

## Přehledný referát

### KVALITATIVNÍ RTG DIFRAKČNÍ FÁZOVÁ ANALÝZA

JAROSLAV FIALA

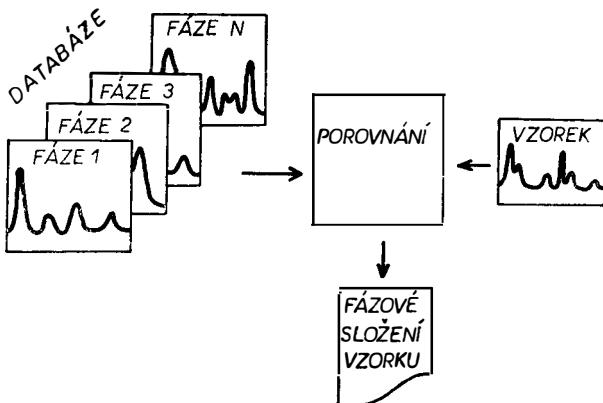
Ústřední výzkumný ústav ŠKODA, 316 00 Plzeň

#### ÚVOD

Rtg difraktogram je pro identitu polykryystalických a parakryystalických látek charakteristický tak, jako otisk palce pro člověka. Určování fázového složení dá se tedy provádět na základě porovnání difraktogramu analyzované látky s referenčním souborem difraktogramů látek známých (obr. 1). Obtíže, které přitom vznikají, jsou dány především tím, že popsaných látek je ohromné množství a každým rokem jich neustále přibývá. Navíc se látky vyskytují většinou ve směsích a jejich identita je maskována vlivy reálné struktury. Někdy se dokonce v analyzované směsi vyskytne látka dosud nepopsaná. Proto určit fázové složení je obecně komplikovaný problém. Jednotlivé aspekty tohoto problému jsou diskutovány v předkládaném článku.

#### DATABÁZE DIFRAKČNÍCH ÚDAJŮ

V běžné laboratorní praxi se nejčastěji používají tabulky referenčních difrakčních dat (údajů o polohách a intenzitách difrakčních linií známých látek), jež jsou publikovány ve specializovaných monografiích [1–8].



Obr. 1. Určování fázového složení na základě porovnání difraktogramu analyzované látky s referenčním souborem difraktogramů látek známých.

V roce 1950 začala společnost American Society for Testing Materials (ASTM) v rámci společného projektu s American Crystallographic Association a British Institute of Physics soustavně budovat rozsáhlou sbírku referenčních difraktogramů pro univerzální použití. Sbírka je pravidelně doplňována a rozšiřuje se každým rokem o několik set referenčních difraktogramů (v posledních několika letech je roční přírůstek pravidelně 2000 difraktogramů), takže letos tento soubor difrakčních

údajů obsahuje asi 45 000 difraktogramů. Databáze byla spravována nejdříve Americkou společností pro zkoušení materiálů (ASTM), potom od r. 1971 pennsylvánskou firmou Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS) a v současnosti, od r. 1977, mezinárodní organizací International Centre for Diffraction Data (ICDD). Celou sbírku referenčních difrakčních údajů (Powder Diffraction File) i její jednotlivé části (roční doplňky nebo specializované podsoubory difraktogramů látek anorganických nebo organických, kovových fází a slitin, minerálů a látek, které jsou důležité v soudním lékařství) lze zakoupit ve formě kartotéčních lístků, na mikrofiších, jako knihy anebo na magnetické pásmo pro počítačové zpracování spolu s rejstříky a indexy, jež umožňují vyhledávat ve sbírce podle názvů (prvkového složení) látek nebo podle difrakčních údajů, od organizace ICDD [9]; letos (v roce 1986) obnáší cena celé sbírky (to jest asi 45 000 difraktogramů) na magnetické pásmo 3600 dolarů. V Československu je několik více nebo méně úplných fragmentů této sbírky na magnetické pásmo (např. ve Fyzikálním ústavu ČSAV v Praze, v Ústředním výzkumném ústavu ŠKODA v Plzni a ve Východoslovenských železárnách v Košicích); nejúplnejší část sítřky ve formě kartotéčních lístků vlastní Ústav nerostných surovin v Kutné Hoře.

### IDENTIFIKAČNÍ METODY

Při určování fázového složení probíráme difraktogramy referenční databáze jeden po druhém a porovnáváme je s difraktogramem analyzované látky. Nesmíme přitom vynechat žádnou referenční látku, jejíž difraktogram obsahuje byť i jen jedinou difrakční čáru, která odpovídá nějaké linii na difraktogramu. Neocenitelným pomocníkem při vyhledávání takových látek je inverzní soubor referenční databáze [10, 11], v němž jsou všechny difrakční čáry všech látek zahrnutých do databáze uspořádány sestupně podle hodnot mezirovinné vzdálenosti ( $d$ ) (tab. I). Pro každou látku, kterou jsme takto našli v inverzním souboru, vyhledáme pak úplný difraktogram v přímém souboru (základní uspořádání difrakční databáze podle látek) a posuzujeme, kolik tento referenční difraktogram obsahuje dalších linií, jež nemají partnera na analyzovaném difraktogramu; čím více je takových „nesouhlasných“ linií a čím jsou tyto liny intenzivnější, tím méně je pravděpodobné, že se ta látka bude vyskytovat v analyzované směsi. Použijeme-li při vyhledávání v referenční databázi inverzní soubor, budeme mít jistotu, že jsme při určování fázového složení směsi neopomenuli

*Tabulka I*  
Struktura inverzního souboru referenční databáze difrakčních údajů

$d$ [pm]	$I$	Látka	$d$ [pm]	$I$	Látka
248	80	CuO	228	100	HgTe
246	50	Cu <sub>2</sub> O	227	50	PbTe
243	30	FeAsS	227	80	MoS <sub>2</sub>
242,5	40	FeAs <sub>2</sub>	226	40	As <sub>3</sub> Sb
240	70	Cu <sub>3</sub> VS <sub>4</sub>	210	80	FeS
236	90	Au	208	40	Cu <sub>5</sub> Te <sub>3</sub>
235	90	Ag	208	80	Cu
234	60	Ag <sub>2</sub> Hg <sub>3</sub>			

Všechny difrakční čáry všech látek zahrnutých do databáze jsou uspořádány společně podle hodnoty mezirovinné vzdálenosti ( $d$ ), vyjadřující polohu difrakční linie; pro každou linií se kromě toho uvádí její intenzita ( $I$ ) a vzorec látky, jíž linií odpovídá.

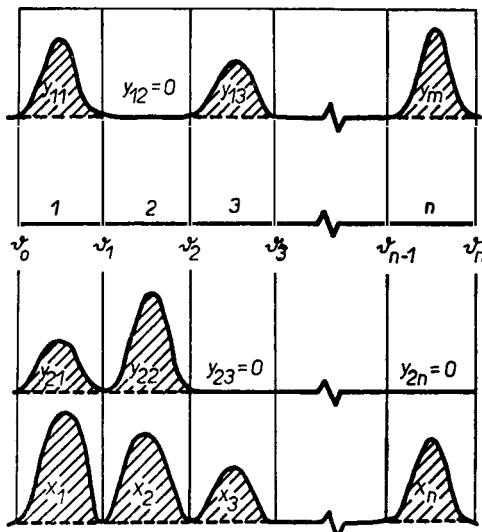
žádnou možnou alternativu. Tato výhoda popsaného vyčerpávajícího postupu je však vyvažována jeho časovou náročností, která narůstá s rozsahem referenční databáze. Proto se technika inverzního souboru uplatňuje většinou jen u menších databází (do 1000 až 1500 difraktogramů) [3].

U větších souborů (několik tisíc až několik desítek tisíc referenčních difraktogramů) se při vyhledávání v referenční databázi bere v úvahu jen několik nejintenzívnejších linií každé látky. Ty jsou uspořádány do zvláštního pomocného souboru, kterému se říká index. Tak například v Hanawaltově indexu sbírky referenčních difrakčních údajů ICDD [12] je každá referenční látka reprezentována třemi nejintenzívnejšími čarami. Aby se zmenšila pravděpodobnost neúspěchu analýzy vlivem nepřesných hodnot intenzit difrakčních linií standardů a analyzované latky, vstupuje každý standard do Hanawaltova indexu třikrát, s následujícím uspořádáním tří svých nejintenzívnejších linií:  $d_1, d_2, d_3; d_2, d_1, d_3; d_3, d_1, d_2$ , přičemž v posloupnosti 1, 2, 3 intenzita klesá (neroste). Standardy jsou uspořádány podle hodnot  $d$  vyjadřujících polohu první reprezentující difrakční čáry daného vstupu standardu do 87 skupin. Každá skupina odpovídá určité rozmezí hodnot  $d$ , aby se omezila možnost nesprávného přiřazení difrakční linie v důsledku nepodstatných malých rozdílů mezi hodnotami  $d$  pro standard a analyzovanou látku (což je důležité zvláště u tuhých roztoků, jejichž mřížkové parametry se někdy mohou měnit v poměrně širokých intervalech). V rámci jednotlivých skupin jsou pak referenční látky uspořádány sestupně podle hodnoty  $d$  druhé reprezentativní difrakční linie daného vstupu látky.

