

Программа "SPECTRUM" – теоретический расчет дифракционной картины, пополнение и редактирование банка структурных типов, пополнение банков фаз расчетными спектрами.

Программа "SPECTRUM" предназначена для расчета межплоскостных расстояний d , углов дифракции на заданном излучении 2ϑ и теоретических (кинематических) интенсивностей линий

$$I_{HKL} = \left| \frac{F_{HKL}}{V_{cell}} \right|^2 \cdot P_{HKL} \cdot \frac{1 + \gamma \cdot \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cdot \cos \theta} e^{-2M}$$

при дифрактометрической съемке на отражение рентгеновски толстых образцов поликристаллов с фокусировкой по Бреггу-Брентано. Здесь F_{HKL} – структурная амплитуда ячейки, V_{cell} – объем ячейки, P_{HKL} – множитель повторяемости, $\gamma=1$ при съемке без монохроматора и $\gamma=\cos 2\alpha$ (α – угол отражения монохроматором) в случае использования монохроматора, $2M=(2\pi/d_{HKL}) \cdot \langle \xi^2 \rangle$ – фактор Дебая-Валлера, $\langle \xi^2 \rangle$ – средний квадрат тепловых смещений атомов вдоль дифракционного вектора (по нормали к отражающим плоскостям). Величина $\langle \xi^2 \rangle$ считается изотропной, не зависящей от сорта атомов и узлов решетки и непосредственно задается пользователем. В действительности

$$2M = \sum_{i,j=1}^3 G_{ij} \cdot H_i \cdot H_j$$

где H_i – индексы плоскости (HKL), а симметричный тензор G_{ij} различен для каждой правильной системы точек (ПСТ), то есть например, в триклинной сингонии каждая ПСТ характеризуется шестью значениями фактора Дебая-Валлера, а в гексагональной, тетрагональной или тригональной – двумя (вдоль основной оси симметрии и поперек ее). Лишь в кубической сингонии $\langle \xi^2 \rangle$ не зависит от направления в решетке, но все равно эта величина различна для разных ПСТ.

Расчет возможен для кристаллов любых сингоний и ведется в указанном интервале углов $[2\vartheta_{min}, 2\vartheta_{max}]$. Экспериментальные интегральные интенсивности линий для равномерно перемешанной дисперсной ($\mu \cdot d \ll 1$, μ – линейный коэффициент поглощения, d – размер частицы фазы) смеси фаз в отсутствии текстуры пропорциональны произведению I_{HKL} на объемную долю соответствующей фазы.

Пользователь задает излучение (CrK_{α} , FeK_{α} , CoK_{α} , NiK_{α} , CuK_{α} , MoK_{α} , AgK_{α}), монохроматор (графит, LiF, отсутствие), угловой интервал $2\vartheta^{\circ}$. Предварительно вводится информация об атомном составе и кристаллической структуре фазы. Химические символы до 10 элементов вводятся через запятую. Возможен ввод либо структурного типа из банка структурных типов (около 6000 типов), либо пространственной группы и узлов базиса.

Банк структурных типов состоит из трех файлов STNAME.DAT, STHEAD.DAT и STBASE.DAT. В первом файле содержится PSC (Pearson's Symbol Code – символьный код по Пирсону), номер подтипа в пределах данного PSC (совместное обозначение PSC/N) и альтернативное имя структурного типа (A1, B2, C15, C11_a, C11_b, D0₁₁, D0_e, H1₁ и т.п.), если оно есть. Альтернативное имя – имя, которое присваивалось некоторым структурным типам в томах справочника SB (Strukturbericht), издаваемого с 1931 года. Префиксы PSC имеют вид cF, cI, cP, hR, hP, tI, tP, oF, oI, oC, mC, mP, aP. Здесь первая буква обозначает сингонию (с – кубическая, h – гексагональная, t – тетрагональная, o – орторомбическая, m – моноклиная, a – триклинная), вторая – решетку Браве (решетки A и B переводятся в C). Далее указывается число узлов в элементарной ячейке (для решетки Браве R – в ромбоэдрической, для F, I, C – в непримитивной). Например, кубическая фаза Лавеса $MgCu_2$ (тип C15) имеет PSC cF24, т.к. содержит 24 узла в F-ячейке. Необходимо отметить, что в PSC указывается не число атомов в ячейке (которое может быть и дробным; за неимением сведений о структуре фазы именно оно иногда приводится в PSC в томах ASTM-JCPDS), а число хотя бы частично (даже с малой

вероятностью) занятых атомами узлов в ячейке, которое всегда целое. Т.к. в пределах одного и того же PSC могут содержаться десятки различных структурных типов (например, для oP28 их около 30), для различения этих типов между собой введен номер подтипа в пределах PSC, т.е. произвольный порядковый номер типа N (oP28/1, oP28/2,..., oP28/29 и т.д.). При редактировании банка типов этот номер может и меняться.

В случае отсутствия собственных альтернативных имен у искаженных низкосимметричных модификаций типа им может присваиваться альтернативное имя высокосимметричного типа, например, B1 для тетрагонально искаженного типа NaCl (tI4 вместо cF8, $a'=a\sqrt{2}$, $c'=a$), для ромбоэдрически искаженного типа NaCl (hR2 вместо cF8, угол $\alpha'=\pi/3 - \delta$ вместо угла $\alpha=\pi/2-\Delta$, где $\delta=\frac{2}{\sqrt{3}}\Delta$, $D\ll 1$, период $a=\frac{A}{\sqrt{2}}\cdot\sqrt{1+\Delta}$, где A, α – период и угол фазы hR8), для орторомбически искаженного типа NaCl есть собственное имя B26. Таким же образом имя C37 присвоено моноклинно искаженному типу Co₂Si (mP12 вместо oP12), имя C15 – тетрагонально искаженному типу MgCu₂ (tI12 вместо cF24, группа I4₁/amd вместо Fd3m, $a'=a\sqrt{2}$, $c'=a$, где a – период кубической фазы). Много различных PSC включает в себя тип H1₁, в том числе и тетрагональную сверхструктуру tI12 вместо cF56. Имя D2_d присвоено, помимо основного типа CaCu₅, его орторомбически искаженной форме, а также ряду "наполненных" ("partly filled") форм, т.е. форм основного типа, поры которого заняты атомами металлоида, в результате чего выросло число занятых атомами узлов и поменялся PSC.

При вводе структурный тип указывается в виде PSC, PSC/N, альтернативного имени, порядкового номера типа в банке типов, химической формулы прототипа или представителя* (в последнем случае сзади ставится знак "*", т.е. метка расширенного поиска во вспомогательных файлах PHSPECTR.DAT и PHSPECTR.PAR, содержащих краткие сведения о расчетных фазах в банке качественного анализа).

Прототипом называется фаза, непосредственно занесенная в банк структурных типов, например, Cu, W, MgCu₂, Th₂Zn₁₇, NiTi₂, Fe₃W₃C и т.п. При вводе элементы могут быть разделены цифрой или пробелами, величина букв при написании символов элементов незначительна. Представитель – любая рассчитанная фаза, занесенная в банк качественного анализа (среди прочих сведений о фазе заносится и PSC/N). Например, можно указать SmCo₅*, хотя непосредственно в банк типов занесен лишь CaCu₅. Имеется возможность искать в банке типов или в банке качественного анализа типы или фазы без указания атомных пропорций, например, U–O или Sm–Co*, т.е. в этом случае элементы нужно разделять дефисом. Число расчетных фаз (с известной структурой) в банке качественного анализа составляет более 20000. Основным источником сведений о структурах (базисах) интерметаллидов, фаз внедрения, окислов (исключая двойные или более сложные окислы), опубликованных в мировой литературе до 1982-84 гг. – трехтомный справочник Pearson's Handbook.

