

# 同步辐射 X 射线和中子粉末衍射及 Rietvel 精化 (II)

杨传铮 谢达材. John M. Newsam

## 四、Rietveld 方法用于晶体结构研究

### 1. 结构精化

对于晶体结构大致已知或已知结构的物相, 利用同步辐射 X 射线或(和)中子粉末衍射数据, 经过 Rietveld 花样拟合结构精化, 可获得更精确的晶体结构及结构参数, 或证明已知结构的可靠性. 图 7 给出作者之一谢达材对  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  标准试样的 TOF 衍射花样拟合和精化后的图形, 表明在整个花样中计算与观测符

表 2  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  结构参数的 Rietveld 精化结果<sup>[4]</sup>

	CuK $\beta$ (PD)	MoK $\alpha$ (SD)	同步辐射 I (PD)	同步辐射 II (PD)
点阵参数				
$a$	4.75885(2)	4.75999(3)	4.7586(1)	4.7586(1)
$c$	12.9906(2)	12.99481(7)	12.9897(1)	12.9897(1)
原子坐标				
铝原子				
$x$	0	0	0	0
$y$	0	0	0	0
$z$	0.35200(7)	0.35219(1)	0.3518(1)	0.3518(1)
$B(\text{\AA}^{-2})$	0.40(1)	0.26(1)	0.68(5)	0.68(5)
氧原子				
$x$	0.6936(3)	0.69367(5)	0.6918(6)	0.6914(6)
$y$	0	0	0	0
$z$	0	0	0	0
$B(\text{\AA}^{-2})$	0.51(2)	0.28(1)	0.71(7)	0.74(7)
$R$	0.038		0.066	0.065
$R_{\text{WP}}$	0.149		0.222	0.220
$\chi^2$	1.80		2.38	2.3

SD, PD 分别表示闪烁探测器和正比探测器

(上接第 725 页)

- [4] R. W. James, *The Optical Principles of the Diffraction of X-rays*, OX BOW Press, Woodbridge, Connecticut, (1982).
- [5] G. T. Trammell, *Proceedings of the Symposium on Chemical Effects on Nuclear Transformations*, Vol. 1, International Atomic Energy Agency, Vienna, (1961), 75.

合较好. 表 2 汇总了用各种光源获得的  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  粉末衍射精化后的结构参数, 各种方法也十分一致.

有关期刊和文献大量报道了用 Rietveld 结构精化方法解决结构大致已知(或提出假设结构模型)的许多物质的结构问题.

### 2. 由粉末衍射数据解未知结构<sup>[9,10]</sup>

由粉末衍射数据解未知结构是采用从头开始的方法. 它分三个主要步骤:

(1) 准确的数据收集和给出晶胞参数和空间群的衍射花样分析;

(2) 用花样中已指标化衍射峰的积分强度作 Patterson/直接法和 Fourier/差值 Fourier 的结构分析, 给出初始结构模型;

(3) 整个衍射花样的 Rietveld 结构精化分析.

图 8 为所用的计算机程序框图.

用高分辨率同步辐射 X 射线粉末衍射数据, 经花样分析、Patterson/直接法结构分析和 Rietveld 精化的从头计算, 测定了  $\sigma\text{-}2\text{[Si}_{64}\text{O}_{128}] \cdot 4\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{N}$  的结构, 其属  $14_1/amd$  空间群,  $a = 10.2387(1)$   $c = 34.3829$   $\text{\AA}$ ,  $R_F = 0.100$ ,  $R_{\text{WP}} = 0.225$ <sup>[10]</sup>.

### 3. 沸石和催化剂的结构测定

沸石及有关催化剂在化学工业, 特别是石油化工方面尤为重要. 沸石材料的硅-铝骨架结构是了解它的化学性质和催化性能的基础, 因此测定沸石及有关微孔材料的结构十分重

- [6] J. P. Hannon and G. T. Trammell, *Phys. Rev.*, **169**(1968), 315.
- [7] J. P. Hannon et al., *Phys. Rev. B*, **32**(1985), 6374.
- [8] R. L. Cohen et al., *Phys. Rev. Lett.*, **41**(1978), 381.
- [9] E. Gerdau et al., *Phys. Rev. Lett.*, **54**(1985), 835.
- [10] E. Gerdau et al., *Phys. Rev. Lett.*, **57**(1986), 1141.
- [11] K. Witte, *Synchrotron Radiation News*, **2-3**(1989), 7.

