
ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI
RENDICONTI

RICCARDO FERRO, RINALDO MARAZZA

**Programma di calcolo, da fotogrammi delle polveri,
delle costanti di sostanze tetragonali ed esagonali**

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 42 (1967), n.2, p. 233–235.*

Accademia Nazionale dei Lincei

<http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1967_8_42_2_233_0>

L'utilizzo e la stampa di questo documento digitale è consentito liberamente per motivi di ricerca e studio. Non è consentito l'utilizzo dello stesso per motivi commerciali. Tutte le copie di questo documento devono riportare questo avvertimento.

*Articolo digitalizzato nel quadro del programma
bdim (Biblioteca Digitale Italiana di Matematica)
SIMAI & UMI*

<http://www.bdim.eu/>

Cristallografia. — *Programma di calcolo, da fotogrammi delle polveri, delle costanti di sostanze tetragonali ed esagonali.* Nota di RICCARDO FERRO e RINALDO MARAZZA (*), presentata (**) dal Socio G. B. BONINO.

SUMMARY. — A computer programme is described which will calculate (by the usual least-squares method) the extrapolated values for the constants of tetragonal and hexagonal crystals and their probable errors. The programme requires the indexes of only a part of the diffraction input data, performs the complete indexing, checking also the initial one and rejecting spurious diffractions. Suggestions for possible improvements are discussed.

Come è noto, una volta assegnati gli indici alle varie diffrazioni presenti in un fotogramma delle polveri, esistono diversi metodi, grafici od analitici, che permettono di ricavare i più probabili valori delle costanti. Alcuni di questi sono facilmente adattabili ad un elaboratore elettronico [1]. In pratica, naturalmente ed a parte dalle questioni legate al raggiungimento della massima accuratezza possibile, si possono avere errori nella assegnazione degli indici (sovrapposizione di righe spurie, errata valutazione del peso di indici coincidenti, incompleta conoscenza della struttura, etc.) che si traducono in una non corretta valutazione dei dati disponibili e perciò in valori erronei delle costanti: può essere perciò utile, nel caso di una elaborazione dei dati, che il programma svolga un controllo anche su questi punti [2].

In questa Nota vengono descritti i primi risultati ottenuti nella stesura di un programma di tale tipo e nella sua applicazione al caso di sostanze esagonali e tetragonali. Qui di seguito viene descritto il susseguirsi delle varie fasi di calcolo.

Inizialmente vengono letti da schede ed immediatamente stampati alcuni dati di identificazione del campione in esame e del suo diffrattogramma. Successivamente vengono forniti al calcolatore il valore della lunghezza d'onda impiegata ed il valore (desunto dall'aspetto del diffrattogramma e dal metodo impiegato per misurarlo) espresso in centesimi di grado, dell'errore medio entro il quale si possono ritenere comprese le misure delle singole diffrazioni; viene fornito inoltre un indice che fa scegliere la subroutine di calcolo necessaria per il sistema cristallografico in questione. Vengono letti quindi da altrettante schede i dati relativi alle singole diffrazioni (nella forma attuale del programma i valori corrispondenti delle d e quelli della funzione angolare da cui dipendono gli errori sistematici); per almeno alcune delle dette schede devono inoltre essere forniti i corrispondenti indici h , k ed l (in pratica quelli la cui assegnazione è più sicura).

(*) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica Generale dell'Università di Catania.

(**) Nella seduta dell'11 febbraio 1967.

In un primo ciclo di calcolo vengono scartati i valori delle diffrazioni cui non sono stati assegnati indici ed utilizzando le altre, con una relazione per esempio del tipo:

$$\frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} - \frac{1}{d^2} = K \sin^2 \theta f(\theta) \text{ (caso tetragonale)}$$

vengono calcolati i valori di a , c e K , col metodo dei minimi quadrati. Successivamente il programma passa a riesaminare, una per una, tutte le d ed utilizzando i valori di a , c e K precedentemente ottenuti, cerca tra tutte le terne di indici compresi nella sfera di riflessione (definita in base al prefissato valore della lunghezza d'onda) quella che corrisponde ad una d calcolata il più possibile vicina a quella sperimentale. In questa fase alle diffrazioni introdotte dall'inizio senza indici, questi vengono assegnati mentre alcuni degli indici iniziali possono venire modificati se altri corrispondono ad un miglior accordo.

