

单斜晶系多晶 X 射线衍射图指标化的一种解析法

郭常霖 马利泰

(中国科学院上海硅酸盐研究所)

1981年2月11日收到; 1982年8月18日收到修改稿

提 要

本文提出一种比较简便且适用性强的用电子计算机进行单斜晶系化合物衍射图指标化的解析法。根据各衍射线对晶面间距倒数平方值 Q 之差 δ 值的重复数 $m(\delta-m$ 图) 及其比例关系确定晶胞参数 b 。经退化步骤将各倒易阵点投影到 a^*c^* 平面上, 每三个倒易阵点组合可求出一对倒易矢量间的夹角。根据夹角重复数 $M(\beta-M$ 图) 确定 β 角。从而可求出晶胞参数 a , c 。最后用叠代修正逼近指标化方法进行全衍射图的指标化。给出了计算机程序流程图。用四水醋酸镍和钨酸钾等作为实例, 证明了本指标化方法是适用的。

低对称晶系多晶 X 射线衍射图指标化比较困难。无机非金属材料 and 矿物等化合物属于单斜晶系的很多, 因而解决单斜晶系的指标化有较大的意义。

除了伊藤法^[1-3]、尝试法^[4-5]等^[6-7]适用于所有晶系的通用方法外, Zachariasen^[8]提出了一种专门用于单斜晶系的指标化方法。然而这些方法比较复杂, 计算步骤繁多。Zachariasen 的方法先求单斜晶系的 b 轴, 突出了单斜晶系的特点, 这是优点, 但一系列指标化步骤都依靠人为的判断, 工作量太大, 而适用性又很差。用此方法求 b 轴时, 已有大量的单斜化合物无法求出。到了用 (100) , (001) , $(10\bar{1})$, (101) 四线组求其他参数时, 只要有一线不存在(或强度极弱而漏测)就又求不出。一般只有约 5% 的单斜化合物可用该方法指标化。

一、单斜晶系指标化解析法的原理和实例

对单斜晶系, 有四个晶胞参数变量 a, b, c, β , 其倒易点阵参数为 a^*, b^*, c^*, β^* , 对第 i 条衍射线 $(h_i k_i l_i)$ 有

$$Q_i = h_i^2 a^{*2} + k_i^2 b_i^{*2} + l_i^2 c^{*2} + 2h_i l_i a^* c^* \cos \beta^* \quad (1)$$

或

$$Q_i = h_i^2 \frac{1}{a^2 \sin^2 \beta} + k_i^2 \frac{1}{b^2} + l_i^2 \frac{1}{c^2 \sin^2 \beta} - 2h_i l_i \frac{\cos \beta}{ac \sin^2 \beta}, \quad (2)$$

其中 $Q_i = 1/d_i^2$ 。可见, 单斜晶系的 b 轴是一个特殊轴, 上式 b 项中不包含其他晶胞参数。

1. 求特殊轴晶胞参数 b

若两条衍射线指数 h, l 相同而 k 不同时,

$$Q_i - Q_j = (k_i^2 - k_j^2)/b^2. \quad (3)$$

记 $Q_i - Q_j$ 为 δ_{ij} , $k_i^2 - k_j^2$ 为 K_{ij} , b^2 为 B . 对单斜简单点阵, 可能的 K 值为 1, 3, 4, 5, 7, 8, ..., 对单斜底心点阵可能的 K (记为 $4K'$) 值为 4, 8, 12, 16, 20, ...^[8]. 可以从所有 δ 值中找出许多 δ , 其比例符合上述的 K 值数列比例关系之一. 若一化合物的衍射图中含有很多 $K = 1$ (或 $K' = 1$) 的线对时, 所有 δ 值中就可能有一数值出现的频度很高, 此数即为 B (或 $B' = B/4$), 故 b 轴很容易从比例数列的形式确定点阵类型后求出^[8].

Zachariasen 列举的实例 α -Pu 有 17 对 $K = 1$ 的线. 然而大多数单斜化合物没有如此多的 $K = 1$ 的线对. 我们对国际粉末衍射标准数据手册^[9]中已指标化的 112 个单斜化合物的统计表明, $K = 1$ 的线对数 m_1 为 3 以下的化合物占 21%, $m_1 = 4-11$ 的占 75%, $m_1 = 12-16$ 的只占 4%. 而值得注意的是, 除了符合(3)式的线对会出现相同的 δ 外, 还有一些符合下述指数关系的线对的 δ 值会相同, 如

$$\begin{aligned} \text{线对 } (ph, k, l)-(h, k, pl): \delta &= (p^2 - 1)(h^2a^{*2} - l^2c^{*2}), \\ \text{线对 } (ph, k, pl)-(h, k, l): \delta &= (p^2 - 1)(h^2a^{*2} + l^2c^{*2} + 2hla^*c^*\cos\beta^*), \\ \text{线对 } (h, k, pl)-(h, k, l): \delta &= (p^2 - 1)h^2a^{*2} + 2(p - 1)hla^*c^*\cos\beta^*, \\ \text{线对 } (ph, k, l)-(h, k, l): \delta &= (p^2 - 1)l^2c^{*2} + 2(p - 1)hla^*c^*\cos\beta^* \end{aligned} \quad (4)$$

等等. 式中都不含 k , 故指数符合上述某个关系的线对中 h, l 关系不变而 k 变的所有线对 δ 值都相同, 例如(311)-(113), (321)-(123), (331)-(133), (341)-(143)等线对. 这种 m 一般为 3—7, 但有时高达 8—11. 它们与符合(3)式而相等的 δ 值混杂在一起, 不作分析很难断定哪一个 δ 是对应于 $K = 1$ 的 δ_1 . 只有某化合物 $K = 1$ 的线对数 $m > 12$ 时 (属于这种情况的单斜化合物不到 5%), 才能用 Zachariasen 方法直接地认定 m 最大的该 δ 值就是 $K = 1$ 的线对的 δ 值.

符合(4)式的 δ 值没有(3)式导出的比例关系. 这样, 需要把 δ - m 图中所有的 δ 值都作为可能的 δ_1 (或 B) 值来检验, 看看哪些 δ 值乘上 1, 2, 3, 4, ..., 9 后得到的 $\delta_1, \delta_2, \delta_3, \delta_4, \dots, \delta_9$ 处 m 的数值和很大. 如果某一 δ_1 确为真正的 B 时, $\sum m$ 最大, 而且一般是特别突出地大. 分析单斜化合物已知数据^[9]可知, 一般情况 $\sum_{j=1}^9 m_j > 30-40$, $\sum_{i=1}^5 m_i > 25-30$.

我们以四水醋酸镍 ($C_4H_6NiO_4 \cdot 4H_2O$, JCPDS 卡 26-1282^[9]) 和钨酸钾 (K_2WO_4 , JCPDS 卡 24-905^[9]) 为例. 以卡片上的晶胞参数求出理论的晶面间距值 d_0 及对应的 Q_0 , 并按线序相间地加上或减去 ΔQ 作为有误差的实际数据 Q (表 1), ΔQ 我们曾取 ± 0.00005 , ± 0.0001 等作试验以了解误差对指标化的影响. 由于有误差, 对应于某 δ 值的 m 是指在 $\delta \pm \Delta\delta$ 区间中所有 δ 值的个数, $\Delta\delta$ 由实验误差 ΔQ 决定.