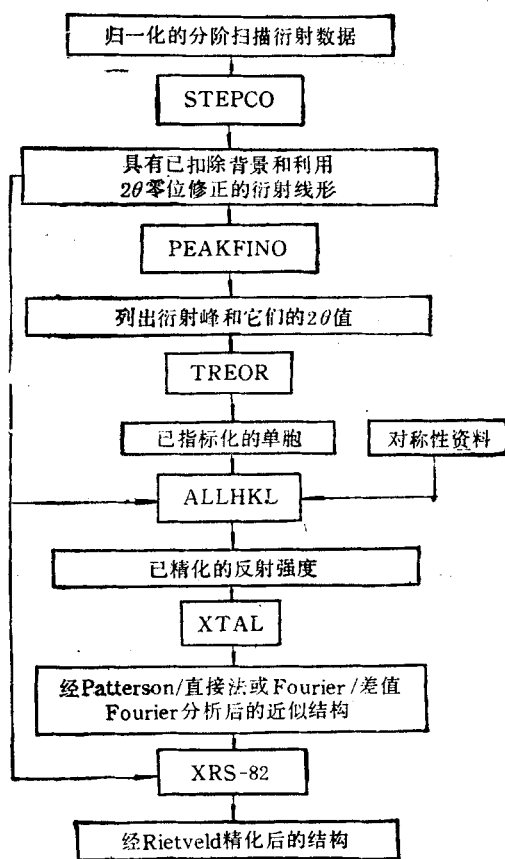


图8 粉末衍射数据从头计算结构测定计算机程序框图

要。但由于以下原因<sup>1)</sup>：(1)组成骨架的常互换的阳离子  $Si^{4+}$ ,  $Al^{3+}$  的 X 射线散射因子十分相近；(2)低的原子序数和小的 X 射线散射能力；(3)存在各种类型的结构无序，如像某些材料中的微孔体积达总体积的 50%，某些吸着物（如水）也导致结构无序，许多沸石结构对堆垛无序十分敏感，某些沸石存在两种（沿立方 $\langle 111 \rangle$ 和沿四方 $\langle 001 \rangle$ ）堆垛，这种无序导致某些衍射峰较宽化；(4)合成的沸石晶体的边长约  $5 \mu m$ ，比能供普通 X 射线源四圆衍射仪用的晶体尺度小 3 个量级；(5)由于沸石合成温度和成分范围都相当窄，因此合成的沸石粉末常常不纯或不均匀；用通常的 X 射线衍射测它们的结构十分困难。利用同步辐射 X 射线和（或）中子粉末衍射相结合却可成为测定沸石结构的有力工具。如果已知该沸石某些结构信息，如初始的骨架结构、空间群、点阵参数及主要的原子位置，则可

物理

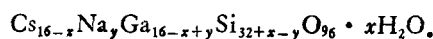
用本文第四节中的第一小节的方法逐渐精化，最后能得到较好的晶体结构；如果是未知结构，通常采用从头计算的方法，这时如果能用同步辐射 X 射线四圆衍射仪获得晶胞大小和对称性等资料，则对粉末衍射从头计算是有利的。

用镓取代铝的硅-镓沸石可能有  $NAT^{[1]}$  或  $ANA^{[2]}$  骨架结构。前者为正交点阵， $Fdd2_1$  空间群；后者为立方点阵， $Ia\bar{3}d$  空间群。一个硅-镓沸石合成成分。见表 3。

表 3

$Na_2O$	2.95	$Si:Ga$	2.46
$Cs_2O$	0.40	$Na:Ga$	0.63
$Ga_2O_3$	1.00	$Cs:Ga$	0.46
$SiO_2$	10.10		
$H_2O$	110		

其含水试样的化学式为



为了除去水，试样在  $400^\circ C$  真空中处理 12 小时，并立即封存，以收集衍射数据。图 9 给出这两种试样的中子衍射花样和 Rietveld 精化结果，其有关拟合参数见表 4。

表 4

	含水	不含水
数据点数目	941	941
有贡献反射数	238	238
原子可变参数	20	10
总的可变参数	27	17
$a(\text{Å})$	13.742(1)	13.703(2)
$U$	1.52(10)	0.72(19)
$V$	-1.15(7)	-0.74(13)
$W$	0.40(1)	0.40(2)
零点( $^\circ$ )	-0.091(3)	0.078(4)
$R_p$	0.1256	0.1899
$R_{wp}$	0.1020	0.1532

这表明计算花样与观测花样符合良好，从而获得各原子在单胞中的坐标及有关原子间的键长和键角，调用 ORTEP 程序绘制两种试样的结

1) J. M. Newsam et al., “用同步辐射 X 射线研究沸石和有关微孔材料的经验”, *J. Phys. Chem. Solids*, (in press).

