

求解低对称晶系晶胞参数的联立方程组法

郭常霖 黄月鸿

(中国科学院上海硅酸盐研究所)

1980年4月10日收到

提 要

本文提出了利用所有可能利用的衍射数据求解低对称晶系(三斜、单斜、正交)晶胞参数的联立方程组法。测量误差会引起约10%数据偏离较大,但大量数据仍统计平均分布于真值附近。故采用一定程序的抛弃法可以得到较好的晶胞参数平均值结果。

低对称晶系(三斜、单斜、正交)的X射线粉末衍射数据在指标化后,精密求解晶胞参数时,常常遇到许多困难。首先,低对称晶系晶胞参数 $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$ 与衍射线密勒指数 h, k, l 之间的关系是相互关联的,一般不能从一条衍射线单独确定某一个晶胞参数^[1]。虽然对正交晶系可从 $(h00)$ 线求 a ,从 $(0k0)$ 线求 b ,从 $(00l)$ 线求 c ,对单斜晶系可从 $(0k0)$ 线求 b ,但粉末衍射中上述的指数含零的同类衍射线很少,有时甚至只有一、两条,故很难用图解外推法消除误差。其次,一般低对称晶系化合物衍射线较多,且高衍射角处某一 θ 角附近理论上可能出现的不同指数 (hkl) 的衍射较多,因而高角区一条衍射线有多个可能的指标,以致指标常常不明确或有错误。另外不少低对称化合物高角区衍射线本身就很弱^[2],加上结晶常不太完善,更使高角区衍射线宽化、模糊或很弱。因此,不得不使用低角区衍射线精密测定晶胞参数。在这种情况下仅用少数线测定晶胞参数很易受测量误差的影响。

为了减小偶然误差的影响,希望尽可能利用最多的衍射线数据。本文提出利用所有可能利用的衍射线数据求解低对称晶系晶胞参数的联立方程组法。

一、联立方程组方法原理

对于三斜晶系一般情形,第 i 条衍射线的衍射角 θ_i 与倒易点阵晶胞参数 $a^*, b^*, c^*, \alpha^*, \beta^*, \gamma^*$ 及密勒指数 h_i, k_i, l_i 的关系为

$$\frac{4 \sin^2 \theta_i}{\lambda_i^2} = h_i^2 a^{*2} + k_i^2 b^{*2} + l_i^2 c^{*2} + 2h_i l_i b^* c^* \cos \alpha^* + 2h_i k_i a^* c^* \cos \beta^* + 2k_i l_i a^* b^* \cos \gamma^* \quad (1)$$

设

$$A = a^{*2}, B = b^{*2}, C = c^{*2}, D = b^* c^* \cos \alpha^*, \\ E = a^* c^* \cos \beta^*, F = a^* b^* \cos \gamma^*,$$

$$H_i = \frac{\lambda_i^2 h_i^2}{4}, \quad K_i = \frac{\lambda_i^2 k_i^2}{4}, \quad L_i = \frac{\lambda_i^2 l_i^2}{4}, \quad U_i = \frac{\lambda_i^2 k_i l_i}{2},$$

$$V_i = \frac{\lambda_i^2 h_i l_i}{2}, \quad W_i = \frac{\lambda_i^2 h_i k_i}{2}. \quad (2)$$

因此(1)式可写为

$$\sin^2 \theta_i = AH_i + BK_i + CL_i + DU_i + EV_i + FW_i. \quad (3)$$

可见,利用六条衍射线的方程(3)可构成六元联立方程组. 当粉末衍射数据已指标化且测得了这些线的 θ_i 及 λ_i 时,可从联立方程组解出一组 $A_j, B_j, C_j, D_j, E_j, F_j$,从而求得一组倒易点阵晶胞参数 $a_j^*, b_j^*, c_j^*, \alpha_j^*, \beta_j^*, \gamma_j^*$. 根据正点阵晶胞参数与倒易点阵晶胞参数间的众所周知的关系式可求得一组正点阵的晶胞参数 $a_j, b_j, c_j, \alpha_j, \beta_j, \gamma_j$. n 条衍射线可组合得 $N = C_n^6$ 个联立方程,求得 N 组晶胞参数.

单斜、正交晶系的独立晶胞参数为 4 和 3 个,故由四个和三个方程(1)组成四元和三元联立方程组, $N = C_n^4$ 和 C_n^3 . 当然,该方法同样也能适用于中级晶系(四方、三方、六方),这时为二元联立方程组,但更方便的是直接用有关公式^[1,2],而不用联立方程法.

