

## K URČOVÁNÍ MŘÍŽKOVÝCH PARAMETRŮ POLYKRISTALICKÝCH LÁTEK

BOHUMIL HÁJEK, JAN ONDRÁČEK

*Katedra anorganické chemie, Vysoká škola chemicko-technologická,  
Suchbátarova 5, 166 28 Praha 6*

Došlo 11. 12. 1981

*Byl navržen postup vycházející ze statistické metody H. Lipsona [1], který zpracovává rentgenogram práškového vzorku na funkci, z jejíhož průběhu lze přímo, bez ohledu na soustavu látky, určit buď všechny nebo část jejich mřížkových parametrů. Postup je použitelný k určování mřížkových parametrů látek z méně kvalitních rentgenografických záznamů. ( $\Delta\theta > 0,01^\circ$ ).*

### ÚVOD

Při analýze pevných materiálů, pro průmyslové i výzkumné účely, jsou často k identifikaci látek, fázové analýze, nebo i orientačnímu určení soustavy a mřížkových parametrů neznámé fáze používány práškové rentgenografické metody. Značným problémem při použití těchto metod je především určení soustavy a mřížkových parametrů neznámé fáze a indexování jednotlivých difrakcí, což je způsobeno především vlastnostmi práškových záznamů: odečtené difrakční úhly  $\theta$  jsou zatíženy náhodnými chybami, systematickou chybou (nelze vždy odstranit) a dále není vždy jisté, zda jde o čistou fázi.

Určováním mřížkových parametrů ze záznamů práškových vzorků se zabývala řada autorů. Jsou to H. Lipson [1], L. Azarov a M. Buerger [2], F. Kohlbeck [3, 4], D. Louer [5], R. Shirley [6, 7], G. S. Smith a E. Kahara [8—10], D. Taupin [11, 12], J. W. Visser [13], P. M. de Wolff [14—17] a jiní. Uvedení autoři přistupují

Tabulka 1

Přehled používaných programů k určení mřížkových parametrů z práškových dat [7]. Údaje v závorkách platí pro limitní soustavu (pro vyšší soustavu může být úspěšnost lepší), údaje označené + platí pro limitní a vyšší soustavu

Program	Autor	Soustava	Úspěšnost	Spotřeba času CDC-7600
ITO	Visser	všechny	75 %	1—5
LOUV	Louer	ortorombická +	(100 %)	1—5
LOUM	Louër	monoklinická	(80 % +)	30—1200
LOSH	Louër a Shirley	všechny	80 % +	10—300
LZON	Shirley, Louër a Visser	všechny	? vysoká	30—1200
POWDER 49	Shirley	všechny	80 %	(20—300)
POWDER	Taupin	všechny (triklinická nepraktická)	50 % +	50—1200
TMO	Kohlbeck	všechny	80 % +	2— 200
TREOR	Werner	monoklinická +	75 %	2— 100
QTEST	Smith a Kahara	monoklinická	(60 %)	(30)

k řešení záznamů a k určování mřížkových parametrů látek buď nestatisticky nebo statisticky.

Nestatistické postupy [3—17], kterým byla v posledních letech věnována největší pozornost, především k možnosti jejich aplikace ve výpočetní technice (tab. I), vycházejí z měnění buď difrakčních indexů, nebo mřížkových parametrů. K úspěšnému určení mřížkových parametrů vyžadují maximální chybu  $\Delta\Theta = 0,01^\circ$  [7]. Nevýhodou těchto postupů jsou nutná omezení velikosti parametrů nebo objemu.

Statistické postupy [1, 2] vycházejí z rozdílů hodnot  $\sin^2\Theta$  a sledují četnost velikosti jednotlivých rozdílů. Toto sledování je však značně problematické, neboť je k dispozici pro statistiku malý počet údajů. Další nevýhodou těchto postupů je, že se většinou nepodaří určit všechny parametry najednou a že získané parametry slouží pouze jako základ pro následující kombinaci. Z těchto důvodů nebyl tento přístup v posledních letech studován.

Motivací této práce je navržení postupu k zpracování záznamů a určení mřížkových parametrů právě na základě statistiky a vytvoření funkce, z jejíhož průběhu lze určit najednou buď všechny, nebo alespoň část mřížkových parametrů látky s přesností dostatečnou pro jejich další kontrolu indexováním difrakci.

#### TEORETICKÁ ČÁST

Vztah mezi hodnotami mezivinných vzdáleností  $d$ , mřížkovými parametry a difrakčními indexy  $h, k, l$ , které jsou celá čísla, lze obecně vyjádřit pro libovolnou krystalografickou soustavu vztahem

$$Q = \frac{1}{d^2} = h^2 \cdot a^{*2} + k^2 \cdot b^{*2} + l^2 \cdot c^{*2} + 2 \cdot h \cdot k \cdot a^* \cdot b^* \cdot \cos \gamma^* + \\ + 2 \cdot k \cdot l \cdot b^* \cdot c^* \cdot \cos \alpha^* + 2 \cdot l \cdot h \cdot c^* \cdot a^* \cdot \cos \beta^*,$$

kde symboly s hvězdičkou jsou reciproké mřížkové parametry, nebo

$$Q = i_1 \cdot A_1 + i_2 \cdot A_2 + \dots + i_6 \cdot A_6,$$

nebo skalárním součinem

$$Q = \mathbf{l} \cdot \mathbf{A},$$

kde  $\mathbf{l} = (h^2, k^2, l^2, h \cdot k, k \cdot l, l \cdot h)$  a  $\mathbf{A} = (a^{*2}, b^{*2}, c^{*2}, 2 \cdot a^* \cdot b^* \cdot \cos \gamma^*, 2 \cdot b^* \cdot c^* \cdot \cos \alpha^*, 2 \cdot c^* \cdot a^* \cdot \cos \beta^*)$ .

Pro statistické řešení je nutné nejprve vytvořit dostatečný počet rozdílů hodnot  $Q$ . Toho lze dosáhnout tím, že hodnoty  $Q$  se nejprve sečtou, tj. vytvoří se jistý počet součtů, a teprve pak se utvoří rozdíly těchto součtů.

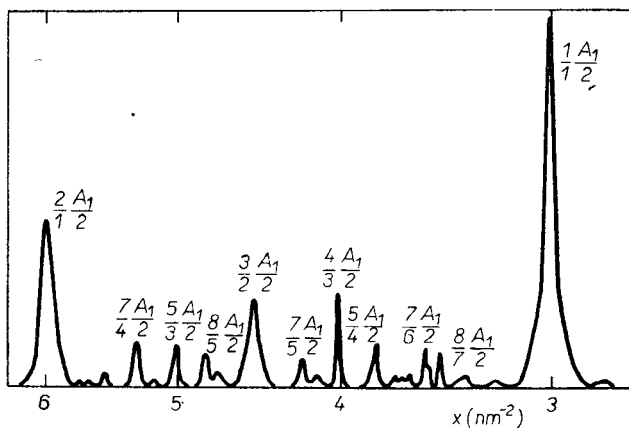
Nechť  $P$  je množinou dvojic prvků  $Q_{\text{MIN}}, Q_{\text{MAX}}$  ( $Q_{\text{MIN}} < Q_{\text{MAX}}$  a  $Q_{\text{MIN}}$  a  $Q_{\text{MAX}} > 0$ ), v jejichž intervalu se naměřené hodnoty  $Q$  nejpravděpodobněji nalézají. Množinu  $P$  rozšířme na množinu  $R$  tak, že  $R = P \cup R_1$ , kde  $R_1$  je množinou dvojic prvků  $Q_{\text{MIN}}, Q_{\text{MAX}}$ , pro které platí, že  $Q_{\text{MIN}}_k = Q_{\text{MIN}}_i + Q_{\text{MIN}}_j$ ,  $Q_{\text{MAX}}_k = Q_{\text{MAX}}_i + Q_{\text{MAX}}_j$ ,  $i = 1, 2, \dots, n$ ,  $j = i, i + 1, \dots, n$ ,  $k = 1, 2, \dots, \frac{n}{2} \cdot (n + 1)$ ,  $Q_{\text{MIN}}_k, Q_{\text{MAX}}_k \in R_1$ ,  $Q_{\text{MIN}}_i, Q_{\text{MAX}}_i$  a  $Q_{\text{MIN}}_j, Q_{\text{MAX}}_j \in P$ . Prvky  $R_1$  lze tvořit z hlediska kombinací celkem volně, uvedený předpis není závazný. Prvky  $R_1$  jsou tedy součty  $Q_{\text{MIN}}, Q_{\text{MAX}} \in P$  a jsou pro další postup stejně hodnotné jako prvky z  $P$  (všechny prvky z  $P$  nejsou lineárně