当实验数据经校正后误差很小 (如 $\Delta Q < \pm 0.00005$) 时, $\Delta\delta$ 取 ΔQ 值, 直接计算各 δ 的 m 值. 四水醋酸镍和钨酸钾的 δ - m 图如图 1, 2 所示. 可见 $m = 4-8$ 的 δ 很多. 一般单斜化合物 $b > 4\text{\AA}$, 故 $B < 0.06$, 所以 $\delta_1 < 0.06$ (简单点阵) 或 $\delta'_1 < 0.24$

表 1 四水醋酸镍和钨酸钾的晶面间距 d_0 值及用本文方法的最后指标化结果

四 水 醋 酸 镍				钨 酸 钾			
d_0	(hkl)	d_0	(hkl)	d_0	$(hkl)^{1)}$	d_0	$(hkl)^{1)}$
6.846	011	2.1107	150	6.791	$\bar{1}01$	1.8679	402
5.886	020	2.1040	$\{004, \bar{1}33$	5.698	101	1.8557	006, 400
4.823	021		$\bar{2}12, 221$	5.567	002	1.8502	321
4.764	100	2.0619	$\bar{1}51$	5.363	011	1.8354	305
4.416	110	2.0547	052	4.720	110	1.8141	$\bar{1}25$
4.208	002	2.0330	151, 043	3.8341	$\bar{1}12$	1.8038	411
4.015	$\bar{1}11$	2.0156	202, 133	3.7088	200	1.7876	033
3.9624	012	2.0075	$\bar{2}22, \bar{2}31$	3.6015	$\bar{1}03$	1.7402	231
3.8138	111	1.9812	024	3.3956	$\bar{2}02$	1.7055	411
3.7031	120	1.9536	231	3.1734	013	1.7024	224
3.5564	031	1.9472	$\bar{1}14$	3.0943	103	1.6985	215, 404
3.4568	$\bar{1}21$	1.9069	222	3.0597	020	1.6678	402
3.3259	121	1.8785	104	2.9287	211	1.6607	116
3.2648	$\bar{1}02$	1.8757	$\bar{2}32$	2.8491	202	1.6351	314
3.1460	$\bar{1}12$	1.8719	$\bar{1}24$	2.7836	004	1.6137	323
3.0535	102	1.8557	$\{\bar{2}13, 114$	2.6957	121	1.5943	422
3.0289	130		$\bar{1}034$	2.6814	022	1.5867	026, 420
2.9557	112	1.8515	240	2.6293	$\bar{2}13$	1.5739	325
2.9430	040	1.8360	143	2.3602	220	1.5734	330
2.8896	$\bar{1}31$	1.8034	053	2.3318	$\bar{1}23$	1.5561	233
2.8698	032	1.7902	$\bar{2}23$	2.3230	301	1.5519	226
2.8118	131	1.7895	124, 241	2.2925	310	1.5471	206
2.7105	122	1.7782	062	2.2730	$\bar{2}22$	1.5299	040, 415
2.5324	023	1.7641	161, $\bar{1}34$	2.2528	$\bar{1}05$	1.5042	035
2.5038	140	1.7390	213	2.3973	213	1.4845	424
2.4378	$\bar{1}13$	1.7284	$\bar{2}42$	2.1757	123	1.4644	422
2.4117	042, 132	1.7116	044, $\bar{1}53$	2.0926	015	1.4621	$\bar{5}12$
2.3820	200	1.6949	$\bar{2}33, 134$	2.0489	204	1.4600	$\bar{2}35$
2.3770	141	1.6817	$\bar{1}62, 070$	2.0302	105	1.3855	431, $\bar{1}36$
2.3038	113	1.6662	015	2.0064	031	1.3807	226, $\bar{1}18$
2.2946	$\bar{1}23$	1.6630	242, 153	1.9785	$\bar{2}15$	1.3714	143
2.2821	033	1.6276	251	1.9668	130	1.3382	217, 512
2.2673	051	1.6078	063, $\bar{1}15$	1.9439	$\bar{3}14, \bar{3}21$	1.3331	316
2.1859	$\bar{1}42, 123$	1.6046	233	1.8994	303	1.3073	417, $\bar{3}41$
2.1355	$\bar{2}02$			1.8842	$\bar{1}32$	1.2996	521, $\bar{2}44$

1) 钨酸钾指标 (hkl) 指所选用的 a^*c^* 坐标系的指标 $(h_1k_1l_1)$ 。

(底心点阵)。因此一般只需检查 $\delta < 0.24$ 中 $m \geq 4$ 的各个 δ 值哪一个可以得到最大的 $\sum m$ 值, 这一个 δ 值可使 $\delta-m$ 图中较多的 δ 符合 K 值比例关系, 从而是真正的 δ_1 。

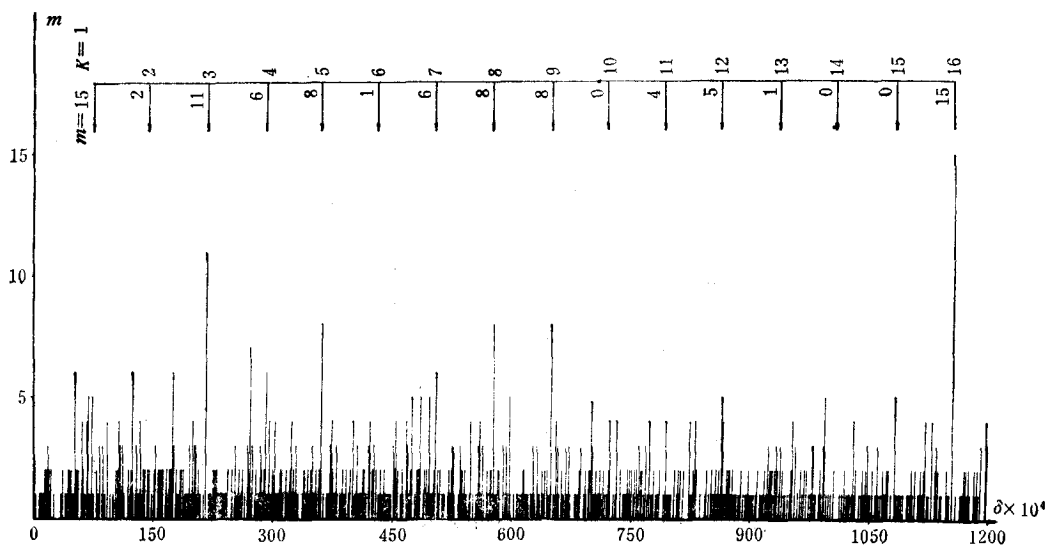
对四水醋酸镍和钨酸钾的计算结果表明, 用 $\delta-m$ 图判断 $\sum m$ 最大的方法很容易找出真正的 δ_1 。四水醋酸镍 $\delta < 0.06$ 中 $m \geq 4$ 的 δ 共有 26 个, $\sum_{j=1}^5 m = 32$ 的一个 ($\delta_1 = 0.0072$); $\sum_{j=1}^5 m = 12-18$ 的 7 个, $\sum_{j=1}^5 m = 4-11$ 的 18 个。钨酸钾 $\delta < 0.24$ 中 $m \geq 4$

