
ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI
RENDICONTI

LODOVICO RIVA DI SANSEVERINO

**Sull'uso di un programma per l'applicazione dei
metodi diretti ai gruppi spaziali non centrosimmetrici**

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 48 (1970), n.6, p. 654–662.*

Accademia Nazionale dei Lincei

<http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1970_8_48_6_654_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. — *Sull'uso di un programma per l'applicazione dei metodi diretti ai gruppi spaziali non centrosimmetrici.* Nota di LODOVICO RIVA DI SANSEVERINO, presentata (*) dal Socio P. GALLITELLI.

SUMMARY. — A brief discussion on the use and experiments regarding a program using direct methods to solve non centrosymmetric crystal structures is reported.

The program, developed in Cambridge, U. K., works out an iterative procedure of the tangent formula (Karle and Karle, 1966).

INTRODUZIONE.

L'evoluzione della cristallografia da scienza di tipo teorico o morfologico a materia e tecnica fondamentale per le ricerche strutturali nel campo della metallurgia e della mineralogia, della geochimica e della fisica dello stato solido, della chimica organica e della biochimica, ha probabilmente la sua ragion d'essere nel progressivo aumento delle conoscenze di possibili vie di soluzione del problema delle fasi durante la determinazione della struttura cristallina, connesso con l'enorme sviluppo nel campo dei calcolatori elettronici.

L'impulso maggiore all'esplosione di attività che ne è derivata è senza dubbio venuto dalla introduzione dei «metodi diretti» di determinazione delle fasi dei fattori di struttura osservati. Si è così estesa, praticamente senza limiti, la possibilità di indagine della cristallografia strutturale su sostanze che non contengono atomi «pesanti».

Nel caso però, di composti che cristallizzino in gruppi spaziali non centrosimmetrici sembra esistano tuttora atteggiamenti incerti sulle possibilità di applicazione e talvolta rinunciatari, che si intenderebbe qui discutere e parzialmente fugare, descrivendo le esperienze compiute con un programma, TANFIZ, scritto per la determinazione delle fasi in gruppi spaziali non centrosimmetrici da M. Drew in California, USA, modificato poi ampiamente a Cambridge (Gran Bretagna) da A. Larson e S. Motherwell e infine manipolato ancora a Bologna.

DESCRIZIONE SOMMARIA DEL PROGRAMMA.

Il programma applica, dopo aver effettuato operazioni preliminari quali la generazione dei riflessi equivalenti in base alle relazioni tipiche del gruppo spaziale e la produzione di tripletti $h, k, h-k$, (chiamati «sigma 2»), la

(*) Nella seduta del 13 giugno 1970.

formula fondamentale per la generazione delle fasi, detta formula della tangente (Karle e Hauptman, 1956; Karle e Karle, 1966)

$$\text{tang } \varphi = \frac{A}{B}$$

con

$$A = \sum_{\mathbf{k}} |E_{\mathbf{k}}| \cdot |E_{\mathbf{h}-\mathbf{k}}| \cos(\varphi_{\mathbf{k}} + \varphi_{\mathbf{h}-\mathbf{k}})$$

(I)

$$e \quad B = \sum_{\mathbf{k}} |E_{\mathbf{k}}| \cdot |E_{\mathbf{h}-\mathbf{k}}| \text{sen}(\varphi_{\mathbf{k}} + \varphi_{\mathbf{h}-\mathbf{k}}).$$

I termini \mathbf{h} , \mathbf{k} , $\mathbf{h}-\mathbf{k}$, sono usati per simboleggiare tre indici $h' k' l'$ ($= \mathbf{h}$), $h'' k'' l''$ ($= \mathbf{k}$), $h''' k''' l'''$ ($= \mathbf{h}-\mathbf{k}$) di piani reticolari: essi devono soddisfare la relazione $h' = h'' + h'''$, $k' = k'' + k'''$, $l' = l'' + l'''$. $E_{\mathbf{h}}$ è il fattore di struttura normalizzato (Hauptman e Karle 1953)

$$E_{\mathbf{h}} = \frac{F_{\mathbf{h}}}{\epsilon \sum_{n=1}^N f_n(\mathbf{h})}$$

dove f_n è il fattore di diffusione atomica per l'atomo n -esimo in una cella unitaria contenente N atomi ed ϵ è un numero intero e piccolo che dipende dalle estinzioni sistematiche dovute al gruppo spaziale.

