

Metody zpracování difrakčních dat, G7661
Praktická část

Jakub Plášil

1. Instalační pokyny

Xfit – pozor, při rozbalení dojde k rozbalení VŠECH položek někam. Je z toho pak bordel. Doporučuji nejprve vytvořit složku a v ní extrahovat.

Celref, Poudrix – nemělo by dělat žádný problém

JANA2006 – execute Janainst.msi and follow instructions

Instalace vytvoří shortcut k Jana2006 na Ploše a v nabídce Start

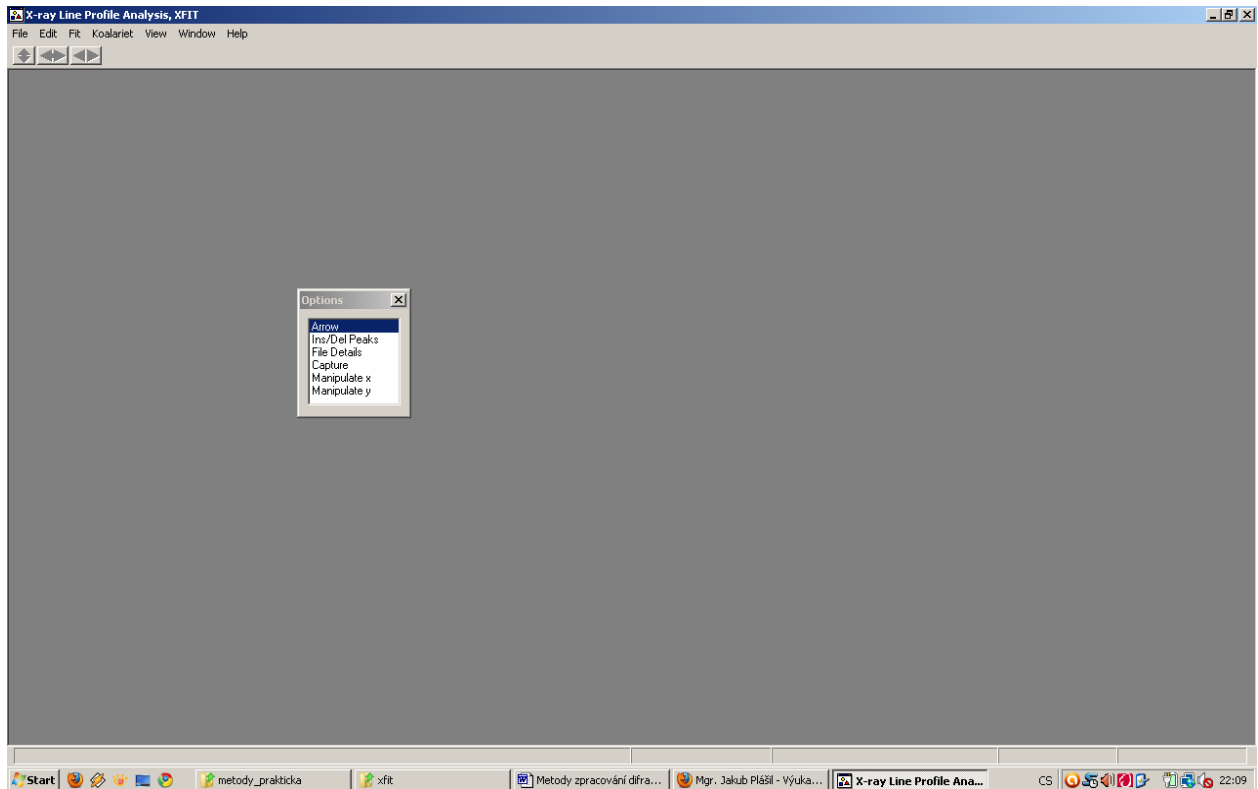
Konfigurace programu

Spustit Jana2006, jdi do „Tools → preferences, nastavte velikost okna (60% plochy) a velikost písma (mezi 15 and 18 pixcely).

Jděte do „Tools → Programs“ vyberte myší textové pole „Graphic viewer“ a definujte (použijte tlačítko „Browse“) pathname pro Vesta.exe

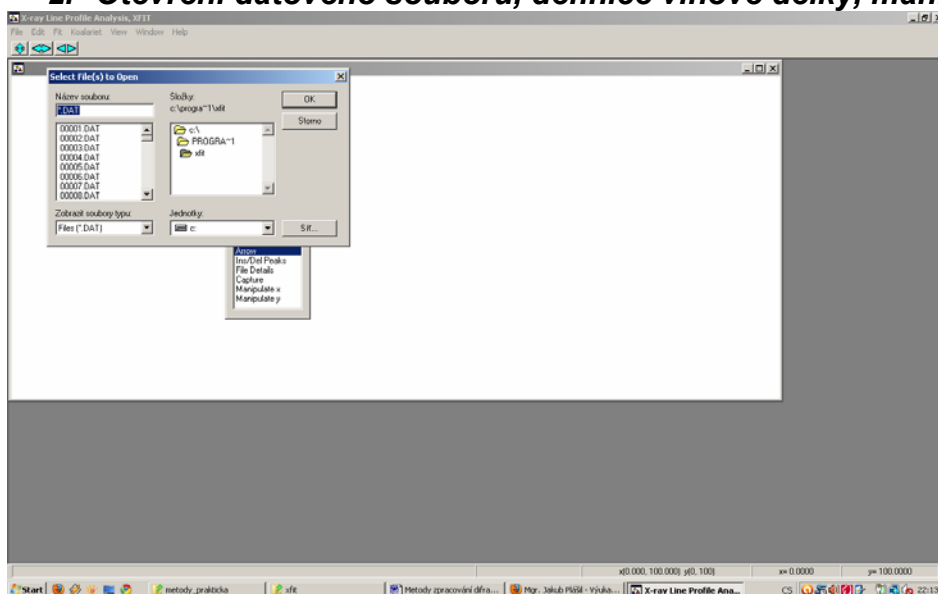
2. Peak fitting with Xfit

1. Run Xfit

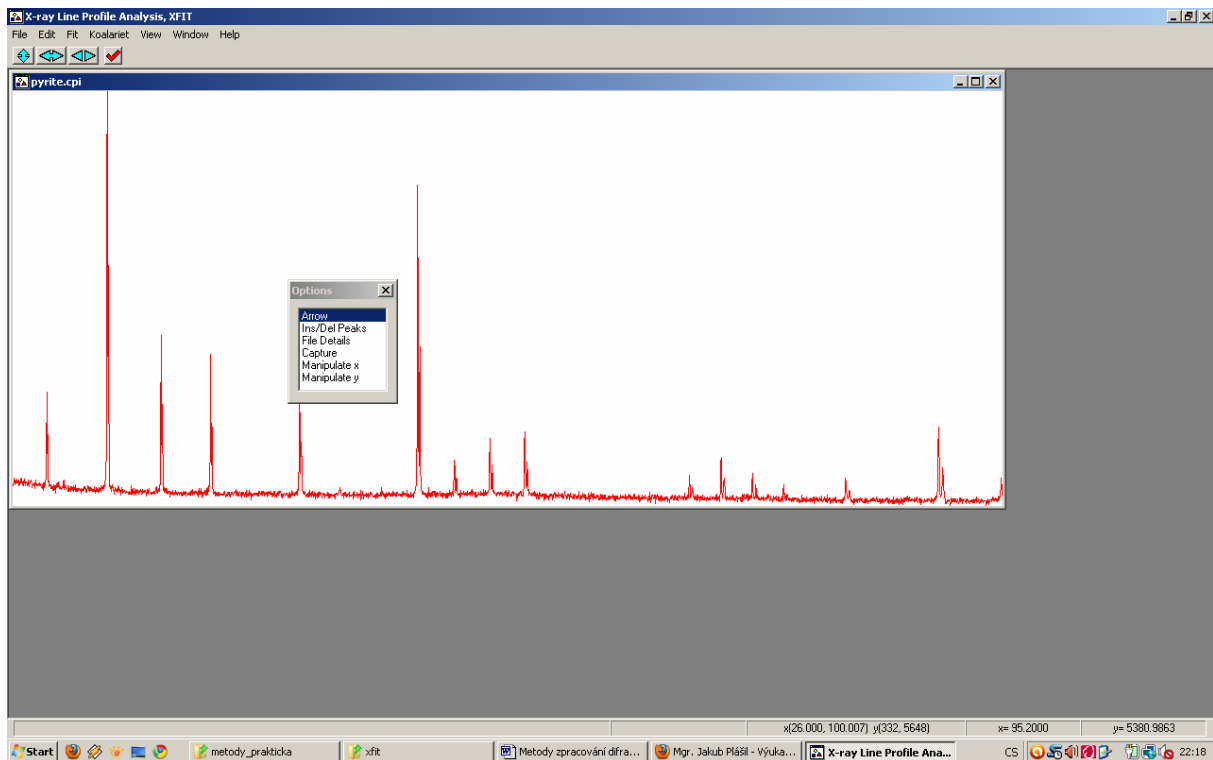


Toto je základní okno

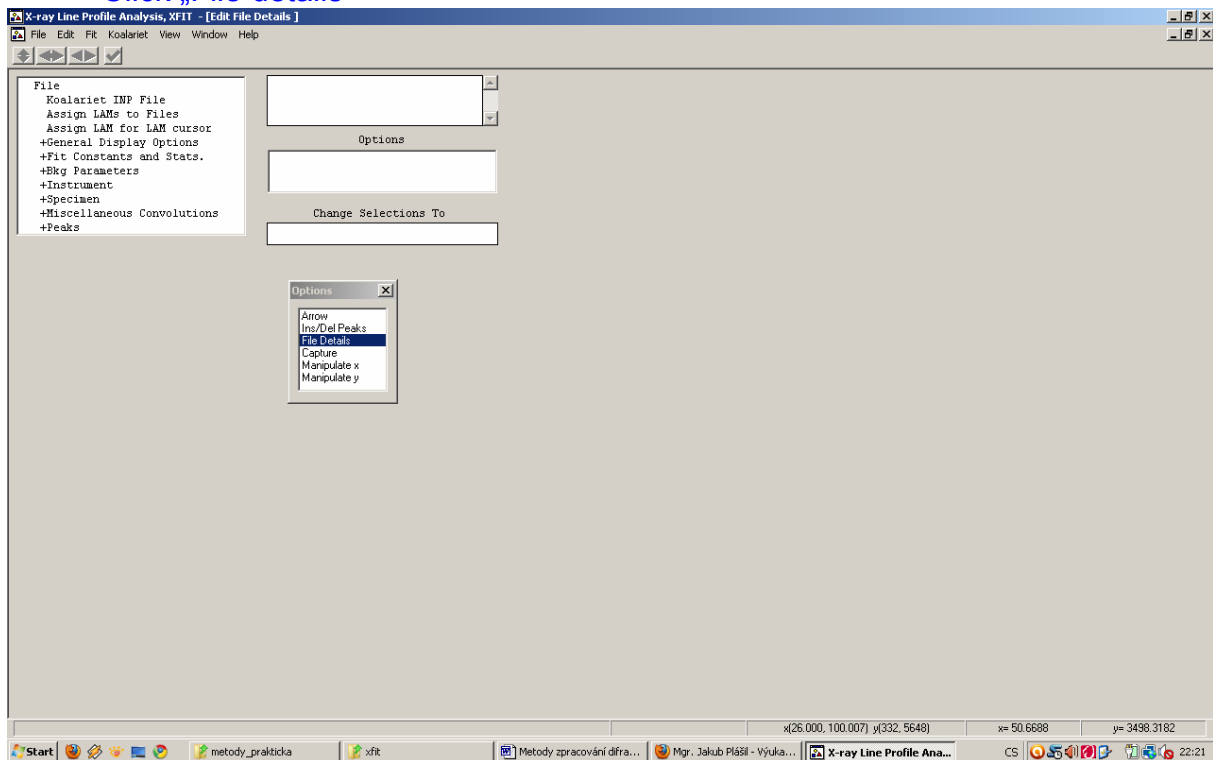
2. Otevření datového souboru, definice vlnové délky, manipulace s daty



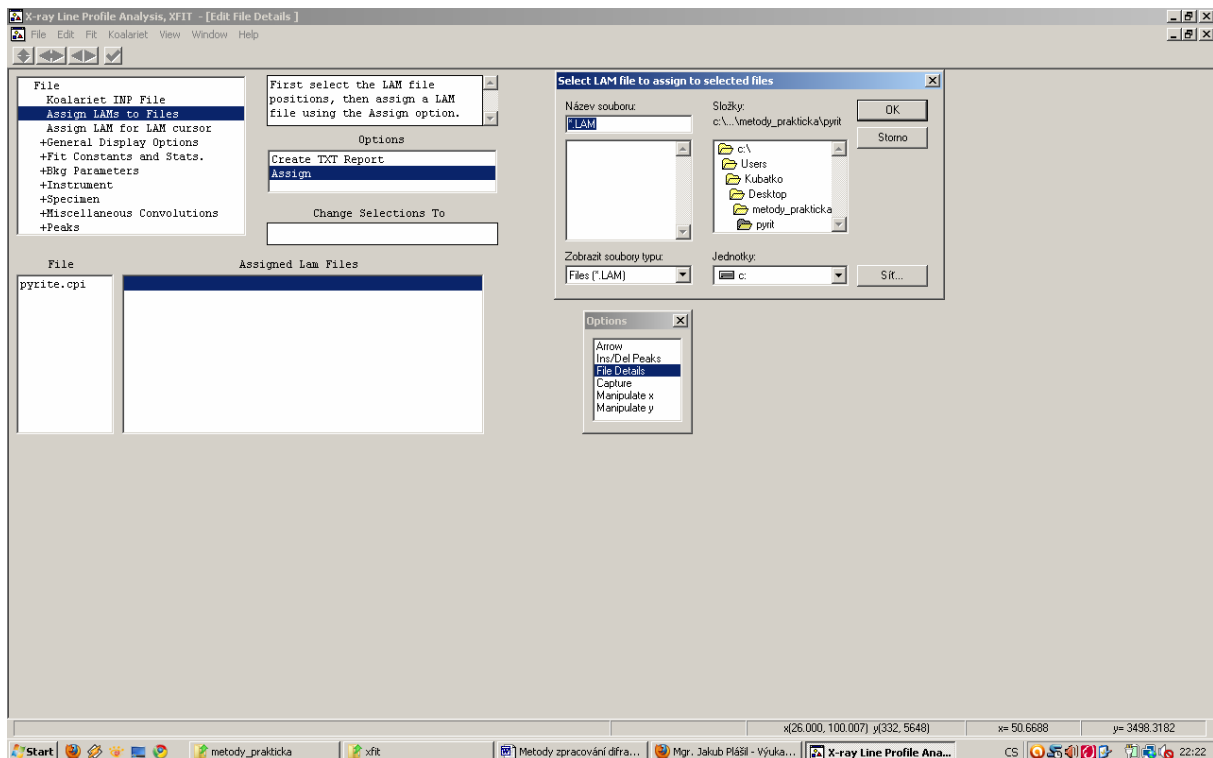
„File“ → „Load data“ → (vyber v dialogu „zobrazit soubory typu“ Files (.cpj)
„Pyrite.cpi“ → „OK“



Click „File details“



Click „Assign LAM to Files“



Pak click on „pyrite.cpi“ (in the left bottom window) → pak click to “Assigned Lam Files” window → a následně na “Assign”, které se objeví v “Options” → následně se otevře dialog “Select LAM file to assign to selected files”

Jakýkoliv jiný způsob nevede ke kýženému výsledku

Go to the Xfit parent directory → select “CuKA_2.lam, “OK” → then minimize the window

Go to “Edit” in the main window → select “Edit x-y scales”

Manipulace s daty:

Pomocí tabulky Window: pyrite.cpi (x1=..., x2=...), pomocí funkce “Arrow” v “Options” okénku

To funguje tak, že levý click označí oblast zleva, pravý click zprava. Try it!

3. Fitování

Select “Ins/Del peaks”

Objeví se okénko “Peak edit options”

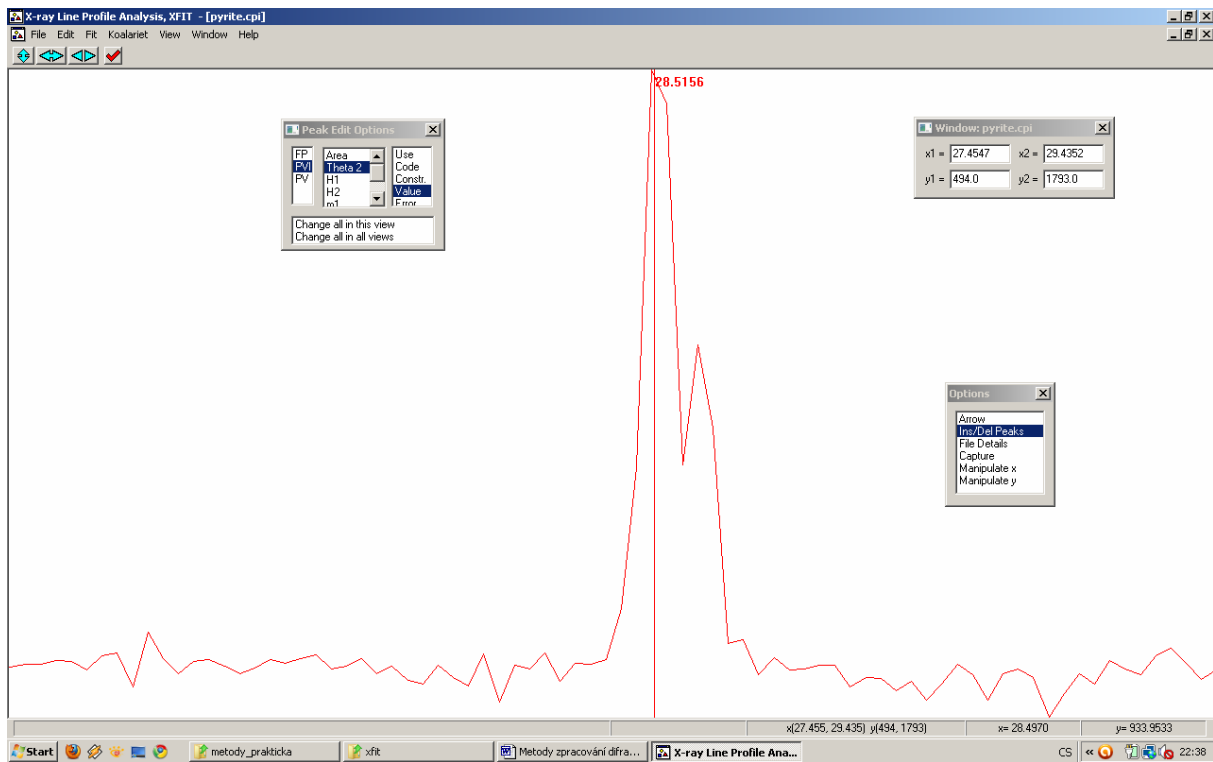
Select “PVII” and 2theta

To je profilová funkce PearsonVII, která zohledňuje nízkoúhlovou asymetrii.

