

晶体结构的 X 射线粉末衍射法测定¹⁾

——纪念 X 射线发现 100 周年

梁敬魁²⁾ 陈小龙 古元新

(中国科学院物理研究所, 北京 100080)

摘要 晶体结构是了解固体材料性质的重要基础。广泛应用的测定晶体结构的有效方法是 X 射线单晶结构分析。然而许多固态材料不可能获得满足单晶结构分析所需要的尺寸和质量,在这种情况下,实质上有关结构的信息是来自粉末衍射数据。文章综述了根据粉末衍射数据,应用单晶结构分析方法测定晶体结构的进展。同时着重讨论了粉末衍射重叠峰的分离方法。

关键词 晶体结构, X 射线粉末衍射, 重叠峰分离

Abstract A knowledge of crystal structure is an important foundation for understanding the properties of solid materials. Single-crystal X-ray structure analysis is a powerful and widely applied method for structure determination. However, many important crystalline solid materials cannot be prepared in the form of single crystals of sufficient size and quality for conventional single-crystal X-ray diffraction studies. In such cases, it is essential that structural information can be extracted from powder diffraction data. We summarize here the determination crystal structure by application of single-crystal structure analysis from powder data with particular attention to the separation of powder diffraction overlapping profiles.

Key words crystal structure, X-ray powder diffraction, separation of overlapping profile

1895 年伦琴发现 X 射线至今已 100 年。基于 X 射线通过物质所发生的吸收、激发和衍射,使其在材料科学等许多领域得到广泛的应用。X 射线在晶体中的衍射现象给物质结构的研究带来了根本性的变化,发展了晶体学。

物质的晶体结构指的是原子在晶胞中的分布,它与物质的物理、化学性质密切相关,宏观性能取决于微观结构。在一般情况下,晶体结构的测定主要是用单晶结构分析方法。但由于合乎单晶结构分析的晶体通常难以获得,且新材料的发现,以及常用的固体材料亦多属多晶状态。因此,粉末衍射法测定物质的晶体结构一直是测定结构的重要手段之一。传统的粉末衍射测定晶体结构是尝试法。这种方法对于结

构比较简单的晶体是有效的,但需要较多的经验,且较费时。对于复杂的、对称性较低的化合物的结构(在不对称单胞中原子数大于 10,且占据一般位置),用尝试法就变得非常困难,且难以奏效。

随着计算机技术的发展和运用,以及 X 射线源和中子源强度和衍射谱分辨率的提高,利用多晶衍射数据进行复杂化合物的晶体结构测定成为可能,目前这方面的工作已有很多报道,其中主要的有最大熵法^[1-3]、能量最小法^[4]、Monte Carlo 法^[5]以及利用单晶结构分析方法,从

1) 1995 年 5 月 4 日收到。

2) 中国科学院国际材料物理中心成员。

粉末衍射数据测定晶体结构。本文综述后一种测定方法。近年来这一方法获得了很大的成功,从复杂氧化物到有机金属化合物的晶体结构都可用这种方法测定。用这种方法测定的最复杂的结构是用同步辐射和中子衍射相结合的方法收集数据,测定了单斜晶系、空间群为 Cc , 点阵常数 $a = 22.5655$, $b = 10.9863$, $c = 9.7189 \text{ \AA}$, $\beta = 98.569^\circ$, 每单胞中含 60 个独立原子,原子参数有 178 个的 $\text{La}_3\text{Ti}_5\text{Al}_{15}\text{O}_{37}$ 的晶体结构。表 1 是这方面工作的部分研究结果。下面介绍根据粉末衍射数据,利用单晶结构分析方法测定晶体结构的主要步骤。

1 粉末衍射图谱的指标化,晶系、空间群和点阵常数的测定

粉末衍射图谱的指标化是晶体结构分析和点阵常数测量的基础,它的实质是在倒易空间内,根据一组 $\sin^2\theta$ 值 (θ 为 Bragg 衍射角)来构成一个三维点阵,求解每一个点阵点对应于粉末相的可能的衍射线面指数。因此除了要求衍射数据的完备性外,还必须要求有足够的准确性,对于指标化工作特别是低角度衍射线的准确性。

指标化的方法很多,已有很多书籍论述,例如文献[7,8]。主要有:

(1) 比值法: 根据衍射线的 $\sin^2\theta$ 值 (或面间距 d 值)对第一条衍射线的 $\sin^2\theta_1$ (或 d_1) 值的比值,以确定衍射线的面指数。这一方法仅适用于立方晶系。

(2) 图解法: 有 Hull-Davey 法、Bunn 法、平行线法、三线法等。它们可适用于中级晶系的指标化。

(3) 解析法: 有 Hesse-Lipson 法、Ito 法等。它们原则上可适用于所有晶系。

(4) 计算机程序法: 根据各种指标化方法的物理思想,利用电子计算机程序进行大量反复尝试求解。目前计算机指标化程序主要有面指数尝试法和晶带分析法两大类,它们可以成功地标定任何晶系衍射线的面指数。在实际工作中得到广泛应用,比较成熟、有效的程序有 TREOR 尝试法计算程序^[9], Ito 晶带法计算程序^[10]和 DICVOL 二分法计算程序^[11]等。如果待测试样的晶系为已知,则直接应用该晶系计算机程序进行指标化工作。如果试样的晶系为未知,则从高对称晶系往低对称晶系进行尝试指标化。衍射图谱指标化所得结果,特别是在计算机程序指标化的情况下,很容易出现多解。这就需要从中选出正确的解。通常所用的指标化结果正确性的判据有 de Wolff 的品质因数 M_{20} , Smith 的综合衍射数据的完备性和精确性的 F_N 或 F_{20} , 密度判据以及衍射线数

