

标定正交晶系粉末照相指数的计算方法 及计算程序

陆学善

罗绶珉

(中国科学院物理研究所)

(北京航空学院)

1981 年 1 月 26 日收到

提 要

本文讨论了标定正交晶系粉末照相指数的计算方法与计算程序。

任何一条衍射线 (h_i, k_i, l_i) 在 $A-B-C$ 空间可用一平面方程式 $h_i^2 A + k_i^2 B + l_i^2 C = \sin^2 \theta_i$ 来表示。每三个联立方程式的共解代表三个平面在空间的交点。

如这一交点能通过一等原子曲面 $ABC = (\rho \lambda^2 / 8 M m_0)^2 \cdot (1/x^2)$, 则该点肯定是所求的与初基平移相联系的三个量 A_0, B_0, C_0 , 这里 ρ 是该晶体的比重, M 是位形单位的化合式量, m_0 是单位原子量原子的质量, 而 x 是晶胞内所含的位形单位数。

我们根据上述思想用 Fortran 语言写出了计算机程序, 命名为 «POWDEX-OR», 运算的结果是成功的。

一、引 言

自从 1946 年第一台数字电子计算机问世以来, 它在晶体学领域的研究中就得到愈来愈广泛的应用。在多晶体结构研究方面, 首先要解决的一个困难问题是衍射线指数的标定, 也就是晶胞对称性及基本参量的决定。这个问题在 1963 年最初提到应用数字电子计算机的日程上来了。从 1963 年至今, 文献中讨论有关程序设计的文章就不下二十多篇^[1-26]。

由于在工作开始阶段并不知道所研究的晶体的晶系, 一般采用的战略有两种: 一种是假定该晶体属对称性最低的三斜晶系, 而从约化后的晶胞求得其实对称性; 另一种是先从最高的对称性试起, 一步一步地求得能满足一切所观察到的衍射线的晶胞。两种战略当然各有千秋。目前用得最普遍的计算程序是 Per-Erik Werner 的尝试法^[3]和 Visser^[11]的根据 de Wolff^[27] 的晶带分析法程序。Werner 的程序把单斜晶系和高于正交晶系的晶体单独处理, 而 Visser 的程序则是从最普遍的情形出发的。

作者之一^[28]曾提出过标定四方晶系和六角晶系粉末照相指数的新图解法, 所要求的只是三条低角度衍射线的 $\sin^2 \theta$ 值以及该晶体的密度。但是这个方法很难推广到正交晶系及对称性更低的晶系, 因为无法在平面上进行三维空间的图解, 从而只能处理一些特殊情形^[29]。但如把这个方法的原理利用电子计算机来处理, 则所能适用的范围就广阔得多了。

以下将就正交晶系的情形进行计算方法及程序设计的讨论。

二、计算方法的数学分析

在正交晶系, 每一观察到的 $\sin^2\theta$ 值可用下列基本方程式来表示:

$$\sin^2\theta_i = h_i^2 A + k_i^2 B + l_i^2 C. \quad (1)$$

这里

$$A = \lambda^2/4a^2, \quad B = \lambda^2/4b^2, \quad C = \lambda^2/4c^2,$$

a, b, c 各为晶胞的初基平移, 而 λ 为入射线的波长. 这是在 $A-B-C$ 三维空间内的一个平面方程式.

假定我们选取一系列低角度衍射线, 而衍射线的数目为 N , 则有

$$\begin{aligned} \sin^2\theta_1 &= h_1^2 A + k_1^2 B + l_1^2 C, \\ \sin^2\theta_2 &= h_2^2 A + k_2^2 B + l_2^2 C, \\ &\vdots \\ \sin^2\theta_N &= h_N^2 A + k_N^2 B + l_N^2 C. \end{aligned} \quad (2)$$

以代数学而论, 这是求解一组 Diophantine 联立方程组的共解. 而在几何学上, 这是在 $A-B-C$ 三维空间求解一系列平面的交点, 这个交点的座标就代表该晶体的 A, B, C 值, 从而决定了该晶胞的初基平移.

在三维空间要决定点的位置至少需要有三个平面. 现在的问题是要调节代表每一平面的基本方程式中系数三重数 (h_i, k_i, l_i) 的数值, 换句话说, 要调节晶面的密勒指数以符合这一组联立方程式而求得共解.