Nejúčinnější vyhledávání v rozsáhlých sbírkách referenčních difraktogramů umožňují samočinné počítače, což ovšem předpokládá, že databáze je uložena na vhodném médiu (na magnetické pásmo nebo disku) a identifikační postup je patřičně algoritmizován. Na rozdíl od „ručních“ identifikačních systémů umožňuje použití počítačů díky jejich velké operační rychlosti porovnávat difraktogramy detailně: posuzují se všechny difrakční linie a ne jenom několik nejintenzívnejších a porovnávají se nejen polohy linií, ale i jejich intenzity, zjišťuje se, jak intenzívni jsou chybějící čáry, a zvažuje se přitom, nakolik může být rozdíl v poměru intenzit linií referenčního a analyzovaného difraktogramu způsoben přítomností dalších komponent, jejichž difrakční linie se překrývají s čarami dané referenční látky. S difraktogramy se při tomto důsledně kvantitativním pojetí pracuje jako s celými bloky čísel (charakterizujících polohy a intenzity jednotlivých difrakčních linií), tedy jako s vektory (body) mnohorozměrného abstraktního „prostoru difrakčních obrazů“.

Difrakční obraz rozdělíme podél osy difrakčních úhlů ( $\vartheta$ ) resp. mezirovinných vzdáleností ( $d$ ) na úseky, dílčí intervaly, jež odpovídají jednotlivým liniím, které můžeme vedle sebe na difraktogramu rozlišit. Ty úseky pak po řadě očíslovujeme 1, 2, 3, ...,  $n$  a (integrální) intenzity linií daného difraktogramu, jež v nich leží, označíme  $x_1, x_2, \dots, x_n$ ; jestliže v  $i$ -té dílčí intervalu nebude ležet žádná difrakční čára, položíme  $x_i = 0$ . Difraktogramu pak přiřadíme  $n$ -tici čísel (číselný vektor)  $\mathbf{x} = \{x_1, x_2, \dots, x_n\}$ . Toto přiřazení je izomorfismus v tom smyslu, že vektor difraktogramu směsi je lineární superpozicí vektorů difraktogramů jejich jednotlivých komponent, přičemž koeficienty té lineární superpozice se rovnají podílům příslušných komponent v analyzované směsi (obr. 2). Budeme proto v následujícím často mluvit o difraktogramech a mít přitom na mysli jejich vektorové reprezentace [13–16]. Rozdělení difrakčního obrazu na dílčí intervaly, které přísluší jednotlivým liniím, tedy rozdělení, jež určuje počet dimenzí  $n$  i smysl jednotlivých souřadnic prostoru difraktogramů, není nikterak absolutní. Přizpůsobujeme ho pružně dispozici linií na difraktogramech, se kterými právě pracujeme; musí ovšem být totožné pro všechny

difraktogramy, jež se vyskytnou v rámci jednoho rozboru. Na závěr tohoto odstavce uvedme jeden konkrétní příklad vektorové reprezentace difraktogramu tvořeného (jenom) třemi čarami, jejichž mezirovinné vzdálenosti (integrální intenzity) jsou 211,5 pm (100), 197,2 pm (80) a 122,4 pm (60). Takovému difraktogramu můžeme přitřadit například vektor  $\mathbf{x} = \{0, 0, 0, 100, 0, 80, 0, 0, 0, 0, 0, 60, 0, 0\}$ , který získáme tak, že obor mezi 250 pm a 100 pm rozdělíme na 15 dílčích intervalů po 10 pm a ocíslujeme je: 1 — (250 pm, 240 pm), 2 — (240 pm, 230 pm), ..., 15 — (110 pm, 100 pm). Protože mezirovinná vzdálenost 211,5 pm difrakční linie o intenzitě 100 padne do 4. intervalu, bude  $x_4 = 100$ ; podobně  $x_6 = 80$ , protože mezirovinná vzdálenost 197,2 pm čáry s intenzitou 80 připadne do 6. dílčího intervalu, atd.



Obr. 2. Integrální intenzity jednotlivých difrakčních linek směsi  $x_h$  ( $h = 1, 2, \dots, n$ ) jsou lineární superpozicí odpovídajících integrálních intenzit  $y_{1h}$  a  $y_{2h}$  jejich jednotlivých komponent:  $x_h = c_1 \cdot y_{1h} + c_2 \cdot y_{2h}$  ( $h = 1, 2, \dots, n$ ); vyjádřeno vektorovou  $\mathbf{x} = \{x_1, x_2, \dots, x_n\} = c_1 \cdot \{y_{11}, y_{12}, \dots, y_{1n}\} + c_2 \cdot \{y_{21}, y_{22}, \dots, y_{2n}\} = c_1 \cdot y_1 + c_2 \cdot y_2$ .

Určit fázové složení neznámé látky pomocí rtg difrakce znamená vyjádřit její difraktogram  $\mathbf{x}$  superpozicí difraktogramů  $\mathbf{y}_1, \mathbf{y}_2, \dots, \mathbf{y}_k$  látek známých. Tedy nalézt nezáporná čísla  $c_1, c_2, \dots, c_k$ , pro něž

$$\sum_{j=1}^k c_j = 1$$

a která co nejlépe splňuje vztah

$$\mathbf{x} = \sum_{j=1}^k c_j \mathbf{y}_j, \quad (1)$$

to jest minimalizuje reziduum

$$f(c_1, c_2, \dots, c_k) = |\mathbf{x} - \sum_{j=1}^k c_j \mathbf{y}_j|^2 = |\mathbf{x}|^2 - 2 \sum_{j=1}^k c_j \mathbf{x} \cdot \mathbf{y}_j + \sum_{j=1}^k \sum_{m=1}^k c_j c_m \mathbf{y}_j \cdot \mathbf{y}_m$$

Z podmínky stacionárnosti

$$\frac{\partial f}{\partial c_1} = \frac{\partial f}{\partial c_2} = \dots = \frac{\partial f}{\partial c_k} = 0$$

dostáváme fundamentální soustavu rovnic

$$\begin{aligned} \mathbf{x} \cdot \mathbf{y}_1 &= c_1 \mathbf{y}_1 \cdot \mathbf{y}_1 + c_2 \mathbf{y}_2 \cdot \mathbf{y}_1 + \dots + c_k \mathbf{y}_k \cdot \mathbf{y}_1, \\ \mathbf{x} \cdot \mathbf{y}_2 &= c_1 \mathbf{y}_1 \cdot \mathbf{y}_2 + c_2 \mathbf{y}_2 \cdot \mathbf{y}_2 + \dots + c_k \mathbf{y}_k \cdot \mathbf{y}_2, \\ &\dots \\ \mathbf{x} \cdot \mathbf{y}_k &= c_1 \mathbf{y}_1 \cdot \mathbf{y}_k + c_2 \mathbf{y}_2 \cdot \mathbf{y}_k + \dots + c_k \mathbf{y}_k \cdot \mathbf{y}_k, \end{aligned} \quad (2)$$

pomocí které fázové složení určujeme [16, 17]. V těchto výrazech je symbolem

$$\mathbf{x} \cdot \mathbf{y} = \sum_{h=1}^n x_h y_h$$

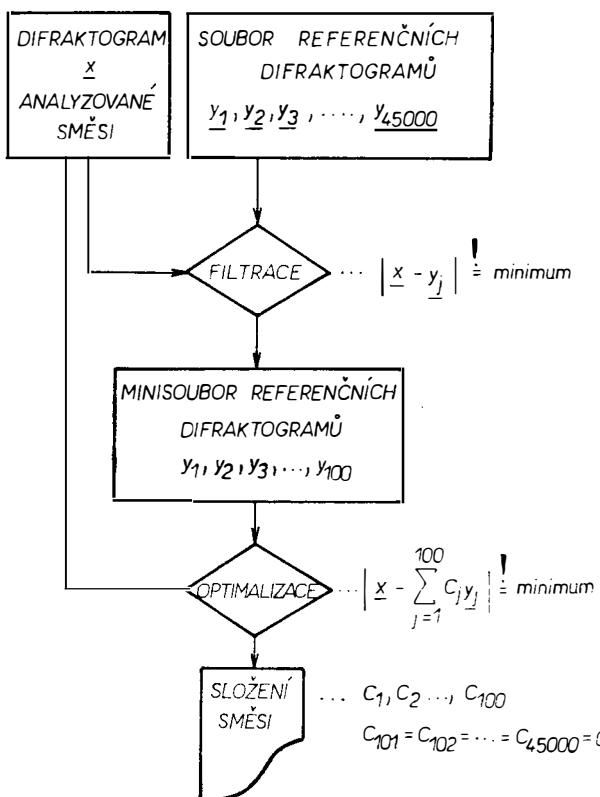
označen skalární součin vektorů difraktogramů

$$\mathbf{x} = \{x_1, x_2, \dots, x_n\} \quad \text{a} \quad \mathbf{y} = \{y_1, y_2, \dots, y_n\};$$

norma vektoru difraktogramu

$$|\mathbf{x}| = \sqrt{\mathbf{x} \cdot \mathbf{x}} = \sqrt{\sum_{h=1}^n x_h^2}.$$

Číslo  $k$  je počet fází, které při identifikaci musíme vzít v úvahu. Nevíme-li o určované látce nic bližšího, bereme do úvahy co největší počet fází; potom je ovšem k velmi velké číslo (celkový počet látek, jejichž difraktogramy byly dosud popsány, je asi 45 000!) a řešení soustavy (2) je nestabilní.



