

XPowder. Programa para análisis cualitativo y cuantitativo por difracción de rayos X.

J.DANIEL MARTÍN.

Departamento de Mineralogía y Petrología. Universidad de Granada. Facultad de Ciencias, Avda. Fuentenueva, s/n. 18002 Granada. jdmartin@ugr.es <http://www.xpowder.com>

SUMMARY

XPowder has been developed in MS-XP Windows™ operative system in order to facilitate the mineral qualitative analysis by means of powder X-ray diffractograms, from ICDD PDF2.DAT database. Moreover, entirely automated and effective algorithm for quantitative least square analysis (crystalline and amorphous materials) using the full pattern profile is implemented. Complementary analysis can be made: Automated unit-cell refinement, space group systematic *hkl* extinctions, automatic and efficient background subtraction and $K\alpha_2$ stripping, polynomial *spline* data interpolation for enhancing the quality of the diffractograms, *Fourier* and functional filtering for poor crystallinity diffractograms, etc.. Profile line analysis that includes peak area calculation, *FWHM*, integrated width, asymmetry, areal asymmetry, form factor and calculation of average size (*X-Size*) with instrumental correction. Graphic capability includes recording in *BMP* image files, export to high quality images *HPGL* files, copies to the clipboard and impression of up to fifty diagrams simultaneously. The *PLUS* version also allows to collect the diagrams directly from *PW1710/00* diffractometers through a serial port (single diffractograms, in sequences, static and integration modes, etc).

INTRODUCCIÓN

Desarrollado en el sistema operativo MS-XP Windows™, **XPowder** es un programa que realiza con facilidad y rapidez análisis cualitativos de muestras complejas por difracción de rayos X (método de polvo) sobre la base de datos del fichero *PDF2.DAT* de *ICDD*. También efectúa análisis cuantitativos, por métodos de mínimos cuadrados sobre diagrama completo, en muestras cristalinas o amorfas. Por otra parte, permite llevar a cabo análisis complementarios tales como afinamiento automático de celdilla unidad, estudio de extinciones sistemáticas *hkl* ligadas a grupos espaciales, eliminación efectiva del componente $K\alpha_2$, substracción automática y precisa del fondo del diagrama por funciones polinómicas combinadas, eliminación del ruido por transformada de *Fourier* y por filtros funcionales, o el tratamiento de datos para mejorar la continuidad de la función del perfil. Hay que destacar el análisis de perfil que proporciona datos como *FWHM*, anchura media, asimetría y asimetría areal, factor de forma, cálculo de áreas y tamaño de mosaico cristalino (*X-Size*) con correcciones de ensanchamiento instrumental de perfil, etc.. Las posibilidades gráficas incluyen la creación de imágenes *BMP* y vectoriales *HPGL* de hasta cincuenta diagramas simultáneos. La versión *PLUS* permite, además, obtener directamente los diagramas de difractómetros Philips de la serie *PW1710/00* conectados a través de un puerto serie (diagramas aislados, en series, modos estático e integración, etc.).

FORMATO DE DATOS DE DIAGRAMAS DE DIFRACCIÓN RECONOCIDOS POR EL PROGRAMA

XPowder reconoce un amplio número de formatos de datos, tales como RAW (hasta la versión 4 de Bruker), X [separador]Y, UDF, GSAS, DBWS, GRAF de Cerius 2, DAT, UXD, etc. En todo caso es muy simple la transformación de cualquier tipo de fichero de datos en otro más elemental, que será reconocido siempre por *XPowder*: el formato PLV (P,L y V son las consonantes de la palabra *polvo*). Este formato de texto libre contiene, en su configuración más simple (existen varias posibles), la siguiente información:

Primera línea: Texto de cabecera con información sobre la muestra.

Segunda línea: Angulo 2θ inicial.

Tercera línea: Incremento de 2θ entre sucesivas medidas.

Cuarta línea: Longitud de onda $K\alpha_1$ en Å. *XPowder* normalizará todos los valores de K_{α_1} , K_{α_2} , $\text{Int } K_{\alpha_2}/\text{Int } K_{\alpha_1}$ y K_{β} .

Resto de líneas: Medidas de cuentas de intensidades medidas (una por línea). Durante la instalación del programa se generan varios ejemplos de difractogramas con los formatos soportados.

PRINCIPALES APLICACIONES DE XPOWDER:

Eliminación del fondo del diagrama:

El procedimiento se basa en la utilización de una elipse (*roller*), cuyos semiejes están definidos respectivamente

en unidades $2\theta^\circ$ y en cuentas de intensidad (ver figura 1A). Este *roller* recorre el diagrama por su parte inferior, adaptándose a él. Los puntos de tangencia son la base de una función *espline* que calcula el fondo. Todo el proceso se realiza de forma automática e instantánea, pero es el usuario quien decide si se realiza o no la sustracción del fondo (figura 1B). El diagrama queda finalmente como se muestra en la figura 1C.

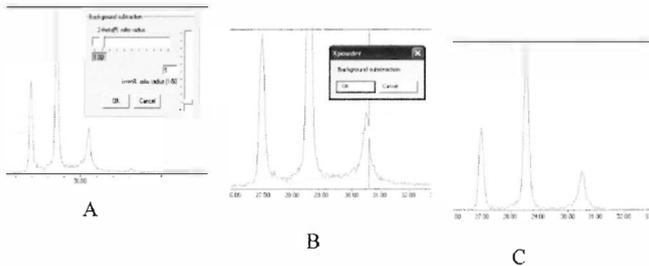


FIGURA 1: Sustracción de fondo. A: Selección de roller. B: Trazado de la línea de fondo. C: Diagrama después de sustraer el fondo

Eliminación del componente $K_{\alpha 2}$:

Se utiliza el método de Rachinger (1948), posteriormente aplicado y mejorado por Landell *et al.* (1970), Delhez y Mittermeijer (1975) y Platbrood (1983). La mayoría de los programas que utilizan este método modifican la función de perfil del diagrama en forma discreta. Este programa añade, sobre el método tradicional, la novedad de hacer ajustes funcionales (funciones de distribución de tipo *Pseudo-Voigt*) tanto en el entorno de los puntos correspondientes a la radiación $K_{\alpha 1}$, como en los de $K_{\alpha 2}$. Cuando se han efectuado los cálculos sobre estas funciones continuas, se aplica el resultado a la función discontinua experimental. Con posterioridad, el programa permite opcionalmente hacer un filtrado muy ligero por transformada de *Fourier*, con el fin de eliminar saltos groseros en los perfiles, sin que se produzca por ello la más mínima deformación aunque, en general, este filtrado final no es necesario. La calidad de la eliminación de $K_{\alpha 2}$ es normalmente muy buena, si bien depende, en primera instancia, tanto de la calidad del difractograma como de los valores asignados a $|K_{\alpha 1}|$, $|K_{\alpha 2}|$ y a la relación de intensidades $K_{\alpha 2}/K_{\alpha 1}$ del espectro del tubo de rayos X, que a su vez depende de la óptica de cada difractómetro. No suele ser necesario cambiar los valores de la configuración original.

El ejemplo de la figura 2 corresponde a la eliminación del componente $K_{\alpha 2}$ de un diagrama obtenido con radiación $K\alpha$ de cobre, con incrementos de 0.04 grados de 2θ entre sucesivas medidas y sin efectuar corrección de *Fourier*.

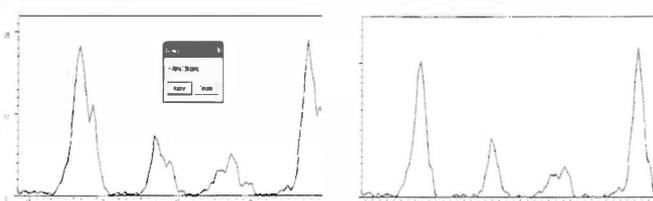


FIGURA 2: Eliminación del componente $K\alpha 2$ mediante el procedimiento *K-alpha2stripping*. En el proceso se produce un reescalado de las intensidades sin que por ello se modifiquen los perfiles.

