

ساختمان کریستالی فاز آلفای ازت جامد III - تعیین تقارن و گروه فضائی، پالایش مختصات و سایر پارامترهای اتمهای یاخته و واحد

دکتر عزت الله ارضی و ناهید یوسفیان مطلق

گروه فیزیک دانشکده علوم دانشگاه تهران

دکتر آندره شندار

گروه فیزیک کالج کوئین مری دانشگاه لندن

چکیده

ازت درجه ۱۳۳ درجه کلوین جامد می شود و در تحت فشار بخارخود دارای دوساختمان کریستالی است: فاز آلفا از صفر مطلق تا نقطه تغییر فاز ($K_{35/61} = T$) و فاز بتا از این دما تا نقطه ذوب. ازت جامد در تحت فشارهای زیاد دارای ساختمانهای کریستالی متعدد دیگری نیز هست.

ساختمان بلورین فاز آلفای ازت جامد با استفاده از روش «پراش نوترون به وسیله پودر» آن برای اولین بار مورد بررسی قرار گرفت روش تهیه پودر، وسائل آزمایش و کرایوستات‌ها همگی نتیجه پژوهش‌های جدید بودند، بطوری که هیچ پیک مزاحمی در نقش پراش ازت وارد نشد. نقش پراش ازت جامد در ۲۴ درجه کلوین با استفاده از دو طول سوچ ۲۲۳ و ۳۷۰.۲ را آنگسترم و با بکار بردن دو دیفراکتومتر، که هر کدام دارای پنج کنتور هستند، بدست آمده است. یکی از دیفراکتومترها (HRPD) از نظر قدرت جدا-کنندگی در حال حاضر بهترین دیفراکتومتر دنیا است. با اینکه اطلاعات مربوط به هر کنتور بطور جداگانه مورد تعزیز و تحلیل قرار گرفت ولی نتایج حاصله همگی باهم توافق دارند.

مطالعه همه جانبه تمام پیک‌های برآگ نشان داد که شبکه فضائی فاز آلفای ازت جامد مکعبی است. پالایش ثابت شبکه انجام گرفت و مقدار میانگین آن به صورت $A = ۰.۰۵۰ \pm ۰.۰۰۰$ رم ابد است. مطالعه پیک‌های مشاهده شده و پیک‌هایی که بطور سیستماتیک غایب بودند نشان داد که یاخته واحد از نوع بنیادی است و گروه فضائی به احتمال قوی p_{31} می‌باشد که مرکز تقارن دارد. در هر یاخته بنیادی هشت اتم یعنی چهار ملکول وجود دارد. در این یاخته بنیادی اتم‌ها در حالت ویژه با نوتاسیون وایکوف ۸c قرار دارند. در نتیجه ملکول‌ها در روی قطرهای مکعب (محورهای سه‌فولد کریستال) چنان قرار دارند که مراکز تقارن ملکول‌ها بر مراکز تقارن شبکه کریستالی سنتیق است. در نتیجه مراکز ملکول‌ها تشکیل یک شبکه فضائی مرکز سطحی می‌دهند. گروه فضائی p_{31} که به وسیله سایر پژوهشگران پیشنهاد شده است در اینجا رد می‌شود.

پالایش ساختمان بلورین ازت جامد، جای اتم مستقل یاخته بنیادی را به صورت $X = ۰.۰۴۲ \pm ۰.۰۰۰$ به دست داد. در نتیجه، فاصله بین مراکز هسته دو اتم تشکیل دهنده ملکول ازت (طول پیوند) برابر ۱.۰۰ ± ۰.۰۶ به دست آمد.

حجم ملکولی و چگالی ازت جامد در ۲۴ درجه کلوین به ترتیب برابر ۱۰ cm^3 و ۲.۹ gr/cm^3 محاسبه گردید که با نتایجی که به طرق دیگر در ۲۴ درجه کلوین به دست آمده است توافق دارند.

The structure of the α -Phase of solid nitrogen. III - Determination of space group and the refinement of positional and thermal parameters of nitrogen atoms at 4.2 K.

Dr. Ezatollah Arzi and N. Yousefian

Department of Physics, University of Tehran, Tehran, Iran.

Dr. Endre E. Sándor

Department of Physics, QMC, University of London, England.

Abstract

Nitrogen has two solid phases, α and β , being stable below and above phase transition point, $T=35.61$ K, respectively. However, a number of other phases have been observed at high pressures.

The structure of the low phase of solid nitrogen was investigated by neutron powder diffraction technique. Nitrogen of high purity with natural isotopic abundance was used. A method was used to form high quality powder specimens with randomly oriented fine grains directly from the gas phase. A special sample tube set-up was used which did not produce any extra peaks in the neutron powder diffraction patterns.

The neutron powder diffraction patterns were recorded with two wavelengths (1.3702 \AA and 2.1223 \AA) using two different diffractometers each of them having five counters. The diffraction patterns recorded with different counters were treated separately but the results obtained from them are consistent with each other. No departure from the cubic structure was observed even with the long wavelength. The edge length of the primitive unit cell at 4.2 K was found to be $a=5.650\pm0.001\text{ \AA}$.

The systematic absences led to the conclusion that the space group is $pa3$ which is centrosymmetric. The unit cell contains 4 molecules each of them is aligned along one of the body diagonals of the cube with the molecular centres located on the face-centred lattice points. The atoms are in special positions with Wyckoff notation $8c$.

The refinement of the positional parameters with isotropic temperature factor using Rietveld profile program gave $X=0.0542\pm0.0003$ which corresponds to a molecular bond length of $1.06\pm0.01\text{ \AA}$.

The possibility of other space groups such as $p4_232$ and $p2_13$ was considered. On the basis of the neutron powder diffraction patterns obtained at 4.2 K, both space groups were rejected. The molar volume and the density of solid nitrogen at 4.2 K were found to be 27.15 cm^3 and 1.029 gr/cm^3 respectively which are in agreement with other measurements.

می باشد، در حالی که در مورد پراش به وسیله تک کریستال، این دو پیک در جهت های متفاوت در فضای قرار خواهد داشت و هیچگونه ابهامی در مورد آنها وجود نخواهد داشت. از طرفی، تعداد پیک های مشاهده شده در پراش به وسیله پودر، چندین مرتبه از تعداد پیک های حاصل از تک کریستال کمتر است و تصمیم گیری را مشکل می کند. بدین ترتیب در مورد پراش به وسیله پودر معمول برایست که کلیه گروه های فضائی را که با پیک های مشاهده شده به طریق توافق دارند در نظر گرفته و از طریق ارائه مدل کریستالی و روشن آزمون و خطای آنهایی که نتوانند شدت پیک هارا توجیه کنند، کنار گذاشته می شوند، همینطور مقایسه شدت تجربی و تئوری ادامه می یابد تا اینکه گروه فضائی و مدل کریستالی صحیحی به دست آید. در حالی که در مورد پراش به وسیله تک کریستال زحمت پیدا کردن جای اتم ها و گروه فضائی ده ها مرتبه کمتر است.

با مراجعه به اندیس های سیلر پیک های مشاهده شده (جدول یک مقاله قبل) دیده می شود که هیچگونه رابطه سیستماتیک عمومی بین اندیس ها وجود ندارد. مثلا وجود پیک های 210 ، 211 ، 220 ، 321 وغیره این مطلب را اثبات می کند که یاخته واحد ازت جامد حتماً مکعبی مرکز سطحی^۷ نیست، زیرا لازمه مرکز سطحی بودن یک شبکه کریستالی اینست که $h+k+l=0$ ها یا همگی تواماً فرد و یا همگی تواماً زوج باشند. از طرفی، وجود پیک های 111 ، 210 ، 221 ، 311 ، 230 وغیره نیز مرکز حجمی بودن یاخته واحد را رد می کند زیرا لازمه مرکز حجمی بودن یک یاخته واحد اینست که مجموع اندیس های سیلر هر پیک $(h+k+l+1)$ زوج باشد. بدین ترتیب بدون هیچ ابهامی می توان گفت که یاخته واحد ازت جامد در ۲ ربع درجه مطلق از نوع بنیادی یا ساده^۸ است.

