·实验教学·

X 射线衍射综合性分析实验教学模式设计

王古平

（台州学院 医药化工与材料工程学院，台州 318000）

摘要：为提高 X 射线衍射(XRD)分析应用教学水平，该文设计了一个 XRD 综合性分析实验。以立方晶体 Cu 和 Cr 的 XRD 图为例，数学推导其布拉菲点阵、晶面指数、晶格参数。以 TiO_2 的 XRD 图为例，用 Jade 软件分析其物相组成。用 K 值法、峰形拟合和 Rietveld 全谱拟合法对样品进行了物相定量分析。结果表明：相比于峰形拟合法，Rietveld 全谱拟合法具有不依赖于 RIR 值的优点，晶体模型一致而 RIR 值不同的物相组成的定量分析结果相一致，并能方便获取精确的晶胞参数值。数学推导晶体结构及物相定量计算、软件进行物相定性以及在物相定量分析中不同软件不同方法的比较使用，能有效提高学生的 XRD 理论与实践水平。

关　键　词：XRD 综合分析实验；晶体结构推导；物相定性分析；物相定量分析

中图分类号：G642.0　　**文献标志码：**A　　DOI: 10.12179/1672-4550.20200201

Design of the Teaching Model of X-Ray Diffraction Comprehensive Analysis Experiment

WANG Guping

（School of Pharmaceutical and Material Engineering, Taizhou University, Taizhou 318000, China）

Abstract: In order to improve the teaching level of X-ray diffraction (XRD) analysis application, a XRD comprehensive analysis experiment is designed. Taking the XRD pattern of cubic crystals Cu and Cr as an example, the Bravais lattice, index of crystal face and lattice parameters are derived mathematically. Taking the XRD pattern of TiO_2 as an example, its phase compositions are analyzed by Jade software. The quantitative analysis of phase is obtained by K-value method, peak fitting and Rietveld whole pattern fitting. The results show that Rietveld whole pattern fitting has the advantages of being independent of RIR value compared with peak fitting; the quantitative analysis results of phase composition with the same crystal model and different RIR value are consistent; it is convenient to obtain accurate crystal cell parameter values. Mathematical derivation of crystal structure and quantitative calculation of phase, qualitative analysis of phase by software and comparative use of different software and different methods in quantitative analysis of phase can effectively improve students' XRD theory and practice level.

Key words: XRD comprehensive analysis experiment; crystal structure derivation; qualitative analysis of phase; quantitative analysis of phase

X 射线衍射(XRD)技术是一种应用广泛的无损检测技术，在材料、地质、矿产、冶金、医药、农林、建筑等领域均得到广泛应用[1−2]，可用于样品的物相类型及定量分析、晶体晶胞参数、晶体结构、晶体织构、晶粒尺寸、宏观应变、微观应变、电子散射分布函数等。在实验教学中，越来越多的专业开设 XRD 实验，如材料、生物、化工、制药等专业。目前，已有一些 XRD 实验教学的文献报道。文献 [3] 报道了 XRD 在“材料分析方法”课程教学中的应用，并贯穿仪器的构造、原理及物相定性分析。文献 [4] 报道了 X 射线衍射应用于本科综合实验教学。文献 [5] 以铝合金材料为例报道了 XRD 残余应力教学应用。近几年来，将软件应用于 XRD 实验教学得到了重视。文献 [6] 报道了 X 射线衍射技术在林学实验教学中的应用探究，采用软件分析了纤维素的物相和

