

X 射线粉末衍射法测定未知晶体结构^{*}

施颖 梁敬魁 刘泉林 陈小龙

(中国科学院物理研究所, 凝聚态物理中心, 北京 100080)

摘要 以新化合物 Ba_3BPO_7 为例, 介绍了利用 X 射线粉末衍射技术测定未知晶体结构的方法. 首先采用分峰的方法将粉末衍射数据还原为类似单晶的数据, 然后利用单晶结构分析的方法确定该化合物中钡、磷和硼原子的位置, 同时结合振动光谱分析提供的硼和磷的配位多面体结构信息, 确定了氧原子的位置, 最后利用 Rietveld 方法进行了结构精修.

关键词 X 射线粉末衍射 晶体结构 重叠峰分离 Rietveld 方法

1 概述

利用全自动 X 射线四圆衍射仪收集衍射数据进行单晶结构分析的方法已经相当成熟, 但是合乎单晶结构分析用的单晶有时难以获得, 且所发现的新材料通常是先获得多晶样品, 仅仅依靠单晶衍射进行结构测定, 显然不能适应新材料研究快速发展的状况.

近年来, 利用粉末衍射数据测定未知结构的方法获得了很大的成功, 已有很多综述文章^[1, 2], 这种方法的关键在于正确地对粉末衍射图谱进行分峰, 确定相应于每一个面指数 (hkl) 衍射的强度, 再利用单晶结构分析方法测定晶体结构. 从复杂的氧化物到金属化合物, 都可利用此方法测定晶体结构. 用这种方法测定的最复杂的结构^[3]是用同步辐射和中子衍射相结合的方法收集数据, 测定了每个不对称单位中含 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.

2 实验方法

2.1 样品合成

通过对 $\text{BaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ 三元相图的研究^[4], 发现了新型三元化合物 Ba_3BPO_7 . 样品采用标准固态反应方法合成, 按化学配比称量的原料 BaCO_3 , H_3BO_3 和 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 经过研磨、压片后在 $(1200 \pm 10)^\circ\text{C}$ 烧结 48 h, 即可获得 Ba_3BPO_7 单相.

硼元素存在 ^{10}B 和 ^{11}B 两种同位素, 在自然丰度的 H_3BO_3 中 ^{10}B 的摩尔含量为 18.83%, 本实验中所用的同位素原料 $\text{H}_3^{10}\text{BO}_3$ 中 ^{10}B 的含量为 89.99%. 为了能够正确指认化合物 Ba_3BPO_7 的振动光谱, 以便获得正确的硼-氧、磷-氧多面体的结构信息, 同时合成了富

含 ^{10}B 的同位素样品 $\text{Ba}_3^{10}\text{BPO}_7$.

2.2 X 射线粉末衍射分析

用于结构分析的粉末衍射数据通过 MAC Science M18AHF 转动靶 X 射线衍射仪收集得到, 采用 $\text{CuK}\alpha$ 作为辐射源 ($50\text{kV}\times 200\text{mA}$), 并附有石墨单色器. 采用阶梯扫描方式收集衍射数据, 步长 2θ 为 0.02° , 停留时间 4 s , 2θ 范围从 10° 到 120° .

2.3 振动光谱分析

室温下的 Raman 光谱在 SPEX-1403 双单色 Raman 谱仪上测定, 使用 Ar 离子激光器, 光谱分辨率为 2 cm^{-1} , 测定范围为 $1\ 500\sim 100\text{cm}^{-1}$.

红外透射光谱使用 KBr 基片, 在 PE-983 G 红外谱仪上测定, 光谱分辨率为 2cm^{-1} , 测定范围为 $1\ 500\sim 200\text{cm}^{-1}$.