nezávislé), přestože vektory jejich indexů  $l$  nemusí mít fyzikální opodstatnění (např.  $h, k, l$  nemusí být celá čísla). Uvedený postup lze několikrát zopakovat ( $P = R, R = P \cup R1$ , atd.), konečná  $R$  bude tedy obsahovat jisté množství různých součtů  $Q_{MIN}, Q_{MAX}$  z původní  $P$ , nebo-li velký počet součtů  $Q$  s různými vektory indexů  $l$ . Vytvořením  $R$ , přestože její prvky nejsou vzájemně nezávislé, je tedy možno zpracovat naměřené hodnoty  $Q$  na základě statistiky, což je pro jejich malý počet jinak problematické.

Zaveďme množinu  $S$  dvojice prvků  $Q_{MIN}, Q_{MAX}$  ( $Q_{MIN} < Q_{MAX}$  a  $Q_{MIN}$  a  $Q_{MAX} > 0$ ), pro jejíž prvky platí, že  $Q_{MIN}_k = |Q_{MIN}_i - Q_{MIN}_j|, Q_{MAX}_k = |Q_{MAX}_i - Q_{MAX}_j|$  (je-li  $Q_{MIN} > Q_{MAX}$  dvojice se neuvažuje),  $i = 1, 2, \dots, n, j = i, i + 1, \dots, n, k = 1, 2, \dots, \frac{n}{2} \cdot (n + 1), Q_{MIN}_k, Q_{MAX}_k \in S, Q_{MIN}_i, Q_{MAX}_i$  a  $Q_{MIN}_j, Q_{MAX}_j \in R$ . Prvky  $S$  jsou tedy v podstatě jisté rozdíly  $Q_{MIN}, Q_{MAX} \in R$ , tyto prvky lze rovněž tvořit z hlediska kombinací volně.

Dále je výhodné diskutovat  $S$  (jistě rozdíly difrakcí) z hlediska kubické soustavy, kde  $l$  jsou typu  $(i_1, 0, 0, 0, 0, 0)$ . Hodnoty  $i_2, i_3$  a  $i_4, i_5, i_6$  lze považovat za nulové, neboť v této soustavě  $A_1 = A_2 = A_3 \neq 0$  ( $i_1 = i'_1 + i'_2 + i'_3$ ) a  $A_4 = A_5 = A_6 = 0$ .

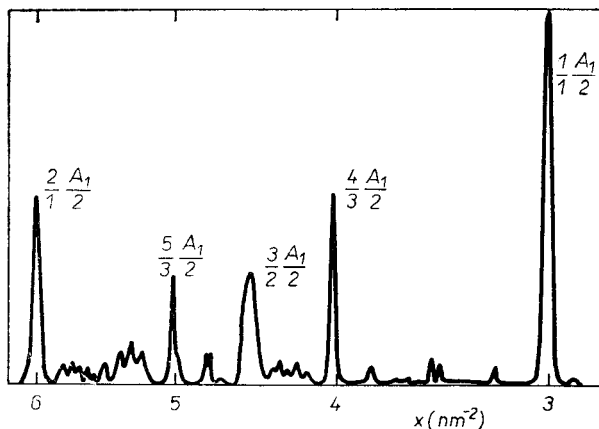
Je účelné zavést funkci  $F(x, j)$  ( $j$  je celé kladné číslo) takovou, že není-li průnik intervalů  $p \cdot \langle x - \Delta x, x + \Delta x \rangle \cap \langle Q_{MIN}, Q_{MAX} \rangle$  ( $p$  je celé kladné číslo) množina prázdná,  $F(x, j) = F(x, j) + 1$  je-li  $p$  dělitelné  $j$  pro všechny dvojice prvků z  $S$ . Uvažujeme-li, že v  $S$  je  $N$  prvků s  $l$  typu  $(i_1, 0, 0, 0, 0, 0)$  platí, že pro např.  $j = 2$  pro např.  $x = \frac{1}{1} \frac{A_1}{1} = \frac{2}{1} \frac{A_1}{2}$  je  $F(x, 2) \sim \frac{N}{2}$ , pro  $x = \frac{1}{2} \frac{A_1}{1} = \frac{1}{1} \frac{A_1}{2}$  je  $F(x, 2) \sim \frac{N}{1}$  atd., obecně pro  $x = \frac{m}{n} \frac{A_1}{1} = \frac{m'}{n'} \frac{A_1}{j}$  je  $F(x, j) \sim \frac{N}{m'}$ , kde  $m, n, m'$  a  $n'$  jsou celá kladná čísla a  $m'$  a  $n'$  nemají společného dělitele.  $F(x, j) = F(x, j) + 1$  tedy pouze tehdy, je-li  $i_1$  dělitelné  $m'$  a  $p$  je dělitelné  $j$  a  $n'$ .



Obr. 1. Část  $F(x, 2)$  pro difrakce zlata (kubická soustava,  $A_1 = 6.013 \text{ nm}^{-2}$ ) [18]. Zadány byly difrakce 19,10, 22,20, 32,30, 33,35, 40,90, 49,00, 55,30, 57,65, 67,65, 73,75° ( $\Delta\theta = \pm 0,10^\circ$ ) při použití záření  $\text{CuK}\alpha_1$ . Odečtené  $\frac{1}{1} \frac{A_1}{2} = 3,010 \text{ nm}^{-2}$  se od  $\frac{A_1}{2}$  liší o 0,1 %,  $F(3,010, 2) \sim 1600$ .

Na obr. 1 je uvedena část  $F(x, 2)$  pro difrakce zlata [18]. Difrakce byly zadávány s přesností  $\Delta\theta = \pm 0,10^\circ$ .  $F(x, 2)$  byla tvořena za podmínek dále uvedených pro látky i nižší symetrie než kubické. Při překreslování  $F(x, 2)$  byla provedena korekce na statistické pozadí, které s klesajícím  $x$  vzrůstá (tato korekce bude prováděna ve všech následujících příkladech). Z obr. 1 je zřejmé, že průběh  $F(x, 2)$  je v dobré shodě s průběhem očekávaným.

K ukázce vlivu cizí difrakce v souboru kubických dat na průběh  $F(x, 2)$  byla nahrazena difrakce  $32,30^\circ$  náhodně hodnotou  $35,30^\circ$ . Ačkoliv difrakce nepatříci



Obr. 2. Část  $F(x, 2)$  pro difrakce zlata (kubická soustava,  $A_1 = 6,013 \text{ nm}^{-2}$ ) [18]. Difrakce  $32,30^\circ$  (obr. 1) byla nahrazena náhodně hodnotou  $35,30^\circ$ . Odečtené  $\frac{1}{I} \frac{A_1}{2} = 3,010 \text{ nm}^{-2}$  se od  $\frac{A_1}{2}$  liší o 0,1 %,  $F(3,010, 2) \sim 600$ .