Le informazioni che bisogna specificare all'inizio dei dati in entrata, costituiti principalmente da h, k, l, E_{hkl} , si riducono all'attribuzione di tre fasi arbitrarie per determinare l'origine (Hauptman e Karle 1956, Karle e Hauptman 1956); si possono inoltre assegnare fasi simboliche a, b e c ad altrettanti fattori di struttura normalizzati E_{hkl} . Ognuno dei tre simboli assumerà, volta a volta, i valori 125, 375, 625 e 875 millicicli e, per evitare inutili sovrapposizioni, si adopereranno tipicamente due valori per a e quattro per b e c : si otterranno allora 32 combinazioni fra i simboli e quindi altrettanti «tentativi» di soluzione (vedi anche Tabella III).

Sarà inoltre devoluta una speciale attenzione per le cosiddette relazioni «sigma 1». Per ogni gruppo spaziale è possibile talvolta determinare a priori la fase di riflessi che abbiano tutti gli indici pari; spesso uno degli indici deve essere uguale a zero.

In un gruppo spaziale centrosimmetrico, ad esempio, si può accertare il segno positivo di 2,16,2 da quello, incognito, di 181 (con la condizione che sia $E_{2,16,2}$ che $E_{1,8,1}$ siano maggiori di 1,7) dato che è

$$s_{2,16,2} = s_{1,8,1} \cdot s_{1,8,1}$$

(dove s significa «segno di») sempre positivo, indipendentemente dal segno 1, 8, 1.

A ritrovare tutte le relazioni «sigma 1» per ogni gruppo spaziale servono bene le relazioni di fase illustrate nella seconda parte delle Tabelle Internazionali per la Cristallografia, vol. I. Un esempio di determinazione della fase del riflesso 2, 0, 4 nel gruppo spaziale $P2_12_12_1$ è riportato in Tabella I.

TABELLA I.

Possibilità di scelta nella assegnazione di tre fasi per determinare l'origine nel gruppo spaziale $P_{212_12_1}$.

| Tipo di indice | Condizione | Fase in millicicli |
|----------------|--------------------------|---------------------|
| $o\ k\ l$ | $k = 2n$ $k = 2n + 1$ | 0, 500 ± 250 |
| $h\ o\ l$ | $l = 2n$ $l = 2n + 1$ | 0, 500 ± 250 |
| $h\ k\ o$ | $h = 2n$ $h = 2n + 1$ | 0, 500 ± 250 |

Nel programma TANFIZ i riflessi, la cui fase sia stata determinata per « sigma 1 », vengono in ordine dopo quelli cui sia stata assegnata fase simbolica variabile.

Bisogna inoltre specificare tre valori di controllo per la determinazione di nuove fasi, α_{\min} , t_h , e $\Delta\varphi$, dove, ricordando le definizioni (1)

$$\alpha = |E_h| \sqrt{A^2 + B^2} \quad , \quad t_h = \frac{\sqrt{A^2 + B^2}}{\sum_h |E_h| |E_{h-k}|}$$

La determinazione delle fasi è di tipo iterativo. Ottenuto un gruppo di fasi, queste vengono usate per determinarne altre, con le quali si affinano le fasi di partenza e così via. $\Delta\varphi$ è la variazione di fase di un E_{hkl} da un ciclo al seguente.

Le fasi possono essere raffinate per gruppi separati e via via crescenti di riflessi, durante un numero variabile di cicli iterativi. È comune esperienza che il primo gruppo di fasi necessita del maggior numero di cicli di raffinamento. È bene passare al raffinamento di un numero maggiore di riflessi, quando i valori di controllo convergono (vedi anche in seguito).