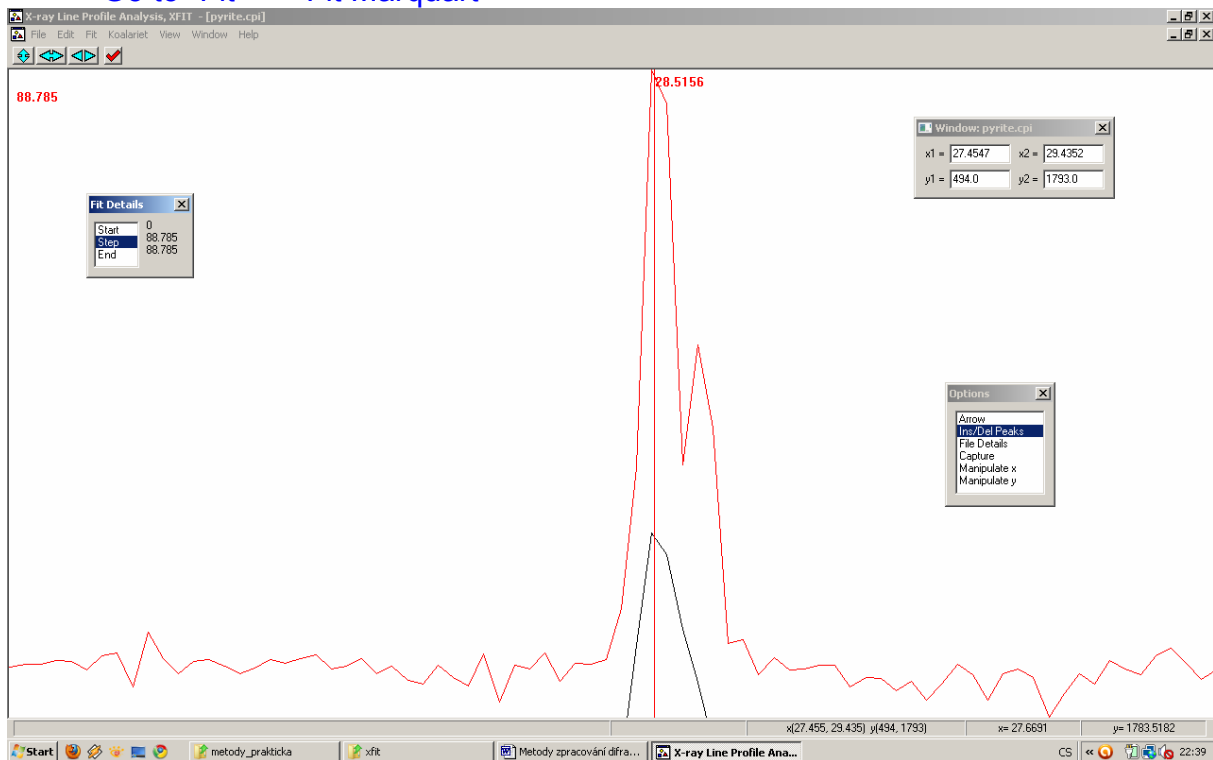
Pohledem na difrakční maxima zjistíme, že se zde nemusíme příliš obávat.

Proto můžeme zvolit i fci PV (Pseudovoigt), která je fyzikálně lépe čitelná a okamžitě nám poskytuje informaci o FWHM fitovaného profilu. Zůstaňme u fce PVII

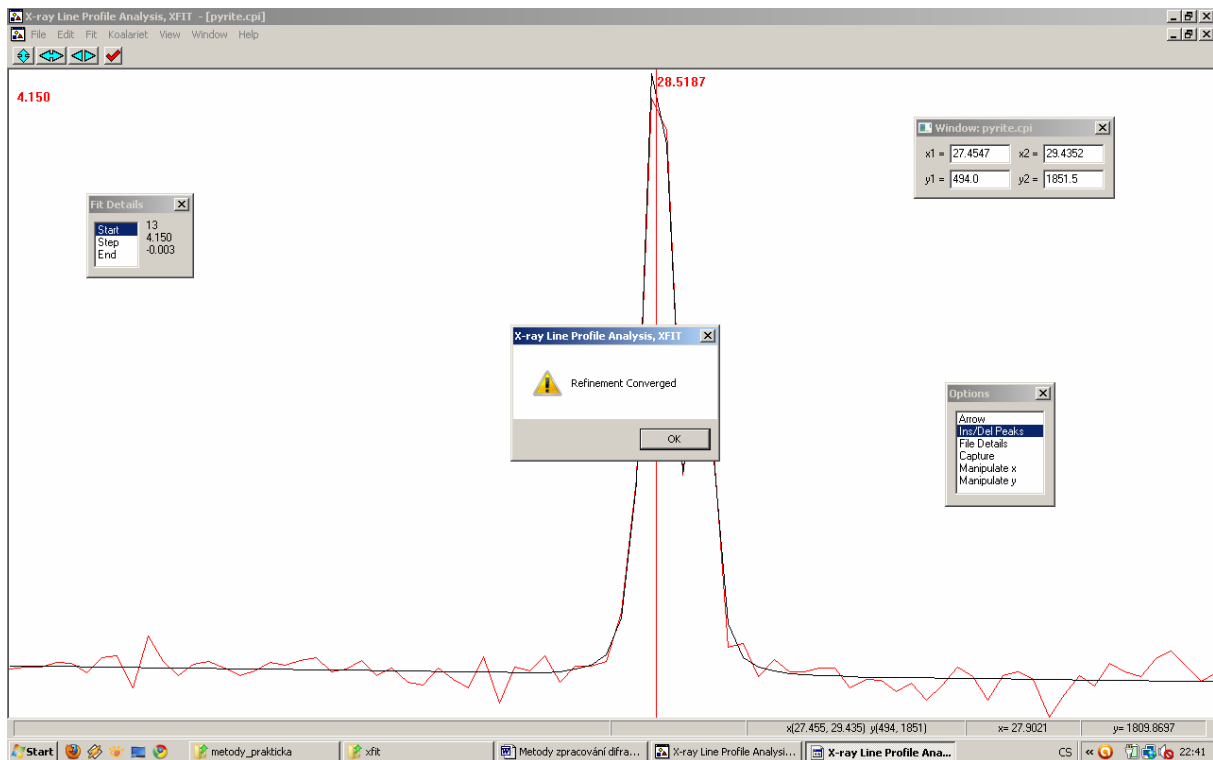
Click on the diffraction peak by left mouse button and see...



Go to "Fit" → "Fit Marquart"



Click on "Start" "Fit" → "Fit Marquart"

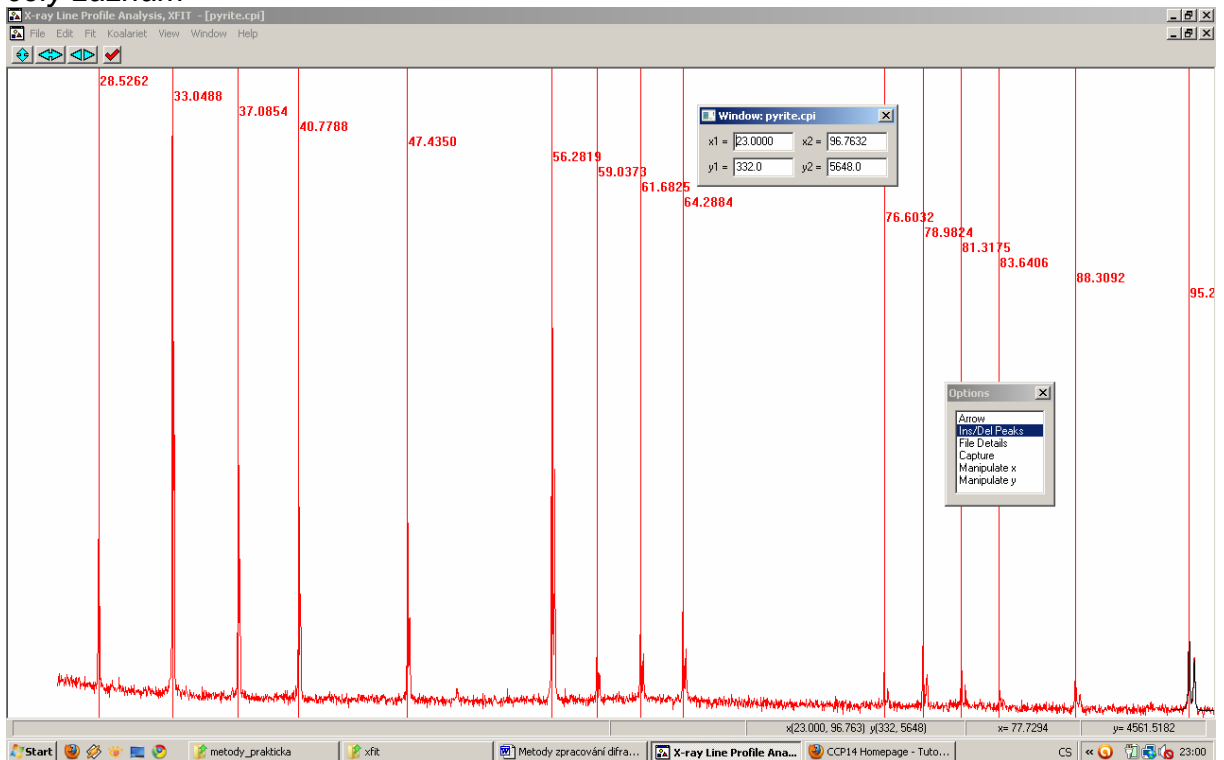


Refinement converged in 13 steps, with $R_p = 4.150$ and final difference -0.003 . Press "OK" and "Keep refined values"

You can try to make one more round via "Fit" → "Fit Marquart" → "Start"
A je evidentní, že fit zůstal stejný → dobrý výsledek!

*Nyní, pokud chceme na další peak, je nutné pohybovat se po datech pomocí tabulky "x-y"
 Tedy zadáme například x2=35 enter*

Jdeme na další profil...opakujeme předešlé procedury, až máme nafitován celý záznam



4. **Extrakce dat (little bit tricky)**

Jdi do "File details" → click on "Peaks" → select "Split PearsonVII" → "Values" → "Create TXT report"

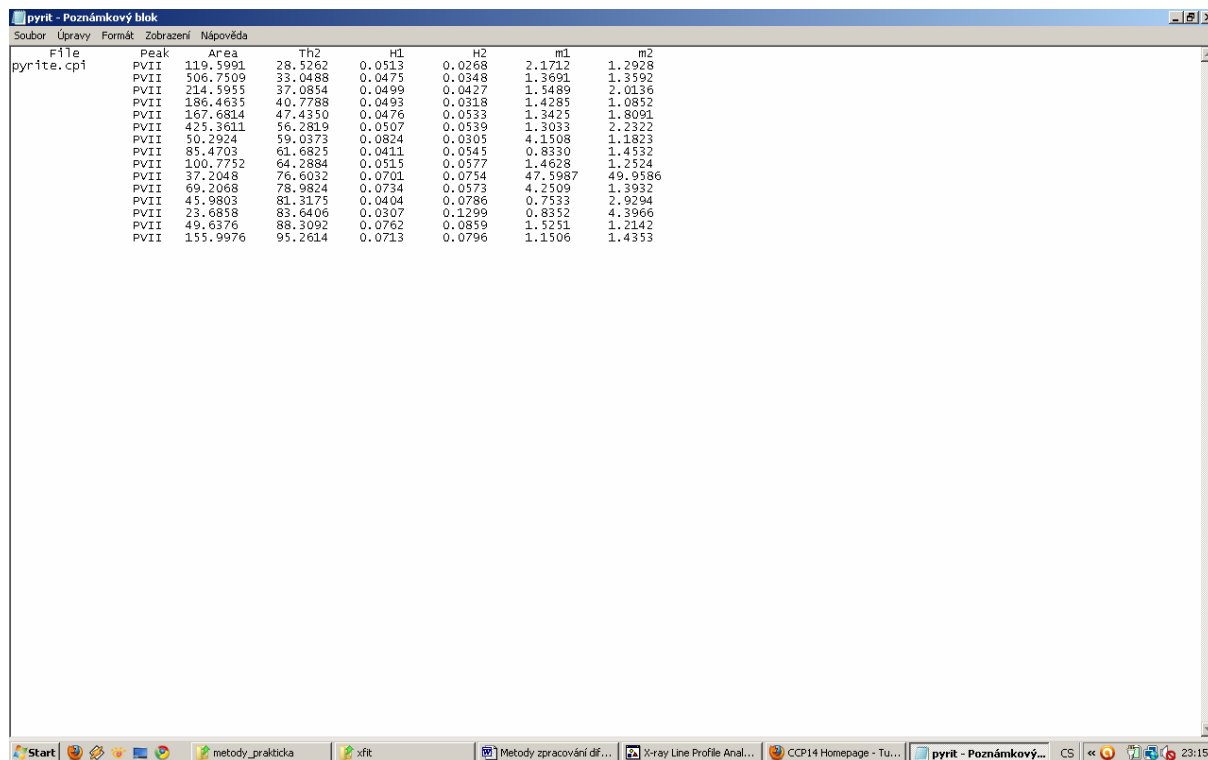
Tady se nacházíme v choulostivé fázi, tedy BACHA! (jak říká Petr Čtvrtníček: "Jedním jebem to všechno smázneš")

Označ si data, Ctrl+c → Ctrl+v do Notepadu, ulož

Následně zavři okno, bez uložení změn (jinak se to sekne, nebo to spadne).
Můžete zkusit uložit jako project. Někdy se to sekne, někdy to spadne, někdy to nejde naložovat. Je to již trochu dřevní program, a není zvyklý na Windows 7 natož Vista

4. Co s daty z Xfitu?

Tady se dostáváme k zajímavému úkolu. Je potřeba si vytvořit přepočtení vzorec v Excelu (nejlépe). Pohledem na data získaná, zjišťujeme, že máme:



Peak	Area	Th2	H1	H2	m1	m2
PVII	119.5991	28.5262	0.0513	0.0268	2.1712	1.2928
PVII	506.7509	33.0488	0.0475	0.0348	1.3691	1.3592
PVII	214.5955	37.0854	0.0499	0.0427	1.5489	2.0136
PVII	186.4635	40.7788	0.0493	0.0318	1.4285	1.0852
PVII	167.6814	47.4350	0.0476	0.0533	1.3425	1.8091
PVII	425.3611	56.2819	0.0507	0.0539	1.3033	2.2322
PVII	50.2924	59.0373	0.0824	0.0305	4.1508	1.1823
PVII	85.4703	61.6825	0.0411	0.0545	0.8330	1.4532
PVII	100.7752	64.2884	0.0515	0.0577	1.4628	1.2524
PVII	37.2048	76.6032	0.0701	0.0754	47.5987	49.9586
PVII	69.2068	78.9824	0.0734	0.0573	4.2509	1.3932
PVII	45.9803	81.3175	0.0404	0.0786	0.7533	2.9294
PVII	23.6858	83.6406	0.0307	0.1299	0.8352	4.3966
PVII	49.6376	88.3092	0.0762	0.0859	1.5251	1.2142
PVII	155.9976	95.2614	0.0713	0.0796	1.1506	1.4353

Přičemž nás zajímá zejména nyní sloupec Th2, což je pozice difrakce ve $^{\circ}2\theta$.

Některé programy fungují na základě inputu naměřených pozic ve $^{\circ}2\theta$, některé v d_{hkl} (Angstromy)

Cvičně si to udělejme také, neboť program Unit-cell pracuje na bázi obou možných inputů

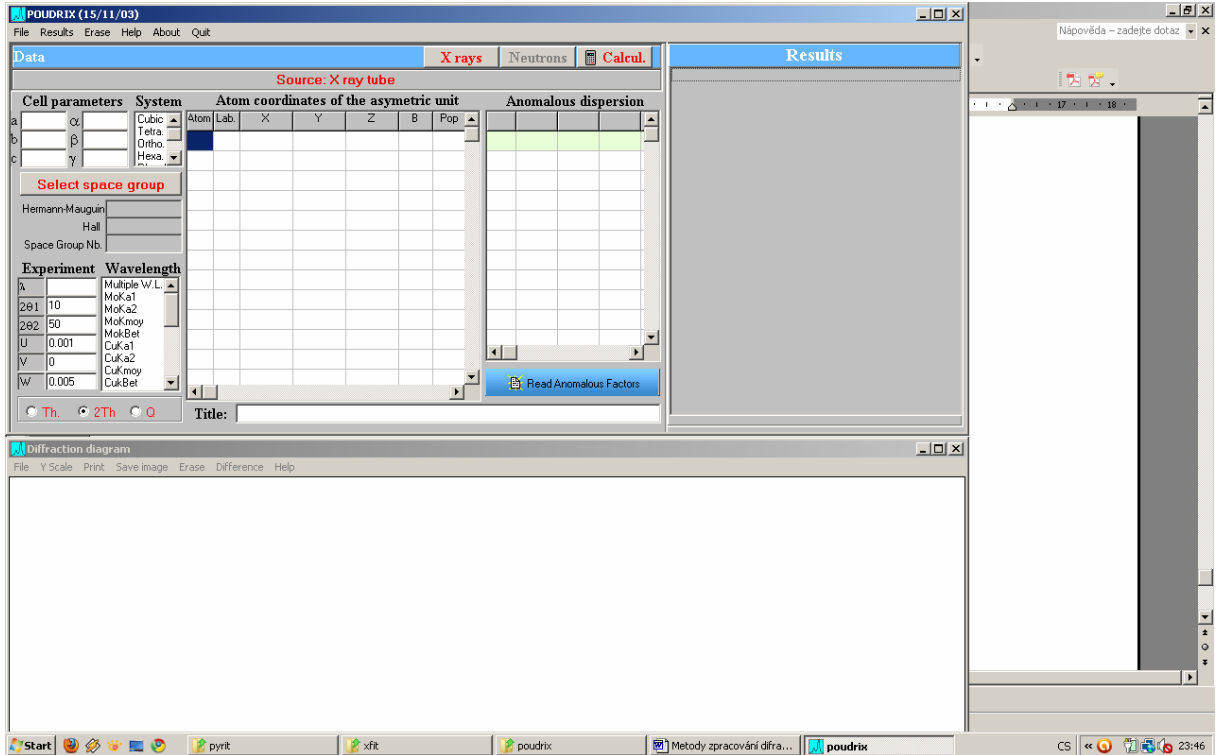
Tedy vytvořte vzorec, tak abychom z uhlové informace získali mezivzrostovou vzdálenost v Angstromech

A to na základě znalosti Braggovy rovnice. Vlnová délka zde odpovídá záření CuK α 1, tedy 1.54056 Angstrom.