Obr. 3. Identifikace je dvojstupňový proces složený z filtrace a optimalizace.

Proto se při identifikaci postupuje tak, že nejdříve nalezneme řekněme  $k = 100$  látkek, jejichž difraktogramy jsou difraktogramu analyzované látky co nejpodobnější (filtrace) a teprve pro tyto látky se pak provádí vlastní optimalizace (2) — obr. 3 [11]. Je to jediný způsob, který je znám; a přitom je to, bohužel, postup ve svém principu nedůsledný: je-li totiž analyzovaný vzorek směsi, bude podobnost difraktogramu kterékoli jeho komponenty s difraktogramem vzorku deformována přítomností ostatních složek směsi. To je ovšem zásadní potíž, a proto si při identifikaci pomá-

Tabulka II

$\frac{\sum_{h=1}^n x_h y_h}{\sqrt{\left(\sum_{h=1}^n x_h^2\right) \cdot \left(\sum_{h=1}^n y_h^2\right)}} ;$	$\frac{\sum_{h=1}^n  x_h - y_h }{\sum_{h=1}^n (x_h + y_h)} ;$	$\frac{1}{n} \cdot \sum_{h=1}^n \frac{ x_h - y_h }{(x_h + y_h)}$
$\sum_{h=1}^n \left  \frac{x_h}{\left(\sum_{l=1}^n \sqrt{x_l}\right)^2} - \frac{y_h}{\left(\sum_{l=1}^n \sqrt{y_l}\right)^2} \right  ;$	$\sum_{h=1}^n \left  \frac{x_h}{\left(\sum_{l=1}^n \sqrt[3]{x_l}\right)^3} - \frac{y_h}{\left(\sum_{l=1}^n \sqrt[3]{y_l}\right)^3} \right  ;$	
$\sum_{h=1}^n \left  \sqrt{\frac{x_h}{\sum_{l=1}^n x_l^2}} - \sqrt{\frac{y_h}{\sum_{l=1}^n y_l^2}} \right $		
$\min_{h=1, 2, \dots, n} \left\{ \frac{x_h}{y_h} \right\} ;$	$1 - \frac{n \sum_{h=1}^n x_h y_h - \left(\sum_{h=1}^n x_h\right) \cdot \left(\sum_{h=1}^n y_h\right)}{\sqrt{\left[n \sum_{h=1}^n x_h^2 - \left(\sum_{h=1}^n x_h\right)^2\right] \cdot \left[n \sum_{h=1}^n y_h^2 - \left(\sum_{h=1}^n y_h\right)^2\right]}}$	
$\frac{\sum_{h=1}^n (x_h - y_h)^2}{\sum_{h=1}^n (x_h^2 + y_h^2)} ;$	$\frac{\sum_{h=1}^n x_h \operatorname{sgn} y_h}{\sum_{h=1}^n x_h} ;$	$\frac{\sum_{h=1}^n x_h (2 \operatorname{sgn} y_h - 1)}{\sum_{h=1}^n x_h}$
$\frac{\sum_{h=1}^n x_h (1 - \operatorname{sgn} y_h)}{\sum_{h=1}^n x_h} ;$	$\sum_{h=1}^n \operatorname{sgn} x_h \cdot \operatorname{sgn} y_h ;$	$\frac{\sum_{h=1}^n \operatorname{sgn} x_h \cdot \operatorname{sgn} y_h}{\sum_{h=1}^n \operatorname{sgn} y_h}$
$\frac{\sum_{h=1}^n y_h \cdot \operatorname{sgn} x_h}{\sum_{h=1}^n y_h} ;$		$(\operatorname{sgn} a = \begin{cases} 1 & \dots a > 0 \\ 0 & \dots a = 0 \end{cases})$

Různé filtry používané při identifikaci fázového složení pomocí rtg difrakce to jest výrazy, jejichž hodnota je funkcií podobnosti difraktogramu  $x = \{x_1, x_2, \dots, x_n\}$  analyzované látky a difraktogramu  $y = \{y_1, y_2, \dots, y_n\}$  referenční látky

háme tím, že podobnost porovnávaných difraktogramů posuzujeme z několika odlišných hledisek. Používáme k tomu různé kriteriální výrazy, tzv. filtry  $K(\mathbf{x}, \mathbf{y})$ , jež jsou číselným vyjádřením, mírou (nebo jak se někdy říká „indexem“) shody uvažovaných difraktogramů  $\mathbf{x}$  a  $\mathbf{y}$  [14, 18, 19] ve smyslu zvolené koncepce (tab. II). Tak například filtr

$$K_1(\mathbf{x}, \mathbf{y}) = \frac{\sum_{h=1}^n x_h y_h}{\sqrt{\left(\sum_{h=1}^n x_h^2\right) \left(\sum_{h=1}^n y_h^2\right)}}$$

vyjadřuje kosinus úhlu mezi vektorem difraktogramu  $\mathbf{x} = \{x_1, x_2, \dots, x_n\}$  analyzované látky a difraktogramem  $\mathbf{y} = \{y_1, y_2, \dots, y_n\}$  referenční látky. Filtrace v tomto případě znamená výběr látek, jejichž difraktogramy (vyjádřené číselnými vektory  $\mathbf{y}$ ) svírají s difraktogramem analyzované látky ( $\mathbf{x}$ ) malý úhel ( $K_1(\mathbf{x}, \mathbf{y})$  pro ně nabývá hodnoty blízké jedničce). Filtr

$$K_2(\mathbf{x}, \mathbf{y}) = \sum_{h=1}^n \operatorname{sgn} x_h \cdot \operatorname{sgn} y_h$$

představuje počet linií difraktogramu referenční látky ( $\mathbf{y}$ ), které odpovídají nějaké difrakční linii analyzované látky,

$$K_3(\mathbf{x}, \mathbf{y}) = \sum_{h=1}^n y_h \cdot \operatorname{sgn} x_h$$

je celková intenzita všech difrakčních linií referenční látky, které mají partnera na difraktogramu  $\mathbf{x}$  látky analyzované atd. Porovnáme-li referenční difraktogram korundu

$$\mathbf{y} = \{y_1, y_2, y_3, y_4, y_5, y_6\} = \{75, 90, 0, 40, 0, 100\}$$

s difraktogramem  $\mathbf{x} = \{x_1, x_2, x_3, x_4, x_5, x_6\} = \{5, 10, 10, 0, 100, 10\}$  neznámé analyzované látky z tab. III, pak

$$K_1(\mathbf{x}, \mathbf{y}) = \frac{5 \cdot 75 + 10 \cdot 90 + 10 \cdot 100}{\sqrt{5^2 + 10^2 + 10^2 + 100^2 + 10^2} \sqrt{75^2 + 90^2 + 40^2 + 100^2}} = \\ = 0,141; \quad K_2(\mathbf{x}, \mathbf{y}) = 3; \quad K_3(\mathbf{x}, \mathbf{y}) = 265.$$

Tabulka III

Difrakční údaje korundu a neznámé analyzované látky, která je s korundem porovnávaná (pro obor mezirovinných vzdáleností  $\geq 200$  pm)

Pořadové číslo difrakční linie	Korund		Analyzovaná látka	
	$\mathbf{y}$	$\mathbf{x}$	$\mathbf{y}$	$\mathbf{x}$
	mezirovinná vzdálenost [pm]	intenzita [I]	mezirovinná vzdálenost [pm]	intenzita [I]
1	347,9	75	348	5
2	255,2	90	255	10
3			243	10
4	237,9	40		
5			211	100
6	208,5	100	208	10

Tabulka IV

Difrakční údaje čtyř referenčních látok a neznámé směsi, ježíž rozbor je uveden v textu článku

Pořadové číslo linie	Periklas <b>y<sub>1</sub></b>		Korund <b>y<sub>2</sub></b>		Spinel <b>y<sub>3</sub></b>		γ — Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <b>y<sub>4</sub></b>		Neznámá látká <b>x</b>	
	d [pm]	I [l]	d [pm]	I [l]	d [pm]	I [l]	d [pm]	I [l]	d [pm]	I [l]
1					466,7	20			467	10
2							453,7	253		
3			347,9	29	285,8	22			286	10
4							277,9	292		
5									243	45
6			255,2	44	243,7	72			210	60
7	243,1	14	237,9	21			226,9	28	202	20
8										
9										
10	210,6	130	208,5	44	202,0	39				
11										