Eliminación de ruido de señal:

Los diagramas de materiales de baja cristalinidad suelen presentar un fuerte ruido frente a las señales características propias, correspondientes a las reflexiones de Bragg, que *XPowder* puede eliminar por filtrado funcional o por transformada de *Fourier*. El primer método usa una función de distribución *Pseudo-Voigt* (ver Apéndice) adecuada a cada punto del perfil, a lo largo del diagrama, en la que los pesos de los componentes lorentzianos y gaussianos se adaptan de forma continua. Este tipo de filtrado es muy rápido y efectivo, aunque puede producir deformaciones de perfiles no apreciables normalmente a simple vista (figura 3).

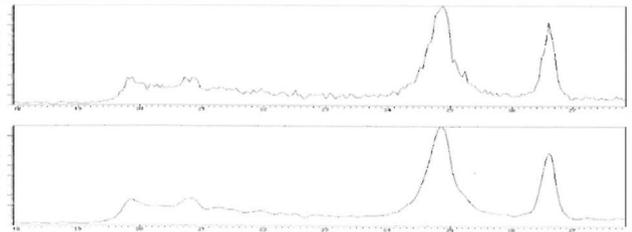


FIGURA 3: Eliminación del ruido mediante un filtro funcional

El segundo método utiliza técnicas de filtrado por transformada de *Fourier* y es mucho más preciso, pues no modifica la forma de perfil experimental. En las transformadas directas (funciones real e imaginaria) se pueden eliminar las frecuencias más altas para que, una vez efectuada la transformada inversa, desaparezcan las pequeñas oscilaciones, que son las más frecuentes, y se consiga así el diagrama suavizado y desprovisto de ruido. El corte de frecuencias se selecciona interactivamente por desplazamiento del cursor con el ratón a izquierda y derecha (línea punteada de la figura 4A). La función transformada inversa se calcula automáticamente al hacer clic en el lugar adecuado (figura 4B).

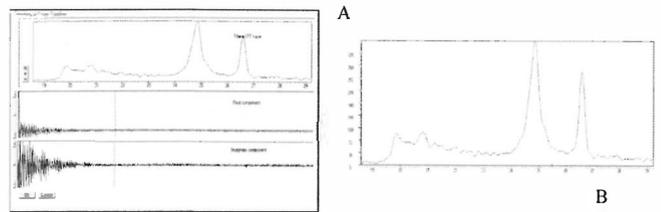


FIGURA 4: Eliminación de ruido por transformada de *Fourier*. A: Transformadas inversa y directas (real e imaginaria). B: Difractograma filtrado tras aplicar el corte de frecuencias marcado por la línea a trazos de la figura 4A

Interpolación de datos por *esplines* cúbicos:

La calidad de los datos experimentales del diagrama de difracción puede mejorarse por una interpolación continua de una función de tercer grado a lo largo de todo el diagrama (*espline* cúbico) sin que ello modifique los valores experimentales. Con esta acción es posible conseguir la forma verdadera de los perfiles de forma tan continua como se desee. Es especialmente útil en las medidas precisas de espaciados, afinamiento de celdilla, cálculo de tamaños de mosaico, etc., particularmente si se complementan con la eliminación del componente $K_{\alpha 2}$. La figura 5 muestra un detalle de esta acción sobre una reflexión concreta:

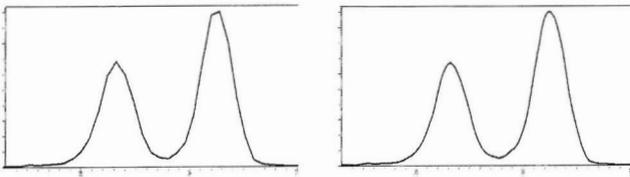


FIGURA 5: Interpolación no deformante de datos por espline cúbico

Identificación de fases cristalinas:

El programa X Powder utiliza la base de datos PDF2.DAT (Powder Diffraction File) introducida por Hanawalt et al. (1938) y que en la actualidad es mantenida por el ICDD («The International Centre for Diffraction Data»). Desde 1987 los datos se almacenan en un soporte CD-ROM (Jenkins & Holomany, 1987), que es el más utilizado. La codificación es ASCII y los registros tienen longitudes variables. Su estructura se fundamenta en la utilización de palabras clave y en el formato de los datos en cada campo, por lo que el acceso a ella es muy dificultoso. X Powder contiene una rutina de análisis, que permite acceder a todos los componentes de esta base de datos con facilidad, sin que el usuario tenga que ocuparse ni de la estructura ni del formato.

Cuando la base de datos PDF2.DAT se utiliza por primera vez en combinación con este programa, es necesario ejecutar una orden de instalación o de actualización, que crea un fichero índice, pero no copia ningún dato de ella, por lo que una vez instalada, debe permanecer físicamente en el entorno del ordenador usado. La funcionalidad de X Powder se multiplica cuando se dispone de esta base de datos.

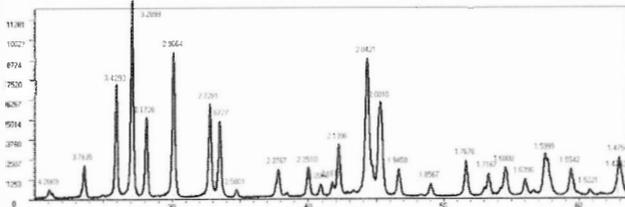


FIGURA 6: Diagrama de celestina (Sr·SO₄) pura con lectura automática de espaciados.

La identificación de compuestos es un proceso automático y funciona tanto en muestras mono (figura 6) como polifásicas. Pueden utilizarse restricciones a la búsqueda basadas en la presencia o ausencia de determinados elementos químicos (funciones *And*, *Or*, *Not*), o en la utilización de los *sub-ficheros* de la base de datos principal (por ejemplo minerales, fármacos, componentes de los cementos, semiconductores, explosivos, etc.. Figura 7).

Durante un proceso de identificación, el programa utiliza automáticamente tres aproximaciones sucesivas:

1) En una fase preliminar selecciona aquellos minerales de la base de datos que tengan un mínimo de *dos* a *cuatro* de sus siete reflexiones principales en coincidencia con entre *dos* y *cuatro* máximos del diagrama experimental. Esta primera aproximación descarta al menos entre un setenta y un noventa por ciento de los compuestos de la base de datos, en función del intervalo de observación ($\Delta 2\theta$) definido para considerar que una determinada reflexión ha sido observada durante la búsqueda (menos de 0.5 grados en general). Además se eliminan las fichas del PDF2.DAT que no cumplen los requisitos sobre contenido químico y *sub-ficheros* impuestos a la búsqueda.

2) En la segunda fase el programa efectúa un análisis combinatorio en un espacio Euclídeo multidimensional entre los parámetros experimentales y los obtenidos de la base de datos, de tal forma que los puntos experimentales que en este espacio estén más próximos a los correspondientes a la base de datos corresponden a las soluciones más correctas. En esta fase, el valor del intervalo de observación ($\Delta 2\theta$) no es tenido en cuenta.