3 晶体结构测定

3.1 X 射线粉末衍射数据指标化

首先利用 TREOR^[5] 程序对 Ba_3BPO_7 的 X 射线粉末衍射数据进行了指标化, 然后用 PIRUM^[6] 程序对点阵常数进行了精修, 因为点阵常数的精确测定对于重叠峰的正确分离是至关重要的. 对该化合物使用六方晶系指标化的结果表明, $a=0.549\ 03(4)\text{ nm}$, $c=1.475\ 2(7)\text{ nm}$, 品质因数 $M_{(20)}=51$, $F_{(20)}=44$, 说明了该指标化结果的可靠性. 表 1 为化合物 Ba_3BPO_7 的粉末衍射图谱指标化结果. 已知的硼磷酸钡化合物 BaBPO_5 的测量密度约为 $4\sim 5\text{ g/cm}^3$ ^[7], 因此可以推断该化合物的单胞中包含有两个化合式单位, 即每个单胞中含有 6 个 Ba, 2 个 P, 2 个 B 和 14 个 O 原子, 其计算密度为 4.88 g/cm^3 . 化合物 Ba_3BPO_7 二次谐波的分析表明该晶体可能具有对称中心, 或偏离对称中心很小.

表 1 化合物 Ba_3BPO_7 的粉末衍射指标化结果

$h\ k\ l$	d_{obs}/nm	d_{cal}/nm	I_{obs}	I_{cal}	$h\ k\ l$	d_{obs}/nm	d_{cal}/nm	I_{obs}	I_{cal}
0 0 2	0.736 91	0.737 21	9	9	2 0 4	0.199 77	0.199 82	31	41
1 0 0	0.475 13	0.475 72	4	3	1 0 7	0.192 63	0.192 66	21	19
1 0 1	0.452 09	0.452 74	57	55	0 0 8	0.184 41	0.184 40	7	4
1 0 2	0.399 39	0.399 64	24	23	1 1 6	0.183 09	0.183 15	22	20
1 0 3	0.341 65	0.341 81	99	100	1 2 1	0.178 34	0.178 39	11	12
1 0 4	0.291 36	0.291 41	86	86	1 2 2	0.174 59	0.174 60	7	9
1 1 0	0.274 45	0.274 52	100	95	1 2 3	0.168 74	0.168 79	12	14
1 1 2	0.257 15	0.257 27	2	2	1 2 4	0.161 53	0.161 55	18	27
1 0 5	0.250 61	0.250 69	5	6	3 0 0	0.158 48	0.158 49	14	14
0 0 6	0.245 84	0.245 86	24	19	2 0 7	0.157 64	0.157 70	8	9
2 0 0	0.237 56	0.237 74	3	1	1 0 9	0.154 95	0.154 96	2	3
2 0 1	0.234 69	0.234 71	15	16	1 1 8	0.153 04	0.153 07	12	14
2 0 2	0.226 19	0.226 27	22	22	2 2 0	0.137 25	0.137 26	12	13
1 1 4	0.220 16	0.220 21	8	4	2 1 7	0.136 72	0.136 74	10	14
2 0 3	0.213 97	0.214 03	30	36					

3.2 振动光谱分析

振动光谱分析是测定无机阴离子集团配位多面体的重要手段. 硼和磷原子可以与氧原子形成许多不同的配位多面体结构, 并且不同的配位多面体表现出不同的光谱振动模式, 其结构

信息可以通过与已报道的硼或磷的配位多面体的振动光谱比较获得^[8-11]。从硼同位素偏离的红外和 Raman 光谱测定结果分析表明, 在 Ba_3BPO_7 晶体结构中 P-O 是 PO_4 四配位基团, B-O 是 BO_3 三配位基团。