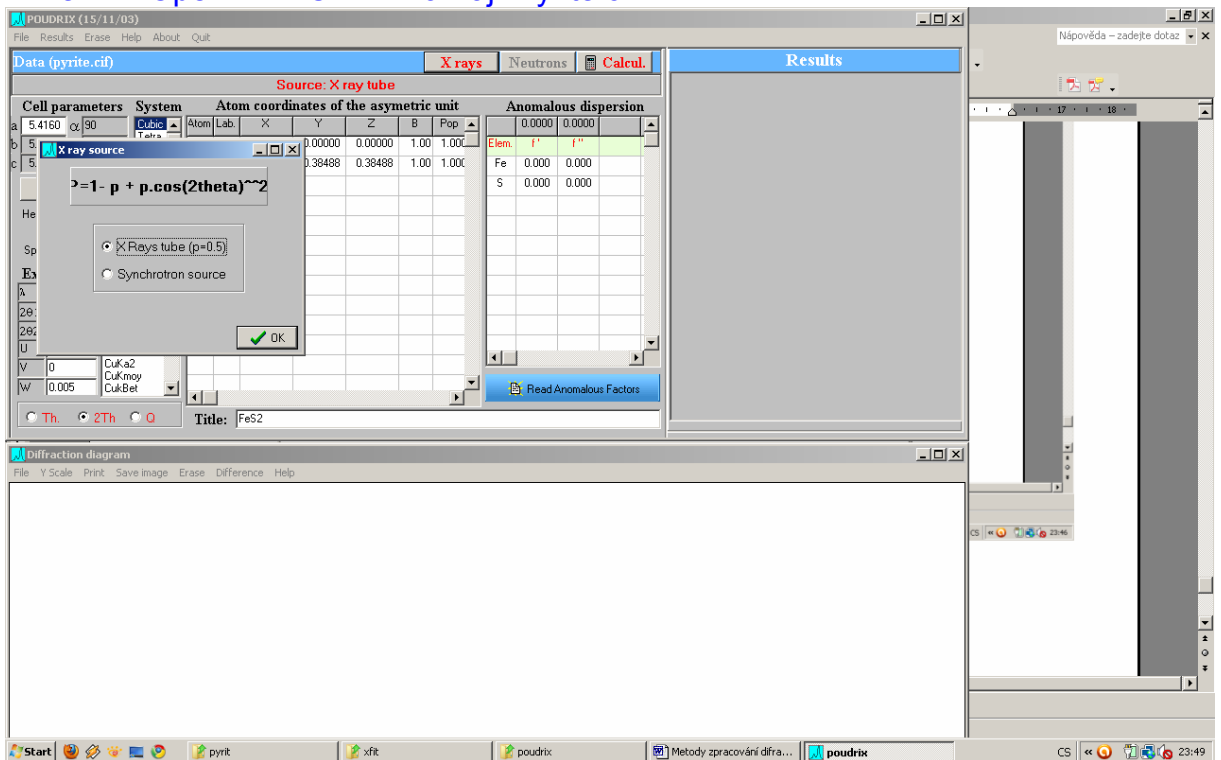
Hodnoty d_{hkl} odpovídají mezivzrostovým vzdálenostem, jejichž indexy budeme vyšetřovat dále

5. Program Poudrix

Šikovní prográček na výpočet teoretických difračních práškových dat ze známé krystalové struktury



“File” → “Open” → “.Cif” → nahraj “Pyrite.cif”

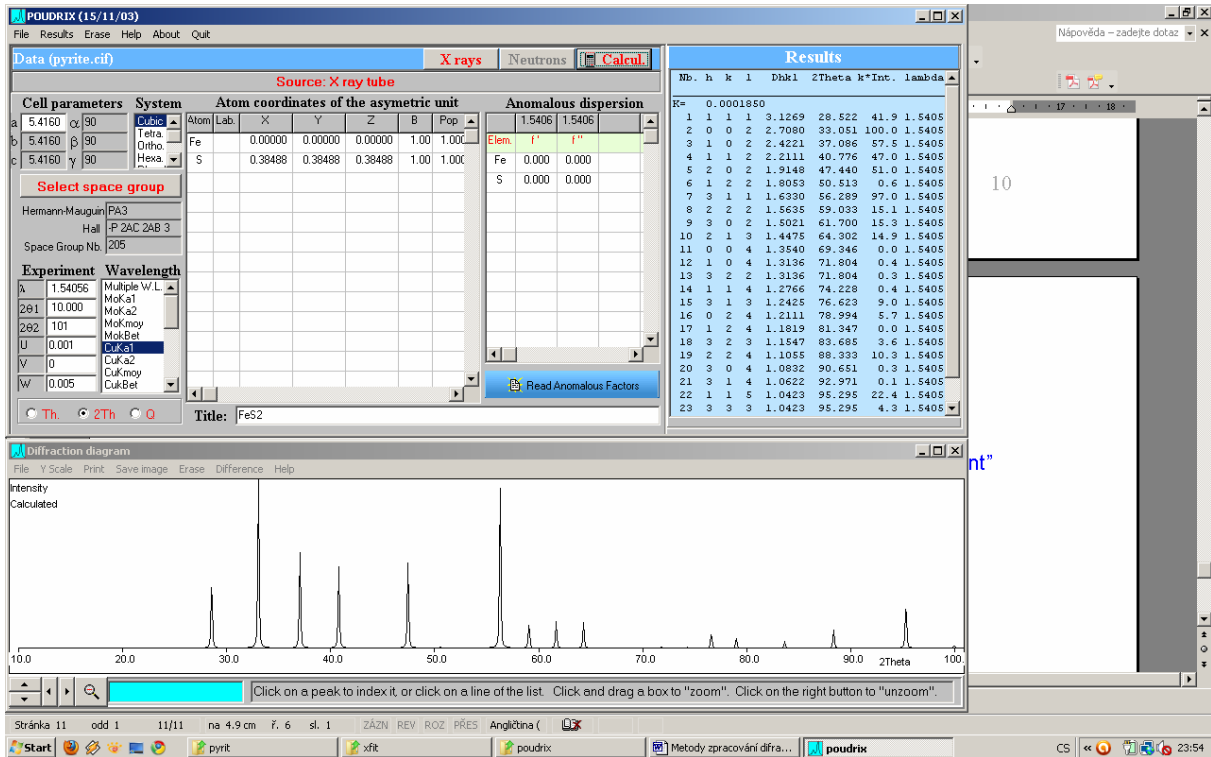


Click on Xrays (červene)

Musí být v tomto případě zatrženo X Rays tube (p=0.5); polarizační faktor

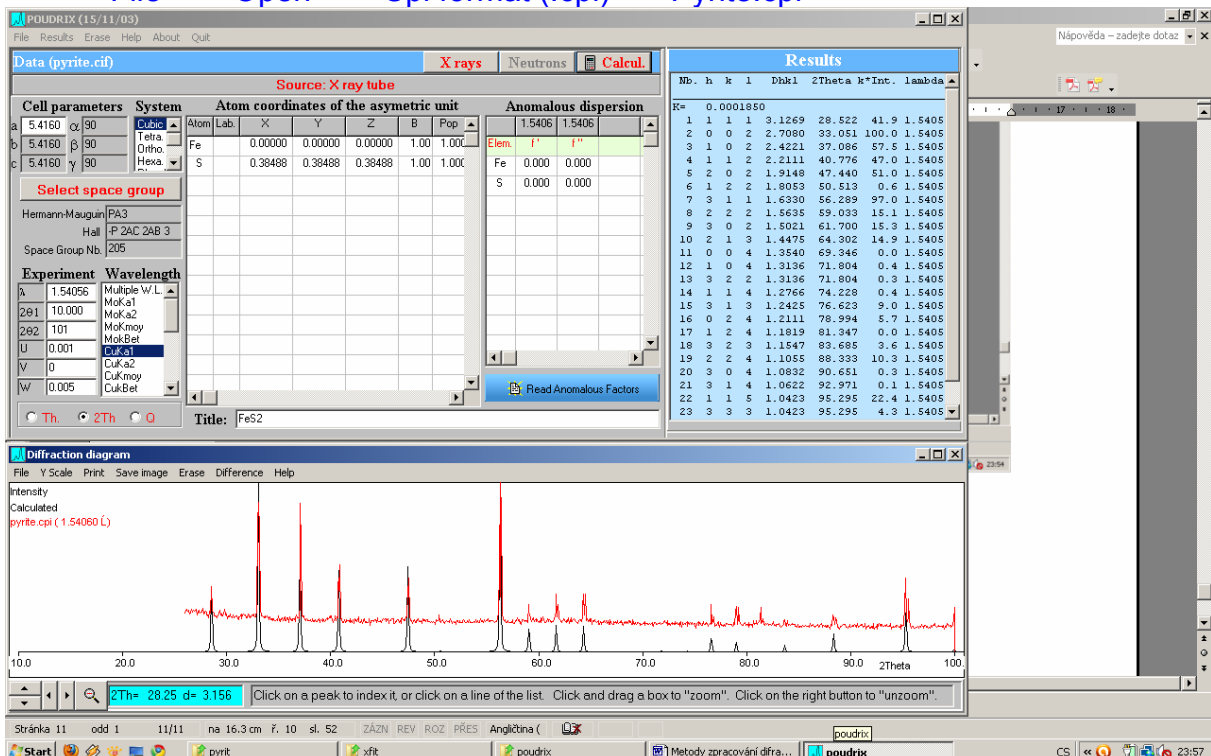
“OK”

Select Wavelength v okně “Wavelength” jako CuK α 1. V dialogu “Experiment” zadej hodnotu 2thete2 jako 101, hodnoty U V a W nech default Click on Calcul.

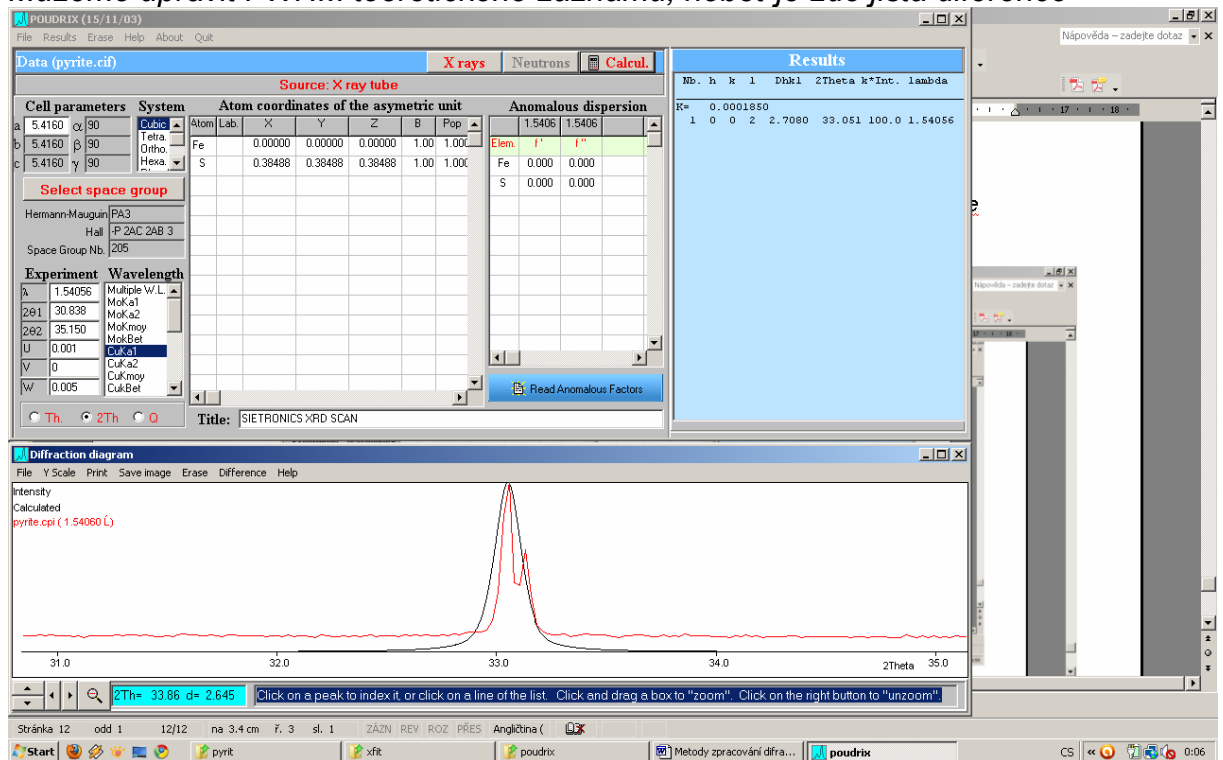


Můžeme si zobrazit i náš experimentální záznam ve spodním okně. Následovně:

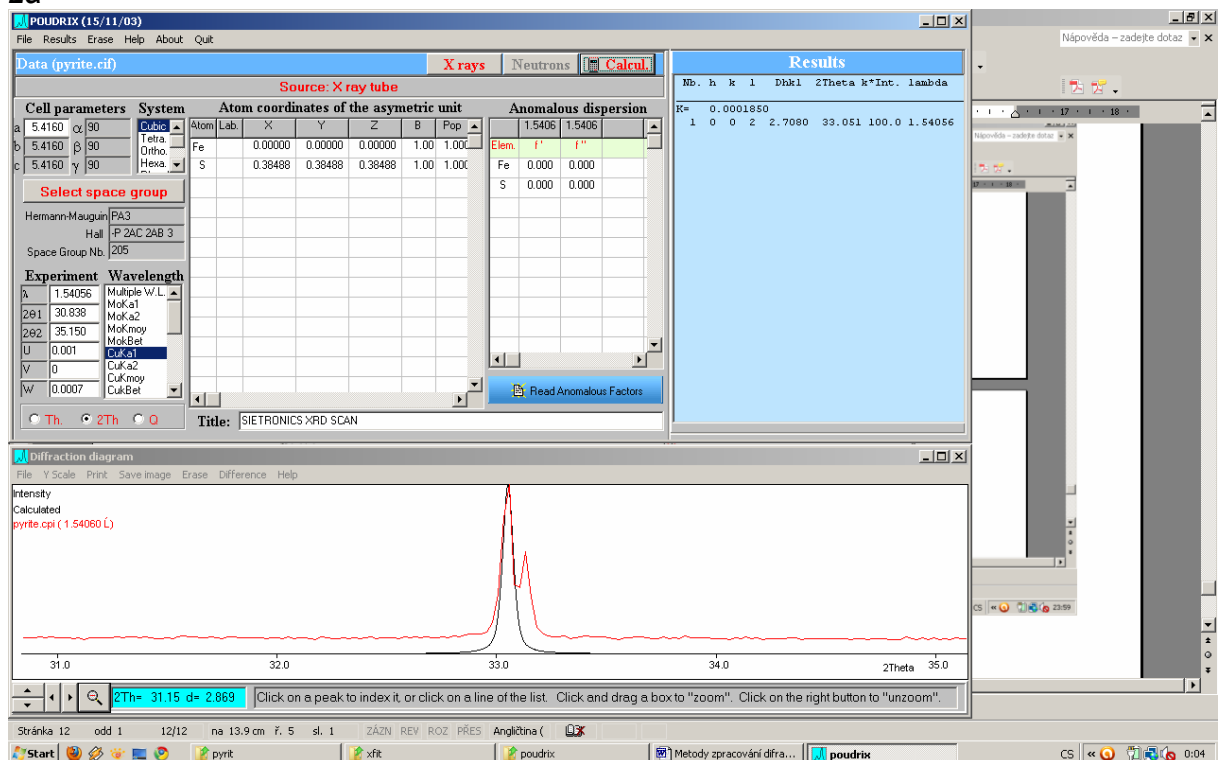
“File” → “Open” → “Cpi format (.cpi)” → “Pyrite.cpi”



Vidíme shodu experimentu s teorií, co se týče pozic i intenzit
 Můžeme upravit FWHM teoretického záznamu, neboť je zde jistá diference



za



Pokud budete používat tento program, je dobré číst hodnoty v live-view.
 Program sice nabízí export výsledků, nicméně bývá chybný

6. Indexování difrakčního záznamu

Úhlovým hodnotám difrakcí získaných z profilového fitování přiřazujeme dané indexy hkl , které reprezentují dané osnovy rovin mezi nimiž se ony dané mezivinné vzdálenosti nacházejí.

Nuže

2Th	h	k	l
28.5262	1	1	1
33.0488	0	0	2
37.0854	1	0	2
40.7788	1	1	2
47.435	2	0	2
56.2819	3	1	1
59.0373	2	2	2
61.6825	3	0	2
64.2884	2	1	3
76.6032	3	1	3
78.9824	0	2	4
81.3175	1	2	4
83.6406	3	2	3
88.3092	2	2	4
95.2614	1	1	5
	3	3	3

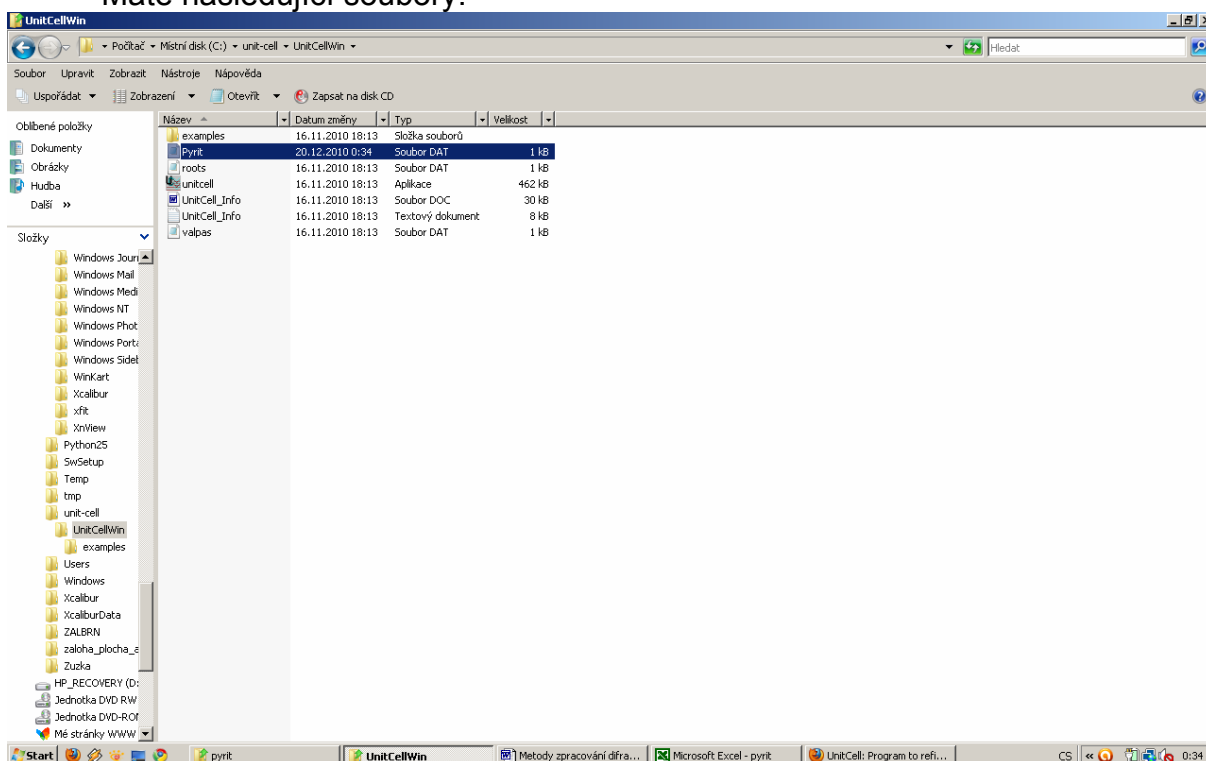
7. Program UnitCell

<http://www.ccp14.ac.uk/ccp/web-mirrors/crush/astaff/holland/UnitCell.html>

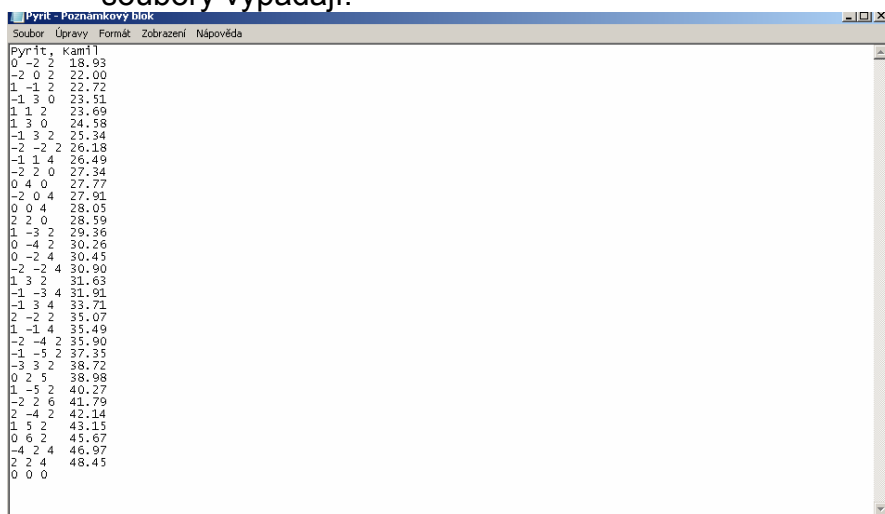
Často užívaný program v mineralogické obci. Metoda nelineárních nejmenších čtverců. Souhrnný článek od autorů doporučuji při používání programu přečíst:

Holland, TJB & Redfer, SAT (1997) Unit cell refinement from powder diffraction data: the use of regression diagnostics. *Mineralogical Magazine* 61: 65-77.

