

多晶X射线衍射图指标化和晶胞参数
求解的通用计算方法*

郭常霖 黄月鸿

(中国科学院上海硅酸盐研究所)

摘 要

本文提出了利用未知晶系的多晶X射线衍射原始数据进行指标化和求解晶胞参数的通用计算方法。对任一试样的原始衍射数据,先以立方晶系和六方晶系的尝试法指标化子程序试解,若不属此两晶系则再用适用于任何晶系的晶带分析法程序指标化并得出晶系和晶胞参数的结果,最后用最小二乘法求得精确的晶胞参数。这一方法克服了Visser指标化计算程序用于立方晶系和六方晶系时可能出现错误判断的缺点。用各种晶系的硅酸盐矿物多晶衍射数据作了实例计算,证明了本计算程序可适用于任何晶系任何试样,并可一次直接得到最后的晶系、晶胞参数和指标化的结果。

在多晶材料的晶体结构研究和晶胞参数测定中,首先要将测得的X射线衍射数据指标化。多晶衍射只能得到一维坐标(衍射角 θ)的信息,又存在多个晶面衍射重叠的现象,因此未知化合物衍射图指标化是一个比较困难的问题。对晶系已知的对称性较高的特定晶系化合物衍射图的指标化方法曾有较多的报道^[1~12],然而晶系未知的指标化方法却很少见^[13~15],且往往存在一些局限性和缺点,不大实用。任意晶系指标化方法中较好的是Visser晶带法程序^[13]及其新近改进的程序^[16]。我们对这一方法作了分析和检验,发现对某些晶系(如立方和六方晶系)指标化时常常会得出错误的判断和结果。本文提出一种直接利用任何未知晶系的多晶X射线原始数据进行指标化和求解晶胞参数的通用计算方法。

一、Visser晶带法指标化程序的分析

Visser晶带法指标化程序^[16]是根据伊藤法^[17,18]的原理编制的。先假定晶体属对称性最低的三斜晶系,然后经过晶胞约化转换而获得表示晶体真实对称性的晶胞。这一程序原则上适用于任何晶系。然而,Visser^[13]在约化还原晶胞手续上所采取的简化措施使得在处理高于二次对称性的点阵问题时不很成功,所以一般只适宜于正交及更低对称性晶系的指标化。为了进一步探讨Visser方法的适用性,对新近改进的Visser程序^[16]作了一系列的实例分析。

众所周知,没有误差的衍射数据容易指标化,所以对任何指标化方法的检验都需要用有误差的模拟实际数据^[19]。按照现代的X射线实验技术,多晶衍射的系统误差(如试样平面偏离衍射仪聚焦圆或转轴、吸收因子和洛仑兹因子的影响等)容易校正^[20],主要问题在于实验的偶然误差。因此,我们采用的检验方法是,将每个化合物的20个晶面的衍射角理论计算值 $\theta^{[21,22]}$ 分别交替地加、减特定的误差值 $\Delta\theta^{[19]}$,作为有偶然误差的实际值输入计算机

* 1984年5月21日收到。

中检验运算。对138组硅酸盐化合物实际衍射数据指标化检验的结果分析如下:

1. 该程序对实验精度的要求及所得结果的精度

对同一个化合物不同误差值 $\Delta 2\theta$ 数据指标化的结果表明,随着 $\Delta 2\theta$ 的增大,指标化失败的可能性增大。表1列出典型的例子。除极个别外,一般 $\Delta 2\theta$ 为 0.04° 以上的数据指标化往往失败。而对单斜、三斜低对称性晶系, $\Delta 2\theta$ 为 0.03° 时就往往失败了。这是因为该程序原定的误差判别窗口值 $\Delta 2\theta$ 为 0.06° 。对结果的统计分析表明,该程序要求 $\Delta 2\theta$ 不大于 0.02° 。

从对指标化成功的各种例子分析可知,当实验误差相同时,指标化得到的晶胞参数结果的最大误差变化范围很大,且与优值关系不大(表2)。一般说来,若指标化成功,最大误差可在0.3%以下,且多在0.1%左右。原Visser程序用最小二乘法求解晶胞参数,若改用联立方程组法^[23,24],则可望得到更好的结果。

2. 晶胞变换原则

由于实验误差和晶胞约化还原方法本身的原因,指标化结果常与真实晶胞的对称性不符,需经变换才可获得正确的结果。

(1) 误差判别 有实验误差时,三边相等的立方晶系指标化后可能得到三边略有差别的正交晶系。同理,四方、正交、单斜可能相应地指标化成比原对称性低的正交、单斜、三斜晶系。从上述结果误差分析可知,若两个边长数据相差不超过0.3%时,应认为两者相等(见表2的四方晶系指标化结果的数据)。