3.3 初始原子位置确定

如何对粉末衍射的图谱进行正确的分峰, 是应用粉末衍射数据单晶结构分析法测定晶体结构的关键问题。采用 2.4.2 Dec 93-ILLJRC 版的 FULLProf 程序^[12]对 Ba_3BPO_7 的 X 射线粉末衍射图谱进行了分峰, 同时获得了每一衍射线的结构振幅 $|F(hkl)|$ 。最小二乘法修正的参数包括背景参数、点阵常数、仪器零点和 Pseudo-Voigt 峰形参数。在进行分峰时, 三方和六方晶系具有中心对称的空间群被逐一试过, 结果表明对于六方晶系的空间群, 收敛后的可信度因子 $R_p \geq 18\%$, $R_{wp} \geq 20\%$; 而对于属于三方晶系的其他空间群, 可信度因子 $R_p \leq 10\%$, $R_{wp} \leq 12\%$ 。因此 Ba_3BPO_7 可能的空间群集中于 $P\bar{3}$, $P\bar{3}m1$ 和 $P\bar{3}1m$ 三种。由于空间群 $P\bar{3}1m$ 的最小等效点数为 3, 显然该空间群与 Ba_3BPO_7 的单胞原子数不匹配。而 $P\bar{3}$ 和 $P\bar{3}m1$ 的多数等效点是一致的, 因此首先考虑具有较高对称性的 $P\bar{3}m1$ 空间群。

通过分峰获得了 Ba_3BPO_7 在 $10 \sim 120^\circ$ 范围内 276 条衍射线的结构振幅, 将其作为初始的实验结果输入 SHELXS-86 的单晶结构解析程序^[13], 表 2 为由直接法产生的电子云密度峰值表, 根据强度这 7 个主峰可以分为两组, 第 1 组所包含的 3 个强度较大的峰值 1, 2, 3 应为 6 个钡原子所占据, 其等效点位置分别是 $2(d)$ ($z=0.0962$), $2(d)$ ($z=0.4004$) 和 $2(c)$ ($z=0.2462$)。根据结构化学的知识, 在一个稳定的晶体结构内阳离子与阴离子集团应该有序交错排列。因此通过对第 2 组峰值的仔细分析, 可以确定磷原子应该占据 $1(a)$ 和 $1(b)$ 的位置 (峰值 4 和 6), 而硼原子则位于 $2(d)$ ($z=0.7559$) (峰值 5) 等效点处。

表 2 直接法产生的 Ba_3BPO_7 电子云密度峰值表

	位置坐标			峰值强度
	<i>z</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	
峰值 1	0.333 3	0.666 7	0.096 2	595.0
峰值 2	0.333 3	0.666 7	0.400 4	551.0
峰值 3	0.000 0	0.000 0	0.246 2	370.0
峰值 4	0.000 0	0.000 0	0.500 0	220.0
峰值 5	0.333 3	0.666 7	0.755 9	178.0
峰值 6	0.000 0	0.000 0	0.000 0	167.0
峰值 7	0.000 0	0.000 0	0.070 3	103.0

随之进行的差值 Fourier 合成却无法给出合理的氧原子位置, 但是由于钡、硼和磷原子的位置已被初步确定, 我们可以利用结构化学的知识对氧原子所能占据的等效点系加以分析, 氧离子最可能占据 6(i) 等效点, 然后根据报道的钡-氧、硼-氧和磷-氧键长数据和键价理论, 通过求解二元二次方程组以初步确定氧原子的粗略位置。至此, Ba_3BPO_7 晶体中的所有原子位置已被初步确定, 在采用 LAZY 程序^[14]对该初始结构参数计算 X 射线衍射数据时, 计算值和实验值之间虽然存在一些差异, 但是基本正确, 可以作为 Rietveld 法修正结构的初始参数。

3.4 Rietveld 法结构精修

根据上述初始结构模型, 我们采用 Rietveld 法的 DBWS3. 2s-PC-9005 程序, 对 X 精修了

Ba₃BPO₇ 37 个结构参数. 假设温度因子(B)为各向同性, 在原子位置精修的初期为避免数据发散, 重原子钡和轻原子包括磷、氧和硼的温度因子分别被固定为 0.005 和 0.01 nm².

表 3 列出 Ba₃BPO₇ 晶体的精修结构参数, 主要的原子间距离或夹角数据列于表 4, 与已报道的硼酸盐和磷酸盐化合物中的结构参数一致. 图 1 是 Ba₃BPO₇ 的粉末衍射图谱的实验值与精修结果的比较.