所以要取三条低角度衍射线的原因是为了使讨论更加简明, 并不是本计算方法的限制. 一般低角度衍射线的指数最可能是包括零在内的简单正整数. 为了讨论方便起见, 我们假定所取三条衍射线中的密勒指数 n 不大于 2.

所选取的三条衍射线所代表的平面应该是独立的, 也即三个 $\sin^2\theta$ 中的任何两个不应互为整倍数关系或存在 $\sin^2\theta_1 + \sin^2\theta_2 = \sin^2\theta_3$ 的关系.

试讨论组成联立方程组(2)的系数的配合情形. 当 h, k, l 取值的最大值为 n 时, 方程式(1)中的系数 h_i, k_i, l_i 可能出现的不同排列方式共有 $(n+1)^3$ 种, 其中 h_i, k_i, l_i 均为零的一种是没有意义的. 因而, 联立方程组(2)中的任一方程式, 其系数共有 $(n+1)^3 - 1$ 种. 如有 N 个方程式联立, 则联立方程组的数目将有 $[(n+1)^3 - 1]^N$ 个组. 若取 $n=2$, 而 $N=3$, 则可能组成 $26^3 = 17576$ 个联立方程组, 其中必定含有物理上正确的一个组. 求解这个联立方程组就可以得出物理点的坐标 (A, B, C).

在着手求解联立方程组之前, 还须对这些方程组的特点进行分析. 首先, 由于系数 h, k, l 的取值均可能为零(但不能全为零), 所以有些方程组是无解的, 这种无解方程组的数目在 $n=2$ 时共有 4604 个. 因此, 有解方程组的数目是 12972 个.

其次, 由于在组成联立方程组时, 各方程式的系数值取的是全部排列值, 因而在所组成的联立方程组中必然会由于系数排列的特点而出现“等价”联立方程组. 例如:

这六个联立方程组的解是 A, B, C 数值的互换位置而出现的“等价”情况(并不是重

	h	k	l	h	k	l	h	k	l	h	k	l	h	k	l	h	k	l
$\sin^2\theta_1$	0	0	2	0	0	2	0	2	0	0	2	0	2	0	0	2	0	0
$\sin^2\theta_2$	0	1	1	1	0	1	0	1	1	1	0	1	1	0	1	1	1	0
$\sin^2\theta_3$	1	0	2	0	1	2	1	2	0	0	2	1	2	1	0	2	0	1

解). 所以, 在 12972 个有解联立方程组中, 实际上只有 $(12972/6 =)2162$ 个解是相互独立的. 显然, 在计算晶轴长度这个具体问题上, 只有 $A > 0$, $B > 0$ 且 $C > 0$ 的解才是物理上有意义的; 也就是说, 在 $A-B-C$ 空间求解三个平面的交点问题上, 只有位于第一卦限内的点才是物理地可能的. 计算表明, 这种非零正解的数目约占独立解总数的 30% 左右.

组成这些方程式和联立方程组并求出全部正解是毫无困难的, 问题在于如何从这个正解集合中找出待求定的那个物理上有意义的解.

三、等原子曲面

用 A, B, C 来表示, 正交晶系晶胞的体积可写作

$$V = \frac{\lambda}{2\sqrt{A}} \cdot \frac{\lambda}{2\sqrt{B}} \cdot \frac{\lambda}{2\sqrt{C}} = \frac{\lambda^3}{8\sqrt{ABC}}. \quad (3)$$

若 M 为晶胞内所含每一位形单位的化学式量, m_0 为单位原子量原子的质量, 而 z 为晶胞内所含的位形单位数, 则晶体的密度 ρ 可表示为

$$\rho = \frac{8zMm_0\sqrt{ABC}}{\lambda^3}, \quad (4)$$

所以

$$ABC = \left(\frac{\rho\lambda^3}{8Mm_0} \right)^2 \cdot \frac{1}{z^2}. \quad (5)$$

令

$$K_z = \left(\frac{\rho\lambda^3}{8Mm_0} \right)^2 \cdot \frac{1}{z^2}, \quad (6)$$

则

$$ABC = K_z. \quad (7)$$

这是在 $A-B-C$ 空间代表晶胞内所含位形单位数是整数的一组曲面, 我们称它为等原子曲面. K_z 是一个以 z 为参数的恒量, z 的数值只能是自然数.