Máte následující soubory:

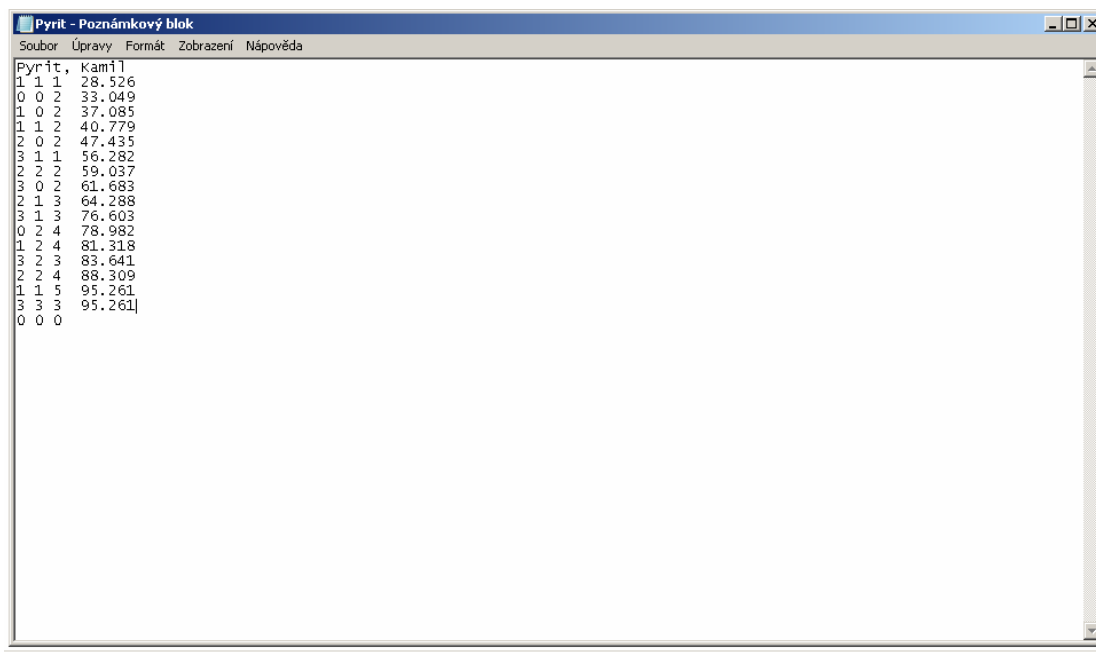


Kde "Pyrit" byl vytvořen jako kopie ze složky "Examples". Podívejte se, jak tyto soubory vypadají.



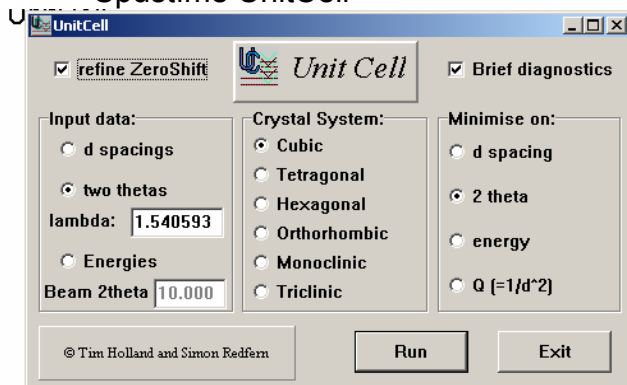
Máme tedy “hlavičku”, potom sloupce “hkl”, “pozice” (zde úhel). Zadání není pozičně citlivé, což je jistá výhoda (narozdíl např. od starého programu Burnham). Hlídat si, kde se člověk uklikl není vždy příjemné.

Vyplníme textový soubor naším pyritem



Uložíme

Spustíme UnitCell



Nastavíme dle obrázku, tzn. “Input data” máme ve formě 2 θ et, “lambda” délka je jaká je (můžeme změnit na 1.54056 (je to celkem zanedbatelné)). Pyrit je a snad i bude za normálních podmínek kubický, “minimalizujeme” na 2 θ , což má výhodu minimálním zaváděním nepřesností a korelací (viz. článek). “Brief diagnostics” nám dává statistiku, “refine zero-shift” můžeme nechat nerefinovalý

Press “Run”

Otevřeme “Pyrit” a v mžiku oka nám vyskočí výsledek:

```

C:\unit-cell\UnitCellWin\Pyrit.out
File Search
Output from program UnitCell - method of TJB Holland & SAT Redfern 1995

sample title: Pyrit, Kamil

refined in cubic system, using wavelength 1.540593 Å
minimising the sum of squares of residuals in 2 theta

Weighted assuming a value of sigma(2theta) = 0.005 deg
Cell parameter errors scale in direct proportion to this weighting value

parameter      value      sigma  95% conf
-----
a              5.41733  0.00008  0.00018
cell vol      158.9851  0.0073  0.0156

residuals: standard, average, and maximum deviations:-
sd (2T) = 0.0094 aad (2T) =0.0075 maxdev (2T) =0.0210
sigmafit = 1.9396
students t = 2.13

Reciprocal cell parameters:

          a*
params   0.1845927
sigma    0.0000028

Observed and fitted results: (dependent-variable residuals >2sd are bulleted)

no  h  k  l      d(obs)  d(calc)  res(d)  2T.obs  2T.calc  res(2T)
1   1  1  1      3.12654  3.12770  -0.00116  28.526  28.515  0.011
2   0  0  2      2.70826  2.70867  -0.00041  33.049  33.044  0.005
3   1  0  2      2.42226  2.42270  -0.00045  37.085  37.078  0.007
4   1  1  2      2.21095  2.21162  -0.00066  40.779  40.766  0.013
5   2  0  2      1.91508  1.91532  -0.00024  47.435  47.429  0.006
6   3  1  1      1.63322  1.63339  -0.00017  56.282  56.276  0.006
7   2  2  2      1.56340  1.56385  -0.00044  59.037  59.019  0.018 *
8   3  0  2      1.50253  1.50250  0.00004  61.683  61.685  -0.002
9   2  1  3      1.44779  1.44784  -0.00005  64.288  64.285  0.003
10  3  1  3      1.24282  1.24282  -0.00001  76.603  76.603  0.000
11  0  2  4      1.21124  1.21135  -0.00011  78.982  78.973  0.009
12  1  2  4      1.18224  1.18216  0.00008  81.318  81.325  -0.007
13  3  2  3      1.15522  1.15498  0.00024  83.641  83.662  -0.021 *
14  2  2  4      1.10580  1.10581  -0.00001  88.309  88.308  0.001
15  1  1  5      1.04261  1.04257  0.00005  95.261  95.267  -0.006
16  3  3  3      1.04261  1.04257  0.00005  95.261  95.267  -0.006

```

Kde máme popořadě:

1. Hlavičku
2. Shrnutí zadání refinementu
3. Nový mřížkový/ové parametr/y po proběhnutí refinementu, tedy zpřesněný zde parametr jest 5.41733(8), následuje 95% hladina spolehlivosti, která udává chybu na pozici 5.4173(2), což odpovídá i kolonce "sigmafit = 1.9396" kterou by měly být hodnoty sigma násobeny, zejména pokud je větší než 1. Více v návodu+článku. Následuje hodnota reciprokého kubického parametru
4. Oddělení udávající pro jednotlivé hkl naměřené hodnoty mezivířkových vzdáleností (dobs), vypočtené (dcalc), jejich rozdíl (res(d)) a to samé pro úhlovou informaci

C:\unit-cell\UnitCellWin\Pyrit.out

File Search

no	h	k	l	d(obs)	d(calc)	res(d)	2T.obs	2T.calc	res(2T)
1	1	1	1	3.12654	3.12770	-0.00116	28.526	28.515	0.011
2	0	0	2	2.70826	2.70867	-0.00041	33.049	33.044	0.005
3	1	0	2	2.42226	2.42270	-0.00045	37.085	37.078	0.007
4	1	1	2	2.21095	2.21162	-0.00066	40.779	40.766	0.013
5	2	0	2	1.91508	1.91532	-0.00024	47.435	47.429	0.006
6	3	1	1	1.63322	1.63339	-0.00017	56.282	56.276	0.006
7	2	2	2	1.56340	1.56385	-0.00044	59.037	59.019	0.018 *
8	3	0	2	1.50253	1.50250	0.00004	61.683	61.685	-0.002
9	2	1	3	1.44779	1.44784	-0.00005	64.288	64.285	0.003
10	3	1	3	1.24282	1.24282	-0.00001	76.603	76.603	0.000
11	0	2	4	1.21124	1.21135	-0.00011	78.982	78.973	0.009
12	1	2	4	1.18224	1.18216	0.00008	81.318	81.325	-0.007
13	3	2	3	1.15522	1.15498	0.00024	83.641	83.662	-0.021 *
14	2	2	4	1.10580	1.10581	-0.00001	88.309	88.308	0.001
15	1	1	5	1.04261	1.04257	0.00005	95.261	95.267	-0.006
16	3	3	3	1.04261	1.04257	0.00005	95.261	95.267	-0.006

Regression diagnostics (for deletion of each observation i):

(a) potentially deleterious or influential observations affecting the fit:

no	h	k	l	hat	dfFits	Rstudt	sigma[i]	d(sig)%
7	2	2	2	0.039	0.439	2.167	1.7373	-10.4
13	3	2	3	0.098	-0.897	-2.716	1.6248	-16.2
15	1	1	5	0.148	-0.251	-0.603	1.9821	2.2
16	3	3	3	0.148	-0.251	-0.603	1.9821	2.2
limit :				0.125	0.500	2.000		

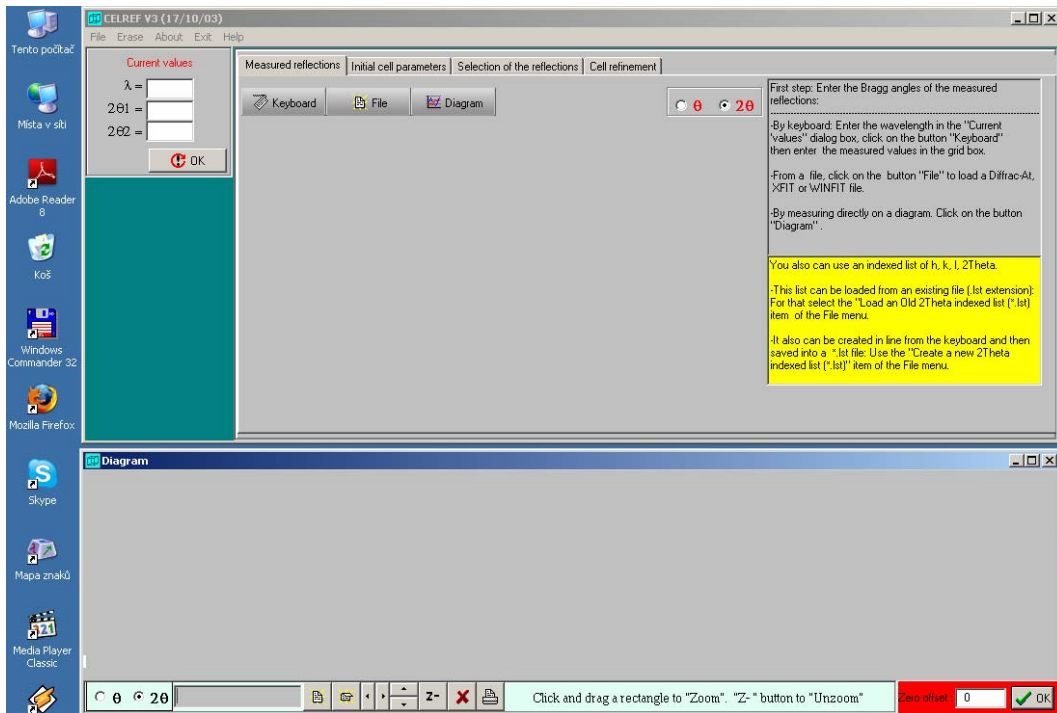
(b) observations most strongly affecting the parameter values
DfBetas: cell parameter changes (as % of their standard deviations):

no	h	k	l	da	dV
4	1	1	2	34	34
7	2	2	2	76	76
11	0	2	4	55	55
12	1	2	4	-46	-46
13	3	2	3	-146	-146
15	1	1	5	-50	-50
16	3	3	3	-50	-50

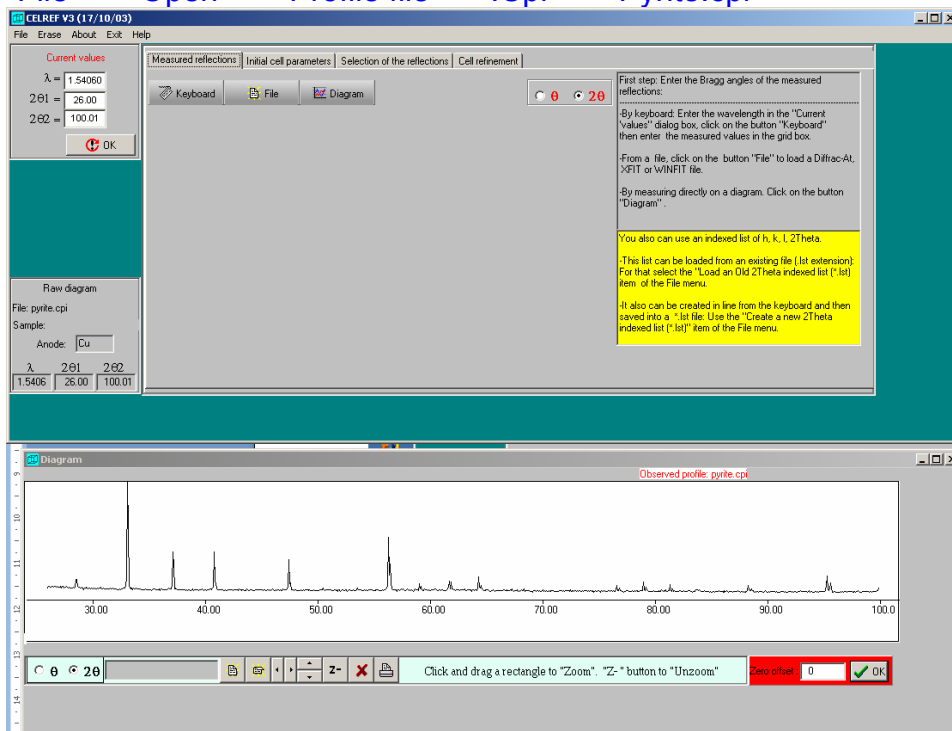
A dále následuje regresní diagnostika.

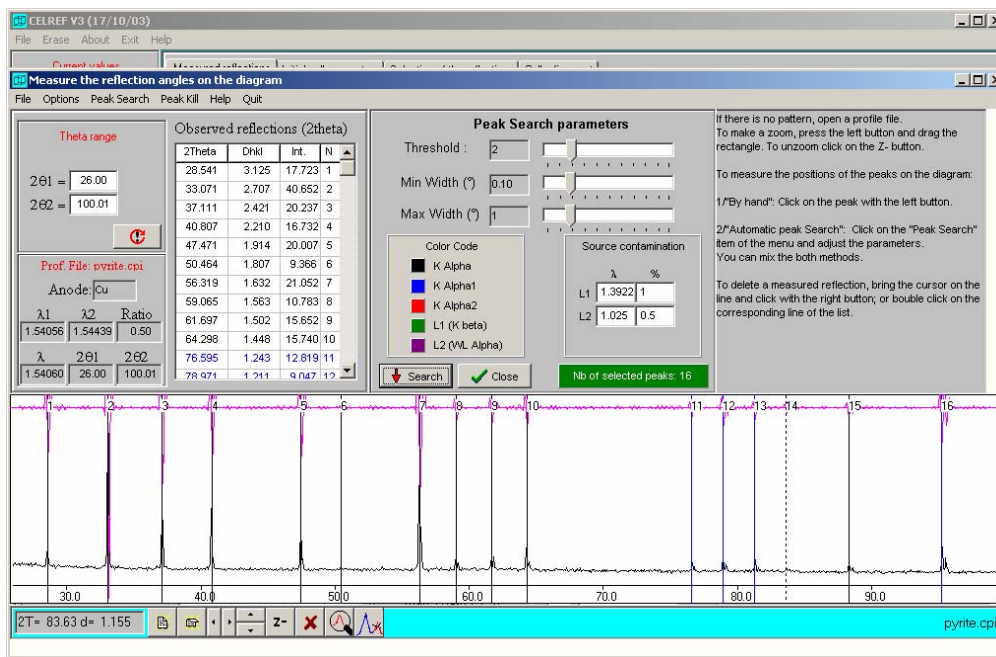
8. Program Celref

Program pro refinement mřížkových parametrů metodou nejmenších čtverců. Výhoda je vizualizace powder patternu, tedy okamžitá kontrola, co se děje. Nevýhoda je zdoluhavý input dat.



“File” → “Open” → “Profile file → “.Cpi” → “Pyrite.cpi”





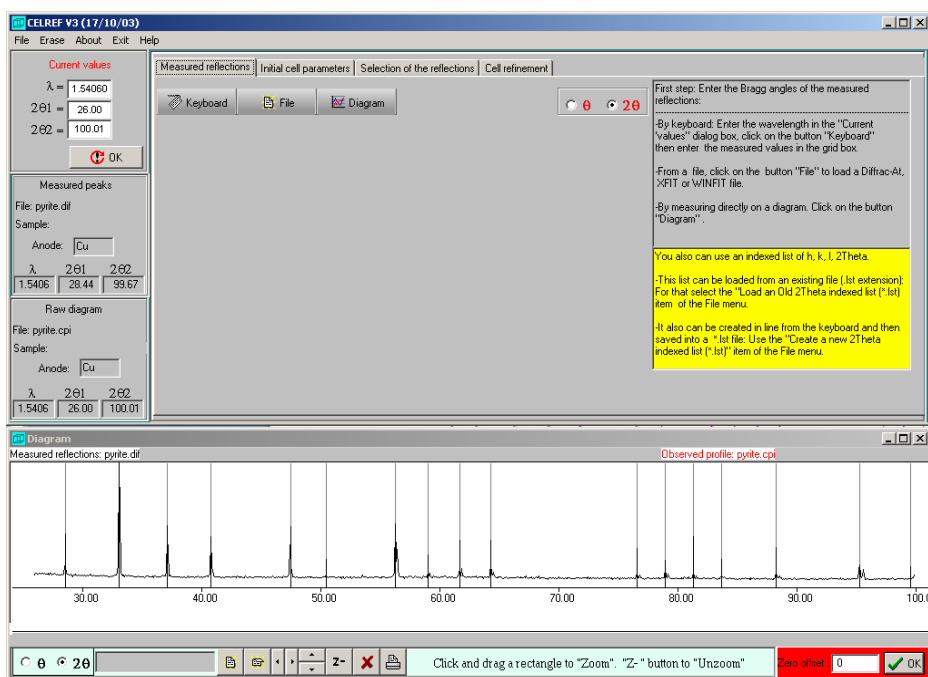
Takto se zobrazí 2nd derivate. Projedte v přibliženi celý záznam a zjistete, jak jsou nahledány pozice (v minimu druhé derivace)

OK. Pak "File", "Save", "Measured peaks", "Bruker format" (.dif)

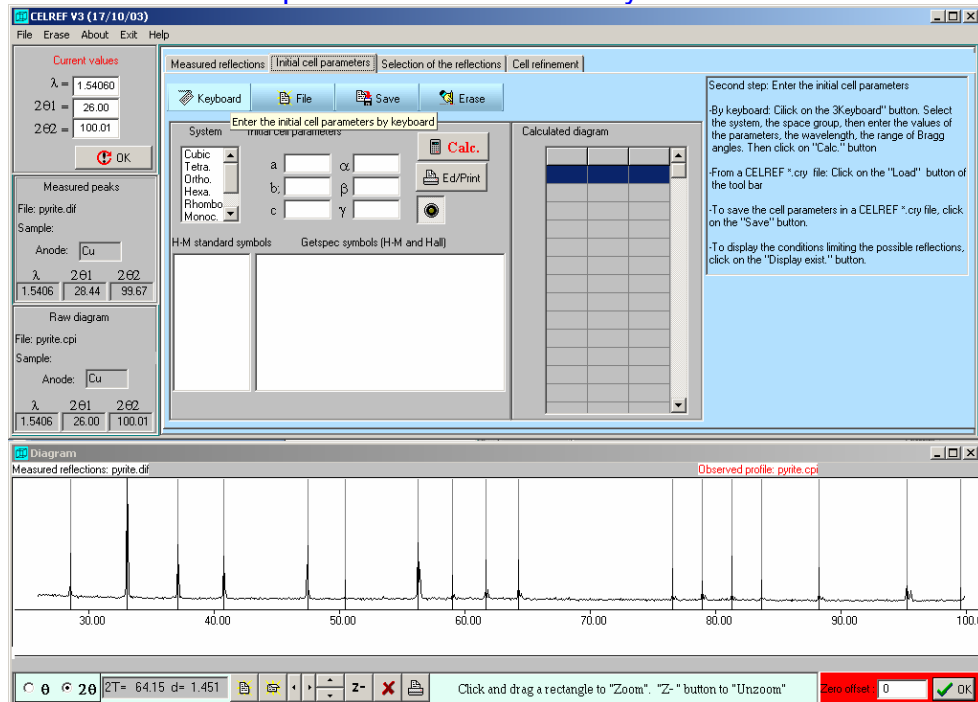
Napr. "Pyrite.dif", OK.

