

Un programma per il calcolo automatico degli indici di spettri di polveri a raggi X nei sistemi: cubico, tetragonale ed esagonale (*)

Riassunto: Vengono descritte le caratteristiche ed il procedimento di un programma per il calcolo automatico degli indici di spettri di diffrazione di Raggi X su polveri, per i sistemi: cubico, tetragonale ed esagonale; il metodo è applicato allo spettro dello $ZrSiO_4$.

Résumé: On décrit les caractéristiques et le procédé d'un programme pour le calcul automatique des indices de diagrammes à rayons X de poudres, pour les systèmes: cubique, tétragonal et hexagonal; la méthode a été appliquée au spectre du $ZrSiO_4$.

Summary: The features and the procedure of the program are described; the method is applied to the indexing of the Zircon pattern.

1. INTRODUZIONE.

Alcuni programmi per l'attribuzione degli indici ai riflessi di spettri di diffrazione di Raggi X ottenuti con il metodo delle polveri sono stati pubblicati; essi consistono generalmente nell'applicazione di procedimenti analitici esistenti. I. R. TANNENBAUM, B. I. LEMKE, D. KRAMER (*) ad esempio, hanno preparato un programma per un elaboratore elettronico, basato sul metodo numerico di HESSE. Anche R. LEFKER (2) ha scritto un programma consistente in una semplificazione del metodo di HESSE, adatto per un piccolo elaboratore (Royal Mc Bee LGP-30) avente una capacità di memoria di 4.000 parole.

Questi programmi tuttavia, forniscono risultati solo se alcune condizioni sono verificate: debbono esistere alcune linee (hk0), il rapporto $c/a/a_0$ non può essere prossimo od uguale all'unità (è pertanto esclusa l'attribuzione degli indici nel sistema cubico), il numero di riflessi dello spettro esaminato è limitato, non tutti i riflessi prendono necessariamente indice.

Il presente programma, a differenza dei precedenti, non è basato su metodi analitici esistenti ma è stato preparato in funzione della possibilità di impiegare un

(*) Memoria presentata dall'Accademico DOMENICO MAROTTA.

elaboratore numerico; sue caratteristiche favorevoli sono il buon grado di flessibilità, così che scegliendo opportunamente una scheda di dati viene effettuata l'attribuzione degli indici nel sistema cubico, tetragonale od esagonale, ed il piccolo numero di nuclei della memoria impegnati.

Il tempo per una esecuzione completa del programma su di un sistema IBM 1130, praticamente indipendente dal numero delle linee (che non è limitato) è di circa cinque minuti; la soluzione può essere migliorata in tentativi successivi.

2. DESCRIZIONE DEL METODO.

Il procedimento è diviso in due stadi: il primo realizza un tentativo di determinazione di a_n e c_n , il secondo, che è effettuato solo se il primo ha esito positivo, consiste nell'attribuzione degli indici a tutto lo spettro.

Due picchi ben leggibili (netti, di intensità elevata, isolati) vengono scelti fra i primi dodici dello spettro, preferibilmente quelli agli angoli 20 più elevati. A queste due linee vengono attribuiti successivamente gli indici ottenuti assumendo per h, k ed l , tutte le combinazioni dei valori: 0, 1, 2 e 3. In pratica, invece di far variare h e k separatamente, viene cambiato il valore del numero $N = h^2 + k^2$ per i sistemi cubico e tetragonale, oppure $N = h^2 + k^2 + h k$ per il sistema esagonale. Impiegando la ben nota simbologia, si ottiene in questo modo un certo numero di sistemi

$$\begin{aligned} \text{Sen}^2 \theta_1 &= A \cdot N_1 + C \cdot l_1 \\ \text{Sen}^2 \theta_2 &= A \cdot N_2 + C \cdot l_2 \end{aligned} \quad (1)$$

in cui $\theta_1 > \theta_2$. Da ciascun sistema viene calcolata una soluzione A e C (ovvero a_n e c_n). Ovviamente i sistemi per i quali i valori di N_2 ed l_2 sono entrambi maggiori od uguali rispettivamente ad N_1 ed l_1 non vengono risolti, e neppure quei sistemi per cui $N_1 = N_2 = 0$ oppure $l_2 = l_1 = 0$; vengono inoltre scartate quelle soluzioni per cui a_n oppure c_n non sono contenute in limiti prefissati (ad esempio fra 3 e 25 Å).