可以看到, 第二节中讨论到的独立解, 即三个平面的交点, 不可能都是物理解, 只有交点落在某一等原子曲面上的才是所求的物理点, 这个点的坐标 (A, B, C) 决定着该晶胞的初基平移 a, b, c , 它所在的曲面则决定了该晶胞所含的位形单位数.

显而易见, 可利用一系列等原子曲面来从全部正解集合中检出物理点, 如果被检出的解是唯一的, 则该 (A_0, B_0, C_0) 解就是物理点的坐标值.

考虑到 $\sin^2\theta$ 的测定值所存在的随机误差, 而且密度 ρ 的精确度一般只能有四位有效数字, 所以检出时所用的公式应该是

$$ABC = K_{\varepsilon}(1 \pm \delta). \quad (8)$$

这里的 δ 是容许存在的误差值。当然, 能够通过检出的解的数目与 δ 的取值大小有关, δ 的取值愈大, 被检出的解的数目愈多。所以, 在计算过程中逐次缩小 δ 的取值, 则可以在某一适当的 δ 值下求得该晶胞的对应坐标值 (A_0, B_0, C_0)。

四、双重检出法

计算结果表明, 上述检出方法是可行的, 但检出过程收敛较慢。

为了使本解析计算方法更加完善, 我们进一步发展了一种双重检出法。其原理是: 把经过方程式 (8) 检出的解再一次进行检出。第二次检出的方法是把第一次检出的解代入方程式 (1), 并选取不同于组成求解联立方程组的另一条低角度衍射线的 $\sin^2\theta$ 值 (例如 $\sin^2\theta_i$); 如果某个解是物理点的解, 则必然可以找出另一组指数三重数使方程式 (1) 成立。若找不到一组三重数使方程式 (1) 成立, 则这个解就不是物理点的解, 舍去。

同样, 考虑到任何一个 $\sin^2\theta$ 都存在着一一定的误差, 所以用于第二次检出的方程式应改为

$$h_i^2 A + k_i^2 B + l_i^2 C = (\sin^2\theta_i \pm \sigma). \quad (9)$$

这里 σ 是 $\sin^2\theta_i$ 观察值的容差。

一般而论, 由德拜-谢乐照相所得到的 $\sin^2\theta$ 值经过校正^[30]后其误差可以控制在 ± 0.0005 以下, 因而取 $\sigma = 0.0005$ 就可以保证第二次检出只起“甄别”物理点的作用, 而不致引起“丢失”物理点的问题。

这种双重检出过程实际上就是在进行对另一条衍射线的指数标定工作。如有必要, 这一检出法可继续进行下去, 直至最后找到唯一的物理点, 而这一物理点可完全标定所有衍射线的指数为止。当然, θ 值增大时, 所采用的用于双重检出的指数范围应该相应地扩大。

五、示 例

试以 α -U 为例进行计算。这个结构已知属正交晶系 A20 型结构, 每个晶胞含 4 个原子。根据 Sturcken 和 Post^[31] 的测定, $a = 2.854 \text{ \AA}$, $b = 5.869 \text{ \AA}$, $c = 4.955 \text{ \AA}$ 。U 的原子量 $M = 238.07$, 密度 $\rho = 19.05 \text{ g/cm}^3$ 。

我们选取了头四条低角度衍射线的 $\sin^2\theta$ 值作为计算的根据, 前三条用于组成求解联立方程组, 第四条用于双重检出, 分别对计算值、修正值及观察值进行了衍射线指数的程序标定。计算值是从上列点阵常数计算出来的, 观察值是从 Jacob 和 Warren 实验观察所得的结果^[32], 而修正值是 Klug 和 Alexander^[33] 根据 Jacob 和 Warren 的观察值修正后的结果。

各组 $\sin^2\theta$ 值的数值如表 1 所列。为了验证起见, 我们多列了几条衍射线, 从 $\sin^2\theta_1$ 至 $\sin^2\theta_6$ 。

这是用 $\text{CuK}\alpha$ 辐射 ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) 为入射线所测定的 $\sin^2\theta_i$ 值。计算结果见表 2。显

然,观察组的解与计算组的解数值不同,而修正组的结果则与计算组的结果基本相符.造成这个差别的原因是显然的,这是因为 $\sin^2\theta_1$ 观察值的误差太大,它与由点阵常数计算得出的 $\sin^2\theta_1$ 值之差达 -0.0006 ,因而造成了这种差别.