表 2 四水醋酸镍和钨酸钾 $m_1 \geq 4$ 的 $\delta_1, m_j, \sum m_j$ 的数据

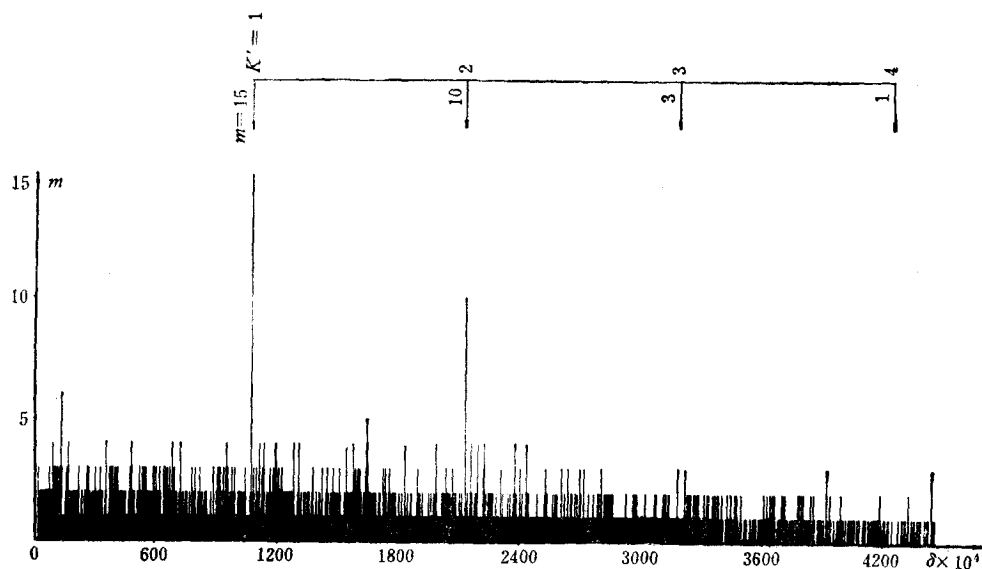
四 水 醋 酸 镍							钨 酸 钾						
δ_1	m_1	m_2	m_3	m_4	m_5	$\sum_{j=1}^5 m_j$	δ_1	m_1	m_2	m_3	m_4	m_5	$\sum_{j=1}^5 m_j$
0.0050	6	1	1	4	3	15	0.0140	6	2	0	0	0	8
0.0067	5	4	1	7	0	17	0.0172	4	0	1	1	2	8
0.0072	5	2	11	6	8	32	0.0364	4	0	1	3	0	8
0.0124	6	0	3	2	0	11	0.0963	4	2	1	0	0	7
0.0134	4	7	4	2	1	18	0.1068	15	10	3	1	0	29
0.0216	11	1	1	0	0	13	0.1655	5	2	0	0	0	7
0.0268	7	2	2	2	2	15	0.2136	10	1	0	0	0	11
0.0299	4	1	1	4	0	10							
0.0360	8	1	0	1	1	11							
0.0474	5	1	6	2	0	14							

四水醋酸镍只列出 $\sum m \geq 10$ 的数据, 钨酸钾只列出 $\sum m \geq 7$ 的数据.

的 δ 共 25 个, $\sum_{j=1}^4 m = 29$ 的一个 ($\delta_1 = 0.1068$); $\sum_{j=1}^4 m = 4-11$ 的 24 个 (表 2). 可见最大的一个 $\sum m$ 值是相当突出的, 不会出现无法判别的情况. 另外还可发现, 真正的 δ_1 不一定是 m 最大者. 如四水醋酸镍的 $m_1 = 5$, 在 $\delta < 0.06$, $m \geq 4$ 的 26 个 δ 中有 7 个 m 值大于 5, 所以当 $m < 12$ 时, 以最大的 m 对应的 δ 作为真正的 δ_1 是很危险的.

图 1 四水醋酸镍的 δ - m 图

从 δ - m 图也很容易判别点阵类型. 从四水醋酸镍的 δ - m 图可知, $\sum_{j=1}^{16} m = 80$, 而简单点阵不存在的 K 值 ($K = 2, 6, 10, 14$) 之 m 值总和只有 3, 很明显这是简单点阵. 本来 m_2 应为 0, 这里 $m_2 = 2$ 是由于大量的 Q 差值中会偶然地出现一些 δ 恰等于 δ_2 的数值. 同样的道理, 特别是 Q 值还存在误差, 所以实际的 δ - m 图中对应于各 K 值的 m 比

图2 钨酸钾的 δ - m 图

实际的 m 真值可大或小 0—3, 但统计上仍然反映出实际存在的规律性. 从钨酸钾的 δ - m 图可知, $m_2 = 10$, 十分大, 显然是底心点阵.

从 δ - m 图求出 δ_i 和点阵类型后, 就可求得 B (或 B'), 从而求得 b . 为了得到比较准确的 b 值, 必须将 m_i 个 δ_i 的原始 δ 值数据加以平均. 四水醋酸镍 $b = 11.765 \text{ \AA}$, 钨酸钾 $b = 6.1185 \text{ \AA}$, 与理论值偏差 0.1% 以下. 此外, 还得到了对应于不同 K 值的线对的两线序号, 从而得知所有这些线的 k 指标值. 例如, 对应于 $K = 3$ 线对的两线, Q 大者 $k_i = 2$, Q 小者 $k_i = 1$ (表 3).

表3 不同 K 值的 Q_{hki} 退化到 Q_{hol} 时所需减去的 $k^2 b^{*2}$ 值

K	K'	$k_i - k_j$	Q_{hol}	
1		1-0	$Q_i - b^{*2}$	Q_i
3		2-1	$Q_i - 4b^{*2}$	$Q_i - b^{*2}$
4	1	2-0	$Q_i - 4b^{*2}$	Q_i
5		3-2	$Q_i - 9b^{*2}$	$Q_i - 4b^{*2}$
7		4-3	$Q_i - 16b^{*2}$	$Q_i - 9b^{*2}$
8	2	3-1	$Q_i - 9b^{*2}$	$Q_i - b^{*2}$
9		3-0	$Q_i - 9b^{*2}$	Q_i
		5-4	$Q_i - 25b^{*2}$	$Q_i - 16b^{*2}$
11		6-5	$Q_i - 36b^{*2}$	$Q_i - 25b^{*2}$
12	3	4-2	$Q_i - 16b^{*2}$	$Q_i - 4b^{*2}$
13		7-6	$Q_i - 49b^{*2}$	$Q_i - 36b^{*2}$
15		4-1	$Q_i - 16b^{*2}$	$Q_i - b^{*2}$
		8-7	$Q_i - 64b^{*2}$	$Q_i - 49b^{*2}$
16	4	4-0	$Q_i - 16b^{*2}$	Q_i
		5-3	$Q_i - 25b^{*2}$	$Q_i - 9b^{*2}$