CONSIDERAZIONI SULL'USO.

Come nel caso delle sostanze centrosimmetriche, è opportuno eseguire una accorta scelta dei riflessi che determinano l'origine. Karle e Hauptman (1959) hanno elencato dettagliatamente a quale tipo e a quanti riflessi si possa assegnare una certa fase per specificare l'origine. In Tabella II si mostrano le scelte possibili nel gruppo spaziale $P_{212_12_1}$.

È ovvio che, rimanendo nei sistemi trimetrici, i tre fattori di struttura normalizzati da scegliere debbano essere fra i primi, generalmente, in una lista dei valori di E_{hkl} in ordine decrescente e debbano comparire in un numero elevato di relazioni « sigma 2 ».

Sarà anche utile ricordare che i tre riflessi non debbono appartenere allo stesso « gruppo di parità »; la somma, indice per indice, di due, non deve cadere nel gruppo di parità del terzo.

TABELLA II.

Esempio di determinazione per « sigma 1 » della fase del riflesso 2, 0, 4 nel gruppo spaziale P₂₁₂₁₂₁ (= π, cioè 500 millicicli).

| Dati sperimentali | | | | Trasformazione in riflesso equivalente per il gruppo spaziale P ₂₁₂₁₂₁ . |
|--|------|------------|------|---|
| <i>hkl</i> | E | <i>hkl</i> | E | <i>hkl</i> |
| 2, 0, 4 | 2,15 | 1, 19, 2 | 2,70 | 1, $\overline{19}$, 2 |
| | | 1, 17, 2 | 3,90 | 1, $\overline{17}$, 2 |
| | | 1, 7, 2 | 2,61 | 1, $\overline{7}$, 2 |
| | | 1, 5, 2 | 2,21 | 1, $\overline{5}$, 2 |
| Fase indicata dalle Tabelle Internazionali di Cristallografia, vol. I, p. 386. | | α | | π — α |

Formula di KARLE e HAUPTMAN (1956)

$$\sum_{k_j} (-1)^{k_j + l_j} (|E_{h_j k_j l_j}|^2 - 1)$$

Gli stessi criteri, con minori limitazioni riguardo al gruppo spaziale di appartenenza e riguardo al valore di E_h , devono presiedere alla scelta di tre E_h cui assegnare tre fasi simboliche. Si deve però evitare, controllando a mano le prime « cascade » che determinano le fasi, che la fase di uno stesso fattore di struttura normalizzato possa essere determinata attraverso due vie diverse nei primi passi. Chiamando cioè h_n (con n da 1 a 6) i riflessi che definiscono l'origine e quelli cui si assegnano fasi simboliche, si deve verificare che non avvenga, per esempio,

$$h_1 + h_4 = h_7 \quad \text{e} \quad h_2 + h_6 = h_7$$

contemporaneamente, nei primi passi. Ciò avverrà comunque nel procedere della determinazione delle fasi e, se le diverse indicazioni non sono concordanti, ciò sarà poi rivelato dall'indice di consistenza t_h .

Questo è lo stadio più delicato della applicazione dei « metodi diretti », tanto che gli sforzi per automatizzare il processo di soluzione del problema delle fasi, dato ormai per scontato che la formula della tangente funziona egregiamente, si accentuano proprio su questo punto (Germain, Main e Woolfson 1970).

RISULTATI.

I risultati del raffinamento con la formula della tangente vengono presentati dal programma TANFIZ in due maniere. In un primo momento sono stampati, per ogni « tentativo » di soluzione, cioè per ogni combinazione dei valori delle tre variabili, i valori delle grandezze che servono a valutare l'andamento dei cicli di raffinamento per quel « tentativo ». Un esempio è riportato in Tabella III. Per ogni ciclo si riporta il valore di R, indicato con Q da Drew ed altri (1969)

$$R = \frac{\sum_h |E_h| (1-t_h)}{\sum_h E_h} .$$

Seguono i valori di $\langle t \rangle$, un indice di consistenza medio per tutti i riflessi considerati e di $\langle \alpha \rangle$, che rappresenta un criterio di accettazione di una nuova fase, proporzionale ad $E_h E_k E_{h-k}$. Le colonne seguenti riportano il numero di relazioni « sigma 2 » usate, il numero di fasi determinate in quel ciclo, e i valori medi $\langle t \rangle$ e $\langle \alpha \rangle$ per le sole fasi determinate.