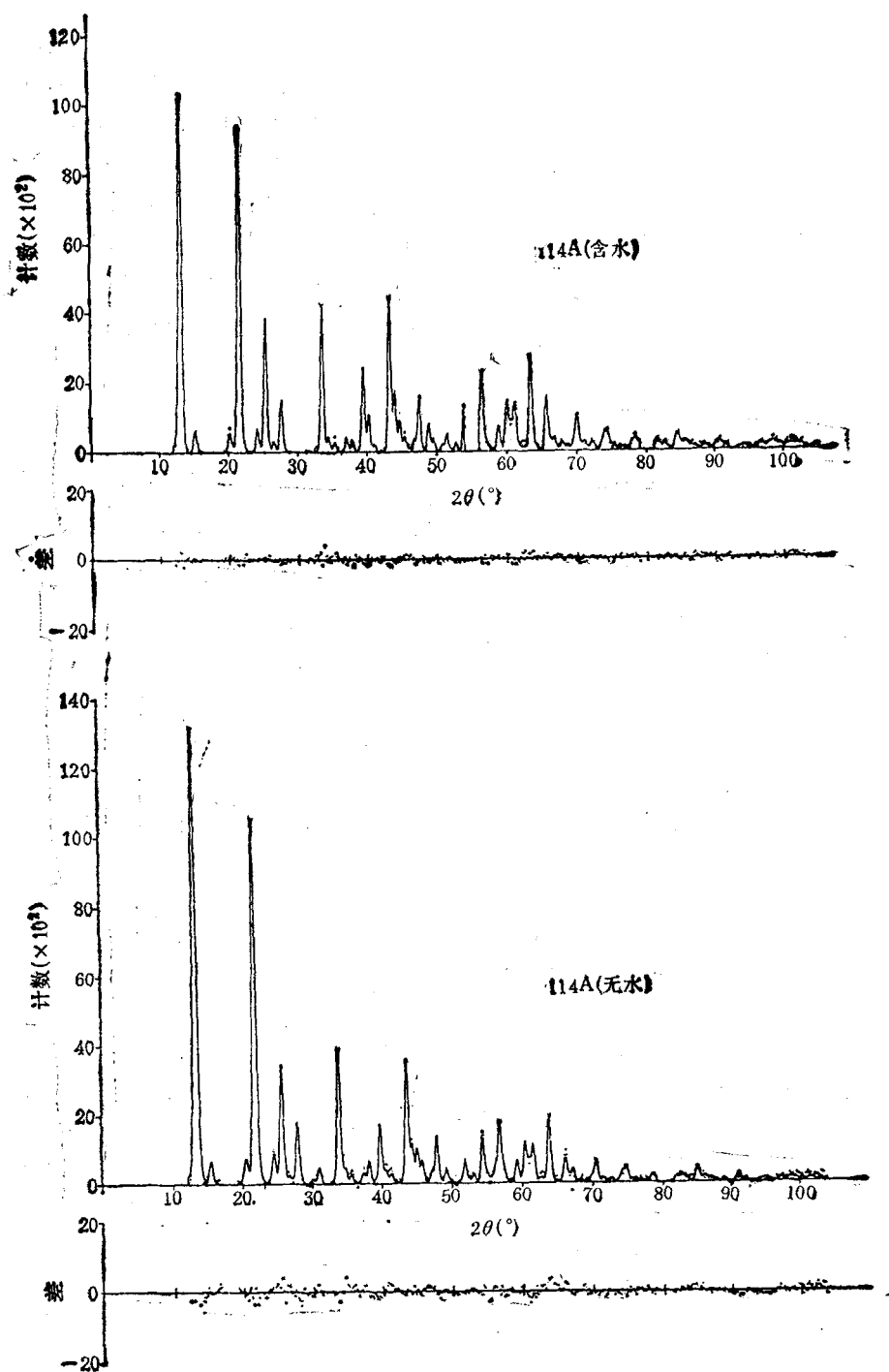


图9 硅-镓沸石的中子衍射花样  
(.....观测值; ——计算值; 每图之下部分为两者之差)