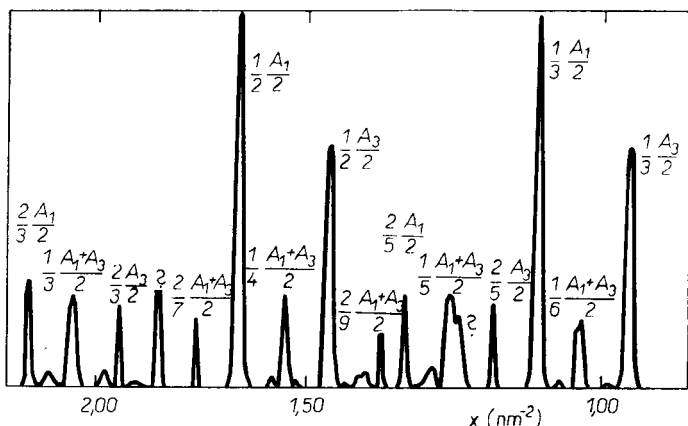
do souboru kubických dat částečně zpřesnila průběh funkce (obr. 2), odečtený parametr je dostatečně kvalitní a přítomnost této cizí hodnoty (difrakce) v tomto souboru lze zjistit indexováním difrakcí.

Z průběhu  $F(x, j)$  lze tedy přímo určit mřížkový parametr kubické látky, přičemž difrakce této látky mohou být nepřesné (vliv přesnosti zadaných difrakcí na průběh funkce bude obecně diskutován v následujícím odstavci) a tato látka může být částečně znečištěna.

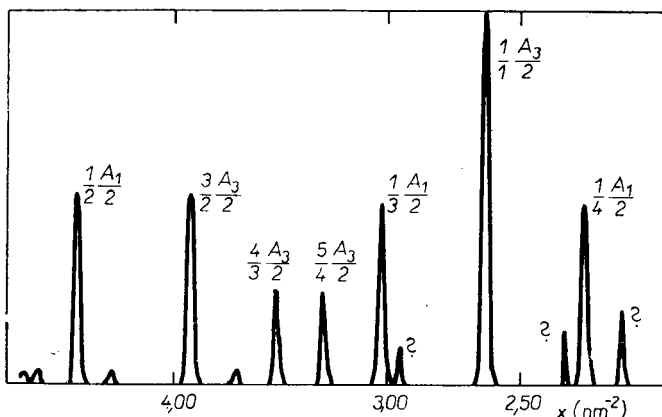
Pro soustavy s nižší symetrií obdržíme obecně vytvořenou  $F(x, j)$  jako superpozici  $F(x, j)$  pro možné typy  $I$ . Obecně vytvořená  $F(x, j)$  je proto pro řešení těchto soustav nepoužitelná. Při ověřování možností postupu se však ukázalo, že lze nalést jisté omezující podmínky pro tvorbu  $R$  a  $S$  takové, že v  $S$  v závislosti na vektorech indexů  $I$  zadaných  $Q$  převážně vznikají prvky s typy indexů  $(i_1, 0, 0, 0, 0, 0)$ ,  $(0, i_2, 0, 0, 0, 0)$ , atd. Funkce  $F(x, j)$  je potom superpozicí  $F(x, j)$  pro jednotlivé nalezené parametry  $A$  a její průběh se zjednodušuje (toto platí i pro směsi látek, kdy se prakticky pouze zvyšuje počet parametrů v systému, např. směs dvou kubických látek bude mít obdobnou  $F(x, j)$  jako látka tetragonální; že jde o směs látek lze prokázat indexováním difrakcí).

Pokud šlo o čistou látku, bylo bráno v úvahu pouze deset nejmenších difrakčních úhlů  $\theta$ . To v podstatě zaručuje, že v  $R$  nebudou vznikat dvojice prvků s velkými prvky  $I$ , čímž se zvýší pravděpodobnost, že v  $S$  budou vznikat dvojice prvků

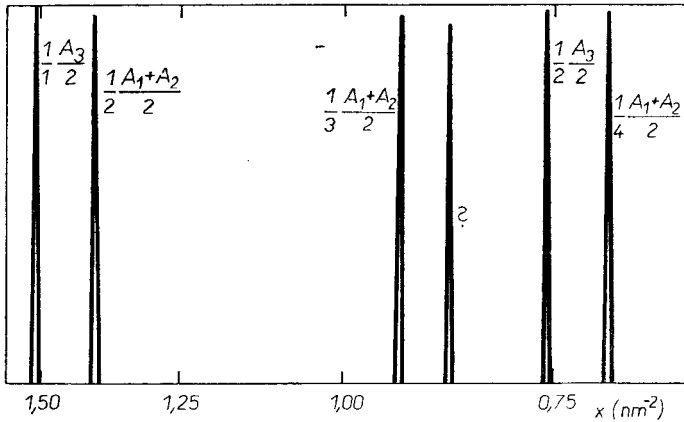
s indexy typu  $(i_1, 0, 0, 0, 0)$ , atd. Při zvyšování počtu difrakcí se  $F(x, j)$  stávala nevýraznou, neboť počet dvojic prvků z  $S$  s požadovaným typem indexů klesal. Byly tvořeny  $R$  o 300 dvojicích prvků tak, že žádný  $QMAX \in R$  nebyl větší než největší  $QMAX$  z původní  $P$  (kromě prvního cyklu součtů, které byly prováděny bez omezení), což opět zaručuje, že v  $R$  nebudou vznikat dvojice prvků s velkými  $i \in I$ . Byly tvořeny  $S$  o 2700 dvojicích prvků s tím, že nebyly tvořeny prvky menší,



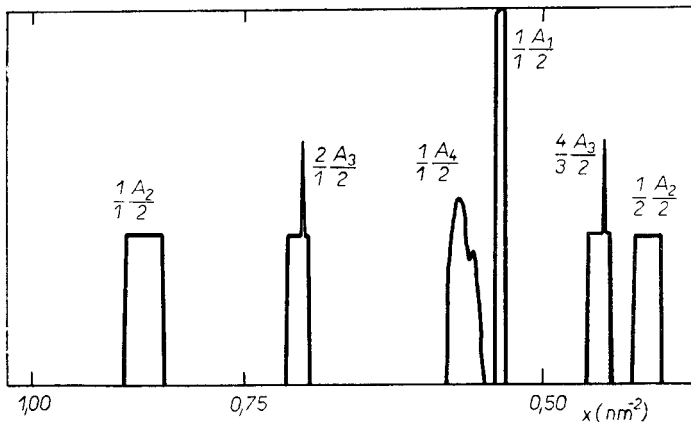
Obr. 3. Část  $F(x, 2)$  pro difrakce  $PbTiO_3$  (tetragonální soustava,  $A_1 = A_2 = 6,578 \text{ nm}^{-2}$ ,  $A_3 = 5,797 \text{ nm}^{-2}$ ) [19]. Zadány byly difrakce 10,70, 11,39, 15,73, 16,22, 19,59, 21,78, 23, 27, 24,85, 25,87, 26,21° ( $\Delta\Theta = \pm 0,05^\circ$ ) při použití záření  $CuK\alpha_1$ . Odečtené  $\frac{1}{2} \frac{A_1}{2} = 1,641 \text{ nm}^{-2}$  se od  $\frac{A_1}{4}$  liší o 0,2 %, odečtené  $\frac{1}{2} \frac{A_3}{2} = 1,451 \text{ nm}^{-2}$  se od  $\frac{A_3}{4}$  liší o 0,1 %,  $F(1,641, 2) \sim 700$ ,  $F(1,451, 2) \sim 450$ .