El usuario de X Powder puede elegir durante la ejecución del programa, entre cuatro formas diferentes de definir los ejes de este espacio multidimensional. En la mayoría de métodos y programas, el mecanismo de identificación consiste en comparar los espaciados (e intensidades) de las fichas del PDF2 con los datos experimentales hasta hacerlos coincidir. Esto es lo que suele realizarse cuando la búsqueda se hace *manual* e incluso cuando se sistematiza, por ejemplo, en el método clásico de índices de Hanawalt (ver Jenkins, 1989). La experiencia muestra que, en la práctica habitual, esta forma de proceder presenta grandes dificultades, particularmente en muestras polifásicas. La principal dificultad deriva de que este método atribuye la misma precisión a las medidas de los espaciados altos y bajos, lo que, como es bien sabido, no es cierto. Otras veces se utiliza la escala recíproca, que mejora el cálculo de errores pero no elimina totalmente el problema. X Powder usa una variación de este método, con el criterio de identificación denominado *Classic*, consistente en utilizar los ángulos 2θ , cuyo error de medida se mantiene aproximadamente constante, en lugar de los espaciados, por lo que los estadísticos pueden ser calculados con más fiabilidad, aunque subsisten los errores ligados a la excentricidad del eje de la muestra o el cero del ángulo 2θ . Para optimizar los cálculos, el programa realiza correcciones de $2\theta_{\text{observado}}$ y $2\theta_{\text{PDF2}}$ antes de entrar en la fase de análisis, además de la normalización de l

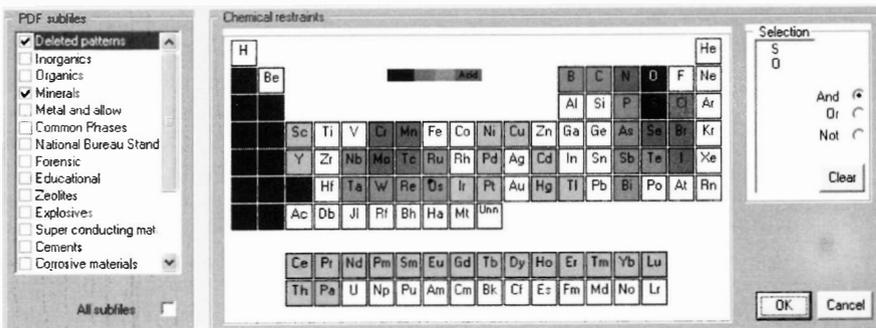


FIGURA 7: Condiciones impuestas a la búsqueda en el diagrama de la figura 6. Esta se realizará sobre el sub-fichero Minerals y se incluirán fichas del PDF2 antiguas (Deleted). Solamente se tendrán en cuenta las fichas que incluyan oxígeno y (And) azufre en su composición química.

o la comprobación de la coherencia de los datos con los valores de la celdilla unidad.

El uso del criterio *Classic* no es original, pero *XPowder* lo incluye, entre otros, porque sigue siendo usado por otros programas de forma muy generalizada. En nuestro caso, hemos podido definir y cuantificar otros criterios de búsqueda, basados en determinadas características que son independientes de los errores cometidos, tanto en la elaboración de las fichas de referencia del PDF2 como en la obtención de los difractogramas.

A modo de ejemplo hagamos las siguientes consideraciones. Dos puntos están relacionados en un espacio bidimensional no solamente por sus coordenadas absolutas, sino por sus coordenadas relativas. Tres puntos están relacionados por 3 vectores, más sus centrosimétricos en el espacio de *Patterson*, y por sus coordenadas absolutas en el espacio *real*, 4 puntos lo están por 6 vectores, etc. En general *n* puntos quedan localizados por $n(n-1)/2$ vectores del espacio de *Patterson* tridimensional (prescindiendo de sus centrosimétricos) y sus coordenadas absolutas del espacio real. El criterio puede generalizarse a un espacio de *Patterson* multidimensional donde el número de vectores definibles aumenta exponencialmente. En realidad, la imagen de *Patterson* de un objeto es tan representativa de éste como su figura original, con la ventaja de que desaparecen algunos errores, como los ligados a la posición del origen de coordenadas (cero del ángulo 2θ en nuestro caso), frecuente no sólo en los diagramas experimentales sino en las fichas de referencia, o los causados por la utilización de diferentes valores de longitudes de onda en diversas fichas del PDF2, incluso cuando se refieren a un mismo anticátodo.

Según se defina este espacio multidimensional, el programa utiliza los criterios *Magic*, *FOM* y *Desperate*. El primero (*Magic*) se utilizó en un programa MS-DOS anterior (PLV, Martín Ramos, 1990), usa la información más completa en un espacio de *Patterson* y fue modificado posteriormente (Martínez & Martín-Ramos, 1995). El segundo (*FOM*) lo hace sobre el espacio real (Romero & Martín-Ramos, 1984; Otálora et al., 1988). El último (*Desperate*) usa la máxima información proporcionable por una muestra que presente sólo dos únicas reflexiones en ambos espacios (*real* y de *Patterson*). Este último criterio se debe usar exclusivamente para los componentes minoritarios que no pueden ser identificados con criterios más generales como *Magic*, *FOM* e incluso *Classic*. Así y todo, en el caso de que el compuesto buscado presente tan sólo una reflexión, el programa se limita a mostrar las coincidencias con la base de datos.

Esta segunda fase del análisis es el corazón del método de búsqueda del programa. Cuando finaliza, *XPowder* presenta los resultados de la búsqueda en una lista ordenada en función de la *hiperdistancia euclídea* calculada en los *hiperespacios* de *Patterson* definidos para cada uno de los cuatro criterios (*Classic*, *FOM*, *Magic* o *Desperate*). La lista es, en general, muy corta y en el caso de muestras con un sólo componente, se obtiene directamente una única solución (figura 8). Si la muestra contiene un término de una serie *isomórfica*, se suelen obtener un listado con todos los componentes de la serie, ordenados en orden decreciente de semejanza respecto del experimental. En otros casos (figura 9), es necesario completar esta búsqueda por ajuste, como se explicará en el punto 3, o

afinar la celdilla (proceso que se realiza asimismo en forma automática).

3) La tercera aproximación se efectúa solamente cuando se elige la opción AUTO. En este caso, sobre la lista de resultados del punto 2 se realiza un ajuste por mínimos cuadrados entre la función total del difractograma y la ficha del PDF2. En caso de no seleccionar la opción AUTO (figura 9), la identificación definitiva se consigue comparando visualmente el diagrama experimental con las fichas del PDF2 seleccionadas (basta desplazar el cursor sobre la lista obtenida tras el punto 2 y el diagrama del PDF2 aparece superpuesto al experiment-

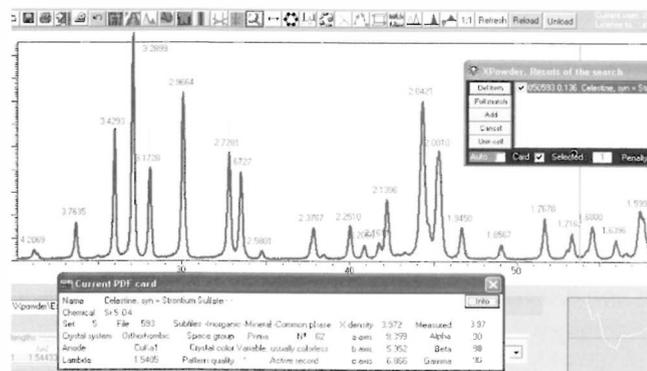


FIGURA 8: Las condiciones restrictivas a la búsqueda (figura 7) impuestas a la muestra de la figura 6, hacen que el resultado sea único: Celestine. Obsérvense las reflexiones del PDF2 superpuestas al difractograma experimental. De todas formas, *XPowder* hubiera detectado igualmente Celestine sobre la totalidad del fichero PDF2 y sin limitar la composición química.

