

MALÝ SYSTÉM PROGRAMOV PRE KRESLENIE PRÁŠKOVÝCH DIFRAKČNÝCH ZÁZNAMOV

LUBOMÍR SMRČOK, DUŠAN MIKLOŠ

Ústav anorganickej chémie, Centrum chemického výskumu SAV, 842 36 Bratislava

Došlo 7. 9. 1982

V práci sú popísané algoritmy programov pre kreslenie teoretických práškových difrakčných záznamov pomocou stolného kalkultóra vybaveného plotterom.

ÚVOD

V posledných rokoch možno pozorovať najmä u pracovníkov zaoberajúcich sa kvalitatívnou či kvantitatívnou rtg. fázovou analýzou a u štruktúrnych analytikov zvýšený záujem o využitie teoreticky vypočítaných práškových difrakčných záznamov. Ich prednosťou oproti experimentálne získaným záznamom je, že predstavujú záznamy zaručene čistých fáz alebo ich definovaných zmesí, pričom vplyv experimentálnych podmienok možno takmer ľubovoľne simulovať. To ich predurčuje v prvom rade pre využitie pri kvalitatívnej fázovej analýze, keďže tieto záznamy zohľadňujú vplyv prekryvu jednotlivých difrakcií a z neho vyplývajúce posuny ich maxím voči polohám zodpovedajúcim mriežkovým parametrom danej fázy. Pre účely kvantitatívnej fázovej analýzy je možné využiť podľa potreby celý simulovaný záznam alebo jeho vhodne vybrané oblasti, pričom je dôležitá možnosť simulácie zmesí s ľubovoľným zastúpením zložiek. Počítané práškové difrakčné záznamy možno napokon využiť i pre špeciálne účely, ako je štruktúrna analýza práškovými difrakčnými metódami, ale i ďalšie, napr. štúdium fázových diagramov silikátových sústav, štúdium tuhých roztokov, vzniku superštruktúr a pod., prípadne môžu slúžiť ako jednoduchá pomôcka pre syntetika. Ich „nevýhoda“ — nevyhnutnosť poznať štruktúrne parametre skúmanej látky — ustupuje v súčasnosti do pozadia úmerne veľkému počtu kryštálových štruktúr vyriešených monokryštálovými metódami.

V svetovej i našej literatúre bolo už popísaných niekoľko programov pre výpočet práškových difrakčných záznamov, napr. [1], [2], [6], z ktorých väčšina má v algoritme zabudované kreslenie príslušného obrázku. V československých podmienkach spôsobuje nedostatok kresliacich zariadení v zostavách veľkých počítačov, že užívateľ sa väčšinou musí uspokojiť s výstupnými údajmi v číselnom tvare, prípadne s obrázkom nakresleným tlačiarňou počítača. Na druhej strane značný počet pracovísk vlastní stolné kalkultory, ktoré síce nemajú dostatočnú kapacitu pamäte pre použitie spomínaných programov, ale v ich zostave oveľa častejšie býva kresliace zariadenie. V týchto prípadoch je vhodné použiť kompromisné riešenie — hlavný výpočet uskutočniť na veľkom počítači a samotný obrázok nakresliť pomocou plotteru stolného kalkultóra na základe predošlého výpočtu.

V ďalšom uvádzame popis systému malých programov, ktorý sme napísali pre stolný kalkultór HP 9821 vybavený plotterom. Systém v súčasnej podobe umožňuje kresliť záznamy jednotlivých zložiek alebo zmesí obsahujúcich najviac päť zložiek. Systém je flexibilný a pri troche programátorskej zručnosti ľahko adaptovateľný na stolné kalkultory iných typov.

PROFIL DIFRAKCIE

Čiastkovú intenzitu y_i s polohou Θ_i môžeme vyjadriť v tvare

$$y_i = \sum_k I_k \Omega(\Theta_i, \Theta_k) \quad (1)$$

kde I_k je vypočítaná integrálna intenzita difrakcie s polohou Θ_k a Ω je funkcia popisujúca tvar difrakcie. Na mieste Ω sme použili modifikovanú Lorentzovu funkciu (ML) v nasledujúcom tvare [3]:

$$ML(\Theta_i, \Theta_k) = \frac{4 \sqrt{(\sqrt{2} - 1)}}{\pi H_k} \left[1 + \frac{(\sqrt{2} - 1)}{H_k^2} (\Theta_i - \Theta_k)^2 \right]^{-n} \quad (2)$$

pričom H_k je polšírka difrakcie.