构模型,见图10(a)和(b)。结果表明,镓取代ANA骨架中Al原子仅导致骨架几何学中较少变化,键长和键角都类似于天然硅-铝沸石。

将无水和有水相比较,结构也仅有小的变化,水分子除去后,Na离子从16c位置移到48f位置。

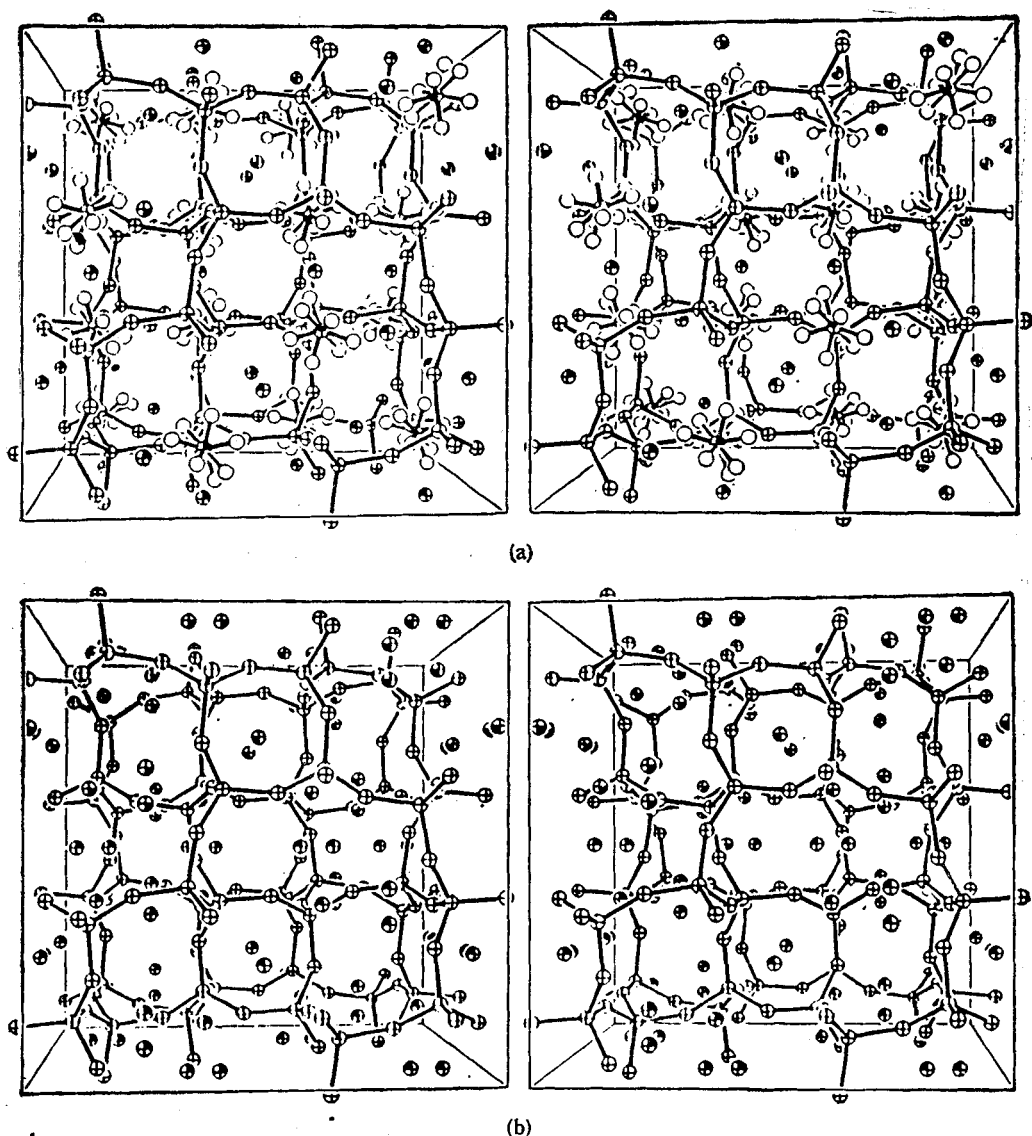


图 10 具有 ANA 骨架的硅-铝沸石结构单胞立体对  
(a) 有水的; (b) 无水的

#### 4. $\text{Er}_2\text{Fe}_{14-x}\text{Mn}_x\text{B}$ 的磁结构研究

虽然能用多重增强磁体 (Wiggler) 增加的同步辐射 X 射线衍射来研究磁结构<sup>[13]</sup>, 但仍以中子粉末衍射较为方便.  $\text{R}_2\text{T}_{14}\text{B}$  (R——稀土, T——过渡族元素) 是应用广泛的新型硬磁材料, 如  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ,  $\text{Tm}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  和  $\text{Er}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  等, 它们具有相似的晶体结构和磁结构. 然而当用 Mn 部分取代  $\text{Er}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  中的 Fe 以后,  $\text{Er}_2\text{Fe}_{14-x}\text{Mn}_x\text{B}$  的磁性随  $x$  有明显变化, 见图 11. 衍射研究表明, 其晶体结构无明显变化, 因而用中子衍射研究它的磁结构变化是必要的<sup>[14]</sup>.

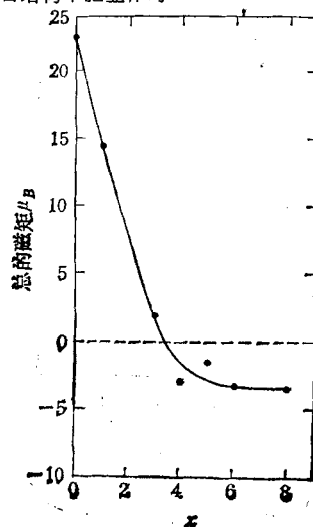


图 11  $\text{Er}_2\text{Fe}_{14-x}\text{Mn}_x\text{B}$  在 4.5K 时磁矩  $\mu_B$  随  $x$  的变化

