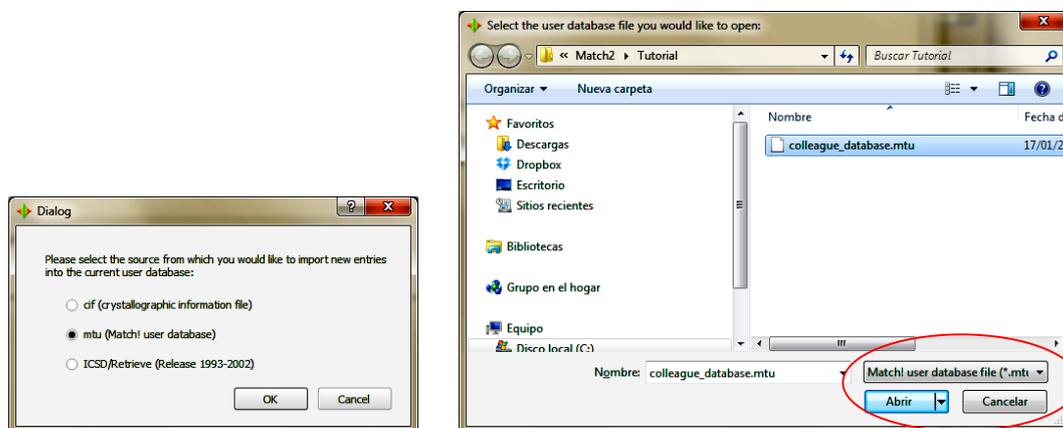


Fig.49: Al seleccionar la importación de una base .mtu se debe buscar este tipo de archivos en el cuadro de directorios, asegúrese de tener seleccionado el tipo .mtu en combo box correspondiente.

Bastará con indicar la ruta de la base de datos del colega para incorporar todas sus entradas a nuestra propia base de datos. (Fig. 50).

La numeración de las entradas añadidas se realizará automáticamente por Match, puede verse que es un tipo de entradas definida por usuario (99-900-000#), se puede observar como las entradas anteriores correspondientes al cuarzo alfa y a la sal común, ya introducidas, encabezan la lista de las añadidas.

Entry no.	Sample	Formula sum	Name
99-900-0000	Alpha-Quartz	Si O2	Silicon dioxide [Quartz]
99-900-0001	Common Salt	Na Cl	Sodium Chloride [Halite]
99-900-0002	brookite (American_Mineralogist)	Ti O2	
99-900-0003	coal2o4 (American_Mineralogist)	Co Al2 O4	
99-900-0004	enstatite (American_Mineralogist)	Mg Si O3	
99-900-0005	fluorite (American_Mineralogist)	Ca F2	
99-900-0006	periclase (American_Mineralogist)	Mg O	
99-900-0007	rutile (American_Mineralogist)	Ti O2	
99-900-0008	sanbornite (American_Mineralogist)	Ba Si2 O5	
99-900-0009	spinel (American_Mineralogist)	Mg Al2 O4	
99-900-0010	stishovite (American_Mineralogist)	Si O2	

*Fig.50: Las entradas de la base del colega se han añadido de manera automática, pero se numeran con la notación nuestra, no se puede cambiar ni impotar la numeración original (de la base del colega) para evitar números duplicados.*

Así nuestra base de datos puede recoger las entradas que sean necesarias desde las mas distintas procedencias, para finalizar bastará guardar la base con el nombre que queramos con formato .mtu y estará lista para usarla o para compartirla.



## Instalación de FullProf

Match! Puede usar el conocido software "FullProf" (J. Rodriguez-Carvajal, Physica B. 192, 55 (1993); <http://www.ill.eu/sites/fullprof> ) para realizar cálculos Rietveld de refinamiento de estructuras; si se quiere usar esta posibilidad es necesario instalar este el programa mediante alguna de las formas descritas a continuación:

### Instalación desde un DVD

Si hemos adquirido el programa Match! versión 2.1 (o superior) en un DVD podemos instalarlo desde él.

### Windows

Para instalar la versión Windows de FullProf se debe seleccionar y ejecutar "Setup\_FullProf\_Suite\_April2013.exe". Encontraremos el instalador en el directorio del disco "FullProf\_Suite/Windows". Bastará con seguir las instrucciones que muestran las pantallas de instalación teniendo en cuenta que si en algún momento tenemos que escribir un nombre, por ejemplo un subdirectorío, no debemos usar espacios en blanco o nombres que no sean de tipo ASCII

### Mac OS X

Antes de instalar FullProf asegúrese de estar utilizando en su Mac el sistema operativo OS X 10.5.8 "Leopard" o superior, La versión de FullProf es compatible con el actual MacOS X Mountain Lion Encontraremos el instalador en el directorio del disco "FullProf\_Suite/Mac\_OS\_X"; doble click sobre la imagen de "FullProf\_Mac.dmg"

Copie el paquete "FullProf\_Mac.app" desde la ventana que se abre en su directorio "Applications".

Los siguientes pasos sólo son necesarios si usted también desea utilizar el FullProf suite independientemente del Match!, es decir con su propia interface.

Los directorios "Examples" e "IRF\_Files" se pueden copiar en cualquier lugar conveniente para el usuario.

Se puede crear un alias de "FullProf\_Mac.app" en el escritorio para tener un acceso directo.

Doble clic en la aplicación abre un script Mac y, haciendo clic en OK lanzaremos el programa y barra de aplicaciones; por favor, lea el archivo "Readme.txt" para más detalles.

En el caso de que no tengamos instalado Open Motif en el Mac, hacemos lo siguiente:

1. Creamos una carpeta "Darwin" en la carpeta "Applications".
2. copiamos el archivo "openmotif-2.2.3-intel-MacOS.tgz" desde el directorio del DVD "FullProf\_Suite/Mac\_OS\_X" a la carpeta creada.

Extraemos los archivos mediante las instrucciones

```
tar -xvzf openmotif-2.2.3-intel-MacOS.tgz
```

o bien

tar -xvf openmotif-2.2.3-intel-MacOS.tar (si aún está en formato comprimido).

3. Lanzamos la terminal (Terminal.app situada en Application/Utilities)

4. Escribimos o copiamos la instrucción siguiente:

```
sudo ln -s /Applications/Darwin/openmotif-2.2.3-universal /usr/OpenMotif
```

que le pedirá una contraseña o permiso de administrador. Si ha descargado una nueva versión de OpenMotif esta instrucción podría ser diferente

## Linux

Encontraremos el instalador en el directorio del disco "FullProf\_Suite/Linux". Las instrucciones a continuación descritas están copiadas de la página del autor con mínimas modificaciones.

### Modo general de instalación (para todos los usuarios del sistema):

1. Activar el modo super usuario (sudo)
2. Crear el directorio en el que se va a alojar el programa por ejemplo /usr/local/bin/FullProf\_Suite
3. Copiar el archivo FullProf\_Suite\_XXXXNNNN\_Lin.tgz (XXX=mes NNNN=año) desde el subdirectorío del disco "FullProf\_Suite/Linux" al que hemos creado en nuestro ordenador en el paso 2.
4. Descomprimir el archive .tgz con el siguiente comando:  
tar -xzvf FullProf\_Suite\_XXXXNNNN\_Lin.tgz
5. Activar la variable de entorno FULLPROF en su archivo de configuración

### Modo de instalación local (para un solo usuario del sistema):

1. Crear el directorio en el que se va a alojar el programa por ejemplo e.g.:  
\$HOME/FullProf\_Suite
2. Para hacerlo se deben ejecutar los siguientes comandos:  

```
cd $HOME  
mkdir FullProf_Suite  
cd FullProf_Suite
```
3. Copiar el archivo FullProf\_Suite\_XXXXNNNN\_Lin.tgz (XXX=mes NNNN=año) desde el subdirectorío del disco "FullProf\_Suite/Linux" al que hemos creado en nuestro ordenador en el paso 2.
4. Descomprimir el archive .tgz con el siguiente comando:  
tar -xzvf FullProf\_Suite\_XXXXNNNN\_Lin.tgz
5. Activar la variable de entorno FULLPROF en su archivo de configuración

### Activación de la variable de entorno de FullProf\_Suite:

Los siguientes pasos se realizarán para usar los programas de FullProf si utilizar el Match, solo usando la interface de FullProf:

1. Dependerá del SHELL que tengamos instalado para usar unos comandos u otros. El propósito es crear la variable de entorno FULLPROF. Para conocer el shell que tenemos, podemos ejecutar el comando `echo $SHELL` siendo por lo general alguno de los siguientes: Bourne (sh, bash), Korn(ksh), C(csh)
2. Por ahora supongamos que estamos usando el tipo Bourne. Si tenemos otro hay que consultar cuales son los comandos equivalentes a los descritos
3. Editar el archivo de configuración del usuario. En nuestro caso, debería estar en el directorio raíz del usuario cuyo nombre sería `.bashrc` o `.bash_profile`.
4. Agregue la variable de entorno FULLPROF, que tiene como valor la ruta absoluta del directorio en el que se han instalado los programas de la FullProfSuite; por ejemplo

```
FULLPROF=/opt/FullProf_Suite  
o  
FULLPROF=/usr/local/bin/FullProf_Suite
```

5. Añadir el directorio anterior a la variable PATH

```
PATH = $ FULLPROF: $ PATH
```

6. Exportar la variable definida

```
PATH=$FULLPROF:$PATH
```

7. Los cambios se harán efectivos en la apertura de una nueva ventana de la terminal. Para verificar que todo está bien, sólo tienes que escribir en la terminal el comando:

```
echo $FULLPROF
```

El sistema mostrará el directorio en el que se han instalado los programas.