表 3 Ba₃BPO₇ 晶体的精修结构参数^{a)}

原子	等效点位置	x	y	z	温度因子 B/nm^2
Ba(1)	2(c)	0	0	0.238 2(2)	0.008 5(4)
Ba(2)	2(d)	0.333 3	0.666 7	0.105 3(3)	0.004 5(4)
Ba(3)	2(d)	0.333 3	0.666 7	0.394 5(3)	0.003 0(4)
P(1)	1(a)	0	0	0	0.022 7(2)
P(2)	1(b)	0	0	0.5	0.021 5(2)
B	2(d)	0.333 3	0.666 7	0.727 7(40)	0.013 8(9)
O(1)	6(i)	0.529 1(10)	0.470 9(10)	0.253 1(19)	0.011 8(5)
O(2)*	6(i)	0.873 2(39)	0.126 8(39)	0.064 5(22)	0.031 5(5)
O(3)*	6(i)	0.143 3(41)	0.856 7(41)	0.562 6(20)	0.027 0(5)

a)表中带 * 为 O(2) 和 O(3) 在 6(i) 位置上的占有率为 2/3 空间群为 $P\bar{3}m1$, $Z=2$, $R_p=11.57\%$, $R_{wp}=13.52\%$, $R_{B, \text{pecc}}=4.57\%$

表 4 Ba₃BPO₇ 晶体的主要原子间距离/nm 和夹角/ $^\circ$ 数据^{a)}

原子间距离或夹角		N^*		原子间距离或夹角/ $^\circ$		N^*
Ba(1)-O(1)	0.276 7(4)	6	P(1)-O(2)	0.1592(9)		4
-O(2)	0.286 2(7)	2	O(2)-O(2)	0.2203(15)		2
-O(3)	0.320 6(8)	2	O(2)-O(2)	0.2300(15)		
Ba(2)-O(1)	0.286 9(4)	3	O(2)-P(1)-O(2)	87.56(7)		2
-O(2)	0.282 6(7)	4	O(2)-P(1)-O(2)	92.50(7)		
-O(3)	0.314 7(7)	2				
Ba(3)-O(1)	0.279 4(4)	3	P(2)-O(3)	0.1588(9)		4
-O(2)	0.283 3(8)	4	O(3)-O(3)	0.2243(17)		2
-O(3)	0.310 5(8)	2	O(3)-O(3)	0.2249(17)		2
B-O(1)	0.133 7(11)	3	O(3)-P(2)-O(3)	89.86(7)		
O(1)-O(1)	0.226 3(7)	3	O(3)-P(2)-O(3)	90.16(7)		
O(1)-B-O(1)	115.62(5)					