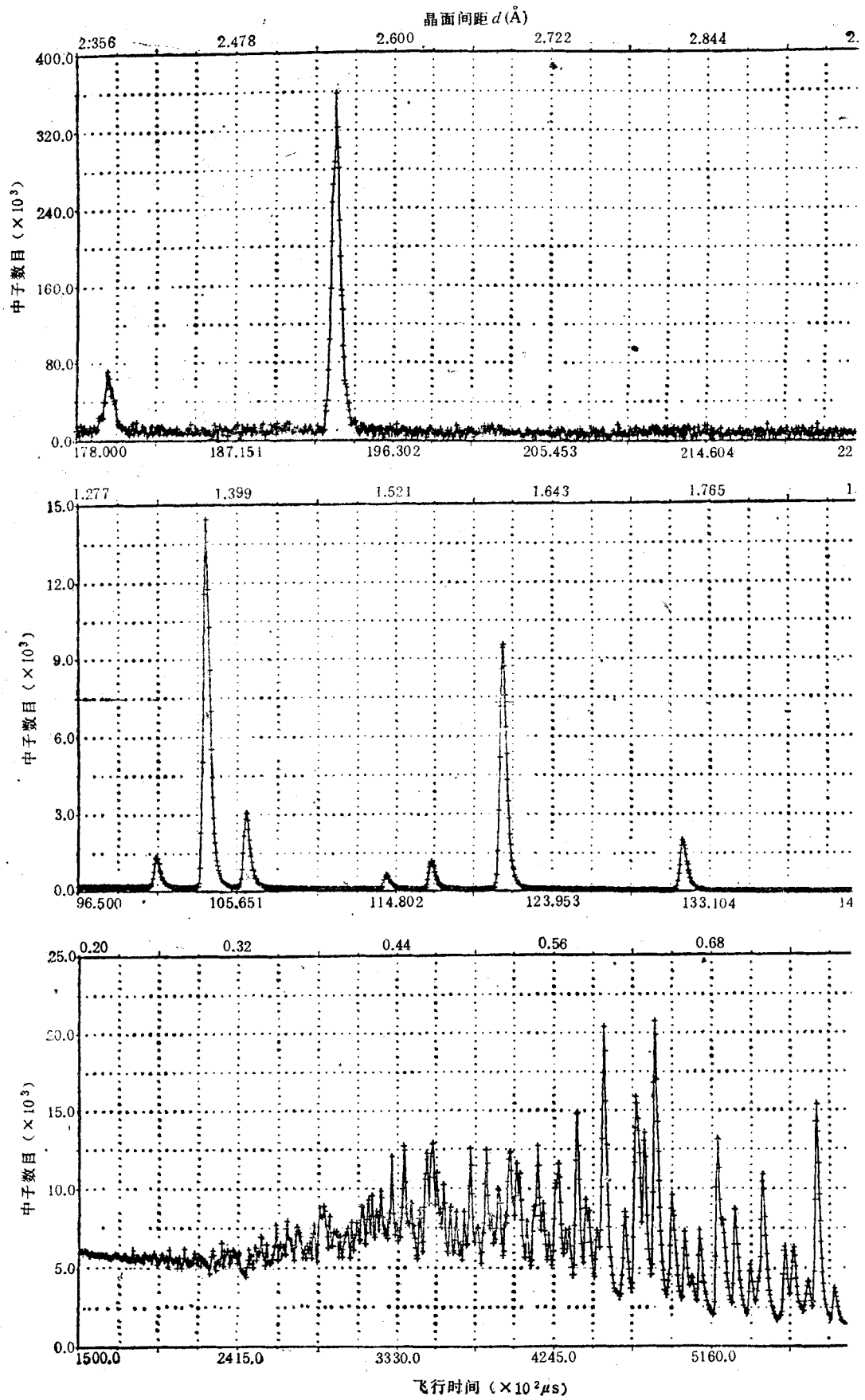
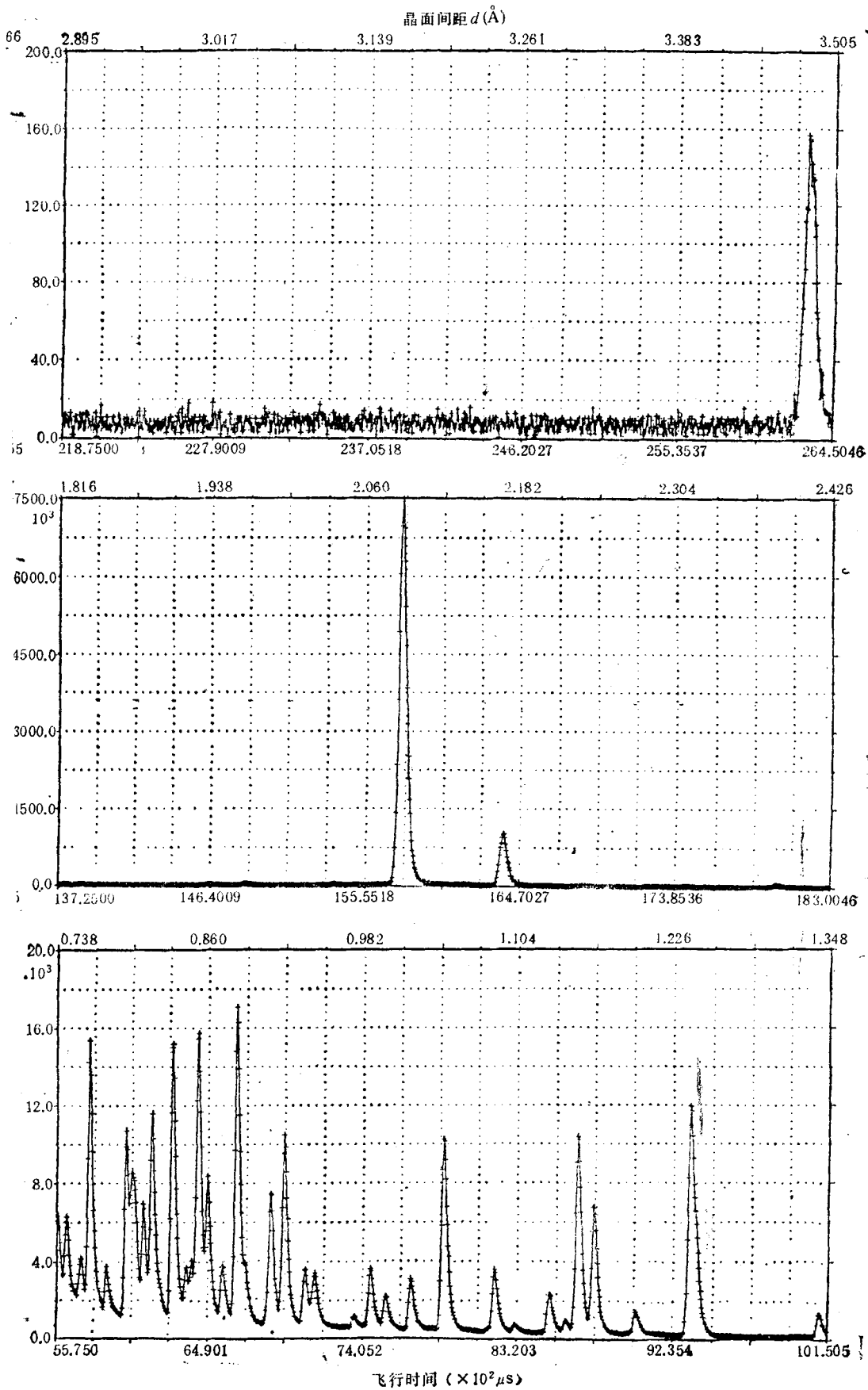