همانطور که در مقاله قبل گفته شد، هیچ پیکی قبل از پیک 111 در هیچ یک از نقش های پراش ازت جامد در ۲ ربع درجه کلوبین دیده نشد. برای اطمینان بیشتر، شمارش های مربوط به سه کنتور دیفرانسیل CURRAN را نقطه به نقطه جمع کرده و سپس نقش مجموع، که از استاتیستیک بهتری برخوردار است را در روی کاغذ میلی متری رسم نمودیم. معدالت، پیک های 100 و 110 که مکان محاسبه شده آنها قبل از مکان پیک 111 قرار دارد، مشاهده نشدند (در مورد پیک 110 به شکل ۵ مراجعه شود). مشابه این بررسی برای پیک 310 انجام شد و هیچ اثری از آن در روی نقش پراش ازت جامد مشاهده نگردید. وجود

۱- مقدمه
در مقاله اول از این سری (Arzi & Yousefian, 1986) نتایج برخی از پژوهش های سایر پژوهشگران مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت و گفته شد که نتایج پژوهشگران در موارد زیادی با هم مغایرت دارند و در ضمن دیده شد که ساختمان کریستالی ازت جامد به دقت تعیین نشده بود. در دو میں مقاله (Arzi, 1987)، با استفاده از پدیده پراش نوترون از پودر ازت جامد ویکار بردن وسایل آزمایشگاهی جدید و با استفاده از دو دیفرانسیل HPRD و CURRAN که هریک دارای پنج کنتور می باشند، نشان داده شد که شبکه فضائی فاز آلفای ازت جامد مکعبی است و طول ضلع مکعب یاخته واحد آن در $K=0.65$ رع برابر با $\text{A} = 1.000.000\text{pm}$ می باشد. اکنون اگر بتوانیم ترتیب قرار گرفتن ملکول های ازت در این شبکه را پیدا کنیم، ساختمان کریستالی آن شناخته خواهد شد. برای این کار ابتدا باید عناصر تقارن^۹ موجود در شبکه را به دست آورد. بدین ترتیب، گروه فضائی^{۱۰} ساختمان کریستالی که مجموعه این تقارن ها می باشد به دست می آید.

۲- تعیین تقارن ها و گروه فضائی ازت جامد
برای تعیین عناصر تقارن، اندیس های سیلر پیک های برآگ مورد مطالعه قرار می گیرد. بطبق روش های معمول کریستالوگرافی ابتدا پیک ها را دسته بندی می کنند و سپس در هر دسته برای پیدا کردن رابطه ای بین اندیس های سیلر و برای آن سری از پیک هائی که بطور سیستماتیک غایب هستند^{۱۱} جستجوی انجام می پذیرد. اصولاً یک پیک ممکن است به دو دلیل مشاهده نشود الف- زمانی که فاکتور ساختمانی^{۱۲} مربوط به آن خیلی کوچک باشد.

ب- موقعی که طرز قرار گرفتن اتم ها در کریستال طوری باشد که فاکتور ساختمانی صفر شود. به عبارت دیگر، وقتی یک عنصر تقارن توأم با انتقال در کریستال وجود داشته باشد، یک دسته از پیک ها بطور سیستماتیک غایب خواهند بود. دو نوع از این تقارن ها که متداول تر می باشند، محور پیچشی^{۱۳} و صفحات glide می باشند.

اصولاً تعیین گروه فضائی با استفاده از پیک های برآگ حاصل از پودر جامدات مشکل و گاهی اوقات غیر ممکن است. زیرا در اکثر مواقع در نقش پراش پودر یک سری پیک از نظر مکانی کوانسیدانس واقعی و یا اتفاقی دارند. مثلاً، در مورد پراش پودر ازت جامد، مکان پیک های 410 و 322 کاملاً برهم منطبق

1 - symmetry elements

2 - space group

3 - systematic absences

۴ - structure factor یا فاکتور ساختمانی هر پیک متناسب با جذر شدت آن پیک می باشد. در مورد فاکتور ساختمانی در قسمت (۴) صحبت خواهد شد.

5 - screw axis

6- trial-and - error

7- face-centered cubic

8 - body-centered cubic

9- primitive or simple cubic

1	hkl	هیچ شرطی ندارد
2	0k1	$k=2n$
3	h0l	$l=2n$
4	hk0	$h=2n$
5	h00	$h=2n$
6	0k0	$k=2n$
7	00l	$l=2n$
8	غیرقابل جابجایی	
		h, k, l

باید یادآوری کرد که فقط نوشتن شرط دوم کافی است، زیرا به علت مکعبی بودن یاخته بنیادی، دو شرط شماره ۳ و ۴ نتیجه‌ای از شرط شماره ۲ است و شرط‌های ۵، ۶ و ۷ حالت‌های خاصی از شرایط ۲، ۳ و ۴ می‌باشند. مشخصات‌گروه فضائی ۳ pa3 از جداول بین‌المللی کریستالوگرافی عیناً در اینجا آورده می‌شود:

مشخصاتی که در پائین آمده بدین معنی است که اگر اتمی در حالت کلی در مشخصات x, y, z قرار گیرد، تقارن‌های موجود در گروه فضائی ایجاد می‌کند که ۲۳ اتم دیگر با مشخصات ذکر شده دیگر در یاخته واحد موجود باشد. مکان اتمهای را که به وسیله رابطه‌های نامبرده مشخص می‌شوند، مشخصات مکان‌های هم ارز گویند.

Pa3

No. 205

T_h^6

Number of positions,
Wyckoff notation
and point symmetry

24	d	1	$x, y, z; \frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-y, \bar{z}; \bar{x}, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z; \frac{1}{2}-x, \bar{y}, \frac{1}{2}+z;$ $z, x, y; \frac{1}{2}+z, \frac{1}{2}-x, \bar{y}; \bar{z}, \frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-y; \frac{1}{2}-z, \bar{x}, \frac{1}{2}+y;$ $y, z, x; \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z, \bar{x}; \bar{y}, \frac{1}{2}+z, \frac{1}{2}-x; \frac{1}{2}-y, \bar{z}, \frac{1}{2}+x;$ $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}; \frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}+y, z; x, \frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}+z; \frac{1}{2}+x, y, \frac{1}{2}-z;$ $\bar{z}, \bar{x}, \bar{y}; \frac{1}{2}-z, \frac{1}{2}+x, y; z, \frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}+y; \frac{1}{2}+z, x, \frac{1}{2}-y;$ $\bar{y}, \bar{z}, \bar{x}; \frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}+z, x; y, \frac{1}{2}-z, \frac{1}{2}+x; \frac{1}{2}+y, z, \frac{1}{2}-x.$
----	---	---	--

Origin at centre (3)

$P 2_1/a \bar{3}$

Conditions limiting
possible reflections

General:

hkl : No conditions

$0kl$: $k=2n$

$h0l$: ($l=2n$)

$hk0$: ($h=2n$)

h, k, l not permutable

Special: as above; plus

no extra conditions

8	c	3	$x, x, x; \frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-x, \bar{x}; \bar{x}, \frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-x; \frac{1}{2}-x, \bar{x}, \frac{1}{2}+x;$ $\bar{x}, \bar{x}, \bar{x}; \frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}+x, x; x, \frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}+x; \frac{1}{2}+x, x, \frac{1}{2}-x.$
---	---	---	--

4	b	3	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, 0, 0; 0, \frac{1}{2}, 0; 0, 0, \frac{1}{2}.$
---	---	---	---

4	a	3	$0, 0, 0; 0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0.$
---	---	---	---

} hkl : $h+k, k+l, (l+h)=2n$

نظر بگیریم، خواهیم دید که سه ملکول دیگر نیز بر روی قطرهای دیگر مکعب قرار دارند. براساس بعثهای گذشته، ترتیب قرار گرفتن اتم‌ها در یاخته بنیادی در شکل ۱ نشان داده شده است.