Después de hacer todos los pasos anteriores, todos los programas de la suite FullProf están disponibles.

Si es necesario actualizar la suite FullProf sólo tienes que hacer los pasos 3 y 4 descritos en los modos de instalación "General" o "Local". Sólo en el caso de que se decida utilizar otro directorio es necesario redefinir la variable de entorno. Se pueden utilizar los programas en modo consola o usar el barra de herramientas (comando tfp) para acceder a los diferentes programas.

En el caso de que una de las interfaces gráficas de usuario no funcione y aparezca un mensaje del tipo:

"libXm.so.3 no disponible" o similar. es posible que tengamos que instalar las librerías de OpenMotif versión 2.3.

### **Instalación desde una página web .**

Si hemos obtenido la versión 2.1 (o superior) de Match!, se puede descargar FullProf directamente de la página del autor:

<http://www.ill.eu/sites/fullprof/php/downloads.html>

Como alternativa podemos descargar e instalar FullProf desde la página web de Crystal Impact:

[http://www.crystalimpact.com/match/download.htm#download\\_fp](http://www.crystalimpact.com/match/download.htm#download_fp) en la que aparecerá

**Download FullProf Installers**

Starting with version 2.1, Match! uses the well-known Rietveld program [FullProf](#) (J. Rodriguez-Carvajal, Physica B 192, 55 (1993)) to run Rietveld refinement calculations. You can download FullProf installers for all three supported platforms (Windows, Mac OS X and Linux) either from the [original FullProf download page](#) or from below.

Platform	Download Package	Size
Windows XP, Vista, Windows 7 or 8	<a href="#">Setup_FullProf_Suite_April2013.exe</a>	58.0 MB
Mac OS X 10.5 "Leopard" (or higher)	<a href="#">FullProf_Mac.dmg</a>	80.3 MB
Linux	<a href="#">FullProf_Suite_April2013_Lin.tgz</a>	67.2 MB

**FullProf installation instructions (taken from FullProf web page, with minor modifications):**

**Windows**  
Download the Windows installer package from the table above into some temporary directory, then double-click on it to run the installer. Follow the instructions on the screen, paying attention not to use directory names with blank or non ASCII characters in their name.

*Fig.51: Página de descarga de FullProf en Crystal Impact, es el método mas recomendable para hacerse con el programa y asegurar la compatibilidad con Match!*

Los archivos de instalación para los sistemas operativos pueden descargarse sin problema y guardarse en un subdirectorio.

## Instalación de FullProf en Windows.

Tras descargar el instalador [Setup\\_FullProf\\_Suite\\_April2013.exe](#)<sup>14</sup> basta con hacer doble clic en él, aparecerá la interface del programa

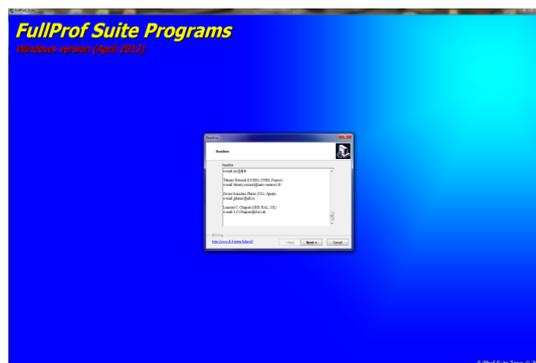


Fig.52: Pantalla inicial de la instalación del programa Fullprof para windows

Las pantallas sucesivas de la instalación son las siguientes:

<sup>14</sup> La version descargada corresponde al mes de Abril, se recomienda descargar la última versión desde la página de Crystal Impact.

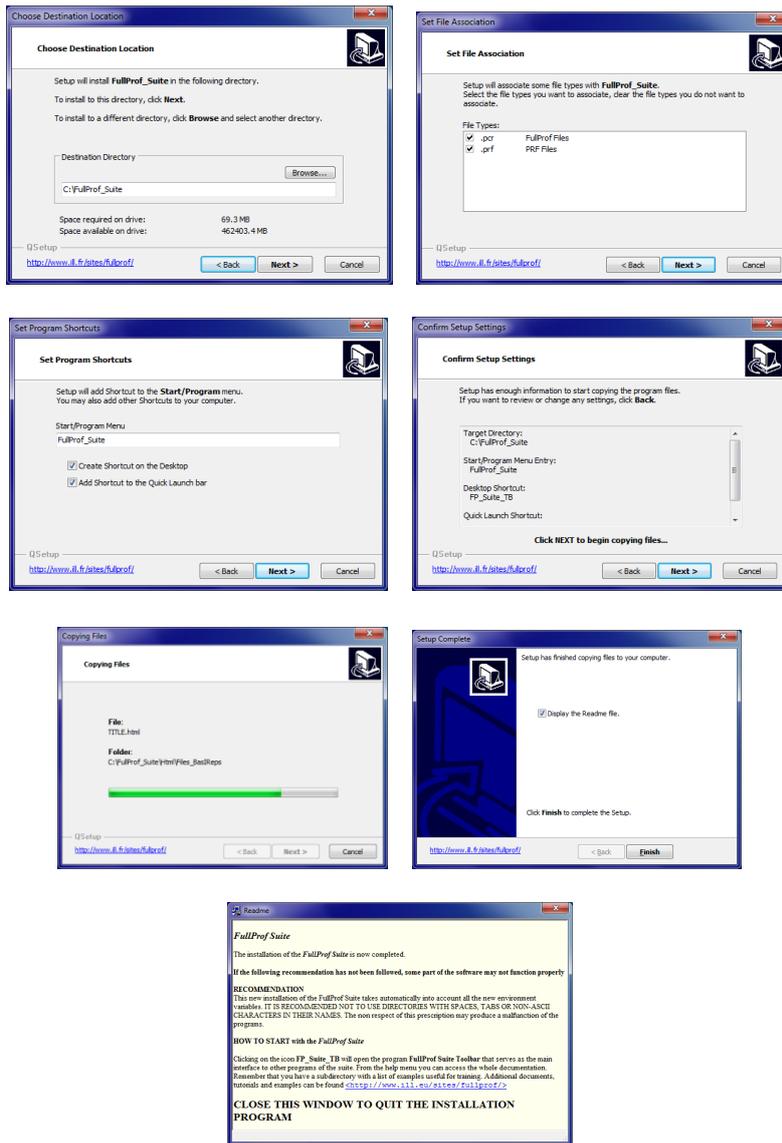


Fig.53: Secuencia de pantallas de la instalación del programa Fullprof para windows podemos aceptar el directorio de destino por defecto, pero debemos recordar la ruta para poder dar la localización a Match si la pide

Al terminar la instalación de FullProf podremos ver en el escritorio el icono “FPS Toolbar”, al pulsarlo accedemos a la barra que contiene los distintos programas que integran esta suite. El programa instala también un completo conjunto de manuales y ejemplos

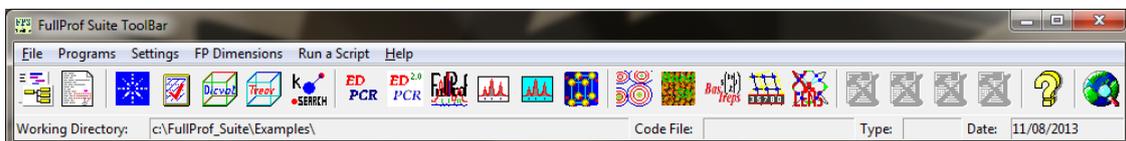
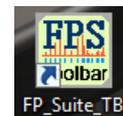


Fig.54: Barra de la suite FullProf

# Refino de estructuras mediante método de Rietveld.

## Lo básico

El refinado Rietveld es una herramienta que trata de modelar un perfil completo de difracción basado en los datos de la estructura del cristal, muestra y efecto de los instrumentos, ajustando una gran variedad de parámetros de las correspondientes funciones. Fue introducido por primera vez por Hugo Rietveld en 1967 y 1969.

Los parámetros son variados, y usan un procedimiento de mínimos cuadrados, con el fin de reducir al mínimo la diferencia entre el patrón de difracción experimental y el calculado. Los detalles del método están disponibles en la literatura<sup>15 16 17</sup>

Una de las cuestiones clave del refinado Rietveld es que el método es muy sensible a los problemas y los errores en el modelo; por lo tanto, se ha aceptado por muchos científicos el hecho de que una fase se considera identificada con éxito si se prueba con éxito el refinado y el modelo Rietveld obtenido converge en valores bajos de R2 y Chi-cuadrado con el patrón experimental.

Pues bien, en la práctica las cosas no siempre son tan fáciles, pero el funcionamiento de refinamiento Rietveld y la obtención de su patrón de difracción por lo menos dará una buena oportunidad para pensar y aprender más acerca de su experimento y de la muestra.