表1 计算时所用的原始数据

$\sin^2\theta_i$	计 算 值	观 察 值	修 正 值
$\sin^2\theta_1$	0.0690124	0.0684	0.0688
$\sin^2\theta_2$	0.0902136	0.0904	0.0906
$\sin^2\theta_3$	0.0932176	0.0935	0.0931
$\sin^2\theta_4$	0.0968208	0.0972	0.0972
$\sin^2\theta_5$	0.1144185	0.1149	0.1149
$\sin^2\theta_6$	0.1658332	0.1667	0.1660

表2 计 算 结 果

原 始 数 据	A	B	C	z	求解方程组的系数值		
					$\sin^2\theta_1$	$\sin^2\theta_2$	$\sin^2\theta_3$
计 算 值	0.0242052	0.0729605	0.0172531	4	0 0 2	0 1 1	1 0 2
修 正 值	0.02430	0.07340	0.01720	4	0 0 2	0 1 1	1 0 2
观 察 值	0.01955	0.08129	0.01221	5	1 0 2	2 0 1	0 1 1

由于本计算方法对于组成求解联立方程组的 $\sin^2\theta$ 值是允许任选的,故对于线条不清晰而无从精确测定的衍射线可暂时弃而不用.我们又试用观察值的 $\sin^2\theta_{2-4}$ 组成联立方程组求解而用 $\sin^2\theta_5$ 检出;还用 $\sin^2\theta_{3-5}$ 组成联立方程组求解而用 $\sin^2\theta_6$ 检出.所得结果列于表3.

计算的结果表明,用 $\sin^2\theta_{2-4}$ 观察值求解所得的 (A, B, C) 与用 $\sin^2\theta_{1-3}$ 计算值求解得出的结果相当接近,且求解方程式中系数的有关部分,其数值对应也相同.但在用 $\sin^2\theta_{3-5}$ 观察值求解联立方程组的情形就不同了,出现了两组 (A, B, C) 值.标定失败的原因也是显然的:实验测定的 $\sin^2\theta_5$ 观察值的误差太大了,与由点阵常数计算得出的值相差近 $+0.0005$ 之多.

由此可见,要用本解析计算方法标定正交晶系晶体的德拜-谢乐照相指数,要求 $\sin^2\theta$ 的测定误差不大于 ± 0.0003 .

表3 用不同的 $\sin^2\theta_i$ 观察值组成联立方程组的计算结果

求解方程组的 $\sin^2\theta_i$ (观察值)	A	B	C	z	三个求解方程式的系数值		
					$hkl \sin^2\theta$	$hkl \sin^2\theta$	$hkl \sin^2\theta$
$\sin^2\theta_{2-4}$	0.02414	0.07306	0.01734	4	011 $\sin^2\theta_2$	102 $\sin^2\theta_3$	110 $\sin^2\theta_4$
$\sin^2\theta_{3-5}$	0.02416	0.06934	0.01826	4	201 $\sin^2\theta_3$	102 $\sin^2\theta_3$	110 $\sin^2\theta_4$
$\sin^2\theta_{1-5}$	0.02338	0.07383	0.01770	4	111 $\sin^2\theta_5$	200 $\sin^2\theta_5$	110 $\sin^2\theta_4$

六、有关程序的说明

根据本文所讨论的解析计算方法, 我们用 FORTRAN 语言编制了相应的计算程序. 程序设计所依据的流程图见图 1. 由于篇幅限制, 本文不列出源程序. 本程序的程序名为《POWDEX-OR》.

七、讨 论

用几何学的观点来认识, 本方法实际上是二元图解法^[28]在三维空间的扩充. 每一个 $\sin^2\theta_i$ 值所形成的方程式在 $A-B-C$ 空间代表一个平面, 三个平面的交点如果位于一等原子曲面上, 而且是唯一的, 则该点很可能就是我们所要求定的解, 它既决定了 A, B, C 的值, 也就是决定了晶胞的初基平移 a, b, c , 同时又决定了该晶胞内所含的位形单位数 z . 为了提高计算的效率, 我们又发展了双重检出法. 如果该点是真实解, 那么另一个 $\sin^2\theta_i$ 值所形成的条件平面中必将有一个平面通过这一点. 对于全部观察到的衍射线所对应的 $\sin^2\theta$ 值也均应如此, 实际上这是判别物理解的最终依据.