表 1 用粉末法测定的部分化合物的晶体结构

化 合 式	空 间 群	不 对 称 单 胞 中 的 原 子 数	被 修 正 的 结 构 参 数	数 据 收 集 方 式*
$\text{La}_3\text{Ti}_5\text{Al}_{15}\text{O}_{37}$	Cc	60	178	S + N
$\text{Zr}_2(\text{NaPO}_4)_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$P1$	32	93	X12
$\text{Ga}_2(\text{HPO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$P2_1$	29	86	S + N
$\beta\text{-Ba}_3\text{AlF}_6$	$Pnc2$	29	74	X12
$(\text{AlPO}_4)_3(\text{CH}_3)_2\text{NOH}$	$P2_12_12$	26	70	X12
$\text{Nb}_3(\text{NbO})_2(\text{PO}_4)_7$	$C2/c$	22	62	S
$\beta\text{-VO}(\text{HPO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$P\bar{1}$	18	54	X12
$\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_4\text{NSCu} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$P\bar{1}$	18	54	X1
$p\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{COOH}$	$P2_1/n$	17	51	X1
$(\text{Si}_6\text{O}_{12})_4 \cdot 4\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{N}$	$I4_1/amd$	17	33	S
$\text{Zr}(\text{OH})_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 4.7\text{H}_2\text{O}$	$P\bar{1}$	16	48	X1
$(\text{NH}_4)_4(\text{MoO}_4)_4\text{O}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2)_2$	$C2$	16	43	X1
$\text{Li}_{29}\text{Zr}_9\text{Nb}_3\text{O}_{40}$	$Immm$	16	20	X1
KCuTa_3O_9	$Pnc2$	16	38	X12
NiV_2O_6	$P\bar{1}$	15	42	X12
Cr_8O_{21}	$P\bar{1}$	15	42	X1 + S + N
$\alpha\text{-VO}(\text{HPO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$P2_1/c$	14	42	X12 + N
Cu_2WO_4	$P\bar{1}$	14	42	X1 + N
LaMo_3O_8	$P2_1/a$	14	42	S + N
$\gamma\text{-CsAlF}_6$	$Pnma$	14	30	X12
$\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2\text{Cu}$	$P2_1/n$	12	36	X1
$\text{Li}_4\text{Bi}_2\text{PdO}_{10}$	$C2/m$	11	20	X12
$\text{Zr}(\text{O}_3\text{PC}_6\text{H}_5)_2$	$C2/c$	9	21	X12
$\text{COOD}(\text{CD}_2)\text{COOD}$	$Pmmm$	6	18	N

* S——同步辐射; N——中子衍射; X12——X 射线 K_{α_1} 和 K_{α_2} 辐射; X1——X 射线 K_{α_1} 辐射。

目与单胞体积的判据等。

在粉末衍射图谱正确指标化的基础上,根据消光规律,可确定其可能的空间群,并根据试样的物理性能,如压电、倍频效应等可确定其是否有对称中心。

在消除了衍射线位置由于几何因素和物理因素所引起的偏差后,精确测定其点阵常数。晶体点阵常数的精确测定对于正确分离重叠衍射峰的工作是至关重要的。

2 重叠峰的分离

根据粉末 X 射线衍射图谱,使用单晶结构分析方法测定晶体结构,一般而言需要独立的强衍射峰数目为晶胞内独立原子数目的 10—15 倍,或待测有关参数数目的 3—5 倍。然而通常的粉末衍射图谱由于衍射峰的重叠,以及高角度衍射线的强度衰减得很快,往往达不到采用单晶结构分析法所需要的数据要求,这就限制了单晶结构分析法的应用。虽然这一方面可以通过改善实验条件(如使用同步辐射或中子衍射和单色器等)加以局部克服,但是对于衍射角相差很小、或不同面指数(hkl)相同衍射角的衍射峰的重叠却难以奏效。因而如何对粉末衍射重叠峰进行分离,则成为粉末衍射法测定晶体结构的关键问题。

重叠峰的分离目前主要采用峰形拟合的方法,在晶体结构未知的情况下,使各个可能的衍射峰的叠加与实验观察结果相一致,以达到重叠峰分离的目的。

2.1 衍射峰形函数

实验峰形函数 $f(\theta)$ 是仪器函数 $g(\theta)$ 和样品本征函数 $h(\theta)$ 的卷积。

$$f(\theta) = \int h(\theta - \theta')g(\theta')d\theta',$$

式中 θ' 为辅助函数。

用于重叠峰分离的峰形函数有两大类:一类与用于 Rietveld 法拟合修正结构所用的峰形函数相同,另一类是 Fourier 合成法。

2.1.1 Rietveld 法的峰形函数

表 2 是 Rietveld 法所用的主要几种分析函数^[12]

