

Software Development for Crystal Structure Determination

Tajabor, N. Fuji, A.

Faculty of Sciences, Ferdowsi University of Mashhad

Key words : *Crystal Structure, Triclinic, Monoclinic, Orthorhombic, Tetragonal, Hexagonal, Cubic*

Abstract : A software in fortran is developed to determine crystal structure of cubic, tetragonal, hexagonal and orthorhombic crystals from powder diffraction d values. The general Itós method is also used for triclinic and monoclinic crystals.

پژوهشی

تهیه نرم افزار تعیین ساختار بلور

ناصر تجبر ابوالقاسم فوجی

دانشکده علوم، دانشگاه فردوسی مشهد

چکیده: در این مقاله اصول کلی برنامه های رایانه ای به زبان فرترن برای تعیین ساختار های مکعبی، شش گوشی، چهار گوشی و راست گوشی ارائه شده است. همچنین روش عمومی ایتو برای تعیین ساختار های تک میلی و سه میلی توضیح داده شده است.

واژه های کلیدی: ساختار بلوری، مکعبی، چهار گوشی، شش گوشی، راست گوشی، تک میل، سه میل

مقدمه

تعیین ساختار بلورها و شاخص گذاری میلر صفحات بلوری یکی از مباحث مهم در بلورشناسی با پرتو X است. ولی محاسبات مربوط به آن با توجه به نامشخص بودن شبکه بلوری کاری وقت گیر و طاقت فرساست. این کار تلاشی است جهت نوشتن برنامه های کامپیوتری به زبان فرترن برای تعیین شبکه بلورها.

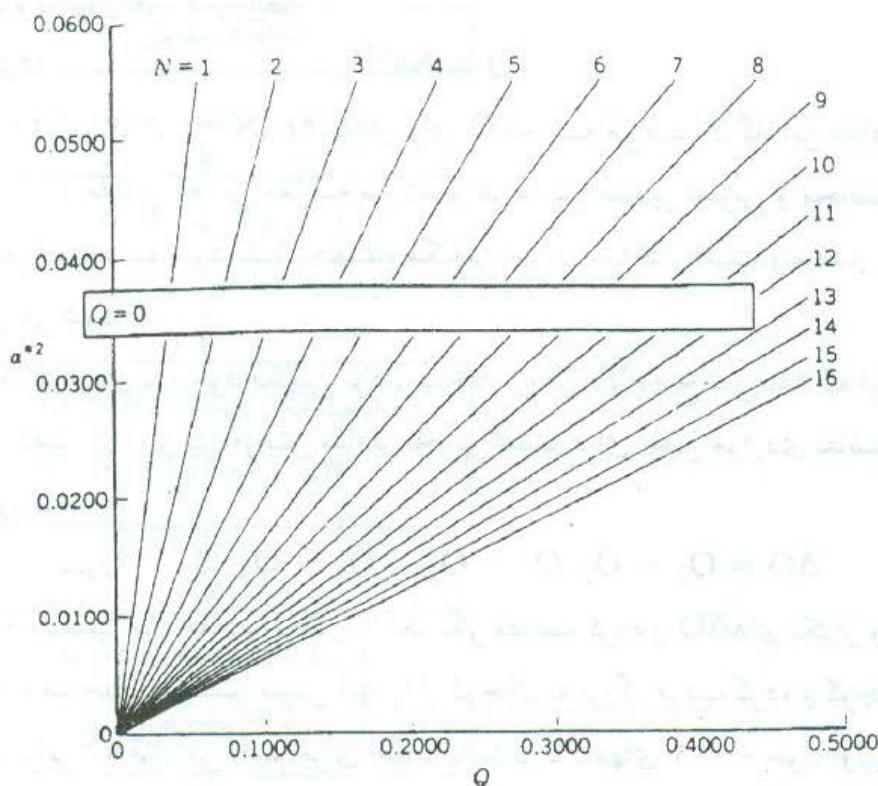
ساختار مکعبی

برای تعیین ساختار بلورهای مکعبی از نمودار² a^* بر حسب Q [شکل ۱] استفاده

$$\text{می شود که } \frac{1}{a} = a^* \text{ ثابت شبکه وارون است و}$$

$$Q_{hkl} = \frac{1}{d_{hkl}^2} \quad (1)$$

که در آن d_{hkl} فاصله صفحات برآگ در فضای مستقیم است [۱ و ۲]. با تعیین d_{hkl} ها از پراش پرتو X، و پس از تعیین Q_{hkl} از معادله (۱) مقادیر Q را روی محور افقی شکل (۱)



شکل ۱ نمودار a^{*2} بر حسب Q برای تعیین ساختارهای مکعبی.

بر یک نوار کاغذی علامت‌گذاری می‌کنیم و سپس نوار را در طول محور قائم به بالا حرکت می‌دهیم، به طوری که همواره صفر علامت نوار بر یکی از خطوط نمودار قرار گیرد. در چنین حالتی ساختار مکعبی است و مقدار مشخص شده روی محور قائم برابر a^{*2} خواهد بود و در نتیجه از رابطه $\frac{1}{a} = a^{*2}$ ثابت شبکه به دست می‌آید. برای تعیین نوع شبکه برآمده از بازتابهای مجاز ساختار مکعبی استفاده می‌کنیم. چنانچه هر یک از مقادیر تجربی بر خطی از نمودار جز مقادیری نظیر ۷ و ۱۵ و ۲۳ و... قرار گیرد ساختار مکعبی ساده است. در صورتی که مجموع شاخصهای میلر زوج باشد، $h + k + l = 1$ است، اگر همه شاخصها زوج و یا همه فرد باشند، ساختار مرکزدار (bcc) خواهد بود و اگر تمامی شاخصها زوج و با رابطه $h + k + l = 4n$ هر عدد صحیح مثبت) سازگار باشند، ساختار الماسی است.

برنامه رایانه‌ای نیز بر همین اساس نوشته شد، ولی بجای استفاده از نمودار از معادلات خطوط استفاده می‌کند، یعنی مقدار a^{*2} را از صفر تا ۰/۱ با گامهای ۰/۰۰۱ تغییر

می‌دهد و به ازای هر a^* از رابطه

$$Q = Na^{*2} \quad (2)$$

به ازای $48, 3, 2, 1, N = 1, 2, 3, \dots, 48$ مقدار برای Q محاسبه می‌کند. آن‌گاه این مقادیر را با دقت $1/100$ با مقادیر تجربی مقایسه می‌کند و هرجایین مقادیر تجربی و محاسبه شده سازگاری کامل دیده شود نشان دهنده مکعبی بودن ساختار است و مقدار a^* نیز مشخص می‌شود.

