

ANTONINO LO GIUDICE

UN METODO DI CALCOLO
ED AFFINAMENTO DELLE COSTANTI RETICOLARI
DEI CRISTALLI MONOCLINI (*)

RIASSUNTO. — Viene proposto un metodo di calcolo ed affinamento delle costanti reticolari dei cristalli monoclini che utilizza come dati di partenza gli angoli di diffrazione e gli indici dei piani reticolari riflettenti. Il metodo prevede oltre all'utilizzazione dei dati inizialmente corretti anche la possibilità di adoperare i valori degli angoli θ letti direttamente su fotogrammi di polvere, in quanto la correzione dell'errore d'assorbimento viene effettuata in sede di calcolo secondo il metodo proposto da COHEN (1936). L'affinamento ed il calcolo delle costanti reticolari viene eseguito mediante cicli successivi di minimi quadrati in un tempo medio di circa venti minuti qualora venga adoperato un elaboratore I.B.M. 1620.

ABSTRACT. — A method is proposed for computing and refining constants of monoclinic crystals. The program is written in FORTRAN II to be used with 1620 I.B.M. computers; input data are λ , θ angles of diffraction, indexes of reflecting planes, and the tolerated $\Delta\theta$ between observed and calculated θ 's. Output data are lattice constants a_0 , b_0 , c_0 , β , observed θ values, observed and calculated d values of reflecting planes, and optionally the value of the constant of the correcting function for absorption error (COHEN, 1936), when angles are read from Debye photograms. Lattice constants are computed and refined through cycles of least squares calculations.

Introduzione.

L'indagine petrografica e petrologica pone sovente il petrografo di fronte alla necessità di uno studio rapido e dettagliato dei minerali costituenti le rocce onde conoscerne oltre ai caratteri chimici le costanti reticolari che risultano direttamente legate a detti caratteri.

(*) Lavoro eseguito con il contributo del C.N.R. nel quadro del contratto delle ricerche petrografiche sull'Etna e sugli Iblei.

Il presente lavoro si propone di fornire un metodo di calcolo ed affinamento delle costanti reticolari dei cristalli monoclini che risulti sufficientemente rapido e fornisca risultati corretti entro limiti accettabili. Per ottemperare a tale scopo viene utilizzato il metodo minimi quadrati partendo dai dati forniti dai diffrattogrammi di polveri cristalline eseguiti sia col metodo Debye-Scherrer che col diffrattometro.

Considerazioni teoriche.

Il metodo di calcolo qui proposto presuppone che dopo avere ottenuto la serie di riflessi caratteristici della polvere cristallina in esame si sia provveduto alla corretta indicizzazione degli stessi; questa operazione deve essere eseguita nel modo più accurato possibile in quanto la bontà dei risultati che si ottengono risulta direttamente legata alla esattezza degli indici dei piani reticolati riflettenti, non prevedendo il programma la autoindicizzazione dei riflessi o il cambiamento della terna degli indici.

La relazione che lega fra loro le costanti reticolari reciproche agli indici dei piani reticolari riflettenti ed alla loro distanza interplanare risulta per cristalli monoclini del tipo:

$$(1) \quad \frac{1}{d^2} = h^2 a^{*2} + k^2 b^{*2} + l^2 c^{*2} + 2 h l a^* c^* \cos \beta^* .$$

Poiché la grandezza che si ricava direttamente da un fotogramma di polveri o dalla lettura di un diffrattogramma è il valore dell'angolo θ di Bragg, è preferibile esprimere il primo membro della (1) in funzione di θ . Dall'equazione di Bragg $2d \sin \theta = \lambda$ dove $d = d/n$ si ottiene:

$$(2) \quad \frac{1}{d^2} = \frac{4}{\lambda^2} \sin^2 \theta ;$$

combinando la (1) e la (2) si ottiene la relazione che lega l'angolo θ di Bragg agli indici dei piani reticolati riflettenti ed alle costanti reticolari reciproche della sostanza esaminata

$$(3) \quad \sin^2 \theta = \frac{\lambda^2}{4} (h^2 a^{*2} + k^2 b^{*2} + l^2 c^{*2} + 2 h l a^* c^* \cos \beta^*) .$$

L'equazione (3) in cui figurano le incognite a^* , b^* , c^* e β^* viene utilizzata per il calcolo delle costanti reticolari reciproche del cristallo da esaminare.

Risulta evidente che essendo presenti nell'equazione (3) quattro incognite basterebbero in generale quattro relazioni, cioè quattro terne di indici associate ai relativi valori di θ per determinarne univocamente il valore; poiché però ciascuna misura è costantemente affetta dall'errore sperimentale da tale errore sarebbero affette le equazioni e quindi i risultati ottenuti; per svicolareci da tale errore è necessario prendere in considerazione un gran numero di relazioni notevolmente maggiore di quello necessario per risolvere il sistema e cercare quei valori delle incognite che meglio soddisfano tutte le relazioni di partenza. Poiché il metodo minimi quadrati risolve questo problema in modo soddisfacente esso è stato adoperato per il calcolo qui proposto.