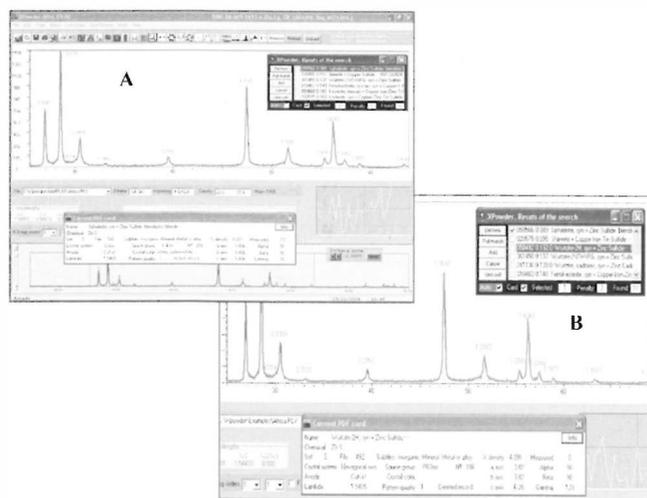


FIGURA 9: En muestras poliminerálicas y con términos isoestructurales frecuentes, los resultados de la búsqueda pueden ser una lista amplia de posibles soluciones. Este ejemplo corresponde a una mezcla de dos polimorfos: esfalerita y wurtzita. Al señalar («) la casilla de búsqueda automática el primero es sugerido como primera solución en A, y el segundo en B. Obsérvense que la lista muestra repetidamente estos minerales (tantas veces como fichas de él existan en PDF2). El resto de términos de la lista son compuestos isoestructurales, cuyos diagramas de difracción son extraordinariamente parecidos a los de esfalerita y wurtzita. En el ejemplo se obtienen 13 soluciones de las cuales 7 corresponden a esfalerita o wurtzita y el resto a términos isoestructurales. En la búsqueda se incluyeron las fichas Deleted y no se utilizaron restricciones de tipo químico.

tal, junto a la descripción de la ficha). En general se combinan los métodos manual y automático.

El uso sucesivo y automático de estos tres procedimientos hace que desaparezcan posibles prejuicios sobre métodos de identificación a partir de picos previamente seleccionados, frente al uso de perfiles completos de difracción (Caussin et al., 1988, 1989); Gilmore et al., 2004). Si trabajos previos mostraban que el error asociado a una búsqueda (*search/match*) de una muestra monominerálica debiera ser aproximadamente 0.02 ° en 2θ (Jenkins & Schreiner, 1986) para obtener resultados equivalentes en una búsqueda sobre perfil completo con un error superior en un orden de magnitud (Nusinovici & Bertelmann, 1993), *XPowder* da la vuelta a estos argumentos y muestra resultados diferentes. De hecho, la búsqueda de picos podría ser pasada por alto durante el proceso de identificación y la ventana de observación de picos puede ser liberada (ampliada) tanto como se desee sin que el método usado deje de tener validez. Por el contrario, esta «cortesía» del programa para con el investigador, permite a éste controlar *a priori* los criterios de búsqueda, dando importancia a las características del diagrama que más interesan en cada momento y circunstancia. La amplitud de ventana de observación de un pico puede ampliarse incluso dos órdenes de magnitud (dos grados de 2θ, frente a los 0.2 grados señalados más arriba), sin que por ello se altere el resultado de la búsqueda, ya que utiliza criterios de semejanza independientes de la calidad del difractograma (*MAGIC* sobre todo). Y ésto se consigue tanto en muestras mono como poliminerales. El único problema que puede plantearse es la ralentización del tiempo de búsqueda, debido a la preselección ligada a la primera fase de identificación, que puede pasar de décimas de segundo (para Δ2θ = 0.02 °) a un máximo de cinco o seis segundos sobre toda la base de datos (ver los ejemplos que acompañan al programa en el directorio / *EXAMPLES*).

ANÁLISIS CUANTITATIVO

Xpowder efectúa un análisis cuantitativo muy preciso sobre las fases cristalinas y amorfas mostradas en el diagrama de difracción. El método que utiliza consiste en ajustar la totalidad del perfil del diagrama a una mezcla ponderada de difractogramas de patrones puros (obtenidos todos ellos en el mismo difractor) mediante el método de mínimos cuadrados. Entre los patrones deben incluirse algunos con cristalinidades y composiciones similares a los de las muestras estudiadas. Una alternativa consiste en repetir patrones del mismo compuesto con cristalinidades y composiciones variadas. *XPowder* se encarga automáticamente de ponderar adecuadamente la distribución de estas características (a modo de ejemplo, calcula las proporciones entre los compuestos idénticos pero que presenten cristalinidades diversas: *Ilita alta cristalinidad 10%, Ilita cristalinidad media 20%, Ilita baja cristalinidad 40%*, etc, en función de los patrones utilizados), además de efectuar la cuantificación porcentual correspondiente. Los resultados finales se presentan en tantos por ciento en peso acompañados con los estadísticos correspondientes.

El método se basa en el sistema de ecuaciones siguiente:

$$\begin{aligned} w_1X_{1,1}+w_2X_{1,2}+\dots+w_MX_{1,M} &= Y_1 \\ w_2X_{2,1}+w_2X_{2,2}+\dots+w_MX_{2,M} &= Y_2 \\ \dots & \\ \dots & \\ \dots & \\ w_NX_{N,1}+w_2X_{N,2}+\dots+w_MX_{N,M} &= Y_N \end{aligned} \tag{1}$$

donde w_k es la fracción de cada uno de los difractogramas de los M componentes de la muestra ($k = 1, 2, \dots, M$) medidos en cada uno de los N_i puntos ($i = 1, 2, \dots, N$) del diagrama de difracción. Y_i es la intensidad mediada en el punto i del difractograma experimental. En un caso ideal, Y_i es la suma ponderada de cada componente $X_{i,k}$, función que puede ser calculada si se conocen las fracciones w_k de cada uno de ellos en la mezcla.

El problema se plantea en la realidad en la forma inversa. Es decir, cuando registramos un difractograma, medimos la función Y_i (i es cada punto del diagrama de difracción) y lo que pretendemos es hallar las fracciones parciales (w_k) de cada componente ($X_{k,i}$), lo que permite calcular el porcentaje de cada uno de ellos.

En el sistema [1], el número de ecuaciones ($N =$ número de puntos del perfil del difractograma, varios miles) es mucho mayor que el de incógnitas ($M =$ número de componentes de la muestra, menos de diez normalmente), por lo que hay que adoptar un criterio estadístico para obtener el mejor ajuste posible.

XPowder, como ya se dijo más arriba, utiliza el método de mínimos cuadrados, habitual por otra parte en los estudios cristalográficos. La solución así buscada hace mínima la suma de los cuadrados de las distancias entre los puntos de la función calculada Y_i y la función observada Y_{0i} (es decir el difractograma experimental en cada punto i):

$$d = \sum_i \omega_i (Y_{0i} - Y_i)^2 \quad \text{para } i = 1, 2, \dots, N \tag{2}$$

XPowder asigna el mismo peso w_i a cada término de la sumatoria, a menos que se indique lo contrario, marcando la casilla *weight data*: Esto es muy importante y hay que tenerlo en cuenta, particularmente si se cuantifican sustancias amorfas junto a cristalinas. A w_i se asigna el valor de $\sqrt{Y_{0i}}$, a menos que se indique lo contrario.

