

# DRXWin 2.0

A Graphical and Analytical Tool  
for  
Powder XRD Patterns

Copyright ©Vicent Primo Martín 1994-1998



## **INDICE**

|                                  |    |
|----------------------------------|----|
| Introducción .....               | 1  |
| Instalación y Requisitos .....   | 2  |
| Archivos .....                   | 3  |
| Pantalla principal .....         | 7  |
| Selección de DRX.....            | 8  |
| Formato de los Ejes.....         | 12 |
| Búsqueda de Picos .....          | 13 |
| Representación de Patrones ..... | 15 |
| Utilidades .....                 | 17 |
| Opciones de Impresión.....       | 21 |



## Introducción

**DRXWin 2.0** es un programa para Windows de 32 bits que interpreta archivos de difracción de rayos X (DRX) procedentes de varios tipos de difractómetros y de programas basados en el método **Rietveld** con las siguientes funciones:

- Representar los difractogramas (hasta 9) de forma solapada o escalonada.
- Cambiar las condiciones de representación de los difractogramas: mediante zooms, incorporación de rejillas, cambio de las divisiones de los ejes, añadir texto.
- Elegir los colores para cada DRX ,y para el fondo de la pantalla entre blanco o negro.
- Buscar picos de forma automática y manual, a los cuales se les puede añadir un símbolo de identificación de producto.
- Guardar los picos encontrados para representarlos como patrones.
- Análisis cualitativo al buscar en bases de datos los patrones presentes en los DRXs.
- Corrección de cero en  $2\theta$ ; corrección de fondo; suavizado; cálculo del área de los picos; deconvolución en funciones Gaussianas, Lorentzianas o Pseudo-Voigt. y con ello calcular la anchura a media altura y área del pico; eliminación de zonas en  $2\theta$ ; sumar, restar y multiplicar DRXs.
- Asociar extensiones de archivos a DRXWin para cargar los archivos directamente con un doble-clic.
- Grabar archivos en formato metafile (escalable) de Windows para representar o editar en programas de dibujo y procesadores de texto, así como copiar los DRX en el portapapeles de Windows en formato bitmap o metafile.
- Gran facilidad de uso con aprovechamiento al 100% de la resolución de la impresora al trabajar dentro del entorno gráfico Windows.



## Instalación y Requisitos

A partir de la versión 2.0, DRXWin sólo funciona en los sistemas Windows de 32 bits: Windows 95, Windows NT 4.0 o superior.

El programa se instala desde dentro de Windows ejecutando el archivo **SETUP.EXE**.

La mochila suministrada tiene que estar conectada a algunos de los puertos paralelo del ordenador: **lptx** (normalmente lpt1).

Para que funcione correctamente la opción de añadir símbolos a los picos es necesario tener instalada la fuente Wingdings (True Type) que viene con Windows (las fuentes se instalan desde el **Panel de Control**).

Si la impresora no soporta las fuentes True Type que vienen con Windows puede haber problemas en la impresión y/o en la visualización por pantalla (Error: Invalid property value).

Se necesita al menos 8 Mb de RAM. Se recomienda pantalla gráfica SVGA (800x600).



## Archivos

**DRXWin 2.0** puede interpretar formatos de archivos procedentes de los difractómetros:

- **SIEMENS (versión 3.1 incluida)** (\*.RAW y \*.DAT).
- **RIGAKU** (\*.RAW) en binario.
- **PHILIPS** (\*.RD), (\*.UDF); (\*.DAT) Philips-PW 1050/70 y (\*. ) Philips-PLV.
- **STOE** (\*.DAT).
- **SEIFERT** (\*.VAL).

También lee ficheros con extensión XY, de formato 2Theta (separación: espacio o cima) Intensidad, los valores de 2Theta deben estar a intervalo constante.

Estos archivos serán denominados de tipo **DRX ESTÁNDAR**, y se podrá tener en cada sesión hasta 9 archivos simultáneamente de este tipo.

Además, interpreta ficheros procedentes de los programas basados en el método **Rietveld (DRX RIETVELD)**:

- **FULLPROF** (\*.PRF). Estos ficheros contienen mucha más información que los anteriores (difractograma teórico, experimental, diferencia, reflexiones de cada fase y hkl) por lo que sólo se puede tener abierto un único archivo completo en cada sesión. Si se quiere cargar otro archivo deberás guardar la información anterior ya que se borrará lo que había anteriormente. Si existe un fichero con la información del fondo (debe estar en el mismo directorio y tener el mismo nombre que el PRF pero con extensión BAC) también se podrá representar.
- **RIET7** (\*.PLT). Estos ficheros contienen información del difractograma teórico, reflexiones de cada fase y hkl, y fondo. La información del DRX experimental se encuentra en el archivo \*.DAT que debe estar en el mismo directorio que el \*.PLT si se abre con la opción completo seleccionada.
- **GSAS** (\*.DAT). Estos ficheros sólo contienen información del difractograma experimental.

