

## Software Development for Crystal Structure Determination

Tajabor, N.

Fuji, A.

*Faculty of Scinces, 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 ابولقاسم فوجی

دانشکده علوم، دانشگاه فردوسی مشهد

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

واژه های کلیدی: ساختار بلوری، مکعبی، چهارگوشه، شش گوشه، راست گوشه، تک میل، سه میل

### مقدمه

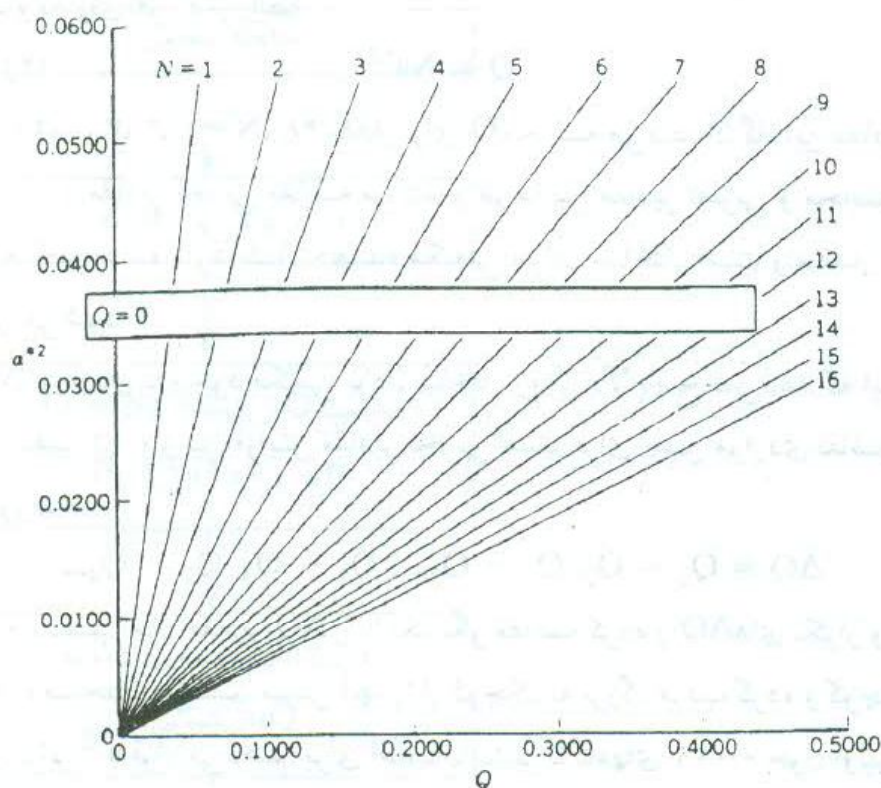
تعیین ساختار بلورها و شاخص گذاری میلر صفحات بلوری یکی از مباحث مهم در بلورشناسی با پرتو X است. ولی محاسبات مربوط به آن با توجه به نامشخص بودن شبکه بلوری کاری وقت گیر و طاقت فرساست. این کار تلاشی است جهت نوشتن برنامه های کامپیوتری به زبان فرترن برای تعیین شبکه بلورها.

### ساختار مکعبی

برای تعیین ساختار بلورهای مکعبی از نمودار  $a^*2$  برحسب Q [شکل ۱] استفاده می شود که  $a^* = \frac{1}{a}$  ثابت شبکه وارون است و

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

که در آن  $d_{hkl}$  فاصله صفحات براگ 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  $a = \frac{1}{a^*}$  ثابت شبکه به دست می‌آید. برای تعیین نوع شبکه براوه 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،  $h + k + 1 = 2n$  ساختار درون مرکزدار (bcc) است، اگر همه شاخصها زوج و یا همه فرد باشند، ساختار مکعبی رخ مرکزدار (fcc) خواهد بود و اگر تمامی شاخصها زوج و با رابطه  $h + k + 1 = 4n$  (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  $a^*$  را از صفر تا ۰/۱ با گامهای ۰/۰۰۱ تغییر



می دهد و به ازای هر  $a^*$  از رابطه

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

به ازای  $48, N = 1, 2, 3, \dots, 48$  مقدار برای  $Q$  محاسبه می کند. آن گاه این مقادیر را با دقت  $0.01$  با مقادیر تجربی مقایسه می کند و هرجا بین مقادیر تجربی و محاسبه شده سازگاری کامل دیده شود نشان دهنده مکعبی بودن ساختار است و مقدار  $a^*$  نیز مشخص می شود.