## El método de Rietveld en Match!

Hay una variedad de programas excelentes para el cálculo de Rietveld por lo que no es necesario inventar la rueda cada vez, Match! sencillamente incorpora el programa "FullProf"<sup>18 19</sup>

Sin embargo, con Match! no es necesario interactuar con FullProf, sino que se puede utilizar la interfaz de usuario para definir ("Activar") los parámetros, configurar los cálculos y evaluar los resultados.

Si Match se actualiza a la versión 2.1.0 desde una anterior, o se dispone directamente de esta versión, la primera vez que ruede intentará determinar la ruta donde está instalado FullProf, si no puede encontrarla se le preguntará si desea seleccionarla manualmente; por último, si esto no es posible, se le preguntará si desea descargar e instalar FullProf desde el sitio web de Crystal Impact.

Este procedimiento de control de FullProf se lleva a cabo sólo una vez. Si no se ha definido ninguna ruta válida (por ejemplo por pulsar el botón "cancelar" en los cuadros de diálogo que se abren), no se preguntará más hasta que se intente realizar un cálculo Rietveld.

Si suponemos que hemos instalado FullProf posteriormente a la instalación de Match, usando el cuadro de "Opciones" en la pestaña "Rietveld" y pulsando en el botón "Modify..." podremos definir la ruta adecuada, accediendo a un cuadro que permite buscar el directorio correspondiente; después hay que seleccionar la forma en la que se

---

<sup>15</sup> H.M. Rietveld, *Acta Cryst.* 22, 151-2 (1967).

<sup>16</sup> R.A. Young (ed.), "The Rietveld Method", *International Union of Crystallography*, Oxford University Press, New York 1993.

<sup>17</sup> H.M. Rietveld, *J. Appl. Cryst.* 2, 65-71 (1969).

<sup>18</sup> J. Rodríguez-Carvajal, *Physica B* **192**, 55 (1993).

<sup>19</sup> <http://www.ill.eu/sites/fullprof/index.html>

realizarán los cálculos de Rietveld, que puede ser totalmente automática y guardar los cambios de trabajo por defecto, activando "Save as default"

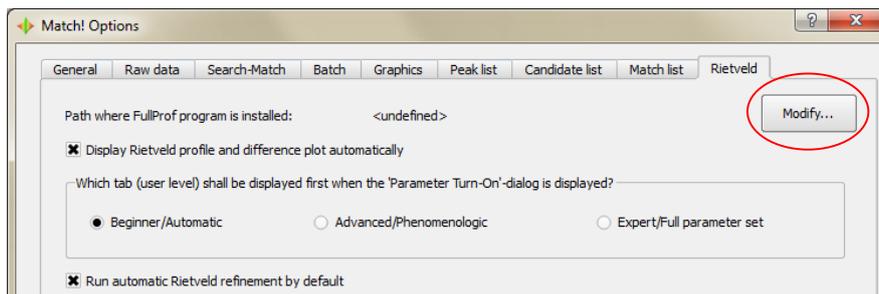


Fig.55: Match require conocer la ruta de la suite FullProf para realizar los cálculos.

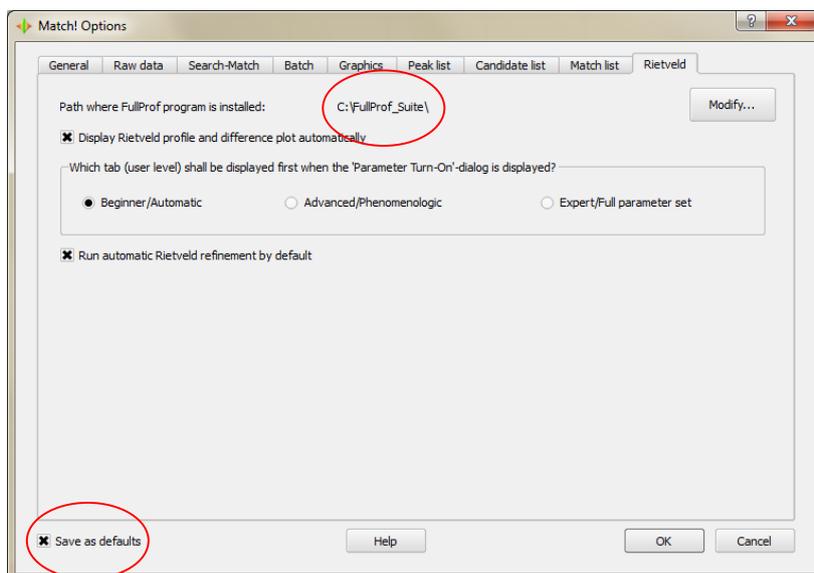


Fig.56: Match require conocer la ruta de la suite FullProf para realizar los cálculos, una vez localizada y seleccionada su carpeta, tendremos que seleccionar la forma en la que trabajaremos con Rietveld en la ficha de opciones

Una vez se ha definido la ruta para FULLPROF, se pueden realizar los cálculos de refinamiento de estructuras desde el Match!.

Para ello, primero hay que realizar el procedimiento de identificación de la fase, es decir, importar el perfil fuente del difractograma, definir los picos, iniciar el cotejo y seleccionar una o más "fases coincidentes" de la lista de fases presentadas.

A continuación, seleccione desde la barra de menús Tools/ [FP](#) Rietveld (FullProf) o presione "Ctrl + Mays + R" en el teclado o pulse en la barra de botones el botón marcado como "FP", para que aparezca el cuadro de diálogo "Rietveld Parameter Turn-On".

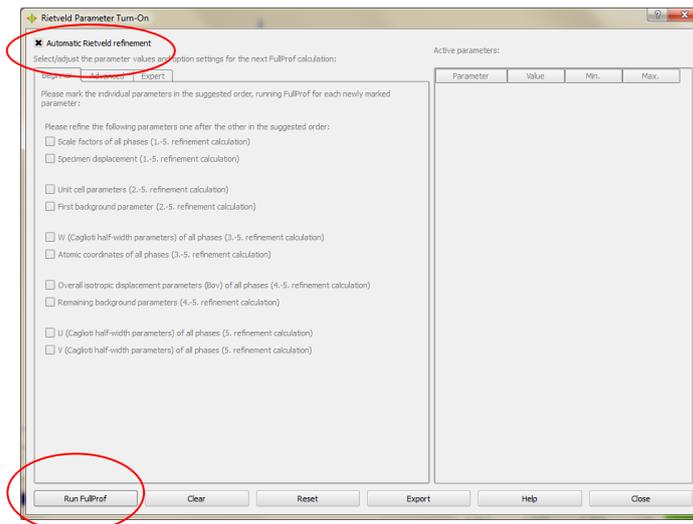


Fig.57: Cuadro para establecer los parámetros del refino de estructuras, observe en este caso la casilla que marca refino automático está activada: no se puede modificar nada solo ejecutar "Run fullProf"

Hay una serie de botones situados en el área inferior del cuadro "Parameter Turn-On"

- "Run FullProf" Una vez seleccionado el método y parámetros para el cálculo se inicia al pulsar este botón; es nuestro "gatillo".
- "Clear" Al pulsarlo pueden borrarse las selecciones efectuadas, las casillas de verificación se desactivarán y se borrará la lista de parámetros
- "Reset" Borrará y establecerá todos los parámetros a los valores originales (los que tenía antes de realizar el primer cálculo Rietveld)
- "Export" Match! Ofrece una gran variedad de opciones y variables de FullProf que se pueden exportar o guardar en un archivo lo que es útil en situaciones especiales para poder usar directamente FullProf (recuérdese que el FP es un programa instalado en su ordenador de manera independiente) así pueden obtenerse los archivos de entrada tipos (\*. Pcr, \*. Dat y \*. Bac) requeridos como punto de partida para el cálculo con FullProf solamente le pedirá que se conozca la ruta en los que se guardaron.

Al mismo tiempo, en la esquina superior derecha de la interface del programa, y de manera automática, aparecerá el cuadro correspondiente a FullProf denominado "Resultados del cálculo previo FullProf"

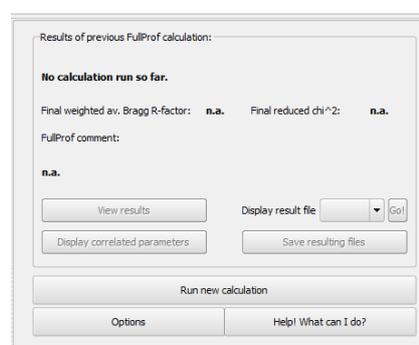


Fig.58: Cuadro FullProf, nos permitirá ver los resultados y nos informará durante el proceso de cálculo incluso con comentarios.

Recuérdese que para activar el procedimiento de refinado es necesario seleccionar primero una o varias fases de la lista ofrecida por Match!, si alguna de las seleccionadas como "fases coincidentes" no contiene un conjunto de datos de estructura cristalina adecuado (por ejemplo, si faltan las coordenadas atómicas), no será posible ejecutar refinamiento de Rietveld con modelos estructurales completos.