El programa guarda archivos en **binario** (\*.RXW y \*.FLP) y **ASCII** (\*.ARX, \*.AFT y \*.DAT). Los que están en formato binario se pueden abrir empezando una nueva sesión:

- **RXW**: estos archivos contienen una sesión de trabajo, por tanto pueden tener hasta 9 ficheros individuales de los tipos **ESTÁNDAR** o el DRX teórico de los archivos tipo **RIETVELD**.
- **FLP**: estos archivos contienen toda la sesión de trabajo realizada sobre un archivo **RIETVELD** completo.

Los ficheros ASCII pueden ser interpretados fácilmente por programas de dibujo de gráficos tales como hojas de cálculo, etc.:

- **ARX**: estos archivos contienen una sesión de trabajo, por tanto son similares a los ficheros

binarios *RXW* con la obvia salvedad que no se guardará información referente a los comentarios realizados sobre la gráfica, ni condiciones de ejes, ni picos encontrados, etc. Sólo contendrán información de  $2\theta$  e intensidad.

- *AFT*: estos archivos contienen solamente el difractograma teórico extraído de un fichero **DRX RIETVELD**.
- *DAT*: contiene un único DRX y se corresponde con el *DAT* adecuado para utilizar en el programa **FULLPROF**.



# PANTALLA PRINCIPAL

## PRINCIPALES ELEMENTOS

(1) **Barra superior de herramientas:**  $2\theta_{min}: 27.88$   $2\theta_{max}: 38.41$   $I_{min}: 12.79$   $I_{max}: 661.4$  [Magnifying glass icon]

(2) **Barra lateral de herramientas:** [Icons for file operations, zoom, search, and printing]

(3) **Barra inferior de información:** Zoom  $2\theta: 38.108$   $d: 2.3595$   $I: 312.14$   $\lambda = 1.54060$

(4) **Barra de leyenda:** XZ03B1-2 abjw117.raw  
XZ03B1-3 abjw118.raw

(5) [File icon]

(6) [Line icon]

(7) [Text 'A' icon]

(8) [Green X icon]

(9) [Yellow checkmark icon]

(10) [Input field]

(11) [Magnifying glass icon]

(12) [Red X icon]

(13) [Plot icon]

(14) [Grid icon]

(15) [Print icon]

(16) [Save icon]

(17) [CLS icon]

(18) [Arrow icon]

(19) **Lista hkl:**

| $2\theta$ | h | k | l  | Fase |
|-----------|---|---|----|------|
| 94.550    | 2 | 0 | 24 | 1    |
| 94.821    | 5 | 1 | 3  | 1    |
| 94.839    | 1 | 5 | 5  | 1    |
| 94.902    | 3 | 3 | 15 | 1    |
| 94.985    | 4 | 0 | 0  | 2    |
| 95.088    | 2 | 2 | 22 | 1    |
| 95.121    | 5 | 1 | 3  | 1    |
| 95.202    | 3 | 3 | 15 | 1    |
| 95.286    | 4 | 0 | 0  | 2    |
| 95.389    | 2 | 2 | 22 | 1    |
| 95.561    | 1 | 3 | 21 | 1    |
| 95.865    | 1 | 3 | 21 | 1    |
| 96.140    | 3 | 1 | 21 | 1    |

(27) [Plot hkl] [Clear] [Info icon]

(28) **Fondo:** [Intensity vs  $2\theta$  plot]

(29) **Deconvolución:**

| E  | $2\theta$ | FWHM  | Area    | $\gamma$ |
|----|-----------|-------|---------|----------|
| 1  | 32.135    | 0.082 | 523.19  | 1.00     |
| 1  | 32.214    | 0.067 | 142.32  | 0.63     |
| 2  | 22.547    | 0.096 | 658.62  | 1.00     |
| 2  | 22.602    | 0.075 | 195.24  | 0.87     |
| 3  | 37.888    | 0.088 | 924.39  | 0.95     |
| -- | 37.983    | 0.079 | 227.3   | 0.24     |
| 3  | 39.654    | 0.086 | 1289.89 | 0.78     |
| -- | 39.753    | 0.077 | 408.96  | 0.55     |

(30) **PATRONES:**

- Bi2 .22 Sr0.78 O4
- Bi17 Sr16 Cu7 Oz
- Bi2 Sr3 Cu2 O8
- Bi2.2 Sr1.8 Cu O6
- Bi1.9 Pb0.4 Sr1.7

(31) **Picos manual:** [Icons for manual peak selection]

(32) [Left arrow icon]

(33) [Green peak icon]

(34) [Right arrow icon]

(35) [Plot area]

(22) [Vertical scroll bar]

(23) [Small plot icon]

(24) [Horizontal scroll bar]

(25) [Vertical scroll bar]

### Barras de herramientas:

Hay dos barras de herramientas flotantes, que inicialmente aparecen en la parte superior (1) y en la parte derecha (2) de la pantalla; y una barra de información en la parte inferior de la pantalla (3).