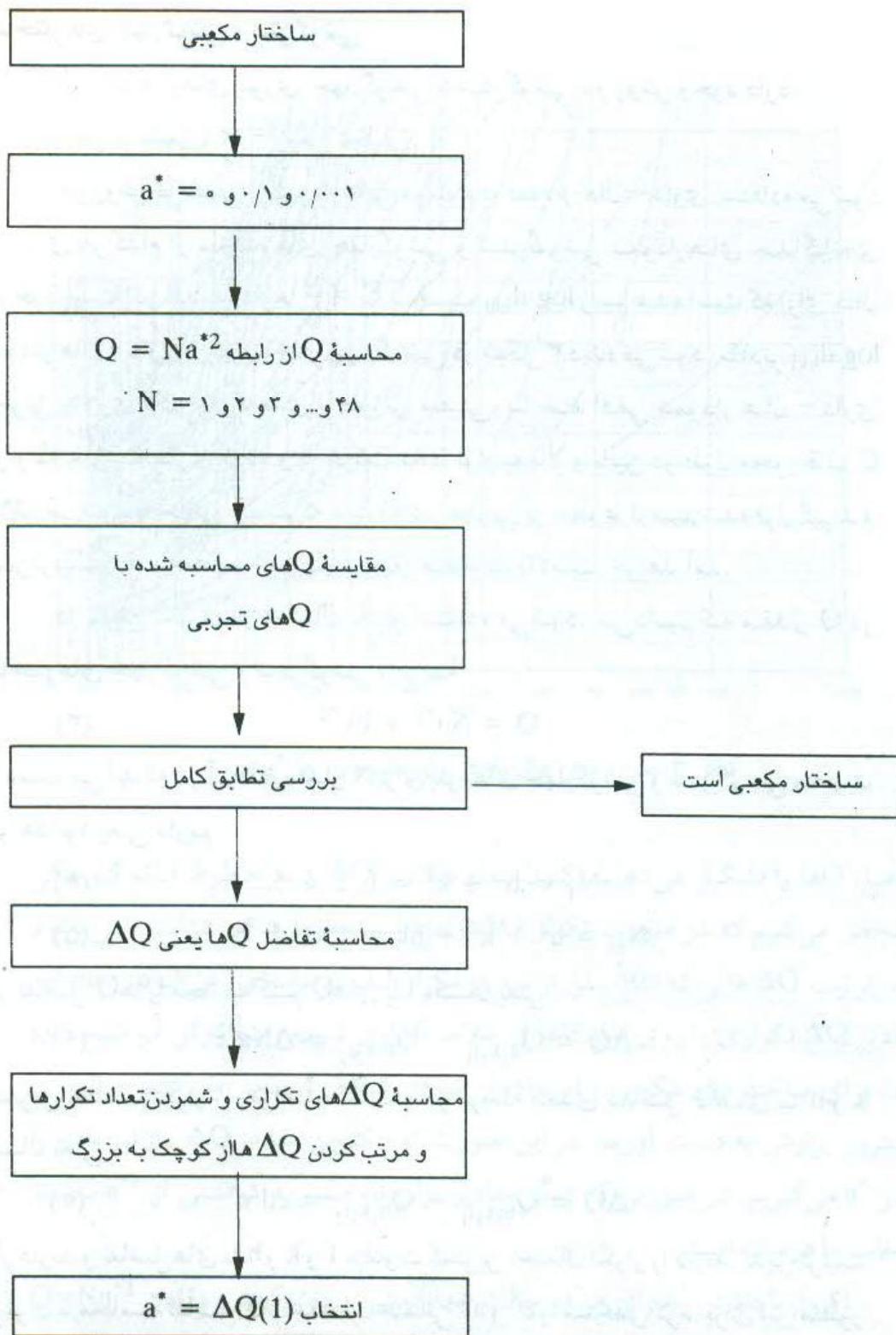
در مواردی با وجود مکعبی بودن ساختار روش بالا پاسخ نمی‌دهد که این خطا ناشی از دقت $1/100$ و نیز افزایش مقادیر تجربی است. برای چنین مواردی تفاضل Q را به صورت

$$\Delta Q = Q_1 - Q_2, Q_1 - Q_3, \dots, Q_2 - Q_3, Q_2 - Q_4, \dots$$

تشکیل می‌دهیم. حال مقادیر ΔQ را با یکدیگر مقایسه کرده و تعداد تکرارها را مشخص می‌کنیم. سپس آنها را از کوچک به بزرگ مرتب کرده و کوچکترین ΔQ مقدار را برابر a^* قرار می‌دهیم. برای اطمینان بیشتر با گامهای $1/100$ حول اولین ΔQ مقدار a^* را تغییر داده و به روش شرح داده شده در بالا Q ‌ها را محاسبه و با مقادیر تجربی مقایسه می‌کنیم. با توجه به سازگاری کامل و بازتابهای مجاز، نوع شبکه مکعبی مشخص می‌شود. طرح واره مراحل بالا در شکل ۲ نشان داده شده است. چند مثال از بلورهای مکعبی که با این روش حل شده‌اند در جدول ۱ فهرست شده و با مقادیر حاصل از کارت‌های ASTM مقایسه شده‌اند.

جدول ۱ مقایسه یارامتر a ساختار مکعبی حاصل با داده‌های موجود.

فرمول شیمیایی	a حاصل از کارت	a حاصل از کار حاضر	نوع شبکه
Cu_2O	۴/۲۶۹۶	۴/۲۶۸۵	fcc
$CsCl$	۴/۱۲۲	۴/۱۲۲۲	p
$\beta\text{-CsCl}$	۷/۰۹۴	۷/۱۰۱۲	bcc
Cr	۲/۸۸۲۹	۲/۸۸۲۷	bcc
Au	۴/۰۷۸۶	۴/۰۷۷۶	bcc
$NaClO_3$	۶/۵۷۵۶	۶/۵۷۲۷	p



شکل ۲ طرح واره تعیین ساختار مکعبی.

ساختارهای چهارگوشی و ششگوشی

برای تعیین ساختارهای بلوری چهارگوشی و ششگوشی دو روش وجود دارد:

۱) - روش ترسیمی، ۲) - روش تحلیلی.