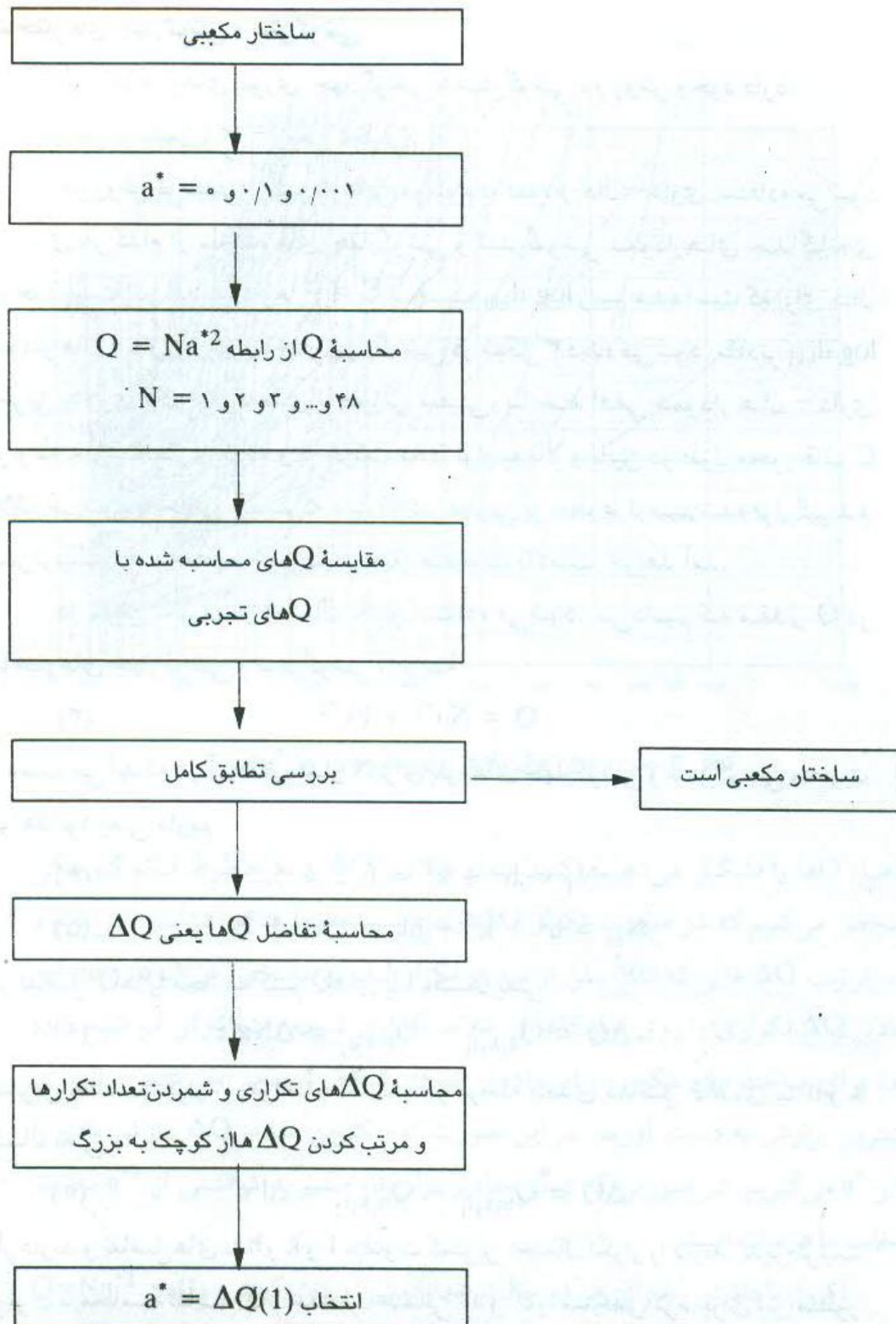
در مواردی با وجود مکعبی بودن ساختار روش بالا پاسخ نمی دهد که این خطا ناشی از دقت  $0.01$  و نیز افزایش مقادیر تجربی است. برای چنین مواردی تفاضل  $Q$ ها را به صورت

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

تشکیل می دهیم. حال مقادیر  $\Delta Q$  را با یکدیگر مقایسه کرده و  $\Delta Q$ های تکرار و تعداد تکرارها را مشخص می کنیم. سپس آنها را از کوچک به بزرگ مرتب کرده و کوچکترین مقدار را برابر  $a^{*2}$  قرار می دهیم. برای اطمینان بیشتر با گامهای  $0.001$  حول اولین  $\Delta Q$  مقدار  $a^*$  را تغییر داده و به روش شرح داده شده در بالا  $Q$ ها را محاسبه و با مقادیر تجربی مقایسه می کنیم. با توجه به سازگاری کامل و بازتابهای مجاز، نوع شبکه مکعبی مشخص می شود. طرح واره مراحل بالا در شکل ۲ نشان داده شده است. چند مثال از بلورهای مکعبی که با این روش حل شده اند در جدول ۱ فهرست شده و با مقادیر حاصل از کارتهای ASTM مقایسه شده اند.