(2) 晶系变换 该程序一般不给出简单六方点阵和面心立方点阵的结果,而代之以给出底心正交点阵和体心四方点阵的结果。因此,当指标化结果为正交晶系时,必须检验晶胞三边长度中是否有两边成 $\sqrt{3}$ 倍关系,若有则为六方晶系,应进行晶系变换。若指标化结果为四方晶系,则需判别两边长是否成 $\sqrt{2}$ 倍关系,若有则为立方晶系,亦应进行晶系变换。

(3) 点阵类型判别 该程序给出了Bravais空间点阵类型结果。然而,对某些立方晶系和六方晶系数据指标化表明,晶系变换前原四方或正交晶系点阵类型往往并不是体心和底心,得到的立方和六方也常常不是面心和简单点阵。此外,各晶系指标化结果有时还会出现不应出现的点阵类型,如体心三斜、体心单斜、底心立方等。这可能与程序中点阵类型判别条件的规定不甚合理有关。鉴于存在晶系变换、晶胞变换以及并未输入全部衍射线数据(只输入20条数据)等复杂因素,我们只应把点阵类型数据作为判别的参考,不作为主要依据。

(4) 晶胞判别 对单斜、三斜等低对称晶系,有时指标化结果给出了正确的晶系结果,且优值不小,晶胞体积 V 等于原晶胞体积理论值 V_0 或其半倍数或倍数,然而晶胞参数却不相同(见表2有*号的五个化合物数据)。这种指标化结果的晶胞一般与原给晶胞等价,仅坐标选取不同^[12]。

3. 多解的判别条件

该程序对事先选定的六条基本衍射线数据试求晶胞,将求得的所有可能的晶胞结果去逐一试探指标化给定衍射线(程序允许不超过40条)中前 N_0 ($=20$)条线,然后把所得的面指数计算出各衍射角值并与测定值比较,求得平均偏差并用优值参数 M 表示^[18]。若按试求晶胞未能指标化所有前20条衍射线,即可指标线数 $N < N_0$,则计算优值不计及未指标之线。该程序可打印出优值最大的四个最可能的晶胞结果,并按 N 、 M 值大小次序排列(见表3)。这些结果是否正确,哪一个正确,需根据多种因素决定。从我们对138个化合物数据指标化

表 1 不同误差值 $\Delta 2\theta$ 的衍射数据组指标化结果比较Table 1 A comparison of indexing results of some diffraction data with different errors $\Delta 2\theta$

System	Compound	Data source ⁽²¹⁾	Theoretical values of lattice parameters	$\pm \Delta 2\theta$ (°)	Lattice parameters derived from the indexing procedure	Figure of merit	Lines indexed	Indexing mistake (×)
Tetragonal	(K, Na)Al ₃ Si ₁₁ O ₃₂ ·10H ₂ O (phillipsite)	p.718	14.252 9.965	0.01	14.252 14.260 9.963	43	20	
				0.02	14.241 14.269 9.962	26	20	
				0.03	14.235 14.277 9.960	18	20	
				0.04	14.211 14.296 9.957	8	20	
Orthorhombic	Ca ₁₀ Al ₄ (Mg, Fe) ₂ ·Si ₉ O ₃₄ (OH) ₄ (vesuvianite)	p.218	15.66 11.85	0.01	15.659 15.663 11.851	14	20	
				0.02	15.645 15.681 11.850	11	20	
				0.03	13.991 18.107 11.094	5	18	×
Orthorhombic	Al ₂ SiO ₅ (sillimanite)	p.425	7.486 7.674 5.770	0.01	7.486 7.675 5.770	35	20	
				0.02	7.486 7.675 5.770	18	20	
				0.03	7.485 7.676 5.771	12	20	
Orthorhombic	Ca ₂ (Al, Fe ³) ₃ Si ₃ O ₁₂ (OH) (zoisite)	p.196	16.212 5.559 10.036	0.01	10.036 16.218 5.557	29	20	
				0.02	10.036 16.223 5.556	15	20	
				0.03	7.737 8.902 5.220 92.19° 101.05° 71.25°	19	17	×
Monoclinic	Sc ₂ Si ₂ O ₇ (thortveitite)	p.152	{ 6.542 8.519 4.669 102.55°	0.01	6.542 8.519 4.670 102.53°	62	20	
				0.02	6.543 8.518 4.670 102.53°	33	20	
Monoclinic	PbSiO ₃ (alamosite)	p.316	{ 11.23 7.08 12.26 113.25°	0.01	12.260 7.079 11.230 113.22°	26	20	
				0.02	9.047 9.932 6.966 98.39° 111.52° 80.74°	13	18	×
Triclinic	Al ₂ SiO ₅ (kyanite)	p.107	{ 7.119 7.847 5.572 89.98° 101.21° 106.01°	0.01	7.122 7.846 5.579 89.97° 101.19° 106.02°	37	20	
				0.02	7.123 7.844 5.582 89.95° 101.20° 106.04°	21	20	
Triclinic	Ab _{98.5} An _{0.5} Or (low albite An ₀)	p.627	{ 8.138 12.789 7.156 94.33° 116.57° 87.65°	0.01	7.437 7.155 8.139 116.53° 120.79° 79.65°	41	20	
				0.02	9.316 7.024 9.811 94.43° 95.92° 89.54°	10	17	×