Celkový postup při identifikaci budeme demonstrovat na příkladu analýzy, při níž vycházíme z referenční databáze tvořené (kvůli jednoduchosti pouze) čtyřmi difraktogramy: periklasu, korudu, spinelu a fáze gama-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Pomocí této databáze se budeme snažit určit fázové složení vzorku, o němž jsme prvkovou analýzou zjistili, že obsahuje hliník, hořčík a kyslík a jehož difrakční údaje jsou uvedeny v posledních dvou sloupcích tab. IV. Vektory difraktogramů z této tabulky jsou:

$$\mathbf{y}_1 = \{0, 0, 0, 0, 0, 0, 14, 0, 0, 130, 0\};$$

$$\mathbf{y}_2 = \{0, 0, 29, 0, 0, 44, 0, 21, 0, 44, 0\};$$

$$\mathbf{y}_3 = \{20, 0, 0, 22, 0, 0, 72, 0, 0, 0, 39\};$$

$$\mathbf{y}_4 = \{0, 253, 0, 0, 292, 0, 0, 0, 28, 0, 0\};$$

$$\mathbf{x} = \{10, 0, 0, 10, 0, 0, 45, 0, 0, 60, 20\};$$

Nejdříve provedeme filtraci, například pomocí výrazu

$$K(\mathbf{x}, \mathbf{y}) = \frac{\sum_{h=1}^{11} \operatorname{sgn} x_h \cdot \operatorname{sgn} y_h}{\sum_{h=1}^{11} \operatorname{sgn} y_h},$$

který představuje podíl celkového počtu linií difraktogramu  $\mathbf{y} = \{y_1, y_2, \dots, y_{11}\}$  referenční látky, jež odpovídají nějaké linii difraktogramu  $\mathbf{x} = \{x_1, x_2, \dots, x_{11}\}$  látky analyzované. Výpočtem zjistíme, že  $K(\mathbf{x}, \mathbf{y}_1) = 1; K(\mathbf{x}, \mathbf{y}_2) = 0,25; K(\mathbf{x}, \mathbf{y}_3) = 0,25; K(\mathbf{x}, \mathbf{y}_4) = 0$ , to znamená, že difraktogramu analyzované látky ( $\mathbf{x}$ ) jsou nejpodobnější difraktogramy periklasu ( $\mathbf{y}_1$ ) a spinelu ( $\mathbf{y}_3$ ). A nyní se budeme snažit nalézt takovou superpozici těchto dvou difraktogramů ( $\mathbf{y}_1$  a  $\mathbf{y}_3$ ), jež by co nejvěrněji reprodukovala difraktogram  $\mathbf{x}$  neznámé látky (optimalizace). Budeme tedy hledat nezáporná čísla  $c_1$  a  $c_3$ , jež splňují podmínu  $c_1 + c_3 = 1$  a přitom minimalizují výraz

$$f(c_1, c_3) = |\mathbf{x} - c_1 \mathbf{y}_1 - c_3 \mathbf{y}_3|^2.$$

Z podmínek stacionárnosti

$$\frac{\partial f}{\partial c_1} = \frac{\partial f}{\partial c_3} = 0$$

dostaneme soustavu normálních rovnic

$$\begin{aligned}\mathbf{x} \cdot \mathbf{y}_1 &= c_1 \mathbf{y}_1 \cdot \mathbf{y}_1 + c_3 \mathbf{y}_3 \cdot \mathbf{y}_1, \\ \mathbf{x} \cdot \mathbf{y}_3 &= c_1 \mathbf{y}_1 \cdot \mathbf{y}_3 + c_3 \mathbf{y}_3 \cdot \mathbf{y}_3\end{aligned}$$

a jejím řešením  $c_1 = 0,47$  a  $c_3 = 0,53$ : neznámá látka je směsi 47% periklasu a 53% spinelu. Porovnání „reziduálního difraktogramu“  $\mathbf{x} - 0,47 \mathbf{y}_1 - 0,53 \mathbf{y}_3 = \{-0,6; 0; 0; -1,66; 0; 0; 0,26; 0; 0; -1,1; -0,67\}$  s difraktogramem analyzované látky  $\mathbf{x}$  umožňuje zhodnotit adekvátnost nalezeného řešení. V daném případě je výsledek analýzy velmi uspokojivý: všechny souřadnice reziduálního difraktogramu jsou v absolutní hodnotě mnohem menší než jím odpovídající souřadnice difraktogramu analyzované látky a norma reziduálního difraktogramu  $|\mathbf{x} - 0,47 \mathbf{y}_1 - 0,53 \mathbf{y}_3| = 0,028 |\mathbf{x}|$  nedosahuje ani 3% normy analyzovaného difraktogramu  $|\mathbf{x}|$ .

První počítacový práškový difrakční identifikační systém vytvořil L. Frevel v roce 1965 [20]. Od té doby byla vypracována celá řada dalších počítacových identifikačních systémů [21–52] (viz také přehledné referáty [10, 53]), z nichž některé jsou úspěšně využívány i v Československu [27, 28, 36, 43, 50–52].

### KVANTIFIKACE DIFRAKČNÍHO ZÁZNAMU

Aby bylo možno kvantitativně porovnávat difraktogramy různých látek, musí být pořízeny při jednom a tomtéž experimentálním uspořádání [16, 54, 55] a difrakční intenzity musí být vztaženy k intenzitě určité zvolené linie nějaké referenční látky, např. linie 113 korundu [56]. Hodnoty takto standardizovaných intenzit difrakčních linií lze buď vypočítat ze známé struktury [57–71], anebo určit kalibračním měřením [56, 72]. Změříme-li intenzity  $x_{ih}$  jednotlivých difrakčních linií ( $h = 1, 2, \dots, n$ )  $p$  různých směsí ( $i = 1, 2, \dots, p$ ) určitých  $k$  látek, potom můžeme vypočítat intenzity  $y_{jh}$  jednotlivých difrakčních linií ( $h = 1, 2, \dots, n$ ) těchto  $k$  látek ( $j = 1, 2, \dots, k$ ) za předpokladu, že známe složení těch  $p$  směsí (koncentrace  $c_{ij}$   $j$ -té komponenty v  $i$ -té směsi pro  $j = 1, 2, \dots, k$  a  $i = 1, 2, \dots, p$ ) ze soustavy rovnic

$$x_{ih} = \sum_{j=1}^k c_{ij} y_{jh}; \quad i = 1, 2, \dots, p; \quad h = 1, 2, \dots, n \quad (3)$$

to jest

$$\mathbf{x}_i = \sum_{j=1}^k c_{ij} \mathbf{y}_j; \quad i = 1, 2, \dots, p,$$

kde  $\mathbf{x}_i = \{x_{i1}, x_{i2}, \dots, x_{in}\}$  je difraktogram  $i$ -té směsi ( $i = 1, 2, \dots, p$ ) a  $\mathbf{y}_j = \{y_{j1}, y_{j2}, \dots, y_{jn}\}$  je difraktogram  $j$ -té komponenty ( $j = 1, 2, \dots, k$ ), jestliže  $p \geq k$  a hodnost matice soustavy (3) je rovna  $k$ .

Jestliže pro každou komponentu proměříme jenom jedinou difrakční liniu, která se nepřekrývá s žádnou jinou linií, pak při kalibraci dokonce vystačíme se směsemi neznámého složení: standardizované hodnoty intenzit  $y_{jj}$ , zvolených difrakčních linií jednotlivých komponent ( $j = 1, 2, \dots, k$ ) vypočteme ze soustavy rovnic

$$\sum_{j=1}^k \frac{x_{ij}}{y_{jj}} = 1; \quad i = 1, 2, \dots, p,$$

kde  $x_{ij}$  je intenzita vybrané linie  $j$ -té komponenty, změřená na difraktogramu  $i$ -té kalibrační směsi.

Je však lépe, když pro každou komponentu proměříme větší počet linií, což pak umožní odhadnout a zkorigovat nežádoucí vliv reálné struktury na intenzity difrakčních linií, který je hlavním zdrojem chyb při kvantitativní fázové analýze a důležitým faktorem limitujícím účinnost rtg difrakční identifikace fázového složení. Postupuje se tak, že se parametry reálné struktury  $r$  upřesňují spolu se složením  $(c_1, c_2, \dots, c_k)$  analyzované směsi při minimalizaci rezidua

$$f(c_1, c_2, \dots, c_k; r) = \left| \mathbf{x} - \sum_{j=1}^k c_j \mathbf{y}_j(r) \right|^2$$

[28, 73].

Parametrem reálné struktury rozumíme například veličinu a z výrazu

$$I = I_0 \cdot \exp(ad^{-2})$$

vyjadřujícího vliv vysunutí atomů z regulárních pozic (ať již je způsobeno teplotním kmity, nebo statickými poruchami III. druhu) na intenzitu  $I$  difrakční linie, které odpovídá mezirovinná vzdálenost  $d$ ;  $I_0$  je hodnota intenzity v mezním případě, kdy vzorek má ideální mozaikovou strukturu. Jiným parametrem reálné struktury je veličina  $b$  z rovnice

$$I = I_0 \frac{\operatorname{th}(bd |F|)}{bd |F|}$$

charakterizující vliv, který má na intenzitu  $I$  difrakční linie, již přísluší mezirovinná vzdálenost  $d$  a strukturní faktor  $F$ , velikost mozaikových bloků (primární extinkce). Třetím nejdůležitějším faktorem reálné struktury, který ovlivňuje intenzity difrakčních linií, je textura preparátu; jedná-li se o texturu jednoosou, lze její vliv na intenzity vyjádřit pomocí parametru  $g$  ze vztahu

$$I = I_0 \cdot \exp(-g \sin^2\psi),$$

kde  $\psi$  je úhel mezi normálou rovinné osnovy odpovídající příslušné difrakční linii a osou textury [43, 74].