Все подпадающие под указанную пользователем рубрику типы или представители распечатываются на экране (если их число велико, возможно перелистывание), после чего можно либо ввести нужный тип (Enter) либо повторить поиск по PSC/N или альтернативному имени выбранного типа (Ctrl/Enter). Если предварительно заданный элементный состав (или состав выбранного представителя) не соответствует элементному составу прототипа, задается вопрос о способе размещения новых элементов по правильным системам точек (ПСТ) прототипа – по химическому средству или атомным радиусам. Химическое средство элементов устанавливается в порядке убывающей значимости по: 1) "цвету" элемента (щелочные, щелочноземельные – "красные", металлы – "синие", неметаллы – "желтые"; отчасти это деление совпадает с разбиением на подгруппы а и b); 2) номеру группы; 3) номеру периода; 4) атомному номеру (введен для различения между собой лантаноидов и актиноидов, у которых все прочие характеристики совпадают). На химическое средство слабо влияет и степень близости абсолютных значений атомных радиусов сравниваемых элементов. Например, если прототипом является фаза MgNiSi₂, а задан элементный состав Te, Sr, Ba, Fe, Cr, Co, то по химическому средству Te займет место S, Sr и Ba (с весами 1/2) сядут в те ПСТ,

которые в прототипе занимал Mg; Fe, Cr, Co (с весами 1/3 у каждого, т.к. число претендентов 3) оккупируют ПСТ, прежде принадлежащие Ni.

Порядковый номер вводимого прототипа в банке структурных типов всегда сообщается при вводе. На это особенно следует обращать внимание при вводе представителя, т.к. соответствующий прототип автоматически выбирается среди прототипов с данным PSC/N и данными атомными пропорциями (если прототипов с данными атомными пропорциями вообще нет, поиск повторяется с ограничением только по PSC/N) по условию наилучшего относительного совпадения параметров решетки, а не по химической близости. Если автоматический выбор прототипа неудачен (это видно по размещению элементов по ПСТ), лучше повторить выбор вручную, задав в явном виде PSC/N представителя.

Второй способ размещения элементов по ПСТ – по относительным значениям атомных радиусов (радиусы заданных в составе элементов относятся к наименьшему, то же делается для элементов прототипа) существенен для фаз, в формировании которых определяющую роль играет размерный фактор (фазы Лавеса, фазы типа E9₃ и т.п.). В этом случае на химическую близость элементов внимание вообще не обращается, учитывается лишь степень близости значений относительных атомных радиусов. В первую очередь всегда размещаются элементы, у которых заданная характеристика (химическое средство, относительный атомный радиус) совпадает лучше всего, и, далее, – по убывающей.

Вопрос о способе размещения элементов по ПСТ задается лишь тогда, когда оба способа приводят к разному результату.

При вводе прототипа из файла STBASE.DAT считываются значения координат X, Y, Z одного из узлов каждой ПСТ (далее этот узел автоматически размножается элементами симметрии пространственной группы) и вероятности заполнения этого узла химическими элементами, входящими в состав прототипа. После автоматической замены элементов на указанные пользователем ввод приостанавливается на таблице вероятностей заполнения ПСТ элементами. В случае неудовлетворительной раскладки элементов по ПСТ таблицу следует корректировать вручную.

Для ввода отсутствующего в банке структурного типа необходимо перейти в режим ввода пространственной группы.

Пространственная группа задается непосредственно в текстовом виде (Fd3m, R-3, P6₃/mmc и т.п.), в виде номера (1÷230) или отбирается подвижной рамкой из предлагаемого списка в пределах выбранной сингонии. Список всех имен пространственных групп указанной сингонии можно просмотреть при помощи подпрограммы Alt/F2.

В орторомбической и моноклинной сингониях возможны преобразования пространственных групп к стандартному виду, а также сопутствующие изменения параметров решетки и базиса. Например, при вводе пространственной группы Amma она преобразуется в Cmc21 перестановкой периодов решетки bca, т.е.

$$a' = b, b' = c, c' = a$$

и, соответственно, координат базиса

$$x' = y, y' = z, z' = x.$$

Группа P2₁/a преобразуется в P2₁/c, т.е.

$$a' = c, b' = b, c' = a$$

и, соответственно,

$$x' = z, y' = y, z' = x.$$

Группа P2₁/n преобразуется в P2₁/c, т.е.

$$a' = a, b' = b, c' = a + c$$

и

$$x' = x - z, y' = y, z' = z.$$

Группа B2₁/d преобразуется в P2₁/c, т.е.

$$a' = (a - c)/2, b' = b, c' = (a + c)/2$$

и

$$x' = x - z, y' = y, z' = x + z$$

(при этом объем ячейки уменьшается вдвое). Группы I_m , I_2/m , I_2/c переводятся, соответственно, в C_m , C_2/m , C_2/c преобразованием

$$a' = a + c, \quad b' = b, \quad c' = a$$

и

$$x' = z, \quad y' = y, \quad z' = x - z.$$

Группы F_m , F_2/m , F_2/c , B_2 , B_2 , B_m , B_c , B_2/m , B_2/c , B_{21}/m , B_{21}/c переводятся, соответственно, в C_m , C_2/m , C_2/c , P_2 , P_2 , P_m , P_c , P_2/m , P_2/c , P_{21}/m , P_{21}/c преобразованием

$$a' = \frac{a+c}{2}, \quad b' = b, \quad c' = a$$

и

$$x' = 2x, \quad y' = y, \quad z' = z - x$$

(при этом объем ячейки уменьшается вдвое, а также – число атомов в ячейке и кратности ПСТ). Преобразуются также группы A_2 , P_a , A_m , A_a , P_2/a , A_2/m , A_2/a , I_2/a , F_2/a . В триклинной сингонии группы I_1 и I_1 переводятся в P_1 и P_1 преобразованием

$$a' = \frac{a-b+c}{2}, \quad b' = \frac{a+b-c}{2}, \quad c' = \frac{-a+b+c}{2}$$

и

$$x' = x + z, \quad y' = x + y, \quad z' = y + z$$

(объем ячейки сокращается вдвое). Группы F_1 и F_1 переводятся в P_1 и P_1 преобразованием

$$a' = \frac{a+b}{2}, \quad b' = \frac{b+c}{2}, \quad c' = \frac{a+c}{2}$$

и

$$x' = x + y - z, \quad y' = -x + y + z, \quad z' = x - y + z$$

(объем ячейки сокращается в четыре раза). В орторомбической сингонии для приведения имени группы к стандартному виду делаются все возможные перестановки периодов решетки: $abc \rightarrow bca, cab, bac, cba, acb$. Поэтому, в орторомбической, моноклинной и триклинной сингониях лучше вводить не номер пространственной группы, а ее имя.