收稿日期：2020−04−24；**修回日期：**2020−09−24

基金项目：国家自然科学基金(58102211)。

作者简介：王古平(1976−)，男，硕士，实验师，主要从事实验室管理和实验教学工作。

结晶度。文献 [7] 报道了 Diamond 和 Shape V7.1 软件应用于晶体模拟，并与 XRD 结合使学生掌握 X 射线衍射使用方法。文献 [8] 报道了 Diamond 软件在 XRD 分析教学中的应用，有助于晶体结构与对称性教学形象及直观化。文献 [9] 报道了 CaRIne 软件在晶体基础教学中的应用，有助于提高学生学习晶体学基础知识的积极性。文献 [10] 将 Olex2 对晶体结构的解析作用应用于教学，能提高学生自主探索的能力。但鲜有数学推导晶体结构、多软件多方法物相定量分析融入 XRD 实验教学方法的报道。本论文探讨了数学推导立方晶体 XRD 图谱的布拉菲点阵、晶面指数和晶胞参数，运用 Jade 软件作物相定性分析，依 RIR 值数学推算、峰形拟合以及分别用 JADE 和 TOPAS 软件进行 Rietveld 全谱拟合作物相定量分析。本文旨在提供一个综合性的 XRD 分析实验教学模式，以提高 XRD 分析教学水平。

1　立方晶系 XRD 晶体结构数学推导

为了使学生更好地理解 XRD 图谱和晶体结构间内在关系，在 XRD 实验教学过程中，提供了立方晶体 Cu 和 Cr 的 XRD 图谱，如图 1 所示，图 1(a)为代表 Cu 的 XRD 图谱(λ_{CuKa1}=0.154 056 nm)，图 1(b)为代表 Cr 的 XRD 图谱(λ_{MoKa1}=0.070 93 nm)。实验要求学生依据图 1 的 XRD 图谱，数学推导各自布拉菲点阵、晶面指数和晶胞参数。

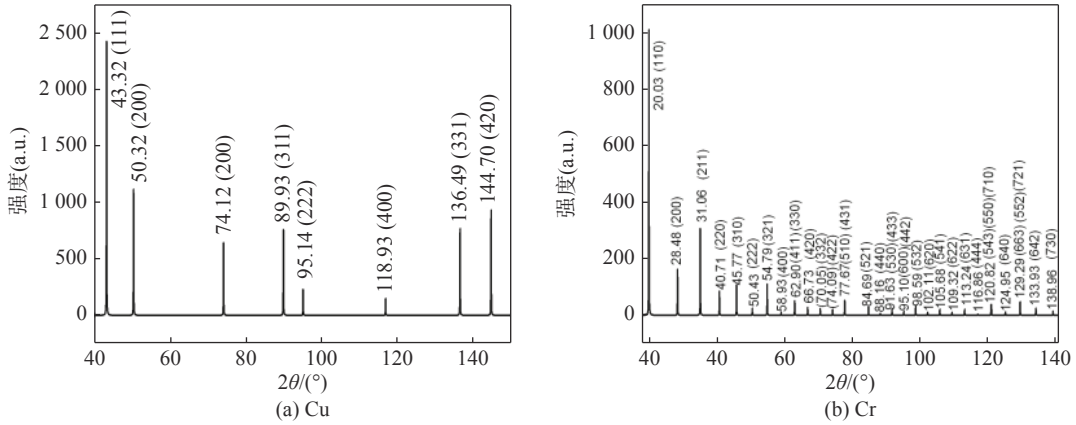


图 1　立方晶体 Cu 和 Cr 的 XRD 谱

XRD 衍射必须满足如下布拉格方程：

$$2d_{h_ik_il_i}\sin\theta_{h_ik_il_i}=\lambda \tag{1}$$

式中，$d_{h_ik_il_i}$为(hkl)晶面面间距，λ为 X 射线波长。Cu 靶对应λ_{Ka1}取 0.154 056 nm。Mo 靶对应λ_{Ka1}取 0.070 93 nm。$\theta_{h_ik_il_i}$从 XRD 图谱中获取。对于立方晶体，晶面间距$d_{h_ik_il_i}$和晶格参数a之间存在以下关系：

$$d_{h_ik_il_i}=\frac{a}{\sqrt{h_i^2+k_i^2+l_i^2}} \tag{2}$$

由式(1)和式(2)可推导出：

$$\sin^2\theta_i=\frac{\lambda^2}{4a^2}(h_i^2+k_i^2+l_i^2) \tag{3}$$

故：

$$\sin^2\theta_1:\sin^2\theta_2:\sin^2\theta_3:\cdots=(h_1^2+k_1^2+l_1^2):(h_2^2+k_2^2+l_2^2):(h_3^2+k_3^2+l_3^2:\cdots \tag{4}$$