Per ciascuna delle soluzioni A e C accettate, i 40 valori di $\text{Sen}^2 \theta_{\text{cal}} = A \cdot N + C \cdot l^2$ (2) ottenuti facendo assumere ad h, k ed l le combinazioni dei valori 0, 1, 2 e 3, sono confrontati con i valori osservati di $\text{Sen}^2 \theta$ ($\text{Sen}^2 \theta_{\text{oss}}$). Se vengono riscontrate sei coincidenze $|\text{Sen}^2 \theta_{\text{cal}} - \text{Sen}^2 \theta_{\text{oss}}| < \delta$, ove δ ha un valore prefissato; se in altre parole con le attuali costanti a_n e c_n almeno sei linee prendono indice, il programma prosegue con lo stadio successivo, e cioè l'attribuzione degli indici a tutte le linee dello spettro.

Questa viene effettuata calcolando i $\text{Sen}^2 \theta_{\text{cal}}$ secondo la (2) con i valori attuali di A e C e facendo assumere ad N i valori compresi tra 0 e $\text{Sen}^2 \theta_{\text{max}}/A$ e ad l i valori compresi tra 0 e $(\text{Sen}^2 \theta_{\text{max}}/C)^{1/2}$; ove θ_{max} è relativo all'ultima riga dello spettro. Ciascun $\text{Sen}^2 \theta_{\text{cal}}$ è successivamente confrontato con tutti i $\text{Sen}^2 \theta_{\text{oss}}$, e ogni volta che si trova una corrispondenza: $|\text{Sen}^2 \theta_{\text{cal}} - \text{Sen}^2 \theta_{\text{oss}}| < \delta$, vengono stampati: $\text{Sen}^2 \theta_{\text{cal}}$, $\text{Sen}^2 \theta_{\text{oss}}$, N ed l .