۴ - پالایش مختصات فضائی و سایر پارامترها

الف - تشریح روش ریتولد

قبل‌گفته شد که تهیه تک کریستال از نمونه‌های سوردمطالعه مشکل و گاهی اوقات غیرممکن است، در حالی که روش پودر قاعده‌تاکارها را ساده‌تر می‌کند. از طرفی، یک آزمایش پراش نوترون با تک کریستال ده‌ها مرتبه‌گران‌تر از همان آزمایش با پودر آن نمونه است. اما تا چند سال پیش باروش پودر فقط می‌شد جامداتی را که ساختمان کریستالی بسیار ساده‌ای دارند سوردمطالعه قرارداد. روش کلی برآن است که شدت پیک‌ها را پیدا کرده و سپس بالارائه مدل کریستالی و استفاده از روش حداقل مجموع مجذورات، پارامترهای متغیر سوردم نظر را پسالایش می‌دهند. (Busing et al., 1962; Busing, 1971) در سوردم پراش توسط پودر جامدات این روش گاهی اوقات حتی در سوردم ساده‌ترین ساختمان کریستالی باشکست مواجه می‌شود. مثلاً در ازت جامد می‌دانیم که پیک‌های ۴۰۰ و ۳۲۲ کوانسیدانس واقعی دارند، در نتیجه نمی‌توان سهم شدت هریک از پیک‌ها را تعیین کرد. از طرفی اگر دو پیک در نزدیکی هم قرار گیرند، در این حالت نیز جدا کردن آنها از هم بسیار مشکل است. این محدودیت - های بزرگ، ریتولد (Rietveld, 1967 & 1969) را برآن داشت تا روش جدیدی برای پالایش پارامترها ارائه دهد. این روش در سال ۱۹۷۳ به وسیله هیوئت (Hewat) تکمیل شد. در این روش احتیاج به پیدا کردن شدت تک تک پیک‌ها نیست، بلکه شکل کلی نقش پراش پودر سوردمطالعه قرار می‌گیرد و به همین دلیل به آن Profile Refinement می‌گویند. اساس کار این روش چنین است:

همانطوری که در مقاله قبل گفته شد، انعکاس‌های برآگ گوسی شکل هستند و در سوردم ازت جامد نیز این موضوع به اثبات رسید. در صورتی که مکان زاویه‌ای نقطه z از نقش پراش را به $2\theta_m$ نشان دهیم، تغییرات شدت برحسب زاویه برآگ برای پیک $y_{i,m}$ چنین است:

$$y_{i,m} = I_m \cdot \exp^{-b_m \cdot (2\theta_i - 2\theta_m)} \quad (1)$$

۳- مدل ساختمان کریستالی بر اساس گروه فضائی Pa3

قدم بعدی، ارائه مدلی است که جهت و طرز قرار گرفتن ملکولها را نسبت به هم در یاخته بنیادی مشخص کند. سپس باید براساس این مدل و گروه فضائی، شدت انعکاس‌های برآگ را محاسبه کرد. در صورتی که بررسی‌ها ونتیجه‌گیری‌هایی که تا به حال انجام پذیرفته است درست باشد، باید شدت محاسبه شده برای انعکاس‌های برآگ با شدت مشاهده شده برای تمام آنها در حدود هم باشد.

ابتدا باید تعداد ملکول‌های (اتمهای) موجود در یاخته بنیادی ازت جامد را پیدا کنیم. پیدا کردن این عدد آسان بود.

جرم مخصوص ازت جامد در 0.26 gr/cm^3 و جرم ملکولی آن برابر با 0.134 gr (Weast, 1975) می‌باشد. با درنظر گرفتن $0.22 \times 10^{-2} \text{ ره}$ برای عدد آووگادرو و اینکه ثابت شبکه برابر $A = 6.0 \text{ ره}$ می‌باشد، تعداد اتم‌ها در یاخته بنیادی چنین است:

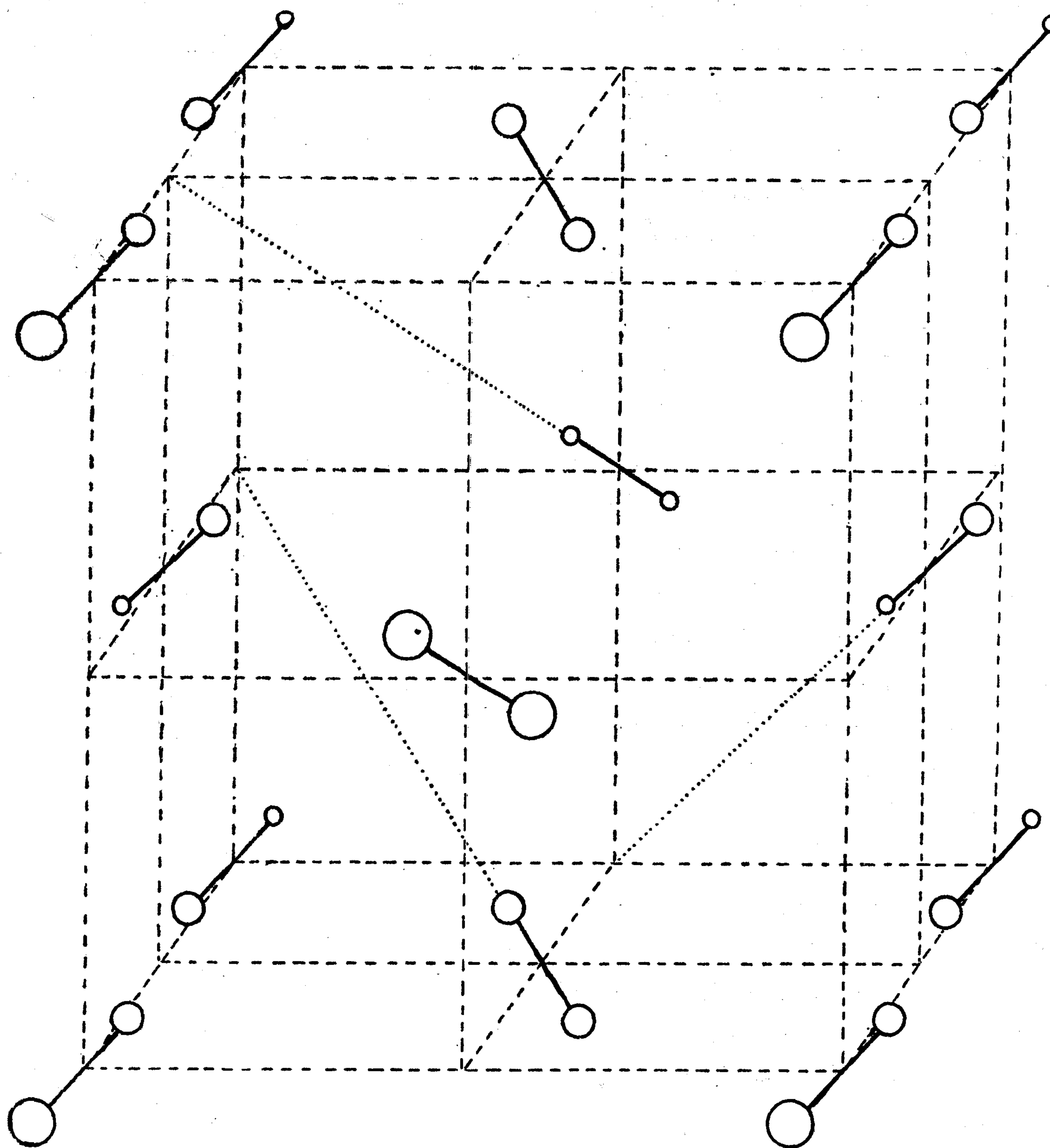
$$n = \frac{\rho \cdot N \cdot a^3}{M}$$

تعداد ملکول‌ها در یاخته بنیادی نزدیک ترین عدد صحیح به مقدار بالا می‌باشد. پس چهار ملکول یعنی هشت اتم در یک یاخته بنیادی ازت جامد وجود دارد.