问题开始时所难以决定的是头几条衍射线的密勒指数的可能最大值. 我们假定, 头几条衍射线的密勒指数都是包括零在内的简单自然数, 这也是所以要选取头几条衍射线的原因. 另一方面, 也可以从某一掠射角 θ 范围内所出现的衍射线条数, 根据 Lipson 方程式来估计 A, B 或 C 的大小.

假定所观察到 $\sin^2\theta$ 的最大值为 $\sin^2\theta_m$, 而在 θ_m 范围内所出现的衍射线共有 R 条, 则依照 Lipson^[34] 的推导, 这个正交晶系方程式 (1) 中的 A 值, B 值或 C 值的平均值可以写作

$$A \cong \frac{0.4 \sin^2\theta_m}{R^{2/3}}. \quad (10)$$

因此, 晶胞的体积可估计为

$$V \cong \lambda^3/8A^{3/2}, \quad (11)$$

而 z 的最大值可估计为

$$z \cong \rho\lambda^3/8Mm_0A^{3/2}. \quad (12)$$

若假定头几条衍射线中有一条属于 $(h00)$, $(0k0)$ 或 $(00l)$ 的类型, 则指数 h, k, l 的最大值可估计为

$$h \cong (\sin^2\theta_i/A)^{1/2}. \quad (13)$$

这可以帮助我们在计算开始前确定求解方程组 (2) 中指数的可能最大值以及在等原子曲面方程式 (7) 中决定晶胞内位形单位数的最大值. 除非在某一晶轴方向有长周期的极端情形, 上述考虑足以减少在计算中的大量工作; 然而, 即使是在极端情况下, 只要 $\sin^2\theta$ 的观察值经校正后有较高的准确度, 本方法也不失其应用的普遍性.

以 α -U 为例, 依据 Jacob 和 Warren 的测定^[32], 在 θ_m 范围内共有 30 条衍射线, 而 $\sin^2\theta_{30} = 0.6656$, 由此可以算得 $A \cong 0.0276$. 从方程式 (12), z 的最大值可估计为