表 2 误差相同时($\Delta 2\theta=0.01^\circ$)指标化结果最大误差的比较

Table 2 A comparison of the maximum errors of indexing results with the same errors $\Delta 2\theta=0.01^\circ$

System	Compound	Data source ^[21]	Theoretical values of lattice parameters			Lattice parameters derived from the indexing procedure			Figure of merit	Maximum error of results (%)
Tetragonal	ZrSiO ₄	p.33	6.616	6.015		6.615	6.619	6.015	101	0.05
	SiO ₂	p.738	4.973	6.926		4.973	6.928	4.973	52	0.02
	Ca(Na,Ca)BeSi ₂ O ₆ F	p.588	10.516	9.887		10.516	10.530	9.886	41	0.13
	(K,Na)Ca ₄ Si ₈ O ₂₀ F ₈ H ₂ O	p.588	8.963	15.804		8.968	15.804	8.960	28	0.06
Orthorhombic	Na ₂ BaTi ₂ O ₂ Si ₄ O ₁₂	p.338	10.40	13.85	8.10	10.399	13.849	8.101	44	0.01
	(Mg _{0.9} Fe _{0.1}) ₂ SiO ₄	p.53	4.762	10.225	5.994	5.994	10.256	4.762	42	0.30
	Al ₂ SiO ₄ (OH) ₂	p.33	4.650	8.797	8.391	8.392	8.797	4.651	17	0.02
	Mg ₂ SiO ₄ MgF ₂	p.88	4.710	10.272	8.748	8.753	10.283	4.710	17	0.11
Monoclinic	Ce ₂ Fe ₂ Me ₄ Ti ₆ [O ₄ (Si ₄ Al ₂) ₂ O ₇] ₄	p.175	13.61	5.62	11.67	13.62	5.62	11.67	63	0.07
	MgSiO ₃	p.272	9.620	8.825	5.188	9.385	8.823	5.190	31	0.04*
	Ca ₂ Na(Zr,Nb)Si ₂ O ₇ (O,F) ₂	p.175	10.80	10.26	7.26	10.798	10.263	7.259	26	0.03
	Na ₂ (Ca ₂ MnTiZr ₂ O ₂ [Si ₂ O ₇] ₂ (F,OH) ₂	p.175	5.54	7.10	18.36	17.98	7.103	5.540	25	0.02*
Triclinic	NaBSi ₃ O ₈	p.653	7.833	12.360	6.803	7.198	7.834	6.803	37	0.04*
	Ca ₂ NaHSi ₃ O ₉	p.296	7.988	7.040	7.025	7.028	7.989	7.038	35	0.04
	Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	p.530	5.14	8.93	7.37	5.152	7.371	5.140	88	0.03*
	Or ₅₆ Ab ₂ (微斜长石)	p.674	8.560	12.964	7.215	7.627	7.908	7.215	65	0.08*

* The maximum error of results are calculated after the transformation of coordinates.

表 3 指标化得到的四个最可能的晶胞结果选择原则举例

Table 3 Some examples showing the principle in selecting the indexing result from the most possible solutions