حال می‌پردازیم به پیدا کردن جای این هشت اتم. در صورتی که یک اتم در مختصات x, y, z قرار گیرد و مکان‌های هم ارزی را که نوتاسیون وایکوف آنها است در نظر بگیریم، دیده می‌شود که جمعاً ۴ اتم در یاخته بنیادی وجود دارد. شش تا از این اتم‌ها که تشکیل سه ملکول ازت را می‌دهند، در اطراف مبداء مختصات طوری قرار می‌گیرند که مرکز تقارن هر سه ملکول بر مبداء مختصات منطبق می‌باشد. ولی می‌دانیم که فقط ۸ اتم در یاخته بنیادی وجود دارد. پس، این ترتیب قرار گرفتن سوردم قبول نیست. حال اگر حالت خاص نوتاسیون ۸c وایکوف را در نظر بگیریم، باید سه مختصات فضائی اتم مستقل باهم برابر باشد (x, x, x) بدین ترتیب، اتم دیگر این ملکول در ($-x, -x, -x$) قرار می‌گیرد. دیده می‌شود که ملکول اول بر روی محور سه فولد مکعب یعنی بر روی قطر آن منطبق است. اگر شش مکان هم ارز دیگر را نیز در

۱- جرم مخصوص ازت جامد در 0.24 درجه کلوین تا به حال اندازه‌گیری نشده است. با درنظر گرفتن تغییرات جزئی جرم مخصوص با دما، به کار بردن مقدار آن در 0.2 درجه کلوین در محاسبات بالا، کاملاً قابل قبول است.

۲- همانطوری که ریتولد هم معتقد است، باید توجه داشت که این روش به هیچ وجه برای حل ساختمان کریستالی ناشناخته تعییه نشده است، بلکه فقط برای پالایش (refinement) پارامترها می‌باشد. بدین معنی که مقدار تقریبی کلیه پارامترهای سوردم نظر را باید به طریقی پیدا کرد و این برنامه فقط مقدار دقیق این پارامترها را به دست می‌دهد.



شکل ۱- مدل ساختمان کریستالی فاز آلفای ازت جامد براساس گروه فضائی $\text{Pa}3$

M - ضریب چندگانگی^۱ پیک از نظر کوئنیسیدانس های واقعی پیک های یک فامیل.

L - فاکتور لورنتس (Azaroff, 1968) F را اصطلاحاً فاکتور ساختمانی می نامند. این کمیت مستقیماً با جای اتم ها در شبکه فضائی ارتباط دارد. در صورتی که n اتم در یاخته بنیادی وجود داشته باشد، فاکتور ساختمانی چنین است:

$$F = \sum_{j=1}^n f_j \cdot e^{i \cdot 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)} \quad (4)$$

$$b_m = 4Ln2/(W H H_m)^2 \quad (2)$$

عرض در نصف ارتفاع پیک m ام چنین است:

$$(W H H_m)^2 = U \cdot \tan^2 \theta_m + V \cdot \tan \theta_m + W \quad (3)$$

U و V را پارامترهای دیفراکتومتر می نامند. I_m شدت نقطه ماگزیم پیک مورد مطالعه است و بدین ترتیب می باشد:

$$I_m = t \cdot F_m^2 \cdot M_m \cdot 2 \sqrt{\ln 2} / (W H H_m \cdot \sqrt{\pi})$$

که در آن t - گام انتخاب شده برای دیفراکتومتر $(2\theta)^{\circ}$

شده و محاسبه شده هر پیک و نقش مشاهده شده و محاسبه شده به چاپ می‌رسد. برای اینکه اعتبار محاسبات معلوم شود، کمیتی به نام ضریب اعتبار به شرح زیر تعریف شده و محاسبه می‌گردد:

$$R = \frac{\sum |I_{\text{obs}} - \frac{1}{c} \cdot I_{\text{calc}}|}{\sum I_{\text{obs}}} \times 100$$

که در آن I نماینده شدت انعکاس‌های براگ است، در ضمن جمع بروی تمام پیک‌ها بسته می‌شود. اصولاً اگر در مورد یک مدل کریستالی این کمیت کمتر از ۰.۵ درصد به دست آید، آن ساختمان کریستالی تا حدودی درست است (به عنوان مثال به ۱۹۶۸ Azaroff، مراجعه شود) و هرچه این مقدار کمتر باشد به نتایج پالایش بیشتر می‌توان اعتماد کرد. در صورتی که ضریب اعتبار شدت پیک‌ها کمتر از ده درصد شود (که به ندرت اتفاق می‌افتد) دقت روی مثلاً ثابت شبکه و مختصات اتم‌ها بیشتر از ۱۰۰ ر. می‌باشد. (Hewat, 1973)

در جائی که در پراش نوترون، روش‌های متداول کریستالوگرافی برای پالایش پارامترهای اتم‌ها در کریستال عاجز هستند، روش ریتولد باموفقیت این پالایش را انجام می‌دهد. ولی باید یادآور شد که در روش ریتولد چهار پارامتر اضافی نیز باید پالایش داده شود که عبارتند از: U و V و W و ضریب تصحیح صفر دستگاه (STC). پالایش این پارامترها گاهی اوقات خالی از اشکال نیست به ویژه که برنامه ریتولد نسبت به STC حساس می‌باشد. حتی درجه خطای برروی STC تأثیر زیادی بر نتایج نهائی دارد.

این روش از سال ۱۹۷۰ به بعد بطور جدی مورد استفاده پژوهشگران قرار گرفته است و تابه‌حال چندین کنفرانس بین‌المللی برروی تحولاتی که این روش در کریستالوگرافی ایجاد کرده، تشکیل شده است.

ب - چگونگی و نتایج پالایش پارامترها

ابتدا باید مقادیر تقریبی پارامترها را پیدا کرد. برای پیدا کردن U و V از عرض در نصف ارتفاع پیک‌های نسبتاً بزرگ و فرمول (۳) استفاده شد. با استفاده از سه پیک دلخواه، مقادیر سه پارامتر نامبرده به دست می‌آید. میانگین مقادیر به دست آمده برای هر دیفراکتومتر رابه عنوان مقدار تقریبی آن به کامپیوتر دادیم. ضریب تصحیح صفر دستگاه را همانطور که در مقاله قبلی

که در آن f در مورد پرتوهای ایکس، قدرت پراکندگی اتمی و در مورد پراش نوترون، طول پراکندگی^۱ می‌باشد. در مورد نوترون این عدد متناسب با مقطع پراکندگی همدوس اتم مورد نظر است (Bacon, 1972 & 1974 & 1975).

x و y و z مختصات فضایی اتم‌ها است.
پالایش پارامترهای مورد نظر در صورتی به وسیله روش ریتولد به نتیجه خواهد رسید که مقدار تقریبی (تا حد ممکن دقیق) آنها به کامپیوترا داده شود. داده‌های زیر به عنوان درون داد همراه با برنامه ریتولد به کامپیوترا داده می‌شود:
۱) نقش پراش تجربی نقطه به نقطه همانطوری که از دیفراکتومترها به دست آمده است.

۲) زمینه از چند جای نقش پراش.
۳) مقدار تقریبی ثابت‌های شبکه.
۴) مقدار تقریبی پارامترهای دیفراکتومتر و ضریب تصحیح صفر آن.
۵) آندیس‌های سیلر و ضریب چند گانگی کلیه پیک‌های مشاهده شده و یا آنهایی که احتملاً وجود دارند ولی ابهامی در مورد آنها موجود است.