PROGRAMY

Vzhľadom na obmedzenú kapacitu pamäte nami použitého kalkulátora, ale aj v snahe po maximálnej flexibilitě, rozdelili sme celý výpočet na tri časti, ktorým zodpovedajú tri samostatné programy. Prvý program (*NAHRÁVANIE*) umožňuje načítať, prípadne opraviť a zapamätať do súboru na magnetickej páske polohy a intenzity jednotlivých difrakcií zložky. Druhý program (*VÝPOČET*) z týchto údajov vypočíta práškový záznam a zapíše ho do iného súboru. Konečne tretí program (*OBRAZOK*), číta súbory vytvorené predošlým a kreslí podľa požiadaviek užívateľa obrázok záznamu. S ohľadom na skutočnosť, že programovacie jazyky a kódy sú pre rôzne typy kalkulátorov dosť odlišné, uvádzame algoritmy programov v zápise pomocou pseudojazyka, založeného na jazyku RATFOR [4], [5]. Význam zápisu bude zrejmý každému programátorovi oboznámenému s FORTRAN-om alebo iným vyšším programovacím jazykom. *NAHRÁVANIE*. Polohy difrakcií načítavame v jednoduchom cykle a ukladáme spolu s intenzitami do jednorozmerného poľa:

```

      i=1      #čítač difrakcií
REPEAT {
      i=i+1
      READ theta alebo d, intenzita
      IF (vstupná hodnota je d)
          theta=maketh(d, lambda) #konverzia d→theta
      buf1(i)=theta; buf1(i+100)=intenzita
      PRINT i, buf1(i), buf1(i+100)
UNTIL (príznak konca)}
      buf1(1)=i-1

```

Príznakom konca je premenná (alebo indikátor) závislá od použitého kalkulátora, prípadne voľby programátora. Funkcia *maketh* prevádza medzirovinnú vzdialenosť na difrakčný uhol použitím Braggovej rovnice. Počas používania pôvodnej jednoduchšej verzie sa ukázalo vhodným doplniť možnosť programovej

opravy už načítaných hodnôt. Algoritmus opráv je vďaka lineárnemu uloženiu jednoduchý a po opravách nasleduje už len zápis do súboru. Tu je zvyšok programu:

```

        IF(difrakcie načítané správne)
        WRITE FILE(j) (buf1(k), k=1, BUFSIZE1)
ELSE {
    WHILE(všetky chyby odstránené){
        READ i      #ktorú difrakciu?
        READ theta alebo d, intenzita      #nové hodnoty
        IF(načítané d) theta=maketh(d, lambda)
        buf1(i)=theta; buf1(i+100)=intenzita
                                #uloží nové hodnoty
        PRINT i, staré hodnoty,
                nové hodnoty }
    WRITE FILE(j) (buf1(k), k=1, BUFSIZE1)
}

```

Symbolické premenné *BUFSIZE1* a neskôr *BUFSIZE2* reprezentujú veľkosť použitých súborov a teda aj vyrovnávacích pamätí. Ich konkrétne hodnoty závisia najmä od typu kalkulátora, pretože nedostatočná kapacita jeho pamäte môže prinútiť užívateľa rozdeliť použité súbory na niekoľko menších „podsúborov“. Poznamenajme ešte, že ako úplne prvú hodnotu zapisujeme do súboru počet načítaných difrakcií.

VÝPOČET.

```

READ thmin, thmax, thkrok, zloz
    # thmin, thmax, thkrok — rozsah a krok na
    #                               osi theta
    # zloz — počet prispievajúcich zložiek
j=1
WHILE(zloz.ne.0) {
    CALL indata(j,file(j), hw(j), pod(j))
    j=j+1; zloz=zloz-1 }