Close the dialog.

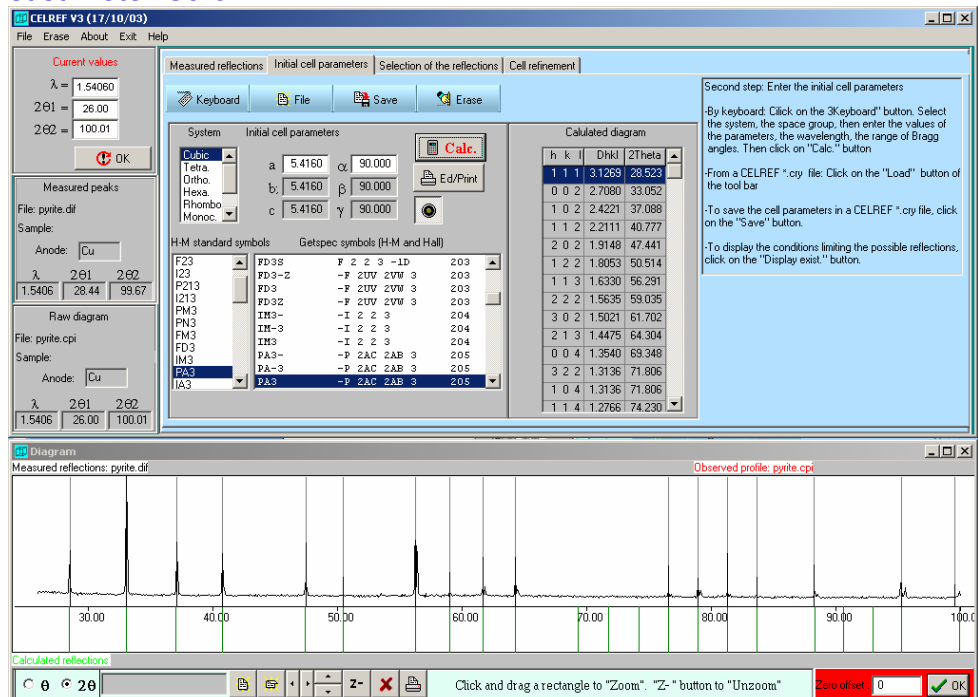
Poté "File", "Open", "Peak file", "Bruker format", "Pyrite.dif"



Click na "Initial cell parameters" a button "keyboard"



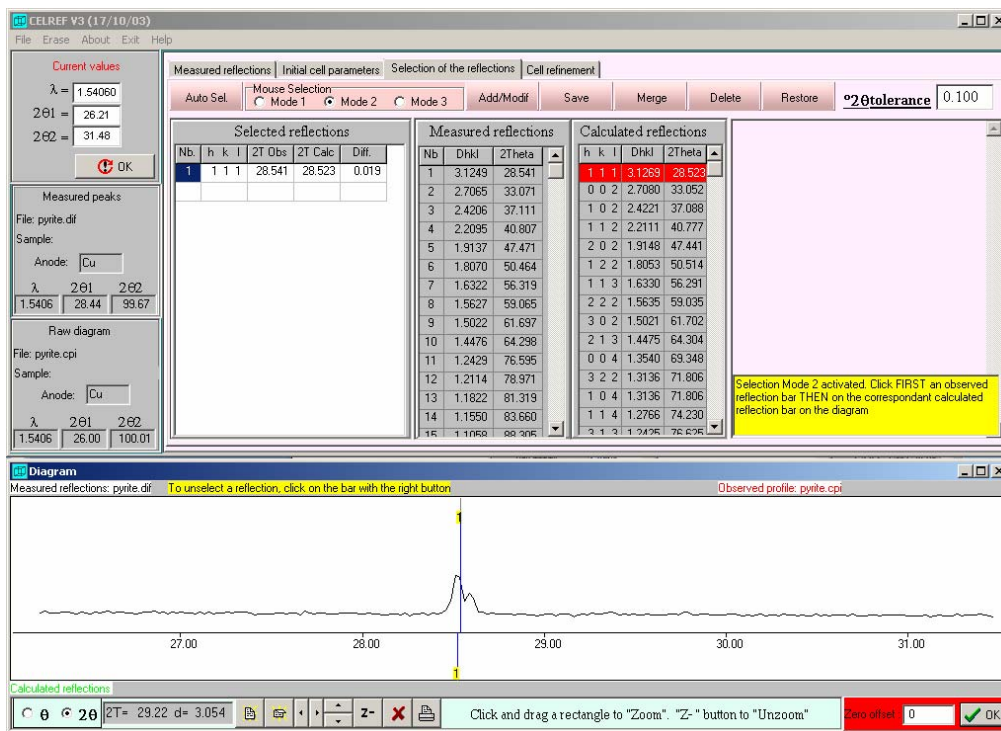
Vyberte možnost "Cubic" v okně "System", v okně "H-M standard symbols" vyberte prostorovou grupu "Pa3" a vyplňte mřížkový parametr $a = 5.416$ a stiskněte "Calc."



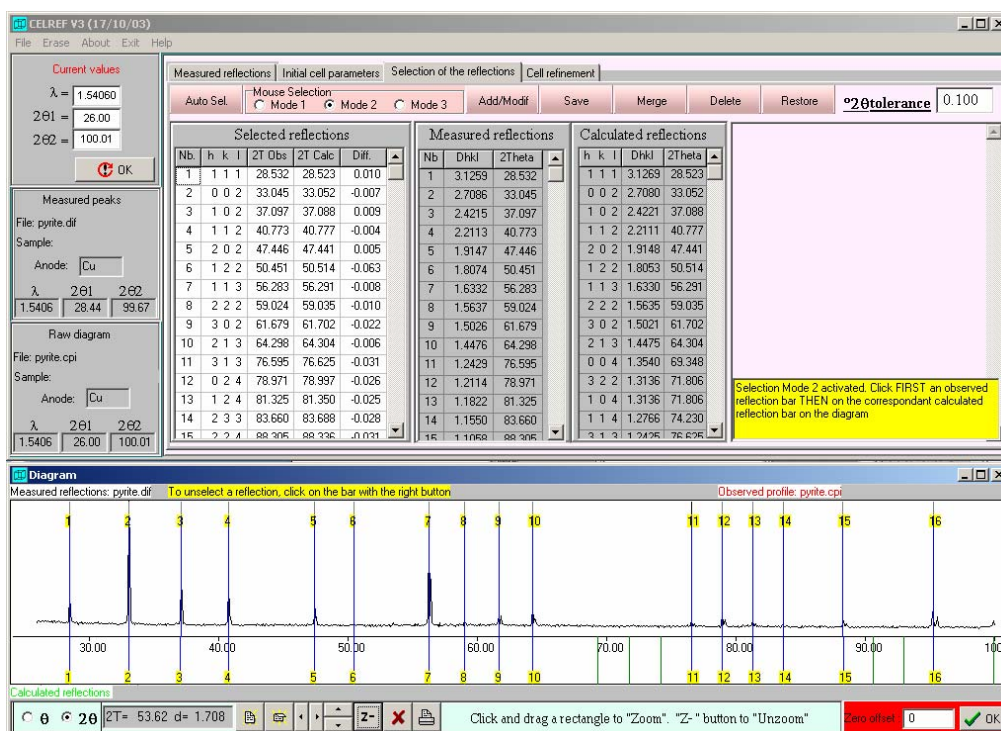
Zobrazí se napočítané pozice dle zadaných parametrů

Přejděte do dalšího dialogu "Selection of the reflections", select "Mouse selection Mode 2".

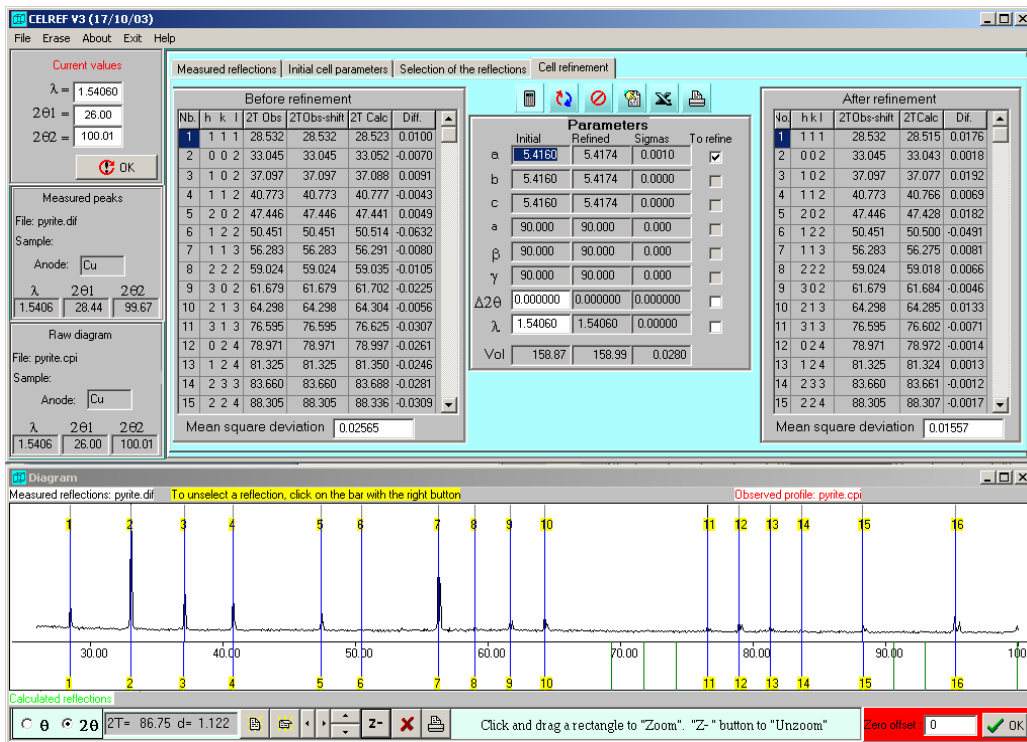
Klikněte na černou úsečku v difrakčním profilu a po té jí odpovídající teoretické linie ve spod (zelená). Po tomto úkonu zmodrají a označí se číslicí 1.



Pokračujte tímto způsobem i u dalších difrakcí



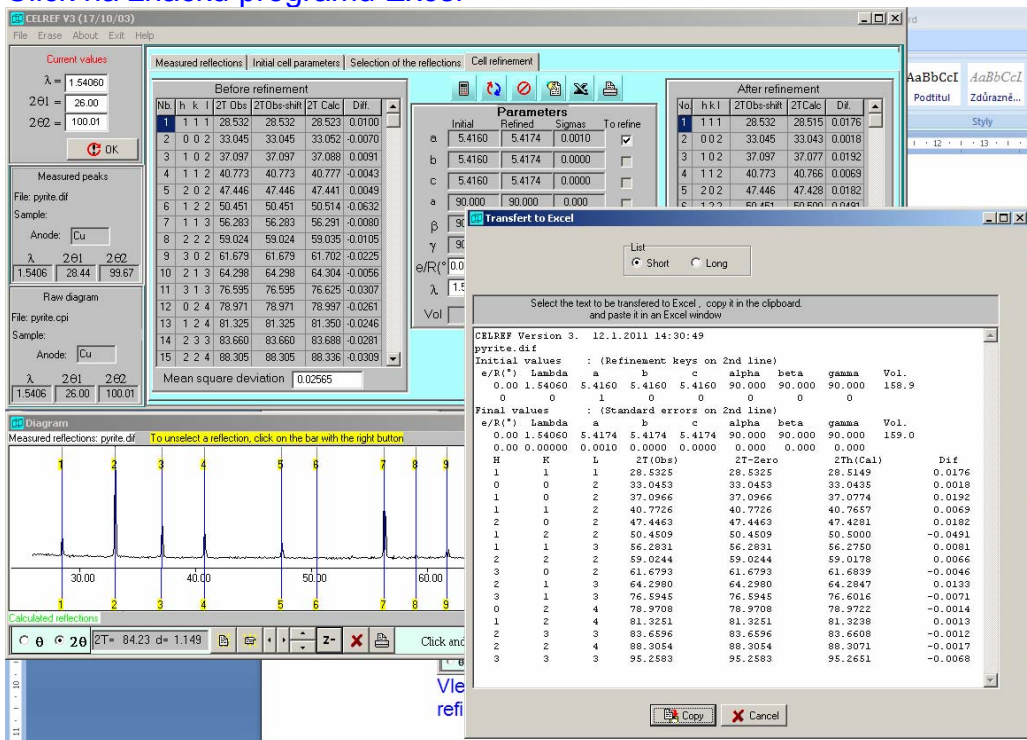
Jděte do dialogu Cell refinement a stisknete tlačítko s Kalkulačkou. Program ukáže refinované hodnoty



Vlevo, hodnoty před, uprostřed mřížkové parametry, vpravo hodnoty po refinementu s mean square deviationa úhlech.

Zkusmo zavedeme korekci na zero-shift/displacement (kolonka v odd. Mříž. Parametrů označená delta2theta). Zjišťujeme, že nemá vliv, ba naopak fit zhorší.

Export:
Click na značku programu Excel



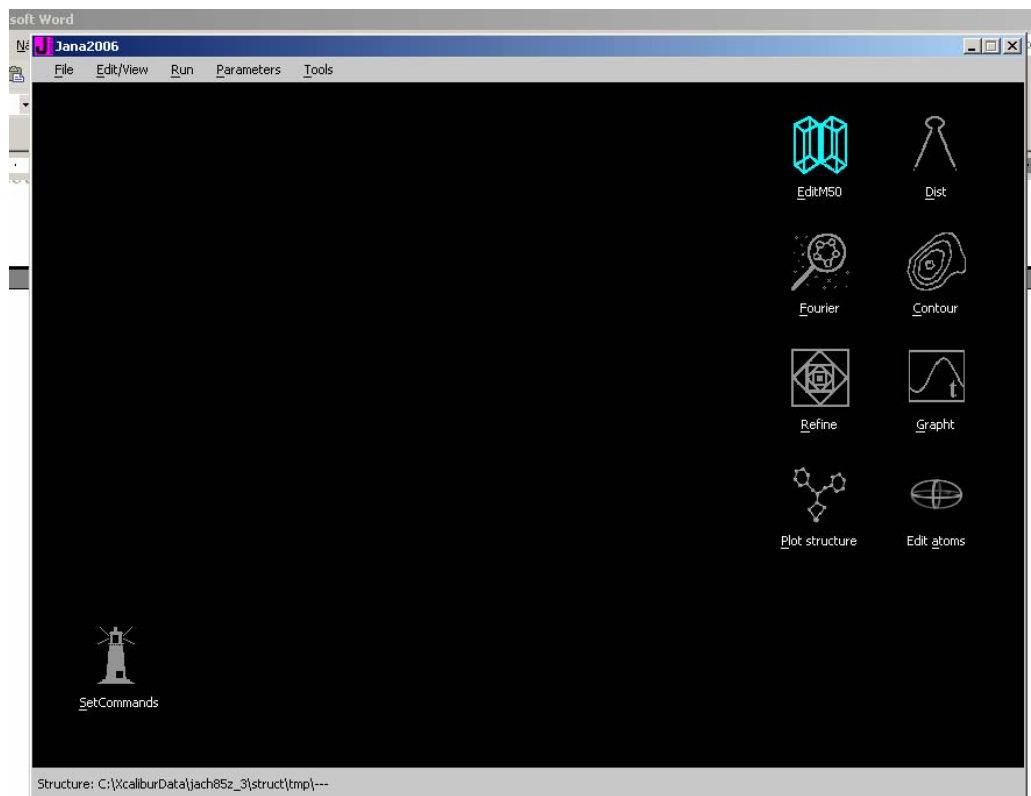
Vybrat možnost long. Označit vše, ctrl+c, ctrl+v do Excelu (nutno nezávisle otevřít).

Pozor na importované hodnoty zpřesněného mřížkového objemu. Je zde chyba a dojde k importu bez sigma.

9. Program JANA2006

Petříček et al. (2006)

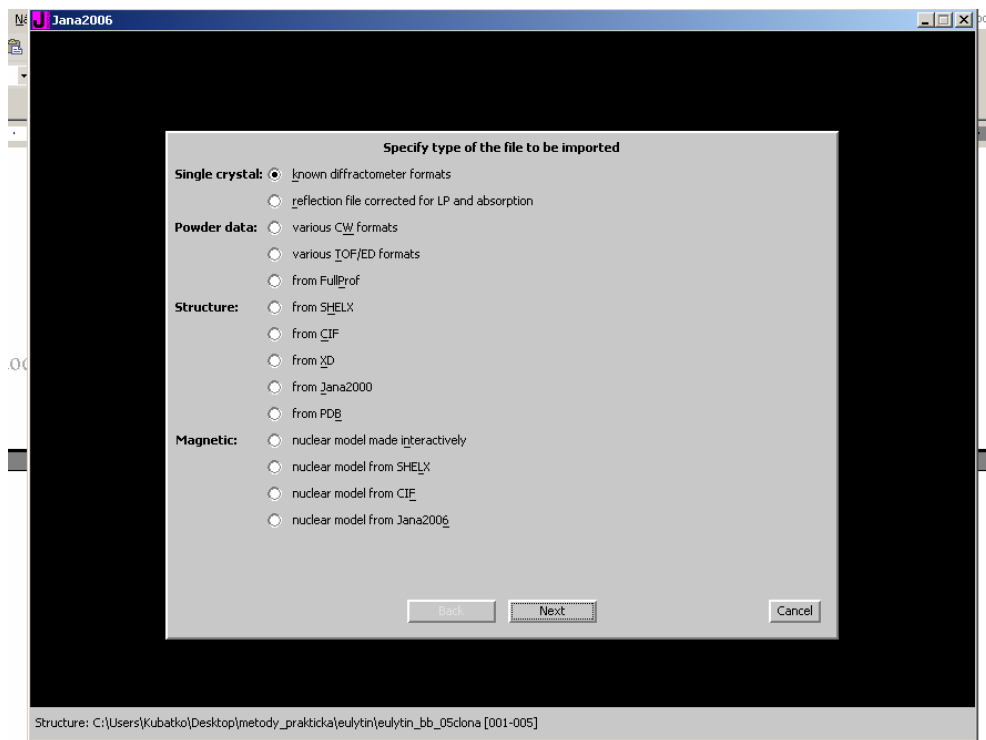
Komplexní nástroj krystalografické analýzy, umožňující řešení krystalových struktur pomocí “dceřiných”/vyvolatelných programů, jako jsou Superflip (Palatinus and Chapuis 2007) nebo SIR97 (Altomare et al. 1997), a refinement krystalových struktur na základě monokrystalových/práškových dat RTG/neutron/elektron zdrojů.