После ввода пространственной группы вводится базис в виде одного "затравочного" узла (x, y, z) для каждой правильной системы точек (ПСТ). Все узлы, принадлежащие одной (ПСТ), кристаллографически эквивалентны (имеют одинаковое атомарное окружение по всем координационным сферам и т.п.), т.к. переводятся друг в друга элементами симметрии пространственной группы, это, собственно, и есть определение ПСТ. Например, в пространственной группе $Fm\bar{3}m$ кубической сингонии из-за эквивалентности всех ребер куба и "+" и "-" направлений вдоль ребер наряду с исходными узлами (x, y, z) окажутся и узлы (y, x, z) , (z, y, x) , (\bar{y}, x, z) , $(\bar{x}, \bar{y}, \bar{z})$, (\bar{z}, x, \bar{y}) и т.п., а также узлы $(x + \frac{1}{2}, y + \frac{1}{2}, z)$, $(\bar{z} + \frac{1}{2}, x, \bar{y} + \frac{1}{2})$ и т.п.,

получаемые из предыдущих узлов действием дополнительных трансляций решетки Браве $F(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$, $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$ и $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$, что с учетом целых трансляций (000) приводит к учетверению числа

узлов. Если все числа x, y, z разные и не равные нулю (при этом $x + y \neq \frac{1}{2}$ и т.п.), то число перестановок среди них есть $3! = 6$, число смен знака $2^3 = 8$, а поэтому с учетом учетверения из-за действия трансляций Браве общее число узлов в ПСТ, или кратность ПСТ, есть $6 \cdot 8 \cdot 4 = 192$. Это так называемая ПСТ общего положения для пространственной группы $Fm\bar{3}m$. Если, например, $x=y$, то перестановка x и y бессмысленна, узлы (x, y, z) и (y, x, z) сливаются в один узел, как и им подобные пары (y, z, x) и (x, z, y) и т.п. Общее число перестановок и кратность ПСТ уменьшаются вдвое, это – ПСТ частного вида. Аналогично, если $y=0$, сливаются в один узел прежде различные (при $y \neq 0$) узлы (x, y, z) и (x, \bar{y}, z) , смена знака y координаты y бессмысленна.

Например, кратность ПСТ, образующейся размножением исходного узла (000) элементами симметрии решетки, равна всего лишь 4: (000), $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$, $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$, $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$.

Элементы симметрии всех 230 пространственных групп, а точнее, законы размножения точек общего положения для этих групп протабулированы в файле "ELSYMMSG.DAT". Размножение исходного узла осуществляется автоматически, при этом кратность образующейся ПСТ определяется по числу несовпадающих друг с другом узлов (с точностью до переноса на целую трансляцию или трансляцию Браве).

После ввода базиса задается таблица вероятностей заполнения атомами различных химических сортов всех ПСТ. Поскольку все узлы одной ПСТ кристаллографически эквивалентны, переводятся элементами симметрии решетки друг в друга, то и вероятность заполнения одинакова для всех узлов одной ПСТ. Для фаз стехиометрического состава эти вероятности – единицы и нули. (Нули можно не указывать, оставлять вместо них пробелы).

Для неупорядоченных твердых растворов замещения и вычитания вероятности меньше единицы (суммарная по всем сортам атомов вероятность заполнения узла обычно равна единице). Фактически числа в таблице вероятностей являются весами, с которыми амплитуды рассеяния атомов складываются при расчете рассеивающей способности узла данной ПСТ.

Атомные факторы нейтральных атомов в 25 точках по $\sin\vartheta/\lambda$ от 0 до 2 Å (в интервале 0÷0.4 шаг 0.05, в интервале 0.4÷2.0 шаг 0.1) и дисперсионные поправки элементов с атомными номерами от 1 до 98 (от H до Cf) на семи наиболее употребительных K_α излучениях протабулированы в файле "ASF.DAT".

Допустим расчет не только с атомными, но и с ионными факторами рассеяния элементов. Замена атомных факторов на ионные производится либо в соответствующей рубрике основной расчетной подпрограммы F2, либо в разделе замены атомных радиусов на ионные подпрограммы Alt/F1 (см. ниже). Замена радиусов и факторов рассеяния элементов всегда выполняется одновременно. Экспериментально наблюдаемые заряды ионов и соответствующие им радиусы протабулированы в файле ATRAD.DAT. Установить, является ли данное соединение ионным, в большинстве случаев возможно по критерию энергии связи решетки, рассчитанной с атомными или ионными радиусами элементов (см. описание подпрограммы Alt/F1), а также по факту равенства нулю заряда элементарной ячейки, который во время замены заряда ионов печатается в нижней строке экрана. Ионные факторы рассеяния элементов имитируются добавлением к формфактору нейтрального атома нескольких формфакторов атома водорода, например,

$$f_{Fe^{+3}}(q) \cong f_{Fe}(q) - 3f_H(q), \quad f_{Se^{-2}}(q) \cong f_{Se}(q) + 2f_H(q)$$

где $q = \frac{4\pi}{\lambda} \cdot \sin\vartheta$. Такая замена позволяет получать весьма близкие к расчетным ионные факторы рассеяния элементов. Если в разных ПСТ сидят ионы одного и того же элемента с различными зарядами, например, Fe^{+2} , и Fe^{+3} в шпинели Fe_3O_4 , которую можно записать как $FeFe_2O_4$ (структурный тип D7₂ или H1₁), то следует в элементный состав дважды вводить Fe, присваивая затем ему два разных ионных заряда.

По заполнении таблицы вероятностей задаются параметры решетки фазы. После задания базиса и периодов решетки есть возможность, используя подпрограмму Alt/F1, проконтролировать правильность задания кристаллической структуры фазы, рассчитав кратчайшие расстояния между атомами (они должны быть не менее 1.5-2.5 Å, в зависимости от диаметров атомов).

Полный набор услуг, предоставляемый подпрограммой Alt/F1:

- 1) расчет кратчайших расстояний между атомами (до 4 Å);
- 2) расчет окружения (координационные радиусы и числа) узла i-той ПСТ узлами j-той ПСТ или узлами всех ПСТ;
- 3) расчет межатомной парной корреляционной функции (ПКФ);

- 4) расчет энергии связи решетки;
- 5) оптимизация базиса (минимизация энергии решетки при варьировании координат узлов некоторых ПСТ);
- 6) построение атомных сеток, или узловых сечений решетки по заданным плоскостям (НКЛ) в пределах межплоскостного расстояния $d_{\text{НКЛ}}$;
- 7) замена атомных радиусов элементов на ионные и обратно;
- 8) ввод нестандартных (ковалентных и пр.) радиусов элементов с клавиатуры.

Расчет энергии (псевдоэнергии) связи решетки является улучшенным методом контроля базиса, т.е. величины межатомных расстояний. Вводится один из двух простейших парных межатомных потенциалов:

1) потенциал Морзе $\varphi(x) = U_0 \cdot \left[e^{-2\gamma(x-1)} - 2e^{-\gamma(x-1)} \right]$,

2) потенциал Леннарда-Джонса $\varphi(x) = \frac{U_0}{\frac{n}{m} - 1} \cdot \left[x^{-n} - \frac{n}{m} \cdot x^{-m} \right]$,

где $x=r/r_0$, r – равновесное межатомное расстояние, доставляющее минимум $-U_0$ потенциалу. Степени ветвей Л.-Д. потенциала n и m ($n>m>0$) задает пользователь (по умолчанию $n=12$ и $m=6$). Жесткость потенциала $\kappa=\varphi''(x)|_{x=1}$, т.е. $\kappa=U_0 \cdot n \cdot m$ для Л.-Д. потенциала и $\kappa=U_0 \cdot 2\gamma^2$ для потенциала Морзе. В случае потенциала Морзе коэффициент κ задается пользователем не непосредственно, а через кратности ветвей равного ему по жесткости Л.-Д. потенциала, т.е.