```

V podprograme *indata* načítame všetky potrebné parametre pre každú zložku: *file(j)* — číslo súboru s difrakciami *j*-tej zložky, *hw(j)* — polšírka, *pod(j)* — podiel príslušnej zložky. Uhlovú závislosť polšírky sme neuvažovali. Program *VÝPOČET* je pochopiteľne najpomalším programom systému, ide o tri cykly vnorené do seba: cyklus cez všetky zložky, ďalší cez všetky body záznamu a posledný cez všetky difrakcie zložky. Najjednoduchšie sa dá zefektívniť posledný, a to tak, že zisťujeme či difrakcia *k* danému bodu záznamu prispieva alebo nie. Meradlom je vzdialenosť od práve počítaného bodu, ale kvantitatívne vyjadrenie je závislé na skúsenostiach experimentátora. V našom prípade sme použili hodnotu 3° theta. Aby bol program prehľadnejší, výpočet intenzity v danom bode sa deje vo funkcii *lor*.

```

nzloz=1; ymax=0
WHILE(nzloz.le.zloz) {      # cez všetky zložky
  READ FILE(n) (buf1(j), j=1, BUFSIZE1)
  th1=thmin; i=1
  WHILE(th1.le.thmax) {    # cez všetky body záznamu
    k=1
    WHILE(k.le.buf1(1)) {  # cez všetky difrakcie zložky
      IF(abs(theta(k)-th1).le.3) # prispieva?
        buf2(i)=buf2(i)+lor(int(k)*pod(nzloz),
                               hw(nzloz), th1, theta(k))
      k=k+1
    }
    IF(buf2(i).gt.ymax)ymax=buf2(i) # max. hodnota
    i=i+1; th1=th1+thkrok
  }
  nzloz=nzloz+1
}

```

```
WRITE FILE(m) (buf2(j), j=1, BUFSIZE2)
```

```
PRINT ymax
```

OBRAZOK. Obrázky kreslíme s relatívnou škálou získanou prepočtom hodnoty ymax na hodnotu 100. Pretože chceme mať program univerzálny pokiaľ to ide (a pokiaľ je to rozumné), ponechali sme možnosť škálu programovo meniť.

```

READ thmin1, thmax1, thkrok, j, ymax, skala
  # thmin1, thmax1, thkrok — rozsah a krok na osi theta
  # ako v predošlom programe j — číslo súboru s intenzitami
  # skala — číslo <1, ktorým sa vnútorná škála vynásobí
  # pri kreslení

```

Pretože sa ukázalo, že by mohlo byť užitočné, keby sme mohli kresliť len časť vypočítaného obrázku, program poskytuje aj túto možnosť:

```

IF(nové rozsahy) {
  READ thmin2, thmax2      # nové rozsahy
  thmax=thmax2
  k=(thmin2-thmin1)/thkrok # počet bodov,
                           # ktoré nechceme
  thmin=thmin2
}
ELSE {
  thmin=thmin1; k=0
  thmax=thmax1
}

```

Po kreslení a popise osí, ktoré pre silnú závislosť na type použitého kalkulátora neuvádzame, nasleduje samotné kreslenie:

```

theta=thmin; i=k
READ FILE(j) (buf2(n), n=1, BUFSIZE2)
WHILE(theta.le.thmax) {
    i=i+1
    int=(buf2(i)/ymax)*100
    IF(int.gt.100*skala)int=100*skala
    PLOT theta, int
    theta=theta+thkrok
}
    
```

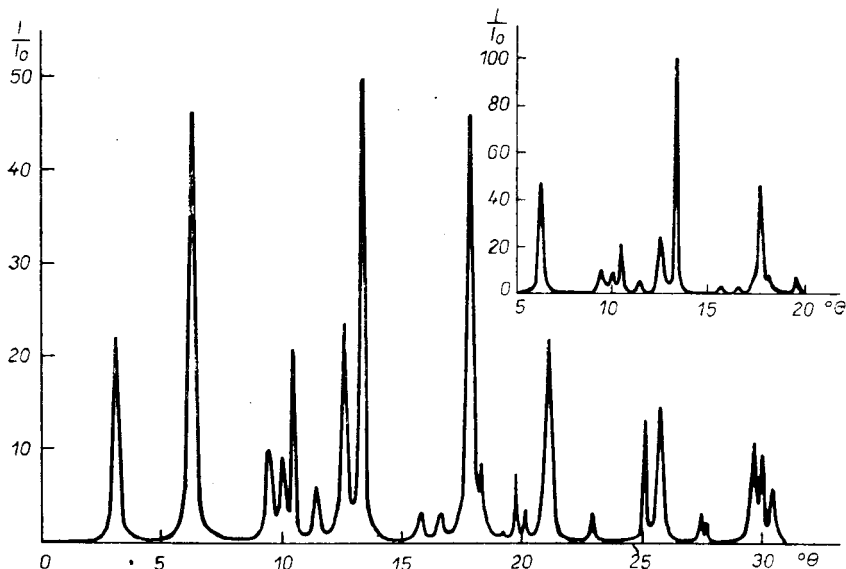
POMOCNÉ PROGRAMY. Okrem už popísaných programov boli do systému zahrnuté ďalšie dva — *PÁSKA* a *SÚBORÝ*. Ako už vyplýva z ich mien, ich úlohou je pomáhať užívateľovi udržiavať prehľad o stave a obsahu súborov. Pretože ich algoritmus je dosť jednoduchý a oba využívajú hlavne strojovo závislé inštrukcie, na tomto mieste ich nepopisujeme.