در روش ترسیمی از نمودارهایی موسوم به نمودار هال - داوی استفاده می‌شود که برای هر کدام از ساختارهای چهارگوشی و ششگوشی نمودارهای جداگانه‌ای موجود است. در این نمودارها $C = \frac{c}{a} \log d_{hkl}$ برحسب رسم شده است که برای مثال نمودار هال - داوی برای ساختار چهارگوشی در شکل ۳ دیده می‌شود. مقادیر d_{hkl} $\log d_{hkl}$ تجربی را روی یک نوار کاغذی با مقیاس معینی، با خط افقی نمودار هال - داوی مربوطه علامت‌گذاری کرده و با حرکت دادن نوار به بالا و پایین در طول محور قائم C تلاش می‌شود به حالتی برسیم که همه مقادیر تجربی بر خطوط ترسیم شده قرار گیرند و بدین ترتیب نوع ساختار و شاخصهای میلر صفحات به دست خواهد آمد.

در روش تحلیلی از احتمال تکرار استفاده می‌شود. می‌دانیم که مقدار Q در

ساختارهای چهارگوشی و ششگوشی از رابطه

$$Q = Na^{*2} + l^2 c^{*2} \quad (3)$$

به دست می‌آید که در آن فقط مقدار N برای بلورهای چهارگوشی و ششگوشی متفاوت خواهد بود یعنی داریم

$$N_T = h^2 + k^2 = 1, 2, 4, 5, \dots \quad (4)$$

$$N_H = h^2 + k^2 + hk = 1, 3, 4, 7, \dots \quad (5)$$

اگر تفاضل Q ها را محاسبه کنیم Q های با ایکسان یعنی

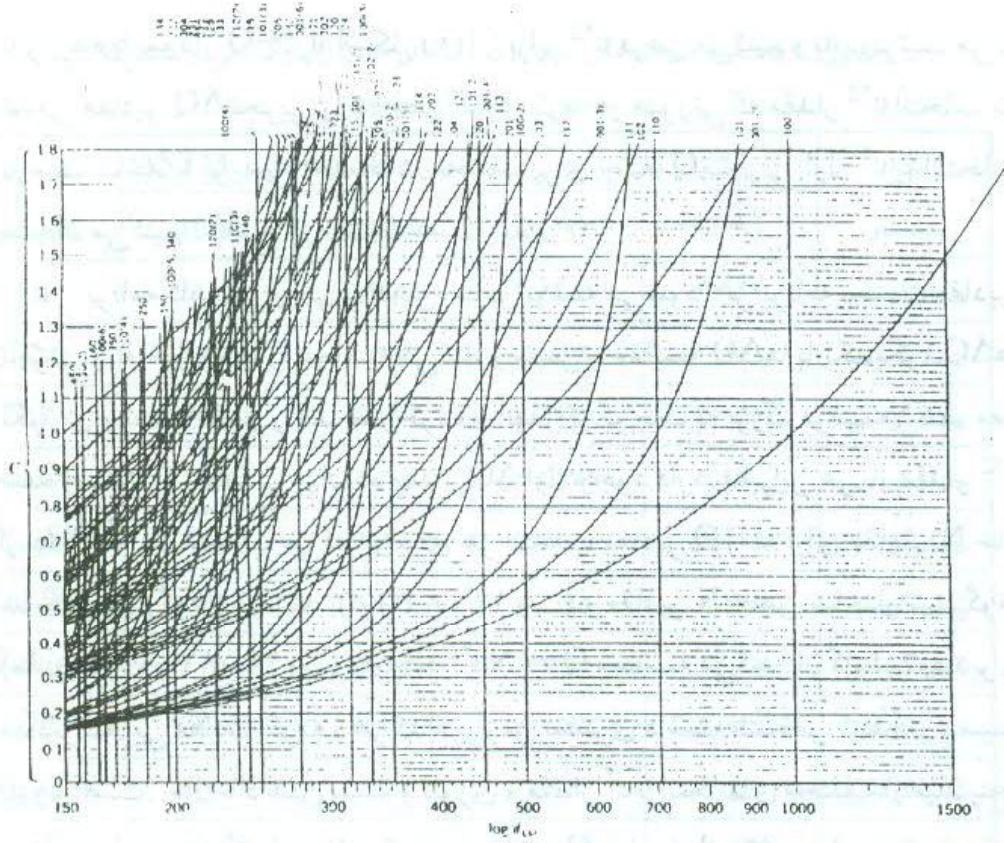
$$\Delta Q = Q_{h_1 k_1 l_1} - Q_{h_2 k_2 l_1} = \Delta Na^{*2} \quad (6)$$

بیشترین احتمال تکرار را خواهند داشت و در مرحله بعدی تفاضل Q های با h و k ایکسان یعنی

$$\Delta Q = Q_{h_1 k_1 l_1} - Q_{h_1 k_1 l_2} = \Delta l^2 c^{*2} \quad (7)$$

قرار دارند و تفاضل های با h و k و 1 متفاوت کمترین احتمال تکرار را دارند. بدین ترتیب می‌توان با محاسبه تفاضل Q ها مقادیر احتمالی a^{*2} و c^{*2} را مشخص کرد. برای این منظور نخست با کم کردن همه Q ها از یکدیگر به صورت

$$\Delta Q = Q_1 - Q_2, Q_1 - Q_3, \dots, Q_2 - Q_3, Q_2 - Q_4, \dots$$



شکل ۳ نمودارهای هال داوی برای بلورهای چارگوشی.

تفاضل Q ‌ها را تشکیل می‌دهیم. اکنون تمام مقادیر ΔQ را با خطوط قائم کوچکی مشخص می‌کنیم که در صورت تکرار ΔQ ارتفاع این خطوط قائم افزایش می‌یابد و بدین ترتیب ΔQ ‌هایی که مثلاً بیش از سه بار تکرار شده‌اند مشخص می‌شوند. حال این مقادیر ΔQ تکراری را روی نوار کاغذی علامت‌گذاری کرده و به روش توضیح داده شده برای ساختارهای مکعبی و استفاده از نمودار شکل ۱ سعی می‌کنیم حالتی با بیشترین برآذش به دست آوریم. در این صورت کوچکترین مقدار ΔQ برآذش یافته را برابر a^* می‌گیریم. در صورتی که دیگر مقادیر برآذیده مضرب درستی از a^* باشند انتخاب ما درست است.

اکنون با داشتن a^* برای هر دو حالت چهارگوشی و ششگوشی مقادیر $Q = Na^{*2}$ را محاسبه کرده و با روابط (۴) و (۵) مقایسه می‌کنیم. در این صورت هر برآذش نشان دهنده نوع سیستم است. برای انتخاب c^* کوچکترین مقدار از میان مقادیر ΔQ تکراری

نابرازیده با نمودار $Q-a^2$ [شکل (۱)] را برابر c^2 فرض می‌کنیم و بدین ترتیب می‌توان تمامی مقادیر ΔQ تجربی را شاخص‌گذاری کرد. در صورتی که مقدار c^2 انتخاب شده درست نباشد با بررسی احتمالات مختلف برای چند Q تجربی اول c^2 را انتخاب و امتحان می‌کنیم تا پاسخ درست به دست آید.

