



Rietveld全谱拟合及应用



一.引言

(一)粉末衍射的缺点

不能用来测定晶体结构。

测定晶体结构的基本条件：

要有大量独立(包括相当数量低 θ 角)
反射的结构因子F

$$F_{HKL} = \sum_j f_j e^{i2\pi(Hx_j + Ky_j + Lz_j)}$$



因为:

1)有了大量及低 θ 角F才能算出高分辨电子密度图

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_H \sum_K \sum_L F_{HKL} e^{-i2\pi(Hx+Ky+Lz)}$$

2)要有大量及低 θ 角F才能作结构精修.

粉末衍射是将三维倒易空间投影到一维。
使数千衍射点重叠为几十。



(二)科学和技术要求用粉末衍射求解 晶体结构

- 1.许多化合物得不到单晶体
- 2.微晶(如nm)材料的性能用单晶结构数据不能完全解释
- 3.缺陷结构，反相畴，层错结构，不能用单晶法
- 4.混合材料，如高分散催化剂，不能用单晶法



(三)粉末衍射晶体结构的发展历程

与高分辨实验技术及计算机技术相伴发展

1.晶胞参数与衍射图指标化

七十年代初出现成熟的程序

TREOR ITO DICVOL

2.Rietveld精修

六十年代末提出，作中子粉末衍射晶体结构精修

七十年代移植到X射线领域

基础为一张高分辨、高准确的数字粉末衍射谱

用 $Y_{(2\theta)_i}$ 代替 F_{HKL} 解决数据点不够多的问题



3. Rietveld全谱拟合分峰及求解初始结构

八十年代全谱拟合被用于分解重叠峰，可得数百独立F，可用直接法或派特逊法求解初始结构。

其它求解初始结构方法：

最大熵法、派特逊平方法、模拟退火法等。



二. Rietveld方法

(一) 全谱拟合原理

1. 衍射峰可用函数模拟

$$Y_{ik} = G_{ik} I_k$$

2. 衍射谱是各衍射峰的叠加

$$Y_i = Y_{ib} + \sum_k Y_{ik}$$

峰延伸范围为该峰FWHM的n倍,
n=5,7,.....



3. 据初始结构模型计算粉末衍射谱 Y_{ic}

4. 改变结构模型(结构参数), 利用非线性最小二乘法使计算谱拟合实测谱。

$$M = \sum_i w_i (Y_{io} - Y_{ic})^2$$

M最小时的结构模型即为实际结构。

5. 判别因子R

$$R_p = \Sigma |Y_{io} - Y_{ic}| / \Sigma Y_{io}$$

$$R_{wp} = [\Sigma W_i (Y_{io} - Y_{ic})^2 / \Sigma W_i Y_{io}^2]^{1/2}$$

$$R_B = R_I = \Sigma |I_{ko} - I_{kc}| / \Sigma I_{ko}$$

$$R_{exp} = [(N-P) / \Sigma W_i Y_{io}^2]^{1/2}$$

$$GofF = \Sigma W_i (Y_{io} - Y_{ic})^2 / (N-P) = (R_{wp} / R_{exp})^2$$



(二) 峰形函数：关键

Gauss、Lorentz、Voigt、P-7、PV

峰形不对称校正，

$$\{1-P(2\theta_i-2\theta_k)^2 \bullet s/\tan\theta_k\}$$

对开拟合

(三) 峰宽函数：

$$H_k^2 = U \tan^2 \theta_k + V \tan \theta_k + W$$

$$H_k = (U \tan^2 \theta_k + V \tan \theta_k + W)^{0.5} + X \cos \Phi / \cos \theta$$