表 2 Rietveld 法的几种分析函数*

函数表达式	函数名称	符号	可调节常数
$I_1(k_1)\exp(-\Delta^2/k_1)$	高斯函数	G	k_1
$I_2[1 + k_2(n)\Delta^2]^{-n}$	洛伦兹函数	L	k_2
$n = 1$	居间洛伦兹函数	IL	k_2
$n = 1.5$	变形洛伦兹函数	ML	k_2
$n = 2$	可变洛伦兹函数	vL	k_2, n
$I_3(k_1, k_2) \int_{-\infty}^{\infty} L(\theta')G(\Delta - \theta')d\theta'$	沃伊格特 (Voigt) 函数	V	k_1, k_2
$I_{p-v}(k_1, k_2, \eta) [\frac{\eta L + (1 - \eta)G}{-}]$	腰-沃伊格特函数	p-V	k_1, k_2, η
$I_p(a, m)[1 + \Delta^2/ma^2]^{-m}$	皮尔森 (Pearson)-VII	P-VII	a, m
$I(k_1, n)L\cos^m\pi(\Delta - \delta)$	余弦-洛伦兹函数	CL	k_1, n, δ
$I_{st}[1 + 2\Delta ^{l(\theta)}]^{-1}$ $I_{st}[1 + \alpha \Delta ^{s(\theta)}]^{-1}$	学生型函数		

* $\Delta = 2\theta - 2\theta_0$, l 为归一化常数。对于皮尔森 V// 函数, $m = 1$ 为洛伦兹函数, $m = \infty$ 为高斯函数, m 居间值为 IL, ML, vL 函数。学生型函数上式用于低角度,下式用于高角度。

为使峰形函数适用于 X 射线衍射的全谱,必须考虑衍射线的宽度和不对称性随衍射角 θ 的变化。衍射峰最大值一半的全宽(即半高宽) H , 对于不同的实验条件, H 的表达式有:

用于中子衍射, Guinier-Hägg 照相法,

$$H^2 = U \operatorname{tg}^2\theta + V \operatorname{tg}\theta + W; \quad (1)$$

用于 X 射线 K_α 辐射,

$$H^2 = U(\operatorname{tg}\theta - 0.6)^2 + V(\operatorname{tg}\theta - 0.6) + W; \quad (2a)$$

或

$$H^2 = U\theta^2 + V\theta + W; \quad (2b)$$

用于 X 射线 K_β 辐射,

$$H^2 = V \operatorname{tg}\theta + W; \quad (3)$$

用于同步辐射(E 为能量),

$$H^2 = VE + W; \quad (4)$$

不对称函数 A 的表达式有:

$$A = 1 - p\Delta^2(1 - F_k\Delta^2)R_k \quad (5a)$$

或

$$A = 1 - p\Delta^2 R_k \text{ctg}\theta_0, \quad (5b)$$

式中 p 为 Δ 的符号, R_k, F_k 为不对称参数, R_k 可调。

在表 2 中所列的 Rietveld 法中的拟合分析函数, 在重叠峰分离工作中最常用的是贗-沃伊格特函数和皮尔森 VII 函数。

2.1.2 Fourier 合成法

Le Bail 等^[13]用 Fourier 合成替代 Rietveld 峰形函数, 在给定 θ 角, 任何衍射线的峰形可用(6)式表示。它在重叠峰的分离工作中也得到广泛的应用。

$$f(x, \theta) = \frac{1}{a} \sum_{n=-l}^l \left\{ \exp(-H_e |n| T_e) \times \cos \frac{2\pi n x}{a} + B_n \sin \frac{2\pi n x}{a} \right\}, \quad (6)$$

式中峰宽函数 $H_e = U_1 \text{tg}^2\theta + V_1 \text{tg}\theta + W_1$, 峰形函数 $T_e = U_2 \text{tg}^2\theta + V_2 \text{tg}\theta + W_2$, ($T_e = 2$ 为高斯函数, $T_e = 1$ 为类柯西函数), 不对称函数

$$B_n = \left[\frac{1}{(1 + \text{tg}\theta)^2} \right] (cn^2 + Dn) \exp\left(-\frac{n}{2}\right),$$

$$x = (\theta - \theta_0) / \Delta\theta$$

($\Delta\theta$ 为步长, x 为 θ 距离 θ_0 的步长数), a 与 l 为常数值 (对于中等复杂晶体取 $n = 60$, $l = 30$)。

2.2 分离方法

重叠衍射峰的衍射数据用阶梯扫描法收集。每步的步长必须小于衍射峰半高宽值的 $\frac{1}{16} - \frac{1}{20}$ 。在衍射图谱中每一 θ 位置的强度 $y(\theta)$ 可表示为:

$$y(\theta) = \sum_k f(\theta)_k + b(\theta), \quad (7)$$

式中 $f(\theta)$ 为峰形函数, $\sum_k f(\theta)_k$ 为不同衍射线 $k(hkl)$ 在 θ 位置强度的总和, $b(\theta)$ 为 θ 位置的背底强度。 $b(\theta)$ 与 θ 的关系可用多项式表示:

$$b(\theta) = \sum_{i=0}^q b_i \theta^i, \quad (8)$$

一般情况 q 值取 5。

重叠峰的分离就是使经分离的衍射峰在全衍射图谱范围内, 逐点(所有的 θ 位置)的拟合强度与实验观察强度相符合。

2.2.1 Pawley 迭代法^[14]

令

$$R = \sum_{\theta} \{y_{\text{obs}}(\theta) - y_{\text{calc}}(\theta)\}^2, \quad (9a)$$