Come noto il metodo minimi quadrati tende a minimizzare gli effetti degli errori sperimentali e comunque casuali assumendo l'assenza di errori di tipo sistematico per cui qualora essi siano presenti bisogna provvedere alla loro eliminazione preventiva o in sede di calcolo. Se le misure degli angoli θ vengono eseguite al diffrattometro gli errori sistematici possono essere preventivamente eliminati mescolando con il minerale da esaminare una sostanza nota da utilizzare come standard di riferimento per la lettura degli angoli di diffrazione, mentre se le misure vengono eseguite su fotogrammi l'errore sistematico di assorbimento può essere eliminato in sede di calcolo utilizzando il metodo proposto da COHEN (1936) secondo cui l'errore $\Delta \text{sen}^2 \theta$ apportato dalla misura di θ nella (3) risulta proporzionale a $\text{sen}^2 2\theta$ cioè:

$$(4) \quad \Delta \text{sen}^2 \theta = K \text{sen}^2 2\theta$$

dove K è una costante per ciascun fotogramma e varia al variare delle condizioni sperimentali.

Combinando la (3) e la (4) si ottiene

$$(5) \quad \text{sen}^2 \theta = \frac{\lambda^2}{4} (h^2 a^{*2} + k^2 b^{*2} + l^2 c^{*2} + 2hla^*c^* \cos \beta^* + K \text{sen}^2 2\theta)$$

che è la relazione che viene usata nel calcolo delle costanti reticolari qualora si adoperino i valori di θ ricavati da fotogrammi di polveri.

I valori delle incognite vengono ricavati risolvendo il seguente sistema di equazioni normali:

$$\begin{aligned}
 (6) \quad & \sum_1^n A_i^2 X_1 + \sum_1^n A_i B_i X_2 + \sum_1^n A_i C_i X_3 + \sum_1^n A_i D_i X_4 + \\
 & \qquad \qquad \qquad + \sum_1^n A_i E_i X_5 = \sum_1^n A_i \operatorname{sen}^2 \theta_i \\
 & \sum_1^n B_i A_i X_1 + \sum_1^n B_i^2 X_2 + \sum_1^n B_i C_i X_3 + \sum_1^n B_i D_i X_4 + \\
 & \qquad \qquad \qquad + \sum_1^n B_i E_i X_5 = \sum_1^n B_i \operatorname{sen}^2 \theta_i \\
 & \sum_1^n C_i A_i X_1 + \sum_1^n C_i B_i X_2 + \sum_1^n C_i^2 X_3 + \sum_1^n C_i D_i X_4 + \\
 & \qquad \qquad \qquad + \sum_1^n C_i E_i X_5 = \sum_1^n C_i \operatorname{sen}^2 \theta_i \\
 & \sum_1^n D_i A_i X_1 + \sum_1^n D_i B_i X_2 + \sum_1^n D_i C_i X_3 + \sum_1^n D_i^2 X_4 + \\
 & \qquad \qquad \qquad + \sum_1^n D_i E_i X_5 = \sum_1^n D_i \operatorname{sen}^2 \theta_i \\
 & \sum_1^n E_i A_i X_1 + \sum_1^n E_i B_i X_2 + \sum_1^n E_i C_i X_3 + \sum_1^n E_i D_i X_4 + \\
 & \qquad \qquad \qquad + \sum_1^n E_i^2 X_5 = \sum_1^n E_i \operatorname{sen}^2 \theta_i
 \end{aligned}$$

in cui

$$A = \frac{\lambda^2}{4} h^2; \quad B = \frac{\lambda^2}{4} k^2; \quad C = \frac{\lambda^2}{4} l^2; \quad D = \frac{\lambda^2}{2} hl; \quad E = \frac{\lambda^2}{4} \operatorname{sen}^2 2\theta$$

$$X_1 = a^{*2}; \quad X_2 = b^{*2}; \quad X_3 = c^{*2}; \quad X_4 = a^* c^* \cos \beta^*; \quad X_5 = K.$$

Qualora si adoperino valori di θ già corretti il sistema (6) risulta invece costituito da quattro equazioni venendo eliminata l'ultima equazione del sistema e la colonna relativa alla X_5 .