Example No.	Compound	Theoretical values of lattice parameters	Four most possible lattice parameter solutions derived from the indexing procedure	Unit cell volume $V(\text{\AA}^3)$	Lines indexed	Figure of merit	Bravais lattice	Correct (✓) or mistake (×)
1	Al_2SiO_6 (kyanite)	Triclinic, $P([21], p.107)$ $a=7.119 \text{\AA}$ $b=7.847 \text{\AA}$ $c=5.572 \text{\AA}$ $\alpha=89.98^\circ$ $\beta=101.21^\circ$ $\gamma=106.01^\circ$ $V_0=293.08 \text{\AA}^3$	7.122 7.846 5.579 89.97° 101.19° 106.02°	293.48	20	36.6	P	✓
			8.029 7.959 7.012 94.75° 104.85° 102.26°	418.77	20	13.2	P	×
			8.035 7.996 7.014 94.51° 104.99° 102.39°	420.81	19	12.0	P	×
2	$\text{Mg}_2\text{Al}_2\text{Fe}_2\text{Ca}_6\text{Si}_4\text{O}_{24}\text{H}_2$ (yoderite)	Monoclinic, $P([21], p.107)$ $a=8.035 \text{\AA}$ $b=5.805 \text{\AA}$ $c=7.346 \text{\AA}$ $\beta=105.63^\circ$ $V_0=330.0 \text{\AA}^3$	8.504 11.445 8.249 107.26° 92.53° 89.25°	765.96	18	9.7	I	×
			9.480 14.452 6.196 97.46° 96.07° 80.10°	826.1	20	14.6	P	×
			13.691 16.006 9.594 102.84° 100.40° 63.84°	1826.0	20	6.2	B	×
3	$\alpha\text{-SiO}_2$ (quartz)	Hexagonal, $P([21], p.738)$ $a=4.913 \text{\AA}$ $c=5.405 \text{\AA}$ $V_0=112.99 \text{\AA}^3$	9.454 14.434 6.177 94.55° 94.55° 80.40°	822.5	20	5.8	P	×
			14.900 15.930 9.405 98.52° 98.52° 106.04°	2118.2	20	4.7	I	×
			4.255 5.405 2.457	56.51	20	126.4	P	✓
4	$\text{Na}_2\text{TiOSi}_4\text{O}_{10}$ (narsarsukite)	Tetragonal, $I([21], p.403)$ $a=10.727 \text{\AA}$ $c=7.948 \text{\AA}$ $V_0=914.56 \text{\AA}^3$	5.405 8.509 4.914	226.04	20	110.8	A	✓
			3.740 8.510 2.434 103.46°	75.34	16	298.5	I	×
			6.950 8.599 4.255	254.30	16	37.6	P	×
5	$\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$ (eulytite)	Cubic, $I([21], p.107)$ $a=10.300 \text{\AA}$ $V_0=1092.73 \text{\AA}^3$	15.159 15.182 7.948	1829.25	20	35.3	F	✓
			10.723 10.734 7.947	914.69	20	20.5	I	×
			12.981 15.173 7.665 99.46°	1489.32	20	6.9	P	×
6	$\text{K}_{0.5}\text{Rb}_{0.5}\text{Cl}$	Cubic, $F([22]p.22-1233)$ $a=6.448 \text{\AA}$ $V_0=268.10 \text{\AA}^3$	15.188 23.890 15.155	5498.73	20	5.4	C	×
			6.572 8.532 4.301 99.68° 97.55° 83.73°	235.70	20	62.1	C	×
			7.282 7.282 5.152	273.22	20	49.0	P	✓
6	$\text{K}_{0.5}\text{Rb}_{0.5}\text{Cl}$	Cubic, $F([22]p.22-1233)$ $a=6.448 \text{\AA}$ $V_0=268.10 \text{\AA}^3$	5.262 7.282 4.295	161.14	19	92.9	P	×
			4.398 5.239 3.870 100.62° 107.03° 86.91°	83.82	19	91.6	P	×
			4.559 6.448 1.520	44.69	20	304.7	I	✓
6	$\text{K}_{0.5}\text{Rb}_{0.5}\text{Cl}$	Cubic, $F([22]p.22-1233)$ $a=6.448 \text{\AA}$ $V_0=268.10 \text{\AA}^3$	4.560 6.447 2.280	67.03	20	232.4	C	✓
			6.449 9.118 1.499	88.15	20	193.6	A	✓
			4.559 6.449 4.559	134.04	20	161.3	I	✓

结果的统计分析, 判别原则应规定如下:

(1) 可指标线数 N 应等于输入的全部线数 N_0 。输入的数据如有一线未能指标, 一般应认为指标失败。

(2) 优先选择对称性高的晶胞 若指标化所得到的四个最可能的晶胞中有多个 $N = N_0$, 则从中优先考虑经过晶系变换后对称性高的晶胞。如表3例6的排列第四的四方晶胞经晶系变换($4.559 \times \sqrt{2} = 6.447$)后可得到正确的立方晶胞结果, 其对称性比前三个正交晶胞或四方晶胞高。表3例5前二个结果的 $N = N_0$, 而第二个晶胞经晶系变换($5.152 \times \sqrt{2} = 7.286$)后得到立方晶胞, 对称性比第一个三斜晶胞高, 所得到的立方晶胞参数与原参数只差 $\sqrt{2}$ 倍, 可以换算, 所以应选第二个结果。

(3) 优值要大于一定的数值 应用上两个判别原则选择后所得的指标化结果有时与原始理论值不符。例如原来单斜晶系化合物指标化得到正交或三斜的结果, 三斜晶系化合物得到单斜或另一种三斜, 立方晶系化合物得到单斜或四方等(表3例2; 表4)。一般这时优值较小。我们的统计结果表明, 如果排除了立方晶系和六方晶系两种可能性后, 可以用一个

表4 立方和六方晶系指标化结果的矛盾举例($\Delta 2\theta = 0.01^\circ$)

Table 4 Examples showing the difference between theoretical values and indexing results for cubic and hexagonal compounds($\Delta 2\theta = 0.01^\circ$)

System	Example No.	Compound	Data source ^[21]	Theoretical values of lattice parameters	
Cubic	1	$\begin{pmatrix} \text{K, Ca} \\ \text{Na, Ba} \end{pmatrix}_{1..23} \begin{pmatrix} \text{Si} \\ \text{Al} \end{pmatrix}_7 \text{O}_4 \cdot 7.34\text{H}_2\text{O}$	p.700	35.093	
	2	$\text{Al}_{13}\text{Si}_5\text{O}_{20}\text{ClF}_2(\text{OH})_{16}$	p.218	13.87	
	3	$\text{Na}_{12}(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{13}$	p.718	12.28	
	4	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	25-746*	7.781	
Hexagonal	5	$(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{1.5})\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_4$	p.755	10.01	
	6	$\text{Cu}_6\text{Si}_6\text{O}_{18} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	p.449	14.61	
	7	$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_5$	p.610	5.10	