其中

$$y_{\text{calc}}(\theta) = \sum_K I_K \phi(\theta, \theta_0, u, v, w) + b(\theta),$$

因此,

$$R = \sum_{\theta} \left\{ y_{\text{obs}}(\theta) - \sum_K I_K \phi(\theta, \theta_0, u, v, w) - \sum_{i=0}^q b_i \theta^i \right\}^2, \quad (9b)$$

式中 $y_{\text{obs}}(\theta)$ 和 $y_{\text{calc}}(\theta)$ 分别为 θ 位置的强度观察值和计算值。 I_K 为 $K(hkl)$ 衍射线的积分强度。 θ_0 为 (hkl) 衍射线的峰值位置, 它取决于晶体的点阵常数。 $\phi(\theta, \theta_0, u, v, w)$ 为峰形函数, u, v, w 为半高宽函数的系数。

Pawley 用迭代法 EDINP 程序^[15]计算 R 为最小值时的各衍射峰 (hkl) 的积分强度 I_K 值。同时在迭代修正的过程中所有参数, 包括峰形函数参数、点阵常数、背底系数等也同时得到修正。它与 Rietveld 法不同, 不需要初始的结构参数, 但在迭代过程中需要有较为准确的初始值。由于假设各个重叠的衍射峰具有互相独立的可变强度, 在迭代中有时会出现病态方程。同时当重叠衍射峰的间距小于衍射线的半高宽值时, 所得结果的误差很大。

2.2.2 二步迭代法^[16]

Jansen 等^[16]对 Pawley 的迭代法进行了改进, 并完成了一个计算机程序 LSQPROF, LSQPROF 程序将所要拟合的参数分两步进行。第一步假设峰形函数, 仪器零点和点阵常数为常数, 仅对强度 I_K 和背底系数 b_i 进行拟

物理

合。(9b) 式的 R 对 I_K 和 b_i 偏微分等于 0 时, R 为最小。这样就可以获得一系列求解 I_K 和 b_i 的线性方程式。

$$\begin{aligned} \frac{\partial R}{\partial I_K} &= \sum_{\theta} \left[y_{\text{obs}}(\theta) \right. \\ &\quad \left. - \sum_K I_K \phi(\theta, \theta_0, u, v, w) \right. \\ &\quad \left. - \sum_{i=0}^q b_i \theta^i \right] \phi(\theta, \theta_0, u, v, w) \\ &= 0, \end{aligned} \quad (10)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial R}{\partial b_i} &= \sum_{\theta} \left[y_{\text{obs}}(\theta) \right. \\ &\quad \left. - \sum_K I_K \phi(\theta, \theta_0, u, v, w) \right. \\ &\quad \left. - \sum_{i=0}^q b_i \theta^i \right] \theta^i = 0. \end{aligned} \quad (11)$$

利用迭代法可容易地求出 I_K 和 b_i , 将迭代出的 I_K 和 b_i 代入 (9b) 式, 并假设它们为常数, 进行第二步拟合修正峰形参数、仪器零点和点阵常数等。同理,

$$\frac{\partial R}{\partial \chi_i} = 0, \quad (12)$$

式中 χ_i 为待修正的其他参数, 例如峰形参数、仪器零点、点阵常数等。从 (12) 式, 可迭代求出 χ_i 。再将 χ_i 作为常数, 代入式 (9b), 求解 I_K 和 b_i 。重复这两步迭代, 最终可获得准确度更高的 I_K 值。Jansen 等^[6]用不同已知结构的化合物, 其空间群分别为 $Pnma, P\bar{1}, Cmm2$ 进行验证拟合, 结果表明, 衍射线的重叠度为半高宽的 0.5—1.0 倍, 拟合出的 I_K 具有很高的精确度, 能够获得满意的结果。

2.2.3 直接法统计关系分峰法

对于衍射峰间距小于半高宽一半的重叠峰, 用上述迭代分峰法不可能获得准确的结果。Jansen 等^[7]发展了一种基于直接法的三重积和四重积, 以及 Patterson 函数理论基础上的分峰方法。在单晶结构分析中, 三重积和四重积仅仅被成功地用来从强度数据中求解衍射相位。但是建立在概率论和代数学的基础上的这些关系式, 不仅仅是相关衍射间的相位的关系式, 而且还是这些衍射强度间的关系式, 正是这后者被巧妙地用来分离粉末衍射中的重叠峰。

Patterson 函数也是用于同样的目的。Jansen 等的试验表明, 这样做的结果, 改善了衍射峰间距小于半高宽一半重叠峰的分峰精度, 提高了重叠各个衍射峰强度的准确度, 使得粉末衍射法测定晶体结构的能力得到提高。