برنامه کامپیوتری نیز بر همین اساس نوشته می‌شود. این برنامه نخست مقادیر Q تجربی و تفاضل Q ‌ها را محاسبه می‌کند و سپس با مقایسه ΔQ ‌ها با یکدیگر، ΔQ ‌های تکراری و تعداد تکرار را مشخص کرده و آنها را از کوچک به بزرگ مرتب می‌کند. معلوم شده است a^2 حتماً در میان ده مقدار Q اول وجود دارد. بنابراین هر بار مقدار a^2 را از ده ΔQ اول انتخاب می‌کند و برای هر انتخاب مقادیر Q را به ازای مقادیر N خاص ساختار چهارگوشی (مانند ۲، ۵، ۸، ۱۰ و ...) و مقادیر N خاص ساختار ششگوشی (مانند ۳ و ۷ و ۱۲ و ۱۹ و ...) از رابطه $Na^2 = Q$ محاسبه می‌کند. آن‌گاه این مقادیر را با مقادیر تجربی مقایسه کرده و هر کدام برازش یافته باشد مشخص کننده نوع سیستم بلوری است. حال با داشتن سیستم بلوری و مقدار a^2 با انتخابهای مختلف از میان پنج Q تجربی اول مقدار c^2 را انتخاب کرده و مقادیر Q را از رابطه (۳) محاسبه و با مقادیر تجربی مقایسه می‌کند. هرگاه بدین طریق بتوانیم تمام مقادیر تجربی را شاخص‌گذاری کنیم انتخاب a^2 و c^2 درست است ولی به خاطر کلی بودن برنامه رایانه‌ای گاهی مضاربی از a^2 و c^2 واقعی در میان مقادیر انتخاب شده پیدا می‌شوند که می‌توان بر اساس آنها نیز تمام مقادیر تجربی را شاخص‌گذاری کرد. بنابراین باید مقادیر a^2 و c^2 را بالایش کرد تا پاسخ درست به دست آید. بدین منظور در هر مرحله و برای هر a^2 و c^2 مجموع خطاهای مقادیر d محاسبه شده، و حجم یاخته بسیط نیز محاسبه می‌شود. پاسخ درست پاسخی است که دارای کمترین خطأ و کوچکترین حجم یاخته بسیط باشد. طرح واره مراحل بالا در شکل ۴ نشان داده شده است. در جدول ۲ مثالهایی که با استفاده از برنامه رایانه‌ای حل شد، برای مقایسه با مقادیر حاصل از کارتھای ASTM ارائه شده است.

سیستم بلوری راست‌گوشی

در سیستم بلوری راست‌گوش مقادیر Q از رابطه

$$Q = h^2a^2 + k^2b^2 + l^2c^2 \quad (8)$$

جدول ۲ مقایسه پارامترهای a و c در ساختارهای چهارگوشی و ششگوشی حاصل با داده‌های موجود.

فرمول شیمیایی	ASTM a و c حاصل از کارت		کار حاضر a و c		نوع ساختار
	a(Å)	c(Å)	a(Å)	c(Å)	
In	۲/۲۵۱۷	۴/۹۴۵۹	۲/۲۴۸۹	۴/۹۴۲	چهارگوشی
β -Sn	۵/۸۲۱	۲/۱۸۲	۵/۸۲۴	۲/۱۸۱	چهارگوشی
NiF ₂	۴/۷۱	۲/۱۱۸	۴/۶۷۵۹	۲/۰۵۹	چهارگوشی
CaO ₂	۲/۵۴	۵/۹۱	۲/۴۲۷۵	۵/۹۲۰	چهارگوشی
Cu ₂ Sb	۴/۰۰	۶/۱۰	۴/۰۰	۶/۱۷۵	چهارگوشی
Ge Ti ₆	۷/۰۳۷	۵/۲۲۲	۷/۰۷۸	۵/۲۲۱	ششگوشی
CaCo ₃	۴/۹۸۹	۱۷/۰۶۲	۴/۹۹۱	۱۷/۰۷	ششگوشی
Te	۴/۴۵۷۲	۵/۹۲۹	۴/۴۵۷۲	۵/۸۹۹	ششگوشی
Na ₂ Co ₃	۵/۴۵۹	۶/۱۶	۴/۴۶۲	۶/۱۵۲	ششگوشی
CdSe	۴/۲۹۹	۷/۰۱	۴/۲۹۹	۷/۰۱۴	ششگوشی
Zn	۲/۶۶۵	۴/۹۴۷	۲/۶۶۲۶	۴/۹۲۲	ششگوشی
MgNa ₂	۴/۸۱۵	۱۵/۸۰	۴/۹۱۸	۱۵/۶۹۹	ششگوشی

به دست می‌آیند که در آن a^* ، b^* و c^* ثابت‌های شبکه وارونند. بنابراین تفاضل Q هایی