Je-li však vliv reálné struktury příliš silný, není už tato metoda dosti účinná: reálná struktura pozmění difraktogram natolik, že se jeho podoba s referenčním difraktogramem ztrácí, a je to vlastně už tak, jako by se ve směsi objevila nová látka, jejíž difraktogram nebyl dosud popsán, resp. nevyskytuje se v použité referenční databázi. Identifikace se v takovém případě provádí postupem popsaným v kapitole o faktorové analýze.

## JEDNOZNAČNOST URČENÍ FÁZOVÉHO SLOŽENÍ

Identifikovat jednoduché (monofázové) látky nečiní žádné potíže. Počítáčové identifikační systémy dokáží vyhledat difraktogram libovolné jednoduché látky mezi 45 000 referenčními difraktogramy spolehlivě a rychle. Je to dáný velkým informačním obsahem [75, 19] rtg difraktogramu: počítáme-li, že šířka difrakční linie ( $\Delta 2\theta$ ) je  $0,1^\circ$ , pak na celém difraktogramu ( $180^\circ$  pro  $2\theta$ ) lze rozlišit 1800 čar; existuje tedy  $2^{1800} \approx 10^{540}$  (kvalitativně) rozdílných difraktogramů (obr. 4), což je číslo mnohem větší, než je počet všech (jednoduchých) látek, které kdy lidstvo bude znát! Je proto velmi nepravděpodobné, že by se difraktogramy dvou různých jednoduchých látek kvalitativně nelišily, a že by se tedy nedaly snadno rozeznat.

Někdy se to však přece stane: tak například difraktogram LiF je velmi podobný difraktogramu Al a difrakční obraz Mg se dá těžko rozlišit od difraktogramu ZnO. Je to tím, že mnohorozměrný prostor difrakčních obrazů není obsazen rovnoměrně.

Zatímco rozsáhlé oblasti jsou téměř „pusté“, vyskytuje se také zvláštní místa, v nichž je hustota difraktogramů reálných látek (totiž bodů, jimiž jsou ty difraktogramy v onom mnohorozměrném prostoru zobrazeny) velká. Jsou to zejména oblasti, kam se zobrazují difraktogramy látek s vyšší souměrností. Homometrie, jev spočívající v tom, že látky s různým prvkovým složením mají stejné (blízké) hodnoty mřížkových parametrů a analogické rozmištění atomů v základní buňce, a tudíž také stejné nebo málo odlišné difraktogramy, je většinou omezena na určité třídy látek (např. karbidy, nitridy a boridy přechodových kovů nebo některé intermetalické fáze). Kdo určuje fázové složení pomocí rtg difrakce, musí s homometrií počítat, nicméně je to — obecně vzato — jev výjimečný. Nejistotu, zda při identifikaci nedošlo k záměně následkem homometrie, spolehlivě vyloučíme prvkovou analýzou.



Obr. 4. Počet kvalitativně různých difraktogramů s n rozlišenými čarami je  $2^n$ .

Určení fázového složení směsi je problémem mnohem svízelnějším než identifikace izolovaných čistých fází. Počet (kvalitativně) různých směsí 45 000 látek, jejichž difraktogramy jsou popsány, je  $2^{45\,000} \doteq 10^{14\,000}$ ; počet kvalitativně rozdílných směsí všech 7 000 000 dnes známých látek je dokonce  $2^{7\,000\,000} \doteq 10^{21\,000\,000}$ . To je ovšem

mnohem více, než je počet všech možných různých difraktogramů. Jinými slovy, existuje mnoho (kvalitativně) různých směsí, které mají (kvalitativně) shodný difraktogram. Pomocí rtg difrakce není tedy obecně vzato možné jednoznačně identifikovat látky, které jsou dnes známé, pakliže je identifikujeme ve směsích! Je to ostatně vidět z rovnice (1)

$$\mathbf{x} = \{x_1, x_2, \dots, x_n\} = \sum_{j=1}^k c_j \mathbf{y}_j = \sum_{j=1}^k c_j \{y_{j1}, y_{j2}, \dots, y_{jn}\}.$$

Musíme-li vzít v úvahu všechn  $k = 45\,000$  fází, jejichž difraktogramy jsou známy, pak pro  $n = 1\,800$  rozlišených linií na difraktogramu dostáváme soustavu 1 800 rovnic se 45 000 neznámými  $c_1, c_2, c_3, \dots, c_{45\,000}$

$$x_h = \sum_{j=1}^{45\,000} c_j y_{jh}; \quad h = 1, 2, \dots, 1800,$$

ze které samozřejmě nemůžeme určit více než 1800 neznámých.

Snažíme se proto směsi ještě před analýzou rozdružit na jednoduché čisté látky (metodami disperzní separace, hmotnostní separace, chemické rozpojuštěcí separace atd.) anebo používáme lokální analytické metody (Kosselova difrakce, difrakce elektronů, kanálkování elektronů aj. [76]), které umožňují získat difraktogram z jednotlivých monofázových krystalků nebo zrn polykrystalického agregátu. Účinnost separačních metod i mikroanalytických technik je však také omezená. A proto, v obecném případě, musíme sáhnout k postupu, který je popsán v následující kapitole.

### FAKTOROVÁ ANALÝZA

Místo abychom se pokoušeli izolovat jednotlivé čisté složky, použijeme rozličné separační techniky, a tak postupně připravíme několik frakcí původní směsi, které jsou více nebo méně obohacené (ochuzené) o některé komponenty. Difraktogramy těchto frakcí jsou tudíž různými lineárními superpozicemi difraktogramů komponent analyzované směsi. Obráceně, hledané difraktogramy komponent jsou určitými lineárními kombinacemi difraktogramů jednotlivých frakcí a mohou z nich být zrekonstruovány metodami faktorové analýzy (obr. 5) [77–80, 15, 81–84].

Postup, který se při tom používá, budeme ilustrovat na příkladu směsi, z níž byly připraveny čtyři frakce s kvantitativně odlišným fázovým složením, jejichž difraktogramy jsou uvedeny v tab. V. Nejdříve musíme zjistit, které difrakční čáry přísluší jednotlivým neznámým komponentám směsi (faktorům). Intenzity linií, které odpovídají mezirovinným vzdálenostem 348 pm a 255 pm, jsou si úmerné

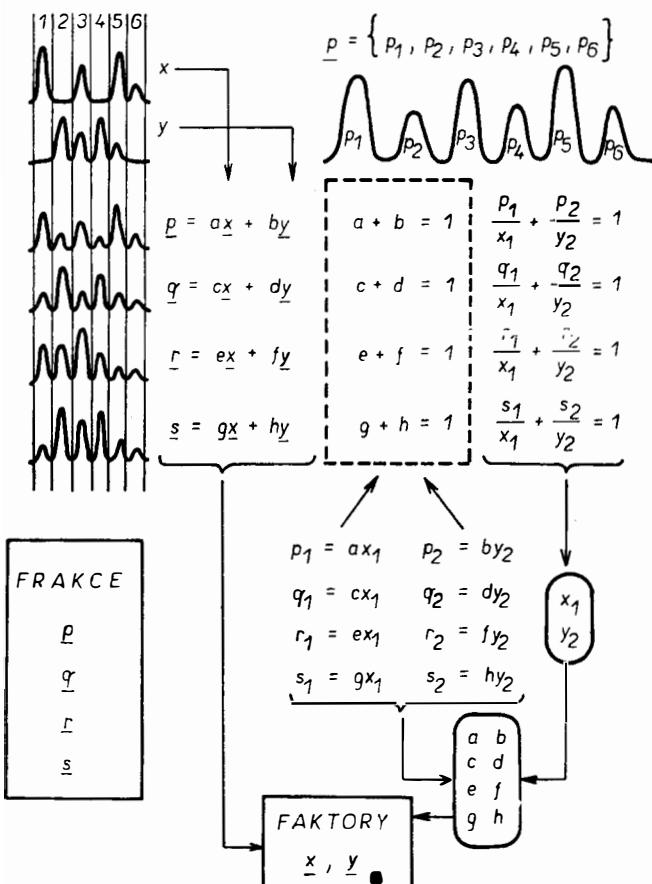
$$\frac{23}{31} \doteq \frac{17}{23} \doteq \frac{12}{15} \doteq \frac{6}{8};$$

číselné vektory  $\{23, 17, 12, 6\}$  a  $\{31, 23, 15, 8\}$ , jejichž jednotlivé souřadnice jsou tvořeny hodnotami intenzit linií odpovídajících mezirovinným vzdálenostem 348 pm a 255 pm na difraktogramech čtyř frakcí (vektory 1. a 2. řádku matice intenzit difrakčních linií v tab. V), jsou téměř rovnoběžné (svírají úhel  $3^\circ$ ). Tyto difrakční čáry přísluší tedy jedné a též fázi (složce) analyzované směsi (jejíž podíl je ovšem v jednotlivých čtyřech frakcích různý). Tímto způsobem, to znamená když vypočteme a porovnáme úhly, které svírají řádkové vektory matice intenzit difrakčních linií v tab. V, okamžitě zjistíme, že v analyzované směsi se vyskytují dvě složky: první z nich, kterou budeme označovat jako faktor  $x$ , přispívá rozhodující měrou k intenzitě difrakčních linií odpovídajících mezirovinným vzdále-