۶) ساختمان کریستالی که شامل مقدار تقریبی مختصات فضایی اتم مستقل در یاخته واحد و گروه فضایی می‌باشد.
۷) فاکتور حرارتی اتم مستقل.

۸) لیست پارامترهایی که باید پالایش داده شوند. البته درون دادهای دیگری نیز وجود دارد که جزو تکنیک برنامه ریزی این برنامه است و به خاطر جلوگیری از اطالة کلام از شرح آنها خودداری می‌شود.

این برنامه با در دست داشتن مقادیر بالا و فرمول‌های ذکر شده، برای هرزاویه پراش سهم شدت هر انعکاس براگ را محاسبه می‌کند، y_i ، سپس شدت این نقش محاسبه شده را نقطه به نقطه، باشد نقش مشاهده شده مقایسه می‌کند. سرانجام، پارامترهای مورد نظر را طوری تغییر می‌دهد که کمیت زیر حداقل شود.

$$(۴) \chi^2 = \sum_i W_i \cdot \left[y_i(\text{obs}) - \frac{1}{c} \cdot y_i(\text{calc}) \right]^2$$

W_i وزنی است که برای هر نقطه در نظر می‌گیرند و متناسب با عکس شدت مشاهده شده در آن نقطه می‌باشد. c یک ضریب مقیاس^۲ است که برای هم ارزش کردن مقادیر تجربی و تئوری به کار می‌رود. بعد از ختم پالایش پارامترها در دوره‌های متوالی مقدار جدید و انحراف معیار هریک از داده‌ها، شدت‌های مشاهده

جدول شماره ۱- برخی ماهیت پودر از نتایج مهیم حاصل در ۳ نوع درجه مطلق.

ناتیج پالایش با ۱۸ پیک	ناتیج پالایش با ۹ پیک	پارامتر	دیفراکتومتر
۰.۶۴۹۶ ± ۰.۰۰۲	۰.۶۴۹۸ ± ۰.۰۰۷	\AA ثابت شبکه a	CURRAN $\lambda = 1.3702 \text{ \AA}$
۰.۰۴۱۱ ± ۰.۰۰۶	۰.۰۳۹۰ ± ۰.۰۰۰۹	مختصات فضائی اتم مستقل، x	
۱۰.۰۹ ± ۰.۰۲	۱۰.۰۶ ± ۰.۰۲	\AA طول پیوند	
۱۰.۸۲ ± ۰.۰۳	۱۰.۳۶ ± ۰.۱	\AA^2 پارامتر حرارتی	
۲۵۰۱	۲۵۳۱	ضریب اعتبار (درصد)	
۰.۶۴۹۰ ± ۰.۰۰۲	۰.۶۴۹۳ ± ۰.۰۰۳	\AA ثابت شبکه a	HRPD $\lambda = 2.1223 \text{ \AA}$
۰.۰۴۰۰ ± ۰.۰۰۱۲	۰.۰۴۰۳ ± ۰.۰۰۱۶	مختصات فضائی اتم مستقل، x	
۱۰.۶۷ ± ۰.۰۳	۱۰.۶۷ ± ۰.۰۳	\AA طول پیوند	
۲۵۴۰ ± ۰.۰۷	۲۵۱۳ ± ۰.۱۳	\AA^2 پارامتر حرارتی	
۰۵۱۰	۰۹۰۰	ضریب اعتبار (درصد)	

پراش کنتور های شماره یک CURRAN و HRPD که به ترتیب شامل ۵۰۰۰ و ۲۴۰۰ نقطه تجربی است همراه با مقادیر بدست آمده در بالا و دروندادهای لازم دیگر به کامپیووتر داده شد. پس از دهها بار کوشش، بالاخره برنامه شروع به همگرائی کرد. تعداد پیک هائی که در محاسبات دخالت داشتند ۹۱تا^۳ می باشد. پالایش هشت پارامتر متغیر، در ۸ سیکل انجام گرفت بطریقی که نتایج هر سیکل، درون داد سیکل بعدی بود. عملاً دیده شد که پس از پنج سیکل پالایش، تغییرات پارامترها بسیار ناچیز بود. برخی از این نتایج که مستقیماً به فاز آلفای ازت جامد مربوط می شود در ستون سوم جدول، آمده است. مقایسه شدت مشاهده شده و شدت محاسبه شده (براساس مدل کریستالی نامبرده) برای کنتور شماره یک CURRAN در شکل ۲ و برای کنتور شماره یک HRPD در شکل ۳ نشان داده شده است. مقدار ضریب اعتبار برای دو دیفرانسیل نامبرده به ترتیب برابر ۳۱ و ۵۵۵ را

دیدیم، با تقریب ۱.۰. ر. درجه به دست آورده‌ایم. مقدار تقریبی ثابت شبکه $A - ۹۰^\circ$ در نظر گرفته شد. مختصات اتم مستقل، پاره اینکه طول برابر ۰.۰ را داشت، چنین محاسبه شد:

$$X = Y = Z = \frac{1/0.0}{2} \times \frac{1}{0.700 \times \sqrt{2}} = 0.0310$$

مقدار تقریبی پارامتر حرارتی ایزوتروپیک اتم مستقل به طور دلخواه برابر R_{B-2} در نظر گرفته شد. باید تذکر داد که در شروع پالایش پارامترها، این پارامتر حتی اگر از مقدار واقعی اش چند مرتبه کوچکتر ویا چند مرتبه بزرگتر در نظر گرفته شود باعث شکست برنامه نمی شود، زیرا اثر آن بر روی شدت پیک ها کم است. برای پیدا کردن مقدار تقریبی خوبی مقیاس، با استفاده از فرمول های موجود، ابتدا فاکتور ساختمانی واژ روی آن شدت یک پیک را محاسبه می کنیم و حاصل تقسیم شدت محاسبه شده به شدت مشاهده شده مقدار تقریبی ضریب مقیاس را به دست می دهد. نقش های

γ - converging

و مقدار تقریبی، این کمیت را می‌توان از رسم ویلسون به دست آورد (Azároff, 1968).

پیک های مشاهده شده چهارمین نیستند $pa3$ ، تا اینست و لیکن بر اساس گروه فضایی میلر پیک ها قابل جابجایی نیستند. اندیشهای پیک های مشاهده شده جمعاً ۴۰، دو نتیجه مشاهده شده با هم کوآنسیدانس واقعی دارند به (not permutable)، دو نتیجه مشاهده شده با هم کوآنسیدانس واقعی دارند. کامپیوتر داشته باشد، محاسبات را بده ثمر برساند.


این پیک از درون داد برنامه حذف و برنامه طوری تنظیم شد که این پیک را در محاسبات بعدی دخالت ندهد. در نتیجه ضریب اعتبار مربوط به CURRAN و HRPD به ترتیب ۱۵٪ و ۱٪ است. دلیله می‌شود که ضریب اعتبار مربوط به CURRAN خیلی کمتر از همین کمیت برای HRPD است. این امر طبیعی است، زیرا همانطوری که شکل‌های مقاله قبلی نشان می‌دهد، شدت هر پیک مربوط به CURRAN تقریباً ۳ برابر شدت همان پیک در HRPD است، در نتیجه نقاط تجربی دیفراکتومتر اول از استاتیستیک بهتری برخوردار هستند. اگر می‌توانستیم مدت زیادتری برای جمع‌آوری اطلاعات مربوط به نقش پراش دیفراکتومتر HRPD صرف کنیم، ضریب اعتبار مربوط به آن کمتر می‌شد.