定义m_i，有

$$m_i=\frac{\sin^2\theta_i}{\sin^2\theta_1}=\frac{(h_i^2+k_i^2+l_i^2)}{(h_1^2+k_1^2+l_1^2)},i=1,2,3,\cdots \tag{5}$$

由以上关系，图 1(a)所得 $2\theta_{h_ik_il_i}$、$\sin^2\theta_i$、m_i和 $3m_i$(整数)值如表 1 所示。图 1(b)所得 $2\theta_i$、$\sin^2\theta_i$和m_i值如表 2 所示。

表 1　Cu 的 XRD 图谱对应的 $2\theta_i$、$\sin^2\theta_i$、m_i和 $3m_i$值

参数	i							
	1	2	3	4	5	6	7	8
$2\theta_i$/(°)	43.32	50.32	74.12	89.93	95.14	118.93	136.49	144.70
$\sin^2\theta_i$	0.136 2	0.181 6	0.363 2	0.499 4	0.544 8	0.726 4	0.862 6	0.908 1
m_i	1	1.333	2.667	3.667	4.000	5.333	6.333	6.667
3 m_i	3	4	8	11	12	16	19	20
$(h_ik_il_i)$	111	200	220	311	222	400	331	420

表 2 Cr 的 XRD 图谱对应的 $2\theta_i$、$\sin^2\theta_i$和m_i值

参数	i							
	1	2	3	4	5	6	7	8
$2\theta_i$/(°)	20.03	28.48	31.06	40.71	45.77	50.43	54.79	58.93
$\sin^2\theta_i$	0.0302	0.0605	0.0717	0.1210	0.1512	0.1815	0.2117	0.2420
m_i	1	2	3	4	5	6	7	8
$(h_ik_il_i)$	110	200	211	220	310	222	321	400

晶体结构的布拉菲点阵要依据结构因子$F_{h_ik_il_i}$与系统消光规律来推导。

对于面心立方，满足公式：

$$F_{h_ik_il_i^2}=f_a^2[1+\cos\pi(h_i+k_i)+\cos\pi(h_i+l_i)+\cos\pi(k_i+l_i)]^2 \tag{6}$$

式中，f_a为原子散射因子，因此面指数 h_i, k_i, l_i 全奇或者全偶才能产生衍射，其余情况为系统消光。根据$(h_i^2+k_i^2+l_i^2)$值(不等于 0)从小到大，且 h_i, k_i, l_i 均取整数，可得到面心立方晶体衍射前八强线对应面指数$(h_ik_il_i)$，见表 1，依次为：111, 200, 220, 311, 222, 400, 331, 420，根据式(5)可得与表 1 所对应的 m_i 值相一致，故 Cu 为面心立方结构。面心立方图谱衍射峰存在“两近一远”排列规律。

根据式(1)和式(2)可得：

$$a=\frac{\lambda\sqrt{h_i^2+k_i^2+l_i^2}}{2\sin\theta_i} \tag{7}$$

将表 1 的 $h_ik_il_i$(如取 h_1=1; k_1=1; l_1=1)、θ_i(如取 θ_1=21.66°)和λ(λ=0.154056 nm)值分别代入式(7)可得图 1(a)Cu 的晶胞参数为 0.36146 nm。与晶体学数据库 PDF 卡号 04-0836 相一致。