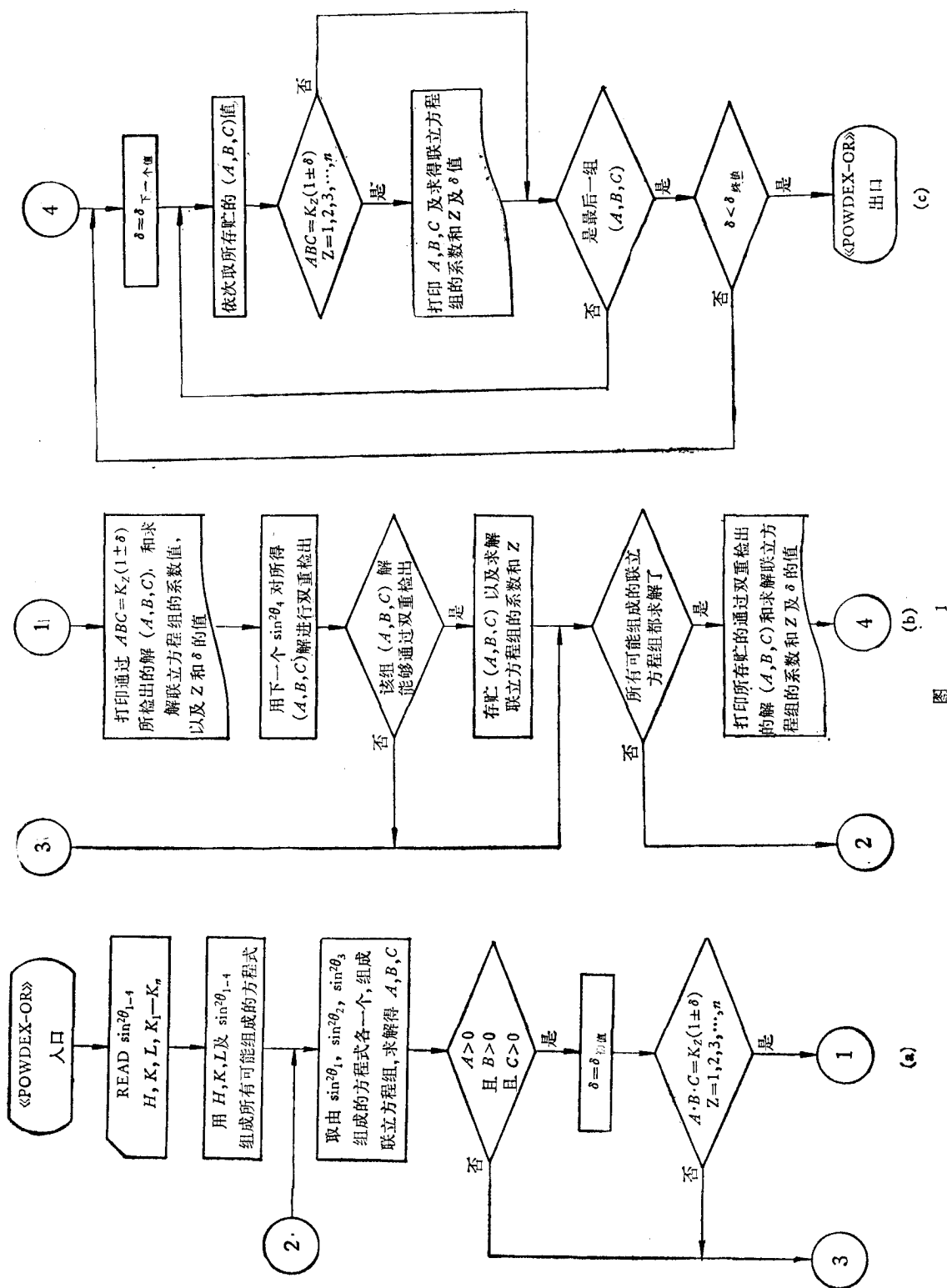


图 1

4.778 ~ 4, 而第六条衍射线的 $\sin^2\theta_0$ 值为 0.1660, 故从方程式 (13), 可算得 h 的最大可能值为 2.45 ~ 2, 这与实际情况是相当接近的。

用多晶方法解决晶体结构问题的限度是只能包括单斜晶系在内。由于衍射花样的复杂性以及许多衍射线在粉末照相中不可避免的重迭, 要用多晶方法来求解一个三斜晶系的结构是几乎不可想象的。

应该指出, 除单斜晶系需分别对待外, 本计算方法并可用于四方晶系、六角晶系以及立方晶系。如在标定时得到 $A = B \neq C$ 的结果, 则被标定的晶体属四方晶系。如在标定时得到 $3B = A$ 的结果, 则被标定的晶体属于用六角正交轴表示的六角晶系。沿六角正交轴的 b 轴为 $a\sqrt{3}$, 故六角正交晶胞的体积为 $a^2c\sqrt{3}$, 比真六角晶胞的体积 $a^2c\sqrt{3}/2$ 大一倍; 更由于六角正交晶胞是 C 面心点阵, 故在该晶胞内所含的位形单位数必为偶数。最后, 如在标定时得到 $A = B = C$ 的结果, 则被标定的晶体必属立方晶系。

本计算方法和程序设计在其所依据的原理来讲是有其独特性的。与其它方法及程序设计的比较, 兹列表如下:

表 4 各计算程序的比较

国 别	发表时期	著 者	程序语言	计 算 机	标定时间	来 源
瑞 典	1964 年	P-E Werner		BESK 和 Facit EDB	<30 分	[3]
英 国	1966 年	W. D. Hoff & W. J. Kitchingman	Atlas Autocode	Atlas	6 分	[5]
日 本	1967 年	T. Ishida & Y. Watanabe		OKITAC-5090C	3 小时	[8]
美 国	1967 年	J. B. Goebel & A. S. Wilson	Fortran	IBM 7090	3 分	[7]
法 国	1968 年	D. Taupin	Fortran IV	Univac 1108	50 秒	[9]
荷 兰	1969 年	J. W. Visser	Aigol 60	Telefunken TR4	< 3 分	[11]
法 国	1973 年	D. Taupin	Fortran IV	IBM360/195	7 秒	[18]
奥地利	1976 年	F. Kohlbeck & E. M. Hörl	Fortran	IBM 360/44 CDC 74	$\begin{matrix} 4-20 \text{ 分} \\ 0.03-2.6 \text{ 分} \end{matrix}$	[26]
中 国	1981 年		Fortran	FELIX C-256	< 40 秒	