Para obtener el mejor ajuste hay que considerar que los pesos w_k de cada componente son las variables que han de ser calculadas para minimizar d . Se consigue diferenciando la función respecto de cada uno de los parámetros y haciendo la derivada igual a cero:

$$\sum_i \omega_i (Y_{0i} - Y_i) \delta Y_i / \delta w_k = 0 \quad \text{para } k = 1, 2, \dots, M \tag{3}$$

Si tomamos las derivadas parciales dY_i/dw_k para cada uno de los N puntos observados en el difractograma tenemos:

$$\begin{aligned} \sum_i \omega_i (Y_{0i} - X_{i,1}w_1 - X_{i,2}w_2 - \dots - X_{i,M}w_M) X_{i,1} &= 0 \\ \sum_i \omega_i (Y_{0i} - X_{i,1}w_1 - X_{i,2}w_2 - \dots - X_{i,M}w_M) X_{i,2} &= 0 \\ \dots & \\ \dots & \\ \sum_i \omega_i (Y_{0i} - X_{i,1}w_1 - X_{i,2}w_2 - \dots - X_{i,M}w_M) X_{i,M} &= 0 \end{aligned} \tag{4}$$

podemos reagrupar y escribir:

$$\sum_i \omega_i w_1 X_{i,1} X_{i,1} + \sum_i \omega_i w_2 X_{i,1} X_{i,2} \dots + \sum_i \omega_i w_M X_{i,1} X_{i,M} = \sum_i \omega_i Y_{0i} X_{i,1}$$

$$\begin{aligned} & \sum_i \omega_i w_1 X_{i,2} X_{i,1} + \sum_i \omega_i w_2 X_{i,2} X_{i,2} \dots + \sum_i \omega_i w_M X_{i,2} X_{i,M} = \sum_i \omega_i Y_{0i} X_{i,2} \\ & \dots \\ & \dots \\ & \dots \\ & \llcorner_i \omega_i w_1 X_{i,M} X_{i,1} + \llcorner_i \omega_i w_2 X_{i,M} X_{i,2} \dots + \llcorner_i \omega_i w_M X_{i,M} X_{i,M} = \llcorner_i \omega_i Y_{0i} X_{i,M} \end{aligned} \quad [5]$$

que es un sistema de M ecuaciones con M incógnitas. En forma matricial se escribe

$$\Xi W = \Psi \quad [6]$$

Los componentes de la matriz Ξ están definidos por:

$$\xi_{f,c} = \sum_i \omega_i X_{i,f} \cdot X_{i,c}$$

Los componentes de la matriz Y son:

$$\varphi_f = \sum_i \omega_i Y_{0i} X_{i,f}$$

- para $i = 1, 2, \dots, N$ (puntos del difractograma)
 $f = 1, 2, \dots, M$ (filas)
 $c = 1, 2, \dots, M$ (columnas)

Ξ es una matriz cuadrada simétrica conocida de dimensiones $M \cdot M$, W es una matriz columna incógnita de dimensiones $M \cdot 1$ y Ψ es otra matriz columna conocida de dimensiones $M \cdot 1$.

Para solucionar el sistema se halla la matriz inversa X^{-1} y se despeja la matriz incógnita W :

$$\Xi^{-1} \Xi W = \Xi^{-1} \Psi \quad [7]$$

$$W = \Xi^{-1} \Psi$$

Los elementos $x^{-1}_{i,k}$ de la matriz inversa X^{-1} , permiten calcular interdependencias entre los componentes del difractograma a través de la matriz D de coeficientes de correlación $d_{i,k}$ que se definen:

$$d_{i,k} = \xi^{-1}_{i,k} / (\approx \xi^{-1}_{i,k} \cdot \approx \xi^{-1}_{k,i}) \quad [8]$$

Las matrices X , X^{-1} y D son incluidas por *XPowder* entre los datos de salida y se registran en el fichero de *eco* (*echo.txt*), que puede ser salvado en todo momento desde el menú principal del programa

El factor de acuerdo del análisis cuantitativo se define:

$$R_{int} = \sum_i \omega_i (I_o - I_c)^2 / \sum_i \omega_i I_o^2$$

para cada punto i del difractograma (I_o = Intensidad observada, I_c = Intensidad calculada). El ajuste por mínimos cuadrados hace que este valor tienda a cero en ciclos de afinamiento sucesivos cuando se implementan afinamientos no lineales.

En cálculos como el que aquí se describe pueden aparecer ocasionalmente problemas de memoria que se relacionan casi siempre con las grandes dimensiones de las matrices (por ejemplo 6000×10 , la matriz de datos). Por otra parte, la inversión de la matriz X exige gran precisión y por tanto el uso de gran número de decimales, lo que puede llegar a rozar la capacidad de coma flotante de la máquina. *XPowder* utiliza en el procedimiento de inversión variables de 32 *bites*, con las que hemos comprobado que nunca se sobrepasa este límite. No obstante los datos de estas matrices se muestran en la pantalla del ordenador, o en los ficheros texto de salida, sencillamente con pocos o ningún deci-

mal (en general multiplicados por 10^6) por cuestiones de espacio y formato, aunque los cálculos se efectúan siempre con precisión de 32 *bites*. Como el tamaño de esta matriz X no sobrepasa los 10×10 elementos frente a los 6000×10 de la matriz de datos, la liberación de memoria del ordenador se utiliza para aumentar la precisión. Con ello se evita el uso de métodos engorrosos como el SVD (*singular value decomposition*, Press et al., 1992), que supone la inversión de una matriz no cuadrada de proporciones descomunales para la solución de las ecuaciones [1].

Además de los procedimientos lineales descritos, durante el análisis cuantitativo se realizan otros ajustes no lineales que precisan datos iniciales suficientemente

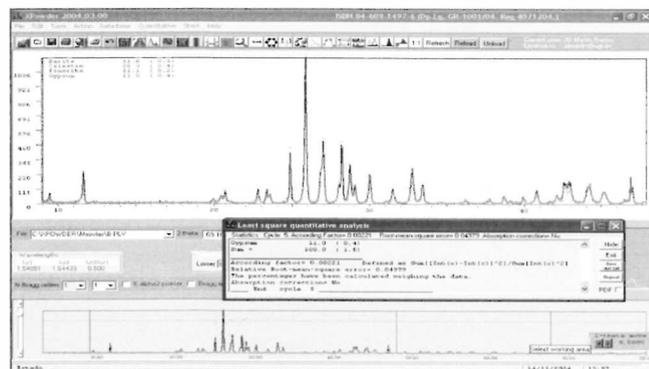


FIGURA 10: Copia de la pantalla que muestra un análisis cuantitativo de cuatro componentes. Se muestran los porcentajes en peso con sus desviaciones típicas entre paréntesis. Una línea situada al 10 % de altura muestra el diagrama de diferencias (observado-calculado). Los circulitos rojos son los puntos del diagrama calculado superpuestos al observado. El cuadro gris contiene los detalles y estadísticos del cálculo (incluida la matriz de coeficientes). El tiempo de cálculo no sobrepasa la centésima de segundo.

aproximados y que optimizan los resultados por convergencia según el criterio de mínimos cuadrados, o bien por un procedimiento similar al utilizado en las técnicas cristalográficas de *Simulated Annealing* (Brünger et al., 1989). Por ejemplo, se utilizan en la corrección de divergencias experimentales entre patrones y difractogramas-problema. Aunque estos procedimientos son más complicados que los meramente lineales, no son consustanciales al método aquí desarrollado y, por tanto, no se profundiza en ello, aunque están implementados en *XPowder* para mejorar aún más los resultados del análisis cuantitativo.

En lugar de diagramas patrones obtenidos experimentalmente pueden utilizarse otros calculados a partir de datos estructurales, o añadiendo funciones de perfil a los datos de las fichas del PDF2. Ello exige efectuar correcciones de absorción, por lo que es necesario suministrar a *XPowder* información sobre el coeficiente de absorción lineal, densidad y factores de escala. Es obligado, además, el uso de patrones como corindón, rutilo o fluorita, de acuerdo con las instrucciones que acompañan al programa. En general se obtienen peores resultados que cuando se usan diagramas patrones experimentales, que pueden llegar a ser aberrantes si no se tienen en cuenta correcciones tales como factores de orientación, cristalinidad, componentes amorfos, fondo, radiación $K_{\alpha 2}$, tipo de rendijas, etc.