Dai valori delle incognite vengono ricavate le costanti reticolari reali secondo le relazioni:

$$\beta = 180^\circ - \operatorname{arc} \cos \frac{X_4}{\sqrt{X_1 X_3}}$$

$$a_0 = \frac{1}{\sqrt{X_1} \operatorname{sen} \beta}$$

$$b_0 = \frac{1}{\sqrt{X_2}}$$

$$c_0 = \frac{1}{\sqrt{X_3} \operatorname{sen} \beta}.$$

Per quanto riguarda il numero di decimali significativi e quindi l'approssimazione nel calcolo delle costanti, essa viene ricavata sostituendo nel sistema di equazioni normali (6) al posto delle incognite la loro approssimazione ΔX_n ed al posto di $\text{sen}^2 \theta$ la differenza $\text{sen}^2 \theta_{\text{oss}} - \text{sen}^2 \theta_{\text{calc}}$; dai valori ΔX_n viene quindi ricavata l'approssimazione per ciascuna costante secondo le relazioni seguenti:

$$\Delta \beta = - \text{ctg } \beta \left[\frac{\Delta X_4}{X_4} - \frac{1}{2} \left(\frac{\Delta X_1}{X_1} - \frac{\Delta X_3}{X_3} \right) \right]$$

$$\Delta a_0 = - a_0 \left(\frac{\Delta X_1}{2 X_1} + \text{ctg } \beta^* \Delta \beta^* \right)$$

$$\Delta b_0 = - b_0 \frac{\Delta X_2}{2 X_2}$$

$$\Delta c_0 = - c_0 \left(\frac{\Delta X_3}{2 X_3} + \text{ctg } \beta^* \Delta \beta^* \right).$$

Descrizione del programma.

I dati da fornire al calcolatore sono nell'ordine: la lunghezza di onda della radiazione adoperata, l'errore di misura ed il numero dei dati; le terne degli indici hkl ed i relativi valori dell'angolo di diffrazione θ in gradi e centesimi di grado. L'errore di misura riguarda l'angolo θ , viene dato in gradi e centesimi di grado e viene fissato dall'operatore di volta in volta per ciascun calcolo da effettuare in base alla bontà dei dati forniti: se ad esempio si eseguono misure su fotogrammi di polvere l'errore di misura può essere stimato dal valore degli scarti di ciascuna somma delle ascisse relative a riflessi simmetrici, rispetto alla media aritmetica delle somme stesse.

L'elaboratore esegue un primo ciclo di calcolo nel quale vengono adoperati tutti i dati forniti e vengono ricavati i valori delle costanti reticolari in prima approssimazione. Le costanti così ottenute vengono successivamente adoperate per ricavare i valori degli angoli di diffrazione θ per ciascun piano reticolato osservato; questi valori θ_{calc} vengono confrontati con quelli misurati θ_{oss} ; se la differenza $|\theta_{\text{oss}} - \theta_{\text{calc}}|$ risulta maggiore dell'errore di misura stimato il dato relativo non viene più preso in considerazione nei cicli successivi. Il programma prevede l'esecuzione di un numero indefinito di cicli successivi analoghi al

primo e che si esaurisce allorché per tutti i dati considerati la differenza $|\theta_{\text{oss}} - \theta_{\text{calc}}|$ risulta minore o eguale all'errore di misura. I dati considerati nell'ultimo ciclo vengono ripresi per il calcolo dell'approssimazione di ciascuna costante. Eseguita quest'ultima parte vengono stampate su colonne successive le terne di indici hkl, il valore θ_{oss} e le distanze $d_{\text{hkl}}(\text{oss})$ e $d_{\text{hkl}}(\text{calc})$ per ciascun riflesso, nonché gli indici 0 o 1 che si riferiscono rispettivamente ai riflessi considerati o scartati nell'ultimo ciclo di calcolo; seguono infine nell'ordine i valori a_0 , b_0 , c_0 e β nonché quelli di Δa_0 , Δb_0 , Δc_0 e $\Delta\beta$; qualora si siano utilizzati i dati letti su fotogrammi viene anche dato il valore di K e la sua approssimazione ΔK .

Il tempo medio dell'intero calcolo eseguito con un elaboratore I.B.M. 1620 risulta relativamente breve aggirandosi sui 20 minuti.

Il numero massimo dei dati di possibile inserimento risulta di 50 o 45 a seconda che si usino i valori di θ preventivamente corretti o da correggere secondo il metodo proposto da COHEN (1936); è tuttavia evidente che questi valori possono essere notevolmente ampliati se si adoperano elaboratori di maggiore potenza.

Le liste dei due programmi scritti in FORTRAN II possono essere richieste allo scrivente.

Ringrazio il Ch.mo Prof. S. Quarenì per la lettura critica del manoscritto.

RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI

- AZAROFF L. V. e BUERGER M. J. (1958) - *The powder method in x-ray crystallography*. McGraw - Hill Book Company Inc., New York, 342 pp.
COHEN M. U. (1936) - *Precision lattice constants from x-ray powder phototgraphs*. Rev. Sci. Inst. 6, pp. 68-74 (in AZAROFF e BUERGER, 1958).