вводятся все равно целые числа n и m ($n>m>0$), по которым определяется $\gamma = \sqrt{\frac{n \cdot m}{2}}$. Для $n=12$ и $m=6$ имеем $\gamma=6$.

При расчете межатомного взаимодействия между атомами сортов α и β

$$r_0 = r_{\alpha\beta}^0 = r_{\alpha}^k + r_{\beta}^k,$$

где r_{α}^k и r_{β}^k – атомные (при $k=0$ или $k'=0$) или ионные (при $k \neq 0$ или $k' \neq 0$) радиусы элементов α и β для зарядов ионов k и k' . В случае атомных радиусов берутся металлические атомные радиусы по Гольдшмидту для координационного числа 12. При изменении элементного состава заряды ионов обнуляются, т.е. радиусы элементов полагаются равными атомным.

Один из разделов подпрограммы Alt/F1 позволяет изменить радиусы на ионные в пределах установленного списка зарядов ионов каждого элемента (список зарядов ионов и соответствующих им стандартных ионных радиусов можно просмотреть при помощи подпрограммы Alt/F3 – просмотр библиотеки элементов, которая выводит на экран, кроме того, атомные формфакторы в 25 точках по $\sin\vartheta/\lambda$, дисперсионные поправки и массовые коэффициенты поглощения на 7 наиболее употребительных K_{α} излучениях). Кроме того, пользователь имеет возможность непосредственно вводить с клавиатуры нестандартные (ковалентные и пр.) радиусы элементов.

Глубина парной потенциальной ямы U_0 полагается независимой от сортов взаимодействующих атомов (ионов) α и β и равной (условно) 1 эВ. В действительности энергия парного взаимодействия на порядок меньше, и, естественно, зависит от сортов атомов. Поэтому рассчитываемая псевдоэнергия связи решетки U является лишь интегральной характеристикой качества базиса, показывающей, не тесно ли атомам в данной структуре или, в редких случаях, не слишком ли им там просторно.

Средняя энергия связи решетки на 1 атом

$$U = \frac{1}{N_{\text{cell}}} \cdot \sum_{i \geq j} N_i \left(1 - \frac{\delta_{ij}}{2} \right) \cdot \sum_{\alpha, \beta} p_{i\alpha} \cdot p_{i\beta} \cdot \sum_k Z_{ij}^k \cdot \varphi \left(\frac{r_{i,j}^k}{r_{\alpha, \beta}^0} \right),$$

где $N_{\text{cell}} = \sum_i N_i \cdot \sum_{\alpha} p_{i\alpha}$ – число атомов в ячейке; N – кратность i -той ПСТ;

$p_{i\alpha}$ – вероятность оккупации i -той ПСТ атомами сорта α ;

r_{ij}^k и Z_{ij}^k – k-тый координационный радиус и k-тое координационное число вокруг узла i-той ПСТ по узлам j-той ПСТ;

$r_{\alpha\beta}^0 = r_\alpha + r_\beta$ – сумма атомных или ионных радиусов элементов сортов α и β ;

δ_{ij} – символ Кронекера ($\delta_{ij} = 1$ при $i=j$ и $d = 0$ при $i \neq j$).

В энергию связи U в основном дают вклад первые координационные сферы, особенно, если действует быстросзатухающий экспоненциальный потенциал Морзе (время счета с ним значительно меньше, чем с Л.-Д. потенциалом, даже при высоких степенях ветвей последнего $n=12$ и $m=6$). Вклад вторых и более удаленных координационных сфер весьма мал. Поэтому в случае нормальных значений первых координационных радиусов, т.е., когда

$$r_{ij}^1 \cong r_{\alpha\beta}^0 = r_\alpha + r_\beta, \quad U \cong - \left\langle \frac{Z_{ij}^1}{2} \right\rangle$$

т.е. U должна быть отрицательной и приблизительно равной по абсолютной величине половине первого координационного числа (среднего по ПСТ) или несколько больше из-за вклада удаленных координационных сфер.

При металлической связи, а также в большинстве случаев ионной связи, когда действует принцип плотнейшей упаковки, расчет энергии дает весьма удовлетворительные результаты и применим в качестве критерия правильности базиса. Если $U > 0$, то в структурах с металлической или ионной связью почти наверняка присутствует ошибка в координатах узлов базиса. Если $U \geq 10$, то то же самое можно утверждать и относительно структуры с ковалентной связью. Вообще, при расчете энергии составляется список пар номеров слишком близко контактирующих друг с другом ("тесных") ПСТ, парциальный вклад от которых в U положителен. Если этот список не пуст, то после расчета U предлагается распечатать его на экране. Входящие в него ПСТ – первые кандидаты на проверку координат узлов базиса или на оптимизацию базиса (см. ниже). конечно, если в список входят ПСТ с различными номерами (нет одного-двух одинаковых номеров, постоянно присутствующих в каждой паре) и таких номеров много, то необходимы уже какие-то кооперативные корректирующие действия, затрагивающие все ПСТ. Например, это могут смена пространственной группы (ошибка в имени), перестановка периодов решетки, перестановка столбцов координат x и y , смена знака у столбца координат z и т.п.

Необходимо отметить, что расчет энергии не является адекватным для структур с вероятностным заполнением узлов при наличии корреляций во взаимном расположении атомов. Например, если в ПСТ с кратностью 4 при незначительном изменении одной или нескольких координат превращается в ПСТ с кратностью 16 с вероятностью заполнения каждого узла новой ПСТ $1/4$ (число атомов в ячейке не меняется), то новая ПСТ состоит из четырех удаленных друг от друга групп, в каждую из которых входят по 4 аномально близко расположенных друг от друга узла (например, на расстоянии 0.3 \AA). Естественно, если в каждой группе атомом занят один узел, то остальные 3 пустуют (взаимные корреляции). Расчет же энергии не учитывает коррелированности в расположении атомов, все вероятности $p_{i\alpha}$ предполагаются независимыми друг от друга. Однако, существуют и фазы с вероятностным заполнением узлов, для которых расчет энергии выполняется нормально (не приводя к чудовищно большим значениям U) – фазы внедрения нестехиометрического состава и фазы замещения с неполным заполнением узлов (суммарная вероятность заполнения узла меньше 1). Неполное заполнение приводит к уменьшению абсолютной величины U .