El cuadro "Rietveld Parameter Turn-On". Permite al usuario establecer la forma más adecuada para realizar los cálculos; desde un usuario exigente y avanzado que controla los parámetros de su experimento, a un usuario inexperto o principiante. El cuadro presentará tres pestañas "Beginner" "Advanced" y "Expert" que son accesibles siempre que la casilla "Automatic Rietvel Refinement" se desactive.

Veremos ahora cinco formas de actuar con este programa

## 1 Uso de Rietveld de manera totalmente automática

Las instrucciones serían las siguientes:

- Se importa el difractograma fuente<sup>20</sup>
- Se definen los picos.
- Se inicia el cotejo de fases y obtiene la lista correspondiente de posibles fases.

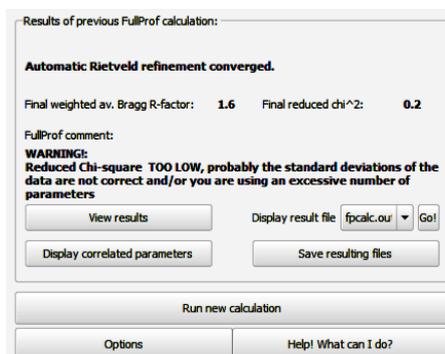
Hasta aquí incluso, el procedimiento puede ser automático, pues el programa en modo principiante hará estas tareas al importar el difractograma.

- Se selecciona una o más "fases coincidentes" de la lista de fases presentadas.
- Se selecciona desde la barra de menús Tools/ **FP** Rietveld (FullProf) para que aparezca el cuadro de diálogo "Rietveld Parameter Turn-On".
- En el cuadro se marca la casilla de verificación "Automatic Rietvel Refinement" y después se pulsa sobre el botón "Run fullProf" (ver fig.45)

En el cuadro de FullProf, podremos ver el avance de nuestro cálculo y verificar cuando se ha realizado; después podremos acceder a los informes correspondientes.

Para fijar ideas, usemos como ejemplo el archivo "quickstart.rd", seleccionémoslo y dejemos que el programa de manera automática nos presente una serie de fases de la base COD-Inorganic (rev 81284 2013.04.15)<sup>21</sup> elegimos las entradas 96-900-0096 (Calcite), 96-900-9679 (Corundum) y 96-901-2601 (Quartz).

Ctrl+Mays+R abrirá el cuadro "Rietveld Parameter Turn-On" donde tras verificar que está en automático pulsaremos "Run FullPorf", Veremos al finalizar los cálculos



<sup>20</sup> El programa, en modo principiante, al importar el difractograma realizará las tareas adecuadas para permitir iniciar el cotejo de frases.

<sup>21</sup> En la parte derecha inferior de la interface se mostrará la base de datos utilizada, si es diferente pueden aparecer resultados diferentes

Fig.59: Cuadro FullProf, los resultados y el comentario correspondiente se mostrarán aquí. En principio el refinado se muestra aceptado "Rietveld refinement converged" después se indica que los valores de Chi-cuadrado son muy bajos.

Si pulsamos en el botón "View results", tendremos la información sobre los parámetros ajustados, sus valores previos y nuevos y si han sido modificados o no si se activa el radio botón "All parameters", la alternativa marcando "Varied parameters only" es ver solo los que han sufrido modificación..

Parameter	New value	Prev. value	Varied
SyCos_pat1	-0.009497	-0.009591	x
Bck_0_pat1	0.989981	0.679591	x
Bck_1_pat1	6.191279	208.073970	x
Bck_2_pat1	-0.000146	-0.013164	x
Bck_3_pat1	0.007820	0.752707	x
Scale_ph1_pat1	0.008624	0.008566	x
Bover_ph1_pat1	0.703863	0.654584	x
U-Cagl_ph1_pat1	-0.004712	-0.002200	x
V-Cagl_ph1_pat1	0.004474	0.008530	x
W-Cagl_ph1_pat1	0.031659	0.029315	x
Cell_A_ph1_pat1	4.760621	4.760612	x
Cell_B_ph1_pat1	4.760700	4.760700	x
Cell_C_ph1_pat1	12.995977	12.995960	x
Cell_D_ph1_pat1	90.000000	90.000000	x
Cell_E_ph1_pat1	90.000000	90.000000	x
Cell_F_ph1_pat1	120.000000	120.000000	x
X_Al_ph1	0.000000	0.000000	x
Y_Al_ph1	0.000000	0.000000	x

Fig.60: Al pulsar el botón "View results" se verá la lista de parámetros usados en el refinamiento de la estructura.

Pulsando "Display correlated Parameters" veremos los parámetros correlacionados que FullProf detectó mientras realizaba su cálculo.

Parameter 1	Phase no.	Parameter 2	Phase no.	% correlated
U-Cagl	3	W-Cagl	3	94.0
U-Cagl	1	W-Cagl	1	93.0
U-Cagl	2	W-Cagl	2	92.0
Scale	1	Bover	1	87.0
Scale	2	Bover	2	82.0
Scale	3	Bover	3	73.0

Fig.61: Cuadro que muestra la correlación de parámetros en las distintas fases seleccionadas (1 calcita, 2 corindón 3 cuarzo)

"Display result file" hace referencia a los archivos de resultados que generará FullProf, está junto a una lista desplegable que permite elegir el tipo de archivo, un botón a la derecha marcado como "Go!" nos permitirá acceder a él

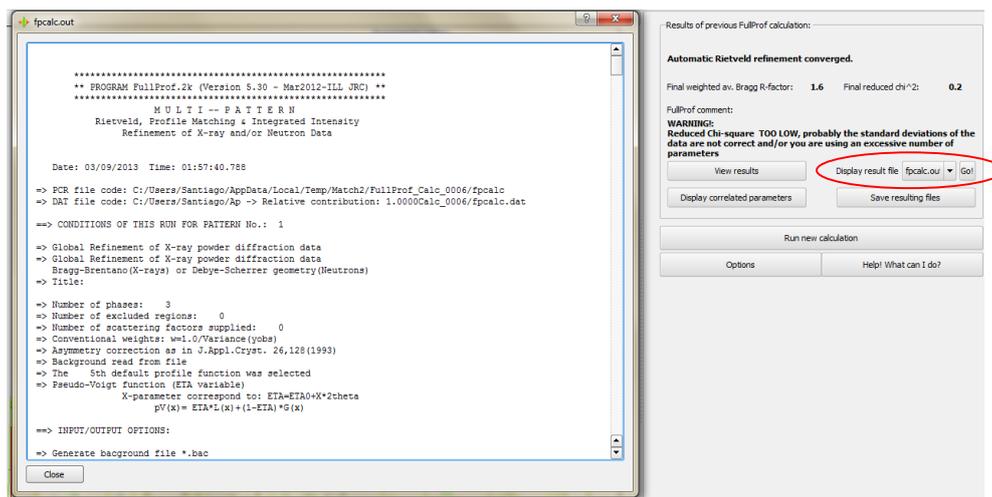


Fig.62: eligiendo el archivo fpcalc.out y yendo a él veremos el resultado tal como lo haría FP

Pulsando “Save resulting files” podremos guardar en un archivo los resultados del cálculo, si no se guardasen se perderían al cerrar o reiniciar la sesión de Match.

Si se selecciona el número adecuado de fases es la manera más cómoda y en muchos casos más precisa, de realizar el refinado de la estructura. La figura refinada aparecerá sobre la gráfica del difractograma como figura calculada

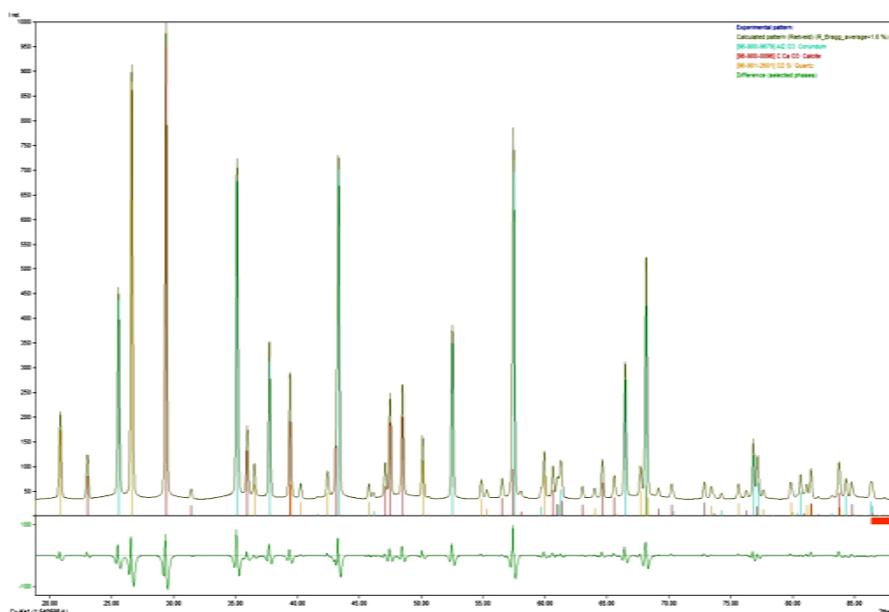


Fig.63: Difractograma calculado mediante FullProf, se superpone a nuestro difractograma original pues la muestra es de buena calidad, el color original para este gráfico se modificó a verde oscuro (vease la leyenda).