2.2.4 导数图解分峰法

在光谱学中应用导数技术, 可以较好地平滑的数据中, 确定出重叠峰的数目和它们的位置。Naidu 等^[8]将这一技术应用 X 射线重叠衍射峰的分峰。当几个衍射峰重叠时, 由于原始峰位置的零点不易确定, 奇导数在测定衍射峰位置方面用处不大; 而二阶导数和四阶导数的最小值和最大值是很锐的, 足以目测判断其位置。图 1 (a) 是图 1 (b) 四个 2θ 相隔 0.1° ($51.4, 51.5, 51.6$ 和 51.7°) 的柯西形衍射峰重叠的结果。图 1 (c) 是根据图 1 (a) 数据的二阶微导的曲线, 从图 1 (c) 可以很明确地确定四个重叠峰的位置。

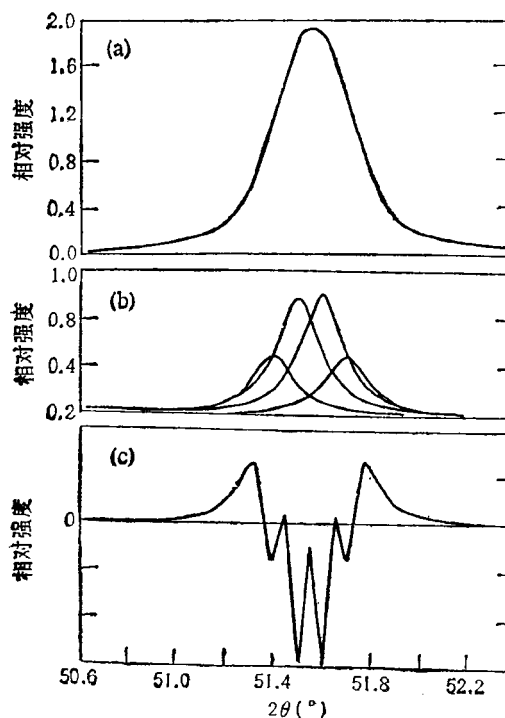


图 1 导数图解法重叠峰分离示意图
(a) 为图 (b) 相邻四个衍射峰重叠的结果; (b) 为四个 2θ 相隔 0.1° 的柯西函数型衍射峰; (c) 为图 (a) 重叠峰的二阶导数

下面以皮尔森 VII 峰形函数为例, 说明导

数法在分离重叠峰方面的应用。

$$y = I_p(a, m)[1 + \Delta^2/ma^2]^{-m}, \quad (13)$$

$$I_p = (\pi m)^{-1/2} a^{-1} \frac{\Gamma(m)}{\Gamma\left(m - \frac{1}{2}\right)}, \quad (14)$$

$$H = 2a[m(2^{1/m} - 1)]^{1/2}. \quad (15)$$

当 $m = 1, 2$ 和 ∞ 时皮尔森 VII 函数转变为柯西函数、变形洛伦兹函数和高斯函数, 实际上 $m = 20$ 时, 峰形已为高斯形。 m 为峰形参数, a 为峰宽参数, 它们是可调的。 令 $z = \frac{\Delta^2}{ma^2}$ 和 $z' = 2/ma^2$, 则皮尔森 VII 函数的一、二、三、四阶导数分别为

$$y' = -I_p m (2z'z)^{1/2} (1+z)^{-m-1}, \quad (16)$$

$$y'' = -I_p m z' [1 - (2m+1)z] \times (1+z)^{-m-2}, \quad (17)$$

$$y''' = I_p m(m+1)(z')^{3/2} [3 - (2m+1)z] (2z)^{1/2} (1+z)^{-m-3}, \quad (18)$$

$$y^{IV} = I_p m(m+1)(z')^2 [4(m+2)(mz - 3)z + 3(1+z)^2] (1+z)^{-m-4}. \quad (19)$$

图 2 (a) 和 (b) 分别为皮尔森 VII 函数 $m = 1$ 和 $m = 20$ (即柯西函数和高斯函数) 的峰形、二阶导数和四阶导数, 其中二阶导数在峰顶 $2\theta_0$ 位置有一对应的高度为 $y''(2\theta_0)$ 很强的最小值, 在其两旁的对称位置 $2\theta_s$ 有两个小的高度为 $y''(2\theta_s)$ 最大值。

$$\pm(2\theta_s - 2\theta_0) = a \left(\frac{3m}{2m+1} \right)^{1/2}, \quad (20)$$

$$y''(2\theta_s) = \frac{4I_p}{a^2} \left(1 + \frac{3}{2m+1} \right)^{-m-2}. \quad (21)$$

小的最大值 $y''(2\theta_s)$ 与大的最小值 $y''(2\theta_0)$ 之比为

$$\left| \frac{y''(2\theta_s)}{y''(2\theta_0)} \right| = 2 \left(1 + \frac{3}{2m+1} \right)^{-m-2}. \quad (22)$$

$\left| \frac{y''(2\theta_s)}{y''(2\theta_0)} \right|$ 比值与 m 值的关系见图 3。 从衍射峰的二阶导数的 $y''(2\theta_s)$ 和 $y''(2\theta_0)$ 高