图 7  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  粉末中子衍射的花样



符号化结果+表示观测值;实线为计算值

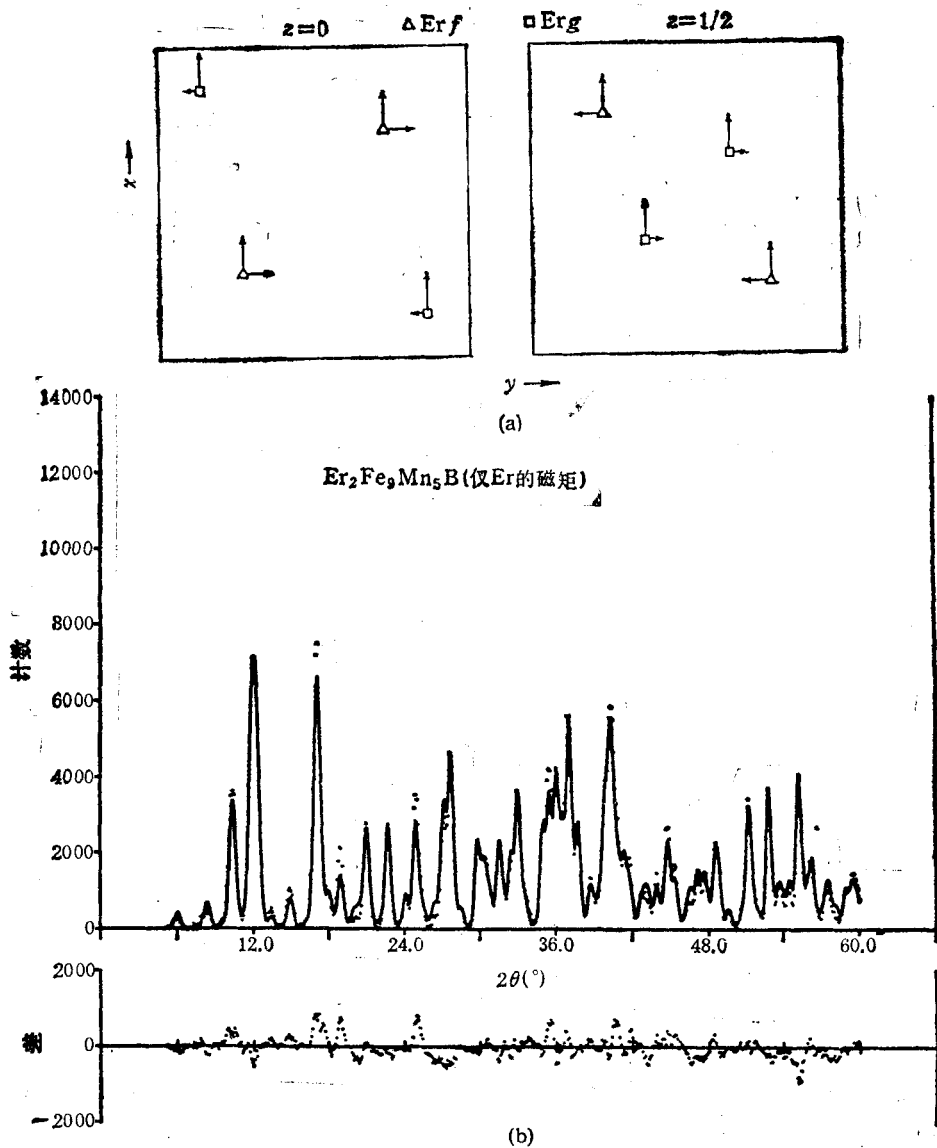


图 12

(a)  $\text{Er}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  中 Er 原子在  $z=0$  和  $\frac{1}{2}$  平面  $x$  和  $y$  磁矩分量的排列, 注意在  $z=0$  和  $z=\frac{1}{2}$  平面  $y$  分量的反转; (b)  $\text{Er}_2\text{Fe}_9\text{Mn}_5\text{B}$  的衍射花样和用  $\text{Er}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  磁结构的拟合结果, 下部为观测花样与计算花样之差. 两者符合甚差,  $\chi^2 = 16$

$\text{Er}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  的磁结构模型是: 成平行线状的 Fe 磁矩躺在四方点阵的基面上, 处在  $f$  和  $g$  两个位置的 Er 原子磁矩反平行于过渡金属原子, Er 原子的附加磁矩沿正交轴, 见图 12(a).