a)表中 N^* 为等效键长的数目

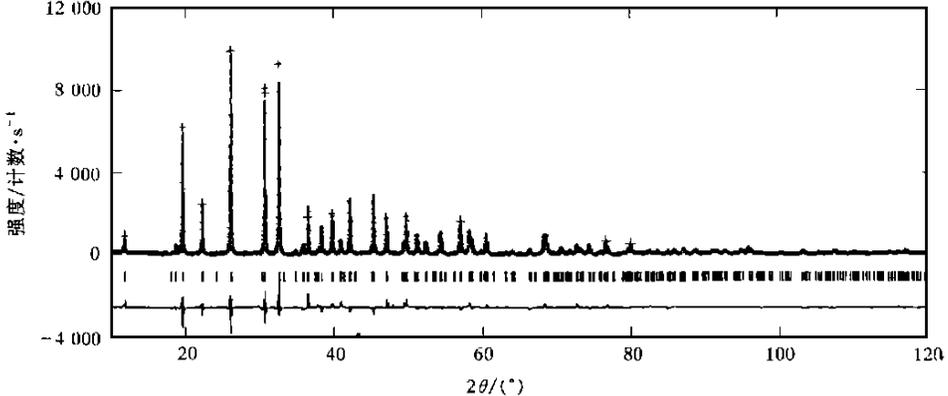


图 1 Ba₃BPO₇ 粉末衍射图谱的 Rietveld 精修结果

| 为衍射峰位 + 为观察值, 实线为计算谱图, 下面是它们的差值曲线

Ba_3BPO_7 的单胞是一个沿 z 轴方向以 Ba(2)-Ba(1)-Ba(3)-Ba(3)-Ba(1)-Ba(2) 为序的 6 层结构. 如图 2 所示, 整个结构由沿 $(00z)$ 方向交错排列的钡和磷氧多面体, 和沿 $(1/3, 2/3, z)$, $(2/3, 1/3, z)$ 方向交错排列的两个钡氧和一个硼氧多面体组成. 在 $(00z)$ 方向, 每个钡氧多面体与三个 BO_3 多面体相连. 而硼氧多面体则在 $(1/3, 2/3, z)$ 和 $(2/3, 1/3, z)$ 方向上被两个相互连接的钡氧多面体分离开. 所有多面体都是通过氧原子共棱的.

3.5 基于键价(Bond Valence)理论的结构合理性验证

键价理论是一种可以预测晶体结构合理性的简单有效的方法, 它是在大量的晶体结构研究和结构化学规律总结的基础上发展起来的. 一个原子的电价分布在它所参与的诸键上, 使每个键均具有一定的键价 S , 并符合加和规则, 即每个原子所连接的诸键的键价之和等于该原子的原子价, 而键价与键长密切相关, 根据大量的离子化合物的结构资料, Brown 提出了键价与键长的关系:

$$S = (R/R_0)^{-N},$$

或

$$S = \exp[-(R - R_0)/B],$$

其中 R 为键长, S 键价, R_0 为单价键长, R_0 和 N 或 B 是与原子种类、价态有关的经验常数, 这些参数可从文献中查得. 表 5 给出了基于键价理论计算而得的化合物 Ba_3BPO_7 中各原子的键价和, 可以看出它们基本上与各原子正常的原子价一致, 因此化合物 Ba_3BPO_7 的晶体结构是合理的.

表 5 基于键价理论计算而得的化合物 Ba_3BPO_7 中各原子的键价和

原子种类	Ba(1)	Ba(2)	Ba(3)	P(1)	P(2)	B	O(1)	O(2)	O(3)
价键和	2.253	1.794	1.925	4.323	4.372	3.245	1.818	1.876	1.772

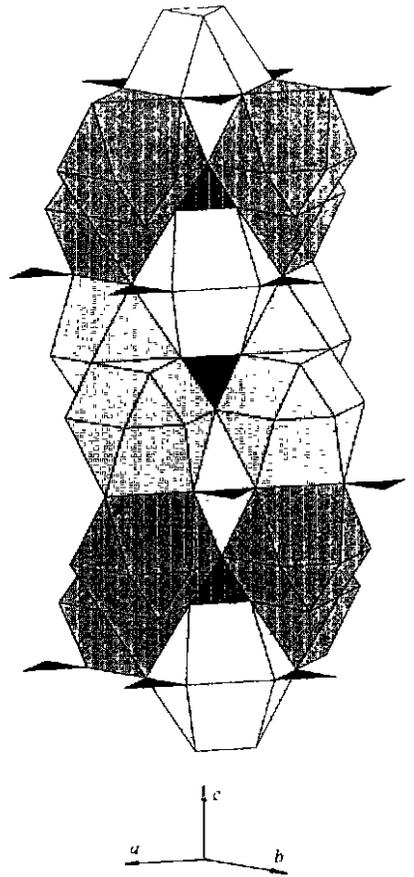


图 2 Ba_3BPO_7 的多面体结构排列示意图

4 讨论

粉末衍射数据的分峰方法在对具有相同面间距的一组衍射面进行重叠峰分离时, 由于没有初始原子位置, 只能简单地用均分的办法确定每一条衍射线的强度, 这种近似的处理方式对于某些空间群而言是可行的, 但是对于另一些空间群则不合理, 强度均分会使结构振幅产生错误信息, 从而在随后应用单晶结构分析法时会使某些轻原子位置的确定产生困难, 严重者甚至会导致整个晶体结构测定的失败. 作者对每一种空间群具有相同面间距的衍射面强度均分的

