

Dopasowanie Rietvelda w GSAS+EXPGUI

1. Stworzyć nowy folder w katalogu MyWork pod nazwą oznaczającą próbkę.
2. Plik z dyfraktogramem (.xrdml) zapisać w programie Highscore Plus do „GSAS ASCII scan” (.raw) w utworzonym folderze
3. W tym samym folderze umieścić plik z parametrami aparaturowymi (.prm lub .ins)
4. Uruchomić EXPGUI, podać nazwę eksperymentu i stworzyć plik *nazwa.exp*.
5. W zakładce *Phase* wprowadzić model struktury (*Add phase*): „Import phase from”, użyć np. funkcji „*GSAS exp file*” lub „*CIF*”. Podczas dodawania nowej fazy skorygować:
 - a. pierwiastki,
 - b. stopnie obsadzenia pozycji (occupancy),
 - c. drgania termiczne , np. U_{iso} (aniony) = 0.02; (kationy) = 0.01.
6. W zakładce *Histogram* wprowadzić (*Add new histogram*) dyfraktogram skonwertowany uprzednio w Highscore. Wprowadzić „*instrument parametr file*”.
7. Sprawdzić, czy wszystkie piki zostały zaindeksowane.
Przy liczbie cykli równej zero (zakładka *LS Controls, Number of cycles*) wybrać funkcję *powpref*, a następnie *genles*, potem otworzyć podgląd dyfraktogramu: *liveplot*. Okno *liveplot* może być otwarte podczas wykonywania kolejnych kroków udokładniania.

Jeżeli wszystkie piki zostały zaindeksowane:

8. **Dobrać parametry iteracyjnego dopasowania** (zakładka *LS controls*):
kryterium zbieżności (*Convergence Criterion*, np. 0.01), Wybrać wielkość zmian w jednym kroku iteracji (*Marquardt Damping*, np. 1,00 = maksymalne zmiany) oraz maksymalną liczbę iteracji (np. 999)
9. **Dopasowanie krzywej tła.**
Zakładka *Histogram, Edit background*, wybrać: *function type 1, number of terms 10*.
10. **Dopasowanie skali.**
Zakładka *Scaling, Refine scale*.
11. **Dopasowanie parametrów sieciowych i przesunięcia zera.**
Zakładka *Phase, Refine cell*.
Zakładka *Powder, Refine zero*.
12. **Dopasowanie kształtu pików.**
Zakładka *Profile, Function type*: 5.
Włączać parametry funkcji Gaussa (GU) i parametry funkcji Lorentza (LX).
13. **Więzy** (dotyczące współczynników drgań termicznych ew. dodatkowe więzy nakładane na zmiany innych parametrów).
Zakładka *Constraints, New Constraint*,

Typowo zakładamy, że pierwiastki w jednej pozycji krystalograficznej oraz atomy tlenu mają takie same współczynniki drgań termicznych.

14. Dopasowanie czynników drgań termicznych.

Zakładka *Phase*,

zaznaczyć odpowiednie atomy, zaznaczyć: *Refinement Flags: U, Damping U: 9.*

Uwaga: dla kationów $U_{iso} = 0.005 - 0.01$; dla anionów $U_{iso} = 0.01 - 0.025$.

15. Dopasowanie pozycji atomów.

Zakładka *Phase*,

zaznaczyć odpowiednie atomy, zaznaczyć: *Refinement Flags: X, Damping X: 9.*

Uwaga: pozycje atomów nie powinny znacznie odbiegać od założonego modelu.

16. Dopasowanie obsadzenia pozycji.

Zakładka *Phase*,

zaznaczyć odpowiednie atomy, zaznaczyć: *Refinement Flags: F, Damping F: 9.*

Uwaga: zmiana obsadzenia pozycji pociąga za sobą zmianę składu chemicznego związku. Czy ma to uzasadnienie?

O uzyskaniu jakości dopasowania świadczą wartości: $wRp(\text{fitted})$, $Rp(\text{fitted})$, $wRp(-bknd)$, $Rp(-bknd)$, Dwd , χ^2 (im niższe wartości tym lepsze dopasowanie)

Wartości współczynników jakości dopasowania oraz inne dopasowane parametry są dostępne po wybraniu funkcji *Istview*.

Eksport dyfraktogramów eksperymentalnego i dopasowanego.

Liveplot, "File" - "Export Plot" - "as csv file" przygotować wykres w *Originie*