TABELLA III.

Visione riassuntiva di un tentativo.

| PASSO | R | $\langle T \rangle$ | $\langle \text{Alpha} \rangle$ | SIG2S | NDET | $\langle T \rangle \text{DET}$ | $\langle \text{ALPHA} \rangle \text{DET}$ |
|-------|-------|---------------------|--------------------------------|-------|------|--------------------------------|---|
| 1 | 0.000 | 0.043 | 1.040 | 6 | 6 | 1.000 | 24.103 |
| 2 | 0.000 | 0.115 | 3.716 | 22 | 16 | 1.000 | 32.286 |
| 3 | 0.000 | 0.137 | 5.678 | 35 | 19 | 1.000 | 41.538 |
| 4 | 0.000 | 0.165 | 8.132 | 49 | 23 | 1.000 | 49.143 |
| 5 | 0.000 | 0.194 | 11.664 | 64 | 27 | 1.000 | 60.047 |
| 6 | 0.000 | 0.216 | 15.359 | 85 | 30 | 1.000 | 71.164 |
| 7 | 0.017 | 0.415 | 22.545 | 147 | 59 | 0.978 | 53.115 |
| 8 | 0.064 | 0.584 | 65.451 | 545 | 85 | 0.951 | 106.831 |
| 9 | 0.101 | 0.674 | 88.021 | 795 | 101 | 0.924 | 121.021 |
| 10 | 0.107 | 0.690 | 104.683 | 975 | 105 | 0.905 | 138.211 |
| 11 | 0.107 | 0.688 | 108.451 | 1009 | 104 | 0.915 | 144.659 |
| 12 | 0.090 | 0.703 | 109.369 | 1009 | 107 | 0.912 | 142.017 |
| 13 | 0.107 | 0.695 | 110.078 | 1032 | 105 | 0.912 | 145.292 |
| 14 | 0.111 | 0.847 | 120.139 | 1177 | 129 | 0.908 | 129.126 |
| 15 | 0.145 | 0.843 | 150.510 | 1638 | 133 | 0.873 | 156.732 |
| 16 | 0.141 | 0.843 | 153.092 | 1677 | 132 | 0.881 | 160.659 |
| 17 | 0.129 | 0.861 | 154.655 | 1680 | 134 | 0.889 | 160.034 |
| 18 | 0.134 | 0.857 | 155.184 | 1696 | 134 | 0.884 | 160.582 |
| 19 | 0.134 | 0.857 | 155.184 | 1696 | 134 | 0.884 | 160.582 |
| 20 | 0.134 | 0.857 | 155.184 | 1696 | 134 | 0.884 | 160.582 |

Questi sono i valori che devono essere controllati per verificare se il raffinamento delle fasi con la formula della tangente è stato efficiente durante un « tentativo ». Ognuno di questi è infatti costituito, come si è detto, da un numero di cicli iterativi che si sceglie sulla base della esperienza personale.

Nel caso riportato in Tabella III si raffinavano 70 riflessi per 6 cicli, 110 (40 nuovi più i 70 già raffinati) per altri 7 cicli e tutti i riflessi per ulteriori 7 cicli. Si noti come il primo gruppo di riflessi non sia stato ben raffinato perché i valori di SIG2S (numero di relazioni « sigma 2 » usate) e di NDET (numero di fasi determinate) non convergono a valori costanti, come invece avviene per i gruppi seguenti, per i quali anzi il numero dei cicli di raffinamento è evidentemente esagerato. Tuttavia, sembra che una assegnazione leggermente sbagliata del numero di cicli di raffinamento per uno o più gruppi non sia fatale alla determinazione di un buon gruppo di fasi.