Una aplicación residual del ajuste efectuado en el análisis cuantitativo es la posibilidad de separar picos de fases particulares en un diagrama de mezclas, preservando la geometría de los perfiles. Por ejemplo, pueden extraerse

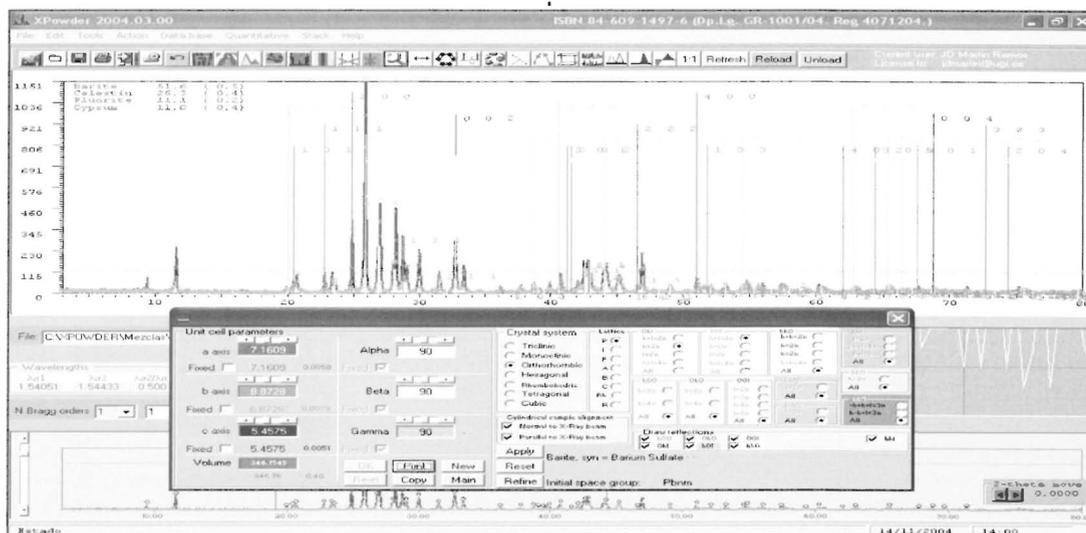


FIGURA 11: La muestra de la figura 10 se ha utilizado directamente para afinar la celdilla de uno de sus componentes (barite). Las reflexiones calculadas, agrupadas por colores, pueden estudiarse con detalle al seleccionar («) $hk0, 0k0, hkl$, etc. El zoom (arrastrar el ratón con botón izquierdo pulsado sobre el diagrama inferior) permite ver las superposiciones de líneas. Se pueden hacer afinamientos en grupos espaciales diferentes a los sugeridos por el programa mediante selección de sistemas, redes de Bravais y elementos de simetría alternativos (ver el manual del programa para detalles).

los picos exclusivos de la caolinita de un diagrama de arcillas con cuarzo, clorita, illita, etc. Basta ajustar durante la cuantificación todos los componentes de la mezcla excepto aquel cuyo difractograma se pretende aislar (la caolinita en este caso). El diagrama de diferencias (observado-calculado) contendrá el mejor ajuste del diagrama de la fase aislada. Este diagrama de diferencias puede ser salvado como un difractograma independiente, lo que es muy útil para posteriores estudios de cristalinidad, por ejemplo. Si los patrones seleccionados son de calidad apropiada, se obtienen mejores resultados que con otras técnicas más tradicionales e imprecisas.

No obstante la aparente complicación y magnitud de los cálculos, el análisis cuantitativo es realizado por XPowder en pocas centésimas de segundo con tan sólo pulsar el botón izquierdo del ratón. El método es particularmente fácil y útil en aquellos casos en que se maneja habitualmente un número limitado de compuestos, como ocurre por ejemplo en los estudios de arcillas, industrias del cemento, procesos de cristalización industrial, etc.

AFINAMIENTO DE CELDILLA

El programa permite afinar con comodidad la celdilla unidad, especialmente si el compuesto se ha identificado mediante la base de datos PDF2, ya que el proceso se lleva a cabo sobre los datos del difractograma experimental en forma completamente automática (sobretudo si se activa la casilla de verificación HF -Skip Human factor- en la pantalla principal), tanto en compuestos aislados como en mezclas. Se utiliza el método de mínimos cuadrados descrito más arriba y el programa introduce automáticamente las restricciones y constreñimientos propios del grupo espacial a partir de los datos suministrados por la ficha PDF2, aunque pueden ser liberados posteriormente por el usuario. El programa también permite afinar la excentricidad del eje del portamuestras, pero no es recomendable la utilización de este recurso y es preferible dedicar el tiempo a obtener buenos datos experimentales que a corregirlos con posterioridad. Si la sustancia no está recogida en

PDF2 y, por tanto, no se puede identificar, es posible utilizar como datos de partida del afinamiento los proporcionados por una falsa identificación, que puede ser inducida voluntariamente por el usuario o recurrir a otros programas de indexación (como TREOR, Werner et al,1985). En última instancia se puede partir de unos datos iniciales aproximados introducidos manualmente y modificar sus valores en forma progresiva mediante una barra deslizante que posee el programa, que calcula instantáneamente las posiciones de las reflexiones teóricas. Éstas se superponen al diagrama experimental, por lo que puede seguirse visualmente la evolución de los cambios de celdilla (pueden moverse manualmente los valores de los ejes a, b, c y de los ángulos α, β, γ).

Las reflexiones calculadas pueden visualizarse por grupos (así $hkl, 00l$, etc) de acuerdo con la red de Bravais (seleccionada automáticamente) o según los elementos de simetría espacial (ejes helicoidales y planos de deslizamiento). El programa sugiere la orientación de cada ele-

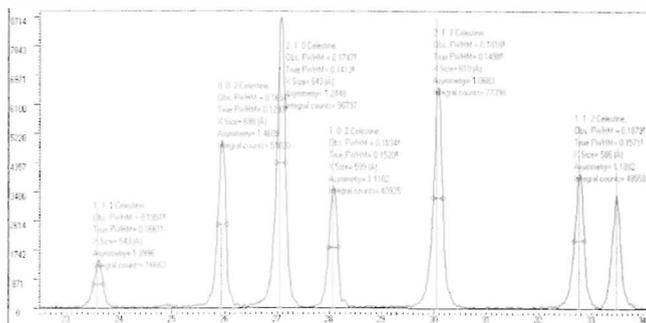


FIGURA 12: Al hacer clic junto a la reflexión se realizan automáticamente los cálculos de perfil indicados en el texto, que se incorpora al fichero echo.txt. Algunos de estos cálculos se muestran directamente en la pantalla, donde también se dibuja la línea FWHM.

mento de simetría espacial y las extinciones sistemáticas a que dan lugar al detener el cursor sobre el botón de opción correspondiente. Por tanto, el estudio detallado de los difractogramas de polvo permite no sólo asignar el diagrama a un grupo espacial, sino también hacer análisis detallados de problemas de orden-desorden estructural y composicional local, capaces de producir determinadas reflexiones extra-grupo espacial. El mismo proceso permite descubrir errores en las fichas del PDF2 (por ejemplo, líneas de difracción no asignadas a la fase o indexaciones erróneas). El hecho de poder hacer zoom sobre cualquier parte del difractograma permite ver las reflexiones y los índices asignados con todo detalle y en tiempo real.

PARÁMETROS DE PERFIL DE LÍNEA.