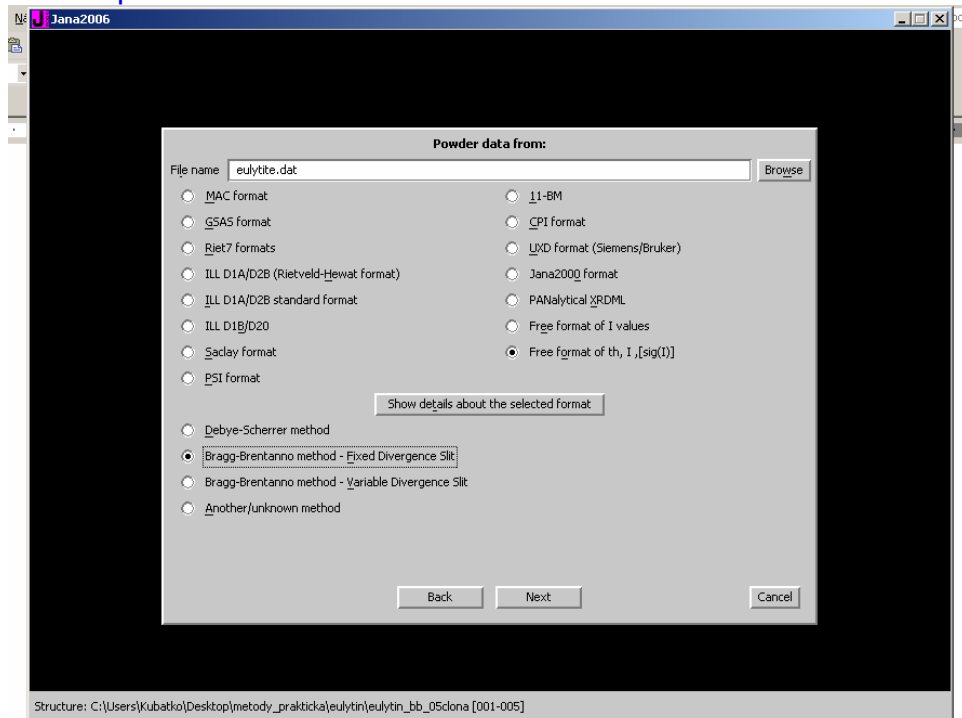
První kroky – pohyb v základním okně

1. Le Bail refinement eulytinu, kub. $\text{Bi}_4(\text{SiO}_4)_3$

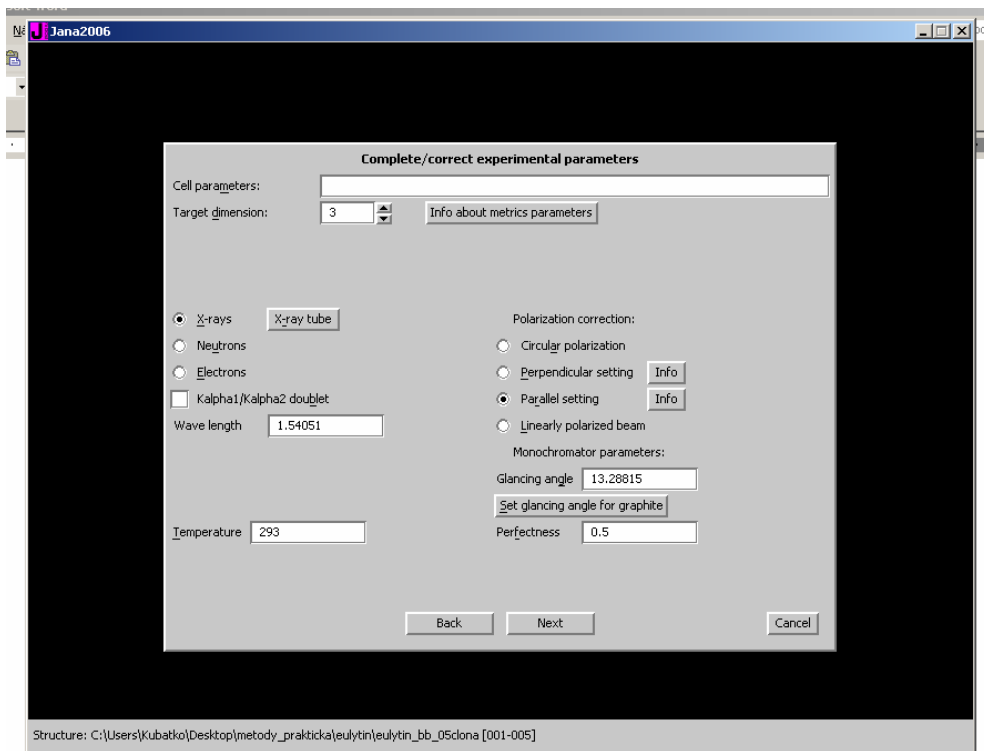
File → Structure → New, vyberete soubor eulytite.dat



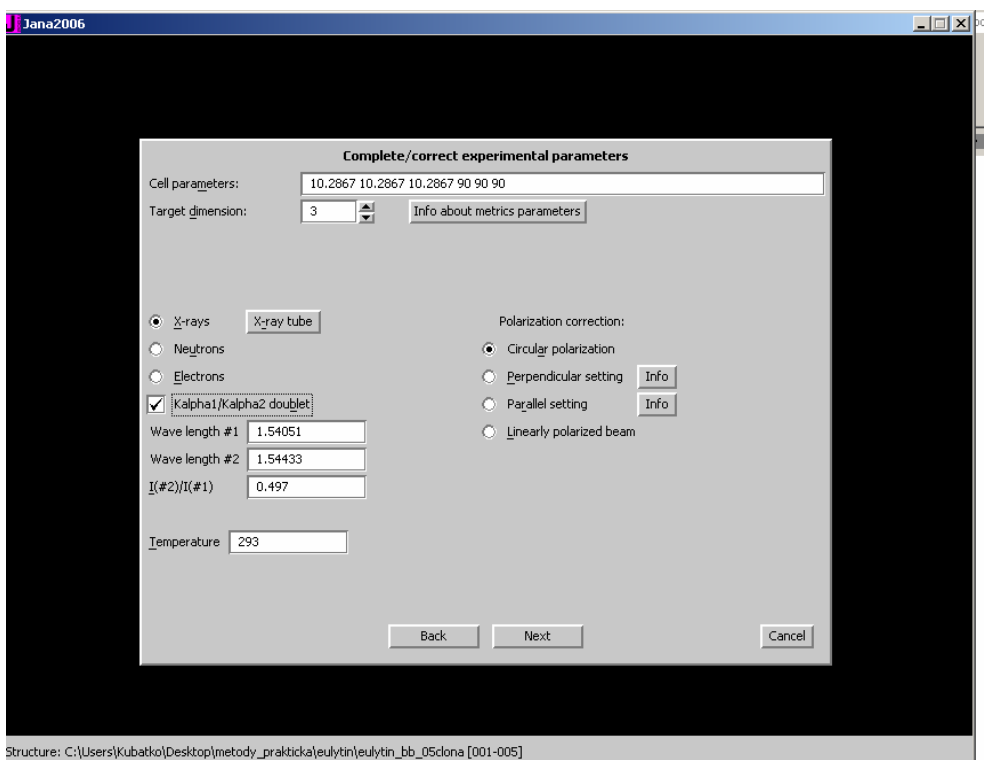
Select "powder data"



"Next"



Vyplňte do kolonky “cell parameters” hodnotu kubického mřížkového parametru $a = 10.2867$



“Next”

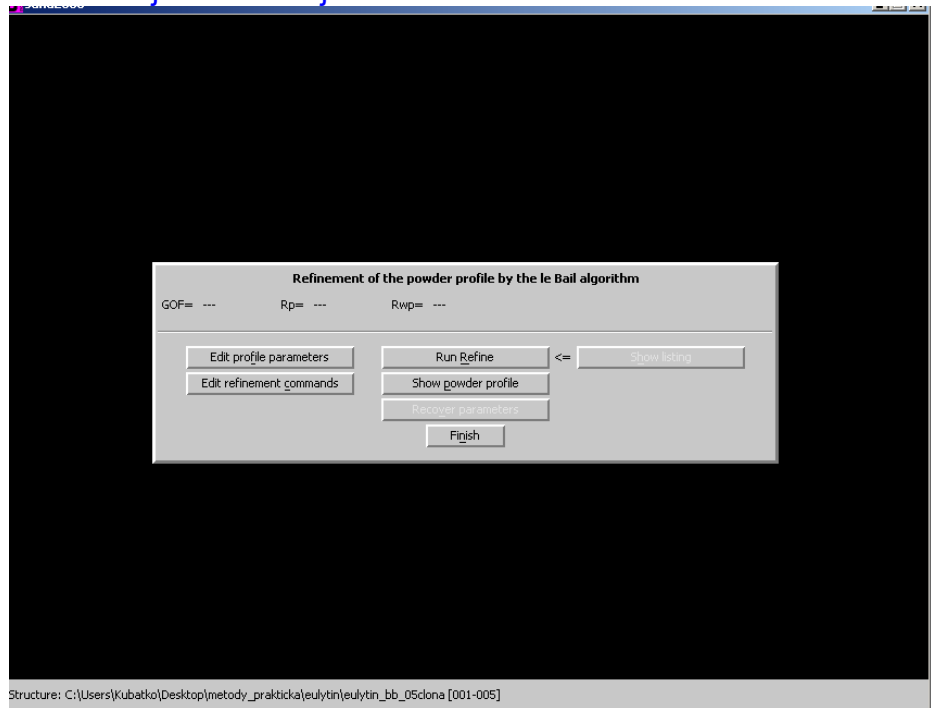
Reading of pattern, counting out reflections

Pak “OK”

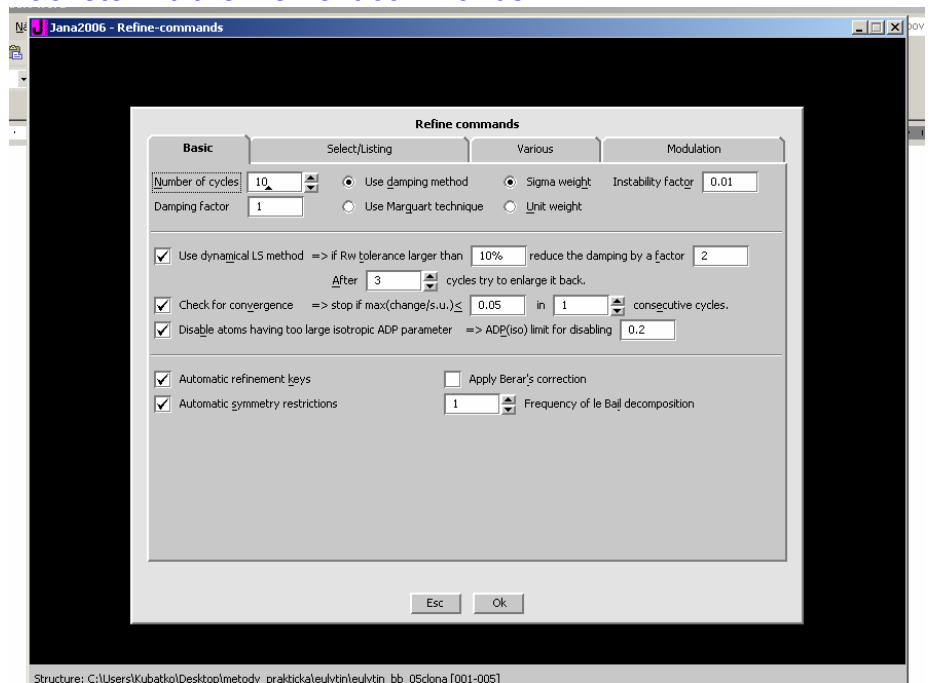
I would like to accept changes

OK

Pak se objeví následující okno



Začněte "Edit refinement commands"

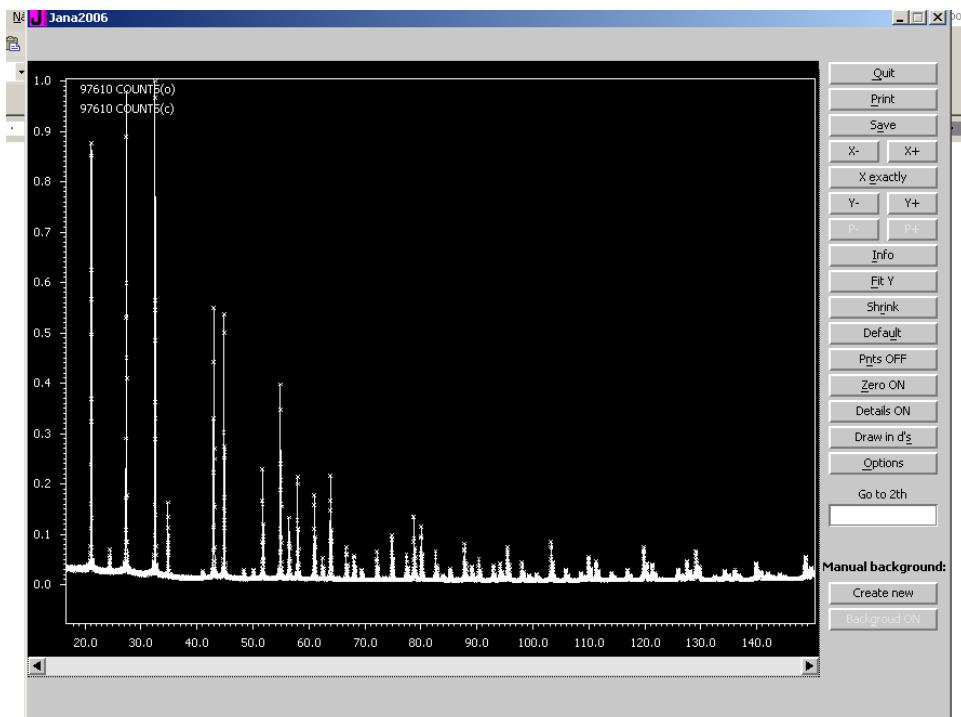


Zvyšte počet cyklů na 100

Zaškrtněte "Apply Berar's correction"

"OK"

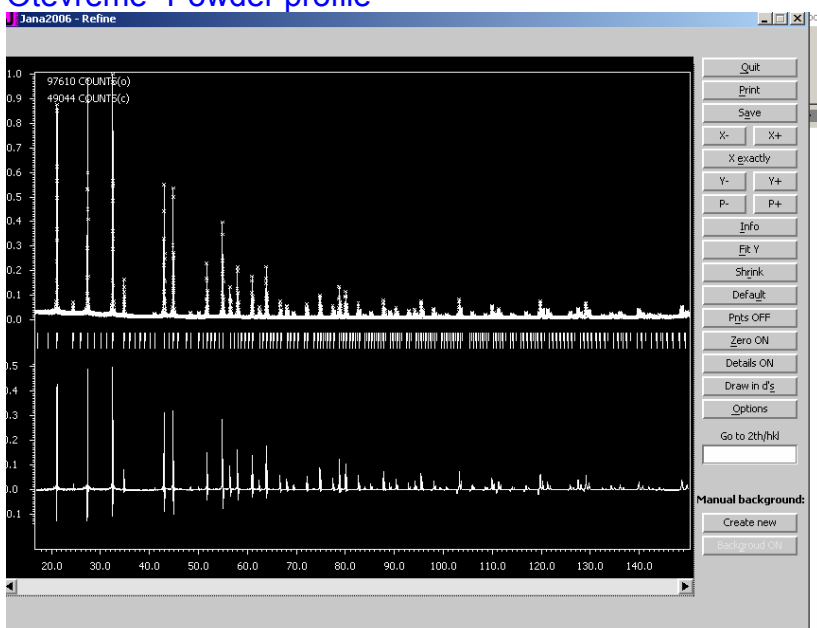
Click na "Show powder profile"



Pohybujete se pomocí myši (levé tlačítko + táhnout = zvětšit; pro reset zoomu použijte tlačítko “Shrink”)
Back to main window with “Quit”

Start with “Edit profile parameters”
V záložce “Profile” zvolte možnost “Pseudo-Voigt” a zatrhněte chlívek u kolonky GW.
V záložce “Corrections” zatrhněte “Shift”
“OK” 2x
Pak “Run refine”

Sledujeme pokles na $R_{wp}=35.77\%$ zhruba v deseti krocích. Otevřeme “Listing”
Otevřeme “Powder profile”

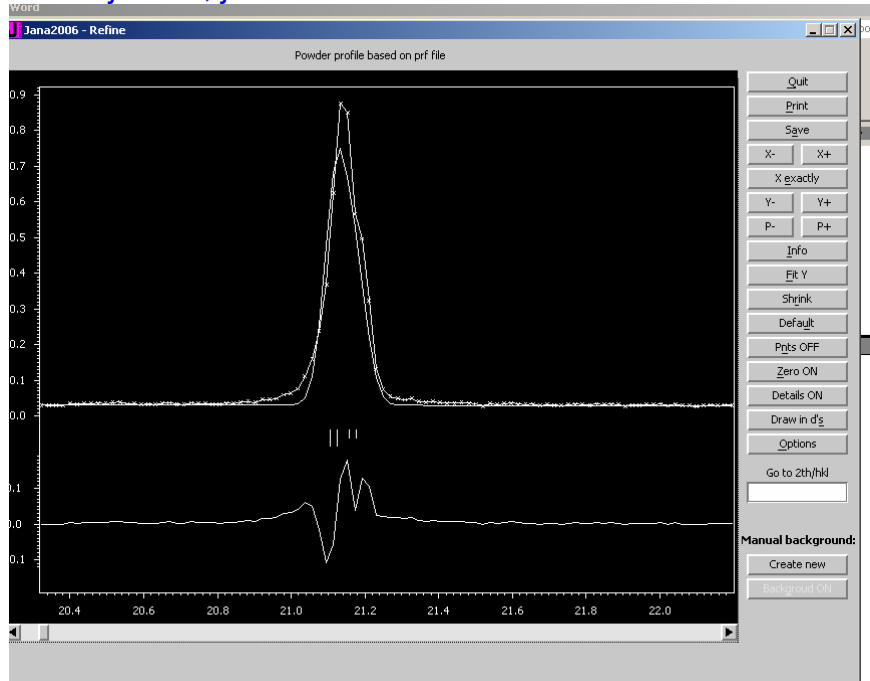


Edit profile parameters. Nechme refinovat mřížkový pametr a. Ostatní nechme fixováno.

Run

Pokles asi v 17 cyklech na $R_{wp}=25\%$ a $GOF=11$

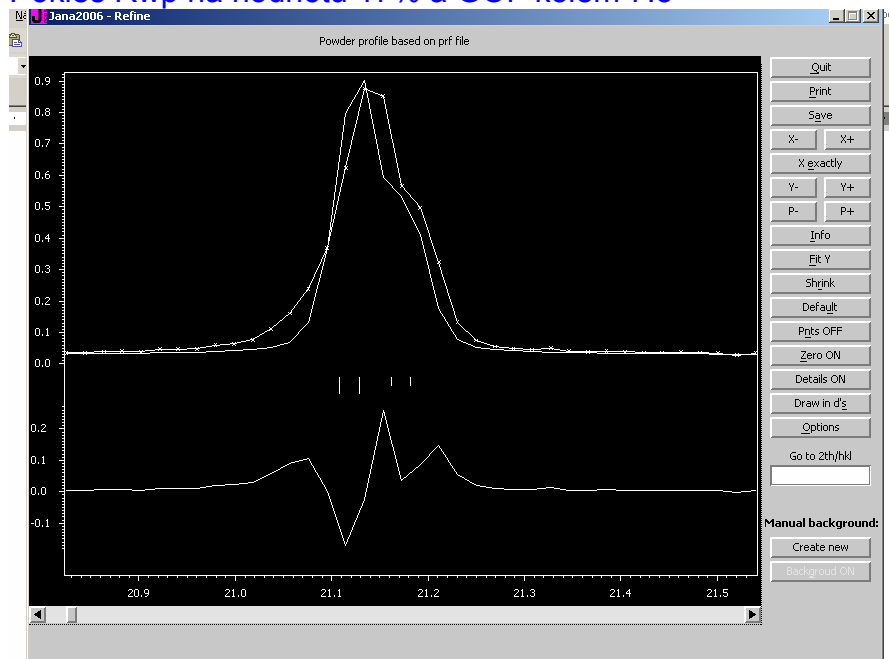
Podívejme se, jak se změnil fit.