جدول ۱ مقایسه پارامتر  $a$  ساختار مکعبی حاصل با داده های موجود.

| نوع شبکه | $a$ حاصل از کار حاضر | $a$ حاصل از کارت | فرمول شیمیایی |
|----------|----------------------|------------------|---------------|
| fcc      | ۴/۲۶۸۵               | ۴/۲۶۹۶           | $Cu_2O$       |
| p        | ۴/۱۲۲۲               | ۴/۱۲۲            | $CsCl$        |
| bcc      | ۷/۱۰۱۲               | ۷/۵۰۹۴           | $\beta-CsCl$  |
| bcc      | ۲/۸۸۲۷               | ۲/۸۸۲۹           | $Cr$          |
| bcc      | ۴/۰۷۷۶               | ۴/۰۷۸۶           | $Au$          |
| p        | ۶/۵۷۲۷               | ۶/۵۷۵۶           | $NaClO_3$     |



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 می شود که برای هر کدام از ساختارهای چهارگوشی و ششگوشی نمودارهای جداگانه ای موجود است. در این نمودارها  $C = \frac{c}{a}$  بر حسب  $\log d_{hkl}$  رسم شده است که برای مثال نمودار هال - داوی برای ساختار چهارگوشی در شکل ۳ دیده می شود. مقادیر  $\log d_{hkl}$  تجربی را روی یک نوار کاغذی با مقیاس معینی، با خط افقی نمودار هال - داوی مربوطه علامت گذاری کرده و با حرکت دادن نوار به بالا و پایین در طول محور قائم  $C$  تلاش می شود 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 می شود. می دانیم که مقدار  $Q$  در ساختارهای چهارگوشی و ششگوشی از رابطه

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

به دست می آید 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 یکسان یعنی

$$\Delta Q = Q_{h_1k_1l_1} - Q_{h_2k_2l_1} = \Delta Na^2 \quad (6)$$

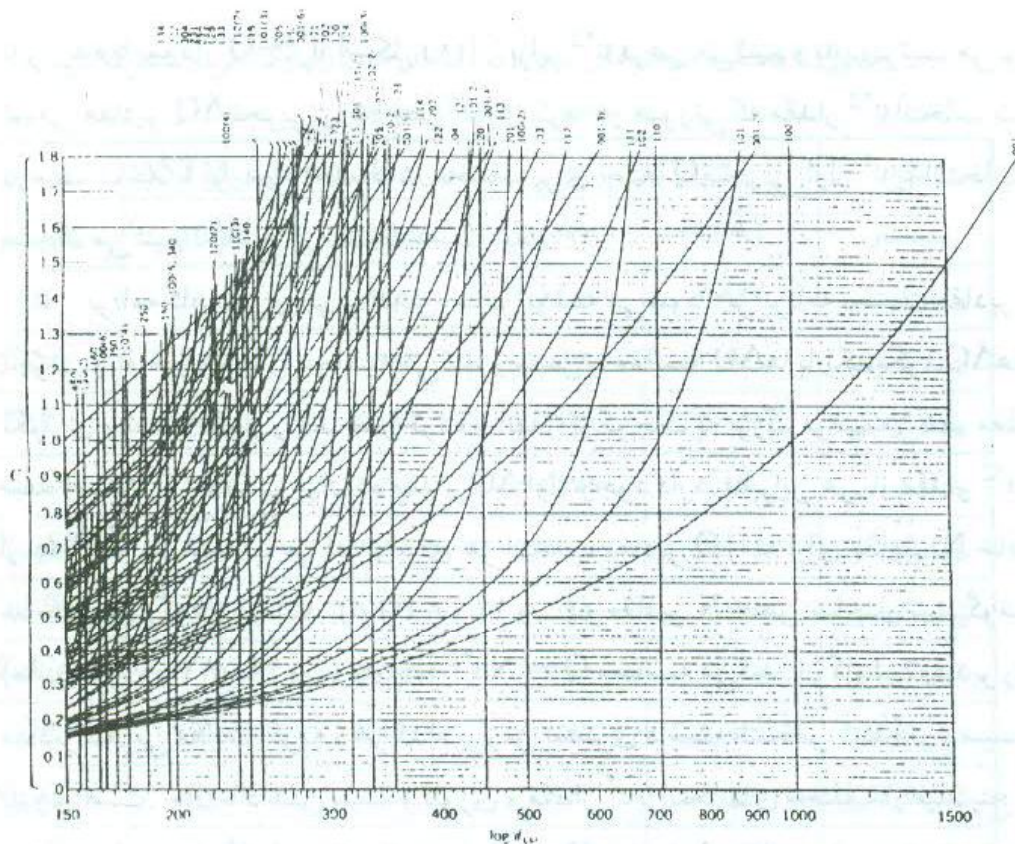
بیشترین احتمال تکرار را خواهند داشت و در مرحله بعدی تفاضل  $Q$ های با  $h$  و  $k$  یکسان یعنی