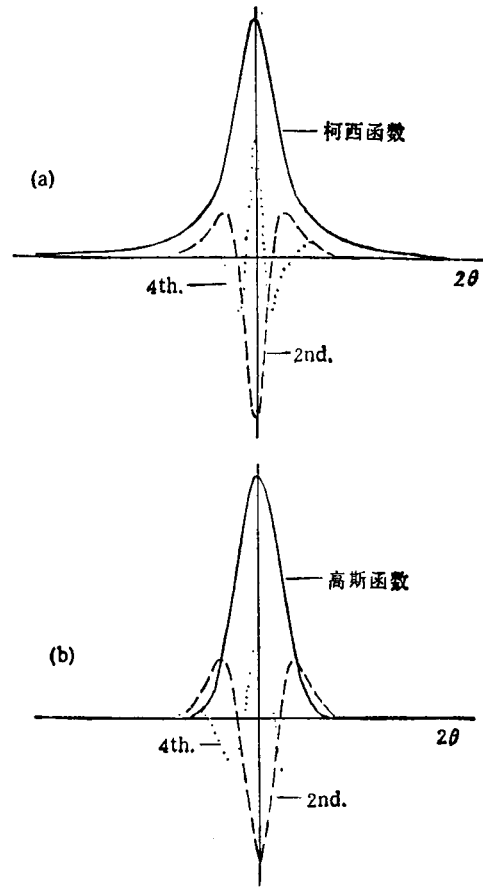


图 2 柯西函数 (a) 和高斯函数 (b) 峰形的二阶和四阶导数的计算机模拟

度的比值, 根据图 3 可求得参数 m 值; 再从最小值 $2\theta_0$ 和卫星旁峰 $2\theta_s$ 之间的距离, 根据 (20) 式可求得另一参数 a 值。 从而可求出分离后相应衍射峰的强度。

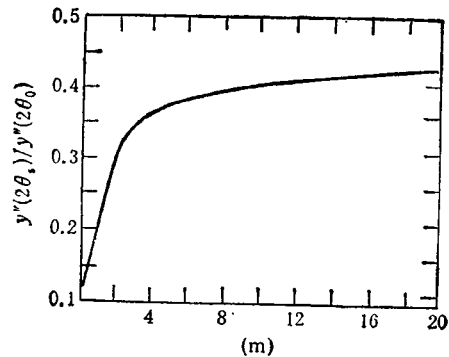


图 3 $y''(2\theta_s)/y''(2\theta_0)$ 比值随 m 值的变化

3 结构振幅 $|F|$ 输入单晶结构分析程序

根据衍射强度 I 与结构振幅 F 的关系式:

$$I = CpL_p F^2 e^{-2M} A^*(\theta), \quad (24)$$

式中 p 、 L_p 、 M 和 $A^*(\theta)$ 分别为多重性因数、洛伦兹偏振因数、温度因数和吸收因数的倒数, C 为包括稳定入射强度 I_0 的比例常数。

从各分离的衍射线的相对强度推算出其相应的结构振幅 $|F|$ 。根据晶体结构的特点, 将 $|F|$ 输入相应的单晶结构分析程序, 例如在晶体结构中存在有重原子, 通常可用三维 Patterson 函数法, 一般情况下可用直接法; 在实际工作中, 有时需要各种方法的相互配合, 才能获得满意的结果。常用的直接法程序有 MULTAN^[19], SHELXS^[20], SAPI^[21], SIMPEL^[22] 和 SIRPOW^[23]。这些计算机程序除了 SIRPOW 专门编制用于粉末衍射图谱分析外, 其余都是用于单晶结构分析, 但它们用于粉末衍射数据测定晶体结构同样有效。

根据结构分析结果所得的电子密度图 $\rho(r)$ 或 $|E|$ 图, 可以确定原子的位置。但是由于 $|F|$ 有误差和粉末衍射数少, 计算出的 $\rho(r)$ 或 $|E|$ 图会存在不少杂峰, 只有峰值较大的才比较可靠, 可能对应于结构中的某些原子。原子序数愈大的原子, 散射能力愈强, 在 $\rho(r)$ 或 $|E|$ 图上的峰也愈强, 可根据晶体中的原子序数的大小和数目, 并考虑单胞内原子间的键长, 确定 $\rho(r)$ 或 $|E|$ 图峰所对应的原子。

对于那些在 $\rho(r)$ 或 $|E|$ 图上较小的峰, 确定其所对应的原子时要慎重, 因为这些峰可能是杂峰, 并不表示在该峰值小的位置存在有原子。因此, 比较可靠的做法是在第一步只确定一些重原子的位置。至于第一步结构分析能够确定多少个原子, 则取决于 $|F|$ 值的准确数目, 其后再用傅里叶变换或差值傅里叶变换来确定其他轻原子。

4 傅里叶变换、差值傅里叶变换和 Rietveld 法修正

根据上述单晶结构分析方法得到的初步相角值和从分离重叠峰后所得到的各衍射线的结构振幅的绝对值 $|F_0|$, 原则上可用 Fourier 合成法求解其晶体结构。但是由于粉末衍射数据的准确性和完备性不够, 经过多次循环后获得稳定的电子密度图, 可能仍未能达到满意的结果。在这种情况下, 实际上很难用 Fourier 变换确定结构中所有原子的准确位置, 一般必须采用差值 Fourier 合成法。差值 Fourier 合成是采用由计算所得的相角, 以及观察的结构振幅 $|F_0|$ 和计算的结构振幅 $|F_c|$ 的差值作为模所进行的模 Fourier 合成。由于取差值, 计算和观察的结构振幅 Fourier 合成的级数断尾效应趋于相互抵消。因此, 差值 Fourier 合成可发现原子位置的微小偏离, 并指出修正的方法, 发现失落的轻原子以及修正热运动参数。