Tabulka V

Difrakční údaje čtyř různých frakcí dané analyzované směsi s kvantitativně odlišným (kvalitativně však shodným) fázovým složením (k příkladu využití faktorové analýzy)

Pořadové číslo difrakční linie	Mezirovinná vzdálenost [pm]	Intenzita difrakčních linií [1]			
		frakce p	frakce q	frakce r	frakce s
1	348	23	17	12	6
2	255	31	23	15	8
3	243	2	4	7	9
4	238	15	12	8	4
5	211	24	48	77	100
6	208	31	23	15	8



Obr. 5. Faktorová analýza difraktogramů  $p, q, r, s$  jednotlivých frakcí analyzované binární směsi neznámých komponent (jejichž difraktogramy jsou faktory  $x, y$ ):  $a, b, c, d, e, f, g, h$  jsou podíly první a druhé komponenty v jednotlivých frakcích; první (druhá) linie, která má na difraktogramech jednotlivých frakcí intenzitu  $p_1, q_1, r_1, s_1$  ( $p_2, q_2, r_2, s_2$ ) je nepřekrytá difrakční čára první (druhé) komponenty o intenzitě  $x_1$  ( $y_2$ ).

nostenem 348 pm, 255 pm, 238 pm a 208 pm; druhé z nich (faktor  $\mathbf{y}$ ) pak přísluší hlavní podíl intenzity čar odpovídajících mezirovinným vzdálenostem 243 pm a 211 pm. Označíme-li podíly prvého, resp. druhého faktoru v 1., 2., 3. a 4. frakci a (b), c (d), e (f), g (h), můžeme psát:

$$\mathbf{p} = a\mathbf{x} + b\mathbf{y}, \quad (4)$$

(difraktogram 1. frakce je tvořen podílem  $a$  faktoru  $\mathbf{x}$  a podílem  $b$  faktoru  $\mathbf{y}$ ) a podobně

$$\mathbf{q} = c\mathbf{x} + d\mathbf{y}; \quad \mathbf{r} = e\mathbf{x} + f\mathbf{y}; \quad \mathbf{s} = g\mathbf{x} + h\mathbf{y}. \quad (5)$$

Přitom platí

$$\begin{aligned} a + b &= 1, \\ c + d &= 1, \\ e + f &= 1, \\ g + h &= 1. \end{aligned} \quad (6)$$

Zjistili jsme, že linie odpovídající mezirovinné vzdálenosti 348 pm přísluší prvnímu faktoru ( $\mathbf{x}$ ); tedy pro první souřadnici ( $p_1$ ) vektoru  $\mathbf{p}$  a první souřadnici ( $x_1$ ) vektoru  $\mathbf{x}$ , které odpovídají této mezirovinné vzdálenosti, platí

$$p_1 = ax_1, \quad (7)$$

a obdobně

$$q_1 = cx_1; \quad r_1 = ex_1; \quad s_1 = gx_1. \quad (8)$$

Dále bylo zjištěno, že linie odpovídající mezirovinné vzdálenosti 243 pm přísluší druhému faktoru ( $\mathbf{y}$ ); jedná se o třetí souřadnici ( $p_3, q_3, r_3, s_3$  a  $y_3$ ) vektorů  $\mathbf{p}, \mathbf{q}, \mathbf{r}$ ,  $\mathbf{s}$  a  $\mathbf{y}$ , takže

$$p_3 = by_3; \quad q_3 = dy_3; \quad r_3 = fy_3; \quad s_3 = hy_3. \quad (9)$$

Dosadíme-li (7), (8) a (9) do soustavy (6), dostáváme

$$\begin{aligned} \frac{23}{x_1} + \frac{2}{y_3} &= 1, \\ \frac{17}{x_1} + \frac{4}{y_3} &= 1, \\ \frac{12}{x_1} + \frac{7}{y_3} &= 1, \\ \frac{6}{x_1} + \frac{9}{y_3} &= 1, \end{aligned}$$

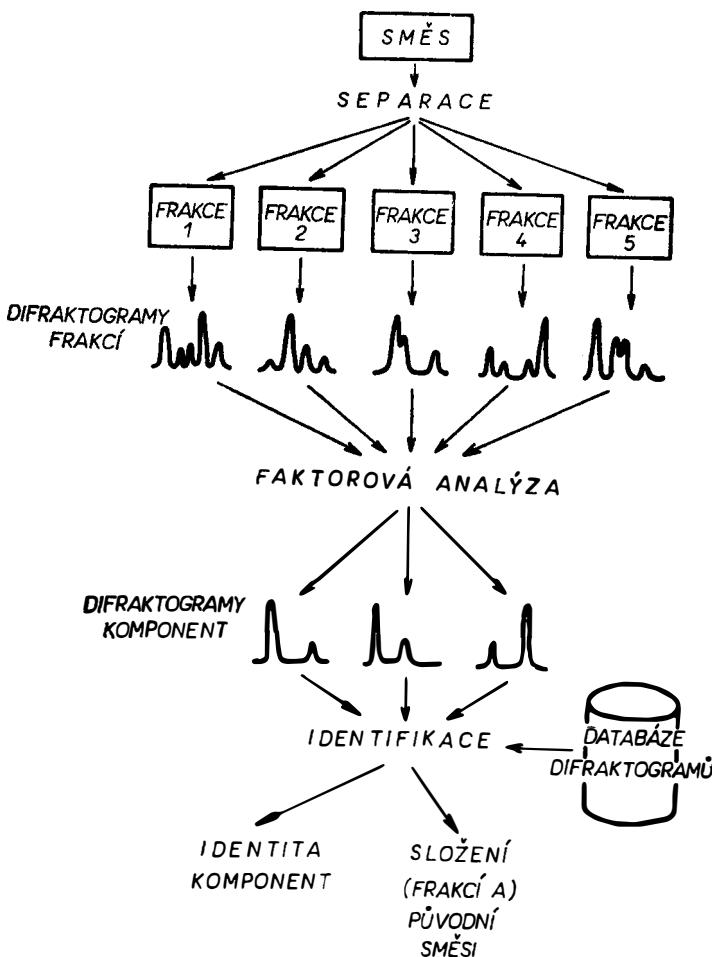
a odhad první souřadnice  $x_1 = 27,3$  faktoru  $\mathbf{x}$  a třetí souřadnice  $y_3 = 11,7$  faktoru  $\mathbf{y}$ . Když tato dvě čísla dosadíme do vztahů (7), (8) a (9) a vezmeme v úvahu normalizační podmínky (6), dostaneme podíly faktorů v jednotlivých frakcích

$$\begin{aligned} a &= 83,6\%, & b &= 16,4\%, \\ c &= 64,0\%, & d &= 36,0\%, \\ e &= 42,1\%, & f &= 57,9\%, \\ g &= 22,6\%, & h &= 77,4\%. \end{aligned}$$

Pomocí těchto hodnot pak vypočítáme z rovnic (4) a (5) souřadnice faktorů  $\mathbf{x}$  a  $\mathbf{y}$  (po zaokrouhlení na celá čísla)  $\mathbf{x} = \{27; 37; 0; 18; 3; 37\}$ ,  $\mathbf{y} = \{0; 0; 12; 0; 129; 0\}$ . Difraktogramy komponent analyzované směsi jsou tedy: 348 pm (27), 255 pm

(37), 238 pm (18), 211 pm (3), 208 pm (37) — první složka; 243 pm (12), 211 pm (129) — druhá složka (číslo v závorce vyjadřuje intenzitu difrakční linie, již odpovídá hodnotě mezirovině vzdálenosti uvedené bezprostředně před závorkou).

Tímto způsobem se převádí obecně obtížný problém určení fázového složení směsi na podstatně jednodušší úlohu identifikovat difraktogramy jednoduchých látek — jednotlivých komponent — získané faktorovou analýzou (obr. 6). Popsaná technika se také dobře uplatňuje jako univerzální metoda korekce vlivů reálné struktury (viz kapitolu o kvantifikaci difrakčního záznamu).



Obr. 6. Obecně vzato, nelze směsi jednoznačně identifikovat přímo, ale oklikou přes faktorovou analýzu difraktogramů frakcí analyzované směsi.

Obdobný účinek jako separace má použití různých vlnových délek. Následkem anomální disperze a mikroabsorpce se přitom mění disproporcionálně intenzita záření difrakovaného různými fázemi zkoumaného vzorku [85]. Faktorovou ana-

lýzou difraktogramů dané směsi pořízených různým zářením lze pak zrekonstruovat difraktogramy jejích jednotlivých komponent a stanovit i kvantitativní složení směsi.

### FÁZOVÁ ANALÝZA A STRUKTURNÍ ANALÝZA

Jestliže látka nebyla dosud popsána, nemůžeme ji identifikovat na základě porovnání jejího difraktogramu s referenční databází známých látek. V takovém případě nezbývá než difraktogram oindexovat, to jest určit mřížkové parametry [86 až 96]. Ostatně, v posledních patnácti letech se stále více zdokonalují a využívají metody, které umožňují získat rozborem práškového difraktogramu ještě další informace o struktuře [97–101]. Identifikace látek, které nebyly dosud popsány, se tedy neprovádějí metodami fázové analýzy, ale metodami strukturální analýzy.