$$\Delta Q = Q_{h_1k_1l_1} - Q_{h_1k_1l_2} = \Delta l^2c^2 \quad (7)$$

قرار دارند و تفاضل های با  $h$  و  $k$  و  $l$  متفاوت کمترین احتمال تکرار را دارند. بدین ترتیب می توان با محاسبه تفاضل  $Q$ ها مقادیر احتمالی  $a^*$  و  $c^*$  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 می دهیم. اکنون تمام مقادیر  $\Delta Q$  را با خطوط قائم کوچکی مشخص می کنیم که در صورت تکرار  $\Delta Q$  ارتفاع این خطوط قائم افزایش می یابد و بدین ترتیب  $\Delta Q$  هایی که مثلاً بیش از سه بار تکرار شده اند مشخص می شوند. حال این مقادیر  $\Delta Q$  تکراری را روی نوار کاغذی علامت گذاری کرده و به روش توضیح داده شده برای ساختارهای مکعبی و استفاده از نمودار شکل ۱ سعی می کنیم حالتی با بیشترین برازش به دست آوریم. در این صورت کوچکترین مقدار  $\Delta Q$  برازش یافته را برابر  $a^*$  می گیریم. در صورتی که دیگر مقادیر برازیده مضرب درستی از  $a^*2$  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 می کنیم. در این صورت هر برازش نشان دهنده نوع سیستم است. برای انتخاب  $c^*2$  کوچکترین مقدار از میان مقادیر  $\Delta Q$  تکراری

نابرابر زیاده با نمودار  $a^2 - Q$  [شکل (۱)] را برابر  $c^2$  فرض می‌کنیم و بدین ترتیب می‌توان تمامی مقادیر  $\Delta Q$  تجربی را شاخص‌گذاری کرد. در صورتی که مقدار  $c^2$  انتخاب شده درست نباشد با بررسی احتمالات مختلف برای چند  $Q$  تجربی اول  $c^*$  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  $\Delta Q$ ها با یکدیگر،  $\Delta Q$ 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  $\Delta Q$  اول وجود دارد. بنابراین هر بار مقدار  $a^2$  را از ده  $\Delta Q$  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  $Q = Na^2$  محاسبه می‌کند. آن‌گاه این مقادیر را با مقادیر تجربی مقایسه کرده و هر کدام برازش بیشتری داشت مشخص‌کننده نوع سیستم بلوری است. حال با داشتن سیستم بلوری و مقدار  $a^*$  با انتخابهای مختلف از میان پنج  $Q$  تجربی اول مقدار  $c^*$  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  $a^*$  و  $c^*$  درست است ولی به خاطر کلی بودن برنامه رایانه‌ای گاهی مضارب از  $a^*$  و  $c^*$  واقعی در میان مقادیر انتخاب شده پیدا می‌شوند که می‌توان بر اساس آنها نیز تمام مقادیر تجربی را شاخص‌گذاری کرد. بنابراین باید مقادیر  $a$  و  $c$  را پالایش کرد تا پاسخ درست به دست آید. بدین منظور در هر مرحله و برای هر  $a$  و  $c$  مجموع خطاهای مقادیر  $d$  محاسبه شده، و حجم یاخته بسیط نیز محاسبه می‌شود. پاسخ درست پاسخی است که دارای کمترین خطا 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 کارتهای ASTM ارائه شده است.

### سیستم بلوری راست‌گوشی

در سیستم بلوری راست‌گوشه مقادیر  $Q$  از رابطه

$$Q = h^2 a^{*2} + k^2 b^{*2} + l^2 c^{*2} \quad (۸)$$



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 |                 | $a$ و $c$ کار حاضر |                 | نوع ساختار |
|---------------------------------|-----------------------------|-----------------|--------------------|-----------------|------------|
|                                 | $a(\text{\AA})$             | $c(\text{\AA})$ | $a(\text{\AA})$    | $c(\text{\AA})$ |            |
| In                              | ۳/۲۵۱۷                      | ۴/۹۴۵۹          | ۳/۲۴۸۹             | ۴/۹۴۲           | چهارگوشی   |
| $\beta$ -Sn                     | ۵/۸۳۱                       | ۳/۱۸۲           | ۵/۸۳۴              | ۳/۱۸۱           | چهارگوشی   |
| NiF <sub>2</sub>                | ۴/۷۱                        | ۳/۱۱۸           | ۴/۶۷۵۹             | ۳/۰۵۹           | چهارگوشی   |
| CaO <sub>2</sub>                | ۳/۵۴                        | ۵/۹۱            | ۳/۴۲۷۵             | ۵/۹۲۰           | چهارگوشی   |
| Cu <sub>2</sub> Sb              | ۴/۰۰                        | ۶/۱۰            | ۴/۰۰               | ۶/۱۷۵           | چهارگوشی   |
| Ge Ti <sub>6</sub>              | ۷/۵۳۷                       | ۵/۲۲۲           | ۷/۵۷۸              | ۵/۲۲۱           | ششگوشی     |
| CaCO <sub>3</sub>               | ۴/۹۸۹                       | ۱۷/۰۶۲          | ۴/۹۹۱              | ۱۷/۰۷           | ششگوشی     |
| Te                              | ۴/۴۵۷۲                      | ۵/۹۲۹           | ۴/۴۵۷۲             | ۵/۸۹۹           | ششگوشی     |
| Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | ۵/۴۵۹                       | ۶/۱۶            | ۴/۴۶۲              | ۶/۱۵۳           | ششگوشی     |
| CdSe                            | ۴/۲۹۹                       | ۷/۰۱            | ۴/۲۹۹              | ۷/۰۱۴           | ششگوشی     |
| Zn                              | ۲/۶۶۵                       | ۴/۹۴۷           | ۲/۶۶۲۶             | ۴/۹۳۳           | ششگوشی     |
| MgNa <sub>2</sub>               | ۴/۸۱۵                       | ۱۵/۸۰           | ۴/۹۱۸              | ۱۵/۶۹۹          | ششگوشی     |