- En la primera aparecen unos valores de  $2\theta$  e  $I$  editables que sirven para hacer un zoom determinado con estos valores al accionar el botón de zoom manual (4).
- En la segunda se encuentran una serie de botones con la siguiente funcionalidad :
  - (5) abre archivos.
  - (6) dibuja rayas verticales temporalmente, es decir no se guardan ni imprimen.
  - (7) activa la caja de texto (10) donde escribir.
  - (8) borra un texto que esté activo (un texto está activo cuando se encuentra recuadrado por una línea negra).
  - (9) introduce el texto escrito en (10) dentro de la gráfica.
  - (10) caja de texto donde se escribe el texto a representar en la gráfica.
  - (11) acciona el zoom con el mouse.
  - (12) deshace el zoom.
  - (13) muestra la ventana de selección de los DRX.
  - (14) muestra la ventana de cambio de condiciones de los ejes.
  - (15) muestra la ventana de opciones de impresión.
  - (16) guarda archivos.
  - (17) nueva sesión.
  - (18) finaliza el programa.

En la barra de información (3) aparece:

- (19) muestra información sobre la finalidad de las diversas herramientas y controles.
- (20) aparecen los valores de  $2\theta$ ,  $d$  e  $I$  según la localización del puntero del mouse.
- (21) indica la longitud de onda con la que ha sido tomado el difractograma. Se puede cambiar con un doble-clic sobre el valor. Este dato es necesario para generar los valores de  $d$  a partir de los de  $2\theta$  leídos en el fichero de DRX.

### **Elementos adicionales:**

- (22) aparece sólo con DRX tipo RIETVELD y sirve para aumentar o disminuir el espacio reservado para representar la diferencia entre el teórico y el experimental y las reflexiones de cada fase.
- (23) aparece sólo con DRX tipo RIETVELD y sirve para observar los cambios después de haber utilizado el elemento anterior.
- (24) scroll vertical del zoom.
- (25) scroll horizontal del zoom.
- (26) zoom solamente en el eje de intensidad.

## Ventanas adicionales:

- (27) la lista de hkl.
- (28) el listado de puntos de fondo. Con los scrolls que aquí aparecen pueden desplazarse los puntos seleccionados de la lista de fondo.
- (29) los principales valores que caracterizan a cada función como resultado de la deconvolución.
- (30) la lista de patrones.
- (31) ventana de asignación manual de picos.
- (32) aumenta o disminuye el paso para la búsqueda manual de picos.
- (33) asigna/borra un pico en la posición que esté el cursor de búsqueda de picos.
- (34) desplaza a izquierda/derecha el cursor de búsqueda de picos.
- (35) leyenda.

## MENÚS

Existen 9 menús:

- **Archivos:** permite empezar una sesión, abrir y guardar ficheros; guardar ficheros metafile; cambiar el idioma de los menús y comentarios del programa; imprimir y seleccionar impresora; y salir del programa.
- **Edición:** permite hacer una copia de la gráfica en el portapapeles de Windows en formato bitmap o metafile (escalable).
- **Opciones:** permite seleccionar fuentes; visualizar la leyenda de los DRX (35); la lista de patrones (30); la lista de hkl (27) cuando se tenga un archivo Rietveld; las barras de scroll para el zoom (24)-(26); la lista de puntos de fondo (28); la lista de funciones de la deconvolución (29).
- **DRX:** da acceso a la ventana de selección de los DRX.
- **Ejes:** a la ventana de cambio de formato de los ejes.
- **Picos:** a la ventana de búsqueda de picos.
- **Patrones:** a la ventana de búsqueda de patrones.
- **Utilidades:** se accede a diversas operaciones a realizar sobre los difractogramas.
- **Ayuda:** ejecuta el archivo de ayuda.

## NOTA:

Pulsando el botón derecho del mouse sobre cualquier lista en DRXWin se activará un menú "flotante" con varias opciones que facilitan la ejecución del programa.