二、数据处理方法

从实例可知,衍射角测定的微小偏差有可能引起某几组晶胞参数结果的很大偏差. 以正交晶系 $\text{PbBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 为例^[3],用理论晶胞参数 $a = 5.4310, b = 5.4590, c = 41.360$ (设有效位数九位)求得一批 (hkl) 面间距计算值 d_0 (表 1). 若仅将线 2 的 d_0 加一偏差 $\Delta d = 0.008219$ (相当于 $\Delta \theta = 0.025^\circ$),然后取该线与任两线组合求解晶胞参数,则可发现所得到的晶胞参数已有较大的分散性(图 1, II). 在任取的 20 组的三线组中,约有 30% 的数据偏差超过 1%,且其中的三组数据有惊人的偏差,甚至达 100%. 如: $a = 11.624, b = 4.092, c = 40.131$; $a = 9.831, b = 4.184, c = 58.347$; $a = 9.457, b = 4.215, c = 58.347$. 若将线 2 的 d_0 减去同一 Δd ,按上述方法组合求解,可得到类似的结果(图 1, III). 即使不将线 2 加减 Δd ,而仅仅取各线理论计算的 d_0 值四位有效数字数据代入联立方程组求解,所得晶胞参数同样有一定的分散(图 1, IV),20 组中有一组解误差达 20% ($a = 4.522, b = 7.342, c = 42.098$). 由此可见,在实际的实验测定中,任选一组或几组实验数据直接代入联立方程组求解所得结果偶然性很大,随所选线的不同结果将有较大不同,甚至出现很大的误差.

然而实验也发现,虽然求解结果波动较大,但除少数特大偏差外,大部分数据较平均地对应分布在理论值两旁. 例如,用表 1 数据(去除第 5, 11 两线)按排列次序相间地加及减 $\Delta d = d \cot \theta \Delta \theta$ ($\Delta \theta = 0.025^\circ$),所得的十一线任取三线组合得 $N = C_{11}^3 = 165$ 组,均用联立方程组法求解. 其中有 14 组方程组无解,其余 151 组晶胞参数解数据分布如图 2 所示. 但各参数约有 10% 偏离太大,未列入图中,例如,其中五组 a, b, c 数据如下: (6.498, 4.796, 40.903); (6.059, 6.582, 41.455); (30.457, 3.877, 78.735); (4.939, 6.132, 38.568); (5.394, 5.486, 78.737).

综上所述,对所测得的衍射线数据必须全部进入组合以期得到尽可能多的数据,然后

用抛弃法处理数据求取平均值。例如,有 N 个 a_j , 平均值为 $\bar{a}_1$, 将 $|a_j - \bar{a}_1| > p_1 \bar{a}_1$ 的 a_j

抛弃, 剩余的 N_2 个 a_j 平均值为 $\bar{a}_2$, 再将 $|a_j - \bar{a}_2| > p_2 \bar{a}_2$ 的 a_j 抛弃, 剩余的 N_3 个 a_j 的平均值为 $\bar{a}_3$, 继续抛弃, 直至抛弃的 a_j 数占 N 的百分数 q 约 10% 为止。这里 $p_1, p_2, p_3 \dots$ 为设定的偏差百分值, 依次缩小, 如 50%, 10%, $\dots$ [4]。图 2 例子数据 ($\Delta\theta = 0.025^\circ$) 及 $\Delta\theta = 0.005^\circ$ 数据经抛弃法的结果如表 2 所示, 可见与理论值甚为接近, 前者相对误差约千分之一, 后者误差万分之二。

由于计算工作量大, 应使用电子计算机进行数据处理, 一般用小型计算机即可。我们用美国 PET-2001 型小型电子计算机, 用全主元高斯-若当消去法求解线性联立方程组。

图 1 $\text{PbBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{13}$ 面间距理论值(表 1)加偏差后取三线组合求得的 20 个晶胞参数值分布

每线代表一个解, 偏离较大的解未列入图中
I——取理论 d_0 时的解; II——仅线 2 的 $d_{02} + \Delta d$ 时的解; III——仅线 2 的 $d_{02} - \Delta d$ 时的解;
IV——所有 d_0 取四位有效数字时的解