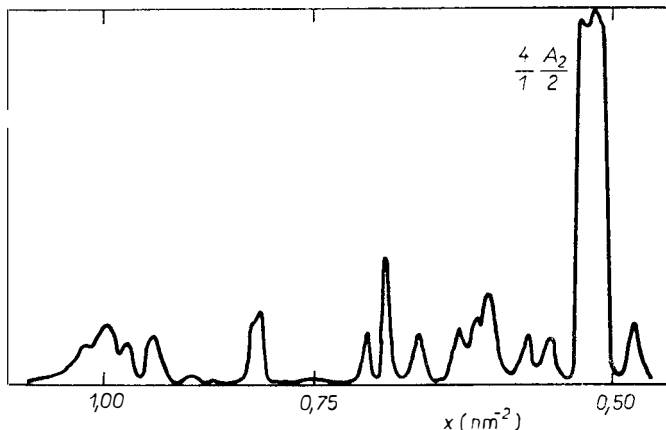
Obr. 4. Část  $F(x, 2)$  pro difrakce  $BeO$  (hexagonální soustava,  $A_1 = A_2 = 18,32 \text{ nm}^{-2}$ ,  $A_3 = 5,213 \text{ nm}^{-2}$ ) [19]. Zadány byly difrakce 19,24, 20,60, 21,95, 28,82, 34,82, 38,48, 41,25, 42,13, 43,03, 44,66° ( $\Delta\Theta = \pm 0,05^\circ$ ) při použití záření  $CuK\alpha_1$ . Odečtené  $\frac{1}{2} \frac{A_1}{2} = 4,578 \text{ nm}^{-2}$  se od  $\frac{A_1}{4}$  liší o 0,05 %, odečtené  $\frac{1}{2} \frac{A_3}{2} = 2,618 \text{ nm}^{-2}$  se od  $\frac{A_3}{2}$  liší o 0,45 %,  $F(4,578, 2) \sim 280$ ,  $F(2,618, 2) \sim 550$ .



Obr. 5. Část  $F(x, 2)$  pro difrakce  $\text{CaCO}_3$  (ortorombická soustava,  $A_1 = 4,066 \text{ nm}^{-2}$ ,  $A_2 = 1,575 \text{ nm}^{-2}$ ,  $A_3 = 3,034 \text{ nm}^{-2}$ ) [19]. Zadány byly difrakce 10,54, 13,11, 13,61, 15,56, 16,39, 16,58, 18,09, 18,65, 18,95, 19,21° ( $\Delta\Theta = \pm 0,05^\circ$ ) při použití záření  $\text{CuK}\alpha$ . Odečtené  $\frac{1}{2} \frac{A_1 + A_2}{2} = 1,402 \text{ nm}^{-2}$  se od  $\frac{A_1 + A_2}{4}$  liší o 0,60 %, odečtené  $\frac{1}{1} \frac{A_3}{2} = 1,513 \text{ nm}^{-2}$  se od  $\frac{A_3}{2}$  liší o 0,25 %,  $F(1,402, 2) \sim 310$ ,  $F(1,513, 2) \sim 320$ .



Obr. 6. Část  $F(x, 2)$  pro difrakce  $\text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_{11} \cdot 13\text{H}_2\text{O}$  (monoklínická soustava,  $A_1 = 1,061 \text{ nm}^{-2}$ ,  $A_2 = 1,697 \text{ nm}^{-2}$ ,  $A_3 = 0,6876 \text{ nm}^{-2}$ ,  $A_4 = 1,093 \text{ nm}^{-2}$ ) [19]. Zadány byly difrakce 5,83, 7,41, 9,40, 11,55, 11,99, 12,91, 13,22, 14,26, 14,74° ( $\Delta\Theta = \pm 0,05^\circ$ ) při použití záření  $\text{CuK}\alpha$ . Odečtené  $\frac{1}{1} \frac{A_1}{2} = 0,5320 \text{ nm}^{-2}$  se od  $\frac{A_1}{2}$  liší o 0,3 %, odečtené  $\frac{1}{1} \frac{A_2}{2} = 0,8563 \text{ nm}^{-2}$  se od  $\frac{A_2}{2}$  liší o 0,9 %, odečtené  $\frac{2}{1} \frac{A_3}{2} = 0,7000 \text{ nm}^{-2}$  se od  $\frac{A_3}{1}$  liší o 1,8 %, odečtené  $\frac{1}{1} \frac{A_4}{2} = 0,5575 \text{ nm}^{-2}$  se od  $\frac{A_4}{2}$  liší o 2,0 %,  $F(0,5320, 2) \sim 400$ ,  $F(0,8563, 2) \sim 160$ ,  $F(0,7000, 2) \sim 160$ ,  $F(0,5575, 2) \sim 200$ .



Obr. 7. Část  $F(x, 2)$  pro  $\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH}, \text{F})_2$  (monoklinická soustava,  $A_1 = 3,751 \text{ nm}^{-2}$ ,  $A_2 = 0,2513 \text{ nm}^{-2}$ ,  $A_3 = 1,226 \text{ nm}^{-2}$ ,  $A_4 = 0,1953 \text{ nm}^{-2}$ ) [19]. Zadány byly difrakce 4,44, 8,92, 9,93, 10,23, 10,81, 11,25, 11,46, 11,93, 12,80, 13,34° ( $\Delta\theta = \pm 0,05^\circ$ ) při použití záření  $\text{CuK}\alpha$ . Odečtené  $\frac{4}{1} \frac{A_2}{2} = 0,5035 \text{ nm}^{-2}$  se od  $2 \cdot A_2$  liší o 0,2 %,  $F(0,5035, 2) \sim 400$ .

než je spodní mez intervalu, na kterém byla  $F(x, j)$  právě počítána a větší než padesátinásobek horní meze tohoto intervalu. Velikosti  $R$  a  $S$  byly zvoleny vzhledem k počtu difrakcí, z kterých byla tvořena  $P$ .  $F(x, j)$  byla počítána s krokem  $x_{n+1} = x_n - \Delta x$ .  $y$  s  $\Delta x = 0,0006 \cdot x_n$  a s  $y = 6$ .

Na obr. 3–7 jsou uvedeny průběhy  $F(x, 2)$ , které byly tvořeny za výše uvedeníh podmínek, pro některé látky nižší symetrie. Použitelnost navrhovaného postupu pro látky nižší symetrie je diskutována v následujícím odstavci.

## VÝSLEDKY A DISKUSE

Navrhovaný postup byl ověřován na padesáti látkách většiny krystalografických soustav (tab. II). Jelikož nebyl k dispozici dostatečný počet vlastních dat, byly příklady pro ověřování převzaty náhodně z literatury [19], přičemž byla použita pouze nej kvalitnější data. Chyba difrakcí byla uvažována  $\Delta\theta = \pm 0,05^\circ$ , neboť difrakce převzaté z literatury byly udávány v hodnotách  $d$  (převážná většina látek byla měřena za použití záření  $\text{CuK}\alpha$ ). Vzhledem k zadávaným přesnostem difrakcí nebyla testována soustava triklinická.

Přestože srovnání výsledků navrhovaného postupu s ostatními postupy (tab. I) není pro postup příliš příznivé, je nutno zvážit několik skutečností. Nestatistické postupy jsou spolehlivé do chyby určení difrakcí  $\Delta\theta < 0,01^\circ$ . Tato chyba byla zřejmě překročena již přepočty tabelovaných dat. Dále byly  $F(x, 2)$  počítány pouze jednou z prvních deseti difrakcí. Proto lze při přesnějších datech a vyčerpávajícím zpracování rentgenografických záznamů očekávat podstatně lepší spolehlivost navrhovaného postupu, jak z hlediska přehlednosti záznamů, tak i z hlediska počtu určených parametrů. Toto je v soulase s výsledky řešení záznamů neznámých látek, kdy při řešení asi dvaceti záznamů bylo 80–90 % záznamů řešeno s výsledky velice reálnými.