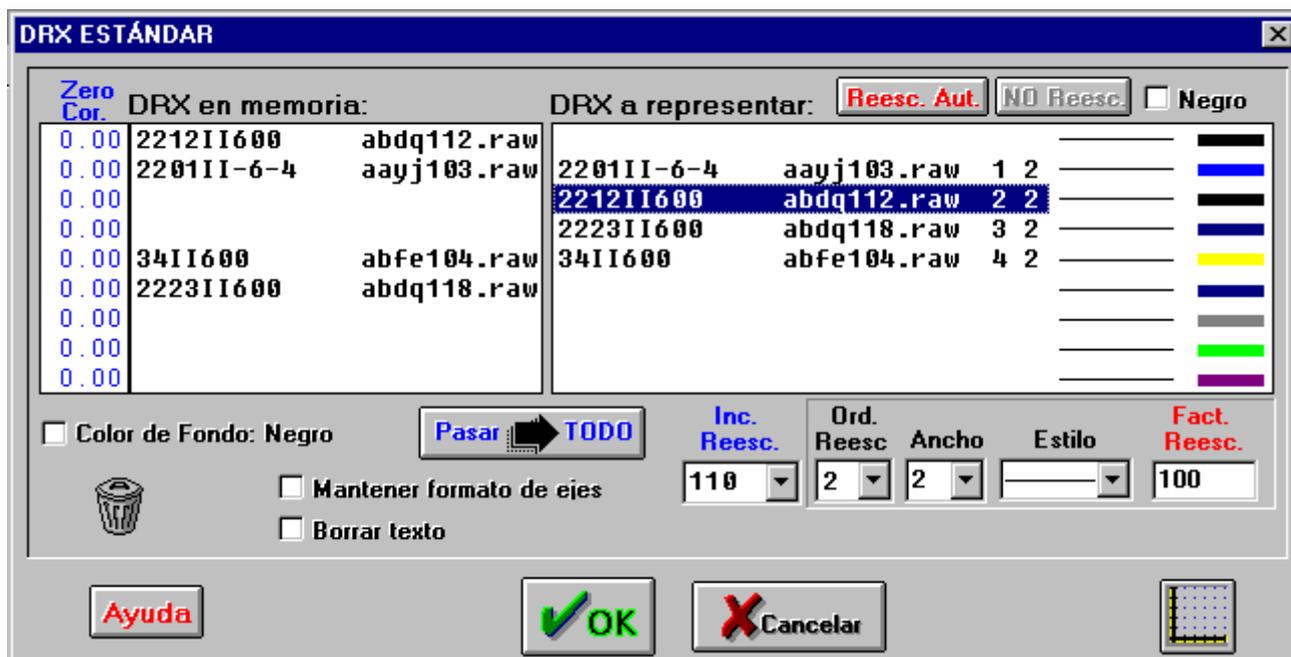
## **Selección de DRX**

**Según el tipo de DRX: ESTÁNDAR o RIETVELD.**

- **DRX ESTÁNDAR**
- **DRX RIETVELD**



## DRX ESTÁNDAR



A la izquierda aparece un listado (DRX en memoria) de los DRX cargados al abrir los archivos, y a la derecha aparecen listados los DRX que se van a representar. La información que contiene la 1ª lista es una parte del comentario/título (20 caracteres como máximo) de cada DRX y el nombre del archivo correspondiente. En la 2ª lista aparece la misma información que en la anterior más:

- El **orden de reescalado**: si su valor es 0 el DRX se representará con su escala de intensidades real, y sirve por tanto, para representar los difractogramas de forma **solapada**; si su valor está entre 1 y 9 la escala de los DRX se cambiará a 100, y el valor anterior determinará su posición en que aparecerá representado en la gráfica, sirviendo por tanto para representar los difractogramas de forma **escalonada**. Se puede cambiar el incremento de reescalado, por defecto el incremento es **110** (dando lugar a una diferencia entre los DRX de 10 unidades al haberse reescalado a 100).
- El **ancho** de línea: que tiene cada DRX (*todas las opciones de los valores de ancho de línea sólo tienen validez para la impresión*).
- El **estilo** de línea: esta opción tiene efecto tanto para pantalla como para impresión, aunque hay algunas impresoras que no soportan líneas discontinuas cuando el ancho de línea es mayor que 1.
- El **color** de línea: se puede cambiar si se pulsa encima del color indicativo para cada difractograma.
- El **factor de reescalado**: de cada DRX por defecto es 100, y se puede variar en valores enteros para destacar que dicho difractograma presenta una mayor o menor intensidad cuando se

comparan de forma **escalonada**.

Para cambiar cada una de estas opciones primero se selecciona el DRX sobre la 2ª lista y luego se cambian los valores en sus lugares correspondientes.

A la izquierda de la 1ª lista se puede indicar una **corrección de cero** para cada DRX. Este valor se añadirá por igual a cada valor teórico de  $2\theta$  corrigiéndolos en un valor constante.

Para **pasar** los DRX de la 1ª lista a la 2ª existen 3 posibilidades:

- 1.- haciendo un "doble clic" sobre el DRX deseado
- 2.- arrastrando y dejando caer sobre la 2ª lista los DRX seleccionados (si se deja caer un DRX sobre la línea ancha coloreada, adoptará el color señalado por dicha línea si anteriormente no había ya un DRX con ese color).
- 3.- pulsando el botón "Pasar TODOS"

Para **eliminar** los DRX de cualquiera de las 2 listas hay dos posibilidades:

- 1.- arrastrando con el mouse y dejando caer sobre la papelera los DRX seleccionados
- 2.- pulsando la tecla "Supr" sobre los DRX seleccionados

Con el botón "**Reesc. Aut.**" se reescalan los DRX consecutivamente, en el mismo orden a como aparecen sobre la lista.

La selección de las siguientes opciones implica:

- **Mantener formato de ejes:** se mantiene constante el formato de los ejes.
- **Borrar texto:** al volver a representar los DRX el texto que pudiera haber anteriormente no aparecerá.
- **Negro(blanco):** cambia el color de todos los difractogramas a negro (si el fondo de la pantalla es blanco) o a blanco (si el fondo de la pantalla es negro).
- **Color de Fondo: Negro:** cambia el color de fondo del trozo de pantalla donde se representan los difractogramas a negro.