Pro řadu látek, jejichž struktura byla určena na monokrystalickém preparátu, nebyl popsán práškový difraktogram. Při identifikaci takových látek jsme na tom stejně jako u látek, které nebyly dosud popsány: na základě práškového difraktogramu musíme stanovit mřížkové parametry, případně získat ještě další informace o struktuře a látku pak určit porovnáním s databází struktur známých látek [102]. Máme-li ovšem podezření na přítomnost určité látky, jejíž struktura je známa, pak její práškový difraktogram, nemáme-li ho k dispozici, můžeme vypočítat pomocí některého ze standardních simulačních programů [103, 57–71]. Existují také programy, kterými lze simulovat difraktogramy látek s definovanými poruchami krystalové struktury [43]. Využití takových programů v kombinaci s metodou postupných přiblížení umožňuje odhadnout parametry reálné struktury, eliminovat její vliv a tím zvýšit spolehlivost identifikace.

Pokud se látka, jejíž práškový difraktogram nebyl zatím popsán, vyskytne ve směsi s dalšími látkami, je třeba nejdříve zrekonstruovat její difraktogram postupem, který byl vysvětlen v kapitole o faktorové analýze, a pak teprve určit její strukturu (mřížkové parametry). Tuto metodu je možno stejně dobře použít i v případě, že analyzovaná směs obsahuje několik látek, jejichž difraktogramy nebyly dosud popsány.

### ZÁVĚR

Závažnou překážkou při identifikaci neznámých látek pomocí rtg difrakce je neúplnost sbírky referenčních difraktogramů. Je jich dnes k dispozici 45 000 a roční přírůstek činí 2000 difraktogramů [104]. Látka je však popsáno 7 milionů a ročně jich přibývá několik set tisíc [105] (tab. VI). Ani s ostatními technikami pro iden-

*Tabulka VI*

Přírustek nově registrovaných látek v průběhu posledních dvaceti let

Rok	Počet látek	Rok	Počet látek
1965—1968	1 026 800	1977	369 676
1969	287 048	1978	364 226
1970	288 085	1979	346 062
1971	351 514	1980	353 881
1972	277 563	1981	424 230
1973	437 202	1982	361 706
1974	319 808	1983	418 905
1975	372 492	1984	563 390
1976	347 515	1965—1984	6 910 103

tifikaci látkového složení to není lepší: pro infračervenou spektroskopii je k dispozici 150 000 spekter, pro hmotnostní spektroskopii 70 000 spekter a pro jadernou magnetickou rezonanční spektroskopii 15 000 protonových spekter a 58 000 spekter  $^{13}\text{C}$  [11]. V současnosti tedy neexistuje žádný univerzální systém, pomocí něhož by bylo možno identifikovat látky, které už byly popsány. Vypracování takového systému je důležitým úkolem budoucnosti.

Na druhé straně je třeba zdůraznit, že v průběhu posledního čtvrtstoletí se metoda rtg difrakční fázové analýzy neobyčejně zdokonalila. Využití samočinných počítačů ruku v ruce s důslednou kvantifikací identifikačních algoritmů, spojení fázové analýzy se separačními postupy, mikroanalytickými technikami a používání záření různých vlnových délek v návaznosti na faktorovou analýzu, jakož i kombinace fázové analýzy s analýzou strukturní činí z rtg difrakce jeden z nejúčinnějších nástrojů určování látkového složení pro potřeby materiálové technologie, geologických a chemických věd.

#### Poděkování

Autor děkuje ing. S. Ďurovičovi, CSc., a dr. Z. Weissovi, CSc., za cenné připomínky, které umožnily podstatně zlepšit kvalitu tohoto referátu.

#### Literatura

- [1] Mirkin L. I.: *Spravočník po rentgenostrukturálnomu analizu polikristalov*, Fizmatgiz, Moskva 1961.
- [2] Narita K.: *Kristallitčeskaja struktura nemetalličeskich vključenij v stali*, Metallurgija, Moskva 1969.
- [3] Michejev V. I.: *Rentgenometričeskij opredelitel' mineralov*, Gosgeoltechizdat, Moskva 1965.
- [4] Kitajgorodskij A. I.: *Rentgenostrukturálnyj analiz melkokristalličeskikh i amorfnyh tel*, Gosudarstvennoje izdatelstvo techniko-teoretičeskoj literatury, Moskva 1952.
- [5] Martynov M. A., Vylegzanin K. A.: *Rentgenografija polimerov*, Chimija, Leningrad 1972.
- [6] Berry L. G. (ed.): *Selected Powder Diffraction Data for Minerals*, Joint Committee on Powder Diffraction Standards, Swarthmore 1974.
- [7] Weissmann S. (ed.): *Selected Powder Diffraction Data for Metals and Alloys*, International Centre for Diffraction Data, Swarthmore 1978.
- [8] *Selected Powder Diffraction Data for Forensic Materials*, International Centre for Diffraction Data, Swarthmore 1983.
- [9] International Centre for Diffraction Data, 1601 Park Lane, Swarthmore, Pennsylvania 1908, USA.
- [10] Fiala J.: Čs. čas. fyz. A 24, 237 (1974).
- [11] Fiala J.: Comp. Phys. Comm. 33, 85 (1984).
- [12] Johan Z., Rotter R., Slánský E.: *Analýza látek rentgenovými paprsky*, SNTL, Praha 1970.
- [13] Fiala J.: J. Phys. D 5, 1874 (1972).
- [14] Jurs P. C., Isenhour T. L.: *Chemical Applications of Pattern Recognition*, John Wiley, New York 1975.
- [15] Fiala J.: Anal. Chem. 52, 1300 (1980).
- [16] Fiala J.: J. Appl. Cryst. 9, 429 (1976).
- [17] Fiala J.: Krist. Techn. 12, 505 (1977).
- [18] Clifford H. T., Stephenson W.: *An Introduction to Numerical Classification*, Academic Press, New York 1975.
- [19] Fiala J., Melichar Z.: Chemické listy 78, 54 (1984).
- [20] Frevel L. K.: Anal. Chem. 37, 471 (1965).
- [21] Johnson G. G., Vand V.: Ind. Engr. Chem. 59, 19 (1967).
- [22] Frevel L. K., Adams C. E.: Anal. Chem. 40, 1335 (1968).
- [23] Isenhour T. L.: Anal. Chem. 45, 2153 (1973).
- [24] Děmčenko V. F., Pochodna I. K., Karmanov V. I., Tarasevič N. I.: Kristallografiia 19, 639 (1974).
- [25] Frevel L. K., Adams C. E., Ruhberg L. R.: J. Appl. Cryst. 9, 199 (1976).