System	Example No.	Lattice parameters derived from the indexing procedure	Lines indexed	Figure of merit	n ($V=nV_0$)	Correct(✓) or mistake(×)
Cubic	1	24.810 24.814 17.552	20	9.4	1/4	✓
	2	9.809 13.869 2.379	20	92.7	0.12	×
	3	12.282 12.291 12.274	20	18.6	1	✓
	4	7.910 7.780 5.590 100.24°	20	40.5	0.49	×
Hexagonal	5	10.009 17.343 8.404	20	19.0	2	✓
	6	6.694 7.308 4.955 97.41°	20	74.7	1/6	×
	7	7.358 8.835 5.106	17	33.4	1	×

* Data source, [22], $\Delta 2\theta = 0.02^\circ$.

优值判据值 M_0 来判别指标化是否成功, 规定若结果的优值 M 小于 M_0 时此晶胞是错误的。不同晶系、不同 $\Delta 2\theta$ 值条件下的 M_0 值如表5所示。然而, 立方和六方晶系化合物指标化得到的符合前两个判别原则的错误结果, 其优值有时比正确结果都大(如表4例2、4、6和7), 这就无法规定该两晶系的 M_0 值。

(4) 参考点阵类型结果 若满足上述三原则的结果还多于两个时, 则优先考虑 Bravais 点阵类型合理的结果。如表3例4的前两个晶胞都符合上述之规定, 但四方晶系无面心点阵, 故应先选择第二个结果。类似地, 例3第二个结果符合正交转换到六方时应为底心点阵的规定, 且从 $b = \sqrt{3}c$ 来看应为 A 点阵, 故亦应选择第二个结果。

4. 指标化成功率和判断错误率

指标化成功定义为用 Visser 程序加上按照本文的坐标与晶胞变换以及多解判别方法后所求得的晶胞参数在误差范围内符合检验步骤中原给的理论晶胞参数, 而且运算时间不大于给定的值。用上述程序在运算速度为每秒40万次的 NEC 公司 ACOS-300 型计算机上进行一个指标化的 CPU 时间一般在 1~3 min, 超过 10 min 者则规定为失败。如果对于立方晶系的 $\text{Na}_3\text{Si}_6\text{Al}_6\text{O}_{29}\text{Cl}_2$ (见文献[21], p.772), $\Delta 2\theta = 0.01^\circ$ 数据的指标化 33 min 都未给出结果, 只得停机作为失败。

指标化失败的例子可分为两种情况。一种是用本文的多解判别法可明显判断出指标化结果是错误的, 例如有数线未能指标或优值太低(如表3中例2)。这时可将原给的求晶胞六条基本线中的数条改换用其他线, 重新进行指标化。一般经反复数次换线试探后可望指标化成功。换线后指标化成功的数据未列入表5的成功率中。另一种情况是按多解判别法仍会误认为指标化结果是正确的, 因全部线均能被指标且优值很高(如表4中例2、4、6、7)。

表5 不同条件下的优值判据值和指标化成功率、判断错误率

Table 5 The ratio of correct indexing and mistake judgment, and the criterion value of merit at different systems and conditions

System	Criterion value of merit M_0		Number of indexed compound	Ratio of correct indexing (%)		Ratio of mistake judgment (%)
	$\Delta 2\theta = 0.01^\circ$	$\Delta 2\theta = 0.02^\circ$		$\Delta 2\theta = 0.01^\circ$	$\Delta 2\theta = 0.02^\circ$	
Tri-clinic	26	17	20	62	46	0
Mono-clinic	22	16	22	64	53	0
Ortho-rhombic	16	13	17	100	100	0
Tetra-gonal	13	10	26	100	92	0
Hexa-gonal			24	67	67	11
Cubic			29	57	45	13

这种情况定义为判断错误。

对138个化合物指标化进行统计,指标化成功率和判断错误率如表5所示。若仅用Visser方法而不上加本文的坐标变换和多解判别方法时,成功率将比表5低许多,且包括三斜、单斜、正交、四方在内的各晶系指标化判断错误率都超过20~50%。由此得出结论:

(1)用Visser指标化程序得到的解必须经坐标变换和本文的多解判别法选取合理的解,否则指标化结果的可靠性将存在疑问,有错误的可能。

(2)即使如此,由于立方和六方晶系仍有11~13%的判断错误率,应对原Visser程序作修改,加上专门的立方、六方晶系指标化子程序才能成为通用的、适用于任何未知晶系化合物的指标化程序。

二、立方和六方晶系指标化判别子程序

立方晶系采用了通常的整数比法指标化。对立方晶系

$$\sin^2\theta_1:\sin^2\theta_2:\cdots:\sin^2\theta_n=N_1:N_2:\cdots:N_n \quad (1)$$