Оптимизация базиса может выполняться, например, в следующих случаях:

- 1) имеется ошибка в координатах узлов одной или нескольких ПСТ, тогда как первоисточник базиса или труднодоступен, или содержит ту же самую ошибку;
- 2) элементы прототипа по величине атомных радиусов сильно отличаются от элементов рассчитываемой фазы того же структурного типа, тогда как более близкий по составу прототип

неизвестен, а некоторые координаты узлов ПСТ имеют плавающие (нефиксированные) значения;

3) производится искажение какого-либо известного структурного типа, например, моноклинное искажение орторомбической фазы; при этом базис нового моноклинного структурного типа в литературе не описан и вынужденно заимствуется у орторомбического типа; этот базис, возможно, нуждается в некоторой аккомодации;

4) на основе известного структурного типа строится "наполненный" структурный тип (с полностью или частично занятыми атомами металлоидов порами) или дефектный структурный тип (в какую-то ПСТ сажается вакансия), при этом некоторые из узлов матрицы имеют плавающие координаты; в то же время, как и в предыдущем примере, новый тип подробно в литературе не описан, отмечена лишь его родственная связь с прототипом-предшественником.

Оптимизация базиса заключается в минимизации энергии связи решетки U при варьировании указанных пользователем плавающих (свободных) координат узлов одной или нескольких ПСТ. При заходе на оптимизацию в каждой ПСТ выбирается "представительский" узел, координаты которого имеют наиболее простой вид. Обычно именно эти узлы из-за их простоты и общепринятости являются затравочными, т.е. вводятся пользователем для генерации всей ПСТ. Если был введен другой узел данной ПСТ, он преобразуется к представительскому виду. Для ПСТ с представительским узлом $x, x + \frac{1}{2}, \frac{1}{4}$ или $x, 2x, 0$ или $x, \frac{-1}{2}, \frac{1}{2}$ первая координата является свободной, вторая – зависимой (функцией первой координаты), третья – фиксированной (константой). В ПСТ x, x, x первая координата – свободная, остальные зависимые. В ПСТ $\frac{1}{2}, \frac{2}{3}, \frac{1}{2}$ все координаты фиксированы.

В выводимой на экран таблице узлы-генераторы каждой ПСТ показаны именно в таком функциональном виде (кроме того, печатаются и конкретные численные значения координат). Пользователь имеет возможность отметить знаками "*" или "+" те свободные координаты (типа X, Y, Z), которые он желает сделать активными (варьируемыми). Отметка координат ведется среди ПСТ, номера которых указаны в предварительно запрашиваемом списке. Знаком "+" следует пометить координаты, даже приблизительные (начальные) значения которых неизвестны. Координаты с меткой "+" сначала многократно (до 10 000 раз – по указанию пользователя) рандомизируются в интервале $0 \leq x \leq 1$, после чего, от найденной таким образом конфигурации с минимумом энергии производится градиентная минимизация энергии уже по всем (отмеченным как "+", так и "*") координатам. Если метки "+" отсутствовали, минимизация методом сопряженных градиентов выполняется сразу, от начальной атомной конфигурации. Следует заметить, что величина случайного смещения атома, приводящая к существенному изменению атомной конфигурации (координационных полиэдров), т.е. перескакиванию непреодолимых для градиентного метода потенциальных барьеров, составляет $\sim 1 \text{ \AA}$, откуда число рандомизаций по каждой координате, отмеченной "+", должно быть ~ 10 (при периоде решетки 10 \AA). Поэтому, если метку "+" имеют n координат, то для обнаружения огрубленной атомной конфигурации (начального приближения для последующей тонкой доводки градиентным методом), отвечающей глобальному минимуму энергии, требуется $\sim 10^n$ рандомизаций. За обозримое время расчет выполняется для не более, чем трех отмеченных "+" координат.

Построение атомных сеток (узловых сечений решетки) предназначено для сравнения различных структур между собой, а также является еще одним средством контроля правильности базиса. Сечения строятся по произвольной плоскости (HKL) в пределах межплоскостного расстояния d_{HKL} . Пользователь задает плоскость (HKL) и ортогональное (лежащее в плоскости) направление $[uvw]$, так что должно выполняться условие $H \cdot u + K \cdot v + L \cdot w = 0$. Если оно не выполняется, производится перестановка и смена знаков индексов u, v, w . Если и это не помогает, запрашивается новое направление $[uvw]$. Это направление при построении изображения является горизонтальной осью X . На базе направления в прямой

решетке $[uvw]$ и перпендикулярного ему направления в обратной решетке (HKL) строятся орты e_1 и e_3 ортонормированного рабочего базиса, орт e_2 определяется как их векторное произведение $e_2 = e_3 \times e_1$. Единичные вектора e связаны при помощи матрицы M с ортами прямой решетки кристаллографического базиса a_i , т.е. $e_i = M_{ij} \cdot a_j$, откуда связь координат узлов в этих двух базисах $x_i = \sum N_{ij} \cdot X_j$, где матрица $N = M^{-1T}$ (T – транспонирование). С использованием последнего соотношения узлы кристаллографического базиса пересчитываются в координаты рабочего базиса. Элементы матрицы M имеют вид:

$$M_{1j} = \frac{u^j}{|u|}, \quad M_{3j} = \frac{g^{jj} \cdot H_j}{|H|}, \quad M_{2j} = \frac{e^{ijk} \cdot H_i \cdot g_{km} \cdot u^m}{\sqrt{g} \cdot |H| \cdot |u|},$$

где u^j – индексы направления $[uvw]$, т.е. $u^1 = u$, $u^2 = v$, $u^3 = w$; H_i – индексы плоскости (HKL); $|u| = \sqrt{g_{ij} \cdot u^i \cdot u^j}$, $|H| = \sqrt{g_i^{jj} \cdot H^i \cdot H^j} = 1/d_{\text{HKL}}$ (длины векторов u и H); g_{ij} и g^{ij} – метрические тензора прямой и обратной решеток, т.е. $g_{ij} = a_i \cdot a_j$, $g^{ij} = a^i \cdot a^j$, при этом

$$a_i \cdot a^j = \delta_i^j \quad \text{и} \quad g_{ij} \cdot g^{jk} = \delta_i^k; \quad \sqrt{g} = \sqrt{\det(g_{ij})} = V_{\text{cell}}$$

e^{ijk} – единичный антисимметричный тензор (т.е. $e^{123} = 1$, $e^{jik} = -e^{ijk} = -e^{kij} = -e^{jki}$, откуда $e^{112} = 0$ и т.п.); по повторяющемуся индексу производится суммирование.

Пользователь задает поле зрения, т.е. диапазон изменения координаты x рабочего базиса, размах по координате y выбирается пропорционально размеру экрана, высота залегания сеток z , как уже говорилось, находится в пределах от 0 до d_{HKL} . Сетка, выходящая по координате z из этого интервала, является одной из сеток, лежащих в пределах интервала, но сдвинутой (иногда сдвиг отсутствует) параллельно плоскости (HKL). Для таких сеток сообщается номер аналогичной сетки внутри интервала и показывается вектор сдвига. Переход от одной сетки к другой (соседней) происходит при нажатии клавиш "+" или "-" (возрастание или убывание z , предыдущая сетка стирается), а также PgUp или PgDn (без стирания предыдущей сетки). Радиусы кружков, соответствующих атомам, равны атомным (ионным) радиусам элементов, а также пропорциональны вероятностям, с которыми те занимают данные ПСТ. Пользователь имеет возможность уменьшить диаметры атомных кружков на изображении в целое число раз от 1 до 5. Кружки могут быть пустыми, заштрихованными (в зависимости от сорта атома меняется наклон штриховки) или закрасненными различными цветами; кроме того, они могут маркироваться номерами соответствующих ПСТ.