Alla fine del raffinamento (t) ed (α) devono essere grandi, con (t) maggiore di 0,7 ed R deve essere basso (minore di 0,30). Una migliore valutazione dell'andamento di assegnazione delle fasi si ha con il calcolo, alla fine dell'intero « tentativo », del valore di R_{Karle} (Karle e Karle, 1966), definito come

$$\frac{\sum |E_h| - |E_h|_{\text{calc}}}{\sum |E_h|}$$

dopo che gli $E_{h,\text{calc}}$ sono stati riscaldati in modo che sia

$$\sum |E_h| = \sum |E_h|_{\text{calc}} .$$

Dato che sarebbe difficile e dispersivo un confronto fra « tentativo » e « tentativo », per facilitare l'ispezione e un giudizio sul calcolo viene stampata, in un secondo momento, una nuova tabella che elenca i valori più significativi per ogni « tentativo ». In Tabella IV e V si riportano due esempi di questo tipo di quadro riassuntivo, rispettivamente nel caso di una sostanza non centrosimmetrica ($P2_1$) e nel caso di una sostanza centro-simmetrica ($P2_1/a$). Benché il programma sia stato scritto esclusivamente per gruppi spaziali non centrosimmetrici, è facile infatti, con opportuni accorgimenti, far funzionare il programma anche con gruppi spaziali centrosimmetrici.

Nelle tabelle riassuntive la prima colonna riporta il numero d'ordine del gruppo di fasi determinate, che corrisponde alle combinazioni possibili dei simboli, i cui valori sono riportati dalla terza alla quinta colonna. La seconda colonna riporta R_{Karle} e la sesta R (= Q). Seguono sei valori delle fasi dalla quarta alla nona incluse e infine (α), (t), SIG2S (numero di « sigma 2 » usate) e NDET (numero di fasi determinate).

Dopo la stampa di questo quadro riassuntivo si può prendere una decisione per scegliere la combinazione più favorevole delle tre fasi simboliche variabili, al fine di ottenere una sintesi tridimensionale Fourier che dia, con la più alta probabilità possibile, la struttura della sostanza. L'esperienza suggerisce che il più basso valore di R_{Karle} indica inevitabilmente il migliore gruppo di fasi. Di eventuale aiuto sono anche le valutazioni sul numero di relazioni « sigma 2 » usate e sul numero di fasi determinate, che deve essere massimo. Confortano la scelta anche un alto valore di (α) e (ma non sempre) di (t).

TABELLA IV.
Statistica finale di tutti i tentativi (gruppo spaziale P21).