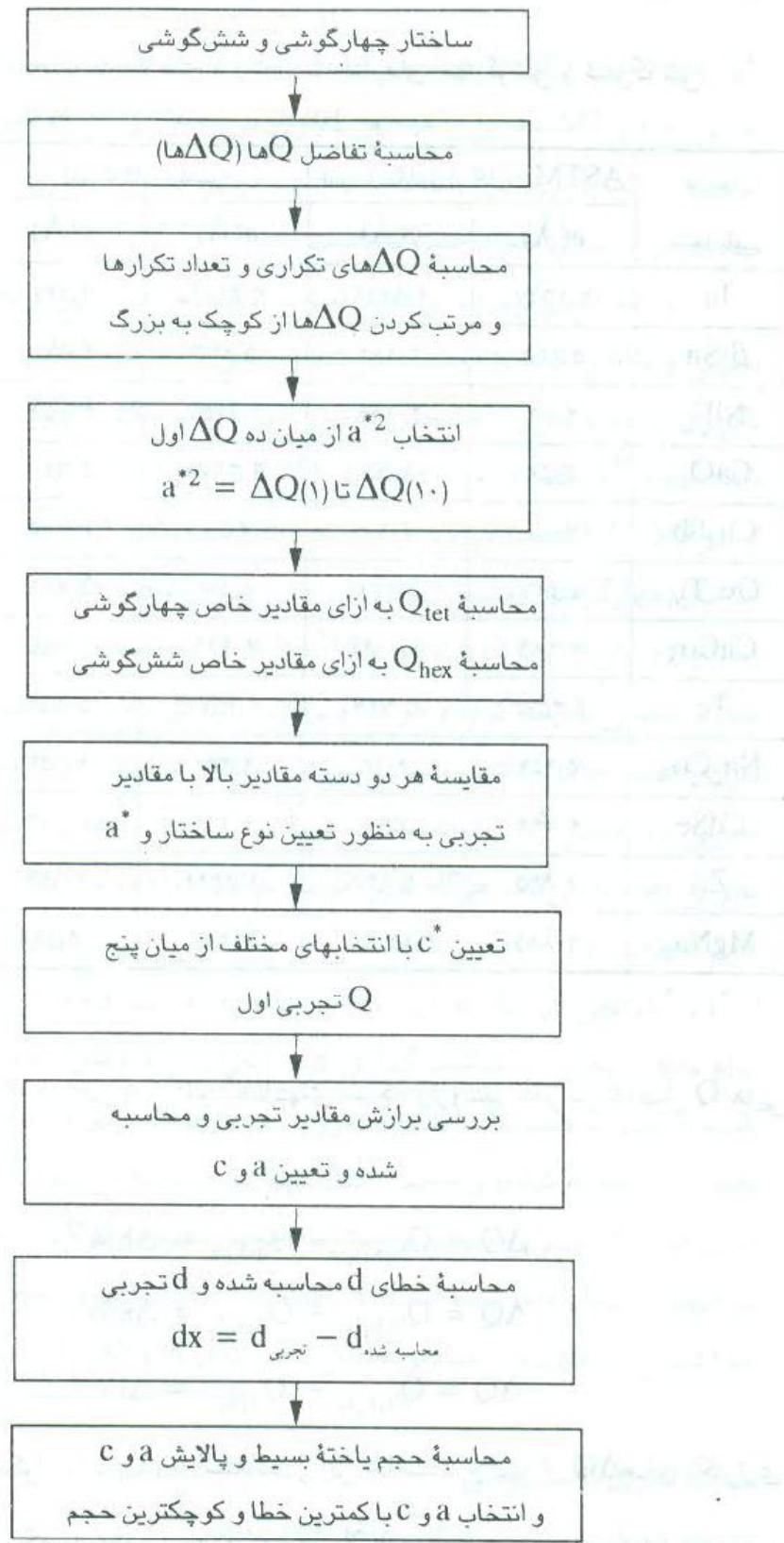
به صورت

$$\Delta Q = Q_{h_1 k_1 l_1} - Q_{h_2 k_1 l_1} = \Delta h^2 a^{*2} \quad (9)$$

$$\Delta Q = Q_{h_1 k_1 l_1} - Q_{h_1 k_2 l_1} = \Delta k^2 b^{*2} \quad (10)$$

$$\Delta Q = Q_{h_1 k_1 l_1} - Q_{h_1 k_1 l_2} = \Delta l^2 c^{*2} \quad (11)$$

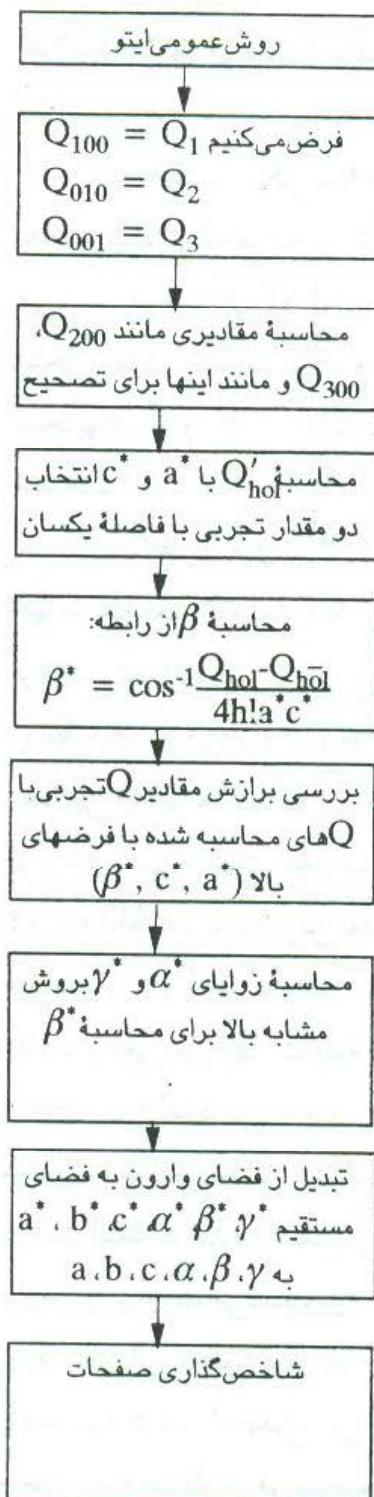
بیشترین احتمال تکرار را دارند. با استفاده از این خاصیت و نیز از ΔQ های تکراری می‌توان ثابت‌های شبکه را به دست آورد که معمولاً از روش ترسیمی موسوم به طرح لیپسون استفاده می‌شود. در این روش مقادیر ΔQ را به صورت خطوط افقی کوچکی



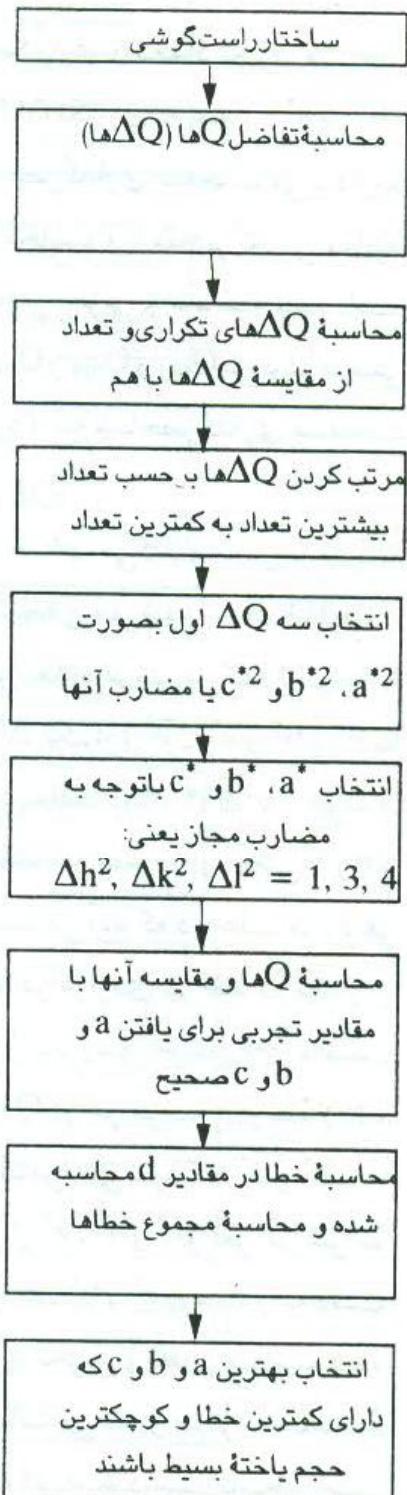
شکل ۴ طرح واره تعیین ساختارهای چهارگوشی و ششگوشی.