其中 $\theta_1, \theta_2, \cdots$ 是各条衍射线的衍射角数据, N_1, N_2, \cdots 为正整数。以第一线的 $\sin^2\theta_1$ 作为分母除各线 $\sin^2\theta_i$ 值,若都得整数,则各线的 $h_i^2+k_i^2+l_i^2=N_i$ 。若不为整数比,则可同乘2、3、4、5、 \cdots 10,若为整数比即为立方晶系,若仍不是整数比,则不是立方晶系。

文献上已有的六方晶系专用指标化程序往往具有如下的缺点:

(1)一般只适用于事先已知属六方晶系的化合物指标化,某些非六方晶系化合物数据亦能通过程序被指标成六方晶系。例如,兰晶石 Al_2SiO_5 属三斜晶系,晶胞参数为7.1192、7.8473、5.5724、89.98°、101.21°、106.01°,其三十条衍射数据(文献[21], p.107)输入一般的六方晶系尝试法程序可指标成功, $a=47.69$, $c=13.58$, 第一、二线指标为(012)-(222)。

(2)指标化的附加限制条件使部分六方晶系不能指标化。如文献^[25]的六方晶系指标化方法假定第一、二、三条衍射线指标 $h^2+hk+k^2 \leq 4$, $l^2 \leq 4$ 。根据我们对1030个国际多晶衍射标准数据委员会发表的六方晶系已指标化数据^[26,22]前两条线指标的统计可知,不符合上面条件的约占10%,例如

$$\begin{aligned} &(220)-(042) \quad (131)-(027) \quad (132)-(230) \quad (115)-(205) \quad (310)-(223) \\ &(107)-(018) \quad (006)-(015) \quad (400)-(002) \quad (009)-(00,12) \quad (114)-(115) \end{aligned}$$

(3)一般的尝试法均采用全面组合的尝试方式,计算量大。若按实际情况,假定前三条线指标 $h^2+hk+k^2 \leq 16$, 即 (hk) 可为(40), 及 $l \leq 9$, 则扣除不合理的组合后,前两线指标可能的组合数为7832个。按此全面组合的联立方程组解 a, c , 再用第三线可能指标(87个)检验,则共需解68万个方程,工作量太大。若用类似立方晶系的整数比法^[27]指标化,虽然计算量比尝试法小,但失败可能性大。

针对这些问题,我们提出一种六方晶系指标化的限制组合尝试法。对六方晶系有

$$\sin^2\theta = \frac{\lambda^2}{3a^2} (h^2+hk+k^2) + \frac{\lambda^2}{4c^2} l^2 \quad (2)$$

改写为

$$\frac{4a^2}{\lambda^2} \sin^2\theta = \frac{4}{3} (h^2+hk+k^2) + l^2 \left(\frac{a}{c}\right)^2 \quad (3)$$

由于 $\frac{4a^2}{\lambda^2} \sin^2 \theta$ 可简化为 $\left(\frac{a}{d}\right)^2$ ，以 $\left(\frac{a}{d}\right)^2$ 为纵坐标， $\left(\frac{a}{c}\right)^2$ 为横坐标，可得到一系列直线构成的列线图（见下图），每条直线代表一个 (hkl) 指标。对任一化合物，其 a 、 c 一定，故衍射线的排列次序可从图中该 $\left(\frac{a}{c}\right)^2$ 横坐标处的一条竖直线与列线图各线交截的从下至上次序定出。例如， $(a/c)^2 = 1.1$ 时，衍射线次序为

(001), (100), (101), (110), (002), (111), (200), (012), (021), (112),
(210), (202),

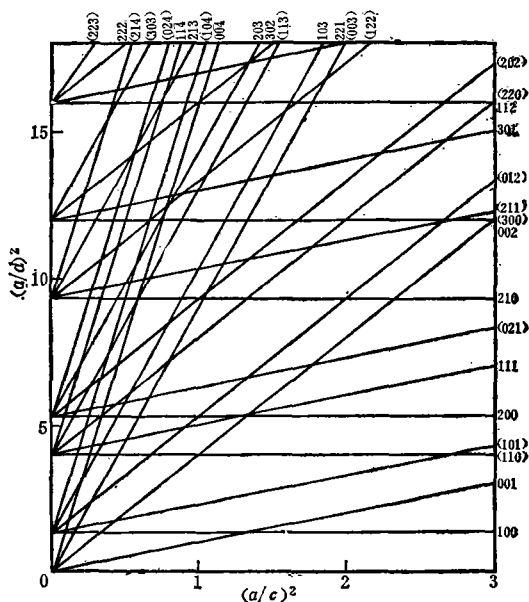
若此化合物为三方晶系，则因消光规则（ $-h+k+l$ 不为3的倍数）只剩下指标下划线的衍射。