对于体心立方结构晶体，结构因子满足：

$$F_{h_ik_il_i}^2=f_a^2[1+\cos\pi(h_i+k_i+l_i)]^2 \tag{8}$$

所以，只有在满足$(h_i+k_i+l_i)$为偶数时，才能产生衍射，其余条件为系统消光。根据$(h_i^2+k_i^2+l_i^2)$值(不等于 0)从小到大，且 h_i, k_i, l_i 均取整数，可推出体心立方晶体前八强衍射峰对应晶面指数$(h_ik_il_i)$见表 2 所示，依次为 110, 200, 211, 220, 310, 222, 321, 400。根据式(5)可得与表 2 所对应的 m_i 值相一致，故 Cr 为体心立方结构。同理，将表 2 的 $h_ik_il_i$(如取 h_2=2; k_2=0; l_2=0)、θ_i(如取 θ_2=14.24°)和λ(λ=0.07093 nm)值分别代入式(7)可得图 1(b)Cr 的晶胞参数为 0.28835 nm。与晶体学数据库 PDF 卡号 06-0694 相一致。

对于简单立方晶体，结构因子满足如下关系：

$$F_{h_ik_il_i}=f_a \tag{9}$$

因此，对于任何晶面，均能产生衍射。根据简单立方消光规律，m_i等于$(h_i^2+k_i^2+l_i^2)$的顺序值，这是因为任何 3 个整数的平方和不可能等于 7, 15, 23 等，因此其顺序值中不存在 7, 15, 23 等数值。而在体心立方中，m_i 本身值为$(h_i^2+k_i^2+l_i^2)$的顺序比的二倍，因此 m_i 顺序比中能存在 7, 15, 23 等数值。因此，$\sin^2\theta_i$的顺序比值中第 7 个数值为 7 则为体心立方，因此，X 射线衍射图谱至少要有 7 条衍射线。对于晶胞参数较小的样品，宜选择波长短的 X 射线源以增加衍射峰数目，比如 Cr 立方晶体，宜选择 Mo 靶材作为 X 射线源能保证足够的衍射峰数目。

结构因子只与原子品种和在晶胞中位置有关，而不受晶体形状和大小影响。如对于立方晶系、正方晶系及斜方晶系，其体心晶胞的系统消光规律都是一样的。对于由两种以上等同点构成的复杂晶体结构，除了点阵系列消光外，还得考虑结构消光[11]，本实验教学论文不深入讨论。

2 物相定性分析

同一种化合物，有可能具有不同晶体结构的两种物相组成。物相鉴定常用的分析软件有开源 Jade 软件、Highscore 软件及商用 EVA、Sleeve+等软件。本 XRD 实验教学采用非商用 Jade 软件进行物相鉴定。TiO_2 的 XRD 物相鉴定图谱如图 2 所示。通过 Jade 软件检索，可以得到两种晶体结构的 TiO_2，一种是体心四方结构的锐钛矿 TiO_2，其晶胞参数为：a=b=0.37852 nm，c=0.95139 nm，α=β=γ=90°；或者其晶格参数为：a=b=0.37842 nm，c=0.95146 nm，α=β=γ=90°。另一种为简单四方结构的金红石 TiO_2，其晶胞参数为：a=b=0.45933 nm，c=0.29592 nm，α=β=γ=90°。