Поверх каждой сетки может быть прорисована двумерная элементарная ячейка, показывающая периодичность атомного узора в плоскости (HKL). Одна из сторон этой ячейки всегда выбирается вдоль направления $[uvw]$, другая – по возможности ближе к перпендикулярному направлению. По этой причине, а также из-за того, что двумерная элементарная ячейка всегда выбирается примитивной, т.е. основанной на кратчайших трансляциях, включая дробные трансляции Браве, это плоская ячейка может иметь весьма отдаленное отношение к трехмерной элементарной ячейке или ее проекции на плоскость (HKL). Выбор как той, так и другой ячеек, вообще крайне неоднозначен в таких сингониях, как моноклинная и триклинная, даже при условии сохранения их объема (площади); часто требуется накладывать дополнительное условие минимума суммы квадратов косинусов углов и т.п., т.е. близости ячейки к ортогональной.

Подпрограммы Ctr/F10 и Ctr/F9 служат для вывода графических изображений в PCX-файл для VGA-монитора или файл в кодах принтера EPSON для CGA-монитора (в зависимости от содержимого файла INSTALL.MOD) и изменения условий копирования видеобuffersа.

Подпрограмма Alt/F1 позволяет методом размывания решетки строить межатомные ПКФ (парные корреляционные функции) – парциальные $g_{\alpha\beta}(r)$, где α и β – сорта атомов и средневзвешенную

$$g(r) = \sum_{\alpha, \beta} W_{\alpha\beta} \cdot g(r),$$

где

$$W_{\alpha\beta} = \frac{c_{\alpha} \cdot Z_{\alpha}}{\left(\sum c_{\gamma} \cdot Z_{\gamma}\right)^2},$$

c_{α} – атомные доли элементов, Z - атомные номера. Парциальные ПКФ рассчитываются в виде:

$$g_{\alpha\beta}(r) = \frac{V_{\text{cell}}}{4\pi \cdot \sqrt{\pi} \cdot N_{\alpha} \cdot N_{\beta}} \cdot \sum_{k,m} P_{k\alpha} \cdot M_k \cdot P_{m\beta} \cdot \sum_i N_i \cdot \frac{e^{-\left(\frac{r-r_i}{\sigma_i}\right)^2}}{\sigma_i \cdot \left[r_i^2 + \frac{\sigma_i^2}{2}\right]}$$

где r – межатомное расстояние; V_{cell} – объем ячейки фазы; N_{α} – число атомов сорта α в ячейке; k и m – номера ПСТ; M_k – кратность k -той ПСТ; $P_{k\alpha}$ – вероятность заполнения узлов k -той ПСТ атомами сорта α ; $r_i \equiv r_{km}^{km}$ – i -тый координационный радиус вокруг узла k -той ПСТ по соседям, принадлежащим m -той ПСТ; $N_i \equiv N_{km}^{km}$ – аналогичное i -тое координационное число, т.е. число узлов m -той ПСТ на расстоянии $r_i \equiv r_{km}^{km}$ от некоторого узла k -той ПСТ; $\sigma_i = \delta \cdot \sqrt{r_i \cdot r_0}$, где $r_0 = 2.5 \text{ \AA}$ (константа), δ – коэффициент размытия решетки (от 0.03 до 0.20). Средневзвешенная ПКФ имитирует получаемую при съемке аморфных веществ усредненную по парциальным составляющим рентгеновскую ПКФ. Графики ПКФ строятся на экране.

Перебор рефлексов (HKL) при расчете ведется в пределах стандартного треугольника, т.е. симметрия обратной решетки фазы используется для ускорения счета. Дифракционный класс фазы определяется по пространственной группе. Для каждого из 11 дифракционных классов имеется отдельная программа перебора. В некоторых дифракционных классах стандартные треугольники имеют симметричные друг другу вершины, стороны или части сторон, – дублирующие элементы при переборе исключаются, что обеспечивает неэквивалентность отбираемых рефлексов. Множители повторяемости P_{HKL} протабулированы для вершин, сторон и внутренности стандартного треугольника каждого дифракционного класса. Например, в полном классе кубической сингонии для внутренней части треугольника $P_{\text{HKL}}=48$, для трех сторон – 24, для вершин вдоль осей 2, 3 и 4 порядков – 12, 8 и 6 соответственно. В данном случае стандартный треугольник занимает 1/48 полного телесного угла 4π (в соответствии с множителем повторяемости для своей внутренней части, или порядком точечной группы). Учет симметрии обратной решетки при посредстве стандартного треугольника здесь сокращает время перебора до 48 раз (при большом числе рефлексов) по сравнению со случаем охвата полного телесного угла. Сканирование в пределах стандартного треугольника обеспечивается при $L \geq H \geq K \geq 0$. Кроме того, отбираются лишь рефлексы, расположенные в обратном пространстве между сферами радиусов

$$S_{\min} = \frac{2\sin\vartheta_{\min}}{\lambda} \quad \text{и} \quad S_{\max} = \frac{2\sin\vartheta_{\max}}{\lambda}$$

т.е. $S_{\min} \leq r_{\text{HKL}}^* \leq S_{\max}$, откуда в случае кубической сингонии $L \leq S_{\max} \cdot a$, где a – период ячейки (λ – длина волны излучения).

В общем случае (за исключением моноклинной и триклинной сингонии) вектор обратной решетки r_{HKL}^* можно представить в виде

$$r_{\text{HKL}}^* = H_1 \cdot A_1 + H_2 \cdot A_2 + H_3 \cdot A_3,$$

где H_i – целые числа, зависящие от H , K , L , A_i – вектора, направленные от центра сферы проекций к вершинам стандартного треугольника (длина векторов A_i не существенна), т.е. вектор r_{HKL}^* может быть разложен в базисе $\{A\}$. Перебору в пределах стандартного треугольника отвечают условия: $H_i \geq 0$. При этом, если все H_i отличны от нуля, рефлекс лежит внутри треугольника; если $H_1=0$, а $H_2 > 0$ и $H_3 > 0$, рефлекс лежит на стороне 2-3 треугольника; если $H_1 > 0$, а $H_2=H_3=0$, рефлекс лежит на вершине 1 треугольника. Если множители повторяемости P_{HKL} для вершин, сторон и внутренности данного треугольника занесены в

массив $P(i)$ ($i=1,2,\dots,7$) в последовательности 1, 2, 1-2, 3, 1-3, 2-3, внутренняя часть, то $P=P(i)$, где $i=i_1+2\cdot i_2+4\cdot i_3$, $i = \text{sign}(H_i)$, $\text{sign}(x)$ – знак числа x , т.е. $\text{sign}(x) = 1$ при $x > 0$ и $\text{sign}(x) = 0$ при $x = 0$. Рефлекс (000) при переборе обходится.

Например, полному классу $\frac{4}{m} 3 \frac{2}{m}$ кубической сингонии отвечают $H_1=H-K$, $H_2=K$, $H_3=L-N$ и $P(i)=12,8,24,6,24,24,48$. Отсюда следуют указанные выше правила перебора: $L \geq H \geq K \geq 0$.