2. 在 a^*c^* 倒易点阵平面上求 β 角

求出 b 轴后, 分析单斜晶胞参数的三维空间问题已化简为平面问题. 通过倒易点阵原点的 a^*c^* 倒易点阵平面上所有结点的指标中 $k=0$. 对应于各 K 值的所有线对的线在其 Q 值减去适当的 k^2b^{*2} 后可退化到 $k=0$ 的 Q 值. 从(1)式知

$$Q_{hkl} - k^2b^{*2} = Q_{hol}. \quad (5)$$

对应于不同 K 值的线对中 Q_i, Q_j (设 $Q_i > Q_j$) 在使 k 退化到 $k=0$ 时应减去的 k^2b^{*2} 值, 如表 3 所示. 经退化手续求出的 Q_{hol} 中, 相同的值只取一个. 显然同一 K 值的 Q_i, Q_j 退化所得的 Q_{hol} 相同, 不同 K 值的 Q 退化时也可能相同(因指标 h, l 相同). 所得到的 q 个独立的 Q_{hol} 值, 相应于 a^*c^* 平面上 q 个倒易阵点. a^*c^* 平面上任意三个倒易矢量 d_3^*, d_2^*, d_1^* ($d^* = 1/d$) 只要可组成一个三角形(即 $d_3^* < d_2^* + d_1^*$), 则可求出 d_2^* 与 d_1^* 的夹角 α^* (图 3),

$$d_3^{*2} = d_2^{*2} + d_1^{*2} - 2d_2^*d_1^* \cos(180^\circ - \alpha^*), \quad (6)$$

即

$$Q_3 = Q_2 + Q_1 - 2\sqrt{Q_2Q_1} \cos(180^\circ - \alpha^*).$$

a^*c^* 平面上 q 个 Q 值每三个按上式关系作排列组合可有 $\frac{1}{2}q(q-1)(q-2)$ 个三线组¹⁾, 但其中只有符合指数关系 $(hol), (h0l), (00l)$ 的三个 Q 值才能求出真正的 β^* 角(图 3),

$$Q_{hol} = Q_{h00} + Q_{00l} - 2\sqrt{Q_{h00}Q_{00l}} \cos(180^\circ - \beta^*). \quad (7)$$

一般只有约十多个这种三线组. 从大量分散的 α^* 中找出真正的 β^* 是不容易的, 因此需找出各种关系来减少三线组的数目和减少 α^* 的数值范围.

1) a^*c^* 平面中同一点阵列上各倒易阵点(称为互不独立的阵点)的 Q 值符合 $1:4:9:16:\dots:n^2$ 比例关系, 比值为 1 的称为该倒易点阵列的基点. 同一列不独立的倒易阵点不应取在同一三线组中. 因此应先找出退化的 Q_{hol} 中符合这种 n^2 比例关系的 Q 值, 并按它们的大小次序排列成表(表 4), 表中每一行代表一个倒易点阵列的 Q 值, 每一列则代表不同倒易点阵列同一 n 值的 Q 值. 若比例关系中缺少了某个比值的 Q , 应将此 Q 值补上(表 4 中括号内之 Q 值).

2) 根据单斜点阵选取的原则, a^*, c^* 应为 a^*c^* 平面上倒易矢量最短的两个独立倒易阵点的矢量长度. 因此, 一般说来, 第 1—4 行的基点 Q 值应分别对应于 $a^*, c^*, [\bar{1}01]^*, [101]^*$ (这里设单斜点阵选取时 $a > c$). 显然, 根据这一关系立即可求出 a, c , 并据(7)式求出 β . 但应估计到如下的一些特殊情况:

(1) 若 a^*, c^* 轴上只得到一个倒易阵点(即只有一个退化的 Q 值), 且此点不是基点(如 $n=2$ 的点)时, 对应于真正 a^*, c^* 的基点 Q 值就比较大, 不在第 1, 2 行.

(2) 若 a^*, c^* 轴上虽有几个倒易阵点, 但它们的 n 都是偶数(如本文例 K_2WO_4)时, 对应于真正 a^*, c^* 的 Q 值也不在第 1, 2 行, 这时推不出 a^* , 只得到 $2a^*$.

1) q 个 Q 值每三个组合应有 $C_q^3 = \frac{1}{6}q(q-1)(q-2)$ 个, 但(6)式中 Q_1, Q_2 等价而与 Q_3 不同, 有三种排列, 故总数应为 $3C_q^3$ 个.

表 4 退化后的数据 Q_{hol} 按比例关系所作的排列表

行序	四 水 醋 酸 镍				钨 酸 钾			
	$n=1$	$n=2$	$n=3$	$n=4$	$n=1$	$n=2$	$n=3$	$n=4$
1	141.5	564.8	1271.2	2259.2	80.7	322.6	726.3	(1291.2)
2	440.8	(1763.2)	(3967.2)	(7054.4)	181.8	727.2	1636.2	(2908.8)
3	548.6	2193.2	(4977.4)	(8777.6)	308.0	(1232.0)	2772.0	(4928.0)
4	615.7	2461.5	(5541.3)	(9851.2)	413.3	(1653.2)	(3719.7)	(6612.8)
5	866.2	(3468.8)			[133.6]	534.2	[1202.4]	(2136.8)
6	938.2	(3752.8)			[192.7]	770.9	[1734.5]	(3083.6)
7	1072.6	(4290.4)			[216.8]	867.3	[1951.4]	3469.3
8	1596.1	(6384.4)			[224.7]	898.9	[2022.5]	3595.6
9	1610.7				1044.4			
10	2172.6				1578.6			
11	2547.7				1635.8			
12	2565.3				1726.5			
13	2678.0				1853.1			
14	2834.0				1970.3			
15					2113.8			
16					2287.7			
17					2382.2			
18					2806.4			
19					2866.0			
20					2968.5			

1) 钨酸钾第一行尚有 $n=5$ ($Q=2016.5$) 和 $n=6$ ($Q=2903.8$) 数据, 未列于表上;

2) 圆括号()内的 Q 值是按 n^2 关系扩大出来的, 方括号[]内的 Q 值是假设原基点为 $n=2$ 推导出来的;

3) 下划波浪线~~~的 Q 值为按文中(10)式的 $(ph, 0, pl)$ 线平方比例关系扩大而来的;

4) 下划直线——的 Q 值是按 K 关系退化时混入的不符合真正点阵关系的数据。

(3) 在 $\delta-m$ 图中找 K 值比例关系时, 有一些不符合(3)式的线对因其 Q 差值 δ 正好落在符合真正 K 值比例关系的 δ 值上, 因此在退化为 Q_{hol} 时得到了一些错误的 Q 值数据(如表 4 中带下划线的 Q 值)。如果在前面四行中夹有一、二行错误数据时, 也不能从前四行的基点 Q 直接求 a, c, β 。

当然这些情况都是很少遇到的。针对这些情况作如下几个规定:

(1) 若第 1 行有多个 Q 符合 n^2 比例关系, 说明是错误数据的可能性很小, 因此只取该行数据作为 d_1^{*2} 。若第 1 行只有一个 Q 值, 就要估计到有错误数据混入的可能, 要取第 2 甚至第 3 行作为可能的 d_1^{*2} 取值范围。

(2) 前四行均列出 $n=1-4$ 的数据, 第 4—8 行列出 $n=1, 2$ 的数据, 或考虑到上述情况(2)而将 $n'=1, 2$ 的 Q' 值放在 $n=2, 4$ 的位置, 同时将原 $n'=2$ 的 Q' 除以 4 作为 $n=1$ 的 Q , 并以此值乘 9 作为 $n=3$ 的 Q (见表 5)。