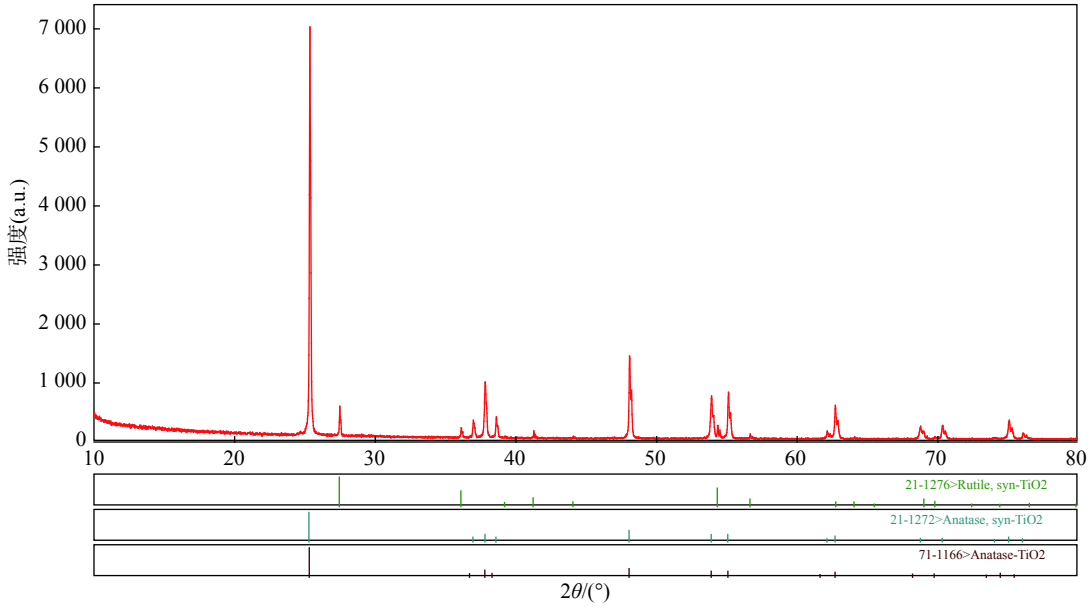


图 2　TiO_2 的 XRD 物相鉴定图谱

3　物相定量分析

XRD 物相定量分析近几十年来得到了重要的发展，*K* 值法、峰形拟合法、Rietveld 全谱拟合法[12]。本 XRD 实验教学，以图 2 的 TiO_2 XRD 实验数据为例，分别用 *K* 值法、峰形拟合法、Rietveld 全谱拟合法进行物相定量分析，求出锐钛矿 TiO_2 和金红石 TiO_2 的含量。

3.1　*K* 值法定量分析

设所测样品含有两种物相：设 w_1 为第一物相的质量百分含量，w_2 为第二物相的质量百分含量，则：

$$w_1 = \frac{\frac{I_1}{RIR_1}}{\frac{I_1}{RIR_1} + \frac{I_2}{RIR_2}} \times 100\% \qquad (10)$$

$$w_2 = 1 - w_1 \qquad (11)$$

式中，*RIR* 值为参比强度值，是粉末 X 射线衍射时被测相与刚玉按 1:1 重量比配比时，被测相最强线峰强与刚玉最强线(六方晶系，113 衍射线)峰强之比。峰强为扣除背景之后的积分强度。对图 2 的 TiO_2 的 XRD 图谱，通过 Jade 软件可得：锐钛矿 TiO_2 最强峰(25.38°)的积分强度为 32 001, 金红石 TiO_2 最强峰(27.50°)积分强度为 1 676。金红石 TiO_2 的 RIR 值为 3.4，锐钛矿的 *RIR* 值取 3.3(卡片号：21-1272)和 5.0(卡片号：71-1166)。定义锐钛矿 TiO_2 为第一物相，金红石 TiO_2 为第二物相。将 I_1=32 001, RIR_1=3.3 和 I_2=1 676, RIR_2=3.4 分别代入式(10)和式(11)可算出锐钛矿 TiO_2 和金红石 TiO_2 的质量百分比为 95.0% 和 5.0%。将 I_1=32 001, RIR_1=5.0 和 I_2=1 676，RIR_2=3.4 分别代入式(10)和式(11)可算出锐钛矿 TiO_2 和金红石 TiO_2 的质量百分比为 92.8% 和 7.2%，如表 3 所示。