Edit profile parameters

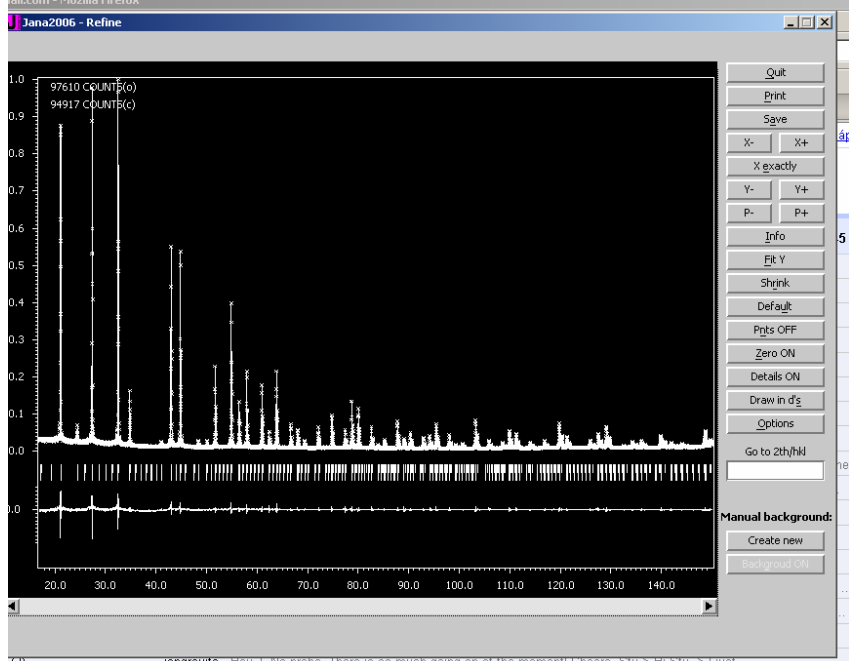
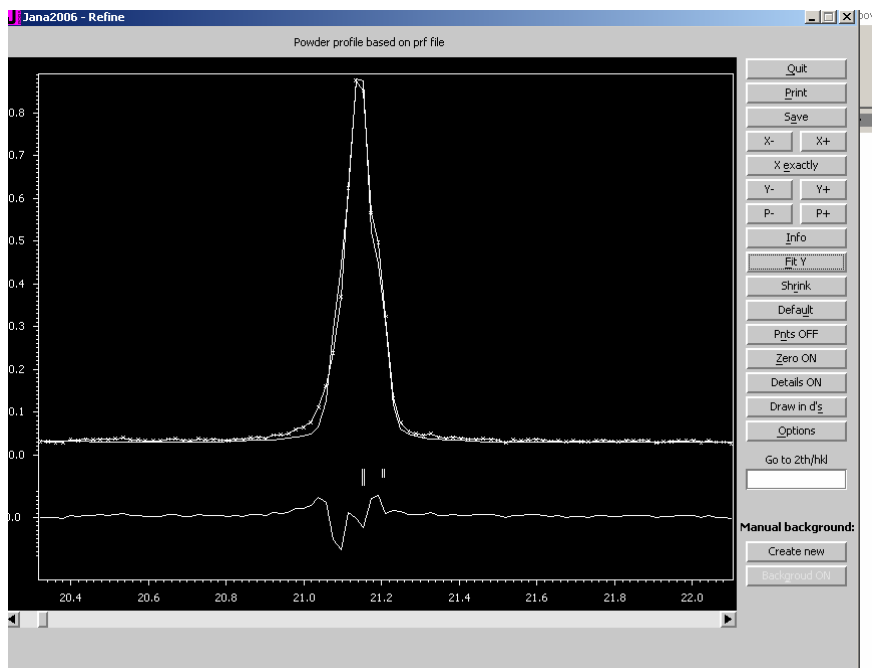
V oddílu "Profile" aktivujte refinement LY, kde změňte z 0 na 1
OK, run

Pokles R_{wp} na hodnotu 17% a GOF kolem 7.5



Edit profile parameters

Asymmetry, aktivujte refinement typu Simpson



(2) langreyite - Hey J, No probs. There is so much going on at the moment! Cheers, Stu > Hi Stu, > I just ...

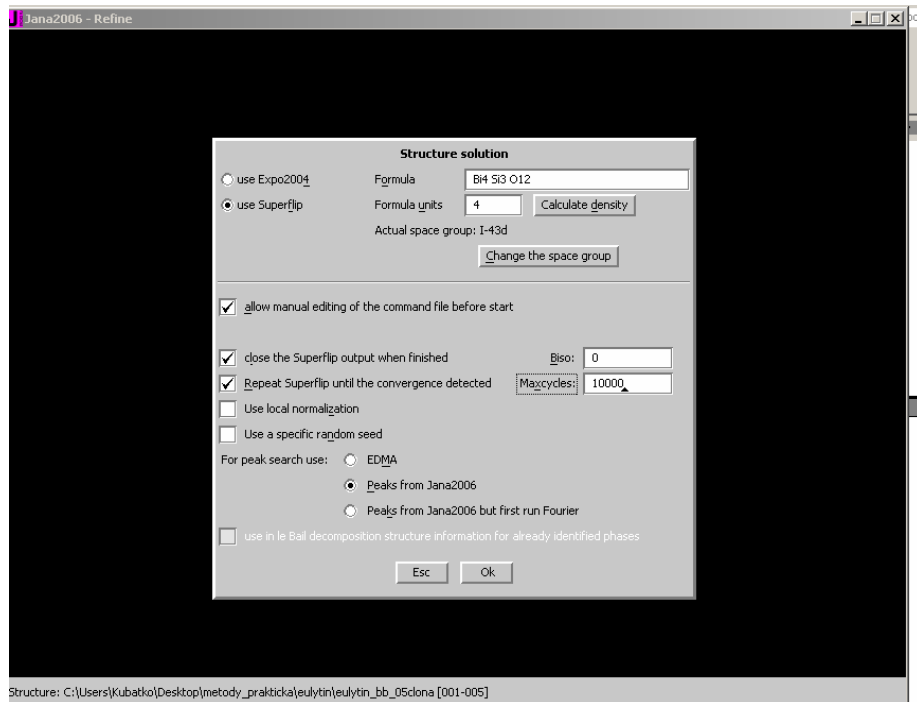
Decrease na Rwp=9% a GOF=3.75
 Activate refinement of the peak cutoff na 10 FWHM
 Pokles na Rwp=8.86% a 3.87 GOF

“Finish”
 “Yes”
 “Next”
 “Next”
 “Next”

Select centering I
 “Next”
 Select I -4 3 d
 “next”

Select “Accept the space group in the standard settings”
 And “Finish”
 Next
 Nerefinovat znovu
 Next
 Okno structure solution

Nastavte následovně

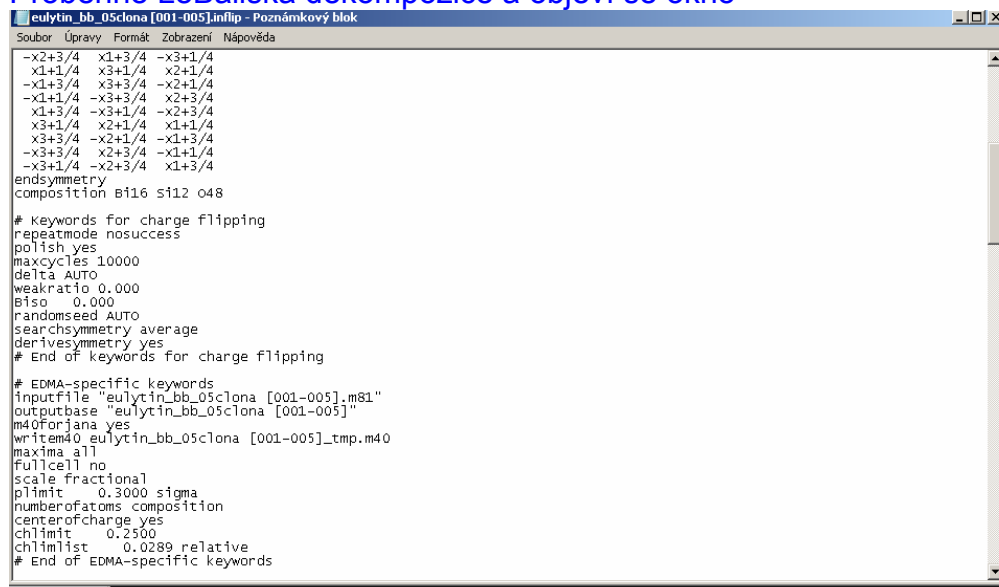


Structure: C:\Users\Kubacko\Desktop\metody_prakticka\elytin\elytin_bb_05clona [001-005]

Při jiném nastavení Z, hodnoty hustoty vycházejí nereálně. Takto je okolo 6.7 g.cm^{-3} .

OK

Proběhne LeBailská dekompozice a objeví se okno



Kde přepíšete v řádce “repeatmode nosuccess” na “repeatmode 5”
 Okno zavřete a dejte uložit (optional)

Řešení konvergovalo. Dejme “Accept the results”

Problem

2. Rietveld refinement eulytinu, kub. $\text{Bi}_4(\text{SiO}_4)_3$

File, Structure, New, Eulytite

Structure from CIF, next

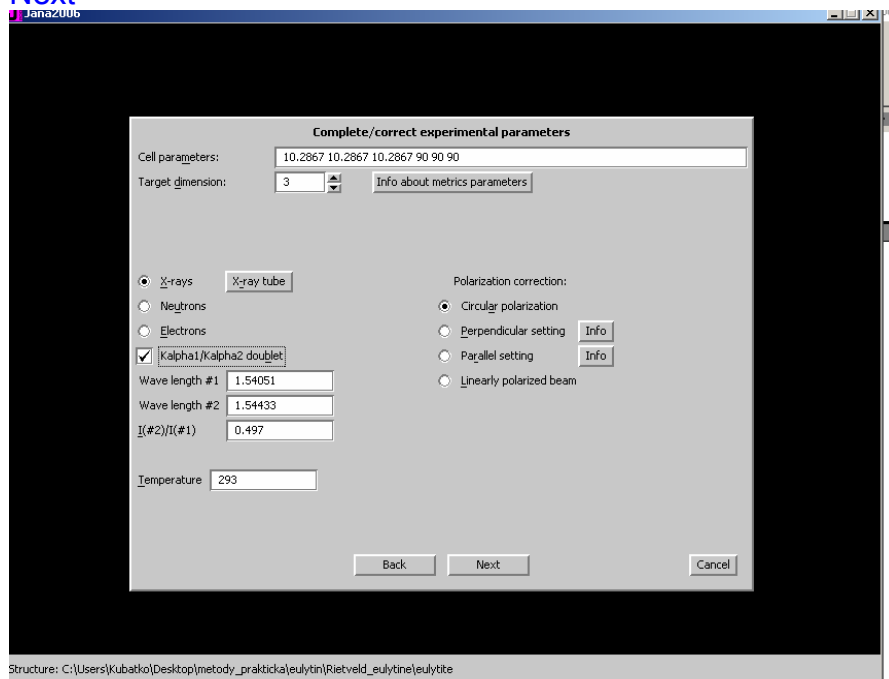
Vyber Eulytine.cif, OK

Next

Vyber Powder data, Various CW

Select Bragg-Brentano fixed divergence slit

Next



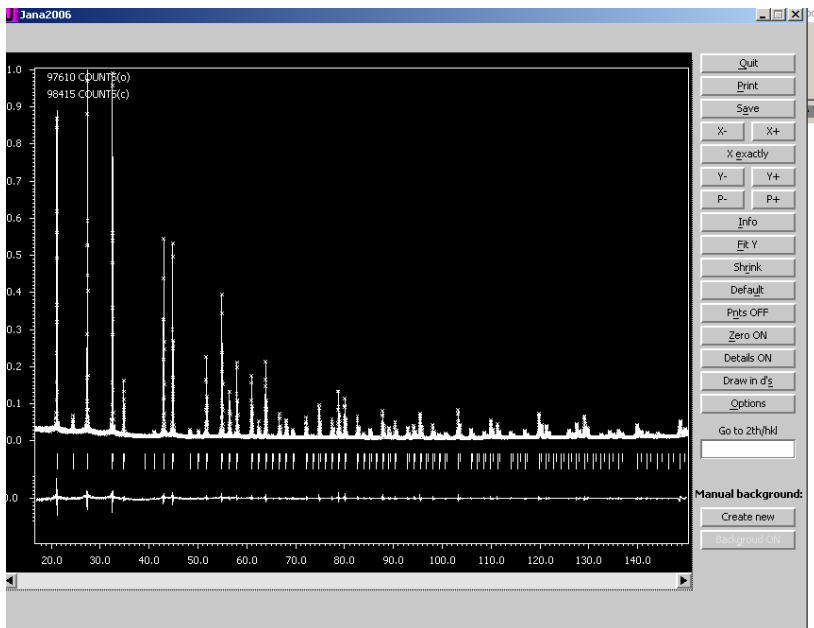
Next

Finish

OK

Go to Refine, select 100 cycles, Apply Berar's correction and Make only profile matching

Do LeBail



Pak Refinement options, Switch-off Profile Matching a také Automatic refinement keys. OK. Dejte pouze Yes, nezapínejte refinement.

Edit atoms

Select all

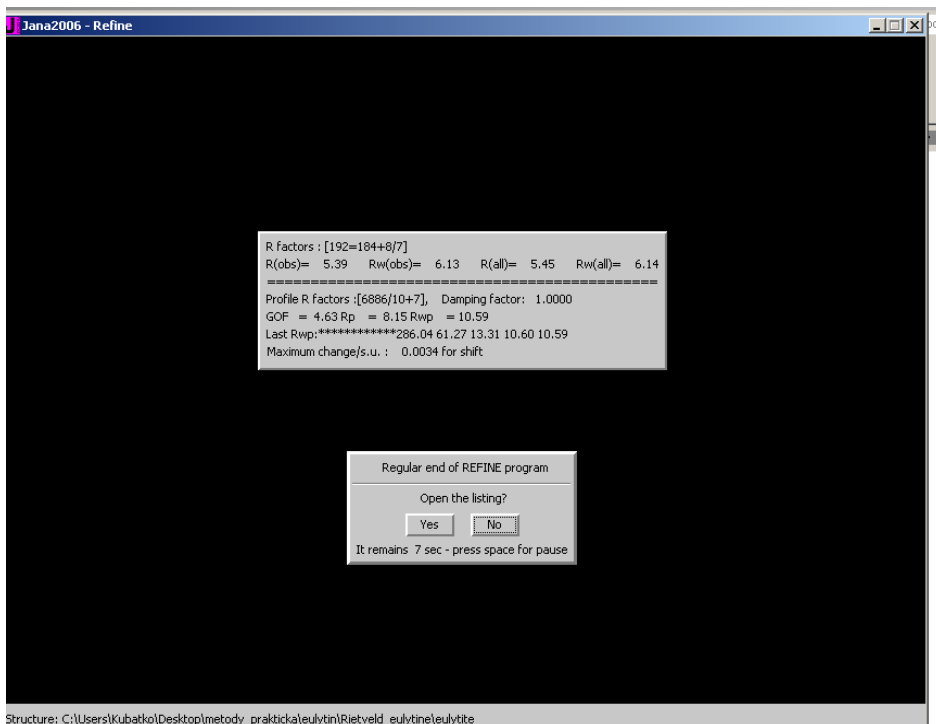
Dvojklik na jeden z atomů

V okne jdete na záložku Edit a dejte Fix all

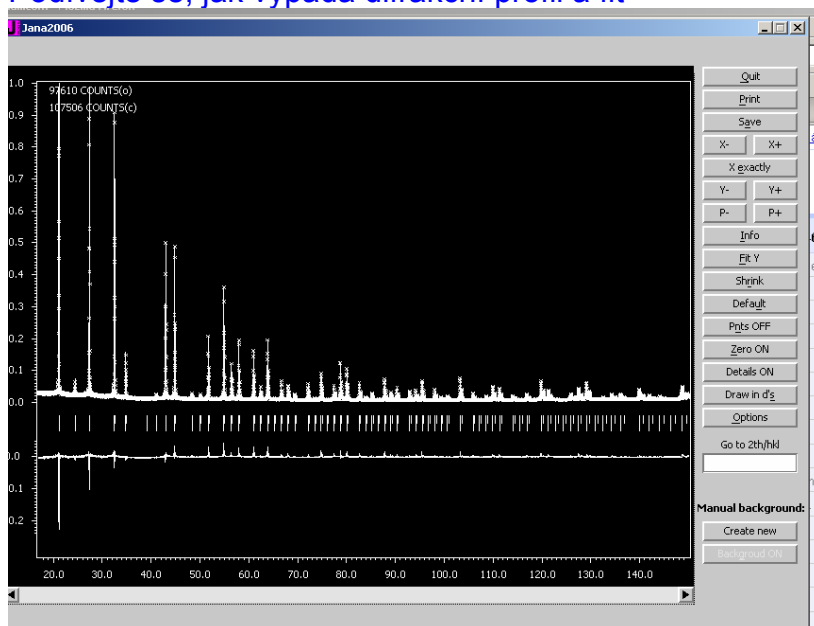
OK, OK, Yes

Pak začněte Refine

Refinement by se měl chytit po několikanásobné změně škálového faktoru



Podívejte se, jak vypadá difrakční profil a fit



A zjistíte, že zcela jinak než předchvílí, zejména intenzity na prvních dvou difrakčních maximech jsou podfitovány.

“Rozumně” vypadající fit si uložte pod nějakým chytrým jménem a pokračujte s ním.

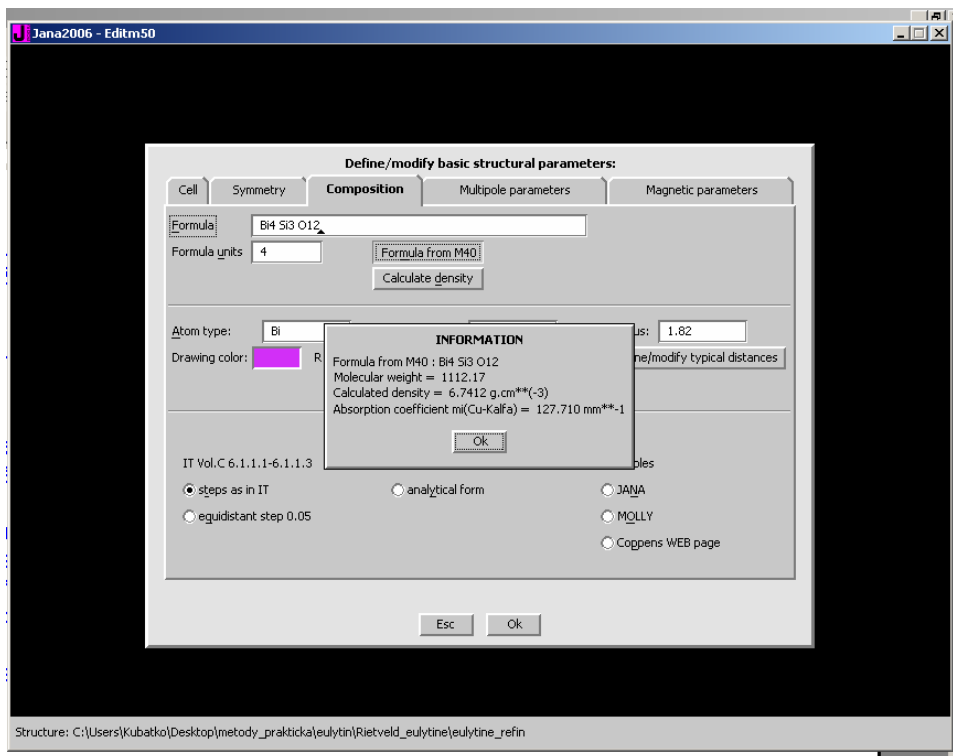
Zkuste postupně povolit atomové koordináty. Ukážeme si jak je v tomto případě možné/důležité postupovat. To samé platí pro ADP, které zkusíme povolit a refinovat.