Дифракционному классу пониженной симметрии $\frac{2}{m} \bar{3}$ в кубической сингонии соответствуют $H_1=H-K$, $H_2=K$, $H_3=L-N$, правила перебора $H \geq K \geq 0$ и $L \geq K \geq 0$ (вершина 1 и сторона 1-2 из перебора исключаются, как симметричные вершине 3 и стороне 3-2); $P(i)=6,8,24,6,12,24,2$.

В полных классах гексагональной и тетрагональной сингоний $\frac{6 2 2}{mmm}$ и $\frac{4 2 2}{mmm}$ $H_1=H-K$, $H_2=K$, $H_3=L-N$, правила перебора $H \geq K \geq 0$ и $L \geq 0$. В гексагональном случае $P(i)=6,6,12,2,12,12,24$; в тетрагональном: $P(i)=4,4,8,2,8,8,16$. Для высшего дифракционного класса тригональной сингонии $\bar{3} \frac{2}{m}$ правило перебора рефлексов $H \geq 0$, $K \geq 0$, $L \geq 0$, $H_1=H$, $H_2=K$, $H_3=L$.

Множители повторяемости $P(i)=6,6,12,2,6,6,12$. Вершина 2 и половина стороны 1-2 исключаются из перебора, для середины стороны 1-2 вводится особый множитель повторяемости 6 (в случае $L = 0$, $H = K > 0$). Для ромбоэдрических решеток перебор рефлексов ведется с дополнительным ограничением $H-K+L=3n$ (число рефлексов сокращается втрое), а индексы отобранных рефлексов выпечатаются как в гексагональной, так и в ромбоэдрической формах:

$$h = \frac{-2H-K+L}{3}, \quad k = \frac{H-K+L}{3}, \quad l = \frac{H+2K+L}{3}$$

Предусмотрен перевод гексагональных параметров ячейки A и C в ромбоэдрические a и α :

$$x = 2 \cdot (C/A)^2, \quad \delta = \frac{x-3}{x+6}, \quad a = \frac{A}{\sqrt{2 \cdot (1-\delta)}}, \quad \alpha = \arccos(\delta)$$

и наоборот:

$$\delta = \cos(\alpha), \quad A = a \cdot \sqrt{2 \cdot (1-d)}, \quad C = a \cdot \sqrt{3 \cdot (1+2d)},$$

а также гексагонального базиса в ромбоэдрический:

$$x = Z - X, \quad y = X - Y + Z, \quad z = Y + Z,$$

исключая узлы, отстоящие друг от друга на ромбоэдрические трансляции Браве $\pm[\frac{1}{3}, -\frac{1}{3}, \frac{1}{3}]$ (в ромбоэдрическом базисе втрое меньше узлов в ромбоэдрической установке по сравнению с гексагональной; втрое меньше и объем ячейки).

Программа, вообще, большей частью имеет дело с базисом, преобразованным к примитивной ячейке Браве, чтобы работать только с целыми трансляциями. Поэтому, в случае любой непримитивной решетки Браве (например, F) подпрограмма $F4$ – распечатка базиса выводит не только координаты x_F, y_F, z_F , но и x_P, y_P, z_P . Для ромбоэдрической решетки это, соответственно, x_H, y_H, z_H и x_R, y_R, z_R . При распечатке базиса размножение узлов трансляциями Браве и центром инверсии не производится.

Для орторомбической сингонии (низшей, с одним дифракционным классом $\frac{2 2 2}{mmm}$) $H_1=H$, $H_2=K$, $H_3=L$, правила перебора $H \geq 0$, $K \geq 0$, $L \geq 0$, $P(i)=2,2,4,2,4,4,8$.

Для кристаллов моноклинной и триклинной сингоний производится ортогонализация базиса прямой решетки: вместо орта a берется единичный орт $e_1=a_1/a_1$; из орта a_2 вычитается проекция на e_1 и результат нормируется на единицу:

$$E_2 = a_2 - (a_2 \cdot e_1) \cdot e_1, \quad e_2 = E_2/E_2;$$

далее

$$E_3 = a_3 - (a_3 \cdot e_1) \cdot e_1 - (a_3 \cdot e_2) \cdot e_2, \quad e_3 = E_3/E_3.$$

Полученный ортонормированный базис $\{e\}$ связан с исходным базисом решетки $\{a\}$ (имеются в виду столбцы базисных векторов) треугольной матрицей C : $\{e\}=C \cdot \{a\}$ ($C=0$ при $j > i$). Орты прямой решетки и координаты обратной решетки, т.е. индексы рефлексов, подчиняются одному и тому же ковариантному закону преобразования. В самом деле, пусть обратные базисы связаны некоторой матрицей C : $\{e^*\}=C \cdot \{a^*\}$ (в силу ортонормированности $\{e^*\}=\{e\}$). Поскольку $a_i \cdot a^j = \delta_{ij}$, где $a^j = a_j^*$, то $\{a^*\} \cdot \{a\}^T = E$, где E – единичная матрица, T – транспонирование. Отсюда

$$\{e^*\} \cdot \{e\}^T = E = \tilde{C} \cdot \{a^*\} \cdot \{a\}^T \cdot C^T = \tilde{C} \cdot C, \text{ т.е. } \tilde{C} = C^{-1T},$$

что соответствует дополнительному (контравариантному) закону преобразования, обеспечивающему неизменность (инвариантность) скалярных произведений $a_i \cdot a^j$ и $e_i \cdot e^j$. Любой вектор, в том числе и Γ_{HKL}^* может быть разложен в разных базисах, причем свертка координат с ортами не зависит от базиса, т.е. является инвариантом, из чего вытекает взаимная дополнительность законов преобразования базисных векторов и координат. Действительно, пусть $\Gamma_{\text{HKL}}^* = H_i \cdot a_i = x_i \cdot e_i$ (по повторяющемуся индексу – суммирование), т.е.

$$\Gamma_{\text{HKL}}^* = (H)^T \cdot \{a^*\} = (x)^T \cdot \{e^*\},$$

где (H) , (x) – столбцы координат. Поскольку $\{e^*\} = \tilde{C} \cdot \{a^*\}$, то $(H)^T = (x)^T \cdot \tilde{C}$, т.е. $(x) = \tilde{C}^{-1} \cdot (H)$, или $(x) = C \cdot (H)$.

Квадрат объема ячейки

$$V_{\text{cell}}^2 = \det(\{a\} \cdot \{a\}^T) = \det(C^{-1} \cdot \{e\} \cdot \{e\}^T \cdot C^{-1T}) = \det(C^{-1} \cdot C^{-1T}) = \frac{1}{(\det C)^2}$$

В силу треугольности матрицы C $\det C = \prod_{i=1}^3 C_{ii}$. Отсюда

$$V_{\text{cell}} = \frac{1}{C_{11} \cdot C_{22} \cdot C_{33}}$$

Поскольку

$$x_1 = C_{11} \cdot H, \quad x_2 = C_{21} \cdot H + C_{22} \cdot K, \quad x_3 = C_{31} \cdot H + C_{32} \cdot K + C_{33} \cdot L$$

и перебор осуществляется в пределах промежутка между сферами радиусов S_{\min} и S_{\max} в обратном пространстве, то есть

$$S_{\min}^2 \leq x_1^2 + x_2^2 + x_3^2 \leq S_{\max},$$

то $-S_{\max} \leq x_i \leq S_{\max}$, откуда

$$-\frac{S_{\max}}{C_{11}} \leq H \leq \frac{S_{\max}}{C_{11}}, \quad \frac{-S_{\max} - C_{21} \cdot H}{C_{22}} \leq K \leq \frac{S_{\max} - C_{21} \cdot H}{C_{22}},$$

$$\frac{-S_{\max} - C_{31} \cdot H - C_{32} \cdot K}{C_{33}} \leq L \leq \frac{S_{\max} - C_{31} \cdot H - C_{32} \cdot K}{C_{33}}$$

В моноклинной сингонии, если a_1 направлен вдоль оси 2 порядка, симметрия обратной решетки ограничивает перебор областью $H \geq 0$, $K \geq 0$ (при $H=K=0$, $L > 0$). Множитель повторяемости $P_{\text{HKL}}=2$ при $H=0$ или $K=L=0$ и $P_{\text{HKL}}=4$ во всех остальных случаях.