表 3　K 值法定量分析结果

RIR_2	RIR_1	百分比/%	
		金红石TiO_2	锐钛矿TiO_2
3.4	3.3	5.0	95.0
	5.0	7.2	92.8

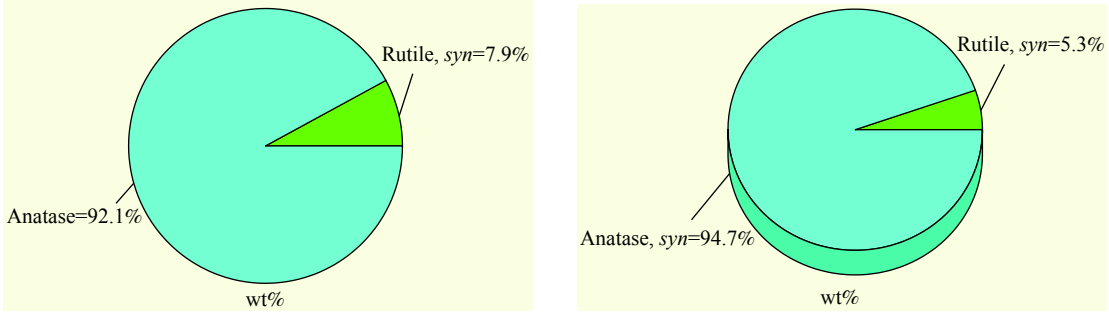
3.2　峰形拟合法定量分析

采用 Jade 软件进行峰形拟合定量分析，在图 2 TiO_2 的 XRD 物相鉴定图谱基础上，依次点击 Jade 软件菜单栏的“Fit profiles”和“Options/Easy Quantitative”，在“Quantitative Ananlysis from Profile-Fitted Peaks”界面中依次点击“Calc Wt%”和“Show Graph”,得到如图 3 所示的 TiO_2 XRD 峰形拟合定量分析图，该方法基于 *RIR* 值原理。可以看出，锐钛矿 TiO_2 和金红石 TiO_2 的质量百分比为 94.7% 和 5.3%，或者 92.1% 和 7.9%，与表 3 数学运算所得结果相接近。

3.3　Rietveld 全谱拟合法定量分析

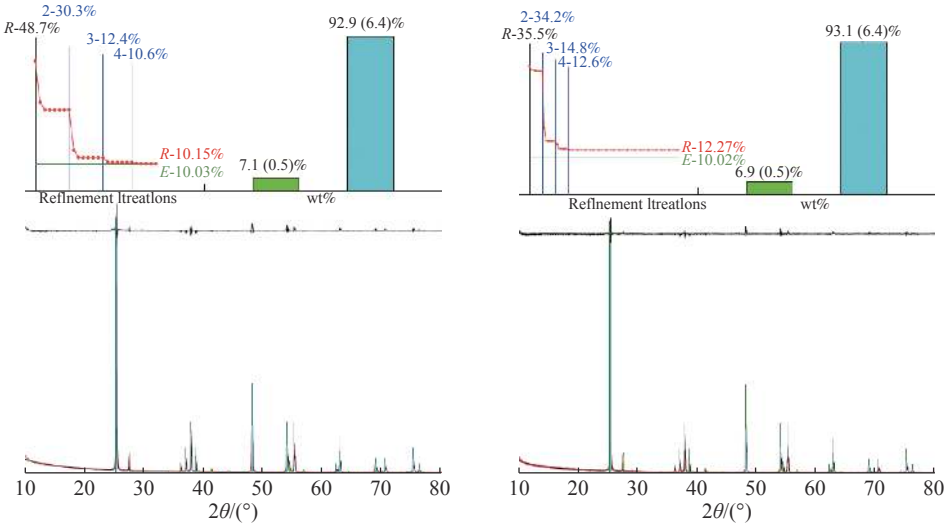
Rietveld 全谱拟合定量分析不同于峰形拟合定量分析，它用现代计算机强大的计算处理数据能力，把叠加的衍射图分解成单个的衍射图，得到组成相中每个相的散射量，基于晶体结构模型而不依

赖于 *RIR* 值，可避免因 *RIR* 不同导致定量分析不一致问题。采用 Jade 软件对 TiO_2 XRD 图进行 Rietveld 全谱拟合定量分析，在图 2 TiO_2 的 XRD 物相鉴定图谱基础上，点击 Jade 软件菜单的“WPF/Refinement”，在“Whole Pattern Fitting and Rietveld Refinement”界面中，点击“Print/Quantative Results”，得到如图 4 所示结果。可以看出，锐钛矿 TiO_2 和金红石 TiO_2 的质量百分比为 93.1% 和 6.9%，或者 92.9% 和 7.1%，两组值误差约为 0.21%，精修后 *R* 值分别为 12.27% 和 10.15%，说明采用 Rietveld 全谱拟合，*RIR* 值不同而晶体学模型相同所分析出的物相含量值相一致，可信度比峰形拟合法高。