(3) 即使如情况(2)的 a^*, c^* 轴之一只存在 n 为偶数的 Q 值, 这些 Q 值亦不会在很下面的行数, 一般不超过 8 行。故只取第 2—8 行作为 d_2^{*2} 。

(4) 从 a^*c^* 倒易点阵图(图 4)可知, 对应于真正 β^* 角的三线组中, 若 d_1^{*2} 的 $n=1$, d_2^{*2} 的 $n=1$ 时, d_3^{*2} 数据的 n 也只能为 1。可见, d_1^{*2}, d_2^{*2} 在一定的 n 列中取好后, d_3^{*2} 只能在一定的 n 列中取。根据对倒易点阵关系的分析(图 4), 可将 d_3^{*2} 的这种取法关

表 5 求 β 角时倒易点阵三角形三边 d_1^* , d_2^* , d_3^* 应选取的 Q 列数 n 的规则

d_1^*	1	1	1	1	2	2	2	2	3	3	3	3	4	4	4	4
d_2^*	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4
d_3^*	1	1	1	1	1	2	1	2	1	1	3	1	1	2	1	4

系列于表 5 中. d_3^{*2} 可取第 2 行以后任何行的 Q 值.

3) 根据单斜晶胞选取原则, β 小于 120° , 即 $90^\circ < \beta < 120^\circ$ 或 $90^\circ > \beta^* > 60^\circ$.

4) 单斜晶系晶面指数 h 可为负值, 这时求出的 β^* 角与 h 为正值时求出的 β^* 角互补, $\beta^{*'} = 180^\circ - \beta^* = \beta$. 因此应把 $60^\circ < \beta < 90^\circ$ 的角均被 180° 减后还原为 $90^\circ < \beta < 120^\circ$ 的角.

根据上述规定, 所要求的 α^* 角大大减少. 一般约 200 到 600 个. 如本文两例, 当退化的 Q_{h0l} 原始数据为 19 个和 29 个时, 得到的 α^* 角分别为 226 和 566 个.

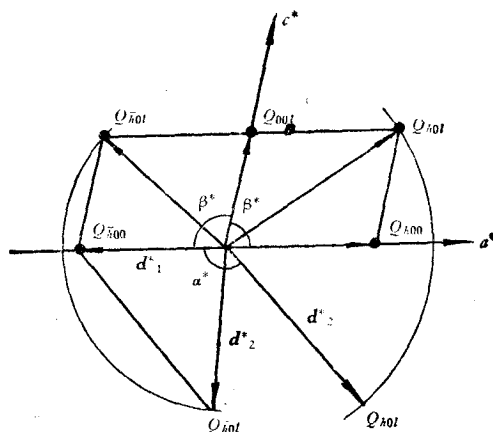


图 3 a^*c^* 平面上任意三个倒易矢量组合求出的 α^* 角及符合真正倒易点阵排列的三个阵点求出的 β^* 角和 $\beta^{*'} 角$

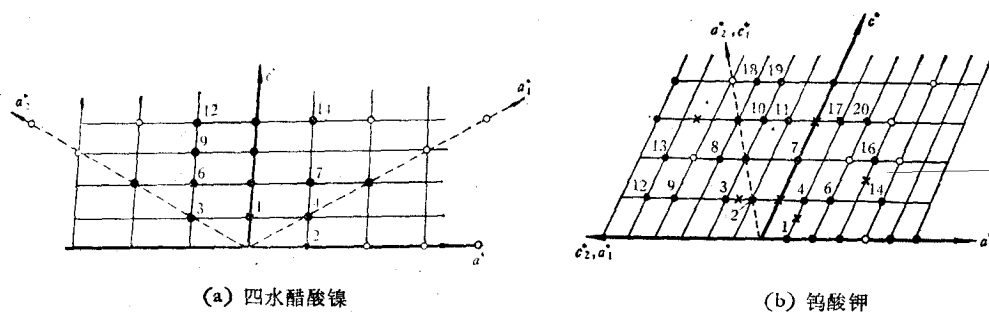


图 4 经 $h=0$ 的退化后, a^*c^* 平面上的倒易阵点实际排列

○ 点为按比例关系扩大的点; × 点为把 $n=1$ 点当作 $n=2$ 时扩大的点. 点旁标有数字的为基点, 数字表示表 4 的行数

对所得到的 α^* 角进行分类整理, 可以得到真正的 β^* 角. 不符合 a^*c^* 平面上真正的倒易点阵关系的三个 Q 值求出的 α^* 数值是偶然出现的, 只有符合倒易点阵真正排列的 Q_{h0l} , Q_{h00} , Q_{00l} 才能得到真正的 β^* 值, 且重复性高. 如果作出等 β 角的个数 M 与 β

角的关系图,则可发现一个或两、三个 β 角处的 M 值特别大,这些都可能是该单斜晶胞的 β 角,仅是坐标选取的方式不同而已. 可以通过一定的坐标变换得到合适的坐标选择和晶胞参数(见第二节第 2 小节).

四水醋酸镍和钨酸钾的 Q_{hkl} 经 $k=0$ 的退化后分别得到 19 个和 29 个 Q_{hol} , 其中有少数几个不是真正的 Q_{hol} , 是由于 $\delta-m$ 图中偶然混入的数值恰等于 $\delta_1, \delta_2, \dots, \delta_9$ 的 δ 值退化而来. 真正的 Q_{hol} 在 a^*c^* 平面上实际排列如图 4 所示. 经组合计算所得到的 $\beta-M$ 图见图 5 和图 6. 与 $\delta-m$ 图相似,由于有误差,所谓 M 是指 β 值在 $\beta \pm \Delta\beta$ 范围内的个数, $\Delta\beta$ 由 ΔQ 决定,本例取 $\Delta\beta = 0.05^\circ$.