В триклинной сингонии из элементов симметрии имеется только центр инверсии, ограничивающий перебор областью $H \geq 0$ (при $H=0$ $K \geq 0$; при $H=K=0$ $L \geq 0$). Для всех рефлексов $P_{\text{HKL}}=2$.

Для решеток Браве F , I , A , C в базисе указываются соответственно четверть или половина всех узлов (без учета узлов, разнесенных на дополнительные трансляции), а структурные амплитуды не погасающих рефлексов домножаются на 4 или на 2. Учет интегральных законов погасания для каждого отдельного рефлекса (HKL) не производится, вместо этого в зависимости от типа решетки Браве модифицируется способ перебора рефлексов. Для примитивной решетки Браве все индексы H, K, L меняются с шагом 1. Для решетки F индекс N

меняется с шагом 1, четность K_{\min} и L_{\min} подбирается соответственно четности Н и далее К и L меняются с шагом 2. Для решетки I индексы Н и К меняются с шагом 1, четность L_{\min} соответствует четности (Н+К) и далее L меняется с шагом 2. Для решетки С индексы Н и L меняются с шагом 1, четность K_{\min} соответствует четности Н и далее К меняется с шагом 2 (решетки Браве А и В – аналогично).

Если правильная система точек (ПСТ) имеет центр инверсии, т.е. содержит узлы типа $\pm[x,y,z]$, скорость расчета вклада в структурную амплитуду от данной ПСТ возрастает вчетверо (по вдвое меньшему числу узлов нужно считать только действительную часть структурной амплитуды). Предусмотрена возможность изменять вероятности заполнения всех ПСТ элементами и повторять расчет. Отобранные при расчете (НKL) с абсолютной интенсивностью $I_{\text{НKL}} > I_{\min}$, где I_{\min} задается пользователем (при $I_{\min}=0$ отбраковываются только погасающие рефлексы), запоминаются, упорядочиваются и выводятся на печать по возрастающему углу 2ϑ . Помимо абсолютной интенсивности выпечатывается и относительная для данного диапазона углов.

Есть возможность, сохранив базис, повторить расчет в новом интервале углов или для другого излучения.

По окончании расчета подпрограмма F6 позволяет построить модельный спектр фазы с задаваемыми пользователем параметрами уширения линий – размером блока и среднеквадратичной микродеформацией.

Вывод спектра на экран осуществляется подпрограммой F7. По окончании вывода графика клавиши табуляции и курсора перемещают репер.

Подпрограмма Ctr/F1 служит для записи рассчитанных для данной фазы межплоскостных расстояний и интенсивностей линий или индексов и интенсивностей линий в банки фаз программ "PHAN" и "PHAN%" для качественного и количественного анализа.

В банк для качественного анализа заносятся межплоскостные расстояния и относительные интенсивности до 85 линий фазы (шапочные данные по фазе содержат и абсолютную интенсивность сильнейшей линии фазы). Межплоскостные расстояния округляются с точностью 0.001 \AA , при этом происходит слияние некоторых линий, относительные интенсивности пересчитываются. При занесении в банк можно избирать режим отбраковки линий по порогу относительной интенсивности или по превышению максимально допустимого числа линий. В первом случае будут отбракованы линии с относительной интенсивностью ниже установленного порога, например 1%. Число остающихся линий сообщается пользователю, и он может изменить порог и угловой интервал (по 2ϑ) отбора линий. Во втором случае, если число линий (с относительной интенсивностью $>0.25\%$, после пересчета) не превышает 85, они заносятся все; в противном случае заносятся 85 наиболее сильных линий. Здесь пользователь также имеет возможность поменять угловой интервал отбора линий (в пределах интервала расчета).

В банк для количественного анализа заносятся индексы линий (НKL) и относительные интенсивности. Число заносимых линий в зависимости от установленной при создании банка емкости его ячейки (числа "вагонов" – 1, 2, 3) может достигать 85, 170, 255. Здесь также объединяются линии с одинаковыми (точно совпадающими) d/n , например, линии с одинаковой Н +К +L в кубической сингонии.

Все фазы, рассчитанные по программе "SPECTRUM", имеют, естественно, не только относительные интенсивности линий (как большинство фаз в картотеке ASTM), но и соизмеримые между собой абсолютные интенсивности и могут быть использованы в количественном фазовом анализе.

Подпрограмма Ctr/F2 служит для изменения пополняемого банка фаз.

Подпрограмма Ctr/F3 (вспомогательные операции) позволяет:

1) построить заново на основе банка фаз для качественного анализа контрольные файлы расчетных фаз PHSPECTR.DAT и PHSRECTR.PAR (последний содержит параметры решеток), среди которых производится поиск структурных типов по представителям (сам большой банк для этого не нужен); 2) провести поиск непосредственно в большом банке (качественного анализа) всех расчетных фаз с заданным PSC/N, т.е. определенного структурного типа; при этом номера фаз в банке и их имена выводятся на экран, принтер или в файл; 3) распечатать на экране все типы ПСТ возможные для действующей пространственной группы в функциональном виде первых "представительских" узлов, например, $4(f) x, x + \frac{1}{2}, \frac{1}{4}$ и т.п.; для ромбоэдрических групп печать производится как в ромбоэдрической, так и в гексагональной установках.

Подпрограмма Ctr/F4 служит для ряда операций с банком структурных типов (кроме редактирования и пополнения, которые производятся в основной расчетной подпрограмме F2): краткого просмотра банка, изменения пути к основному банку структурных типов, перезапись части типов в другой банк, дезавуирования типов (типы с соответствующей меткой при уплотнении банка выбрасываются) и отмены дезавуирования, уплотнения банка, стирания хвостовой части банка. Редактирование и пополнение банка структурных типов, как и пополнение большого банка качественного анализа, закрыты паролем.

Подпрограмма Ctr/F5 предназначена для изменения конфигурации ПСТ, задаваемой в виде $N \cdot K$, где N – максимально допустимое число ПСТ, K – верхний предел приведенной кратности ПСТ (без учета размножения узлов центром инверсии и трансляциями Браве). Приведенная кратность 48, 12, 16, 6, 8, 2, 1 позволяет работать с любыми фазами кубической, гексагональной, тетрагональной, тригональной, орторомбической, моноклинной и триклинной сингоний соответственно. Список возможных конфигураций: 60·48, 120·48, 120·16, 240·16, 360·8, 480·2. При загрузке программы установлена первая конфигурация.