上表所列的标定时间是指标定一次正交晶系粉末照相指数的平均时间。例如, Werner^[3] 的程序适用于对称性高于单斜晶系的晶体, 标定正交晶系晶体 YAl_3 的计算时间小于 30 分钟, 而标定单斜晶系醋酸亚汞 $\text{HgC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ 的时间则约为两小时 (所用计算机执行一次乘法运算的时间为 $364\mu\text{s}$)。Ishida 和 Watanabe^[8] 为正交、单斜和三斜晶系各设计了单独的程序, 他们只是说, 计算一次数据的时间从 3 小时到 5 小时, 这里引用了他们的最短时间 (所用计算机执行一次乘法运算的时间为 $5500\mu\text{s}$)。Goebel 和 Wilson^[7] 的程序适用于对称性不低于正交晶系的晶体, 他只是说, 典型的标定时间约需要 3 分钟。Taupin^[9]

的 1968 年程序也仅适用于对称性高于单斜晶系的晶体, 标定正交晶系的时间平均为 50 秒钟, 而如果头几条衍射线的指数较高或原始照相内含有杂质线条, 则标定时间将增加 10 倍, 应用他的程序标定一次单斜晶系的时间需要 1/4 小时到几小时. 1973 年他改进了程序^[16], 标定一次正交晶系的时间就只需要 7 秒钟了. Visser^[11] 的程序是为对称性不高于正交晶系的晶体而设计的, 最长的计算时间为 6 分钟, 一般的计算时间小于 3 分钟(所用计算机执行一次乘法运算的时间为 $11\mu s$), 他所举的例子是正交晶系的 KNO_3 .

应该指出, 计算时间不但与计算方法和程序的合理性有关, 而且也与所用计算机的性能有关. 例如, Kohlbeck 和 Hörl^[26] 的程序是为正交晶系和三斜晶系而设计的, 单斜晶系是作为三斜晶系的特例来处理的, 它要求计算机有能存储 40,000 个字的磁心; 在 IBM 机上的运算时间包括输入输出的操作在内, 而在 CDC 机上的运算时间, 则只指执行指令的时间. 以正交晶系的 K_2WO_4 为例, 在 IBM 机上的运算时间为 10 分钟, 而在 CDC74 机上的运算时间只需要 0.37 分钟. 同样, Taupin^[18] 的程序只适用于内存为 230,000 个字节或字长 36 位内存为 50,000 个字的计算机.

用本程序在 FELIX C-256 机上标定一次所需的 CPU 运行时间少于 40 秒钟, 程序所占内存小于 48,000 个字节, FELIX C-256 的存取周期为 $0.96\mu s/2$ 字节, 执行一次乘法运算的时间约为 $20\mu s$, 平均运算速度约 190,000 次/秒.

最后, 我们要着重指出, 任何计算方法都对作为原始数据的 $\sin^2\theta$ 值的精确度有一定的要求, 这已是公认的事实. 本计算方法要求 $\sin^2\theta$ 值的测定误差不大于 ± 0.0003 , 这并不是特殊的苛求, 目前的技术水平是完全可以实现的.

参 考 文 献

- [1] H. M. Haendler & W. A. Cooney, *Acta Cryst.*, **16**(1963), 1243.
- [2] R. Lefker, *Anal. Chem.*, **36**(1964), 332.
- [3] P. E. Werner, *Zt. f. Krist.*, **120**(1964), 375.
- [4] W. D. Hoff, W. Wallace & W. J. Kitchingman, *J. Sci. Instrum.*, **42**(1965), 171.
- [5] W. D. Hoff & W. J. Kitchingman, *J. Sci. Instrum.*, **43**(1966), 952.
- [6] C. Gamard, D. Taupin et A. Guinier, *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.*, **89**(1966), 312.
- [7] J. B. Goebel & A. S. Wilson, *J. Metals*, (1967), 10.
- [8] T. Ishida & Y. Watanabe, *J. Phys. Soc. Japan.*, **23**(1967), 556.
- [9] D. Taupin, *J. Appl. Cryst.*, **1**(1968), 178.
- [10] K. I. Hardeastle & A. D. Stock, *J. Sci. Instrum. (J. Phys. E) Ser. 2*, **1**(1968), 951.
- [11] J. W. Visser, *J. Appl. Cryst.*, **2**(1969), 89.
- [12] H. J. Holland & J. A. Gawthrop, *J. Appl. Cryst.*, **2**(1969), 81.
- [13] G. V. Davydov & V. M. Kharin, *J. Appl. Cryst.*, **2**(1969), 237.
- [14] A. Braibanti, M. A. Pellinghelli & F. Bigoli, *J. Appl. Cryst.*, **3**(1970), 229.
- [15] V. M. Kharin & G. V. Davydov, *J. Appl. Cryst.*, **3**(1970), 522.
- [16] T. Ishida & Y. Watanabe, *J. Appl. Cryst.*, **4**(1971), 311.
- [17] D. Louër et M. Louër, *J. Appl. Cryst.*, **5**(1972), 271.
- [18] D. Taupin, *J. Appl. Cryst.*, **6**(1973), 380.
- [19] Н. Ф. Бабенко и Ф. А. Брусенцев, *Кристаллография*, **19** (1974), 506.
- [20] R. Shirley, *Acta Cryst. A*, **31**(1975), S197.
- [21] G. S. Smith & E. Kahara, *J. Appl. Cryst.*, **8**(1975), 681.
- [22] Н. Ф. Бабенко и Ф. А. Брусенцев, *Журнал структурной химии*, **16** (1975), 668.
- [23] В. П. Серых и А. И. Серченко, *Кристаллография*, **21** (1976), 820.
- [24] F. Kohlbeck & E. M. Hörl, *J. Appl. Cryst.*, **9**(1976), 28.
- [25] K. Yvon, W. Jeitschko & E. Parthé, *J. Appl. Cryst.*, **10**(1977), 73.