$x=5$  的粉末中子衍射花样与用  $\text{Er}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  的晶体结构模型和上述磁结构模型精化后的花样示如图 12(b), 两者差别较大.  $\chi^2 = 16$ , 表明 Mn 并非无序排列. 改进后的磁结构模型(见

图13), Mn 原子在  $j_2$  位置, 即在  $z \approx \frac{1}{4}$  和  $z = \frac{3}{4}$  的体对角线上, Erf 和 Erg 在基面两相反的对角线(即  $xxo, yyo$ ). 用这样的模型计算花样与观测花样之差示于图 14 中. 图 14(d)符合最好, 仅留下  $2\theta \approx 36^\circ$  的峰未能很好解释, 可能是杂质峰. 部分样品中原子位置和磁矩列入表 5 中.  $x=5$  时,  $\chi^2 = 4.9$ ;  $x=8$

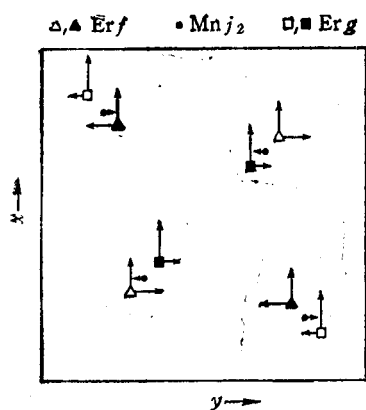


图 13 Er 和 Mn 原子在  $z=0$  和  $z=\frac{1}{2}$  之间  $x$  和  $y$  分量的磁排列 ( $\square, \triangle$  为  $z=\frac{1}{2}$ ,  $\blacksquare, \blacktriangle$  为  $z=0$ , Er 与  $j_2$  位置形成反铁磁分量)

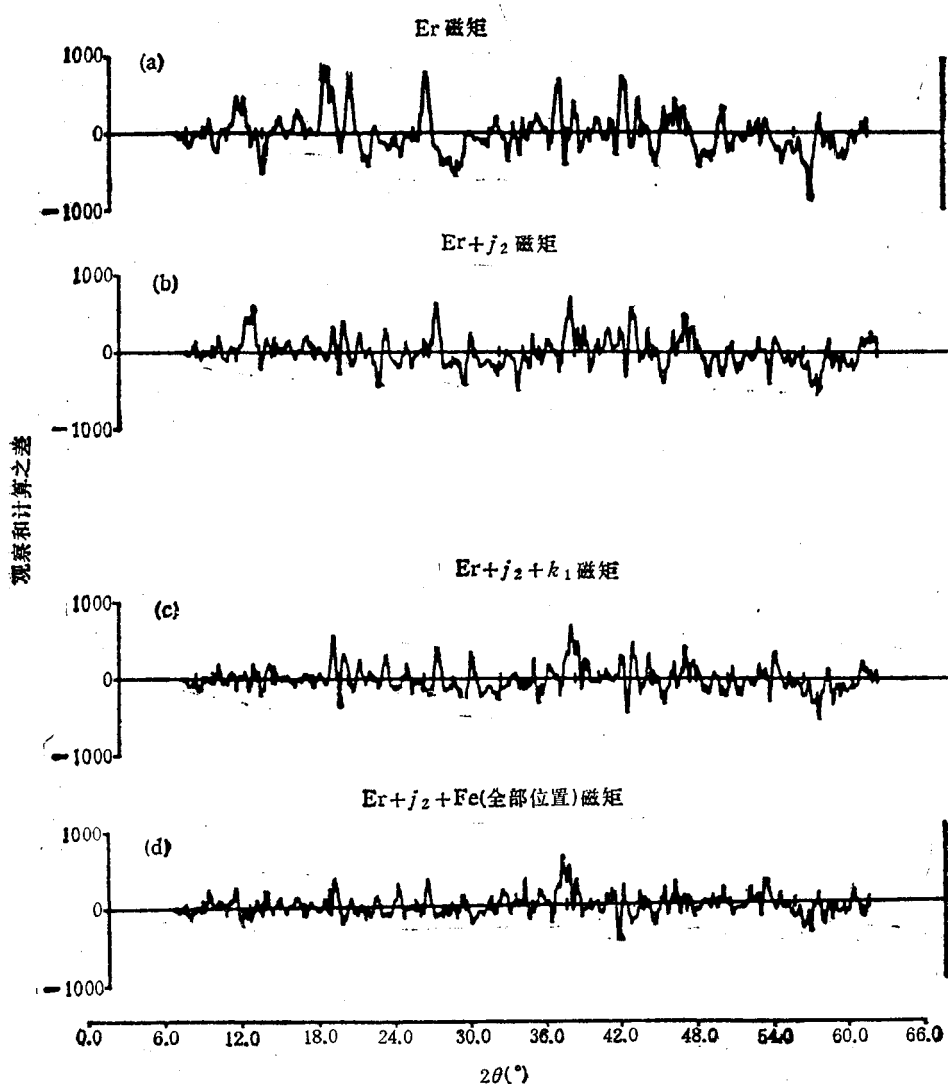


图 14 四种磁模型计算花样与观测花样之差  
 (a) 图 12(a) 的模型; (b) 图 13 的模型; (c) 同(b), 叠加  $Fe k_1$  位置上的铁磁性排列; (d) 同(b), 叠加所有铁原位置  $K_s$  上的铁磁性排列