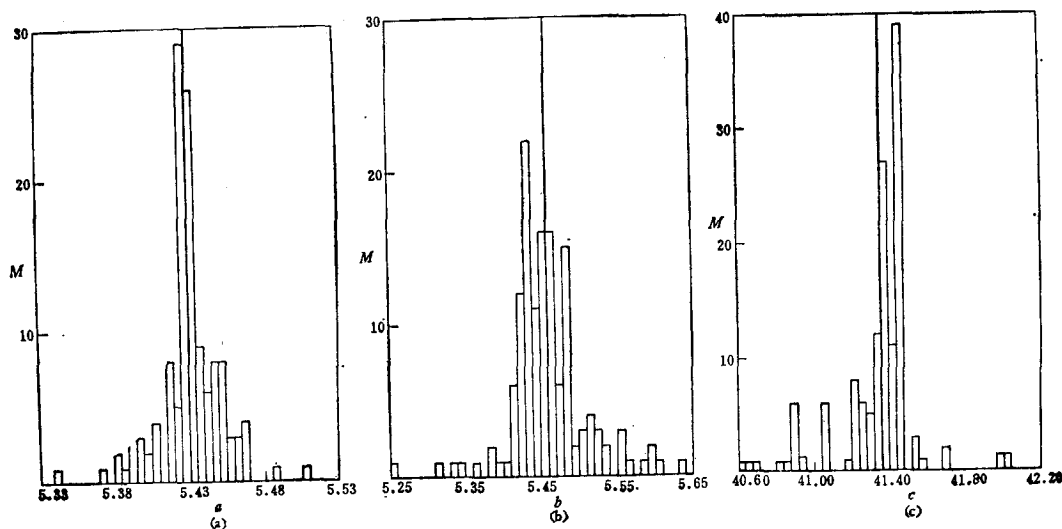
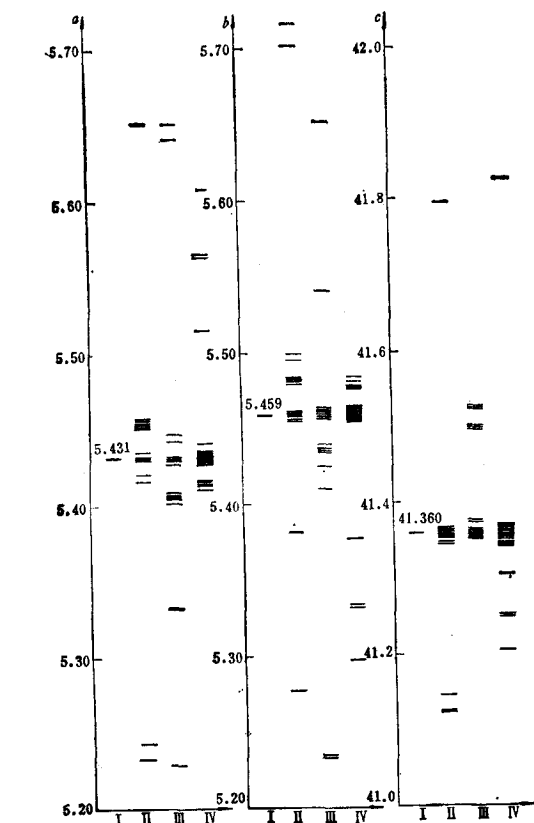


图 2 $\text{PbBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{13}$ 面间距理论值(表 1)相间地加减小 Δd 后三线组合求得的全部晶胞参数值的分布

M 为晶胞参数某值范围解的组数

表1 正交晶系 $\text{PbBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 按理论晶胞参数计算的部分晶面间距值

线 号	d_0	hkl	线 号	d_0	hkl
1	4.13600000	00,10	8	1.75783345	02,18
2	3.83358402	111	9	1.47432810	10,27
3	3.22574693	117	10	1.34619377	404
4	2.95127955	119	11	1.23608965	339
5	2.29777778	00,18	12	1.19414756	13,25
6	2.29286872	216	13	1.14344444	31,25
7	1.92507912	220			

表2 $\text{PbBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 的 d_0 值相间地加减 Δd 后按联立方程法计算得的晶胞参数值

$\Delta\theta$	$p\%$	$q\%$	a	b	c
0.025°	—	0	5.6007	5.4585	42.077
	50	2.0	5.4377	5.4660	41.333
	10	5.3	5.4304	5.4680	41.297
	4	9.9	5.4297	5.4599	41.343
	2	17.9	5.4274	5.4555	41.356
	1.6	25.2	5.4313	5.4507	41.368
0.005°	—	0	5.4360	5.4584	41.462
	10	2.0	5.4312	5.4597	41.396
	2	6.5	5.4307	5.4604	41.347
	0.8	11.1	5.4306	5.4597	41.352
	0.4	19.0	5.4302	5.4582	41.359
	0.3	27.5	5.4311	5.4573	41.361
0°	原始理论值		5.4310	5.4590	41.360

三、系统误差的消除

若有系统误差 $\Delta\theta' = Y \cdot f(\theta)$, Y 为漂移常数, 则

$$\Delta \sin^2\theta_i = Y \cdot \sin 2\theta_i \cdot f(\theta).$$

方程(3)改为

$$\sin^2\theta_i = AH_i + BK_i + CL_i + DU_i + EV_i + FW_i + Y \sin 2\theta_i f(\theta). \quad (4)$$

三斜晶系的联立方程组需用七线数据组成七元联立方程组求解, 方法同上.