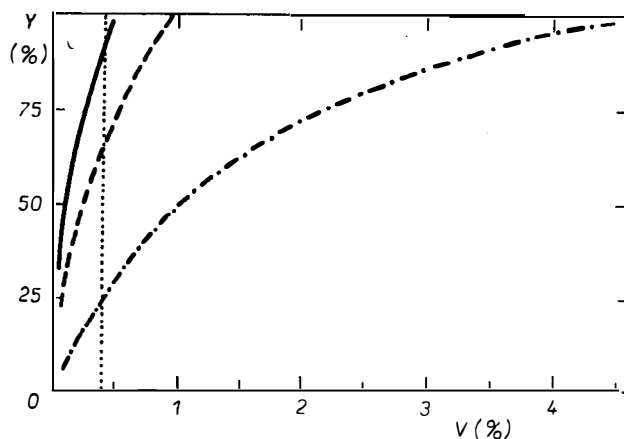
Kvalita  $F(x, 2)$  byla závislá především na charakteru zadaných difrakcí a sou-

Tabulka II

Přehled úspěšnosti navrhovaného postupu (ve sloupci přehlednost je uveden počet určených parametrů z celkového počtu vyhodnocených maxim)

Soustava	Určeno parametrů [%]				Přehlednost [%]
	od	do	průměrně	na jednu funkci	
Tetragonální	50	100	85	1,7	60
Hexagonální	0	100	70	1,4	70
Ortorombická	0	100	45	1,4	40
Monoklinická	0	100	30	1,3	20

stavě látky. S klesající symetrií se čitelnost záznamů snižovala a většinou bylo možné určit pouze nejmenší parametry  $A$  (největší přímé parametry). Pro látky nižší symetrie se na  $F(x, 2)$  často objevovala maxima odpovídající jednoduchým lineárním kombinacím parametrů. Pro tyto látky byla rovněž pozorována kubická pseudoindexování a nepopsatelná maxima. Všechny výše uvedené nedostatky lze očekávat a jsou způsobeny tím, že  $F(x, j)$  odráží všechny možné relace mezi zadanými difrakcemi (při uvažované chybě). Průběh  $F(x, j)$  lze proto změnit jinou volbou zadání difrakcí a získané výsledky je výhodné porovnávat. Tyto změny nastávají pro látky nižší symetrie než kubické, kdy deset zadávaných difrakcí látky dostatečně nepopisuje. (Průběh  $F(x, j)$  lze pochopitelně ovlivnit i jinými způsoby, např. je výhodné v případě určení jednoho parametru odečíst od hodnot  $Q$  jeho příslušné násobky získané z porovnání určeného parametru s rozdíly původních difrakcí.) Z hlediska intenzit docházelo se vzrůstajícím počtem najednou určených parametrů k potlačení nižších maxim  $F(x, 2)$ , což je způsobeno jednak narůstajícím pozadím a jednak poklesem intenzity maxim a tím porušováním statistiky. Obecně je nutno uvážit, že pro látky nižší symetrie mohou být



Obr. 8. Na obrázku je znázorněna závislost mezi relativním počtem získaných parametrů ( $Y$ ) a přesností získaných parametrů ( $V$ ), které lze na  $F(x, 2)$  odečíst; pro soustavy tetragonální a hexagonální (plná křivka), soustavu ortorombickou (čárkovaná křivka) a soustavu monoklinickou (čerchovaná křivka). Tečkovaná je vyznačena odhadovaná přesnost odečtení maxim.

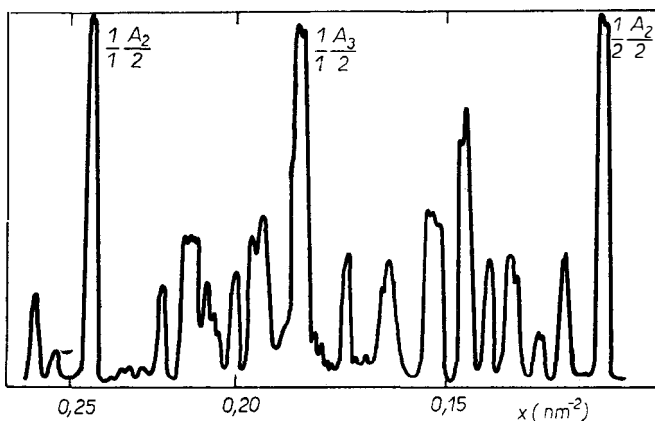


získány pro některé parametry  $F(x, j)$  z takových rozdílů difrakcí (některé prvky množiny  $S$ ), v jejichž  $l$  např.  $(i_1, 0, 0, 0, 0, 0)$  je např. většina  $i_1$  sudá, nebo např. většina  $i_1$  rovna jedné, nebo např. většina  $i_1$  rovna dvěma. V těchto případech potom dochází k přirozené deformaci  $F(x, j)$ . V prvním případě bude odečtené  $A_1$  rovno  $2A_1$ , v druhém případě budou potlačena všechna nižší maxima  $F(x, j)$  a v dalším případě bude odečtené  $A_1$  rovno  $2A_1$  a budou potlačena všechna nižší maxima  $F(x, j)$ . K větším odchýlkám od teorie docházelo v případech, kdy se  $F(x, 2)$  pro dva parametry překrývaly.

Tabulka III

Část difraktografického záznamu neznámé látky

$h$	$k$	$l$	$2\Theta$ pozorované	$2\Theta$ vypočtené	Rozdíl
0	1	1	9,44099	9,50828	-0,06728
0	0	2	12,40099	12,47258	-0,07159
0	1	2	14,34099	14,40492	-0,06393
1	0	0	16,70097	16,77898	-0,07800
1	0	1	17,90097	17,91280	-0,01183
0	2	2	19,04097	19,08234	-0,04137
1	0	2	20,94098	20,96069	-0,01971
0	2	3	23,70097	23,71605	-0,01508
-1	1	3	24,20097	24,22038	-0,01941
0	0	4	25,06097	25,09564	-0,03467



Obr. 9. Část  $F(x, 2)$  pro neznámou látku (monoklinická soustava,  $A_1 = 2,661 \text{ nm}^{-2}$ ,  $A_2 = 0,4896 \text{ nm}^{-2}$ ,  $A_3 = 0,3687 \text{ nm}^{-2}$ ,  $A_4 = 0,9673 \text{ nm}^{-2}$ ). Zadány byly difrakce 4,75, 6,22, 7,18, 8,35, 8,92, 9,50, 10,45, 11,85, 12,10, 12,50° ( $\Delta\Theta = \pm 0,05^\circ$ ) při použití záření  $\text{CuK}\alpha_1$ . Odečtené  $\frac{1}{1} \frac{A_2}{2} = 0,2415 \text{ nm}^{-2}$  se od  $\frac{A_2}{2}$  liší o 1,4 %, odečtené  $\frac{1}{1} \frac{A_3}{2} = 0,1823 \text{ nm}^{-2}$  se od  $\frac{A_3}{2}$  liší o 1,1 %,  $F(0,2415, 2) \sim 270$ ,  $F(0,1823, 2) \sim 270$ .

Výše popsané výsledky zkreslila menší přesnost zadání difrakcí (kubická pseudoindexování, nepopsatelná maxima). Takto zadaná přesnost by však neměla podstatně ovlivnit přesnost odečtených parametrů  $A$ , která je závislá na skutečné přesnosti zadaných difrakcí. Tyto údaje jsou pro sledované soustavy uvedeny na obr. 8. S klesající symetrií klesá přesnost odečtení parametrů; přesnost tetragonálních a hexagonálních parametrů leží v mezích přesnosti odečtení (0,36 %), přesnost ortorombických parametrů je již menší a pro monoklinickou soustavu jsou odečtené parametry na hranici použitelnosti.

K demonstraci možností postupu byla vybrána ukázka určení mřížkových parametrů monoklinické látky z difraktografického záznamu v kombinaci s metodou otáčeného krystalu. Metodou otáčeného krystalu byl určen parametr 0,673 nm ( $2,208 \text{ nm}^{-2}$ ). Porovnání této hodnoty s difraktografickým záznamem ukázalo (tab. III), že možná jde o parametr  $a$  nebo  $b$ , neboť případné difrakce (001) nebo (002) atd. se na záznamu nevyskytovaly. Z tohoto porovnání vyplynula, za předpokladu difrakce (100) následující za hodnotou úhlu odpovídající hodnotě 0,673 nm, možná hodnota úhlu  $\gamma = 115^\circ$ . Byla vytvořena  $F(x, 2)$  ze souboru prvních deseti difrakcí záznamu za podmínek ověřování postupu (obr. 9). Přestože  $F(x, 2)$  nebyla příliš kvalitní (důsledek menší přesností zadaných difrakcí a širších intervalů přesnosti), bylo možné určit dvě výraznější maxima pro  $x = 0,1823$  a  $0,2415 \text{ nm}^{-2}$ . Po indexování prvních deseti difrakcí, zpřesnění parametrů (program XRAY-72, OVC VŠ Praha), po indexování dalších difrakcí a zpřesnění parametrů atd. (celkem bylo zpracováno 23 difrakcí) byly získány mřížkové parametry:  $a = 0,6769 \pm 0,0006 \text{ nm}$ ,  $b = 1,578 \pm 0,002 \text{ nm}$ ,  $c = 1,647 \pm 0,001 \text{ nm}$ ,  $\gamma = 115,08 \pm 0,09^\circ$ . Rovněž vypočtená hustota byla ve výborné shodě s hustotou odhadnutou na základě analogie s obdobnou látkou.