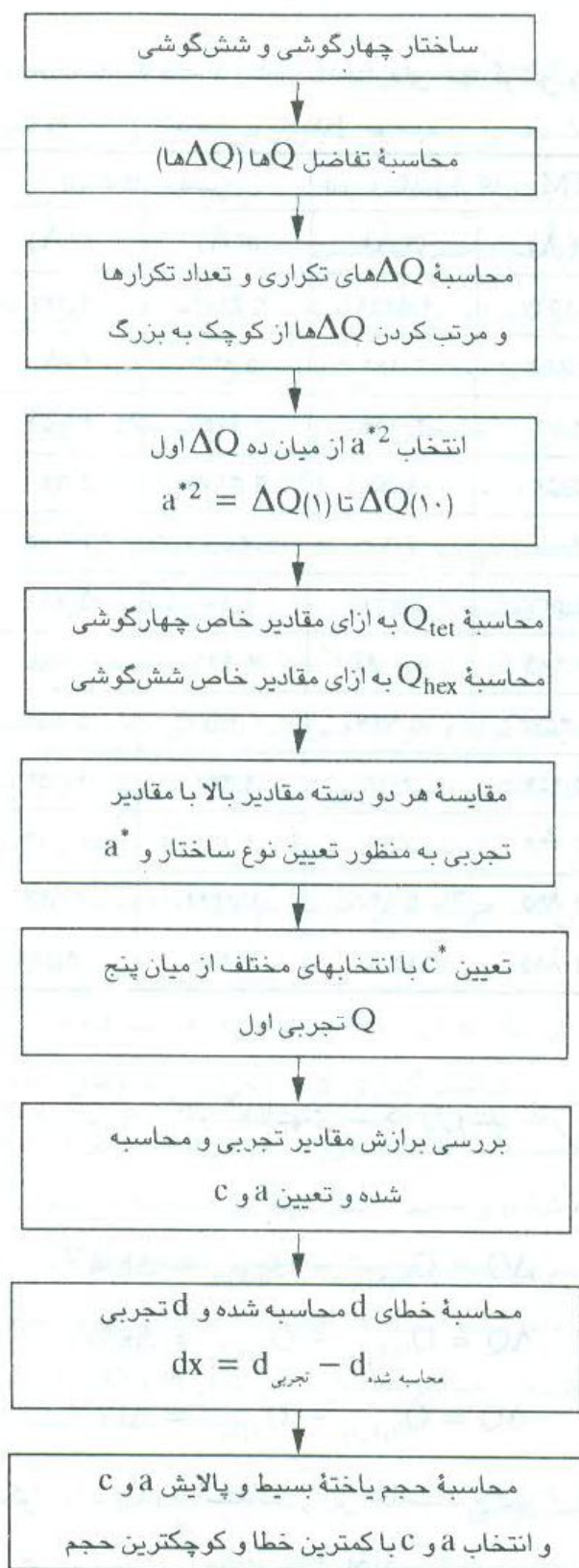
به دست می‌آیند که در آن  $a^*$ ،  $b^*$  و  $c^*$  ثابتهای شبکه واروند. بنابراین تفاضل  $Q$  هایی به صورت