由上可知，各衍射线的次序是有规律的。如第一线为(110)，第二线就不可能为(100)、(001)、(101)。若第一、二线指标为(100)-(001)，则该化合物 $(a/c)^2$ 必大于1.25，若指标为(003)-(101)，则 $(a/c)^2$ 必小于0.15。从第一、二线估计出 $(a/c)^2$ 的区间后，以后各线指标次序可从图中得知。当然，其中有些衍射线太弱，在衍射图中可能未被发现而缺失。

除了分析这种关系外，我们还对六方晶系各种结构类型的典型衍射图谱指标^[28]以及1030个国际多晶衍射标准数据委员会发表的六方晶系数据^[26,22]作了详细的统计，总结得出六方晶系第一、二衍射线的组合共有136种，按属此组合的化合物数目的多少次序排列成表。同时统计了每种组合可能出现的第三、四线指标并结合上图，考虑 λ 最靠近的五六条可能的线后给出了第三条线的10~20个可能的指标。这136种组合中按出现多寡次序排列的前十种组合如下：

* (100)-(101)	110, 002, 102, 003, 111, 200, 103, 004, 005, 006
△ * (101)-(110)	012, 021, 111, 200, 002, 003, 104, 202, 004, 103
* (100)-(002)	101, 102, 110, 111, 200, 112, 113, 201, 003, 103
△ (003)-(101)	012, 006, 104, 110, 015, 009, 107, 113, 021, 018
△ (012)-(104)	110, 006, 015, 202, 113, 021, 024, 107, 009, 018
* (100)-(110)	101, 002, 200, 111, 102, 004, 203, 003, 103, 104
* (100)-(001)	101, 110, 200, 111, 201, 002, 102, 210, 211, 300
* (001)-(100)	101, 002, 102, 110, 111, 200, 003, 004, 103, 005

* 六方晶系组合；△ 三方晶系组合。



六方晶系各晶面的 $(a/d)^2 - (a/c)^2$ 列线图
 $(a/d)^2 - (a/c)^2$ chart for hexagonal system

The numerals on top and right side of the chart are Miller indices of the straight line, in which the numerals with brackets are possible indices of rhombohedral system

\triangle * (101)-(012) 110, 111, 003, 004, 103, 104, 021, 006, 015, 107

* (002)-(100) 101, 102, 110, 003, 004, 103, 111, 104, 105, 005

用六方晶系指标化子程序尝试时,需对上述136种组合逐一试探。将一组合的第一、二线指标及化合物第一、二线 θ 数据代入(2)式,从联立方程组求出一组 a 、 c 解。将此解及该组合的第三线可能指标代入(2)式,求出10~20个 θ 值并与数据中第三线的实际 θ 值对比,如有一符合,则继续按已知晶胞参数指标化方法^[19]检验所有衍射线数据。只有全部线都符合才算指标化成功,并停止以后所有指标化步骤。如第三线检验时不符合或所有衍射线检验时不符合,均需舍弃此组合而试另一组合。如果全部136个组合均不成功,则可判断为非六方晶系。

这种限制组合尝试法首先尝试的是最可能出现的常见组合,如化合物是六方晶系往往很快就取得正确的结果,只有非六方晶系化合物才需尝试所有组合才能作出正确的判断。由于最多也只需尝试136个组合,即解136个联立方程组,检验第三条线每个组合也只需计算15次,故方法简单,计算量小。而且,根据大量的统计给定了许多合理的限制条件,从而使六方晶系除极特殊情况(如 c/a 大于几十)外均能指标化成功,而非六方晶系却不能通过这一指标化判定程序。例如,前面所举的三斜晶系兰晶石的例子,由于六方晶系不存在(102)-(222)组合而不能被指标化。用许多六方晶系和各种晶系的化合物数据输入这一指标化程序进行试验,完全证实了上述的结论。用于检验六方晶系子程序的有误差模拟实际数据取得的办法与前节相同,误差判别窗口值 $\Delta 2\theta$ 亦取 0.06° 。若指标化为六方晶系,最后用联立方程组法^[24]求得精确的晶胞参数。例如,表4例6的六方晶系 $\text{Cu}_6\text{Si}_6\text{O}_{18}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 直接用Visser程序得到的是单斜晶系的错误结果,而先用本文的六方晶系指标化程序则可得正确结果,晶胞参数 $a = 14.613$; $c = 7.799$,误差万分之二。

三、结 语

实际工作中,一般都要求有一通用的指标化方法可以在某一化合物的晶系完全未知而只有衍射角数据的情况下,直接进行该化合物衍射图的指标化。文献中现有的指标化方法一般不能达到这一要求。通常认为可适用于各种晶系的伊藤晶带分析法 Visser 指标化程序实际上也只适用于低级晶系,而且在不加入某些限制条件时还会产生错误的判断。至于对单一晶系专用的指标化方法更只是局限于事先知道化合物属于此晶系时才可适用,并不能保证可将非此晶系的化合物甄别出来。

本文通过对Visser程序的详细分析,对Visser程序作了改进,加入了可判别并指标化立方和六方晶系的**特别子程序以及晶胞变换、多解判别、晶胞参数联立方程组解法等程序**。任何试样数据可先用立方和六方指标化特别子程序作判别。如属立方和六方则直接可得指标化结果。如不属立方和六方则需继续通入晶带分析法程序指标化,且结果需经晶胞变换、多解判别程序分析。如失败则需改换试求晶胞的初始六条线中的一、二条再行指标化。如成功则用联立方程组法求得晶胞参数。因此,本文方法可适用于晶系未知的任何试样并可一次直接得到最后的晶胞参数和指标化结果。

参 考 文 献

[1] I.R. Tannenbaum, B.J. Lemke, and D. Kramer, *Acta Cryst.*, 14 (1961) 1287.