## ZÁVĚR

Navrhovaný postup navazuje na dříve publikované práce, určující mřížkové parametry neznámé látky na základě statistiky. Umožňuje určit najednou mřížkové parametry látky bez ohledu na soustavu. Pro látky vyšší symetrie než monoklinické poskytuje při plném využití možností postupu spolehlivá data pro indexování difrakcí. Postup selhává většinou v případech, kdy některé parametry  $A$  jsou asi desetkrát menší než parametry ostatní. Tyto ostatní parametry pak nelze z průběhu  $F(x, j)$  určit, většinou bývají určeny při ověřování spolehlivosti získaných parametrů indexováním difrakcí. Spotřeba strojového času se pohybuje okolo 300 sekund na jednu  $F(x, j)$  na počítači ICL-4-72. Výhodou navrhovaného postupu je, že zobrazuje všechny relace mezi zadanými difrakcemi v rámci určité přesnosti difrakcí. Postup nevyžaduje žádná omezení z hlediska hodnot parametrů, naopak z průběhu  $F(x, j)$  je zřejmé, do jakých hodnot je reálné parametry v zadaném souboru difrakcí hledat, neboť s klesajícím  $x$  roste počet nepopsatelných maxim a pseudoindexování. Nevýhodou navrhovaného postupu je prozatím náročnost a nutná zkušenost při vyhodnocování získaných funkcí a nutnost ověřování získaných možných parametrů.

Uvedené informace o navrhovaném postupu je nutno chápat pouze jako informace úvodní. Jeho možnosti a širší použitelnost jsou předmětem dalšího studia.

Autoři děkují Ing. V. Seidlovi, CSc., z katedry mineralogie VŠCHT, za cenné diskuse v průběhu navrhování a ověřování postupu.

Dále autoři děkují Ing. S. Ďurovičovi, CSc., a Ing. L. Smrčkovi, CSc., z Ústavu anorganické chemie SAV, za zásadní připomínky k obsahu práce.

Literatura

- [1] Lipson H.: Acta Cryst. 2, 43 (1949).
- [2] Azarov L. a Buerger M.: *Metod poroška v rentgenografii*, Izdatel'stvo inostrannoj literatury, Moskva 1961 (překlad z angličtiny).
- [3] Kohlbeck F. a Hörl E. M.: J. Appl. Cryst. 9, 28 (1976).
- [4] Kohlbeck F. a Hörl E. M.: J. Appl. Cryst. 11, 60 (1978).
- [5] Louër D. a Louër M.: J. Appl. Cryst. 5, 271 (1972).
- [6] Shirley R.: Acta Cryst. A31, S197 (1975).
- [7] Shirley R.: *Indexing Powder Diagrams*, Invited Lecture for the 1978 International Summer School on Crystallographic Computing, Chemical Physics Department, University of Surrey, Guildford, England.
- [8] Smith G. S. a Kahara E.: J. Appl. Cryst. 8, 681 (1975).
- [9] Smith G. S.: J. Appl. Cryst. 9, 424 (1976).
- [10] Smith G. S.: J. Appl. Cryst. 10, 252 (1977).
- [11] Taupin D.: J. Appl. Cryst. 1, 178 (1968).
- [12] Taupin D.: J. Appl. Cryst. 6, 380 (1973).
- [13] Visser J. W.: J. Appl. Cryst. 2, 89 (1969).
- [14] Wolff P. M. de: Acta Cryst. 10, 590 (1957).
- [15] Wolff P. M. de: Acta Cryst. 11, 664 (1958).
- [16] Wolff P. M. de: J. Appl. Cryst. 1, 108 (1968).
- [17] Wolff P. M. de: J. Appl. Cryst. 5, 243 (1972).
- [18] Berry L. G., Thompson R. M.: *X-ray Powder Data for the Minerals — The Peacock Atlas*, Geological Society of America, New York 1962.
- [19] *Selected Powder Diffraction Data for Minerals*, J.C.P.D.S., Philadelphia 1974.

К ОПРЕДЕЛЕНИЮ ПАРАМЕТРОВ РЕШЕТКИ  
ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Богумил Гаек, Ян Ондрачек

кафедра неорганической химии, Химико-технологический институт, 166 28 Прага

Предлагаемый метод является продолжением ранее опубликованной работы [1, 2], посвященной определению параметров решетки неизвестного вещества статистическим путем. С его помощью можно одновременно установить параметры решетки без учета системы. В случае веществ более высокой симметрии, чем моноклинической, при полном использовании всех возможностей метода можно получать надежные данные, служащие для вынесения показателей преломления. Метод отказывается прежде всего в случаях, когда некоторые параметры достигают величины в три раза больше по сравнению с остальными параметрами, которые, как правило, определяются при проверке надежности полученных параметров вынесением показателей преломления. Для проведения работы с помощью вычислительной машины требуется около 300 секунд. Преимущество приводимого метода заключается в том, что он изображает все соотношения между заданными дифракциями в рамках данной точности дифракций. Метод не требует никаких ограничений с точки зрения величин параметров, наоборот, очевидно, до каких величин реально параметры в заданном наборе дифракций устанавливать. Недостаток приводимого метода заключается до сих пор в требовательности и необходимом богатом опыте при оценке полученных функций и необходимости проверки получаемых параметров.

Рис. 1. Часть  $F(x, 2)$  для дифракций золота (кубическая система,  $A_1 = 6,013 \text{ нм}^{-2}$ ) [18]. Были заданы дифракции 19,10, 22,20, 32,30, 38,85, 40,90, 49,00, 55,30, 57,65, 67,65, 78,75° ( $\Delta\theta = \pm 0,10^\circ$ ) при использовании излучения  $\text{CuK}\alpha$ . При отсчете  $\frac{1}{1}$

$$\frac{A_1}{2} = 3,010 \text{ нм}^{-2} \text{ отличаются от } \frac{A_1}{2} \text{ на } 0,1 \%, F(3,010, 2) \sim 1600.$$

Рис. 2. Часть  $F(x, 2)$  для дифракций золота (кубическая система,  $A_1 = 6,013 \text{ нм}^{-2}$ ) [18]. Дифракцию 32,30° (рис. 1) заменили случайно величиной 35,30°. При отсчете  $\frac{1}{1}$

$$\frac{A_1}{2} = 3,010 \text{ нм}^{-2} \text{ отличаются от } \frac{A_1}{2} \text{ на } 0,1 \%, F(3,010, 2) \sim 600.$$

Рис. 3. Часть  $F(x, 2)$  для дифракций  $\text{PbTiO}_3$  (тетрагональная система,  $A_1 = A_2 = 6,578 \text{ нм}^{-2}$ ,  $A_3 = 5,797 \text{ нм}^{-2}$ ) [19]. Были заданы дифракции 10,70, 11,39, 15,73, 16,22, 19,59, 21,78, 23,27, 24,85, 25,87, 26,21° ( $\Delta\theta = \pm 0,05^\circ$ ) при использовании излучения  $\text{CuK}\alpha_1$ . При отсчете  $\frac{1}{2} \frac{A_1}{2} = 1,641 \text{ нм}^{-2}$  отличаются от  $\frac{A_1}{4}$  на 0,2 %, при отсчете  $\frac{1}{2} \frac{A_3}{2} = 1,451 \text{ нм}^{-2}$  от  $\frac{A_3}{4}$  на 0,1 %,  $F(1,641, 2) \sim 700$ ,  $F(1,451, 2) \sim 450$ .