**Si se pulsa el botón derecho del mouse cuando se encuentra encima de alguna de las 2 listas se tendrá acceso a ciertas funciones mediante un menú flotante.**



Según la opción elegida se representará:

- **Experimental:** El difractograma experimental. Permite elegir entre puntos y líneas.
- **Teórico:** El difractograma calculado (siempre en línea de color negro).
- **Diferencia:** La diferencia entre el difractograma experimental y el calculado
- **Reflexiones:** Las reflexiones de cada fase en forma de rayas verticales. Las reflexiones de fases diferentes aparecen en alturas diferentes.
- **Fondo:** El fondo calculado. Válido sólo para archivos *\*.PLT*; y *\*.PRF* con formato PLOTPOW con el archivo *\*.BAC* asociado.
- **Excluir regiones:** Impide que se representen las zonas excluidas. Válido sólo para archivos *\*.PRF*.
- **Mantener formato de ejes:** se mantiene constante el formato de los ejes.
- **Borrar texto:** al volver a representar los DRX el texto que pudiera haber anteriormente no aparecerá.
- El **ancho** sólo tiene efecto sobre la impresora, nunca sobre pantalla.

Cuando se trabaja con DRX Rietveld existe la posibilidad de representar los hkl de las reflexiones. Desde el menú **Opciones** de la pantalla principal se puede seleccionar que muestre una ventana con una lista de hkl (hkl list), en la que aparece información de  $2\theta$ , los índices hkl, y el número de la fase a la que pertenecen. Ya que se tiene información de los valores de los índices para la  $K\alpha_1$  y la  $K\alpha_2$ , aparecerán para los mismo hkl y la misma fase dos valores de  $2\theta$ .

Para que represente los hkl hay que seleccionarlos primeramente con un doble clic, y después accionar el botón "**Plot hkl**". Los hkl estarán seleccionados cuando tengan un pequeño símbolo a su izquierda.

Conseguiremos saber la situación exacta de una reflexión sobre el difractograma al seleccionar un hkl de la lista, ya que se dibujará una línea vertical que indicará la posición de la reflexión.

Con un clic sobre las zonas coloreadas se puede cambiar el color del difractograma teórico, calculado, diferencia y del fondo.



## **Formato de los Ejes**

Se puede modificar el formato de los ejes cambiando el valor de los intervalos principales, de las divisiones principales y secundarias en  $2\theta$  y sólo las principales en intensidad.

El botón confirmar sirve para saber si los valores introducidos son concordantes, por ej. no podría haber 7 intervalos de div. ppal. entre 0 y 60 en  $2\theta$  con un valor de intervalo ppal. de 5. El valor que predomina cuando hay discordancia es el introducido en último lugar.

Las líneas en las divisiones principal y secundaria sirven para dibujar una cuadrícula sobre el gráfico.



## Búsqueda de Picos

- En el menú **Buscar** existen las siguientes opciones:
  - Auto:** hace una búsqueda de picos según las condiciones indicadas en la parte inferior. **Imin** significa que por debajo de esa intensidad no detectará ningún pico; **2 $\theta$ min** y **max** determinan el intervalo en  $2\theta$  para la búsqueda; y **Pendiente**, determina la inclinación de los picos, a valores más altos sólo encontrará los picos más estrechos e intensos que son los de mayor pendiente.
  - Manual:** habilita la selección no automática de picos mediante los botones **(12)**, **(13)** y **(14)** de la pantalla principal; o mediante el mouse haciendo doble clic sobre el pico deseado se sitúa el cursor de búsqueda de picos y con el botón de la derecha se marca el pico (o borra si ya existía).
- **Opciones:** hay 2 submenús:
  - Picos como:** determina la forma en que DRXWin identificará los picos
    - Números:** con una secuencia de números.
    - Símbolos:** asignando símbolos a los picos.
    - 2Theta:** encima de cada pico pondrá su valor de  $2\theta$ .
    - d:** encima de cada pico pondrá su valor de  $d$ .
  - Cambiar símbolos:**
    - De los picos:** permite cambiar los símbolos añadidos a los picos. Hay un símbolo comodín (©) para utilizarlo como símbolo “intermedio” para que no se mezclen símbolos entre sí.
    - De la lista global:** permite cambiar los símbolos disponibles en la lista global, así como su tamaño y si va en negrita.
- **Plot:** puedes elegir entre pintar sólo los picos del DRX activo o los de todos los DRX.
- **Borrar:** existe la posibilidad de borrar todos los picos del DRX activo o de todos los DRX.

El DRX activo se selecciona de la lista donde pone "DRX Activo:". Para hacer una búsqueda de varios DRX a la vez es aconsejable que estén reescalados.

Los picos se pueden borrar seleccionándolos y echándolos a la papelera o apretando la tecla "Supr". Para añadir los símbolos a los picos hallados no hay más que seleccionar el pico o picos deseados y dejar caer sobre el símbolo y aparecerá en la parte izquierda el símbolo que se le asignará. Para eliminar los símbolos y volver a tener números se pincha la zona donde están los símbolos y se arrastra hasta la papelera.