- [26] F. Kohlbeck & E. M. Hörl, *J. Appl. Cryst.*, **11**(1978), 60.
- [27] P. M. de Wolff, *Acta Cryst.*, **10**(1957), 590; *Acta Cryst.*, **11**(1958), 664; *J. Appl. Cryst.*, **1**(1968), 108.
- [28] 陆学善, 物理学报, **29**(1980), 1551.
- [29] 陆学善, 物理学报, **30**(1981), 323.
- [30] 陆学善, 物理学报, **29**(1980), 273.
- [31] E. Stureken & B. Post, *Acta Cryst.*, **13**(1960), 852.
- [32] C. W. Jacob & B. E. Warren, *J. Am. Chem. Soc.*, **59**(1937), 2588.
- [33] H. P. Klug & L. E. Alexander, "X-ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials", 2nd. Ed., John Wiley, New York, (1974), p. 461.
- [34] H. Lipson, *Acta Cryst.*, **2**(1949), 43.

THE ALGORITHM AND COMPUTER PROGRAMME FOR INDEXING ORTHORHOMBIC DEBYE-SCHERRER PHOTOGRAPHS

LU XUE-SHAN (S. S. LU)

(Institute of Physics, Academia Sinica)

LOU SHOU-MIN

(Beijing Institute of Aeronautics and Astronautics)

ABSTRACT

The computer method of indexing Debye-Scherrer photographs has been extended to the case of orthorhombic crystals. Any observed diffraction line may be represented by an equation of a plane $h_i^2 A + k_i^2 B + l_i^2 C = \sin^2 \theta_i$ in the A - B - C three dimensional space, where A , B , and C are related to the translational vectors a , b , and c by $A = \lambda^2/4a^2$, $B = \lambda^2/4b^2$, and $C = \lambda^2/4c^2$ respectively. Since the indices (h_i, k_i, l_i) are unknown at the outset, these planes are only conditional planes. It is seen that the intersection of three conditional planes, representing respectively three low angle lines with simple indices, will determine a point in the space which might indicate the dimensions of the unit cell.

To guard against accidental coincidences, a series of equiatomic curved surfaces is introduced, representing in each case an integral number of configuration units contained in the unit cell. The equation of the equiatomic curved surface is $ABC = (\rho\lambda^3/8Mm_0)^2 (1/Z^2)$, where ρ is the density of the crystal, M the formula weight of the configuration unit, m_0 the mass of the atom of unit atomic weight, and Z the number of configuraunits contained therein, Z being a parameter. It is seen that if the point determined by the intersection of conditional planes is a physical point, this point must lie on one of the equiatomic surfaces.

As a further discrimination, a fourth observed line may be used, to see whether a triplet (h, k, l) of the coefficients may be fitted into the conditional equation to form a plane that will pass through the proposed point.

In fact, the whole geometrical problem is reduced to that all planes represented by their respective proper triplets will intersect at one point which passes through an equiatomic surface.

The programme is written in Fortran and will be indicated by POWDEX-OR.