合理性进行了逐一讨论, 如果仅考虑属于同一晶面族的具有相同面间距的晶面的分峰问题, 对于采用强度均分法不合理的空间群共有 57 种, 占总数的 25%。本文所测结构的空间群 $\bar{P}3m1$ 即属于这 57 种的空间群中, 这也是用差值 Fourier 合成法求解其结构失败的主要原因。此外由于粉末衍射数据的准确性和完备性不够, 以及该化合物中硼、磷和氧原子的原子散射因数相近, 而与钡原子相差很大, 因此只用 X 射线衍射难以奏效, 必须在结构化学基本理论指导下, 借助于某些物理性能的测量, 如 2 次谐波和振动光谱的分析, 方能从粉末衍射图谱较快捷地确定新材料的晶体结构, 这一方法的基本步骤可以概括如下:

- (1) 粉末衍射数据图谱的指标化, 晶系和点阵常数的确定;
- (2) 粉末衍射图谱的分峰, 以获得每一衍射的结构振幅;
- (3) 从系统消光及其他物性测量推断可能的空间群;
- (4) 用单晶结构分析法求解相角问题, 并借助结构化学的知识及其他物理手段确定原子初始位置;
- (5) 用 Rietveld 法精修结构。

致谢 ^{10}B 同位素样品由原子能科学院林漳基教授提供, 在此表示感谢。

参 考 文 献

- 1 梁敬魁, 陈小龙, 古元新. 晶体结构的 X 射线粉末衍射法测定. 物理, 1995, 24: 483
- 2 Cheetham A K, Wilkinson A P. Structure determination and refinement with synchrotron X-ray powder diffraction data. J Phys Chem Sol, 1991, 52: 1 199
- 3 Morris R E, Owen J J, Salick J K, et al. Determination of complex structures from powder diffraction data: the crystal structure of $\text{La}_3\text{Ti}_2\text{Al}_{15}\text{O}_{37}$. J Solid State Chem, 1994, 111: 52
- 4 Shi Y, Liang J K, Yang J L, et al. Subsidiary phase relationship in the system $\text{BaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$. J Alloys and Comp, 1997, 261: L1
- 5 Wemer P E, Eriksson L, Westdahl M. A two-circle powder diffraction for synchrotron radiation with a closed loop feedback system. J Appl Crystallogr, 1990, 23: 292
- 6 Wemer P E. On the determination of unit cell dimensions from inaccurate powder diffraction data. J Appl Cryst, 1976, 9: 216
- 7 Bauer H. Über eine reihe isotypen erdalkaliborathosphate und arsenate vom typus $2\text{MeO}\cdot\text{X}_2\text{O}_3\cdot\text{P}_2\text{O}_5$. Z Anorg Allg Chemie, 1966, 345: 225
- 8 Rulmont A, Almu M. Vibrational spectra of some metaborates with infinite chain structure: LiBO_2 , CaB_2O_4 , SrB_2O_4 . Spectrochimica Acta, 1989, 45A(5): 603
- 9 Ross S D. The vibrational spectra of some minerals containing tetrahedrally co-ordinated boron. Spectrochimica Acta, 1972, 28A: 1 555
- 10 Herzberg G. Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules. Princeton: Van Nostrand, 1945, 131: 227
- 11 Cornilsen B C, Condrate R A Sr. The vibrational spectra of α -alkaline earth pyrophosphates. J Solid State Chem, 1978, 23: 375
- 12 Rodriguez-Carvajal J. FullProf: A Program for Rietveld Refinement and Profile Matching Analysis of Complex Powder Diffraction Patterns. ILLJRC, 1993
- 13 Sheldrick M. SHELXS-86-Program for the Solution of Crystal Structures. Göttingen 1986
- 14 Klaus Yvon, Wolfgang Jeitschko, Erwin Parthe. Lazy pulverix: a computer program for calculating X-ray and neutron diffraction powder patterns. J Appl Cryst, 1977, 10: 73