(a) 71-1166　　(b) 21-1272

图 3　TiO_2 XRD 峰形拟合定量图



(a) 71-1166　　(b) 21-1272

图 4　Jade 软件分析 TiO_2 的 XRD Rietveld 全谱拟合定量分析图

本实验室购买了商用 TOPAS 软件，能通过仪器测试参数设置、峰形函数选择、零点矫正、背景设置等，提高 Rietveld 全谱拟合定量分析的准确性。通过 TOPAS 软件，点击“Load Scan files”导入 TiO_2 测试数据，点击“Intrument”并输入测试仪器参数，从“Load CIFs”中嵌入金红石 TiO_2(PDF card-00-021-1276)和锐钛矿 TiO_2(PDF card-00-071-1166) CIF 格式文件的结构模型，点击“run F6”，得到如图 5(a)所示的 TiO_2 XRD Rietveld 全谱拟合定量分析图。可以看出，锐钛矿 TiO_2 和金红石 TiO_2 的质量百分比为 92.08% 和 7.92%。分析可得各物相的晶胞参数，Rutile-TiO_2[空间群 P42/mnm(136)] 的晶胞参数为：*a*=*b*=0.459 55 nm, *c*=0.296 03 nm；Anatase-TiO_2[空间群 I41/amd(141)] 的晶胞参数为：*a*=*b*=0.378 55 nm, *c*=0.952 34 nm。同理，从“Load CIFs”中嵌入金红石 TiO_2(PDF card-00-21-1276)和锐钛矿 TiO_2(PDF card-00-021-1272)CIF 格式文件的结构模型，点击“run F6”，得到如图 5(b)所示的 TiO_2 XRD Rietveld 全谱拟合定量分析图。可以看出，锐钛矿 TiO_2 和金红石 TiO_2 的质量百分比为 92.39% 和 7.61%。分析可得各物相的晶胞参数。本精修结果中，Rutile-TiO_2[空间群 P42/mnm(136)] 的晶胞参数为：*a*=*b*=0.459 56 nm, *c*=0.296 04 nm；Anatase-TiO_2[空间群 I41/amd(141)]的晶胞参数

为：a=b=0.378 55 nm, c=0.952 35 nm，与前面物相定性分析晶胞参数结果相吻合。图 5(a)和图 5(b)定量分析结果偏差小于 0.5%，精修 R_{wp} 均低至 12.48%（一般小于 15% 为可接受值），表明精修质量较高[13]。