如果差值傅里叶合成仍不能获得满意的结果, 不能确定全部原子的位置, 此时可将已确定的原子位置输入 Rietveld 程序, 修正后可得到一套新的 $|F|$ 值, 然后再用这一套数据进行差值 Fourier 变换, 确定其他原子, 若仍未能获得满意的结果, 还存在有剩余原子无法确定, 则重复上述过程, 直到满意为止。最后将所得的全部原子参数的初始值, 输入 Rietveld 法程序, 进行全谱的拟合修正原子的精确位置。

对于一些复杂的结构, 或是含有相邻原子序的原子, 或是含有原子序数相差很大的结构, 只用 X 射线衍射难以奏效, 必须同时收集中子衍射的数据, 两种衍射相互结合, 以便得出全部原子的位置。

5 示例

Le Bail 用实验室常用的 X 射线衍射设备, 成功地用 X 射线粉末衍射数据, 测定了比较

复杂的 β -Ba₃AlF₉ 的晶体结构^[2]。在不对称单胞中，它含有 29 个独立原子，74 个原子位置参数。

测定晶体结构所用的粉末衍射数据是用 Philips 公司的 PW-1380 型卧式测角仪，以 25 ± 2°C 收集的。石墨单色器，CuK_{α1,2} 辐射，接收狭缝为 0.1°。衍射数据收集范围为 10° ≤ 2θ ≤ 110°，阶梯扫描每步为 0.02° (2θ)，每步停留 32s。经指标化 β -Ba₃AlF₉ 属正交晶系， $a = 7.5318$ ， $b = 14.8674$ ， $c = 14.5732 \text{ \AA}$ ， $v = 1631.88 \text{ \AA}^3$ 。每单胞的分子数为 8。根据衍射线的消光规律： $(okl), k + l = 2n; (hol), l =$

$2n$ ；可能的空间群为 $D_{2h}^{14}-Pnca$ 或 C_{2v}^2-Pnc2 。每单胞含 24 Ba，8Al 和 72 F 原子。

作者在 β -Ba₃AlF₉ 结构未知的情况下，用 Le Bail 等的 Fourier 合成法峰形函数^[3]。根据式(6)，常数取 $U_1 = 0.17, V_1 = -0.17, W_1 = 0.093; U_2 = -0.28, V_2 = 0.30, W = 1.32; C = 0.083, D = 0.045, a = 120, l = 59$ 。拟合出 1077 条衍射线的强度，扣除背底后， R_p 和 R_{wp} 分别为 5.18% 和 6.36%。将其中重叠严重可靠性差的删去后，得到 634 个比较可靠的 $|F|$ 值。用直接法，空间群为 $Pnc2$ 测定其晶体结构获得成功。将 $|F|$ 输入 SHELXS-86 直接

表 3 β -Ba₃AlF₉ 晶体结构原子参数和各向同性温度因子

原子	等效点系	x	y	z	B _{iso}
Ba(1)	4(c)	0.5101(8)	0.1449(2)	0 ^a	1.14(8)
Ba(2)	4(c)	0.7687(6)	0.0941(2)	0.4335(4)	1.15(8)
Ba(3)	4(c)	0.7489(7)	0.2751(2)	0.2230(4)	1.19(9)
Ba(4)	4(c)	0.2443(7)	0.1904(2)	0.3043(4)	1.27(8)
Ba(5)	4(c)	0.2604(8)	0.3919(2)	0.1003(4)	1.50(9)
Ba(6)	2(a)	0	0	0.1494(4)	1.6(2)
Ba(7)	2(a)	0	0	0.8285(4)	1.2(2)
Al(1)	4(b)	0.9812(45)	0.6946(11)	0.5148(17)	2.6(3)
Al(2)	2(b)	$\frac{1}{2}$	0	0.7911(22)	2.6(3)
Al(3)	2(b)	$\frac{1}{2}$	0	0.2001(21)	2.6(3)
F(1)	4(c)	0.1175(40)	0.7724(21)	0.9205(23)	2.6(2)
F(2)	4(c)	0.9610(47)	0.1901(18)	0.5569(18)	2.6(2)
F(3)	4(c)	0.7923(39)	0.7379(19)	0.4643(21)	2.6(2)
F(4)	4(c)	0.1351(44)	0.1918(25)	0.1130(22)	2.6(2)
F(5)	4(c)	0.1658(41)	0.6460(20)	0.5722(20)	2.6(2)
F(6)	4(c)	0.0916(33)	0.4178(18)	0.4908(24)	2.6(2)
F(7)	4(c)	0.4334(45)	0.1144(19)	0.7961(24)	2.6(2)
F(8)	4(c)	0.3274(42)	0.5367(19)	0.3851(23)	2.6(2)
F(9)	4(c)	0.3494(47)	0.5239(20)	0.2094(21)	2.6(2)
F(10)	4(c)	0.6844(44)	0.9887(19)	0.2849(22)	2.6(2)
F(11)	4(c)	0.4754(48)	0.8755(20)	0.1818(20)	2.6(2)
F(12)	4(c)	0.6472(39)	0.5062(25)	0.6063(22)	2.6(2)
F(13)	4(c)	0.0772(38)	0.1550(21)	0.7531(19)	0.6(2)
F(14)	4(c)	0.8698(29)	0.9220(17)	0.4343(18)	0.6(2)
F(15)	4(c)	0.9198(36)	0.1264(19)	0.2723(22)	0.6(2)
F(16)	4(c)	0.4611(38)	0.7172(15)	0.8609(19)	0.6(2)
F(17)	4(c)	0.4274(36)	0.8006(18)	0.4956(31)	0.6(2)
F(18)	2(b)	$\frac{1}{2}$	0	0.5784(17)	0.6(2)
F(19)	2(a)	0	0	0.6168(22)	0.6(2)