表5  $\text{Er}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{B}$  在 4.2K 的磁矩 ( $M$  为每位位置静磁矩,  $M_B$  为体磁矩, 单位为 Bohr 磁子)

$x =$	0	3	5	8
Er f $k_x$	7.74(12)	6.58(10)	5.38(11)	4.27(20)
$k_y$	2.71(20)	4.79(13)	5.12(13)	4.83(12)
$k_z$	-2.07(30)	-1.34(31)	-1.06(35)	-0.93(29)
$M$	8.46(14)	8.25(10)	7.50(11)	6.51(22)
Er g $k_x$	7.78(13)	7.05(10)	6.06(11)	5.03(15)
$k_y$	-1.39(20)	-3.45(13)	-3.31(12)	-2.71(13)
$k_z$	-1.63(30)	-0.83(32)	-1.31(27)	-2.43(19)
$M$	8.07(13)	7.89(11)	7.03(12)	6.21(17)
Fe $k_1$ $k_x = M$	-2.95(10)	-2.14(9)	-1.66(11)	-1.40(20)
Fe $k_2$ $k_x = M$	-2.40(11)	-0.96(10)	-0.91(10)	-0.36(17)
Fe $j_1$ $k_x = M$	-2.44(12)	-0.64(14)	-0.34(17)	0.46(31)
Fe $j_2$ $k_x = M$	-3.27(11)	-1.04(14)	0.36(20)	0.40(60)
Mn $j_2$ $k_y$		-1.68(30)	-1.81(20)	-2.34(16)
$k_z$		1.91(57)	0.89(38)	0.74(19)
$M$		2.54(43)	2.02(23)	2.45(14)
Fe c $k_x = M$	-2.24(10)	-1.51(17)	-1.26(21)	-0.02(32)
Fe c $k_x = M$	-3.02(15)	-2.41(14)	-2.60(18)	-2.17(42)
$M_B$	-22.7	-2.02	1.64	5.71

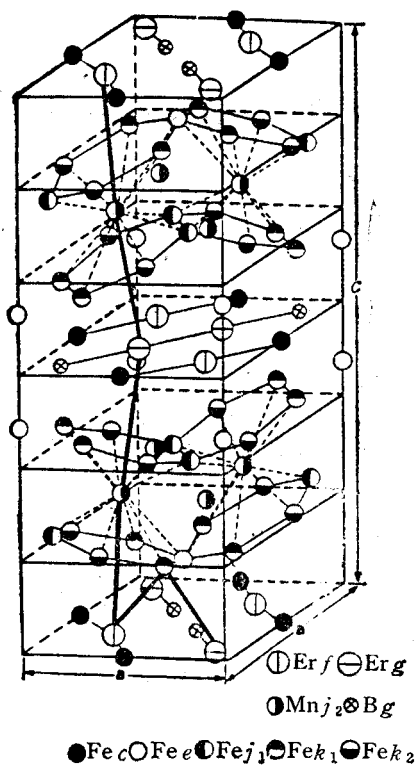


图15  $\text{Er}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{B}$  的总结构  
(粗实线表示呈反铁磁性 Er 和  $\text{Mn}_{j_2}$  原子间的键, 从  $k_1$  位置到 Erf 和 Erg 位置呈铁磁性有序)

时,  $\chi^2 = 242$  图15为  $\text{Er}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{B}$  的全结构模型, BEr 原子和  $\text{Mn}_{j_2}$  原子成反铁磁性,

从  $k_1$  位置到 Erf 和 Erg 位置的偶合成铁磁性有序。

### 5. 相变和实时研究

粉末衍射术在相变研究中的应用特别多。较系统详细的工作有用同步辐射 X 射线研究  $\text{KNO}_3$ <sup>[55]</sup>, 用中子衍射研究  $\text{KNbO}_3$ <sup>[56]</sup> 以及用中子在线研究  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  中的正交→四方的相变, 点阵参数  $a, b$  随温度的变化表明属典型二级正交→四方结构的相变, 在  $z = 0$  平面上的氧原子从有序变为无序。

粉末衍射术能用于经受某些化学反应和特殊环境下的实时观察和研究, 特别是使用覆盖宽角度范围的位置灵敏探测器或探测器阵列的粉末衍射仪更为合适。典型的例子可参考 Medarde 等<sup>[57]</sup> 的报道。

利用 Rietveld 结构精化方法对同步辐射 X 射线或(和)中子粉末衍射数据进行处理是对初始结构进行精化和解未知结构的有效方法; 对于有轻元素和相邻元素的沸石和微孔催化剂的结构研究, 把同步辐射 X 射线、中子粉末衍射及 Rietveld 精化结合起来特别有利; 同步辐射 X 射线的磁散射已对磁结构研究提供了重要信

(下转第 721 页)