ثابت شبکه در حدود همان مقداری که در مقاله قبلی نتیجه گیری شد به دست آمده است. فاصله بین هسته‌های دو اتم تشکیل دهنده ملکول ازت (طول پیوند) چنین محاسبه شد: اگر مختصات فضائی نسبی^۱ اتم مستقل را به x, y, z نشان دهیم، باعلم براینکه مرکز تقارن ملکول بر مبدأ مختصات منطبق است، طول پیوند بر حسب آنگسترم چنین خواهد بود.


$$b = 2\sqrt{3} \cdot x \cdot a$$

که در آن a ثابت شبکه بر حسب آنگسترم است. بدین ترتیب میانگین طول پیوند بدست آمده از دودیفراکتومتر برابر $6.0 \pm 0.1 \text{ \AA}$ می‌باشد. خطاهایی که در جلوی اعداد بدست آمده در جدول ۱ نوشته شده، به وسیله کامپیوتر محاسبه گردیده است. دلیله می‌شود که اعداد دارای دقت زیادتر از حد انتظار هستند. این مطلب بیشتر مربوط به قدرت کامپیوتر است تایک حقیقت فیزیکی، زیرا به خاطر مشکلات برنامه نویسی، در این محاسبات فرض شده است که هیچگونه خطای سیستماتیک برروی داده‌ها وجود ندارد و اشتباهات همگی از نوع اتفاقی^۲ هستند. اما به خوبی می‌دانیم که این فرض خیلی صحیح نیست. مثلاً می‌دانیم که طول موج نوترون دارای دقت محدودی است و همین دقت محدود بطورقطع حدی برای دقت پارامترهای بدست آمده تعیین می‌کند. اصولاً در پراش بانوترون، بیش از 1 \AA دقت برروی جای اتم‌ها و بیش از 1.0 \AA دقت برروی طول پیوند پیوند انتظار نمی‌رود.

گرچه ضریب اعتبار بدست آمده برای هر دو دیفراکتومتر و تطابق خوب شده‌های مشاهده شده و محاسبه شده، جای هیچ ابهامی برای صحیح بودن ساختمان کریستالی ازت باقی نمی‌گذارد ولی دلیله می‌شود که شدت مشاهده شده پیک $2..$ در هردو دیفراکتومتر بیشتر از مقدار محاسبه شده آن می‌باشد. بدین ترتیب



شکل ۲- مقایسه شدت مشاهده شده انعکاس های برآگ حاصل از کنتور شماره یک CURRAN باشدت های محاسبه شده پس از پالایش ساختمان کریستالی.



شکل ۳- مقایسه شدت مشاهده شده انعکاس های برآگ حاصل از کنتور شماره یک HRPD با شدت های محاسبه شده پس از پالایش ساختمان کریستالی.

جایجایی مرکز ملکول برای طول پیوندی برابر $\text{Å} = 0.6$ در شکل ۴ نشان داده شده است. از این منحنی‌ها چنین برمی‌آید که هرچه جایجایی مرکز ملکول نسبت به مبداء مختصات بیشتر باشد، شدت محاسبه شده این پیک‌ها بیشتر خواهد شد. از طرفی می‌دانیم که این پیک‌ها در حدود دقت اندازه‌گیری ما مشاهده نگردیده‌اند. برای اطمینان بیشتر، قسمتی از نقش پراش از جامد را که به وسیله کنتورهای ۱، ۲ و ۳ دیفراکتومتر CURRAN به دست آمده است و در آن ناحیه انتظار مشاهده پیک I_{110} می‌رود رسم می‌نماییم (شکل ۵). بالاترین منحنی، مجموع شمارش‌های نقطه به نقطه سه کنتور نامبرده می‌باشد. کاملاً واضح است که اگرچه استاتیستیک نقاط سه برابر بهتر شده است، ولی هنوز هم اثری از پیک I_{110} نیست. ممکن است کمی بدینانه تر به مسئله نگاه کنیم و بگوئیم که پیک I_{110} وجود دارد ولی بقدرت کوچک است که دیده نمی‌شود. در این صورت، شدت این پیک باید از خطای استاتیستیکی شمارش نقاط کمتر باشد. اگر فرض کنیم I_{110} نقطه در یک پیک وجود دارد در نتیجه کل شمارش زیبینه در این دو ناحیه تقریباً برابر است با $I_{110} = 45000 \times 4000 = 220000$ می‌دانیم که پراساس قوانین آماری، انحراف معیار این عدد برابر جذر آن است. پس شدت پیک I_{110} نمی‌تواند از 220000 بیشتر باشد و لایقاب مشاهده بود. در نتیجه حد اکثر شدت نسبی آن چنین است:

$$\frac{475}{320000} = 1/48 \times 10^{-4} = \text{شدت نسبی}$$

و در صورتی که خطای را معادل دو برابر انحراف معیار در نظر بگیریم کمیت فوق برابر 4.0×10^{-4} را خواهد بود. در صورتی که این عدد را بر روی منحنی شکل ۴ منتقل کنیم خواهیم دید که حد اکثر جایجایی احتمالی مرکز ملکول برابر 0.19 ر. آنگسترم از منحنی I_{110} ر. آنگستروم از منحنی مربوط به 310 می‌باشد که بسیار ناچیز است و در حدود دقت اندازه‌گیری طول پیوند و دامنه نوسانات اتم‌ها می‌باشد.

پژوهشگرانی که گروه فضائی p_{213} را پذیرفته‌اند، برای جایجایی مرکز ملکول اعدادی بین 0.3 ر. تا 0.17 ر. آنگسترم گزارش داده‌اند. با در نظر گرفتن بحث بالا و شکل ۴، این اعداد مردوده هستند زیرا این گونه جایجایی مرکز ملکول منجر به تولید پیک‌های کاملاً قابل مشاهده‌ای در نقش پراش ما می‌شود، نتیجه اینکه، جایجایی احتمالی مرکز ملکول بسیار ناچیز است و می‌دانیم که در جایجایی صفر، مدل کریستالی گروه فضائی p_{213} با مدل کریستالی pa_3 یکی می‌باشد.

۵- دلایلی چند بروز گروه فضائی $P2_{13}, P4_{232}$


همانطور که گفته شد، دو گروه فضائی p_{4232} و p_{213} هردو دارای یک محور تقارن 2 می‌باشند و بدین ترتیب می‌توانند غیبت پیک I_{110} را توجیه نمایند ولی هیچ کدام قادر به توجیه غیبت دو پیک I_{310} و I_{301} نیستند و تنها گروه فضائی pa_3 این عمل را انجام می‌دهد. اکنون چند کلمه‌ای در مورد این دو گروه فضائی نوشته می‌شود.

گروه فضائی p_{4232} (شماره 208 در جداول بین‌المللی کریستالوگرافی) در حالت عمومی ایجاب می‌کند که در یاخته بنیادی از تجاید 42 اتم موجود باشد. در حالی که می‌دانیم فقط 8 اتم در یاخته بنیادی یافت می‌شود. اگر حالت خاص این گروه فضائی انتخاب شود، تقارن‌ها طوری است که در اطراف مبداء مختصات یک ملکول غیر خطی با چهار اتم ایجاد می‌شود که خالی از حقیقت است. در نتیجه گروه فضائی p_{4232} نمی‌تواند مدل کریستالی منطقی ایجاد کند. از طرفی اگر شدت پیک‌ها را برای این گروه فضائی محاسبه کنیم دیده می‌شود که با شدت مشاهده شده اصلاً تطابقی ندارد.