علامت‌گذاری می‌کنند و با استفاده از آن ΔQ ‌های تکراری و تعداد تکرار مشخص می‌شود. حال با انتخاب سه تا از کوچکترین مقادیر ΔQ تکراری به عنوان a^* و b^* و c^* (یا به عبارت دیگر Q_{100} و Q_{010} و Q_{001}) به شاخص‌گذاری صفحات می‌پردازیم، بدین ترتیب که Q صفحاتی مانند Q_{200} و Q_{300} و... را محاسبه و با مقادیر تجربی مقایسه می‌کنیم. در صورتی که بتوان چنین برازش‌هایی بین مقادیر تجربی و محاسبه شده یافت، انتخاب ما درست است و با محاسبه مقادیری مانند Q_{hk0} و Q_{0kl} و Q_{h0l} می‌توان درستی انتخابهای a^* و b^* و c^* را تأیید و یا آنها را اصلاح کرد و به شاخص‌گذاری صفحات پرداخت.

برنامه رایانه‌ای نیز ابتدا Q ‌ها و تفاضل Q ‌ها را حساب می‌کند و سپس با مقایسه آنها با یکدیگر ΔQ ‌های تکراری و تعداد تکرارها مشخص می‌شود. حال Q ‌ها را بر حسب تعداد تکرار از بیشترین تعداد تکرار به کمترین تعداد مرتب می‌کند. با توجه به روابط (۹)، (۱۰) و (۱۱) ملاحظه می‌شود که سه ΔQ تکراری اول a^* و b^* و c^* یا مضاربی از آنها هستند که این مضارب ΔQ فقط مقادیری مانند ۱، ۳، ۴، ۵، ۷... خواهند بود. با بررسی مثالهای مختلف دیده شد که فقط با انتخاب سه مضرب اول یعنی ۱ و ۳ و ۴ و سه ΔQ اول با بیشترین تعداد تکرار، ۹ مقدار به دست می‌آیند که در اغلب موارد هر سه مقدار a^* و b^* و c^* واقعی بین این ۹ عدد پیدا شدند. در مواردی نیز فقط دو مقدار از مقادیر واقعی بین آنها مشاهده شدند که می‌توان سومی را با بررسی احتمال‌های مختلف از میان آن ۹ عدد برای a^* و b^* و c^* و محاسبه مقادیر Q در هر مرحله از رابطه (۸) و مقایسه با مقادیر تجربی به دست آورد. وقتی برازش کامل می‌شود که a^* و b^* و c^* درست انتخاب شده باشند. ولی به دلیل این که مضاربی از a^* ، b^* و c^* واقعی نیز شرایط برازش را برآورده می‌کنند، باید با پالایش مقادیر محتمل a^* ، b^* و c^* درست را به دست آورد. برای این منظور برای هر a^* ، b^* و c^* اختلاف d ‌های تجربی و d ‌های محاسبه شده را محاسبه کرده و مجموع این اختلافها (خطاهای) را حساب می‌کند و سپس با محاسبه حجم یاخته بسیط در هر مرحله با در نظر گرفتن این نکته که پاسخ درست پاسخی است که کمترین خطای و کوچکترین حجم یاخته بسیط را داشته باشد، ثابت‌های شبکه را به دست می‌آورد. فرایند بالا در طرح واره شکل ۵ آمده است. در جدول ۳ نیز چند مثال حل شده با این روش ارائه گردیده است.



شكل ۶ روش عمومی ایتو.



شكل ۵ طرح واره تعیین

ساختار راستگوشی.

جدول ۳ مثالهایی از ساختار بلوری راستگوشی.

فرمول	ASTM			a و b و c حاصل از کار حاضر		
	a(Å)	b(Å)	c(Å)	a(Å)	b(Å)	c(Å)
شیمیایی ماده						
$\alpha\text{-PbO}_2$	۴/۹۲۸	۵/۹۲۹	۵/۴۸۶	۴/۹۶۶	۵/۹۴	۵/۴۸
GdF_3	۶/۵۷۰	۶/۹۸۴	۴/۲۹۲	۶/۶۰	۶/۹۶	۴/۴
KClO_4	۸/۸۵۷	۵/۶۶۲	۷/۲۵۴	۸/۸۶	۵/۶۱	۷/۲۹۶
$\text{H}_2\text{O}(-155^\circ\text{C})$	۱۰/۲۰	۵/۸۷	۷/۱۷	۱۰/۲۰	۵/۸۰۹	۷/۱۶
KBF_3	۷/۸۶	۵/۶۹	۷/۲۸	۷/۹۲	۵/۷۸	۷/۲۶۸
YbCl_2	۶/۵۴	۶/۶۹	۶/۹۲	۶/۵۶	۶/۶۶	۶/۹۴

به عنوان نمونه بخشی از برنامه رایانه‌ای که برای تعیین شاخصهای میلر نوشته شده است و در واقع خود زیربرنامه‌ای از برنامه تعیین ساختار راستگوشی است در شکل ۷ نشان داده شده است که مراحل محاسبات در آن به صورت زیر است:

(۱) - مقادیر 2astar و 2bstar و 2cstar به عنوان ورودی برنامه‌اند و با استفاده از آنها مقادیر $q\text{hkl}$ را با تغییر شاخص‌های ih ، ik و il از صفر تا ۶ محاسبه می‌نماید و این مقادیر را با مقادیر تجربی (i) مقایسه می‌کند و تعداد برازشها را شمارش می‌کند (ا) (میزان دقت برازش برابر dd است که به عنوان ورودی برنامه از بخش‌های قبلی حاصل می‌شود)