法程序,由大于 1.2 $|E|$ 值,估算出 201 个相角,得出 3822 个独立三重积和 177 个负四重积进行修正,其优指数为 0.091。在 $|E|$ 图上出现了强度比其他峰大 2—3 倍的 7 个强峰,这种强峰可能属于 Ba 原子。将这 7 个 Ba 原子位置输入 ARIT4 程序,进行 Rietveld 法修正,得出一套新的 $|F|$ 值,并考虑反常色散因数,重复 Fourier 合成和 Rietveld 法修正,依次确定出其他三个 Al 原子和 19 个 F 原子的位置。最后将不对称单胞内 29 个独立原子输入 Rietveld 法进行全谱峰形拟合修正,所得结果见表 3。最后得到 $R_p = 6.8\%$, $R_{wp} = 8.4\%$ 的满意结果。

参 考 文 献

[1] W. I. F. David, *Nature*, **346**(1990), 731.
 [2] G. Bricogne, *Acta Crystallgr.*, **A47**(1991), 803.
 [3] C. I. Gilmore et al., *Acta Crystallgr.*, **A47**(1991), 830.
 [4] C. M. Freeman and C. R. A. Catlow, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1992), 89.
 [5] K. D. M. Harris et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, **116**(1994), 3543.
 [6] R. E. Morris et al., *J. Solid State Chem.*,

111(1994), 52.
 [7] H. P. Plug and L. E. Alexander, *X-Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials*, John Wiley and Sons, 2nd Ed., (1974).
 [8] 梁敬魁, *相图与相结构*(下册), 科学出版社, (1993).
 [9] P. E. Werner et al., *Z. Krist.*, **120**(1964), 375.
 P. E. Werner et al., *J. Appl. Cryst.*, **9**(1976), 216; **18**(1985), 367.
 [10] J. W. Visser, *J. Appl. Cryst.*, **2**(1969), 89.
 [11] D. Louer et al., *J. Appl. Cryst.*, **5**(1972), 271; **15**(1982), 542.
 [12] R. A. Young and D. B. Wiles, *J. Appl. Cryst.*, **15**(1982), 430.
 [13] A. LeBail et al., *Mat. Res. Bull.*, **23**(1988), 447.
 [14] G. S. Pawley, *J. Appl. Cryst.*, **14**(1981), 357.
 [15] G. S. Pawley, *J. Appl. Cryst.*, **13**(1980), 630.
 [16] J. Jansen et al., *J. Appl. Cryst.*, **25**(1992), 231.
 [17] J. Jansen et al., *J. Appl. Cryst.*, **25**(1992), 237.
 [18] S. V. N. Naidu and C. R. Houska, *J. Appl. Cryst.*, **15**(1982), 190.
 [19] P. Main, in "Crystallographic Computing 3", Ed. by Sheldrick et al., Oxford, Clarendon Press, (1985), 206—215.
 [20] G. E. Sheldrick, *Acta Cryst.*, **A46**(1990), 467.
 [21] Fan Hai-fu et al., *Acta Cryst.*, **A46**(1990), 99.
 [22] R. Peschar, in *Molen Molecular Structure Solution Procedures*. Vol. 3, Delft. Enraf-Nomus, (1990), 59—82.
 [23] G. Cascarano et al., *J. Appl. Cryst.*, **25**(1992), 310.
 [24] A. LeBail, *J. Solid State Chem.*, **103**(1993), 287.

关于伦琴的三篇通讯¹⁾

——纪念 X 射线发现 100 周年

宋 德 生

(广西社会科学院, 南宁 530022)

100 年前,德国物理学家伦琴(W. Conrad Roentgen, 1845—1923)在维尔茨堡大学(Würzburg University)物理研究所发现了 X 射线。

伦琴一生中发表过 58 篇论文,而以 X 射线为研究对象的只有三篇实验通讯。现在要找这三篇通讯还不太容易,在国内能集中找到这三篇通讯的书籍是尼特斯克(W. R. Nitske)写的 *THE Life of Wilhelm Conrad Roe-*

ntgen——Discoverer of the X-ray。本文所引用的是出自于这本书的附录 3—5 部分^[1]。伦琴的通讯论文安排有节号,引证比较方便。本文将这三篇论文分别简称为通讯一、通讯二和通讯三,并在引用处标注一个罗马字母和一个阿拉伯字母,前者表示出自第几篇,后者表示节

¹⁾ 1995 年 3 月 1 日收到初稿, 1995 年 4 月 14 日收到修改稿。