XPowder contiene rutinas (para acceder a esta utilidad, consultar el manual) de ajuste de perfil que permiten realizar con facilidad medidas relacionadas con la cristalinidad. Basta situar el cursor en las proximidades de la reflexión y pulsar el botón izquierdo del ratón. Automáticamente se realizan los siguientes cálculos:

FWHM: Anchura medida a mitad de la altura en 2θ° (*Full width at half maximum*).

true FWHM: *Idem* con corrección instrumental.

β = Anchura media del perfil en 2θ° (*Integral breadth*)

(w₂/w₁) = Semianchura derecha/semianchura izquierda (*Asymmetry*)

<) = Factor de forma (*Shape factor*, Langford 1978, 1992).

Ic = Cuentas totales o área integrada de la reflexión.

Todos estos parámetros son medidas relativas de cristalinidad, si bien *FWHM* es el usado con más frecuencia. El valor experimental de *FWHM* depende del tamaño del cristal (realmente del dominio de difracción coherente o, lo que es lo mismo, del tamaño del mosaico cristalino) en la dirección del vector recíproco *hkl* (*coherent domain for X-Ray diffraction = X-size_(hkl)*), de los valores λKα₁, λKα₂, de la razón de intensidades λKα₂/λKα₁ y de δλ_(1,2), de los efectos de *strain* y del ensanchamiento de perfiles causados por el difractómetro (*instrumental broadening*(F_(u,v,w)). Así, en términos de distribución Gaussiana:

$$FWHM^2 = (\Delta 2\theta_{Xsize(hkl)})^2 + (\Delta 2\theta_{S(\theta,hkl)})^2 + (\Delta 2\theta_{\delta\lambda})^2 + F_{(u,v,w)}^2$$

Mientras que si los picos se asemejan a Lorentzianas:

$$FWHM = \Delta 2\theta_{Xsize(hkl)} + \Delta 2\theta_{S(\theta,hkl)} + \Delta 2\theta_{\delta\lambda} + F_{(u,v,w)}$$

La aproximación que *XPowder* utiliza para corregir el perfil instrumental es similar a la utilizada por Caglioti *et al.* (1958) para un comportamiento Gaussiano y una fuente de neutrones:

$$F_{(u,v,w)}^2 = u \cdot \tan^2\theta + v \cdot \tan \theta + w.$$

Los parámetros *u*, *v* y *w* deben ser calibrados para cada difractómetro mediante el ajuste con sustancias con coeficiente de absorción similares a los de las muestras analizadas; así, LaB₆ (μ=1138 cm⁻¹, Fawcett *et al.*, 1988), BaF₂ (μ=1394 cm⁻¹, Loüer y Langford, 1988), KCl (μ=247 cm⁻¹, Scardi *et al.*, 1994), etc.. Sus valores pueden incluirse en el fichero *XPowder.ini* o pueden ser introducidos y modifica-

dos durante la ejecución del programa y, aunque no bastan para definir la forma de los perfiles instrumentales (que presentan contribuciones Lorentzianas y Gaussianas, así como una asimetría función de Cotθ), son suficientes para definir la contribución a la anchura.

(Δ2θ_{δλ})² puede ser corregido con la función *K-alpha2 stripping* del programa. Mejor aún es usar una radiación monocromática (*Synchrotron* por ejemplo) que obviamente no precisa esta corrección.

Una vez efectuadas las correcciones anteriores *True FWHM* puede ser calculado mediante:

$$True\ FWHM = \text{sqr}(\Delta 2\theta_{Xsize(hkl)})^2 + \Delta 2\theta_{S(\theta,hkl)}^2 \quad \text{o bien}$$

$$True\ FWHM = \Delta 2\theta_{Xsize(hkl)} - \Delta 2\theta_{S(\theta,hkl)}$$

True FWHM se usa para determinar *X-size_(hkl)* (Å) a partir de la fórmula de *Scherrer* y el resultado se expresa en Å. Se utiliza esta fórmula y no otra por su universalidad. Se han descartado otros ajustes que, en general, precisan efectuar consideraciones artificiosas y conllevan una excesiva intervención por parte del usuario. Así, la fórmula cosenodependiente utilizada en su expresión más simple es:

$$X\text{-size} = K \cdot \lambda / [(FWHM) \cdot \pi/180 \cdot \cos\theta]$$

Hay que hacer notar que *X-size_(hkl)* depende únicamente de la dirección del vector *hkl* y es independiente del orden de la reflexión, mientras que S_(q,hkl) es función de la distorsión de la red, que modifica la distribución de espaciados, y cambia con el ángulo θ. El término *strain* no sólo mide las tensiones mecánicas aplicadas o residuales, sino que realmente engloba muchas otras causas, tales como sustituciones isomórficas a corto o largo rango, dominios estructurales defectuosos, coexistencia de politipos (particularmente en reflexiones *hk0* y *hkl*), zonaciones o gradaciones químicas, contracciones de celdillas cercanas a la superficie cristalina, especialmente importantes en los granos cristalinos de menor tamaño, etc. Estos efectos son imposibles de diferenciar por difracción de rayos X, al menos con carácter general, aunque a veces son evidentes debido a la propia naturaleza de las muestras. Pero si aprovechamos el hecho de que Δ2θ_{Xsize(hkl)} no se modifica con el orden de la reflexión, podemos atribuir las variaciones a Δ2θ_{S(q,hkl)}, por lo que el parámetro de *strain* puede ser evaluado la mayoría de las veces, al menos con carácter relativo. Por tanto, la modificación de anchura debida a *strain* es función tangentedependiente del orden de reflexión, de acuerdo con:

$$\Delta 2\theta_{S(\theta,hkl)}^2 = 4 \cdot \tan^2\theta \cdot S_{(\theta,hkl)} / d_{hkl}^2$$

simplificando:

$$\Delta 2\theta_{S(\theta,hkl)} = \epsilon \cdot \tan\theta$$

donde *ε* cuantifica la microtensión (en algunos trabajos ε=K·τ, K = constante, τ=microtensión). Nótese que una forma ingenua, pero muy efectiva, de observar modificaciones relativas del parámetro de *strain* de diferentes muestras consiste en calcular el cociente *FWHM*/*FWHM* de dos órdenes de reflexión consecutivas (por ejemplo *FWHM*₀₀₂/*FWHM*₀₀₁). Normalmente no puede establecerse una regla general para la medida de microtensiones, que deben ser aplicadas a situaciones concretas. De hecho

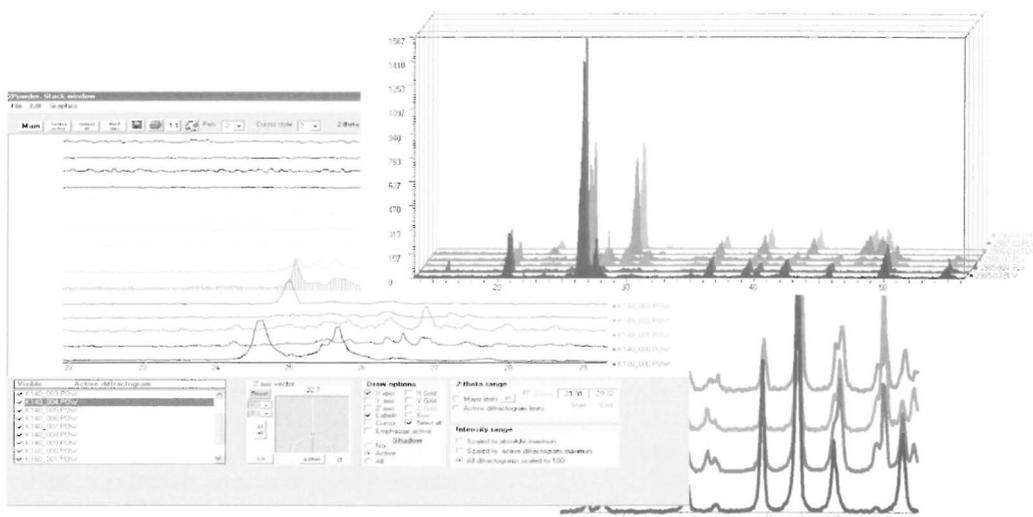


FIGURA 13: X Powder incluye muchas posibilidades de representación y edición gráfica con la herramienta que aparece en la imagen. Pueden manejarse simultáneamente hasta 50 diagramas con cualquiera de los formatos de datos admitidos, siempre que se hayan obtenido con la misma radiación.