| TENTATIVO | R _{Karle} | Variabili | R | Fasi dalla quarta alla nona | | | | | | Alpha | T · 10 ² | NSIG2S | NDETD |
|-----------|--------------------|-----------|----|-----------------------------|------|------|------|------|------|-------|---------------------|--------|-------|
| 1 | 34 | 125 | 28 | 101 | 143 | 87 | -341 | 161 | 122 | 128 | 70 | 6595 | 219 |
| 2 | 32 | 125 | 26 | 225 | 183 | 351 | -174 | 283 | 312 | 133 | 72 | 6598 | 224 |
| 3 | 35 | 125 | 35 | 148 | 163 | -377 | 181 | -277 | -329 | 113 | 63 | 6191 | 218 |
| 4 | 35 | 125 | 33 | 72 | 134 | -117 | 410 | -59 | -77 | 122 | 65 | 6489 | 218 |
| 5 | 27 | 125 | 27 | 88 | -490 | 77 | -357 | 187 | 121 | 140 | 71 | 6943 | 229 |
| 6 | 33 | 125 | 31 | 143 | 442 | 326 | -64 | 403 | 368 | 126 | 67 | 6351 | 222 |
| 7 | 32 | 125 | 26 | 175 | -377 | 407 | 111 | -378 | -432 | 133 | 73 | 6620 | 222 |
| 8 | 32 | 125 | 24 | 42 | 406 | -105 | 378 | -93 | -98 | 135 | 75 | 6537 | 223 |
| 9 | 30 | 125 | 23 | 117 | -397 | 124 | -344 | 115 | 118 | 138 | 75 | 6733 | 227 |
| 10 | 35 | 125 | 31 | 28 | -461 | 455 | -5 | 486 | 459 | 125 | 67 | 6635 | 221 |
| 11 | 35 | 125 | 26 | 125 | -405 | -355 | 124 | -395 | -355 | 130 | 72 | 6517 | 222 |
| 12 | 32 | 125 | 30 | 50 | -497 | -55 | 409 | -137 | -79 | 129 | 68 | 6636 | 220 |
| 13 | 33 | 125 | 28 | 259 | -16 | 55 | -482 | 16 | 41 | 132 | 70 | 6784 | 226 |
| 14 | 31 | 125 | 25 | 167 | -69 | 406 | -124 | 403 | 404 | 138 | 74 | 6810 | 227 |
| 15 | 34 | 125 | 28 | -20 | -298 | -261 | 225 | -293 | -272 | 133 | 71 | 6811 | 224 |
| 16 | 31 | 125 | 23 | 93 | -167 | -86 | 379 | -139 | -107 | 137 | 75 | 6547 | 223 |
| 17 | 33 | 125 | 28 | 382 | 92 | 155 | -378 | 114 | 143 | 132 | 70 | 6729 | 225 |
| 18 | 32 | 375 | 25 | 376 | 21 | 409 | -134 | 355 | 368 | 135 | 74 | 6528 | 223 |
| 19 | 31 | 375 | 24 | 357 | 110 | -380 | 141 | -401 | -396 | 135 | 74 | 6580 | 224 |
| 20 | 32 | 375 | 24 | 218 | -80 | -6 | 477 | -45 | -19 | 137 | 74 | 6674 | 224 |
| 21 | 35 | 375 | 29 | 300 | 271 | 211 | -258 | 231 | 222 | 126 | 69 | 6516 | 219 |
| 22 | 33 | 375 | 30 | 353 | 421 | 353 | -127 | 385 | 363 | 129 | 68 | 6750 | 223 |
| 23 | 32 | 375 | 25 | -483 | 448 | -419 | 58 | -478 | -449 | 135 | 73 | 6672 | 224 |
| 24 | 39 | 375 | 36 | 435 | 372 | -173 | 406 | -90 | -148 | 110 | 62 | 6319 | 211 |
| 25 | 31 | 375 | 24 | 349 | -354 | 135 | -384 | 158 | 151 | 137 | 74 | 6722 | 224 |
| 26 | 32 | 375 | 25 | 341 | -261 | 342 | -111 | 411 | 378 | 139 | 74 | 6712 | 226 |
| 27 | 34 | 375 | 30 | 366 | -338 | -416 | 167 | -356 | -382 | 125 | 67 | 6435 | 221 |
| 28 | 33 | 375 | 28 | -496 | -173 | -235 | 293 | -204 | -229 | 132 | 70 | 6819 | 223 |
| 29 | 28 | 375 | 27 | 377 | -240 | 168 | -388 | 69 | 135 | 136 | 72 | 6758 | 228 |
| 30 | 30 | 375 | 24 | 396 | -162 | 361 | -106 | 352 | 357 | 140 | 74 | 6836 | 228 |
| 31 | 33 | 375 | 24 | 272 | -231 | -316 | 211 | -267 | -308 | 136 | 75 | 6572 | 222 |
| 32 | 33 | 375 | 23 | 446 | -104 | -167 | 359 | -122 | -158 | 134 | 76 | 6347 | 222 |

TABELLA V.
Statistica finale di tutti i tentativi (gruppo spaziale P_{21}/a).