系统误差外推函数为 $\lg\theta \cdot f(\theta)$. 已经提出过多种外推函数^[5,6], 如德拜照相的 $\cos^2\theta$ 或 $\frac{1}{2} \left(\frac{\cos^2\theta}{\sin\theta} + \frac{\cos^2\theta}{\theta} \right)$, 衍射仪方法的 $\cot^2\theta$ 或 $\cot\theta \cdot \cos\theta$ 等. 但需注意上述外推函数只在高角区较好适用, 因此在只有低角区衍射数据可利用的情形最好对 $f(\theta)$ 另作推导或采取试样稀释法减少吸收误差, 加入内标样品校正系统偏差.

四、与最小二乘方法的比较

从方程(3)或(4)列出六个或七个正则方程组可用最小二乘方法求解 $A, B, C, D,$

E, F , 因此同样可求晶胞参数. 然而根据上述理由实际测定值的偏差有可能引起多元方程组解较大的偏差. 特别由于低对称化合物低角区衍射线测定精度不高, 较高角区密勒指数不明确或易定错, 这些偏差较大的数据在最小二乘法中仍予以平均, 致使最后结果偏差较大. 若有一条衍射线错误较大时甚至引起结果的很大误差.

以单斜晶系的 $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ ^[7] 为例, 若在理论面间距中加減一定的偏差(平均 $\Delta\theta = 0.015^\circ$), 在指标化过程中 $\theta > 25^\circ$ 线的指标已易混乱. 若在 15 条测定线 ($10^\circ < \theta < 36^\circ$) 中 $\theta > 25^\circ$ 的某四条线指标有小的偏差(指标成邻近可能的指标), 则已可看到最小二乘法的偏差较大(表 3). 若全部数据中只要有一条指标错误很大, 则最小二乘法可能得到误差很大的结果. 而联立方程组法用抛弃法处理数据后结果仍很好(表 3). 可见低对称晶系晶胞参数求解用联立方程组法较好些.

表 3 单斜晶系 $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ 测定值当若干线指标有误时两种方法计算出的晶胞参数值的比较

指标的误选	方 法	a	b	c	β
$\theta > 25^\circ$ 的某四条线指标换为邻近的很接近指标, 即: (534)→(801), (642)→(134) (553)→(243), (932)→(806)	最小二乘法	15.631	9.034	9.204	123.78°
	联立方程法	15.637	9.025	9.218	123.87°
仅将某一线指标换为差别大的指标, (642)→(642)	最小二乘法	15.378	9.728	9.882	113.49°
	联立方程法	15.636	9.023	9.218	123.74°
原 始 理 论 值		15.637	9.023	9.217	123.75°

参 考 文 献

- [1] H. P. Klug and L. E. Alexander, "X-Ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials", 2nd Edition, (1974).
- [2] I. Y. Borg and D. K. Smith, "Calculated X-Ray Powder Patterns for Silicate Minerals", (1969).
- [3] 郭常霖、吴毓琴, 物理学报, 待发表.
- [4] 郭常霖、马利泰, 物理, 待发表.
- [5] K. E. Beu, "Handbook of X-Rays", p. 10—1, Edited by F. Kaelble, (1967).
- [6] S. Popović and M. Šljukić, *Phys. Stat. Sol.*, (a)34(1976), K91.
- [7] 郭常霖、郭荣发, 科学通报, 25(1980), 826.

A METHOD OF SOLVING SIMULTANEOUS EQUATIONS FOR OBTAINING LATTICE CONSTANTS OF LOW-SYMMETRY CRYSTAL SYSTEMS

GUO CHANG-LIN HUANG YUE-HONG

(Shanghai Institute of Ceramics, Academia Sinica)

ABSTRACT

We present here a method of solving the simultaneous equations for obtaining lattice constants of low-symmetry crystal systems (triclinic, monoclinic and orthorhombic systems) by using all available diffraction data. Due to the measuring error, about 10 per cent of the data would show larger deviation. But most of the data are rather accurate and still distribute close to the true value statistically. Therefore, using a certain programmed method for reasonable selection of data the best result of average values of lattice constant can be obtained.