## 2 Modo Principiante

El siguiente paso para aprender a hacer el refinamiento Rietveld es desactivar el modo automático, ahora podremos acceder a la pestaña “Beginner”. Intentémoslo con nuestro archivo original quickstart.rd seleccionando por ejemplo la fase calcita.

En el cuadro se pueden ver una lista de parámetros sugeridos que se pueden activar, además los parámetros están en un orden lógico; en principio los dos primeros el factor de escalado y la corrección de cero deben ser los primeros a tener en cuenta en el cálculo, los marcamos y ejecutamos el programa.

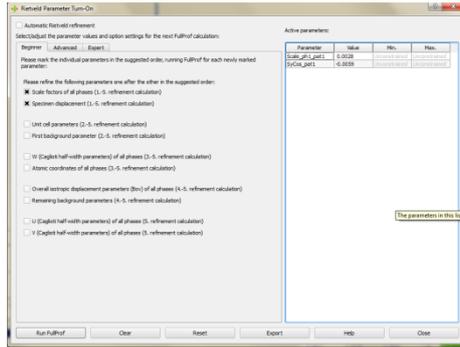


Fig.64: Al marcar las casillas de los parámetros a usar podremos ver los valores originales en la parte derecha de nuestro cuadro

Ahora ejecutamos "Run FullProf"

Usando la vista de resultados veremos que se ha hecho una corrección en el factor del escalado

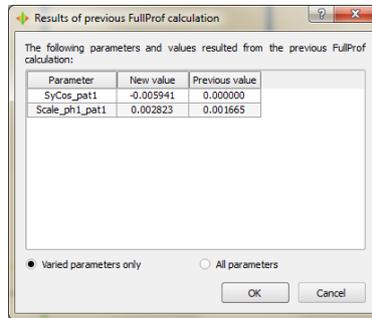


Fig.65: en el primer cálculo se modificó solo el escalado

Podemos continuar sin más que pulsar el botón "Run new calculation" en el cuadro FullProf, volverá a abrirse el cuadro de los parámetros y podremos seleccionar mas parámetros u otros diferentes, por ejemplo seleccionando los primeros y los últimos. Obtendremos otro posible perfil calculado

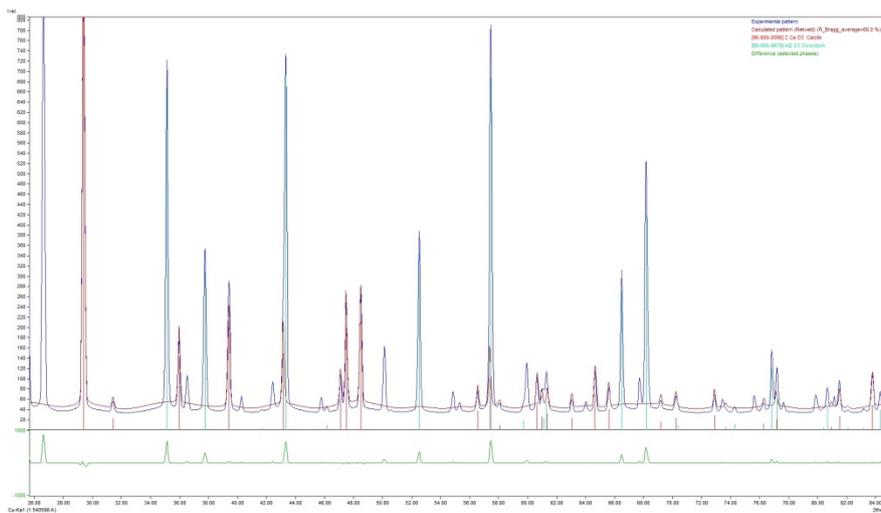


Fig.66: En rojo el perfil calculado mediante el método de Rietveld sobrepuesto al azul original, nótese que a variar 4 parámetros hay una diferencia significativa en el cálculo.

El orden sugerido para investigar los distintos parámetros se relaciona en la excelente obra de R.A. Young, "The Rietveld Method", publicada por International Union of Crystallography, Oxford University Press, New York 1993.

### 3 Modo avanzado

Una vez que esté familiarizado con los parámetros del procedimiento principal, está listo para opciones y parámetros más detallados. Hemos introducido la pestaña "Avanzado", en la que una cantidad razonable de parámetros se agrupan en función de su efecto; así tendremos tres sub-pestañas correspondientes a "Posiciones de picos", "Intensidad de picos" y "Forma del perfil". Se puede por lo tanto definir parámetros concretos para mejorar estos efectos.

Otra de las novedades en la pestaña "Advanced" (que también está disponible en la pestaña "Expert") es la posibilidad de definir las restricciones para un parámetro determinado; basta con pulsar en el botón "... " situado a la derecha del parámetro seleccionado para abrir un cuadro de diálogo; por ejemplo la longitud de onda abre el cuadro "Lambda" Fig. 67

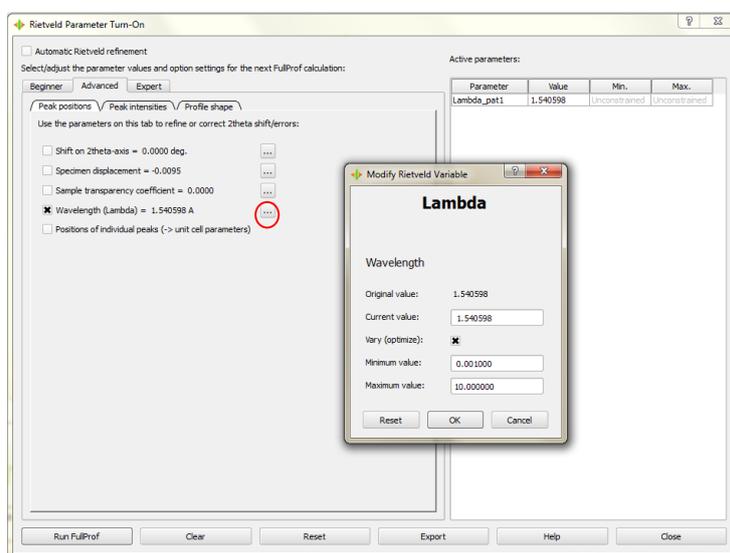


Fig.67: Se puede modificar el valor de la longitud de onda o añadir una restricción

Desde el nuevo cuadro se puede cambiar el valor de la longitud de onda o indicar valores máximo o mínimo aceptados que supongan una limitación de ese factor, en muchos otros factores existe esa posibilidad.

Para ayudar a la selección siempre podremos ver una tabla con la relación de parámetros activos que serán modificados o tenidos en cuenta en el cálculo; los nombres de los parámetros que figuran en ella son los identificadores originales usados en FullProf. Si se hace doble clic en una cierta línea de la tabla, el cuadro de diálogo de modificación de parámetros también se abrirá sin tener que buscar el correspondiente botón "..."

### 4 Modo experto

Es la forma más comprensiva pero la que requiere fijar manualmente más parámetros, todos los parámetros soportados por FullProf se describen en la interface de Match!, puedes desde hacer correcciones de cero hasta modificar parámetros de las coordenadas atómicas para una fase determinada (y seleccionada previamente al uso

de FullProf). También aparecen agrupados en sub-pestañas. Naturalmente el problema estará en saber qué y por qué se está seleccionando.

## 5 Cálculo del perfil

Hay una quinta forma de trabajar con el cuadro "Rietveld Parameter Turn-On"; sencillamente no seleccionando ningún parámetro. El programa procederá a realizar el cálculo del perfil, usando los datos originales, el perfil calculado puede exportarse como archivo desde los menús "File / Export / Profile data (Rietveld)"

### Consejos para el cálculo Rietveld

Con Match! hemos tratado de conseguir que el refinamiento mediante Rietveld se realice en una interface lo más sencilla posible, ofreciendo diferentes enfoques con el aumento de nivel de dificultad, desde el modo "automático" al modo de "experto". Sin embargo, el refinamiento Rietveld es un tema complejo que puede requerir bastante experiencia. Nos gustaría darles algunos consejos y datos que deben tenerse en cuenta con el fin de evitar encontrarse con problemas en una etapa temprana.

En primer lugar, el método de Rietveld utiliza un procedimiento de optimización "local" (mínimos cuadrados). Esto significa que va a tratar de ajustar los puntos desde un punto de partida ajustando al mínimo cuadrado. No se puede esperar que investigue toda la función o un amplio tramo de ella en un solo cálculo. En la práctica esto significa que su modelo de partida (por ejemplo, datos de estructura cristalina, factores de escalado, valores de parámetros del perfil etc.) debe ser tan cercano al modelo final como sea posible, con el fin de lograr la convergencia.

Debe evitarse dar al sistema de cualquier "espacio" para quedar atrapado en un mínimo falso o ser "volado en pedazos" por una matriz singular.

Una estrategia razonable para llevar a cabo un refinamiento de Rietveld no es variar todos los parámetros de inmediato desde el principio, sino introducirlos uno después de otro en un cierto orden razonable; por ejemplo, no tendría sentido tratar de perfeccionar sus coordenadas atómicas, mientras que los factores de escala de las fases estén lejos de sus valores óptimos.