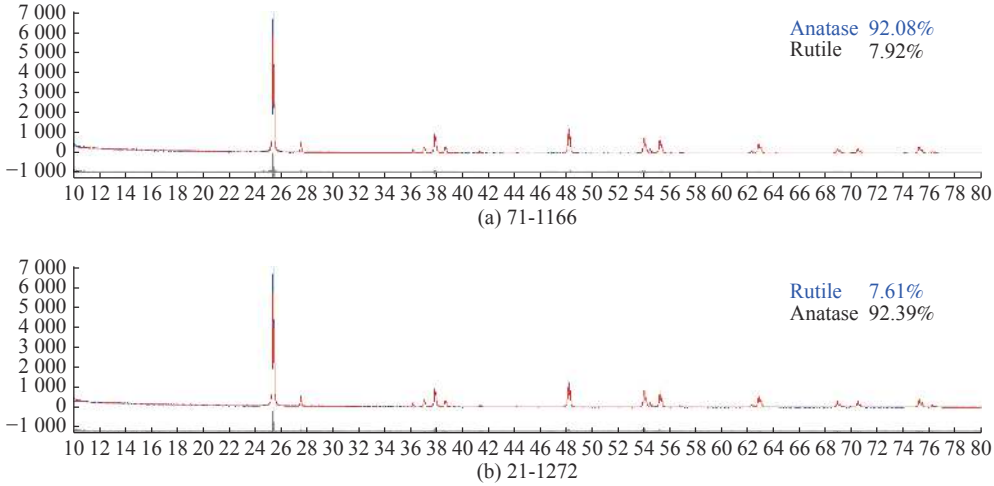


图 5　TOPAS 软件分析 TiO_2 的 XRD Rietveld 全谱拟合定量分析图

4　结束语

本文设计了一种新的 XRD 分析实验教学模板，运用数学推导布拉菲点阵、晶面指数和晶胞参数，使学生更好理解晶体结构和 XRD 图谱间关联。运用 Jade 软件对 TiO_2 的 XRD 谱进行了物相鉴定。运用了多种方法进行物相定量分析。基于 *RIR* 值，借助 Jade 软件的峰形拟合和 *K* 值手算法获得相一致的物相含量。借助 Jade 软件和 Topas 软件，用 Rietveld 全谱拟合法对 TiO_2 的 XRD 谱进行了定量分析，结果表明：相比于峰形拟合法，Rietveld 全谱拟合法具有不依赖于 *RIR* 值的优点，晶体模型一致而 *RIR* 值不同的物相组成的定量分析结果相一致，并能方便获取精确的晶胞参数值。数学推导晶体结构及物相定量计算、软件进行物相定性以及在物相定量分析中不同软件不同方法的比较使用，能有效提高学生的 XRD 分析水平。

参 考 文 献

[1] AYGUN Z, AYGUN M, HAN I. Magnetic and structural analysis of Cu_xNi_{1-x} and $Cu_yNi_zMn_{1-y-z}$ alloys using EPR, XRD and SEM methods[J]. Iran J Sci Technol Trans Sci, 2018(42): 951−957.

[2] ALTOWYAN M S, BARAKAT A, ABDULLAH M A M, et al. Vibrational spectral analysis, XRD-structure computation, exo⇔endo isomerization and non-linear optical crystal of 5-((5-chloro-1H-indol-2-yl)methylene)-1,3-diethyl-2-thio xodihy-dropyrimidine-4,6 (1H,5H)-dione Mezna Saleh[J]. BMC Chemistry, 2019, 13(11): 1−14.

[3] 李晓伟, 杨吉春, 李涛. X射线衍射仪在“材料分析分析方法”课程教学中的应用[J]. 课程教学研究, 2015(8): 202−203.

[4] 赵红昆, 杨恩翠, 王修光, 等. X-射线单晶衍射仪应用于本科实验教学的探索[J]. 实验技术与管理, 2017, 34(3): 187−190.

[5] 耿红霞, 王连红, 李航飞. X射线衍射技术测量残余应力在研究生实验教学中的应用[J]. 实验室研究与探索, 2018, 37(8): 211−214.

[6] 宣艳, 苏凡, 苗迎春. X射线衍射技术在林学实验教学中的应用探究[J]. 实验室科学, 2019, 22(4): 55−59.

[7] 李凌云, 于岩. 晶体模拟软件及单晶定向仪联用开展晶体结构实验教学[J]. 实验技术与管理, 2017, 34(12): 150−154.

[8] 杨建会, 范强, 尹绍全. Diamond 软件在“材料科学基础”课程教学中的应用[J]. 乐山师范学院学报, 2015, 30(4): 108−110.

[9] 叶飞, 赵杰, 王清, 等. CaRIne软件在晶体学基础教学中的应用[J]. 中国现在教育装备, 2017, 279(12): 36−38.

[10] 陈迪明. Olex2软件在《X-单晶衍射原理与实践》教学中的应用[J]. 河南化工, 2018, 35(2): 57−58.

[11] 李树堂. 晶体X射线衍射学基础[M], 北京, 冶金工业出版社, 1990.

[12] 赵丕滇, 梁辰, 孙传奎, 等. 基于Rietveld/XRD(内标法)水泥浆体物相演变定量表征与非晶定量公式修正[J]. 材料导报, 2019, 33(2): 644−648.

[13] BRIAN H, TOBY R. Factors in Rietveld analysis: How good is good enough?[J]. Powder Diffraction, 2006, 21(1): 67−70.

编辑　钟晓