تقارن‌های گروه فضائی p_{213} همگی در گروه فضائی Pa_3 یافت می‌شوند، در نتیجه گروه فضائی اول زیر گروهی از گروه فضائی دوم است. مکان‌های هم ارز این گروه فضائی در نوتاسیون $4a$ چنین است:

$$x, x, x; \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - x, \bar{x}; \bar{x}, \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - x; \\ \frac{1}{2} - x, \bar{x}, \frac{1}{2} + x$$

در نتیجه دو اتم مستقل در یاخته بنیادی وجود دارد که می‌توان آنها را در دو طرف مبداء مختصات بر روی قطر مکعب (شکل ۱) قرار داد تا تشکیل ملکول ازت را بدene. در نتیجه مدل کریستالی در این حالت تقریباً شبیه شکل ۱ می‌باشد. فقط مرکز تقارن ملکول می‌تواند در روی قطر مکعب جایجا شود. این جایجایی باعث تغییری در محل فضائی اتم‌ها در کریستال می‌گردد و در نتیجه در شدت محاسبه شده همه پیک‌ها اثر دارد. برنامه‌ای نوشته شد که با استفاده از گروه فضائی p_{213} شدت پیک‌های $I_{110}, I_{111}, I_{310}, I_{301}$ را برای طول پیوندهای بین 0.5 ر. تا 1.5 ر. آنگسترم و برای جایجایی مرکز ملکول از صفر تا 0.5 ر. آنگسترم حساب کند. دیده شد که شدت این پیک‌ها در یک جایجایی معین برای تمام طول پیوندهای مورد مطالعه تقریباً مساوی می‌باشد. منحنی تغییرات شدت نسبی پیک‌ها $\left(\frac{I_{110} + I_{301}}{I_{111}}, \frac{I_{310} + I_{301}}{I_{111}} \right)$ بر حسب میزان



شکل ۴- منحنی تغییرات شدت نسبی پیک‌ها

$$\frac{I_{310} + I_{301}}{I_{111}} \text{ (b) , } \frac{I_{110}}{I_{111}} - \text{ (a)}$$

بر حسب میزان جابجایی مرکز ملکول برای $b = 1.06 \text{ \AA}$

جنس تشکیل شده است، تا به حال اتفاق نیفتاده است و ازت جامد نمی‌تواند از این قاعده مستثنی باشد& Wyckoff, 1951 (Scott, 1976). دیده می‌شود که در صورتی که گروه فضائی را فرض کنیم، جایگائی مرکز ملکول از مبداء مختصات بقدری کم است که در حدود دقت آزمایش می‌باشد. جایگائی هائی باندازه Å^{10} . که توسط وگارد (1929)، Å^{17} . توسط جوردن و همکاران (1964)، Å^{16} . توسط لابلکا و هاسیلتون (1972)، Å^{10} . به وسیله Venables & English (1974) و بالاخره ۳۰. ر. آنگسترم توسط کروپسکی و همکاران (1975) گزارش شده‌اند، کاملاً غیرقابل قبول هستند. در نتیجه ساختمان کریستالی ارائه شده به وسیله آنها بر اساس گروه فضائی P2₁3 احتمالاً اشتباه است. شاید به‌این دلیل به نتیجه‌گیری‌های غلط بالا رسیدند که شدت پیک‌های نقش پراش آنها کم بوده است در حالی که در این پژوهش شدت بعضی از پیک‌ها از مرز میلیون هم گذشته است و در نتیجه دقت را زیادتر کرده است.

یاخته بنیادی شامل ۸ اتم یعنی ۴ ملکول است. در گروه فضائی Pa3 اتم‌ها در حالت ویژه ۸c قرار دارند. مرکز ملکول بر مرکز تقارن کریستال منطبق است و جهت ملکول‌ها طوری است که همگی بروی قطرهای مکعب (محورهای سه فولد کریستال) قرار دارند.

پالایش پارامترهای مکانی، فاکتور حرارتی و سایر پارامترها با استفاده از روش ریتوالد انجام گرفت. بدین ترتیب میانگین مکان اتم مستقل به صورت 3.0542 ± 0.0000 ر. به دست آمد. در نتیجه طول پیوند برابر $\text{Å}^{0.106 \pm 0.001}$ محاسبه گردید که با مقدار $\text{Å}^{0.001 \pm 0.00976}$ که در حالت گازی توسط Stoicheff (1954) به دست آمده است توافق دارد. البته باید تذکر داد که طول پیوند بدست آمده در این پژوهش برای حرکت حرارتی ملکول، تصحیح نشده است، زیرا حرکت غیر ایزوتروپی ملکول در دست نبود ولی به هر حال عدد تصحیح شده به میزان خیلی کم از عدد نامبرده بیشتر خواهد بود (Busing & Levy, 1964).

اندازه حجم ملکولی و چگالی ازت جامد در ۲۴ درجه کلوین برای اولین بار محاسبه گردیده است و در حد انتظار بامقادری که در ۲۰ درجه کلوین باروشهای معمولی بدست آمده است توافق دارد.

قدم بعدی در این پژوهش، پیدا کردن فاکتور حرارتی غیر ایزوتروپ می‌باشد که از روی آن دامنه نوسانات اتم‌ها در جهات مختلف معلوم خواهد شد.

برخی از نتایج این پژوهش دریازدهمین کنگره بین‌المللی کریستال‌لوجرافی ارائه شده است (Arzi, Yousefian & Sándor, 1978)

۶- بعضی از نتایج جنبی

دیدیم که مقدار میانگین ثابت شبکه برابر $A = 60.0 \text{ Å}$ به دست آمد. با درنظر گرفتن عدد آووگادرو و اینکه ۴ ملکول در یک یاخته بنیادی قرار دارد، حجم یک ملکول گرم ازت جامد در ۲۴ درجه کلوین برابر است با:

$$\text{Molar Volume} = \frac{(0.6 \times 10^{-24})^3}{4} = 27/10$$

این مقدار با مقادیری که برای ازت جامد بین ۸ تا ۶۳ درجه کلوین بدست آمده است توافق دارد (Krupskii, 1975). جرم مخصوص ازت جامد در ۲۴ درجه کلوین چنین حساب می‌شود:

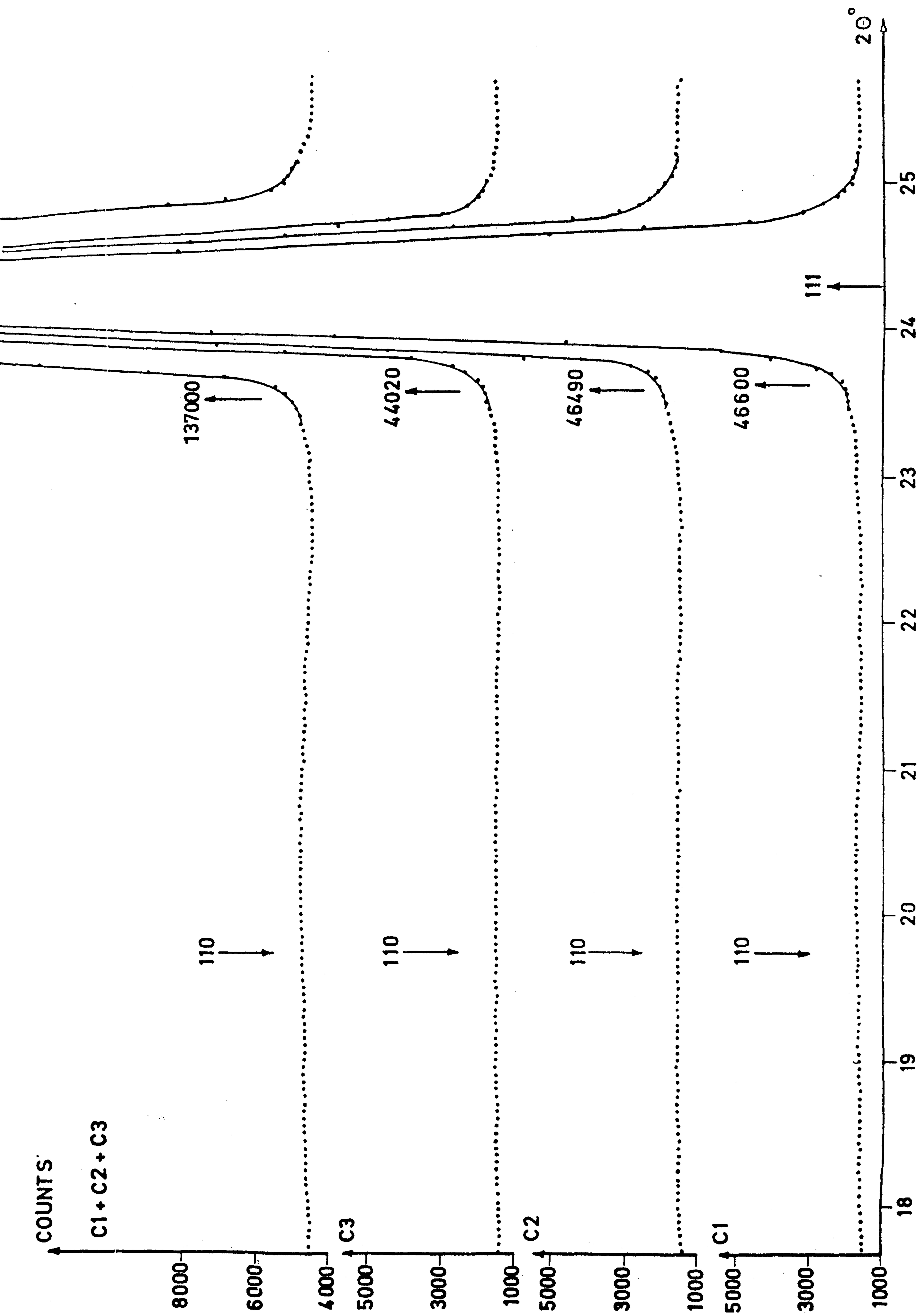
$$\rho = \frac{n \cdot M}{N \cdot a^3}$$