En nuestra pestaña "Beginner" del cuadro "Parameter Turn-On" puede verse nuestra sugerencia ordenada de introducción de estos parámetros<sup>22</sup>: Puede empezarse por el refino del factor de escala de las fases y quizá por el posible desplazamiento de la muestra. Una vez alcanzada la convergencia puede seguirse con los parámetros de celda y del fondo y realizar un segundo cálculo y así sucesivamente.

Si el cálculo no converge, puede retrocederse y averiguar que parámetro causa el problema, una vez localizado, tal vez se puede modificar a otro valor (siempre que tenga el adecuado sentido físico) o introducir algunas restricciones. En caso de problemas, siempre es recomendable echar un vistazo a los gráficos y comparar el perfil resultante del refinamiento Rietveld (que es de color verde claro por defecto<sup>23</sup> y no se ve sobre fondo blanco) con el perfil experimental de color azul.

Muchos de los problemas que evitan la convergencia se deben a los siguientes motivos:

- Factor de escala equivocado.
- Fondo incorrecto o poco ajustado.
- Fase equivocada o no identificada.

---

<sup>22</sup> R.A. Young, "The Rietveld Method", publicado por International Union of Crystallography, Oxford University Press, New York 1993.

<sup>23</sup> Si se trabaja en fondo claro es recomendable cambiar a un color como verde oscuro o rojo oscuro que destaque sobre el azul de difractograma original.

- Picos perdidos o excesivos.
- Error en valores 2-teta (por ejemplo debido a no tener en cuenta un desplazamiento o no haber ajustado el cero).
- Uno o más parámetros de la celda unidad no coinciden.
- El perfil de la forma no se describe bien por el perfil ajustado, por ejemplo, debido a la asimetría

Otro origen típico en problemas de convergencia son las correlaciones entre parámetros; puede, por ejemplo, evitar la convergencia por conmutación entre dos estados, o por un sinnúmero de variaciones de uno o más parámetros que no tienen ningún efecto sobre la función (factor R,  $\chi^2$ ); como ya se ha mencionado anteriormente, se puede pulsar el botón "Mostrar parámetros correlacionados" en el cuadro "Rietveld" para visualizar los parámetros correlacionados detectados por FullProf.

Además, es muy útil echar un vistazo a los archivos de salida de FullProf<sup>24</sup> (por ejemplo, fpcalc.out, fpcalc.sum y fplog.log), seleccionando el tipo de archivo correspondiente mediante "Display result file" como ya se ha descrito.

Por último, es posible que desee pasar a utilizar FullProf directamente, pues al trabajar con FullProf desde Match! los cálculos que se guardan en archivos del tipo \*.pqr, \*.dat y \*.bac, son exportables al programa.

---

<sup>24</sup> *Los que ofrecería el programa en su formato original*



## Apéndices

### Control del software usando Scripts.

Desde Match! se puede ejecutar un archivo por lotes (batch file) sin más que seleccionar el menú "File / Run batch Script..." que abrirá un cuadro de diálogo para buscar el archivo en un directorio.

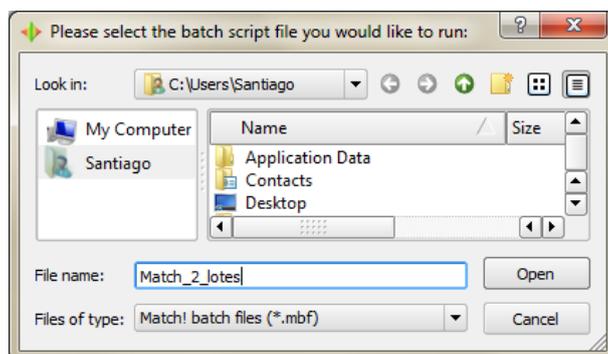


Fig.68: Cuadro de búsqueda para archivos por lotes, por defecto buscará en C:\Users\..con la extensión (\*.mbf)

Naturalmente el archivo por lotes tiene que haber sido realizado con anterioridad mediante un editor de texto y guardado<sup>25</sup>. Observe que los archivos por lotes tendrán la extensión (\*.mbf). Como ejemplo de archivo por lotes en el apéndice figura (y aquí se transcribe tal cual) el realizado por el Dr. Putz que contiene los comandos más usuales que usa el programa.

```
MATCH!_2_BATCH
set_default_wavelength(1.541874)
set_default_abscissa(2theta)
import("/Users/putz/Match/Samples/quickstart.rd")
!import_answerset("/Users/putz/Documents/ergebnis.mta")
!add_peak(26.62,1000.0,0.15)
strip_K_alpha2
!import_background("/Users/putz/Match/Samples/quickstart_background.ba
c")
subtract_background_automatic
smooth_exp_raw_data
find_peaks_normal(0.1,40.0,1)
!find_peaks_profile(0.1,96.0,1)
!correct_2theta_shift_automatic
!correct_2theta_spec_displ_automatic
!correct_2theta_shift(-0.14)
!correct_2theta_spec_displ(0.001)
!automatic_raw_data_processing
internal_standard(961011173)
!selection_preset("Silicon compounds")
search-match
!add_entry(96-900-7499)
!unify
!mark_first_entry
!import_selection_criteria("/Users/putz/Documents/selcrit.mss")
!select_matching_automatic
!select_first_entry_as_matching
!automatic_rietveld_refinement
```

<sup>25</sup> Si Vd. sabe programar y se atreve

```

!finish
!set_sample_id("TestID")
!set_sample_date_time("02.12.2010, 15:12 Uhr")
!view_report
!save_peak_residuals("/Users/putz/Documents/residuals.dif")
!save_document("/Users/putz/Documents/testdoc.mtd")
!close
!export_pattern_graphics("/Users/putz/Documents/pattern.jpg",JPG,1024,
768,false)
!export_profile_data("/Users/putz/Documents/testprofile.dat")
!export_background("/Users/putz/Documents/testbackground.dat")
!export_entry_data(96-900-
7499,"/Users/putz/Documents/entry_969007499.txt",TXT)
!export_reference_pattern(96-900-
7499,"/Users/putz/Documents/entry_969007499.pks",PKS)
!export_resultslist("/Users/putz/Documents/resultslist.pdf",PDF)
!export_matchlist("/Users/putz/Documents/matchlist.htm",HTML)
!print_pattern_graphics(1024,768,1)
!print_peaklist
!print_entry_data(96-900-7499)

```

Se advierte que las líneas que comienzan con un símbolo de exclamación (!) son comentarios y por tanto no ejecutables.

## Combinaciones con teclado y ratón.

Pueden realizarse una serie de operaciones usuales utilizando solo el ratón o mediante el ratón en combinación con algunas teclas, en lugar de tener que recurrir a los menús o a los botones de la barra de herramientas; por lo general el ratón usará el botón izquierdo, el botón derecho, la rueda o pulsará la rueda y en algunos casos es necesario además pulsar una tecla (por ejemplo Ctrl o Cmd si se usa un ordenador Mac) a la vez para invocar el comando deseado

Nota: Si el cursor del ratón o el programa no reacciona como se espera, asegúrese de que se ha focalizado adecuadamente la acción, simplemente haciendo clic en el patrón de difracción (en una posición sin ningún tipo de objetos).

El resumen de las acciones se muestra en forma de tabla anexa, pero se intentará dar una descripción a cada una de ellas en las siguientes líneas.

Controles para modificar la curva del fondo:

Las curvas que definen el fondo son curvas de Bezier, controladas por manejadores (puntos cuadrados distribuidos sobre ellas) los manejadores se pueden eliminar, añadir o mover con lo que la curva variará el perfil y forma en ese punto y en los puntos adyacentes de manera suave. Para poder modificar el fondo lo primero que hay que hacer es mostrarlo, puede hacerse desde el menú contextual pulsando botón derecho del ratón en un espacio del área de gráficos y seleccionar mediante arrastre del ratón esta opción

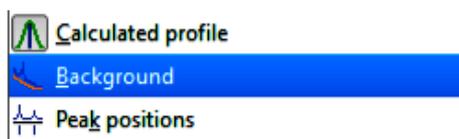


Fig.69: Para trabajar el fondo lo primero es mostrarlo, use este menú contextual del ratón sobre el área de gráficos o use los menús y seleccione la opción View / Pattern / Background

Una vez mostrada la curva del fondo<sup>26</sup> y apuntando a uno de los puntos manejadores el cursor adoptará la forma



Para:

- **Cambiar** la posición del manejador; pulse el botón izquierdo del ratón y manténgalo pulsado mientras lo mueve a otra posición.
- **Eliminar** un punto de la curva de fondo apunte al manejador y pulse el **botón derecho del ratón**.

Una vez mostrada la curva del fondo y apuntando *a un lugar de la curva* (que no tenga manejador) el cursor adoptará la forma



Se puede:

- **Añadir** un punto a la curva del fondo apuntando y pulsando el **botón izquierdo del ratón**.

Controles para trabajar sobre los picos:

Los picos se pueden seleccionar tanto de manera individual como en un rango, también se puede excluir un rango de picos (para evitar que entren en el proceso de cotejo) o excluir algún pico en particular. En primer lugar, los picos deben ser visibles, puede hacerse desde el menú contextual pulsando botón derecho del ratón en un espacio del área de gráficos y seleccionar mediante arrastre del ratón esta opción o desde los menús View / Pattern / Peaks.