(۲) - در صورتی که تعداد برازشها مساوی تعداد داده‌ها یعنی n یا بزرگتر از $(n-1)$ یا $(n-2)$ باشد دوباره مقادیر $d\text{hkl}0$ را محاسبه کرده و اختلاف آنها با مقادیر تجربی را به دست می‌آورد $(dx = |d(i) - d\text{hkl}0|)$ و از میان آنها بزرگترین میزان خطای dx را مشخص می‌کند $[dx_{\max}]$.

```

C*****
subroutine calculate(astar2,bstar2,cstar2,n,d,q,dd,dxmin,nout,
& vdxm,vmin,mvdx,aok,dxminp,max)
dimension q(50),d(50),qh(10),qk(10),nout(10),aok(9)
dimension ihok(300),ikok(300),ilok(300),dhkl(300),iok(300),
& dok(300),dq(300)
open(7,file='ht.out')
open(17,file='orto.out')
open(16,file='orto.1')
open(9,file='abc.out')

do i=0,8
    qh(i)=(i**2)*astar2
    qk(i)=(i**2)*bstar2
    ql(i)=(i**2)*cstar2
enddo
c      max=1
dac=.0002
ast=astar2
bst=bstar2
cst=cstar2
dxmax=0
ia=0
do ii=1,max
    ib=0
    bstar2=bst
    do jj=1,max
        ic=0
        cst=cst
        do kk=1,max
            print *, '.....'
            l=0
            mz=0
            do i=1,n
                do ih=0,6
                    do ik=0,6
                        do il=0,6
                            qhkl0=qh(ih)+qk(ik)+ql(il)
                            if(qhkl0.gt.0)then
                                dhkl0=1/sqrt(qhkl0)
                                if((qhkl0.ge.(q(i)-dd)).and.(qhkl0.lt.(q(i)+dd)))then
                                    if(i.gt.im)l=l+1
                                    im=i
                                    write(*,157)ih,ik,il,dhkl0,i,d(i),l
                                    format(' d(',3i2,')=',f8.6,'d(',i2,')=',f8.6,i3)
                                endif
                            endif
                        enddo
                    enddo
                enddo
            enddo
        enddo
    enddo
c      -----
    do md=0,2
    if(l.ge.(n-md))then
        md1=20
        do i=1,n
            do ih=0,6
                do ik=0,6
                    do il=0,6

```

```

        if((ih.ne.0).or.(ik.ne.0).or.(il.ne.0))then
          Qhk10=((ih**2)*astar2)+((ik**2)*bstar2)+((il**2)*cstar2)
          if(qhk10.gt.0) dhk10=1/sqrt(qhk10)
          if((qhk10.ge.(q(i)-dd)).and.(qhk10.lt.(q(i)+dd)))then
            dx=abs(d(i)-dhk10)
            if(dx.gt.dxmax)dxmax=dx
          endif
          endif
        enddo
      enddo
    enddo
  11   if(astar2.gt.0)a0=1/sqrt(astar2)
  if(bstar2.gt.0)b0=1/sqrt(bstar2)
  if(cstar2.gt.0)c0=1/sqrt(cstar2)
  v=a0*b0*c0
  vmultdx=v*dxmax
  vdxm=vmultdx
  dxminp=dxmax
  write(9,*)
  write(9,*)"a0,b0,c0=",a0,b0,c0,' dxmax,dxmin=',dxmax,dxmin,
  & ' v,vmin=',v,vmin
c
  do i=1,n
    do ih=0,6
      do ik=0,6
        do il=0,6
          if((ih.ne.0).or.(ik.ne.0).or.(il.ne.0))then
            Qhk10=((ih**2)*astar2)+((ik**2)*bstar2)+((il**2)*cstar2)

            if(qhk10.gt.0) dhk10=1/sqrt(qhk10)
            if((qhk10.ge.(q(i)-dd)).and.(qhk10.lt.(q(i)+dd)))then
              dx=abs(d(i)-dhk10)
              if(dxmin.gt.dxmax)dxmin=dxmax
              write(7,158)ih,ik,il,dhk10,i,d(i),dx
              if(dxmax.ge.0.1150002)write(16,158)ih,ik,il,dhk10,i,
              d(i),dx
              if(mvdx.eq.1)then
                write(17,158)ih,ik,il,dhk10,i,d(i),dx
                lp=lp+1
                ihok(lp)=ih
                ikok(lp)=ik
                ilok(lp)=il
                dhkl(lp)=dhk10
                iok(lp)=i
                dok(lp)=d(I)
                dq(lp)=dx
              endif
            158   format(' d(3i2,)',f8.6,' d(i2,)',f8.6,' dx=',f8.6)
            endif
          endif
        enddo
      enddo
    enddo
  enddo
c ****
  do iq=1,lp
    do jq=iq+1,iq+4
      if(dok(iq).eq.dok(jq))then
        if(dq(iq).gt.dq(jq))then
          dhkl(iq)=0
        c       write(*,*)dok(jq),dq(iq),dq(jq)
        else
          dhkl(jq)=0
        endif
      endif
    enddo
  enddo

```

شکل ۷ بخشی از یک زیر برنامه برای تعیین شاخصهای میلر در ساختارهای راستگوشی.

(۳) - این برنامه چندین بار (به تعداد مقادیر محتمل برای a^* , b^* و c^* که در مراحل قبلی اجرای برنامه اصلی مشخص شده‌اند) فرآخوانده می‌شود تا برای تمام مقادیر a^{*2} , b^{*2} و c^{*2} ، مراحل (۱) و (۲) انجام شود. لذا با مقایسه dx_{max} حاصل از هر بار فرآخوانی برنامه با dx_{max} حاصل از فرآخوانی‌های قبلی، کوچکترین مقدار بین آنها به صورت مشخص می‌شود.

(۴) - پس از چندین بار فرآخوانی برنامه با مشخص شدن dx_{min} با استفاده از a^{*2} , b^{*2} و c^{*2} مربوط به آن شاخصهای میلر را مشخص کرده و در فایل خروجی *orto.out* ذخیره می‌کند.