Рис. 4. Часть  $F(x, 2)$  для дифракций  $\text{BeO}$  (гексагональная система,  $A_1 = A_2 = 18,32 \text{ нм}^{-2}$ ,  $A_3 = 5,213 \text{ нм}^{-2}$ ) [19]. Были заданы дифракции 19,24, 20,60, 21,95, 28,82, 34,82, 38,48, 41,25, 42,13, 43,03, 44,66° ( $\Delta\theta = \pm 0,05^\circ$ ) при использовании излучения  $\text{CuK}\alpha_1$ . При отсчете  $\frac{1}{2} \frac{A_1}{2} = 4,578 \text{ нм}^{-2}$  отличаются от  $\frac{A_1}{4}$  на 0,05 %, при отсчете  $\frac{1}{1} \frac{A_3}{2} = 2,618 \text{ нм}^{-2}$  отличаются от  $\frac{A_3}{2}$  на 0,45 %,  $F(4,578, 2) \sim 280$ ,  $F(2,618, 2) \sim 550$ .

Рис. 5. Часть  $F(x, 2)$  для дифракций  $\text{CaCO}_3$  (орторомбическая система,  $A_1 = 4,066 \text{ нм}^{-2}$ ,  $A_2 = 1,575 \text{ нм}^{-2}$ ,  $A_3 = 3,034 \text{ нм}^{-2}$ ) [19]. Были заданы дифракции 10,54, 13,11, 13,61, 15,56, 16,39, 16,58, 18,09, 18,65, 18,95, 19,21° ( $\Delta\theta = \pm 0,05^\circ$ ) при использовании излучения  $\text{CuK}\alpha_1$ . При отсчете  $\frac{1}{2} \frac{A_1 + A_2}{2} = 1,402 \text{ нм}^{-2}$  отличаются от  $\frac{A_1 + A_2}{4}$  на 0,60 %, при отсчете  $\frac{1}{1} \frac{A_3}{2} = 1,513 \text{ нм}^{-2}$  от  $\frac{A_3}{2}$  на 0,25 %,  $F(1,402, 2) \sim 310$ ,  $F(1,513, 2) \sim 320$ .

Рис. 6. Часть  $F(x, 2)$  для дифракций  $\text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_{11} \cdot 13\text{H}_2\text{O}$  (моноклиническая система,  $A_1 = 1,061 \text{ нм}^{-2}$ ,  $A_2 = 1,697 \text{ нм}^{-2}$ ,  $A_3 = 0,6876 \text{ нм}^{-2}$ ,  $A_4 = 1,093 \text{ нм}^{-2}$ ) [19]. Были заданы дифракции 5,83, 7,41, 9,40, 11,55, 11,99, 12,91, 13,22, 14,26, 14,74° ( $\Delta\theta = \pm 0,05^\circ$ ) при использовании излучения  $\text{CuK}\alpha$ . При отсчете  $\frac{1}{1} \frac{A_1}{2} = 0,5320 \text{ нм}^{-2}$  отличаются от  $\frac{A_1}{2}$  на 0,3 %, при отсчете  $\frac{1}{1} \frac{A_2}{2} = 0,8563 \text{ нм}^{-2}$  отличаются от  $\frac{A_2}{2}$  на 0,9 %, при отсчете  $\frac{2}{1} \frac{A_3}{2} = 0,7000 \text{ нм}^{-2}$  от  $\frac{A_3}{1}$  на 1,8 %, при отсчете  $\frac{1}{1} \frac{A_4}{2} = 0,5575 \text{ нм}^{-2}$  от  $\frac{A_4}{2}$  на 2,0 %,  $F(0,5320, 2) \sim 400$ ,  $(0,8563, 2) \sim 160$ ,  $F(0,7000, 2) \sim 160$ ,  $F(0,5575, 2) \sim 200$ .

Рис. 7. Часть  $F(x, 2)$  для  $\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH}, \text{F})_2$  (моноклиническая система,  $A_1 = 3,751 \text{ нм}^{-2}$ ,  $A_2 = 0,2513 \text{ нм}^{-2}$ ,  $A_3 = 1,226 \text{ нм}^{-2}$ ,  $A_4 = 0,1953 \text{ нм}^{-2}$ ) [19]. Были заданы дифракции 4,44, 8,92, 9,93, 10,23, 10,81, 11,25, 11,46, 11,93, 12,80, 13,34° ( $\Delta\theta = \pm 0,05^\circ$ ) при использовании излучения  $\text{CuK}\alpha$ . При отсчете  $\frac{4}{1} \frac{A_2}{2} = 0,5035 \text{ нм}^{-2}$  отличаются от  $2 \cdot A_2$  на 0,2 %,  $F(0,5035, 2) \sim 400$ .

Рис. 8. На рисунке изображается зависимость между относительным количеством полученных параметров ( $V$ ) и точностью полученных параметров ( $V$ ), которые можно на  $F(x, 2)$  вычитать; для систем тетрагональной и гексагональной (сплошная линия), системы орторомбической (штриховая линия) и системы моноклинической (штрихпунктирная линия). Пунктирная линия изображает предполагаемую точность отсчета максимумов.

Рис. 9. Часть  $F(x, 2)$  для неизвестного вещества (моноклиническая система,  $A_1 = 2,661 \text{ нм}^{-2}$ ,  $A_2 = 0,4896 \text{ нм}^{-2}$ ,  $A_3 = 0,3687 \text{ нм}^{-2}$ ,  $A_4 = 0,9673 \text{ нм}^{-2}$ ). Были заданы дифракции 4,75, 6,22, 7,13, 8,35, 8,92, 9,50, 10,45, 11,85, 12,10, 12,50° ( $\Delta\theta = \pm 0,05^\circ$ ) при использовании излучения  $\text{CuK}\alpha_1$ . При отсчете  $\frac{1}{1} \frac{A_2}{2} = 0,2415 \text{ нм}^{-2}$  отличаются от  $\frac{A_2}{2}$  на 1,4 %, при отсчете  $\frac{1}{1} \frac{A_3}{2} = 0,1823 \text{ нм}^{-2}$  отличаются от  $\frac{A_3}{2}$  на 1,1 %,  $F(0,2415, 2) \sim 270$ ,  $F(0,1823, 2) \sim 270$ .

## ON THE DETERMINATION OF LATTICE PARAMETERS OF POLYCRYSTALLINE SUBSTANCES

Bohumil Hájek, Jan Ondráček

*Department of Inorganic Chemistry, Institute of Chemical Technology, 166 28 Prague*

The procedure suggested in the paper represents further development of the studies published earlier [1, 2] and dealing with the determination of lattice parameters of an unknown substance on the basis of statistics. It allows to establish at once the lattice parameters of a substance regardless of its system. With the substances of higher than monoclinic symmetry, it yields reliable data for diffraction indexing bases the procedure possibilities have been fully utilized. The procedure fails mostly in those instances when some of the parameters are about three times as high as the others. These other parameters are usually determined in the reliability assessment of the parameters obtained using diffraction indexing. With the ICL-4-72 computer, the computation proper takes about 300 seconds. The suggested procedure has the advantage of plotting all the relations between the diffractions within the frame work of their accuracy. The procedure does not require any limitations from the standpoint of parameter values; on the contrary, it is obvious up to what values the parameters should be sought within the set of diffractions in question. The procedure has the disadvantage of being so far quite demanding, of requiring some experience in the evaluation of the functions obtained, and of having to verify the possible parameters obtained.