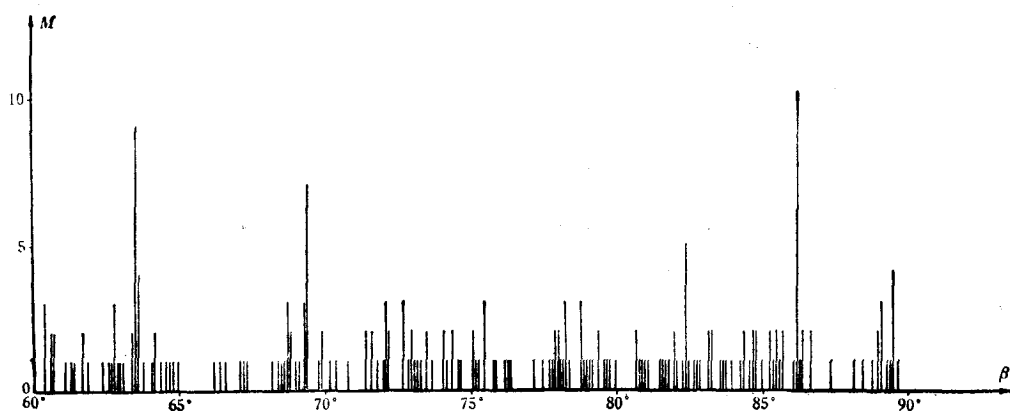


图 5 四水醋酸镍的 $\beta-M$ 图

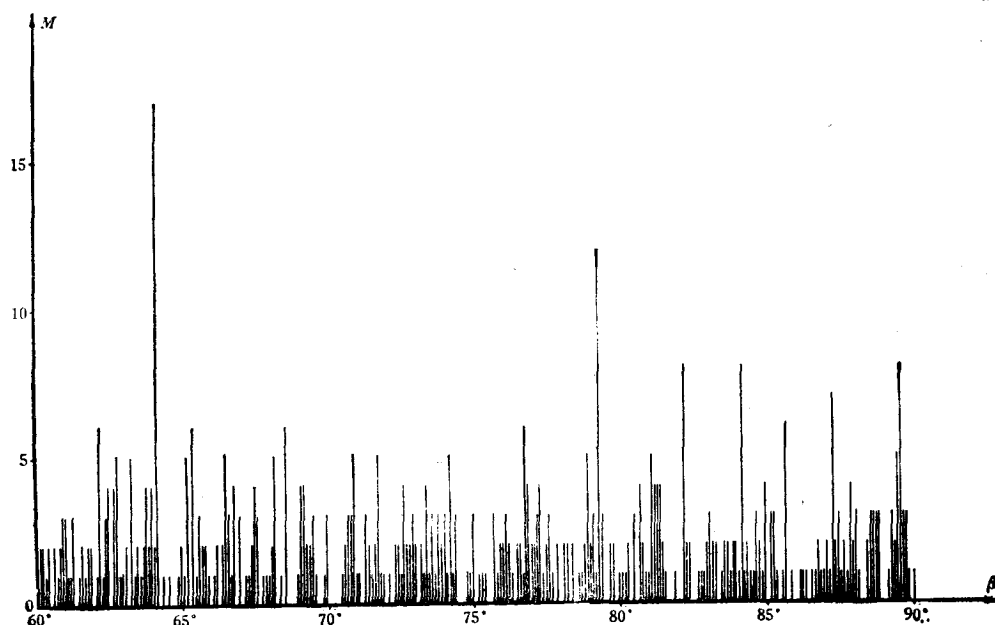


图 6 钨酸钾的 $\beta-M$ 图

四水醋酸镍最大的 $M = 10$, 对应的 $\beta = 93.85^\circ$, 与理论值偏差 0.01% (一般最大可能偏差 0.11%). 其次的 $M = 9$, 对应的 $\beta_1 = 116.55^\circ$. 第三个 $M = 7$, 对应的 $\beta_2 = 110.65^\circ$. 而 β_1, β_2 都对应于真实倒易点阵的某一正确解, 其坐标轴 a_1^*, a_2^* 如图 4(a) 所示. 但很容易判别应选取的点阵, 因为 $a_2^* > a_1^* > a^*$, 显然应取 a^* . 对钨酸钾, 最大的 $M = 22$, 对应的 $\beta = 115.95^\circ$ 与理论值恰相符. 其次的 $M = 12$, 对应的 $\beta_1 = 100.85^\circ$, 它同样是对应于真实倒易点阵的一个正确解, 其坐标轴 a_1^*, c_1^* 如图 4(b) 所示. 然而 $a^* > a_1^*$, 因此若按通常的规定应取 $a_1^* c_1^*$ 坐标系比 $a^* c^*$ 坐标系更合理. 另外 $c_1 > a_1$, 故按 a 要大于 c 的要求, 应选取如图 4(b) 的 $a_2^* c_2^*$ 坐标系. 若 $a^* c^*$ 坐标系的指数为 $h_1 k_1 l_1$, $a_2^* c_2^*$ 坐标系的指数为 $h_2 k_2 l_2$, 则两者的变换关系为 $l_2 = -(h_1 + l_1)$, $h_2 = l_1$. 由于选轴不同, 故本文指标与文献[9]不同, 两者的关系就是 $h_2 k_2 l_2$ 与 $h_1 k_1 l_1$ 间的关系.

另一种求晶胞参数 β 角的方法如下. 在 $a^* c^*$ 倒易点阵平面上, 对应于各倒易阵点的 Q 值有如下关系:

$$2(Q_{h00} + Q_{00l}) = Q_{h0l} + Q_{h0l} \quad (8)$$

按上述方法得到表 4 的 Q 排列表后, 找符合 (8) 式的四线组关系. 与上述的规定类似, Q_{h00} 按 d_1^{*2} 要求选取, Q_{00l} 按 d_2^{*2} 要求范围选取, 而 Q_{h0l}, Q_{h0l} 则按 d_3^{*2} 要求范围选取. 每找到四个 Q 符合 (8) 式, 则可代入 (7) 式求出一个 β . 一般说来, 从表 4 的数据可得到符合 (8) 式的几十个四线组, 求得几十个 β , 也可得到 $\beta-M'$ 图. 显然这种 $\beta-M'$ 图比前述的 $\beta-M$ 图要简单. 同样地, 将 M' 大的几个 β 对应的 a^*, c^* 加以比较, 确定应选取的坐标系和 β 参数.

对四水醋酸镍, 最大的 $M' = 7$, 对应的 $\beta = 93.81^\circ$. 对钨酸钾, 最大的 $M' = 10$, 对应的 $\beta = 115.93^\circ$, 其次的 $M' = 5$, 对应的 $\beta = 100.86^\circ$. 与前述同样的理由, β 应选后者.

虽然用 (8) 式四线组求 β 的这一方法比前述直接用 (7) 式三线组求 β 的方法简单, 但要求的条件严了些, 因为只有符合 (8) 式的四条线均存在才能得出一个 β . 因此, 在测量数据准确, 误差校正较好, 很少遗漏弱线的情形下, 直接用 (8) 式四线组的方法求 β 才较好.

3. 求晶胞参数 a, c

按上节方法求出 β 后, 实际上已求出了 a^*, c^* . 第 1 行的基点 Q 值的平方根为 d_1^* . 可求出最后正确的 β 值的所有三线组或四线组的 d_2^{*2} 中最小的一个 (或所有 d_2^{*2} 的最大公约数)

$$a = 1/d_1^* \cdot \sin \beta, \quad c = 1/d_2^* \cdot \sin \beta. \quad (9)$$

对于本文的两个例子, 最后得到的晶胞参数分别为: 四水醋酸镍

$$a = 4.774 \text{ \AA}, \quad b = 11.785 \text{ \AA}, \quad c = 8.426 \text{ \AA}, \quad \beta = 93.85^\circ;$$

钨酸钾

$$a = 7.522 \text{ \AA}, \quad b = 6.120 \text{ \AA}, \quad c = 11.335 \text{ \AA}, \quad \beta = 100.85^\circ.$$

晶胞参数与真实值的偏差约为千分之一.

4. 从晶胞参数解对衍射图所有线进行指标化

用上述方法求出较粗略的单斜晶胞参数后, 可用叠代修正逼近指标化法^[10]对晶胞参数作修正并对该单斜化合物的所有线进行指标化. 四水醋酸镍的指标化结果如表 1 所示.

二、特殊情形下解析法的步骤

直接用上述方法对多数单斜化合物可以完成指标化而不会遇到困难. 在遇到如下的特殊情形下, 上述方法需作部分改变.