TABELLA I.
APPLICAZIONE DEL PROCEDIMENTO ALLO SPETTRO DELLO $ZrSiO_4$

| Linea | λ_0 | λ_0 | $\text{Sen}^2 \theta_1$ | $\text{Sen}^2 \theta_2$ | DELTA | |
|-------|------------------------------------|------------------------------------|-------------------------|-------------------------|--------|--|
| | 6.0020 | 5.9960 | N° 11 | N° 10 | 0.0004 | |
| | $\text{Sen}^2 \theta_{\text{max}}$ | $\text{Sen}^2 \theta_{\text{cal}}$ | Differenza | N | I | |
| 13 | 0.26546 | 0.26545 | -0.00000 | 0 | 4 | |
| 1 | 0.03015 | 0.03019 | 0.00004 | 1 | 1 | |
| 8 | 0.16298 | 0.16291 | -0.00006 | 1 | 3 | |
| 4 | 0.09355 | 0.09357 | 0.00002 | 2 | 2 | |
| 29 | 0.62477 | 0.62447 | -0.00029 | 2 | 6 | |
| 2 | 0.05442 | 0.05441 | -0.00000 | 4 | 0 | |
| 6 | 0.12071 | 0.12077 | 0.00006 | 4 | 2 | |
| 16 | 0.31984 | 0.31986 | 0.00002 | 4 | 4 | |
| 3 | 0.08446 | 0.08469 | 0.00014 | 5 | 1 | |
| 11 | 0.21766 | 0.21733 | -0.00032 | 5 | 3 | |
| 5 | 0.10872 | 0.10883 | 0.00011 | 8 | 0 | |
| 18 | 0.37430 | 0.37428 | -0.00001 | 8 | 4 | |
| 7 | 0.13900 | 0.13902 | 0.00002 | 9 | 1 | |
| 14 | 0.27195 | 0.27174 | -0.00020 | 9 | 3 | |
| 26 | 0.53749 | 0.53719 | -0.00029 | 9 | 5 | |
| 19 | 0.20240 | 0.20240 | 0.00000 | 10 | 2 | |
| 26 | 0.73343 | 0.73330 | -0.00012 | 10 | 6 | |
| 9 | 0.19350 | 0.19343 | -0.00006 | 13 | 1 | |
| 28 | 0.59146 | 0.59161 | 0.00015 | 13 | 5 | |
| 11 | 0.21766 | 0.21766 | 0.00000 | 16 | 0 | |
| 22 | 0.48334 | 0.48311 | -0.00022 | 16 | 4 | |
| 12 | 0.24791 | 0.24785 | -0.00005 | 17 | 1 | |
| 19 | 0.38090 | 0.38057 | -0.00032 | 17 | 3 | |
| 31 | 0.64619 | 0.64602 | -0.00016 | 17 | 5 | |
| 15 | 0.31108 | 0.31123 | 0.00015 | 18 | 2 | |
| 14 | 0.27195 | 0.27207 | 0.00012 | 20 | 0 | |
| 26 | 0.53749 | 0.53752 | 0.00003 | 20 | 4 | |
| 17 | 0.35623 | 0.35668 | 0.00045 | 25 | 1 | |
| 23 | 0.48979 | 0.48940 | -0.00038 | 25 | 3 | |
| 20 | 0.42015 | 0.42005 | -0.00009 | 26 | 2 | |
| 27 | 0.54410 | 0.54382 | -0.00027 | 29 | 3 | |
| 39 | 0.80950 | 0.80927 | -0.00022 | 29 | 5 | |
| 21 | 0.43532 | 0.43532 | -0.00000 | 32 | 0 | |
| 34 | 0.70081 | 0.70077 | -0.00003 | 32 | 4 | |
| 25 | 0.52904 | 0.52880 | -0.00024 | 34 | 2 | |
| 23 | 0.48979 | 0.48973 | -0.00005 | 36 | 0 | |
| 38 | 0.75527 | 0.75518 | -0.00008 | 36 | 4 | |
| 27 | 0.54410 | 0.54414 | 0.00004 | 40 | 0 | |
| 39 | 0.80950 | 0.80960 | 0.00010 | 40 | 4 | |
| 30 | 0.62897 | 0.62875 | -0.00021 | 45 | 1 | |
| 33 | 0.68284 | 0.68317 | 0.00033 | 49 | 1 | |
| 40 | 0.81593 | 0.81589 | -0.00003 | 49 | 3 | |
| 37 | 0.74651 | 0.74654 | 0.00003 | 50 | 2 | |
| 35 | 0.70757 | 0.70739 | -0.00017 | 52 | 0 | |
| 24 | 0.51998 | 0.51992 | -0.00005 | 37 | 1 | |
| 32 | 0.65298 | 0.65265 | -0.00032 | 37 | 3 | |

Dopo il primo tentativo, se è stata trovata una soluzione ma alcune linee non hanno preso indice, è possibile migliorare il risultato scegliendo come base del calcolo due delle linee con indici attribuiti aventi h , k ed l non maggiori di 3 e poste ad angoli il più possibile elevati, in modo tale che il sistema (1) fornisca valori più accurati di A e C . Un ostacolo al funzionamento regolare del programma, può essere costituito dalla scelta fortuita di due linee g_1 e g_2 , tali che i loro veri indici siano $l_1 = l_2 = 0$ oppure $N_1 = N_2 = 0$. In questo caso non vengono trovate soluzioni ed è necessario ripetere il procedimento scegliendo una nuova coppia di linee come base del calcolo.

Il funzionamento del programma è stato controllato risolvendo lo spettro dello zirconio ($ZrSiO_3$, scheda ASTM N° 6-0266). Le linee scelte sono state la decima e l'undicesima, a δ è stato attribuito il valore 0,0004; la tipica uscita è mostrata nella Tabella 1.

Si può osservare che sette linee prendono più di un indice; la scelta corretta può esser fatta dopo la determinazione del gruppo spaziale.

Il tempo impiegato è stato di circa 4', i nuclei della memoria impegnati 1100. L'uscita per il sistema cubico ed esagonale è identica.

Roma - Istituto di Chimica Applicata e Industriale dell'Università.

Novembre 1969.

BIBLIOGRAFIA

- (¹) TANNENBAUM I. R., LEMKE B. I., KRAMER D., A numerical method for indexing uniaxial powder patterns, in *Acta Cryst.*, 14, 1287 (1961).
- (²) LEFKER R., Indexing tetragonal and hexagonal X-Ray powder photographs with the aid of a small computer, in *Anal. Chem.*, 36, 333 (1964).