Terminata questa fase il programma torna all'inizio e, con tutti gli indici ormai assegnati, ricalcola, col metodo descritto, a , c e K , ripassa poi nuovamente al controllo degli indici, etc. Questo procedimento ciclico continua fino a quando non avvengono più variazioni nella assegnazione degli h , k ed l . In pratica per mantenere il più possibile gli indici di sicura assegnazione iniziale e per proteggere il calcolo da eccessivi cicli di variazione, il programma cambia la terna iniziale h , k , l solo se alla nuova terna corrisponde una differenza, in valore assoluto, tra valore calcolato e sperimentale delle d che sia minore, rispetto alla corrispondente differenza per la vecchia terna, almeno di un valore prefissato. Questo valore è calcolato, per ogni d , in modo che corrisponda all'errore medio di misura precedentemente definito. In questa fase di calcolo il programma, inoltre, classifica le varie diffrazioni in tre gruppi (assegnando a ciascuna di esse un opportuno valore di un apposito indice), che possono così definirsi: I gruppo, diffrazioni per le quali lo scarto tra d lette e d calcolate corrisponde ad un valore inferiore all'errore medio di misura; II gruppo: diffrazioni per le quali lo scarto è compreso tra l'errore medio di misura ed il doppio dell'errore stesso. Il III gruppo, infine, è costituito dalle diffrazioni corrispondenti a scarti superiori al doppio dell'errore di misura; queste diffrazioni, che hanno una notevole probabilità di essere spurie, non vengono utilizzate nei successivi cicli di calcolo delle costanti.

Nell'ultima fase, infine, dopo la definitiva assegnazione degli indici, il programma calcola (dapprima per tutte le righe appartenenti ai primi due gruppi precedentemente definiti, e, quindi, per le sole righe del I gruppo, se queste sono almeno quattro) i valori finali di a , c e K e degli errori probabili di a e c e stampa tutti questi dati unitamente ad opportune frasi identificatrici. Vengono inoltre stampati, per ogni d , gli indici finali h , k , l e l'indice di classificazione della precisione di misura della corrispondente diffrazione. In questo modo si dispone di un quadro riassuntivo di dati che permette rapidamente di valutare l'attendibilità dei risultati e quella delle singole misure.

Con il semplice schema di calcolo così descritto si hanno però difficoltà nell'assegnazione di indici nel caso di coincidenze non risolte di righe. Se infatti il valore sperimentale di d deriva dal contributo (con pesi opportuni) per esempio di due righe corrispondenti rispettivamente ai valori teorici $d + x$ e $d - y$ (con per esempio: $x < y$), il programma tende ad assegnare i soli indici corrispondenti a $d + x$. Per ovviare a questo inconveniente, ed ai conseguenti piccoli errori nel calcolo delle costanti, in una successiva stesura il programma è stato migliorato nel senso che, in casi di questo tipo, la prima terna di indici (delle due diffrazioni non risolte) viene assegnata (o controllata) in base al solito criterio di minimizzare lo scarto in valore assoluto tra d calcolata e d letta, mentre per assegnare la seconda terna viene minimizzato lo scarto tra d letta e la media delle d calcolate rispettivamente per i due gruppi di indici (quelli già assegnati e quelli in esame).

Il programma è stato compilato in Fortran e, sia pure ricorrendo a particolari artifici, è stato possibile utilizzarlo su una IBM 1620 20 K. È stato soddisfacentemente provato coi dati di sostanze note ed è stato quindi impiegato per il calcolo delle costanti di diversi composti di nuova preparazione.

Per quanto riguarda possibili miglioramenti dello schema di calcolo, a parte la generalizzazione ad altri sistemi cristallografici, appare soprattutto conveniente l'introduzione di subroutines di calcolo che permettano automaticamente di scartare gruppi di indici che corrispondano ad opportune estinzioni sistematiche, in modo che l'assegnazione ed il controllo degli indici stessi sia connessa non solo a questioni puramente geometriche ma anche, per quanto è possibile a più complete caratteristiche strutturali del campione in esame.

Nel chiudere desideriamo ringraziare il Direttore e gli assistenti del Centro di Calcolo dell'Università di Catania per la cortese ospitalità accordataci ed il generoso spirito di collaborazione.

Nell'esecuzione di questo lavoro sono stati utilizzati contributi finanziari ottenuti dal C.N.R. col contratto di ricerca 115/786/776.

BIBLIOGRAFIA.

- [1] Si veda per esempio W. PARRISH e A. WILSON, su *International Tables for X-ray crystallography*, vol. II, p. 216 (Kynoch Press, Birmingham, 1959), oppure L. AZAROFF e M. BUEGER, *The powder method in X-ray crystallography*, McGraw Hill, New York 1958.
- [2] R. FARRAR, « J. of Sc. Instruments », 43, 392 (1966).