* 六方晶系组合; \triangle 三方晶系组合。

- [2] R. Lefker, *Anal. Chem.* **36**(1964)332.
- [3] P.E. Werner, *Z. Krist.*, **120**(1964)375.
- [4] J.B. Goebel and A.S. Wilson, "USAEC Research and Development Report", BNWL-22.
- [5] W.D. Hoff and W.J. Kitchingman, *J. Sci. Instrum.*, **43**(1966)952.
- [6] T.Ishida and Y. Watanabe, *J. Phys. Soc. Japan*, **23**(1967)556; *J. Appl. Cryst.*, **4**(1971)311.
- [7] H.J. Holland and J.A. Gawthrop, *J. Appl. Cryst.*, **2**(1969)81.
- [8] D. Louër and M. Louër, *J. Appl. Cryst.*, **5**(1972)271.
- [9] G.S. Smith and E. Kahara, *J. Appl. Cryst.*, **8**(1975)681.
- [10] F. Kohlbeck and E.M. Hörl, *J. Appl. Cryst.*, **11**(1978)60.
- [11] 陆学善、罗绶珉, 物理学报, **30**(1981)1488.
- [12] 郭常霖、马利泰, 物理学报, **32**(1983)1.
- [13] J.W. Visser, *J. Appl. Cryst.*, **2**(1969)89.
- [14] D. Taupin, *J. Appl. Cryst.*, **6**(1973)380.
- [15] R.B. Roof, Jr., "INDX: A Computer Program to Aid in the Indexing of X-ray Powder Patterns of Crystal Structures of Unknown Symmetry", Report LA-3920, Los Alamos Scientific Laboratory, Los Alamos, USA.(1968).
- [16] G.G. Johnson, Jr., "VISSER VERSION 8.5, A Computer Program to Find the Unit Cell from the Powder Pattern", Materials Research Laboratory, Pennsylvania State University, USA.(1981).
- [17] T. Ito, *Nature*, **164**(1949)755.
- [18] P.M. de Wolff, *J. Appl. Cryst.*, **1**(1968)108.
- [19] 郭常霖、黄月鸿, 物理学报, **31**(1982)972.
- [20] A.J.C. Wilson, "Mathematical Theory of X-Ray Powder Diffractometry", Philips Technical Library, Eindhoven, The Netherlands(1963).
- [21] I.Y. Borg and D.K. Smith, "Calculated X-Ray Powder Patterns for Silicate Minerals", The Geological Society of America, Inc.(1969).
- [22] W.F. McClune, Ed. 《Powder Diffraction File》, Inorganic Volume, Sets 21 to 27, JCPDS International Centre for Diffraction Data(1980).
- [23] 郭常霖、黄月鸿, 物理学报, **30**(1981)124.
- [24] 郭常霖、黄月鸿、姚公达等, 物理学报, **34**[4](1985)567.
- [25] 陆学善、罗绶珉, 物理学报, **30**(1981)520.
- [26] M.C. Morris et al. Ed. 《Powder Diffraction Data from the JCPDS Associateship at the NBS》, Joint committee on Powder Diffraction Standards(1976).
- [27] E.F. Kaelble, Ed. 《Handbook of X-Rays》, McGraw-Hill Book Company, (1967)28.
- [28] 久保輝一郎, 加藤誠軌, 《X線回折による化学分析》, 日刊工業新聞社出版(1955)466.

A GENERAL METHOD FOR INDEXING THE X-RAY POWDER DIFFRACTION PATTERNS AND FOR LATTICE CONSTANTS CALCULATION

Cuo Changlin Huang Yuehong

(Shanghai Institute of Ceramics, Academia Sinica)

Abstract

In this paper, a general calculating method for indexing the X-ray powder diffraction patterns of any compound of unknown system and for calculation of lattice constants is presented by using all available diffraction data. The first indexing procedure is to index the pattern on the basis of cubic and hexagonal systems by using special trial and error indexing subroutine. If this fails, the zone-indexing method may then be applied. By doing so, mistake judgment in Visser's indexing program for cubic and hexagonal systems would naturally be avoided. Calculations of a number of powder diffraction data for various compounds of different systems have proved the applicability of this method to any compound of unknown system and the final results of the crystal system, lattice constants and indexing will be obtained directly at the same time.