Fig. 1. Part  $F(x, 2)$  for diffractions of gold (cubic system,  $A_1 = 6.013 \text{ nm}^{-2}$ ) [18]. Specified diffractions: 19.10, 22.20, 32.30, 38.85, 40.90, 49.00, 55.30, 57.65, 67.65, 78.75° ( $\Delta\Theta = \pm 0.10^\circ$ ) when using  $\text{CuK}\alpha_1$  radiation. The read-off  $\frac{1}{I} \frac{A_1}{2} = 3.010 \text{ nm}^{-2}$  differs from  $\frac{A_1}{2}$  by 0.1 %,  $F(3.010, 2) \sim 1600$ .

Fig. 2. Part  $F(x, 2)$  for diffractions of gold (cubic system,  $A_1 = 6.013 \text{ nm}^{-2}$ ) [18]. The 32.30° diffraction (Fig. 1) was replaced at random by the value of 35.30°. The read-off  $\frac{1}{I} \frac{A_1}{2} = 3.010 \text{ nm}^{-2}$  differs from  $\frac{A_1}{2}$  by 0.1 %,  $F(3.010, 2) \sim 600$ .

Fig. 3. Part  $F(x, 2)$  for diffractions of  $\text{PbTiO}_3$  (tetragonal system,  $A_1 = A_2 = 6.578 \text{ nm}^{-2}$ ,  $A_3 = 5.797 \text{ nm}^{-2}$ ) [19]. Specified diffractions: 10.70, 11.39, 15.73, 16.22, 19.59, 21.78, 23.27, 24.85, 25.87, 26.21° ( $\Delta\Theta = \pm 0.05^\circ$ ) when using  $\text{CuK}\alpha_1$  radiation. The read-off  $\frac{1}{I} \frac{A_1}{2} = 1.641 \text{ nm}^{-2}$  differs from  $\frac{A_1}{4}$  by 0.2 %, the read-off  $\frac{1}{I} \frac{A_3}{2} = 1.451 \text{ nm}^{-2}$  differs from  $\frac{A_3}{4}$  by 0.1 %,  $F(1.641, 2) \sim 700$ ,  $F(1.451, 2) \sim 450$ .

Fig. 4. Part  $F(x, 2)$  for diffractions of BeO (hexagonal system,  $A_1 = A_2 = 18.32 \text{ nm}^{-2}$ ,  $A_3 = 5.213 \text{ nm}^{-2}$ ) [19]. Specified diffractions: 19.24, 20.60, 21.95, 28.82, 34.82, 38.48, 41.25, 42.13, 43.03, 44.66° ( $\Delta\Theta = \pm 0.05^\circ$ ) when using  $\text{CuK}\alpha_1$  radiation. The read-off  $\frac{1}{I} \frac{A_1}{2} = 4.578 \text{ nm}^{-2}$  differs from  $\frac{A_1}{4}$  by 0.05 %, the read-off  $\frac{1}{I} \frac{A_3}{2} = 2.618 \text{ nm}^{-2}$  differs from  $\frac{A_3}{2}$  by 0.45 %,  $F(4.578, 2) \sim 280$ ,  $F(2.618, 2) \sim 550$ .

Fig. 5. Part of  $F(x, 2)$  for diffractions of  $\text{CaCO}_3$  (orthorhombic system,  $A_1 = 4.066 \text{ nm}^{-2}$ ,  $A_2 = 1.575 \text{ nm}^{-2}$ ,  $A_3 = 3.034 \text{ nm}^{-2}$ ) [19]. Specified diffractions: 10.54, 13.11, 13.61, 15.56, 16.39, 16.58, 18.09, 18.65, 18.95, 19.21° ( $\Delta\Theta = \pm 0.05^\circ$ ) when using  $\text{CuK}\alpha_1$  radiation. The read-off  $\frac{1}{I} \frac{A_1 + A_2}{2} = 1.402 \text{ nm}^{-2}$  differs from  $\frac{A_1 + A_2}{4}$  by 0.60 %, the read-off  $\frac{1}{I} \frac{A_3}{2} = 1.513 \text{ nm}^{-2}$  differs from  $\frac{A_3}{2}$  by 0.25 %,  $F(1.402, 2) \sim 310$ ,  $F(1.513, 2) \sim 320$ .

Fig. 6. Part of  $F(x, 2)$  for diffractions of  $\text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_{11} \cdot 13\text{H}_2\text{O}$  (monoclinic system,  $A_1 = 1.061 \text{ nm}^{-2}$ ,  $A_2 = 1.697 \text{ nm}^{-2}$ ,  $A_3 = 0.6876 \text{ nm}^{-2}$ ,  $A_4 = 1.093 \text{ nm}^{-2}$ ) [19]. Specified diffractions: 5.83, 7.41, 9.40, 11.55, 11.99, 12.91, 13.22, 14.26, 14.74° ( $\Delta\Theta = \pm 0.05^\circ$ ) when using  $\text{CuK}\alpha_1$  radiation. The read-off  $\frac{1}{I} \frac{A_1}{2} = 0.5320 \text{ nm}^{-2}$  differs from  $\frac{A_1}{2}$  by 0.3 %, the read-off

$\frac{1}{I} \frac{A_2}{2} = 0.8563 \text{ nm}^{-2}$  differs from  $\frac{A_2}{2}$  by 0.9 %, the read-off  $\frac{2}{I} \frac{A_3}{2} = 0.7000 \text{ nm}^{-2}$  differs from  $\frac{A_3}{I}$  by 1.8 %, the read-off  $\frac{1}{I} \frac{A_4}{2} = 0.5575 \text{ nm}^{-2}$  differs from  $\frac{A_4}{2}$  by 2.0 %,  $F(0.5320, 2) \sim 400$ ,  $F(0.8563, 2) \sim 160$ ,  $F(0.7000, 2) \sim 160$ ,  $F(0.5575, 2) \sim 200$ .

Fig. 7. Part of  $F(x, 2)$  for  $\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH}, \text{F})_2$  (monoclinic system,  $A_1 = 3.751 \text{ nm}^{-2}$ ,  $A_2 = 0.2513 \text{ nm}^{-2}$ ,  $A_3 = 1.226 \text{ nm}^{-2}$ ,  $A_4 = 0.1953 \text{ nm}^{-2}$ ) [19]. Specified diffractions: 4.44, 8.92, 9.93, 10.23, 10.81, 11.25, 11.46, 11.93, 12.80, 13.34° ( $\Delta\theta = \pm 0.05^\circ$ ) when using  $\text{CuK}\alpha$  radiation. The read-off  $\frac{4}{I} \frac{A_2}{2} = 0.5035 \text{ nm}^{-2}$  differs from  $2A_2$  by 0.2 %,  $F(0.5035, 2) \sim 400$ .

Fig. 8. The diagram shows a plot of the relative number of parameters obtained  $Y$  and the accuracy of the parameters obtained  $V$  that can be read off on  $F(x, 2)$ ; the tetragonal and hexagonal systems (full line), the orthorhombic system (dashed curve) and the monoclinic system (dash-and-dotted curve). The estimated accuracy of the determination of peaks is indicated with dots.

Fig. 9. Part  $F(x, 2)$  for an unknown substance (monoclinic system,  $A_1 = 2.661 \text{ nm}^{-2}$ ,  $A_2 = 0.4896 \text{ nm}^{-2}$ ,  $A_3 = 0.3687 \text{ nm}^{-2}$ ,  $A_4 = 0.9673 \text{ nm}^{-2}$ ). The specified diffractions: 4.75, 6.22, 7.18, 8.35, 8.92, 9.50, 10.45, 11.85, 12.10, 12.50° ( $\Delta\theta = \pm 0.05^\circ$ ) when using  $\text{CuK}\alpha$  radiation. The read-off  $\frac{1}{I} \frac{A_2}{2} = 0.2415 \text{ nm}^{-2}$  differs from  $\frac{A_2}{2}$  by 1.4 %, the read-off  $\frac{1}{I} \frac{A_3}{2} = 0.1823 \text{ nm}^{-2}$  differs from  $\frac{A_3}{2}$  by 1.1 %,  $F(0.2415, 2) \sim 270$ ,  $F(0.1823) \sim 270$ .