Para añadir más de un símbolo a un pico hay que "duplicarlo". Ello se consigue arrastrándolo y dejándolo caer sobre la zona donde pone DUP, luego se le añade el símbolo que se quiera.

Haciendo doble-click sobre los símbolos de la parte derecha, aparecerá el símbolo junto con

el texto "sample" en la gráfica. Este texto se puede cambiar con el botón (7) para añadir el nombre que se desee.

Accionando el botón que tiene representado una flecha con un disquete, existe la posibilidad de guardar los picos encontrados en formato ASCII (.PAT) o en binario (.XRP), este último formato sirve para tratar estos picos como patrones y poder añadirlos a una base de datos de patrones con el programa CreaFit.

**El número máximo de picos que se podrá asignar a cada DRX es 200.**



## Representación de Patrones

Existe la posibilidad de representar patrones que se encuentran en los ficheros de bases de datos de patrones (\*.DTB) creados con el programa CreaFit.

- **Abrir DTB:** previamente a cualquier operación hay que abrir una base de datos de patrones (archivos \*.DTB). Los patrones aparecerán listados en la lista reservada para ello. Por defecto buscará los archivos que haya en el directorio \drxwin\dtb\, por lo que aconsejo que se cree y se guarden allí los archivos \*.DTB.

- **Buscar:** comandos de este menú:

1.- **por nº de ficha PDF:** asignándole el nº de ficha PDF o ASTM

2.- **por fórmula química:** según la fórmula

Estos dos comando dan lugar a una base de datos parcial o **SubDTB**.

3.- **ver todos:** vuelve a cargar todos los patrones. Se utiliza si en la lista aparece una SubDTB y se quiere tener listados a todos los patrones de la base de datos.

- **Opciones:** comandos de este menú:

1.- **Análisis Cualitativo:** hace una propuesta de las fases presentes en el intervalo de  $2\theta$  representado en el difractograma si previamente se hizo una búsqueda de picos sobre el DRX, ya que toma como referencia a los picos encontrados para compararlos con los patrones. La búsqueda se realiza teniendo en cuenta dos condiciones: primero averigua si al menos existe el 70% de la intensidad total que debería haber según el patrón, y si esto no se cumple averigua si existen las 2 ó 3 líneas más intensas del patrón. Si alguno de los picos con intensidad mayor del 50% no aparece desestima automáticamente la primera condición de búsqueda y pasa a la segunda. Según el caso aparecerá el % encontrado o un (3) ó (2) a la izquierda del patrón, según corresponda.

2.- **Error = 0.15:** determina el error que se admite en  $2\theta$  para el Análisis Cualitativo. Por supuesto, este valor se puede variar a conveniencia. Si existen problemas para encontrar las fases presentes suele ser bastante útil corregir los valores de  $2\theta$  mediante la corrección de cero disponible para los DRX Estándar.

3.- **Fast plot:** permite de una forma rápida representar de uno en uno los patrones que hay en la lista, con la posibilidad de poder añadir en cada momento cualquier patrón a la lista de patrones principal.

4.- **Información:** Muestra información sobre la fórmula química, datos cristalográficos y comentarios, al estilo de la información que se extrae con el programa CreaFit.

**IMPORTANTE:** La propuesta de fases se realizará solamente sobre los patrones que haya en la lista (que pueden ser menos de los que haya en el archivo de base de datos si se tiene en la lista una SubDTB).

En el caso de realizar estos análisis cualitativo con versiones anteriores a CreaFit 1.2, el programa te informará que debes **actualizar el archivo** de la base de datos, ya que no está toda la información requerida. Esto se consigue abriendo el archivo con CreaFit y volviéndolo a guardar.

Los patrones de las bases de datos aparecen en forma de listado y para poder representarlos hay que pasarlos a la ventana de la lista de patrones **(20)** de la pantalla principal, y esto se consigue haciendo "doble-click" sobre ellos.

La ventana de la lista de patrones se habilita o anula desde el menú Gráfica de la pantalla principal. En esta lista caben como máximo 9 patrones, para representarlos hay que pinchar y dejar caer sobre el difractograma deseado los patrones.

Para eliminar un patrón de un DRX se selecciona el patrón haciendo "doble clic" encima de él, quedará seleccionado cuando le aparezcan unos cuadraditos negros encima, entonces apretando la tecla "Supr" se borra. Para eliminar un patrón de la lista hay que seleccionar y pulsar igualmente la tecla "Supr".

Para saber exactamente que patrón has pintado sobre un DRX, se puede hacer "doble clic" sobre el patrón y en la lista de patrones quedará sombreado el que has seleccionado (que a su vez tendrá los símbolos negros encima); o haciendo doble-click sobre la lista de patrones aparecerán también los símbolos negros sobre el patrón.