| Ten- tativo | R_{Karle} | Variabili | R | Fasi dalla quarta alla nona | Alpha | $T \cdot 10^3$ | SIG2S | NDET |
|----------------|-------------|-------------|----|-----------------------------|-------|----------------|-------|------|
| 1 | 39 | o o o | 27 | o o o I I I I I —500 o | 106 | 72 | 1343 | 117 |
| 2 | 32 | o o 500 | 20 | o o —500 o —500 o | 144 | 79 | 1660 | 134 |
| 3 | 30 | o 500 o | 17 | o —500 o —500 o o | 149 | 81 | 1660 | 131 |
| 4 | 37 | o 500 500 | 25 | o —500 —500 o o o | 118 | 74 | 1474 | 124 |
| 5 | 37 | 500 o o | 27 | —500 o o I I I I I —500 o | 114 | 72 | 1504 | 126 |
| 6 | 31 | 500 o 500 | 20 | —500 o —500 —500 —500 o | 145 | 79 | 1675 | 131 |
| 7 | 27 | 500 500 o | 13 | —500 —500 o o o o | 155 | 86 | 1696 | 134 |
| 8 | 36 | 500 500 500 | 26 | —500 —500 —500 —500 o o | 117 | 72 | 1477 | 124 |

Il numero di strutture risolte a Bologna in pochi mesi conforta l'opinione che TANFIZ sia un programma efficacissimo per la soluzione del problema delle fasi.

Si ritiene doveroso qui parlare anche di insuccessi, parziali e totali. I primi, quelli cioè che riguardano casi poi risolti con lo stesso programma, sono da spiegarsi in una errata scelta dei riflessi che determinano l'origine. Talvolta è opportuno cambiare del tutto i tre riflessi cui si assegna fase arbitraria. Di insuccessi totali ne sono stati registrati due; il primo è occorso con una molecola di circa 40 atomi (P_{21}) disposti su due piani, uno perpendicolare ed uno parallelo all'asse z_1 . Dato che si trattava di un derivato con un solo atomo pesante in posizione generale, la difficoltà suddetta si combinava inoltre con una tenace pseudosimmetria. Il secondo caso si è verificato con una sostanza che si decompone ai raggi X dopo circa 3 ore di esposizione.

Particolari disposizioni strutturali e scarsa qualità dei dati sperimentali sembrano infatti l'unico avversario dei metodi diretti per la soluzione del problema delle fasi dei fattori di struttura osservati (Karle 1970).

Ringraziamenti.

Le esperienze su descritte sono state effettuate dopo aver usufruito di una borsa di studio concessa dalla Royal Society of London, su proposta dell'Accademia Nazionale dei Lincei e permessa dal contributo del CNR, n. 6900099. 14.66.2. Si ringrazia anche il dr. D. Viterbo per le discussioni fruttuose e per l'ospitalità presso il Centro di Calcolo della Università di Torino.

In Italia il programma TANFIZ è stato distribuito e spesso illustrato a numerosi ricercatori ed è ottenibile su richiesta.

BIBLIOGRAFIA.

- DREW M. G. B., TEMPLETON D. H., ZALKIN A., *The crystal and molecular structure of cembrene*. « Acta Cryst. », B25, 261–267, (1969).
- HAUPTMAN H., KARLE J., *Solution of the phase problem. I. The centrosymmetric crystal*. « ACA Monograph n. 3 », Pittsburgh, Polycrystal Book Service (1953).
- HAUPTMAN H., KARLE J., *Structure invariants and seminvariants for non centrosymmetric space groups*. « Acta Cryst. », 9, 45–55 (1956).
- HAUPTMAN H., KARLE J., *Seminvariants for centrosymmetric space groups with conventional centered cells*. « Acta Cryst. », 12, 93–97 (1959).
- KARLE J., HAUPTMAN H., *A theory of phase determination for the four types of non centrosymmetric space groups 1P222, 2P221, 3P12, 3P22*. « Acta Cryst. », 9, 635–651 (1956).
- KARLE J., KARLE I., *The symbolic addition procedure for phase determination for centrosymmetric and non centrosymmetric crystals*. « Acta Cryst. », 21, 849–859 (1966).
- KARLE J., Comunicazione privata (1970).
- GERMAIN G., MAIN P., WOLFSON M. M., *On the application of phase relationships to complex structures. II. Getting a good start*. « Acta Cryst. », B26, 274–285 (1970).