نمونه‌ای از یک مثال حل شده با استفاده از این روش در شکل ۸ ارائه شده است.

```

d( 1 0 1)3.818309 d( 1)3.830000 dx= .011691
d( 1 1 1)3.132824 d( 2)3.120000 dx= .012825
d( 0 0 2)2.970000 d( 3)2.970000 dx= .000000
d( 0 2 0)2.740000 d( 4)2.740000 dx= .000000
d( 0 1 2)2.611165 d( 5)2.630000 dx= .018836
d( 0 2 1)2.488054 d( 6)2.480000 dx= .008054
d( 2 0 0)2.492293 d( 6)2.480000 dx= .012293
d( 1 2 1)2.226140 d( 7)2.230000 dx= .003860
d( 0 2 2)2.013881 d( 8)2.020000 dx= .006119
d( 1 0 3)1.840140 d(10)1.840000 dx= .000140
d( 2 2 0)1.843684 d(10)1.840000 dx= .003684
d( 2 1 2)1.802877 d(11)1.790000 dx= .012877
d( 1 3 1)1.647811 d(12)1.640000 dx= .007811
d( 0 3 2)1.555936 d(13)1.560000 dx= .004064
d( 2 2 2)1.566412 d(13)1.560000 dx= .006412
d( 1 2 3)1.527613 d(14)1.530000 dx= .002387
d( 3 1 1)1.535971 d(14)1.530000 dx= .005971
d( 0 1 4)1.433306 d(15)1.430000 dx= .003306
d( 2 3 1)1.429989 d(15)1.430000 dx= .000011
d( 0 4 0)1.370000 d(16)1.370000 dx= .000000
d( 0 2 4)1.305582 d(17)1.310000 dx= .004418
d( 1 2 4)1.262978 d(18)1.260000 dx= .002978
d( 0 4 2)1.244027 d(19)1.240000 dx= .004027
d( 2 4 0)1.200571 d(20)1.200000 dx= .000571
d( 3 3 1)1.203625 d(20)1.200000 dx= .003625
a0=      4.984586 b0=      5.480000 c0=      5.940000 dxmin= 1.72457E
dxmax=   1.883554E-02

```

شکل ۸ نمونه‌ای از شاخصهای میلر و پارامترهای حاصل برای یک ساختار راست‌گوشی.

روش عمومی ایتو

چنانچه با استفاده از روش‌های پیش گفته نتوان نوع سیستم بلوری را مشخص کرد، احتمالاً بلور تک میلی یا سه میلی است که با استفاده از روش عمومی ایتو می‌توان زوایا و ثابت‌های شبکه را مشخص کرد. در این روش فرض می‌شود سه مقدار اول مشاهده شده Q به ترتیب Q_{100} ، Q_{010} و Q_{001} باشند. اما برای اصلاح این مقادیر، مقادیری مانند Q_{003} ، Q_{020} ، Q_{300} ، Q_{200} را محاسبه کرده و با مقادیر Q مشاهده شده مقایسه می‌کنیم و در صورت داشتن مقادیر سازگار با Q ، صفحات (۱۰۰) و (۱۰۱) و (۰۰۱) را تصحیح می‌کیم، ولی با توجه به

$$Q_{hol} = Q_{hoo} + Q_{ool} + 2hlc^* a^* \cos \beta^* \quad (12)$$

$$Q_{\bar{hol}} = Q_{hoo} + Q_{o\bar{ol}} - 2hlc^* a^* \cos \beta^* \quad (13)$$

و تفاضل این دو رابطه داریم

$$Q_{hol} - Q_{\bar{hol}} = 4hlc^* a^* \cos \beta^* \quad (14)$$

و بدین ترتیب می‌توان زاویه β را به دست آورد.

از جمع دو رابطه (۱۲) و (۱۳) نتیجه می‌شود

$$Q_{hol} + Q_{\bar{hol}} = 2(Q_{hoo} + Q_{ool}) = 2Q'_{hol} \quad (15)$$

بنابراین روابط (۱۲) و (۱۳) را می‌توان به صورت زیر نوشت

$$Q_{hol} = Q'_{hol} + 2hlc^* a^* \cos \beta^* \quad (16)$$

$$Q_{\bar{hol}} = Q'_{hol} - 2hlc^* a^* \cos \beta^* \quad (17)$$

که دو رابطه اخیر نشان می‌دهند برای هر Q' دو مقدار واقعی Q وجود دارند که اختلافشان با Q' به یک اندازه است. بنابراین با استفاده از این خاصیت با داشتن Q_{100} و Q_{001} از رابطه

$$Q'_{101} = Q_{100} + Q_{001}$$

Q'_{101} را محاسبه می‌کنیم و با بررسی Q ‌های مشاهده شده سعی می‌کنیم دو مقدار Q با اختلاف یکسان از Q'_{101} بیاییم. اگر چنین مقادیری پیدا شد آن دو مقدار برابرند با Q_{101} و $Q_{\bar{101}}$ و می‌توان از رابطه (۱۴) زاویه β را به دست آورد. در غیراین صورت با محاسبه

Q'_{hol} ، Q'_{103} ، Q'_{102} ، Q'_{101} سعی می‌کنیم زاویه β را به دست آوریم.

به طور مشابه می‌توان α^* و γ^* را تعیین کرد، ولی باید دقیق شود که در هر مرحله

پس از یافتن هر زاویه و ثابت‌های شبکه مقادیر Q محاسبه و با مقادیر تجربی مقایسه شوند که در صورت داشتن چندین سازگاری بین مقادیر تجربی و محاسبه شده می‌توان به درستی انتخابها مطمئن‌تر شد و محاسبات را ادامه داد تا تمام مقادیر مشاهده شده شاخص‌گذاری شوند. البته باید توجه داشت که همواره چنین نیست که سه مقدار اول مربوط به صفحات (۱۰۰) و (۱۰۱) و (۰۰۱) باشند، بلکه ممکن است مقادیری مانند Q_{110} یا Q_{110} یا Q_{210} و ... در میان سه مقدار اول Q وجود داشته باشند، لذا باید مقادیر جدیدی برای Q_{100} , Q_{010} , Q_{001} انتخاب کنیم. برنامه رایانه‌ای نیز بر همین اساس نوشته شده است و در شکل (۶) مراحل نوشتن برنامه نشان داده شده است. تنها مثالی که با آن پاسخ گرفتیم در جدول ۵ ارائه شده است.

جدول ۵ ثابت‌های شبکه و زوایای بین محوری برای دی‌اکسید ژرمانیم در فضای وارون.

	α^*	β^*	γ^*	a^*	b^*	c^*
۴۹/۱۵ بارمترهای موجود در آذارف	۸۹/۵	۹۰	.۱۷۶۱	.۲۱۲۱	.۲۶۸۵	
۴۹/۱۶ مقادیر حاصل از این کار	۸۹/۵۴	۹۰	.۱۷۹۵	.۲۱۲۰	.۲۶۸۵	

مراجع

- ۱ - بلورشناسی با پرتو X، تألیف لوثنید و آذراف، ترجمه دکتر ناصر تجربه، انتشارات دانشگاه فردوسی مشهد، ۱۳۷۶.
- ۲ - مبانی پراش پرتو X تألیف بی. دی. کالیتی، ترجمه دکتر بیژن اعتمادی - دکتر جمشید عمیقیان، انتشارات دانشگاه شیراز، ۱۳۷۵.
- ۳ - کارتهای ASTM