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

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

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

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

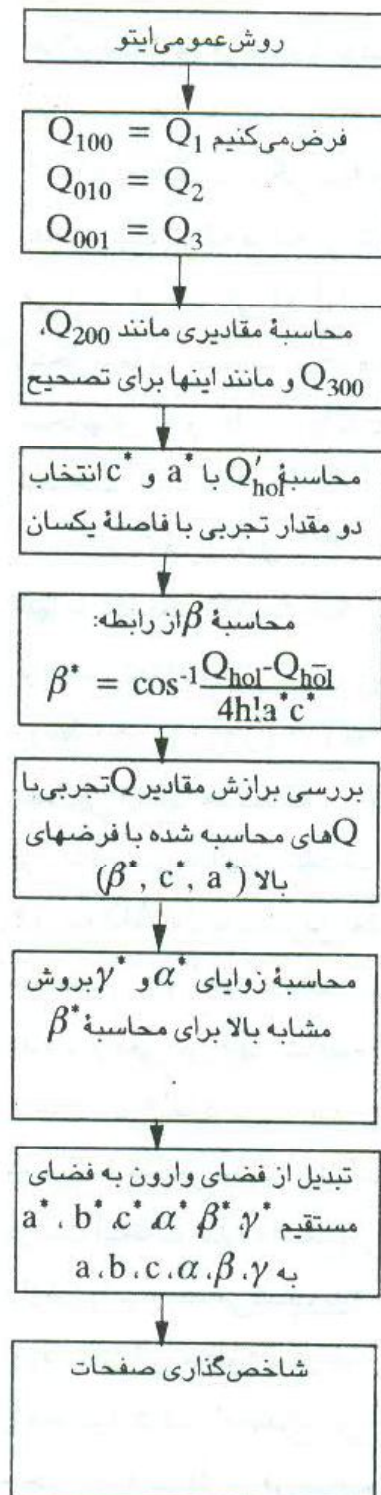


شکل ۴ طرح واره تعیین ساختارهای چهارگوشی و ششگوشی.

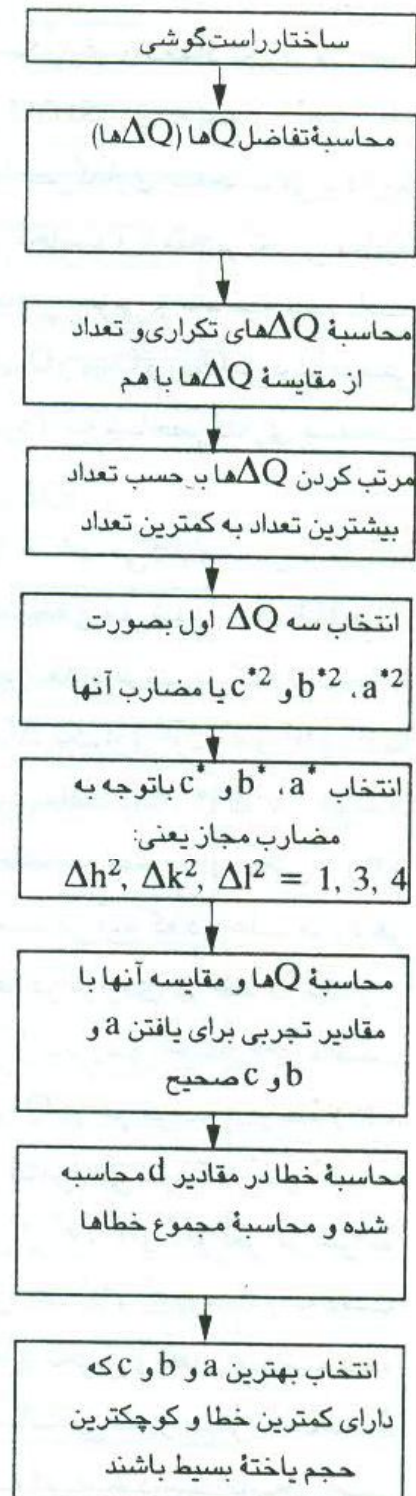


علامت گذاری می کنند و با استفاده از آن  $\Delta Q$  های تکراری و تعداد تکرار مشخص می شود. حال با انتخاب سه تا از کوچکترین مقادیر  $\Delta Q$  تکراری به عنوان  $a^{*2}$  و  $b^{*2}$  و  $c^{*2}$  (یا به عبارت دیگر  $Q_{100}$  و  $Q_{010}$  و  $Q_{001}$ ) به شاخص گذاری صفحات می پردازیم، بدین ترتیب که  $Q$  صفحاتی مانند  $Q_{200}$  و  $Q_{300}$  و... را محاسبه و با مقادیر تجربی مقایسه می کنیم. در صورتی که بتوان چنین برازشهایی بین مقادیر تجربی و محاسبه شده یافت، انتخاب ما درست است و با محاسبه مقادیری مانند  $Q_{hko}$  و  $Q_{hok}$  و  $Q_{okl}$  می توان درستی انتخابهای  $a^*$  و  $b^*$  و  $c^*$  را تأیید و یا آنها را اصلاح کرد و به شاخص گذاری صفحات پرداخت.