که در آن n تعداد ملکول‌ها در یاخته بنیادی، M جرم ملکولی، N عدد آووگادرو و a ثابت شبکه می‌باشد. پس از عددگذاری، $\rho = 1.029 \text{ gr/cm}^3$ بدست می‌آید. جرم مخصوص ازت جامد در ۲۰ درجه کلوین که به روش معمولی بدست آمده است $\rho = 1.026 \text{ gr/cm}^3$ (Weast, 1975) می‌باشد و دیده می‌شود که این دو عدد، با در نظر گرفتن انبساط حرارتی، در حدود هم هستند.

۷- خلاصه این پژوهش و نتیجه‌گیری

در مقاله گذشته (Arzi, 1987) معلوم شد که شبکه کریستالی فاز آلفای ازت جامد، مکعبی است و با استفاده از پراش نوترون از پودر ازت، ثابت شبکه آن در $K = 24 \text{ Å} \pm 0.060$ به دست آمد.

بررسی اندیس‌های میلر پیک‌های مشاهده شده معلوم داشت که یاخته واحد فاز آلفای ازت جامد از نوع بنیادی است. در ضمن پیک‌های 110.0 ± 0.110 در هیچ کدام از نقش‌های پراش مشاهده نگردید. از بین گروه‌های فضائی از نوع بنیادی، فقط pa3 به علت دارا بودن تقارن glide - a می‌تواند غیبت هرسه پیک را در آن واحد توجیه کند. این گروه فضائی دارای مرکز تقارن است. به اعتقاد ما دو پیکی که اندیس‌های میلر 110.0 ± 0.110 به وسیله وگارد (1929) به آنها داده شد، به احتمال زیاد از نمونه ازت نبوده‌اند. در نتیجه، نظریه وگارد سببی بر صحیح بودن گروه فضائی p2₁3 در این جا رد می‌شود. در حقیقت خیلی غیرعادی است که ملکولی نظیر ازت، هیدرژن، اکسیژن، ... که دارای مرکز تقارن هستند در یک گروه فضائی که دارای مرکز تقارن نیست (مثلًا p2₁3) یافت شود. به‌ویژه، این مورد برای کریستال‌های ملکولی دو اتمی که ملکول آن از دو اتم هم



سی باشند. نینهنجی بمالی بخوبی
کنیزور را نشاند. سی درمان
کنیزور را نشاند. سی درمان
کنیزور را نشاند. سی درمان

References

- Arzi, E. and yousefian, N. (1986) The structure of the α - phase of solid nitrogen. I - Review of some earlier investigations. *Journal of Science, University of Tehran.* **15(1 and 2)**, 47 - 60.
- Arzi, E. (Autumn 1986 & Winter 1987) The structure of the α - phase of solid nitrogen. II-Determination of space lattice and the unit cell of solid nitrogen. from its neutron powder diffraction pattern at 4. 2 K. *Journal of Science, University of Tehran* **15(3 and 4)**, 1 - 18.
- Arzi, E; Yousefian, N. and Sándor, E. (1978) The structure of the α - phase of solid nitrogen. *Acta Cryst. A34*, S4, S297 (presented at the eleventh International Congress of Crystallography held in Warszawa, Poland 3 - 12 Aug . 1978).
- Azároff, L. V. (1968) *Elements of x-ray crystallography*. McGraw - Hill .
- Bacon G. E. (1972) Coherent neutron scattering amplitudes. *Acta Cryst. A28*, 357-358.
- Bacon, G. E. (1974) Coherent neutron scattering amplitudes. *Acta Cryst. A30*, 847.
- Bacon, G. E. (1975) *Neutron Diffraction*. Clarendon Press, Oxford.
- Busing, W. R; Martin, K. O. and Levy, H. A. (1962) «OR FLS» A FORTRAN crystalographic least - square program, «ORNL - TM- 305» (Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee) .
- Busing, W. R. and Levy, H. A. (1964) The effect of thermal motion on the estimation of bond lengths from diffraction measurements. *Acta Cryst. 17* 142 - 146.
- Busing, W. R. (1971) A convenient way of applying constraints in structure factor least - square - refinement. *Acta Cryst. B27*, 683 - 684.
- Hewat, A. W. (1973) *The Rietveld computer program for the profile refinement of neutron diffraction powder* Patterns modified for anisotropic thermal vibrations UKAEA, Harwell, RRL7 3/239.
- International Tables for X - Ray Crystallography* (1969) - Volume 1 Edited by Henry, N.F.M. and Longsdale, K. The Kynoch Press, Birmingham (4 volumes).
- Jordan, T. H; Smith, H.W;Streib, W.E. and Lipscom, W. R. (1964) Single - crystal x - ray diffraction studies of α - N₂ and β - N₂. *J. Chem. Phys* **41(3)** 756 - 759.
- Krupskii, I. N; Prokhvatilov, A. I. and Erenburg, A. I. (1975) X - ray diffraction studies of the structure and thermal expansion of solid N₂ *Fizika Nizkikh Temp.* (in Russian) **1**, 359 - 367.
- Laplaca, S. J. and Hamilton,W. C. (1972) Refinement of the crystal structure of α - N₂. *Acta Cryst . B* **28**, 984 - 985.
- Rietveld,H.M. (1967)Line profiles of neutron powder diffraction peaks for structure refinements. *Acta Cryst. 22*, 151 - 152.
- Rietveld, H. M. (1969) A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *J. Appl . Cryst,* **2**, 65 - 71.
- Scott, T. A. (1976) Solid and Liquid nitrogen. *Physics Report* (Section C of Physics Letters) **27(3)**, 85 - 157.
- Stoicheff, B. P. (1954) *Canadian J. Physics* **32**, 630.
- Vegard, L. (1929) Die struktur derjenigen form von festen stickstoff, die unterhalb 35. 5 k Stabil ist. *Z. Physik.* **58**, 497 - 510.
- Venables, J. A. and English, C. A. (1974) Electron diffraction and the structure of α - N₂. *Acta - Cryst. B30*, 929 - 935.
- Weast, R. C. (1975) *Handbook of Chemistry and Physics*, Chemical Rubber publishing Company.
- Woolfson, M. M. (1970) *An introduction to x - ray crystallography*. Cambridge at the Clarendon Press.
- Wyckoff, R. W. (1951) *Crystal structure*. John Wiley . Six Volumes in all.