1. 最大的几个 $\sum m$ 值比较接近时

若在特殊情形下得到最大的几个 $\sum m$ 比较接近时, 可用如下两种检验办法寻找正确的 δ_1 值¹⁾.

1) $(0k0)$ 线检验

一般单斜化合物总有几条 $(0k0)$ 线, 特别是 (020) , (040) 线. 由于 $Q_{0k0} = k^2 b^{*2}$, 所以将所求出的最大几个接近的 $\sum m$ 对应的某 δ_1 值乘上 1, 4, 9, 16, ... 等 n^2 值, 若发现其中若干值与衍射图的一些 Q 值相等, 则该 δ_1 值很可能是正确的 B 值. 一般不正确的 δ_1 值不会出现几个这种对应关系. 例如四水醋酸镍的 $\sum m$ 最大的前 10 个 δ_1 中, 只有 $\delta_1 = B = 0.0072$ 时有两个 Q 值符合这种对应关系, 而其他 δ_1 则没有或最多一个 (偶然符合) 这种关系.

2) $(ph, 0, pl)$ 线比例关系检验

对于 $(ph, 0, pl)$ 系列的线, 其 Q 值与 p 的平方成正比

$$Q_{h0l} : Q_{2h,0,2l} : Q_{3h,0,3l} : \dots : Q_{ph,0,pl} = 1 : 4 : 9 : \dots : p^2. \quad (10)$$

只有用正确的 δ_1 即 B 值来作表 2 所示的 $k \neq 0$ 线退化成 $k = 0$ 线时, 才能在 $k = 0$ 的线中找出几组这种关系 (每一组相当于表 4 的同一行).

为了扩大 $k = 0$ 线的数目, 可将符合某一 K 值比例关系的所有线对及从 1) 求得的 $(0k0)$ 线外剩下的各线 Q 值都减去 b^{*2} , $4b^{*2}$, $9b^{*2}$, $16b^{*2}$ 等 $n^2 b^{*2}$ 值, 对应每条这种线的几个差值中必有 k 退化到零的 Q_{h0l} 值. 因多数线 $k < 5$, 故减数 $n^2 b^{*2}$ 中的 n 只要取到 4. 将这里所得到的 S 条线共 $4S$ 个差值连同从表 2 得到的 Q_{h0l} 一起作 (8) 式比例关系的检验, 看是否有几组数符合 $1:4:9:16:\dots$ 的比例关系. 若所选的 δ_1 不正确, k 退化为零的步骤中将得到混乱无规则的结果, 一般不会出现 (8) 式的比例关系或偶然出现.

例如四水醋酸镍只有在 $\delta_1 = B = 0.0072$ 时, 才有 4 组的 Q_{h0l} 符合自然数平方比例关系. 而钨酸钾只在 $\delta_1' = B' = 0.1068$ 时有 6 组.

1) 当实验误差较大或 $\sum m_i$ 求和的 i 只取较小 (如至 5) 时, 还有一种检验方法, 见下节四水醋酸镍例.

2. 最大的几个 M 值比较接近时

一般 β - M 关系中最大的几个 M 值明显比其他的 M 值大, 这几个 M 对应的 β 有可能都是真实点阵某一坐标系的 β 角. 在 ac 平面上各坐标系单胞的面积

$$A = ac \sin \beta$$

都应相等或成倍数关系. 若有个别的 β 角对应的坐标系 A 值不符合这种关系, 则该 β 角不对应于真实点阵, 应当去除. 然后取最小的 A 所对应的各 β 角的坐标系来比较 a, c 的大小, 取 a, c 小者作为正确的解.

如果上述 A 的关系不明显而得到两、三套 a, c, β 值的可能性时, 只能把这几套晶胞参数都用叠代修正逼近法进行指标化, 只有正确的一套晶胞参数才能完成衍射图全部线的指标化而不致出现矛盾.

三、实验误差较大时指标化的方法

上述方法要求实验值 d 经误差修正后偏差很小 ($\Delta Q < \pm 5 \times 10^{-5}$), 这与 Zachariasen^[8] 的要求 ($\Delta Q < \pm 8 \times 10^{-5}$) 接近, 但去除了 Zachariasen 方法适用性差的缺点, 故可以实际应用. 虽然 $\Delta Q < \pm 5 \times 10^{-5}$ 的要求在现代较精密的实验仪器条件下是可以达到的(相当于对 Cu 靶要求测量衍射角 $2\theta = 12^\circ$ 附近的线时 $\Delta 2\theta < 0.03^\circ$, 测量 $2\theta = 40^\circ$ 的线时 $\Delta 2\theta < 0.01^\circ$), 但对一般的测量工作要求严了, 最好能放宽要求.

将上述方法稍加改变, 还可适用于误差较大的情形.

从 δ - m 图可知, 不符合真正点阵关系的 δ 相当多, 但都是偶然出现的、分散的, 在图中形成一个 $m=1-2$ 的较均匀分布的“背景”. 而符合(3)式 K 比例关系以及(4)式诸关系的 δ 是集成的, m 值大, 其竖直线在图中的背景上突出出来. 但在实验误差大时(如 $\Delta Q > \pm 0.0001$), 为了使本来应集中在一起的 δ 值就分散在附近区域内. 若 $\Delta\delta$ 仍取 0.0001, 则原来 m 值很大的 δ 值就会因误差而分散在邻近的几个 $\Delta\delta$ 区间之内, 而使每个 $\Delta\delta$ 中之 m 变小(相当于 δ - m 图中的竖线折断分布在 $\pm 2\Delta Q$ 邻近). 当真正符合规律的 δ 值的 m 不太大时(如 $m_1 = 5$), 它们有可能混同于背景之中而不易分辨. 但这时 $\Delta\delta$ 若取 $4\Delta Q$ 数值, 则求出的 δ_1 误差很大, 在寻找 K 比例关系而将 δ_1 乘上 2, 3, 4, 5... 等时, 误差越来越大而偏离 δ_i 真实位置很远, 使尝试求真正的 b 值步骤失败.

可用如下步骤作 δ - m 图求 b 值. 一般情况下 $\Delta\delta$ 总取 0.0001, 将计算得到的 δ - m 数据中所有 $m=1-2$ 的 m 值全部去掉. 这样相当于去掉了原 δ - m 图中无规律 δ 值形成的背景, 这极有利于尝试求 b . 当然这时有些符合规律关系的 δ 由于误差分散在某些 $\Delta\delta$ 范围内时 m 也会小于 2 而被去除, 但从统计上仍不影响尝试求 b 步骤的成功. 经“扣除背景”后, 按误差分散范围 $4\Delta Q$ 把 m 值加起来, 凡是这时的 m 大于 4 的作为可能的 m_1 , 并求出该范围内平均的 δ_1

$$\delta_1 = (m_1\delta_1 + m_{11}\delta_{11} + m_{111}\delta_{111} + \cdots + m_N\delta_N) / \sum_1^N m,$$

其中 $\delta_1, \delta_{11}, \cdots, \delta_N$ 是该 $4\Delta Q$ 范围内 N 个 $\Delta\delta$ 区间的 δ 值, $m_1, m_{11}, \cdots, m_N$ 是对应于

上述区间的 m 值. 这样求出的 δ_1 误差是比较小的, 乘上 2, 3, 4, ... 后可得到较准确的 $\delta_2, \delta_3, \delta_4, \dots$ 数值. 在这些数值 $\pm 2\Delta Q$ 范围内 δ 的个数即为 $m_2, m_3, m_4, \dots$. 比较 $\sum m$ 值的大小可以得到真正的 δ_1 值.