Zjistíme, že většina (alespoň u mne Si a O mají ADP non-positively definite).

Pokusíme se nyní odhalit příčinu. Pohledem na difrakční profil a kalkulovaný pochopitelně odhalíme značné difference v intenzitách.

Nuže uvažme, že látka, kterou jsme podrobili difrakčnímu experimentu obsahuje 4 atomy Bi (83 elektronů) na buňku při $Z = 4$, tedy 16 atomů v základní buňce, jejíž objem je 1000 \AA^3 . To je látka o značné absorpční schopnosti pro RTG záření, nejméně měkkého jako je CuKalpha.

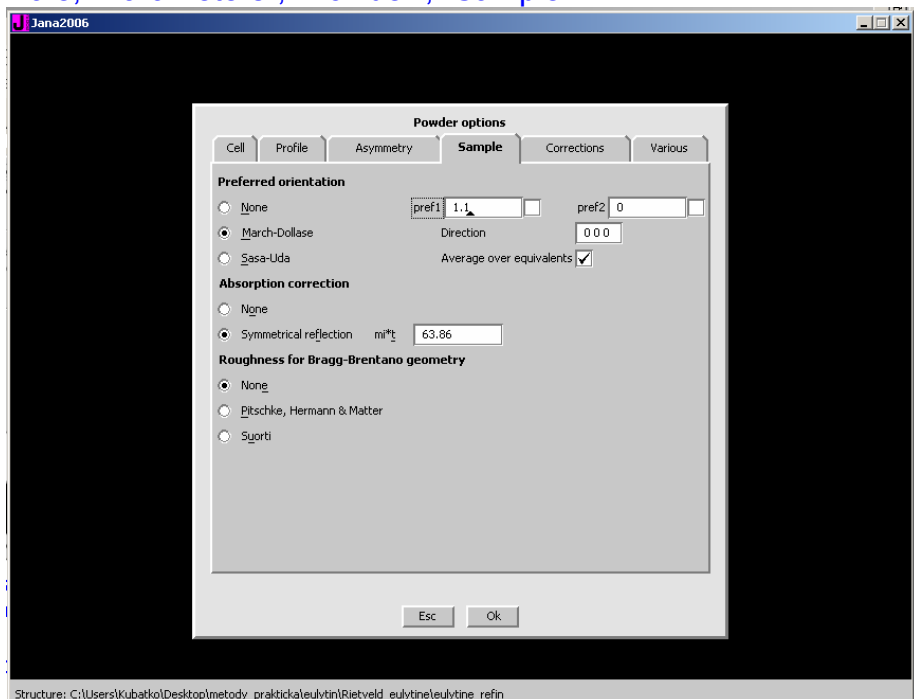
Informaci o absorpčním koeficientu mí pro danou látku a záření nalezneme pod ikonkou “Edit M50” v hlavním okně



Pohlídáme si počty vzorcových jednotek (okamžitě se projeví v hodnotě hustoty a Absorption coefficient).

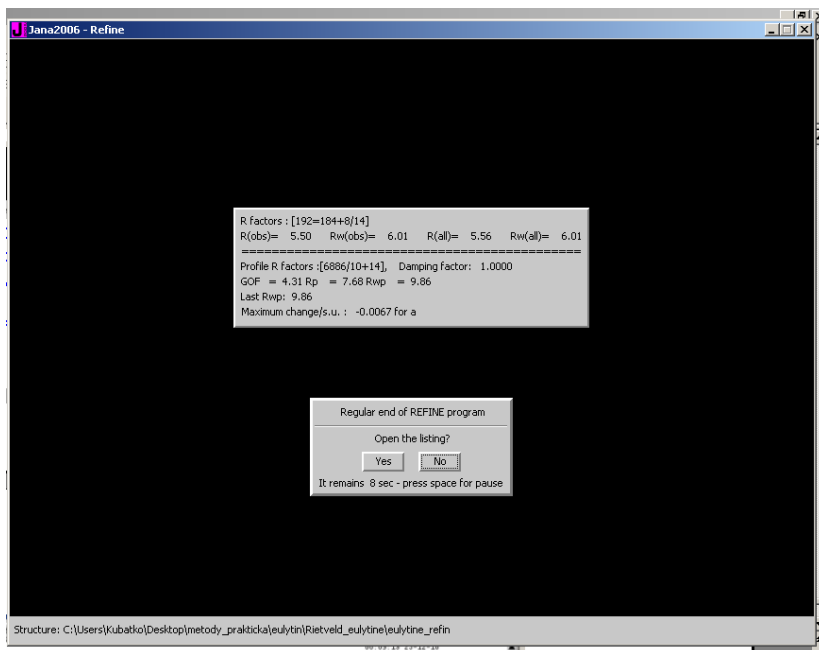
OK, změny přijmout, OK.

Dále, "Parameters", "Powder", "Sample"

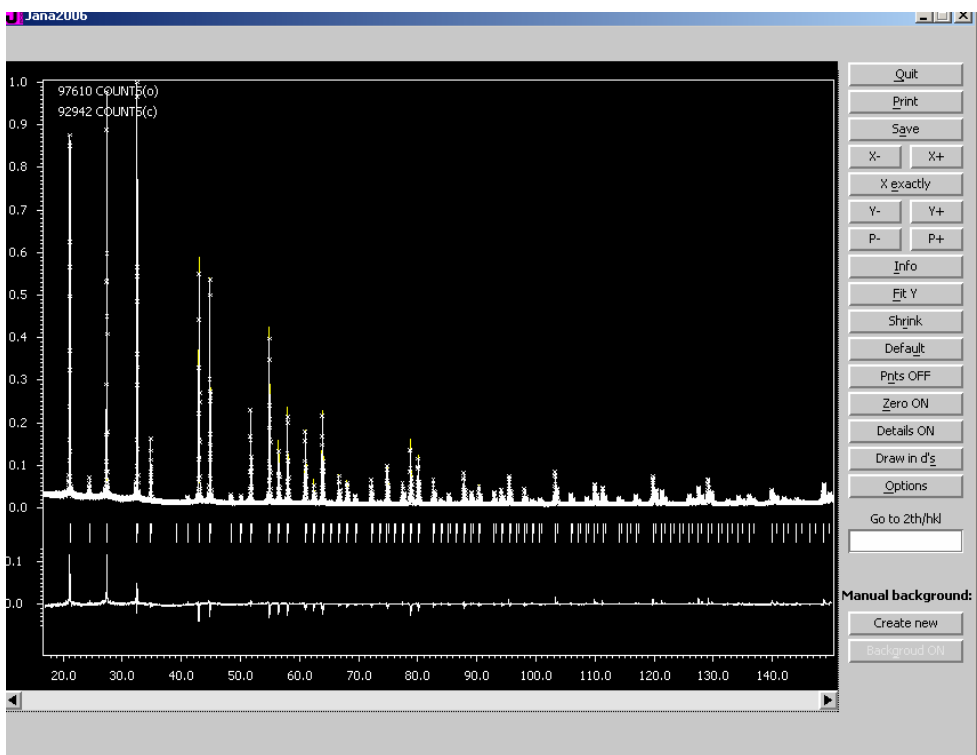


Zapněte volbu "Absorption correction" ve formě $\mu \times \text{thickness}$ (zadáno 0.5 mm), absorpční koeficient má rozměr mm^{-1} , tento parametr tedy funguje jako jakýsi škálový faktor.

Proveďte refinement kompletní (koordináty, ADP)



Reálnější hodnoty, žádné záporné ADP (ani O atom). OK



Slušný fit, i když intenzity prvních dvou difrakcí "podfitované" (dost častý efekt). Na to, jak jaká je to látka, celkem dobrý výsledek.

```

structure : 00:09:15 23-12-10
*****
* Changes overview *
*****
More realistic s.u.'s can be achieved by applying the Berar's factor : 7.292
The correction has been applied

=====
      scale1 scale2 scale3 scale4 scale5 scale6
0      0.186374* 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.01
1      0.186391* 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.00
2      0.186396 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000
su      0.002418 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000

=====
T0verall
0      0.000000 0.00
1      0.000000 0.00
2      0.000000
su      0.000000

=====
      shift  sycos  sysin
0      -6.132227* 0.000000 0.000000 -0.10
1      -6.146337* 0.000000 0.000000 0.02
2      -6.144624 0.000000 0.000000
su      0.153688 0.000000 0.000000

=====
      bckg1  bckg2  bckg3  bckg4  bckg5  bckg6
0      1205.312 -664.4600* 906.3056 -422.1626 223.7722 -120.3235 0.01
1      1205.381* -664.2055 906.6358 -421.9709 223.7847 -120.8911 0.01
2      1205.480 -664.1136 906.6070 -421.9409 223.8554 -120.8872
su      15.774 28.7042 35.4782 41.3072 45.0948 49.0074

=====
      S/L  H/L
0      0.015450* 0.028962 0.21
1      0.015834* 0.028962 0.04
2      0.015903 0.028962
su      0.001840 0.000000

=====
      a  b  c  alpha  beta  gamma  Volume  Density
0      10.30862* 10.30862 10.30862 90.00000 90.00000 90.00000 1095.473 6.741177 0.05
1      10.30863* 10.30863 10.30863 90.00000 90.00000 90.00000 1095.477 6.741152 -0.03
2      10.30863 10.30863 10.30863 90.00000 90.00000 90.00000 1095.475 6.741165
su      0.00024 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.026 0.000153

=====
      cu  cp  cv  cw  cw
0      0.000000 0.000000 1.647918* 0.000000 -0.04
1      0.000000 0.000000 1.632242* 0.000000 0.01
2      0.000000 0.000000 1.635408 0.000000
su      0.000000 0.000000 0.376364 0.000000

=====
Refinement program page= 10

```

```

Jana2006
Refinement program page= 10
structure : 00:09:15 23-12-10

      LK  LLe  LY  LYe
0      0.000000 0.000000 7.260654* 0.000000 -0.02
1      0.000000 0.000000 7.250481* 0.000000 -0.01
2      0.000000 0.000000 7.244788 0.000000
su      0.000000 0.000000 0.423700 0.000000

=====
      pref1  pref2
0      1.100000 0.000000 0.00
1      1.100000 0.000000 0.00
2      1.100000 0.000000
su      0.000000 0.000000

=====
B1
      ai  x  y  z  Uiso
0      0.333333 0.085312 0.085312 0.085312 0.032305* 0.01
1      0.333333 0.085313 0.085313 0.085313 0.032323* 0.01
2      0.333333 0.085314 0.085314 0.085314 0.032334
su      0.000000 0.000414 0.000000 0.000000 0.001418

=====
S1
      ai  x  y  z  Uiso
0      0.250000 0.375000 0.000000 0.250000 0.011504* 0.00
1      0.250000 0.375000 0.000000 0.250000 0.011619* 0.01
2      0.250000 0.375000 0.000000 0.250000 0.011667
su      0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.009132

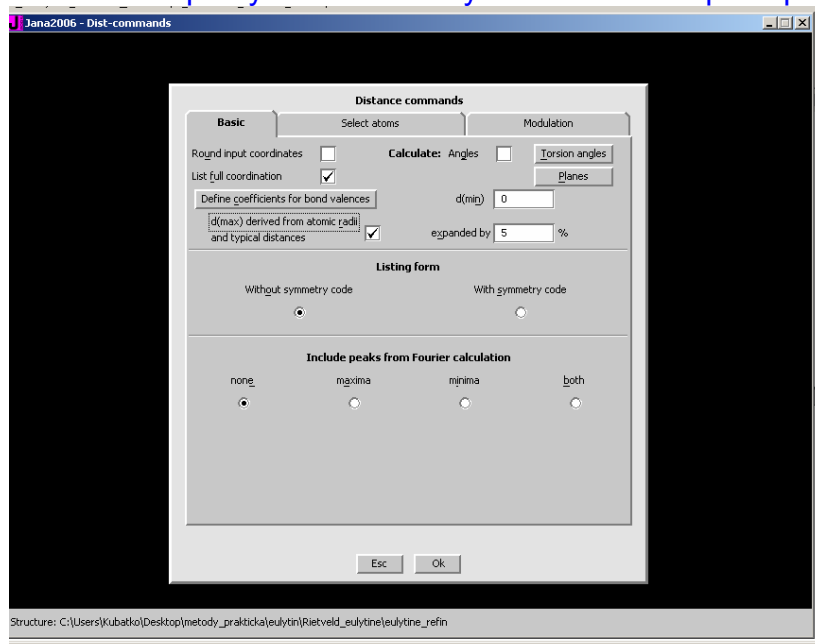
=====
0
      ai  x  y  z  Uiso
0      1.000000 0.057398 0.126465 0.279119 0.045170* -0.01
1      1.000000 0.057436 0.126527 0.279122 0.044784* -0.01
2      1.000000 0.057448 0.126581 0.279134 0.044543
su      0.000000 0.006338 0.006430 0.005511 0.023635

=====
There were no correlations larger than 0.900 in the last refinement cycle

=====
su  cu  cv  cw  cw
1.647918* 0.000000 -0.04
1.632242* 0.000000 0.01

```

Velmi užitečnou kontrolu refinementu krystalových struktur představuje Bond-valence analýza. Tato je v případě JANY implementovaná v rutině DIST. Rozklikneme pravým tlačítkem myši ikonu DIST a postupujeme následovně.



Odklikněte d(max) volbu a vyplňte d(max) 3 a d(min) 0.5, po té spustíte “Define coefficients...”

Definujte 1st atomic type jako Bi, 2nd jako O, rozklikněte “From file” a zadejte hodnotu 2.094 a 0.37, OK, a nahrajte do okna. Totéž udělejte i pro pár Si a O. Je dobré se koncentrovat, jaké zadáte valence prvků, často se dá rychle udělat chyba.

OK a OK.
Yes+start

Open listing, dojedte až nakonec, kde zjistíte následující

```
*****
* List of bond valences *
*****
```

```
Bond valence for : Bi    4.0(3)
Bond valence for : Si    3.3(3)
Bond valence for : O     2.1(2)
```

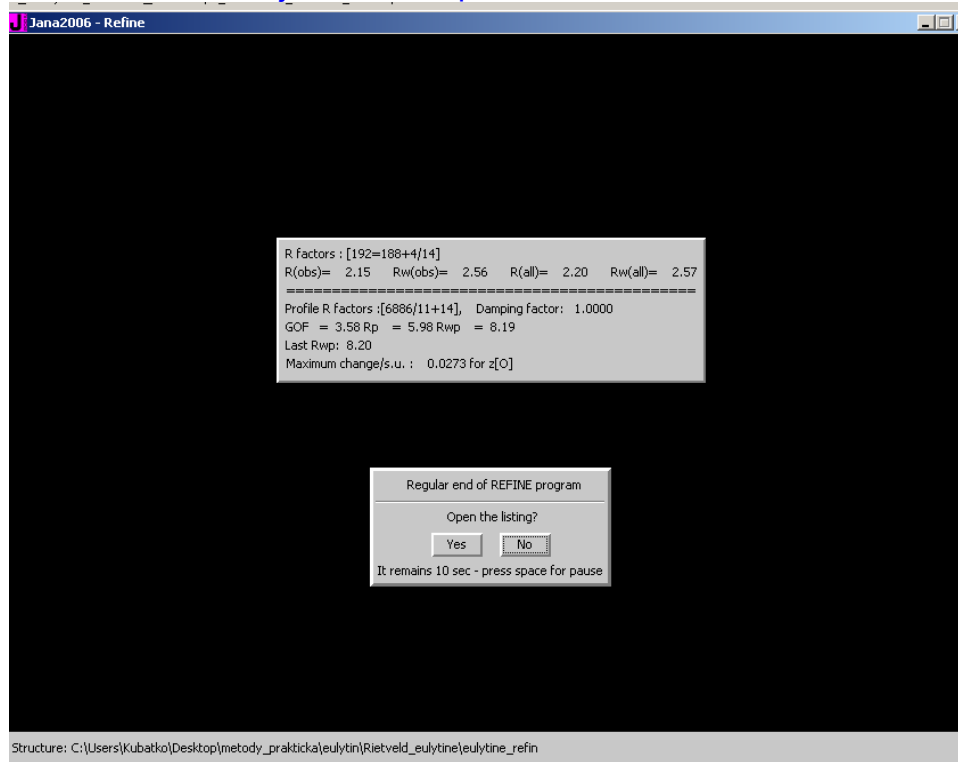
Kde kyslík ok, Bi je diference 1.0 v.u. a Si také 1.0 v.u., což je hodně.

Můžeme přemýšlet, co s tím.

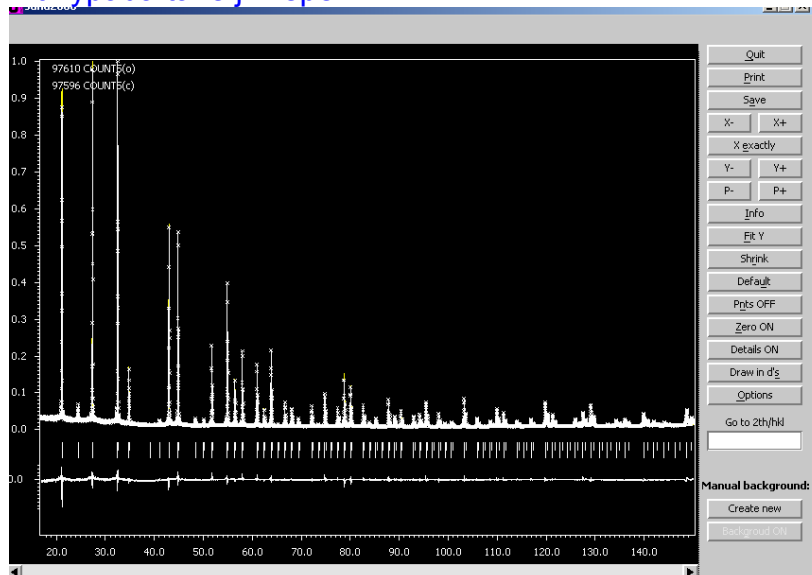
Pohledem na data zkusme něco vymyslet.

“Powder”, “Sample”, “Roughness”
Type “Suorti 1”

Nechte refinovat. Zjistíte, že se po chvilce dostáváme na Robs=2.15.



Fit vypadá také již lépe:



Důležité je, že všechny ADP jsou nezáporné. Zkusme provést BV analýzu získaných meziatomových vzdáleností.

Bond valence for : Bi 3.2(3)
Bond valence for : Si 4.4(4)
Bond valence for : O 2.2(3)

Což je již o mnoho lepší
 Bi^{3+} , Si^{4+} , O^{2-}

Tak to by bylo. Ještě nám zbývají možnosti exportu dat, což si ukážeme v závěru.

Good night.