Existe la posibilidad de hallar de una forma interactiva (no automática) el **fondo** de un difractograma; de hacer un **suavizado** del perfil mediante un promediado de las intensidades adyacentes; de hallar el **área** de un pico mediante la integración de los puntos experimentales seleccionados del difractograma; de hacer **deconvolución** de picos utilizando funciones Gaussianas, Lorentzianas y Pseudo-Voigt; de quitar zonas de los difractogramas; de **combinar** (sumar y restar) y **reescalar** difractogramas.

Para hallar el **fondo** hay que ejecutar los siguientes comandos:

- **Marcar fondo:** el puntero del mouse cambiará a una flecha vertical y con él se señalarán los puntos que van a definir el fondo. Una vez situados los puntos del fondo (aparecen como cuadraditos pequeños centrados en el punto elegido) se podrán mover libremente en unidades de  $2\theta$  e intensidad permitidas por las condiciones del difractograma.
- **Hallar fondo:** en esta versión se dispone de 3 métodos de interpolación para hallar el fondo total: esplines cúbicos, interpolación lineal, y un polinomio de la forma (Polinomio 1):

$$y = \sum_{n=-1}^4 a_n x^n$$

- **Restar fondo:** una vez hallado el fondo, se podrá restar al difractograma inicial de dos formas:
  - Parcial:** se toma como referencia para la resta la intensidad mínima
  - Total:** se toma como referencia para la resta 0 de intensidad

Una vez sustraído el fondo se pueden deshacer los cambios mediante la ejecución del comando **Deshacer Fondo** en el menú **Edición**.

Los comandos siguientes son de utilidad en el proceso de hallar el fondo:

- **Quitar marcas:** quita de la pantalla las marcas de referencia para el fondo.
- **Borrar fondo:** borra de la pantalla la línea de fondo calculada.

Existe la posibilidad de visualizar el conjunto de puntos seleccionados del fondo, en el listado que se puede activar desde el menú Opciones con el comando **Lista de Fondo**. Desde esta ventana con los iconos correspondientes se puede grabar los puntos del fondo en formato ASCII y también abrir un fichero de este tipo para representarlo.

### Para realizar un suavizado:

Se podrá realizar el proceso de suavizado sólo sobre DRX sin reescalar. Se podrán realizar cuantos suavizados se deseen, y se podrán deshacer los cambios mediante la ejecución del comando **Deshacer Fondo** en el menú **Edición** (cuando se deshacen los cambios de suavizado se vuelve al DRX inicial).

### Para calcular el área:

Primero se han de **indicar** los **límites** del área a calcular con los botones izquierdo y derecho del mouse, y a continuación con el comando **Calcular** se hallará el área de la zona sombreada.

### Para realizar una deconvolución:

Primero se han de **indicar** los **límites** de la región del difractograma donde se va a realizar la deconvolución con los botones izquierdo y derecho del mouse, y a continuación se seleccionará el tipo de **función** ha utilizar. En esta versión se dispone de las siguientes funciones:

Gaussiana

Lorentziana

$$\text{Pseudo-Voigt : } y = (1 - \gamma) A e^{-\left(\frac{X - X_0}{W \sqrt{\ln 2}}\right)^2} + \gamma A \left[ 1 + \left(\frac{X - X_0}{W}\right)^2 \right]^{-1}$$

A, W, X0 y  $\gamma$  son parámetros a ajustar, donde W es la mitad de la anchura del pico a media altura (FWHM/2), X0 es el valor de 2 $\theta$  donde queda centrada la función y  $\gamma$  la contribución Lorentziana.

Se pueden imponer ciertas restricciones (**Constraints**) durante la deconvolución como:

La anchura a media altura (FWMH) sea igual o menor a cierto valor.

Hacer coincidir la FWHM de la reflexión debido a  $K\alpha_1$  y a  $K\alpha_2$ .

La contribución Lorentziana  $\gamma$  en las funciones Pseudo-Voigt.

Hacer coincidir la  $\gamma$  de la reflexión debido a  $K\alpha_1$  y a  $K\alpha_2$ .

Cambiar los valores de la longitud de onda de  $K\alpha_1$  y  $K\alpha_2$ . Si para  $K\alpha_2$  se indica un 0 no se calculará la contribución de esta.

Mantener la relación teórica entre las intensidades de las reflexiones originadas por  $K\alpha_1$  y  $K\alpha_2$ . Con -1 utilizará el valor que mejor se ajuste.

Indicar el valor mínimo de  $R_p$ , definido por:

$$R_p = \frac{\sum |y_i(\text{obs}) - y_i(\text{calc})|}{\sum y_i(\text{obs})}$$

Además, se podrá refinar cada parámetro de la funciones si debajo de éste se pone un -1, por el contrario no se refinará si tiene un 0. El parámetro que define la línea base está etiquetado como **BL**.