برنامه رایانه ای نیز ابتدا  $Q$  ها و تفاضل  $Q$  ها را حساب می کند و سپس با مقایسه آنها با یکدیگر  $\Delta Q$  های تکراری و تعداد تکرارها مشخص می شود. حال  $\Delta Q$  ها را برحسب تعداد تکرار از بیشترین تعداد تکرار به کمترین تعداد مرتب می کند. با توجه به روابط (۹)، (۱۰) و (۱۱) ملاحظه می شود که سه  $\Delta Q$  تکراری اول  $a^*$  و  $b^*$  و  $c^*$  یا مضاربی از آنها هستند که این مضارب  $\Delta l^2$  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  $\Delta Q$  اول با بیشترین تعداد تکرار، ۹ مقدار به دست می آیند 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 می توان 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 می شود 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 می کنند، 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 (خطاها) را حساب می کند و سپس با محاسبه حجم یاخته بسیط در هر مرحله با در نظر گرفتن این نکته که پاسخ درست پاسخی است که کمترین خطا و کوچکترین حجم یاخته بسیط را داشته باشد، ثابت های شبکه را به دست می آورد. فرایند بالا در طرح واره شکل ۵ آمده است. در جدول ۳ نیز چند مثال حل شده با این روش ارائه گردیده است.



شکل ۶ روش عمومی ایتو.



شکل ۵ طرح واره تعیین

ساختار راست‌گوشی.



جدول ۳ مثالهایی از ساختار بلوری راست گوشه.

| فرمول                                    | a و b و c حاصل از کارتهای ASTM |       |       | a و b و c حاصل از کار حاضر |       |       |
|------------------------------------------|--------------------------------|-------|-------|----------------------------|-------|-------|
|                                          | a(Å)                           | b(Å)  | c(Å)  | a(Å)                       | b(Å)  | c(Å)  |
| شیمیایی ماده                             |                                |       |       |                            |       |       |
| $\alpha - \text{PbO}_2$                  | ۴/۹۳۸                          | ۵/۹۳۹ | ۵/۴۸۶ | ۴/۹۶۶                      | ۵/۹۴  | ۵/۴۸  |
| $\text{GdF}_3$                           | ۶/۵۷۰                          | ۶/۹۸۴ | ۴/۳۹۳ | ۶/۶۰                       | ۶/۹۶  | ۴/۴   |
| $\text{KClO}_4$                          | ۸/۸۵۷                          | ۵/۶۶۳ | 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  |
| $\text{KbF}_3$                           | ۷/۸۶                           | ۵/۶۹  | ۷/۳۸  | ۷/۹۲                       | ۵/۷۸  | ۷/۳۶۸ |
| $\text{YbCl}_2$                          | 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 زیر برنامه‌ای از برنامه تعیین ساختار راست گوشه است در شکل ۷ نشان داده شده است که مراحل انجام محاسبات در آن به صورت زیر است:

(۱) - مقادیر  $2\theta$ ،  $2\theta^*$  و  $2\theta^{**}$  به عنوان ورودی برنامه‌اند و با استفاده از آنها مقادیر  $q_{hkl}$  را با تغییر شاخص‌های  $h$ ،  $k$  و  $l$  از صفر تا ۶ محاسبه می‌نماید و این مقادیر را با مقادیر تجربی  $q(i)$  مقایسه می‌کند و تعداد برازشها را شمارش می‌کند (I) (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  $d_{hkl0}$  را محاسبه کرده و اختلاف آنها با مقادیر تجربی را به دست می‌آورد ( $dx = |d(i) - d_{hkl0}|$ ) و از میان آنها بزرگترین میزان خطای  $dx$  را مشخص می‌کند  $[dx_{max}]$ .

```

C*****
      subroutine calculate(aster2,bstar2,cstar2,n,d,q,dd,dxmin,nout,
& vdxm,vmin,mvdx,aok,dxminp,max)
      dimension q(50),d(50),qh(10),qk(10),ql(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)*aster2
        qk(i)=(i**2)*bstar2
        ql(i)=(i**2)*cstar2
      enddo
C      max=1
      dac=.0002
      ast=aster2
      bst=bstar2
      cst=cstar2
      dxmax=0
      ia=0
      do ii=1,max
        ib=0
        bstar2=bst
        do jj=1,max
          ic=0
          cstar2=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
C                        write(*,157)ih,ik,il,dhkl0,i,d(i),l
157      format(' d(',3i2,')=',f8.6,' d(',i2,')=',f8.6,i3)
                      endif
                    endif
                  enddo
                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