se discute en la actualidad sobre el mejor modelo de ajuste de perfil (*Lorentziano*, *Gaussiano*, *Pseudo Voigt*, *Pearson VII*, ver apéndice) aunque se admite que los ensanchamientos inducidos por factores instrumentales y tamaño de grano tienen un carácter *Pseudo-Voigt* con alto componente *Gaussiano*, mientras que los difractogramas obtenidos por instrumentos modernos y precisos (incluidos los obtenidos con *Synchrotron*) se adaptan mejor al modelo *Lorentziano*.

OTRAS PRESTACIONES

El programa permite realizar muchas acciones complementarias que pueden ser consultadas en el fichero *XPoder.pdf* que se instala junto al programa. La utilización, por ejemplo, de la escala logarítmica en el eje de intensidades permite identificar con facilidad las fases minoritarias, así como el análisis sistemático de reflexiones *hkl* de baja intensidad con vistas a determinar el grupo espacial. Pueden utilizarse estándares internos para corregir las desviaciones del ángulo 2θ, o puede calcularse el coeficiente de dilatación térmica en función de la temperatura de registro. También pueden determinarse orientaciones de caras cristalinas respecto de átomos de la estructura.

X Powder PLUS permite la conexión *full-duplex* con difractómetros Philips *PW1710/00*, a través del puerto serie. El control y recogida directa de difractogramas se hace así en forma económica, rápida y precisa. Entre sus utilidades están el ajuste automático del ángulo 2θ mediante estándares internos, la recogida de difractogramas en serie o el uso de un emulador del panel principal del difractómetro. Los parámetros de comunicación se establecen en el fichero *default.cnf* y los ficheros de datos son *ascii* con formato PLV (versión 3). Pequeñas modificaciones sobre el *software* permiten controlar accesorios tales como cambiador automático de muestras o controladores de temperaturas de registro en termodifracción (García-Guinea *et al.*, 2000).

Las utilidades gráficas permiten representar simultáneamente hasta cincuenta diagramas, en gráficos fácilmente editables mediante arrastres con el ratón. Por último, se pueden exportar gráficos al portapapeles, a ficheros *bmp*

(con la resolución de la pantalla utilizada) y *hpgl* vectoriales de alta resolución. Se pueden imprimir directamente gráficos con la resolución de la impresora. Igualmente se pueden exportar informes de texto (ficheros *txt*) con los resultados obtenidos durante una sesión de trabajo.

APÉNDICE:

Funciones de perfil utilizadas en X Powder²

Gaussiana Φ(x)

$$\Phi(x) = \Phi_{(0)} e^{-\pi x^2 / \beta^2}$$

donde β es la anchura media (*Integral breadth*) del perfil. Se relaciona con FWHM a través de la expresión β² = (FWHM)² / [4 · Ln2/π]

Lorentziana Λ(x)

$$\Lambda(x) = \Lambda_{(0)} w^2 / (w^2 + x^2)$$

donde w = FWHM / 2. Esta función se adapta bien a los difractogramas de alta definición.

Pseudo-Voigt P(x)

$$P(x) = \Pi_{(0)} [\eta \Lambda(x) + (1-\eta) \Phi(x)]$$

η suele afinarse.

Anchura media de la función Π : β_Π = η β_Λ + (1-η) β_Φ

Pearson VII R(x)

$$P(x) = \Lambda^p(x)$$

p = Índice de *Pearson VII*. Suele afinarse. Si p tiende a ∞, la función *Pearson VII* tiende a *Gaussiana*. Si p < 1 la función se llama *super Lorentziana*.

En todas las funciones descritas, x es la variable independiente, es decir, $\Delta\theta$ entre el punto de la curva y la posición del máximo a lo largo del eje de abscisas.

REFERENCIAS

Brünger, A.T., Karplus, M. y Petsko, G.A. (1989). *Acta Cryst.*, **A45**, 50-57.

Caglioti, G., Paoletti, A. y Ricci, F.P. (1958), *Nucl. Instrum. Methods*, **35**, 223-228.

Caussin, P., Nusinovici, J. y Beard, D. W. (1988) *Adv. X-ray Anal.* **31**, 423-430.

Caussin, P., Nusinovici, J. y Beard, D. W. (1989) *Adv. X-ray Anal.* **32**, 531-538.

Delhez, R. and Mittermeijer, E. J. (1975) *J. Appl. Cryst.* **8**, 609-611.

Fawcett et all (1988) *Powder Diff.* **3**, 209-218.

García-Guinea, J., R. Abella, S. Sánchez, R. Benito y J.D. Martín-Ramos (2000). *Journal of Sedimentary Research*, **4**, 964 -967.

Gilmore, C. J., Barr, G. y Paisley, J. (2004) *J. Appl. Cryst.* **37**, 231-242.

Hanawalt, J.D., Rinn, H.W. y Frevel, L.K. (1938). *Ind. Eng. Chem. Anal.* **10**, 457-512.

Jenkins, R. y Holomany, M.A. (1987) *Powder Diff.* **2**, 215-219.

Jenkins, R. (1994) *Adv. X-ray Anal.* **37**, 117-121

Jenkins, R. y Schreiner, W. N. (1986) *Powder Diff.* **2**, 215-219.

Landell, J., Zagofsky, A. y Pearlman, S. (1970) *J. Appl. Cryst.* **8**, 499-506.

Langford, J. I. (1978). *J. Appl. Cryst.* **11**, 10-14.

Langford, J. I. , Ungár, T. Vorös, G. y Cernik, R.J (1992) *Synchrotron Radiation. Daresbury Laboratory Annual Report 1991/1992*, p 302.

Loüer, D. y Langford, J.I. (1988). *J. Appl. Cryst*, **21**, 430-437.

Martín-Ramos, J. D. (1990) PLV. N° registro: 08605. Dep. Legal M 11719. España.

Martínez, J. y Martín-Ramos, J.D. (1995) *Textos Universitarios*, Ed. CSIC. Madrid, **23**.302 p.

Nusinovici, J. y Bertelmann, D. (1993) *Adv. X-ray Anal.* **36**, 327-332.

Otálora, F, MartínRamos, JD y Sánchez, A (1988). *Mon II Cong Es Geol. Granada.* 304-306

Platbrood, G. (1983) . *J. Appl. Cryst.* **16**, 24-27.

Press, W. H., Teukolsky, S.A., Vetterling, W. T. y Flannery, B. P. (1992). *Numerical Recipes in C.* Cambridge University Press.

Rachinger, W. A. (1948),. *J. Sci. Instrum.* **25**, 254- 255.

Romero, J y MartínRamos, J.D. (1984). *Monografía de la Soc. Esp. de Geología*, **II**, 295303.

Scardi, P. , Lutteroti, L. y Maistrelli, P. (1994). *Powder Diff.* **6**, 20-25.

Werner, P.E., Eriksson, L. y Westdahl, M. (1985). *J. Appl. Cryst.* **18**, 367-370.