**Deconvolution Options**

**FUNCTIONS**

Gaussiana  
 Lorentziana  
 Pseudo-Voigt  $\gamma = -1$   
 Pearson VII     Voigt

**CONSTRAINTS**

$0.01 \leq \text{FWHM} \leq 0.2$   
 FWHM (1=2)  
  $\gamma \leq 1$       $\gamma (\kappa\alpha1=\kappa\alpha2)$   
 Rp(%)  $\leq 1$

$\lambda (\text{K}\alpha1) = 1.5406$      $\lambda (\text{K}\alpha2) = 1.5443$     Ratio2/1 = 0.48

**Parameters of the Functions:**     Show Function

|   | a1   | a2    | a3   | a4      | a5      | a6      | a7   |
|---|------|-------|------|---------|---------|---------|------|
| 1 | 4350 | 27.52 | 0.05 | 1450    | 1450    | 1450    | 0.05 |
|   | -1   | -1    | -1   | -1      | -1      | -1      | -1   |
| 2 | 1292 | 30.24 | 0.05 | 430.666 | 483.333 | 430.666 | 0.05 |
|   | -1   | -1    | -1   | 0       | -1      | 0       | -1   |
| 3 | 3589 | 32.72 | 0.05 | 1196.33 | 10.08   | 1196.33 | 0.05 |
|   | -1   | -1    | -1   | -1      | -1      | -1      | -1   |

BL: 63    -1     $2\theta_i = 25.92$      $2\theta_f = 33.92$

XRD Step = 0.08    ==> Func. Step = 0.04

Si desea que para la deconvolución considere que hay más de un pico, habrá que señalar los picos correspondientes como cuando se hace una búsqueda de picos. Si no hay picos señalados en el intervalo de  $2\theta$  indicado, el programa cogerá como referencia para centrar la función la intensidad más alta de ese intervalo.

Los resultados de la deconvolución son:  $2\theta$  donde ha quedado centrada la función, la anchura del pico a media altura (FWHM), el área de la función y la contribución Lorentziana ( $\gamma$ ) a la función Pseudo-Voigt.

No se ha introducido ninguna corrección de asimetría de picos en esta versión.

### **Claves para la correcta deconvolución de picos :**

- Corregir el fondo de forma que se obtenga una línea base recta y sin inclinación.
- Definir los límites del pico de forma que quede bien definida la base. Esto es más acusado según aumenta la contribución Lorentziana de los picos, ya que la «cola» se extiende mucho más.
- En los casos que haya más de una reflexión en un pico hay que señalar el número de reflexiones a considerar marcándolas como picos. Este valor servirá como punto de partida para el cálculo de las reflexiones.
- En el caso de que las reflexiones estén muy juntas es conveniente aplicar restricciones de anchura (también de contribución Lorentziana si se conoce), de lo contrario se pueden obtener valores anormalmente elevados de FWHM y la convergencia será mala.

### **Para Cortar Rangos:**

Hay que indicar el intervalo a eliminar: su valor mínimo y máximo. Si el valor mínimo o máximo coincide con el del DRX, entonces el rango será cortado sin más, pero si los valores mínimo y máximo no coinciden con los del DRX entonces la zona se eliminará y además se producirá un desplazamiento de los valores de forma que no haya zonas “vacías”.

### **Para Combinar DRXs:**

Se pueden sumar o restar difractogramas de 2 en 2 con tal que tengan las mismas condiciones de  $2\theta$  inicial y final, y el mismo paso. El difractograma resultante ocupará una de las 9 posiciones de memoria destinadas para los DRXs, por lo que debe haber al menos una vacía para que éste la pueda ocupar, es decir, debe haber menos de 9 DRXs cargados para que se pueda realizar esta operación.

### **Para Escalar:**

Esta operación equivale a multiplicar (o dividir) por cualquier factor los valores de intensidad de los DRXs.



## Opciones de Impresión

- **Gráfico ocupa toda la página:** Permite elegir entre que el gráfico ocupe toda la página o que se pueda definir el tamaño de la impresión. Los márgenes que se pueden definir para el tamaño de impresión están referidos al marco (rectángulo que definen los ejes) que rodea el gráfico dibujado.
- **Imprimir a color:** Posibilita la impresión en blanco y negro o color en impresoras a color. En algunas impresoras que no pueden imprimir en color se emulan los colores con diferentes tonos de grises
- **Eliminar leyenda de DRX:** Elimina la impresión de la leyenda de los DRX.
- **Listado de picos:** Imprime los datos de  $2\theta$ ,  $d$  e intensidad de cada pico encontrado, junto con su numeración.
- **Imprimir valores de intensidad:** Imprime los valores de intensidad en el eje.
- **Imprimir los hkl:** Imprime los hkl que se hayan representado sobre los DRX tipo RIETVELD.
- **Eliminar encabezamiento:** Elimina la impresión del encabezamiento, que contiene información de la versión del programa, fecha y hora de impresión, y longitud de onda seleccionada.
- **Imprimir patrones:** Imprime los patrones representados.
- **Imprimir funciones:** Imprime los parámetros de las funciones encontradas en el proceso de deconvolución.
- **Tamaño símbolos:** Determina el tamaño de los símbolos utilizados para la identificación de picos.
- **Selec. Impresora:** Permite seleccionar el tipo de impresora que se utilizará.