Fig.70: Para trabajar con los picos lo primero es mostrarlos, use este menú contextual del ratón sobre el área de gráficos o use los menús y seleccione la opción View / Pattern / Peaks

Los picos se mostrarán por defecto en azul, son correspondientes a los picos del perfil y el cursor en una zona libre del gráfico, adopta la forma de una cruz sencilla; a partir de ese momento:

- Para añadir un pico en cualquier posición pulse el botón izquierdo del ratón el cursor adoptará la forma



y aparecerá un nuevo pico.

Al colocar el cursor (inicialmente en forma de cruz) **ligeramente por encima de la punta de** un pico, el cursor adoptará la forma



<sup>26</sup> La curva del fondo se destacará en naranja lo que se indicará en la leyenda si se tiene activa (por defecto) y los manejadores son los puntos cuadrados sobre ella.

- Para seleccionar un solo pico efectúe una pulsación con el **botón izquierdo del ratón** el pico quedará marcado con una pequeña marca triangular sobre él.

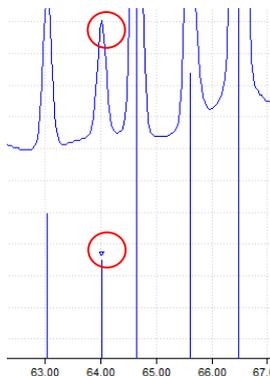


Fig.71: al pulsar el botón izquierdo el pico queda marcado, aparece un pequeño triángulo invertido sobre él. Obsérvese que la "punta del pico" se refiere a la del trazo recto azul que lo define no al pico del perfil del difractograma aunque sean correspondientes.

- Para seleccionar varios picos pulse el **botón izquierdo del ratón mientras mantiene pulsada la tecla Ctrl**, con cada clic del ratón se seleccionará un pico los picos quedarán marcados con una pequeña marca triangular sobre ellos.

Tenga en cuenta que si tras seleccionar varios picos se procede a la selección de un solo pico (sin pulsar Ctrl) los que estén marcados se deseleccionarán.

- Para variar la posición o aumentar o disminuir la intensidad de un pico pulse el **botón derecho del ratón mientras mueve el cursor**, el pico se moverá hasta la posición en la que cese la pulsación.

Al colocar el cursor (inicialmente en forma de cruz) **ligeramente por debajo de la punta de un pico**, el cursor adoptará la forma



- Para mover la posición del pico a lo largo del eje de abscisas (2-teta) pulse el **botón derecho del ratón** y manténgalo pulsado mientras se realiza el desplazamiento. No es necesario haber seleccionado el pico anteriormente.

Para seleccionar una zona o rango de picos a excluir en la búsqueda, pulse **la tecla Alt y el botón izquierdo del ratón** mientras mueve el cursor, el cursor adoptará la forma



y verá la zona a incluir resaltada en amarillo mientras realice el desplazamiento por el gráfico y al terminar el movimiento y relajar el botón, se verá la zona que se excluye del análisis, marcada en gris.

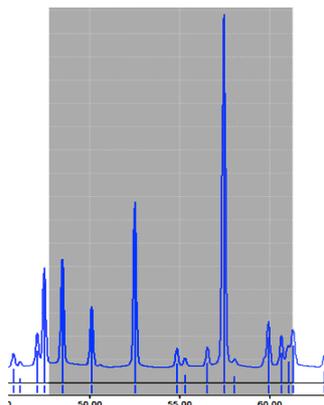


Fig.72: La selección de un área se realiza pulsando Alt+botón izquierdo del ratón y arrastrando sobre la zona, el área gris indicará la zona excluida

Para evitar la exclusión de una zona previamente seleccionada, o deshacer la acción de exclusión, se coloca el cursor en el interior de la zona gris, el cursor adoptará la forma



Una pulsación del botón derecho del ratón, eliminará la zona gris y el rango volverá a estar disponible para cálculos posteriores.

Controles del zoom:

- Para seleccionar una zona del gráfico a ampliar en cualquier posición **se pulsa y arrastra el botón izquierdo del ratón** el cursor adoptará la forma



El área que el movimiento del cursor recorra (se resaltará en amarillo durante el movimiento) se ampliará.

Para seleccionar una zona del gráfico a ampliar focalizada en un punto determinado y en cualquier posición, se coloca el cursor en la posición deseada y **se mueve la rueda del ratón** el cursor adoptará la forma



y la zona se ampliará con foco en el punto deseado.

- Pulsando la tecla **Mayúsculas (shift)** y **manteniéndola pulsada, o pulsando la rueda del ratón** y manteniéndola pulsada el cursor adoptará la forma



desplazando la mano por el área se produce un efecto de zoom más un desplazamiento de la zona ("Tracking"). Es un movimiento libre, por lo que el movimiento variará significativamente el gráfico<sup>27</sup>.

<sup>27</sup> Esta opción se conoce como tracking, el desplazamiento en horizontal moverá la zona, pero si existe un desplazamiento vertical se ampliará la zona de visión (alargándose)

Para eliminar el zoom realizado y recuperar una zona ampliada se puede en cualquier posición de la misma:

- Pulsar el botón derecho del ratón abriendo el menú contextual y seleccionar la opción "Full pattern" que recupera toda la imagen del difractograma o la opción "Previous zoom" que recupera la visión de un zoom previo.
- Realizar un doble clic con el botón izquierdo sobre una zona ampliada elimina el zoom y recupera toda la imagen original del difractograma.

Cambio de la forma del cursor:

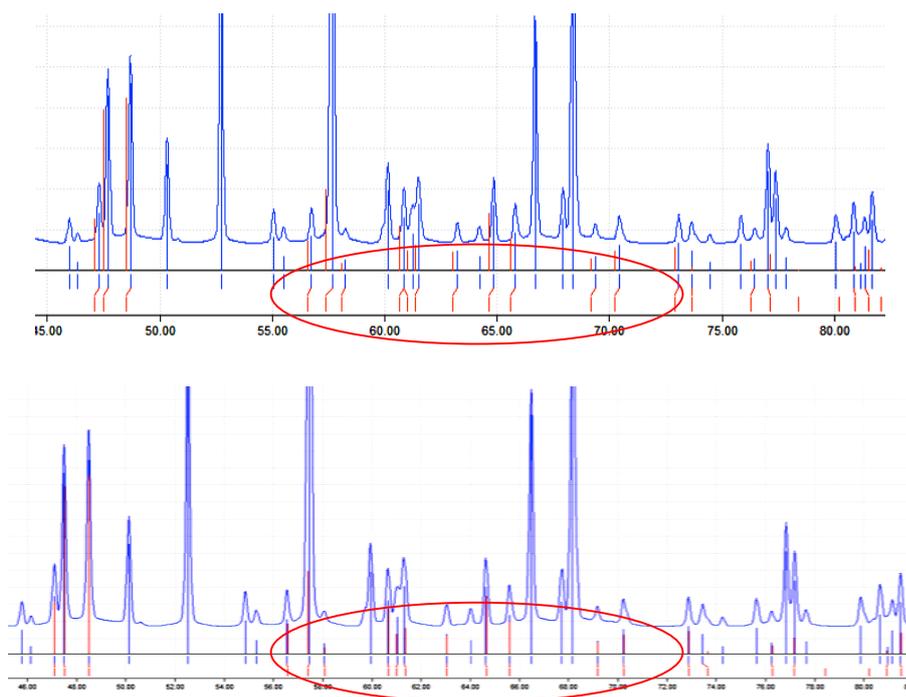
- Se puede obtener una línea vertical en la posición del cursor **pulsando Ctrl+X**, lo que se puede utilizar en la comparación de difractogramas.

Desplazamiento del punto cero:

- Se conseguirá un desplazamiento de la posición el punto cero (del eje de abscisas) **pulsando Ctrl+Alt** con lo que el cursor adoptará la forma



y **moviendo a la vez la rueda del ratón** se consigue el desplazamiento de la posición el origen de abscisas con lo que puede corregirse un desplazamiento.



*Fig.73: Las figuras muestran un claro desplazamiento de los picos; en la figura superior los picos azules se muestran en su mayoría a la derecha de los rojos (picos que identifican la especie) mediante la variación del punto cero puede llegar a ajustarse (figura inferior)*

Ajuste del tamaño y altura de la gráfica de diferencias.

En primer lugar, la gráfica de diferencia puede hacerse visible, desde el menú contextual pulsando botón derecho del ratón en un espacio del área de gráficos y seleccionar mediante arrastre del ratón esta opción o desde los menús View / Pattern / Difference plot (profile).

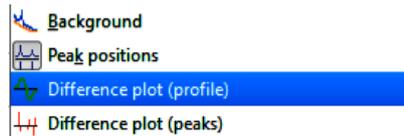


Fig.53: Perfil por defecto y perfil con la zona de diferencias ampliada.

Visible o no, al acercarse el cursor a la línea base, adoptará la forma



Pulsando el botón izquierdo del ratón y a la vez moviéndolo en dirección del eje vertical se conseguirá ampliar la zona.