```

ادامہ در صفحه بعد



```

      if((ih.ne.0).or.(ik.ne.0).or.(il.ne.0))then
        Qhkl0=((ih**2)*astar2)+((ik**2)*bstar2)+((il**2)*cstar2)
        if(qhkl0.gt.0) dhkl0=1/sqrt(qhkl0)
        if((qhkl0.ge.(q(i)-dd)).and.(qhkl0.lt.(q(i)+dd)))then
          dx=abs(d(i)-dhkl0)
          if(dx.gt.dxmax)dxmax=dx
        endif
      endif
    enddo
  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
    vmulidx=v*dxmax
    vdxm=vmulidx
    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
              Qhkl0=((ih**2)*astar2)+((ik**2)*bstar2)+((il**2)*cstar2)

              if(qhkl0.gt.0) dhkl0=1/sqrt(qhkl0)
              if((qhkl0.ge.(q(i)-dd)).and.(qhkl0.lt.(q(i)+dd)))then
                dx=abs(d(i)-dhkl0)
                if(dxmin.gt.dxmax)dxmin=dxmax
                write(7,158)ih,ik,il,dhkl0,i,d(i),dx
                if(dxmax.ge.0.1150002)write(16,158)ih,ik,il,dhkl0,i,
                & d(i),dx
                if(mvdx.eq.1)then
                  write(17,158)ih,ik,il,dhkl0,i,d(i),dx
                  lp=lp+1
                  ihok(lp)=ih
                  ikok(lp)=ik
                  ilok(lp)=il
                  dhkl(lp)=dhkl0
                  iok(lp)=i
                  dok(lp)=d(i)
                  dq(lp)=dx
                endif
                format(' d(',3i2,')',f8.6,' d(',i2,')',f8.6,' dx=',f8.6)
                write(158)
              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
            write(*,*)dok(jq),dq(iq),dq(jq)
          c
          else
            dhkl(jq)=0

```

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

(۳) - این برنامه چندین بار (به تعداد مقادیر محتمل برای  $a^*$ ،  $b^*$  و  $c^*$  که در مراحل قبلی اجرای برنامه اصلی مشخص شده‌اند) فراخوانده 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 فراخوانی برنامه با  $dx_{max}$  حاصل از فراخوانی‌های قبلی، کوچکترین مقدار بین آنها به صورت  $dx_{max}$  مشخص می‌شود.

(۴) - پس از چندین بار فراخوانی 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 می توان زوایا و ثابتهای شبکه را مشخص کرد. در این روش فرض می شود سه مقدار اول مشاهده شده  $Q$  به ترتیب  $Q_{100}$ ،  $Q_{010}$  و  $Q_{001}$  باشند. اما برای اصلاح این مقادیر، مقادیری مانند  $Q_{200}$ ،  $Q_{300}$ ،  $Q_{020}$ ،  $Q_{030}$ ،  $Q_{002}$  و  $Q_{003}$  را محاسبه کرده و با مقادیر  $Q$  مشاهده شده مقایسه می کنیم و در صورت داشتن مقادیر سازگار با  $Q$ ، صفحات  $(100)$  و  $(010)$  و  $(001)$  را تصحیح می کنیم، ولی با توجه به

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

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

و تفاضل این دو رابطه داریم

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

و بدین ترتیب می توان زاویه  $\beta^*$  را به دست آورد.

از جمع دو رابطه (۱۲) و (۱۳) نتیجه می شود

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

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

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

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

که دو رابطه اخیر نشان می دهند 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 می کنیم و با بررسی  $Q$ های مشاهده شده سعی می کنیم دو مقدار  $Q$  با اختلاف یکسان از  $Q'_{101}$  بیابیم. اگر چنین مقادیری پیدا شد آن دو مقدار برابرند با  $Q_{101}$  و  $Q_{101}$  و می توان از رابطه (۱۴) زاویه  $\beta^*$  را به دست آورد. در غیراین صورت با محاسبه  $Q'_{102}$ ،  $Q'_{103}$ ، ..... و  $Q'_{hol}$  سعی می کنیم زاویه  $\beta^*$  را به دست آوریم.

به طور مشابه می توان  $\alpha^*$  و  $\gamma^*$  را تعیین کرد، ولی باید دقت 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 می توان به درستی انتخابها مطمئن تر شد و محاسبات را ادامه داد تا تمام مقادیر مشاهده شده شاخص گذاری شوند. البته باید توجه داشت که همواره چنین نیست که سه مقدار اول مربوط به صفحات (۱۰۰) و (۰۱۰) و (۰۰۱) باشند، بلکه ممکن است مقادیری مانند  $Q_{101}$  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 رایانه ای 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 دی اکسید ژرمانیم در فضای وارون.

|                           | $\alpha^*$ | $\beta^*$ | $\gamma^*$ | $a^*$  | $b^*$  | $c^*$  |
|---------------------------|------------|-----------|------------|--------|--------|--------|
| پارامترهای موجود در آذراف | ۳۹/۱۵      | ۸۹/۵      | ۹۰         | ۰/۱۷۶۱ | ۰/۲۱۳۱ | ۰/۲۶۸۵ |
| مقادیر حاصل از این کار    | ۳۹/۱۶      | ۸۹/۵۴     | ۹۰         | ۰/۱۷۹۵ | ۰/۲۱۳۰ | ۰/۲۶۸۵ |

## مراجع

- ۱ - بلورشناسی با پرتو  $X$ ، تألیف لئونید و. آذراف، ترجمه دکتر ناصر تجبر، 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