在扣除背景时到底去除 $m = 1$ 的数据还是扣除 $m = 1$ 及 2 的数据要根据 δ 值总数 T 或衍射线数目 S 来决定 ($T = \frac{1}{2} S(S-1)$). $S < 60$ 时, 只去除 $m = 1$ 的数据已可去除多数偶然出现的不规则 δ 值. 当 $S = 70$ 以上时, 需去除 $m = 1$ 及 2 的数据.

将 Zachariasen 的 α -Pu 实测数据^[8]用此方法作了分析. $S = 60$, 故只去除 $m = 1$ 的数据. $4\Delta Q = 4 \times 10^{-4}$. 计算结果表明, $\delta < 0.24$ 中 $m_i \geq 5$ 的 δ_i 共有 57 个, $\sum_{j=1}^5 m_j = 33$ 的一个, $\sum_{j=1}^5 m_j = 23$ 的一个, $\sum_{j=1}^5 m_j = 11-20$ 的共 22 个, $\sum_{j=1}^5 m_j = 5-10$ 的共 34 个. 显然 $\sum_{j=1}^5 m_j = 33$ 的十分突出, 其 $\delta_1 = 0.04295$ 应是真正的 δ_1 , 这与 Zachariasen 的结果相同. $\sum_{j=1}^5 m_j > 17$ 的数据见表 6.

将四水醋酸镍和钨酸钾的理论 d_0 值按线序相间地加、减 $\Delta Q = \pm 0.0001$, 作为实际

表 6 α -Pu 实验 Q 值^[8]和四水醋酸镍误差较大 Q 值得到的 $\delta_1, m_j, \sum m_j$ 数据

α -Pu							四 水 醋 酸 镍						
δ_1	m_1	m_2	m_3	m_4	m_5	$\sum m$	δ_1	m_1	m_2	m_3	m_4	m_5	$\sum m$
0.0084	6	2	7	4	0	19	0.0067	5	6	6	9	0	26
0.0126	5	9	2	2	5	23	0.0072	4	3	9	4	10	30
0.01515	7	3	2	5	0	17	0.01335	6	12	0	3	0	21
0.0310	6	5	3	4	2	20	0.02165	9	0	7	8	3	27
0.04295	18	3	6	6	0	33	0.0288	4	11	8	11	0	34
							0.03605	10	4	3	3	0	20
							0.0577	11	16	4	3	0	34

只列出 $\sum m$ 大的 δ_1 数据; 四水醋酸镍 δ_1 下划线的数据与 0.0072 乘 1, 3, 4, 5, 8 的值相近.

有误差的 d 值, 用这一方法也作了分析, 结果也完全成功. 从原来的 δ - m 图(图 1, 2) 可知, 经扣除背景处理后, 钨酸钾显而易见很容易找到真正的 δ_1 , 因为 m_1, m_2 都很大, 即使因误差造成的分散都不致于混淆 m_1, m_2 与其他的 m 值. 四水醋酸镍是比较难的, 因为 m_1 很小, 且 m 值大于 2 的相当多, 又较分散. 即使这样, 本方法仍然是有效的. 将 $m = 1$ 及 2 数据扣除后在 $4\Delta Q = 0.0004$ 范围相加, 在 $\delta < 0.24$ 中 $m_i \geq 4$ 的 δ_i 共有 57 个. $\sum_{j=1}^5 m_j = 27-34$ 的 δ_i 共 4 个, 都是 $\delta'_1 = 0.0072$ 的倍数(表 6); $\sum_{j=1}^5 m_j = 20-26$

的共 6 个, 其中一个是 δ'_1 的倍数; $\sum_{j=1}^5 m_j = 12-19$ 的共 11 个, 也有一个是 δ'_1 的倍数;

$\sum_{j=1}^5 m_j = 4-10$ 的共 36 个, 其中有三个是 δ'_1 的倍数. 显然可见 $\delta'_1 = 0.0072$ 是真正的

δ_1 值.

虽经校正但实验误差仍较大时,对 $m_1 < 4$ 的单斜化合物用本文方法指标化失败的可能性较大. 但实际上 $m_1 < 4$ 的单斜化合物很少. 虽然文献 [9] 数据中 $m_1 < 4$ 的单斜化合物占 21%, 但我们认为只要用更灵敏的仪器和实验方法, 去测出原来漏检的许多弱线^[11,12]便可使许多 $m_1 < 4$ 的化合物 $m_1 > 4$. 真正 $m_1 < 4$ 的化合物估计不会多于 10%.

单斜晶系指标化解析法的电子计算机程序从略.

参 考 文 献

- [1] T. Ito, *Nature*, **164**(1949), 755.
- [2] J. W. Visser, *J. Appl. Cryst.*, **2**(1969), 89.
- [3] P. M. de Wolff, *Acta Cryst.*, **10**(1957), 590; **9**(1964), 316.
- [4] D. Taupin, *J. Appl. Cryst.*, **1**(1968), 178; **6**(1973), 380.
- [5] F. Kohlbeck and E. M. Hörl, *J. Appl. Cryst.*, **9**(1976), 28; **11**(1978), 60.
- [6] G. Smith and E. Kahara, *J. Appl. Cryst.*, **8**(1975), 681.
- [7] R. Shirley, *Acta Cryst. A*, **31**(1975), S 197.
- [8] W. H. Zachariasen, *Acta Cryst.*, **16**(1963), 784.
- [9] M. C. Morris *et al.*, Powder Diffraction Data, from JCPDS Associateship at the National Bureau of Standards, Data book, (1976).
- [10] 郭常霖、黄月鸿, 物理学报, **31** (1982), 972.
- [11] 郭常霖, 物理学报, **29** (1980), 247.
- [12] 郭常霖、吴毓琴, 硅酸盐学报, **8** (1980), 314.

AN ANALYTICAL METHOD FOR INDEXING X-RAY POWDER PATTERNS OF MONOCLINIC SUBSTANCES

GUO CHANG-LIN MA LI-TAI

(Shanghai Institute of Ceramics, Academia Sinica)

Abstract

In this paper a more simple and flexible analytical method for indexing X-ray powder patterns of monoclinic substances by using computer is proposed. The lattice parameter b can be obtained from the repeat number m of δ value of every pair of diffraction lines in δ - m chart and their linear relationship. By the reducing procedure the reciprocal lattice is projected on the a^* - c^* plane and the angle of each pair of reciprocal vectors can be calculated from the Q_{hkl} data of each triplet of reciprocal points. According to the repeat number M in β - M chart the monoclinic angle β can be obtained and then the lattice parameters a and c can be calculated. Finally the indexing of the entire diffraction patterns is made by iterative correction method for indexing powder patterns. The computer program of the analytical method is given. The indexing of two monoclinic substances nickel acetate hydrate ($C_4H_8NiO_4 \cdot 4H_2O$) and potassium tungstate (K_2WO_4) has been made by using this method, the result proves that the method is fairly applicable.