Obsérvese la figura, 54, el cursor aparecerá mas o menos sobre la línea base. Aunque no se haya activado la gráfica, si se mueve entonces en sentido vertical el ratón la gráfica del perfil de diferencia se activará y escalará automáticamente.

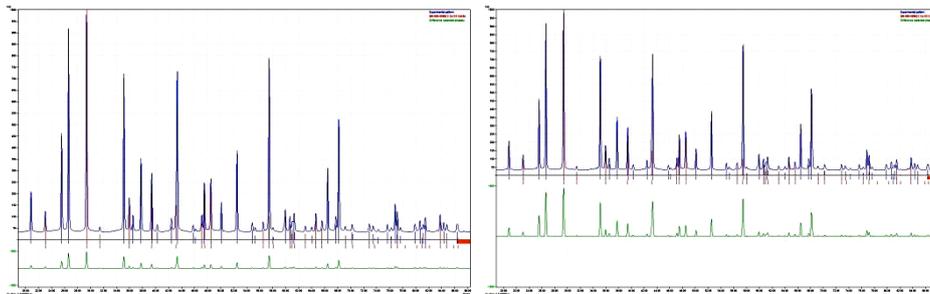


Fig.54: Perfil por defecto y perfil con la zona de diferencias ampliada, los picos en verde (diferencias) están en una escala ampliada

Ajuste manual de la intensidad y el factor de escalado.

Después de seleccionar una fase coincidente, la marcamos en el cuadro de selección y acercamos el cursor a la punta de uno de sus picos, si el cursor adopta la forma



Pulsamos el botón izquierdo del ratón y se mantiene pulsado moviéndolo hacia arriba y hacia abajo hasta ajustar la intensidad y el escalado para la especie seleccionada

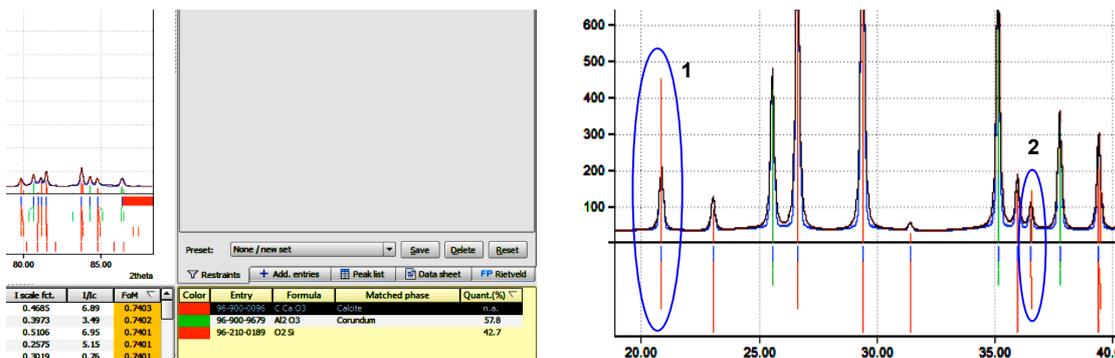


Fig.74: La especie calcita fue seleccionada en el cuadro de fases coincidentes, puede manipularse la escala de los

*picos de la especie aumentando su intensidad, obsérvese el efecto tanto en 1 como en 2 aparecen por encima del perfil experimental.*

El escalado se produce en todas las líneas de la fase seleccionada, por lo que puede ser interesante para resaltar algunos picos de baja intensidad pero puede sobrepasar valores del propio perfil experimental.

### **Tabla de combinaciones del teclado y del ratón.**

Presentamos en una tabla los “atajos” del teclado, o combinaciones de teclas que realizan las operaciones equivalentes a una combinación de menús. Shift es la tecla mayúscula o “Mays”. En ordenadores Mac “Ctrl” se sustituye por la “Cmd”.

Algunos atajos actúan de manera similar, pero con diferencias, Ctrl+N cierra la sesión actual, pero abre un cuadro de confirmación y piden confirmación para guardar cambios en el caso de Ctrl+O abre el cuadro de búsqueda para cargar archivos lo que permite añadir un archivo a una sesión abierta (comparación de difractogramas) si no hubiese ningún difractograma abierto también abriría el cuadro de búsqueda.

Por defecto, al iniciar el programa, se abre automáticamente el cuadro de búsqueda para cargar archivos, de todas formas, los atajos marcados en color azul se ejecutarán aunque no se tenga cargado ningún archivo.

La tabla de atajos presentada a continuación intencionadamente se ha dejado en una hoja independiente para poder ser impresa y plastificada (prontuario).

A la ayuda en línea que muestra esta tabla (en inglés) se accede pulsando Ctrl+J

Atajo...	...equivale a usar el menú	Sirve para
Ctrl+A	Pattern/Automatic/Autom. raw data proc	Procesa automáticamente el archivo experimental cargado
Ctrl+B	Search/Reset restraints/additional entries	Borra las restricciones que se hayan introducido
Ctrl+C	Pattern/Correct zero-point error	Permite introducir valor de corrección para el error de punto cero
Ctrl+D	View/Data sheet	Muestra la ficha de la fase activa de la lista.
Ctrl+E	Entries/Load/Add entrie	Carga una entrada dado su número de entrada (equivalente a Ctrl+F)
Ctrl+F	Search/Find phase/entry(s)	Encuentra y muestra la mejor entrada para unas restricciones dadas
Ctrl+G	Search/Find next	Tras aplicar Ctrl+F busca la siguiente mejor entrada
Ctrl+Shift+G	Search/Find previous	Tras aplicar Ctrl+F busca la entrada anterior
Ctrl+I	Pattern/Insert/overlay...	Importar un archivo de difracción
Ctrl+J	Help/Keyboard	Muestra manual de ayuda en línea referente a atajos y combinaciones de ratón y teclado
Ctrl+K	Pattern/Peak searching/Peak search	Busca la posición del pico usando un método convencional (segunda derivada)
Ctrl+L	View/Peak list	Muestra la tabla de los picos experimentales y de las fases seleccionadas
Ctrl+M	Search/Search-Match	Ejecuta una nueva búsqueda
Ctrl+N	File/New	Inicia una nueva sesión de Match!, borrando la actual, pide confirmación para salir.
Ctrl+O	File/Open	Abre y lee un nuevo archivo. Si hay una sesión pide confirmación para salir y nos lleva a un directorio para seleccionar el nuevo archivo.
Ctrl+Shift+O	File/Import/Predefined phase selection	Importa entradas desde una base de datos (*.mta).
Ctrl+P	File/Print...	Abre el cuadro de diálogo para la impresión
Ctrl+Q	File/Quit/Quit	Cierra el programa
Ctrl+R	View/Report	Muestra cuadro "Report".
Ctrl+Shift+R	Tools/ FP Rietveld (FullProf)	Muestra el cuadro "Parámetro Turn-On" para el refinado por el método Rietveld
Ctrl+S	File/Save	Guarda la sesión
Ctrl+T	Entries/Internal standard	Posiciona el patrón experimental en el eje 2theta con el fin de obtener el mejor ajuste con los picos del patrón de referencia marcado en la lista de candidatos (patrón interno)
Ctrl+U	Entries/Unify phases	Si la base de datos muestra varios candidatos para una misma fase dejará en ella solo al candidato de mejor FoM
Ctrl+W	File/Finish	Inicia el Batch para finalizar la sesión de Match, según se define con "Tools/Option dialog"
Ctrl+X	View/Pattern/Cursor position	Añade al cursor una línea vertical (útil para comparación de difractogramas)
Ctrl+Y	Edit/Redo	Rehace la última operación de "Deshacer"
Ctrl+Z	Edit/Undo	Deshace la última operación u orden
Del	Edit/Delete	Elimina el ítem marcado
F1	Help/Index	Abre la ayuda del programa "Match! 2 Online Help"
F2	Pattern/Peak searching/Increase sensitivity	Incrementa la sensibilidad en la búsqueda de picos
F3	Pattern/Peak searching/Decrease sensitivity	Reduce la sensibilidad en la búsqueda de picos
F4	Pattern/Peak searching/Optimize sensitivity	Optimiza la sensibilidad en la búsqueda de picos para obtener el mejor ajuste el patrón experimental y el calculado
F5	Pattern/Profile fitting/Profile fit	Inicia el ajuste del perfil
F6	Pattern/Profile fitting/Fit 2Theta	Permite o impide el ajuste de los valores 2teta durante el proceso de ajuste del perfil
F7	Pattern/Profile fitting/Fit intensity	Permite o impide el ajuste de los valores de intensidad durante el proceso de ajuste del perfil
F8	Pattern/Profile fitting/Fit FWHM	Permite o impide el ajuste de los valores FWHM durante el proceso de ajuste del perfil
Ctrl+Alt+A	Pattern/Automatic/Configure	Abre el cuadro "Match! options"
Ctrl+Alt+G	Tools/Diffraction pattern options...	Abre el cuadro para ajustar las opciones del gráfico
Mover cursor	Up/down	Si se selecciona la lista de candidatos, recorre las fases mostradas.
Espacio	Entries/Select as matching	Valida una entrada como coincidente
Shift	---	Tras realizar una ampliación, activa el tracking
Shift+Del	Peaks/Delete all peaks pattern	Borra todos los picos del perfil activo