- [26] O'Connor B. H., Baglioni F.: *J. Appl. Cryst.* **9**, 419 (1976).  
[27] Orlová A., Hřebíček J., Milička K.: *Čs. čas. fyz.* **A 26**, 386 (1976).  
[28] Fiala J.: *Hutn. listy* **32**, 435 (1977).  
[29] Burova E. M., Židkov N. P., Zilberman A. G., Zubenko V. V., Nabutovskij L. Š., Umanskij M. M., Šedrin B. M.: *Kristallografija* **22**, 1182 (1977).  
[30] Van Trump G., Hanff P. L.: *Adv. X-ray Anal.* **20**, 103 (1977).  
[31] Dismore P. F.: *Adv. X-ray Anal.* **20**, 113 (1977).  
[32] Reveille J. J.: *Analusis* **6**, 411 (1978).  
[33] Glazner A. F., McIntyre D. B.: *Am. Miner.* **64**, 902 (1979).  
[34] McCarthy G. J., Johnson G. G.: *Adv. X-ray Anal.* **22**, 109 (1979).  
[35] Marquart R. G., Katsnelson I., Milne G. W. A., Heller S. R., Johnson G. G., Jenkins R.: *J. Appl. Cryst.* **12**, 629 (1979).  
[36] Moravecová H., Fiala J.: *Věstník Ústř. ústavu geol.* **55**, 237 (1980).  
[37] Edmonds J. W.: *J. Appl. Cryst.* **13**, 191 (1980).  
[38] Burova E. M., Zilberman A. G., Zubenko V. V., Nabutovskij L. Š., Savostěnok M. I., Šedrin B. M.: *Metallovedenie i těrm. obrabotka metallov* **4**, 53 (1981).  
[39] Thompson A. C., Jaklevic J. M., O'Connor B. H., Morris C. M.: *Nucl. Instr. Methods* **198**, 539 (1982).  
[40] Schreiner W. N., Surdukovski C., Jenkins R.: *J. Appl. Cryst.* **15**, 513 (1982).  
[41] Schreiner W. N., Surdukovski C., Jenkins R.: *J. Appl. Cryst.* **15**, 524 (1982).  
[42] Lin Tian-Hui, Zhang Sai-Zhu, Chen Li-Jun, Cai Xin-Xing: *J. Appl. Cryst.* **16**, 150 (1983).  
[43] Weiss Z., Krajiček J., Smrček L., Fiala J.: *J. Appl. Cryst.* **16**, 493 (1983).  
[44] Serych V. P.: *Zav. lab.* **49**, 11, 62 (1983).  
[45] Blaffert T.: *Adv. X-ray Anal.* **27**, 27 (1984).  
[46] Blaffert T.: *Anal. Chim. Acta* **161**, 135 (1984).  
[47] Goehner R. P., Garbanskas M. F.: *X-ray Spectr.* **13**, 172 (1984).  
[48] Nachmanson M. S., Černý Ju. A.: *Zav. lab.* **51**, 5, 23 (1985).  
[49] Konson E. D.: *Zav. lab.* **51**, 5, 29 (1985).  
[50] Fiala J., Fialová J.: *Chem. listy* **79**, 48 (1985).  
[51] Škrabian M., Havlík T., Havlík M.: *Hutn. listy* **40**, 341 (1985).  
[52] Hybler J.: *Chem. listy* **79**, 1121 (1985).  
[53] Umanskij M. M.: *Zav. lab.* **50**, 5, 20 (1984).  
[54] *IUCr Standards for the Publication of Powder Pattern Data*, *Acta Cryst. A* **37**, 443 (1981).  
[55] Loub J., Fiala J.: *Chem. listy* **76**, 534 (1982).  
[56] Fiala J.: *Silikáty* **29**, 273 (1985).  
[57] Zoltai T., Jahanbagloo I. C. v *Encyclopedia of X-rays and Gamma-rays*, ed. G. L. Clark, Reinhold, New York 1963, str. 814.  
[58] Fiala J.: *Kovové materiály* **5**, 559 (1967).  
[59] Fiala J.: *Kovové materiály* **6**, 579 (1968).  
[60] Jahanbagloo I. C., Zoltai T.: *Anal. Chem.* **40**, 1739 (1968).  
[61] Fiala J.: *Kovové materiály* **7**, 342 (1969).  
[62] Borg I. Y., Smith D. K.: *Calculated X-ray Powder Patterns for Silicate Minerals*, Geol. Soc. Am., New York 1969.  
[63] Fiala J.: *Kovové materiály* **11**, 91 (1973).  
[64] Ferguson I. F., Kirwan J. E.: *Comp. Phys. Comm.* **5**, 328 (1973).  
[65] Ferguson I. F.: *Comp. Phys. Comm.* **10**, 42 (1975).  
[66] Yvon K., Jeitschko W., Parthé E.: *J. Appl. Cryst.* **10**, 73 (1977).  
[67] Altree-Williams S.: *Anal. Chem.* **50**, 1272 (1978).  
[68] Majling J., Raninec Š. Ďurovič S.: *Calculated Powder Diffraction Patterns for Anhydrous Phosphates*, Veda, Bratislava 1979.  
[69] Neumann J., Hejdová H., Čermák M.: *Kovové materiály* **19**, 741 (1981).  
[70] Sato M., Machii M.: *Comp. Chem.* **6**, 33 (1982).  
[71] Ferguson I. F., Hardy A. D., Modi M. U., Rogerson A. H.: *Comp. Phys. Comm.* **32**, 83 (1984).  
[72] Zevin L. S., Zavjalova L. L.: *Količestvennyj rentgenografičeskij fazovyj analiz*, Nedra, Moskva 1974.  
[73] Fiala J.: *Automatizace práškové difrakční fázové analýzy*. Výzkumná zpráva ÚVZÚ ŠKODA TIZ-1029, Plzeň 1975.  
[74] Čapková M., Valvoda V.: *Czech J. Phys. B* **24**, 891 (1974).  
[75] Brillouin L.: *Science and Information Theory*, Academic Press, New York 1956.  
[76] Fiala J.: *Čs. čas. fyz.* **A 34**, 127 (1984).  
[77] Teichgräber M., Schillig B.: *Faserforschung und Textiltechnik* **18**, 359 (1967).

- [78] Bezjak A.: Anal. Chem. 47, 790 (1975).  
 [79] Knorr F. J., Futrell J. H.: Anal. Chem. 51, 1236 (1979).  
 [80] Malinowski E. R., Howery D. R.: *Factor Analysis in Chemistry*, J. Wiley & Sons, New York 1980.  
 [81] Bezjak A., Runje V.: J. Am. Cer. Soc. 64, 129 (1981).  
 [82] Fiala J.: Cryst. Res. Technol. 17, 643 (1982).  
 [83] Gillette P. C., Lando J. B., Koenig J. L.: Anal. Chem. 55, 630 (1983).  
 [84] Honigs D. E., Hieftje G. M., Hirschfeld T.: Appl. Spectroscopy 38, 317 (1984).  
 [85] Nichols M. C., Smith D. K., Johnson Q.: J. Appl. Cryst. 18, 8 (1985).  
 [86] Werner P. E.: Z. Krist. 120, 375 (1964).  
 [87] Jamard C., Taupin D., Guinier A.: Bull. Soc. Franc. Minér. Crist. 89, 312 (1966).  
 [88] Lindqvist O., Wenglin F.: Arkiv för Kemi 28, 179 (1967).  
 [89] Taupin D.: J. Appl. Cryst. 1, 178 (1968).  
 [90] Visser J. W.: J. Appl. Cryst. 2, 89 (1969).  
 [91] Louér D., Louér M.: J. Appl. Cryst. 5, 271 (1972).  
 [92] Taupin D.: J. Appl. Cryst. 6, 380 (1973).  
 [93] Smith G. S., Kahara E.: J. Appl. Cryst. 8, 681 (1975).  
 [94] Kohlbeck F., Hörl E. M.: J. Appl. Cryst. 9, 28 (1976).  
 [95] Shirley R., Louér D.: Acta Cryst. A 34, 328 (1978).  
 [96] Hom T., Jenkins R., Ladell J.: Adv. X-ray Anal. 25, 267 (1982).  
 [97] Rietveld H. M.: Acta Cryst. 22, 151 (1967).  
 [98] Young R. A., Mackie P. E., von Dreele R. B.: J. Appl. Cryst. 10, 262 (1977).  
 [99] Prince E.: J. Appl. Cryst. 14, 157 (1981).  
 [100] Will G., Parrish W., Huang T. C.: J. Appl. Cryst. 16, 611 (1983).  
 [101] Manohar H.: Current Science 52, 39 (1983).  
 [102] Donnay J. D. H., ed.: *Crystal Data Determinative Tables*, vol. 1—6, National Bureau of Standards of the US Department of Commerce & Joint Committee on Powder Diffraction Standards — International Centre for Diffraction Data, Washington 1984.  
 [103] Weiss Z., Krajíček J.: *Modelování rentgenových difrakčních spekter*. Výzkumná zpráva VUÚ SP-4, Ostrava-Radvanice 1979.  
 [104] 1984—1985 *Powder Diffraction File*, International Centre for Diffraction Data, Swarthmore, Pennsylvania.  
 [105] Chemical Abstracts Service Online News 5, 4, 4 (1985).
- 

PHYSICS OF FINELY DIVIDED MATTER (Fyzika koloidních disperzí) redakce N. Boccarda a M. Daout 168 obr., 365 str. Springer Verlag Berlin 1985; cena 98 DM. Vyšlo jako 5. svazek série: Springer Proceedings in Physics.

V dubnu 1985 pořádala „Centre de Physique“ v Les Houches, (Francie) druhý zimní kurs o fyzice koloidních disperzí. Sešli se tu experti zabývající se gely a porézními materiály. Fyzikové a chemici z univerzit i průmyslových výzkumných laboratoří si zde vyměnili své nejnovější experimentální a teoretické zkušenosti a přednesli 44 referátů. Referáty jsou ve sborníku rozděleny podle tematiky do devíti skupin: 1. chemie a fyzika gelů 2. mikroemulze 3. uspořádání částic 4. perkolace 5. vlastnosti rozvětvených polymerů a gelů 6. elastické a dielektrické vlastnosti gelů 7. agregace a nestabilita 8. tok a difuze v porézním prostředí 9. smácení pevných povrchů a fázové separace v gelech a porézních prostředcích. Tyto zdánlivě velice odlišné problémy sjednocuje jejich teoretická interpretace vycházející ze dvou představ o vzniku struktur z jednotlivých mikročastic. Je to agregace a perkolace. Pojem perkolace (z francouzského percolation = prosakování, procezování) zavedl v roce 1956 anglický matematik Hammersky ke statistickému popisu chování systémů složených z velkého počtu mezi sebou vázanych objektů (viz článek P. Gilles de Gennes „Nový sjednocující pojem — perkolace“ Čs. čas pro fyziku A, 28, 549 (1978) přeložený z časopisu La Recherche 7, 919 (1976)). Díky tomuto novému pohledu ukázal podobnost zdánlivě nesouvisejících jevů, jakými jsou přechod sol-gel, vytváření prostorových struktur organických polymerů a vulkanizace kaučuku, chování fero- a ferimagnetických materiálů a šíření epidemii. Všem témtoto jevům je totiž společná tvorba a růst shluků v prostorové útvary.

Rada přednesených referátů ukázala, že teorie perkolace, která umožňuje simulaci takových procesů, je neobyčejně cenným nástrojem i pro pochopení procesu gelatinace a vlastností gelů.

V. Šatava