ZÁVER

Na obr. 1 je ako príklad nakreslený difrakčný záznam zmesi kremeňa a (Fe, Mg)-chloritu (polytyp $\begin{matrix} u & u & u \\ e & 0 & e \\ 3 \end{matrix}$). Štruktúrne dáta boli prevzaté z publikácie [6]

a teoretické difrakčné záznamy spočítané na počítači SIEMENS 4004/151 programom DIFK81/VER02 [7].

V práci popisované programy boli napísané pre kalkulátor Hewlett—Packard 9821A, používajúci kazety typu CC ako vonkajšie pamäte. Rozsah operačnej



Obr. 1. Vypočítaný záznam zmesi kremeňa a chloritu. Polšírky difrakcií: $0,07^\circ \Theta$ pre SiO_2 , $0,15^\circ \Theta$ pre chlorit.

pamäte kalkulátora je 935 registrov a v zostave sú nasledujúce ROM-y: 11222A User Definable Functions, 11221A Mathematics a 11220A Peripheral Control I. Čas potrebný na výpočet (teda na beh programu VÝPOČET) závisí od počtu difrakcií a od požadovaného uhlového oboru a je rádove desiatky minút. Všetky programy sú k dispozícii u autorov a to buď vo forme výpisu alebo priamo kópie na magnetickej páske.

Literatúra

- [1] Smith D. K.: *A Fortran Program for Calculating X-Ray Powder Patterns*. Report UCRL-7196. Livermore, California, Lawrence Radiation Laboratory, 1963.
- [2] Yvon K., Jeitschko W., Parthé E.: *J. Appl. Cryst.* 10, 73 (1977).
- [3] Sonneveld E. J., Visser J. W.: *J. Appl. Cryst.* 10, 1 (1975).
- [4] Kernighan B. W., Plauger P. J.: *Software Tools*. Reading, Mass.: Addison-Wesley, 1976.
- [5] Hall S. R., Stewart J. M., Munn R. J.: *Acta Cryst.* A36, 979 (1980).
- [6] Weiss Z., Krajčiek J.: *Modelování rentgenových difrakčních spekter*. VVUÚ, Ostrava, 1979.
- [7] Weiss Z., Krajčiek J., Smrčok L.: DIFK81/02 — nepublikovaný program, 1981.

НЕБОЛЬШАЯ СИСТЕМА ПРОГРАММ ДЛЯ ПОСТРОЕНИЯ ТЕОРЕТИЧЕСКИ РАССЧИТАННЫХ ПОРОШКОГРАММ

Любомир Смрчок, Душан Миклош

*Институт неорганической химии, База химического исследования САН,
842 36 Братислава*

В работе описывается система программ, служащих для построения порошковых, предназначенная для настольного калькулятора HP9821A. Имеющаяся система предоставляет возможность построить порошковые диаграммы чистых веществ или максимально пятикомпонентных смесей. Для описания профиля дифракции использовали функцию Лоренца.

Рис. 1. Рассчитанная порошковая диаграмма смеси кварца и хлорита. Полуширина дифракции $0,07^\circ \Theta$ для кварца, $0,15^\circ \Theta$ для хлорита.

A SMALL SYSTEM OF PROGRAMS FOR PLOTTING OF POWDER DIFFRACTION PATTERNS

Lubomír Smrčok, Dušan Mikloš

*Institute of Inorganic Chemistry, Centre of Chemical Research of the Slovak Academy of Sciences,
842 36 Bratislava*

A small system of programs to draw the calculated powder patterns written for the desk-top calculator HP9821A is presented. Besides drawing the powder patterns of single phases, patterns of mixtures up to five components can also be plotted. The shape of diffractions has been approximated by modified Lorentz function.

Fig. 1. Calculated diffraction pattern of a mixture of quartz and chlorite. Halfwidths: $0.07^\circ \Theta$ for SiO_2 and $0.15^\circ \Theta$ for chlorite.