$$H_{kL} = X \tan \theta + Y / \cos \theta$$

G和L函数的峰宽不同



(四) 本底函数

$$Y_{ib} = B_0 + B_1 TT_i + B_2 TT_i^2 + B_3 TT_i^3 + B_4 TT_i^4 + B_5 TT_i^5$$

$$Y_{ib} = \sum_m \beta_m (2\theta_i)^m$$

(五) 择优取向校正

$$I_{corr} = I_{obs} \exp(-G\alpha^2)$$

$$I_{corr} = I_{obs} \exp[G(\pi/2 - \alpha)^2]$$

$$I_{corr} = I_{obs} (G^2 \cos^2 \alpha + \sin^2 \alpha / G)^{-1.5}$$



二类精修参数

(一)结构参数：晶胞参数、原子坐标、占有率、
温度因子等

(二)峰形参数：峰形、半宽度、不对称、择优取
向、本底等



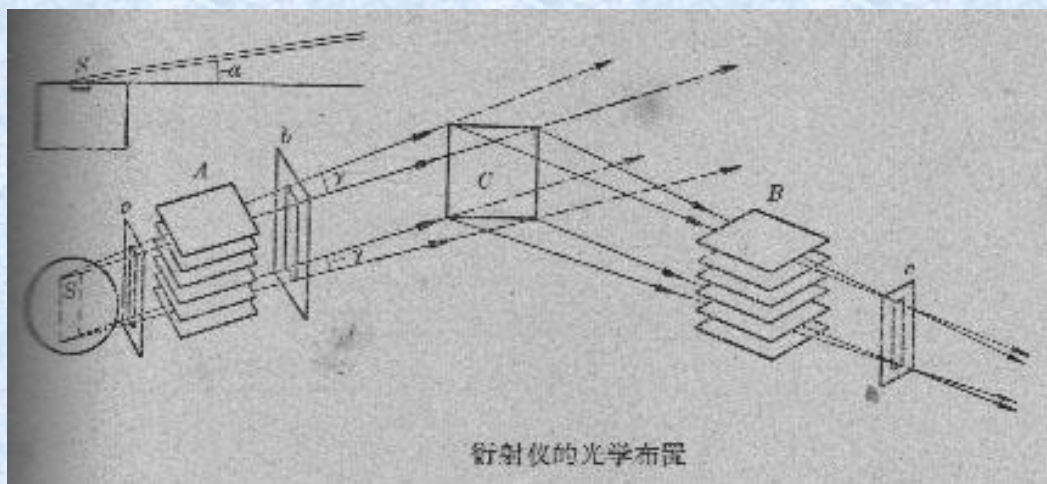
三. Rietveld方法的实验

目的:得到一张高分辨高准确的数字粉末衍射谱

(一)实验装置

1.常规实验室粉末衍射装置

Bragg-Brentano准聚焦衍射仪



平板样品 θ - 2θ 联动



- 影响高分辨率的因素:

- (1) 仪器因素:

- 1)衍射几何: 平板样品, 表面偏离轴心
- 2)光源的发散与多色性: 使衍射峰宽化, 不对称
- 3)仪器制造与调整的准确度

- (2) 样品因素:

样品的吸收, 晶粒尺寸, 点阵畸变等
微结构因素



- 改进措施:

- 1)小狭缝, 特别RS, 还有Sollar狭缝要长

- 2)提高仪器制造精度, 细心调整与操作

- 3)用小焦点X射线管

- 4)用真聚焦测角仪(如Guinier几何)

- 5)用入射线单色器代替衍射线单色器

用高分辨的锗、硅单晶代替石墨作单色器.

一般分辨率为 $0.1\sim 0.2^\circ(2\theta)$, 可达 $0.06^\circ(2\theta)$.



- 影响准确度的因素:

峰位: 仪器的制造调试, 光束发散度, 波长色散, 样品吸收等。

通过零点校正, 标样校正来消除。

强度: 择优取向, 与制样方法有关, 背压、侧装、撒制(θ - θ 扫描), 圆柱样品(D-S几何, 吸收)



2.同步辐射粉末衍射装置

- **低发射度**：降低衍射线加宽和不对称。提高峰位准确性，峰形函数易选择,提高拟合精度
- **高强度**：单色化严格，用双晶单色器，降低波长色散；长Soller狭缝；用晶体分析器代替接收狭缝，可采用衍射几何多，聚焦光,平行光，平板样，圆柱样
- **分辨率**：一般在 $0.05^\circ \sim 0.02^\circ (2\theta)$ ，ESRF可达 0.002°
- **缺点**：因低发射度，使择优取向的影响更严重，因光束小，均匀性差，重复性差



(二)实验条件选择

谱上可独立分辨的衍射线数目与不对称单元中原子数目的**比值**在解未知结构时为**10**，在精修结构时为**5**。

1.仪器：中等复杂结构可用分辨率约 0.1° 的实验设备；大晶胞，对称性低，独立原子多，混合物质，原子序数相差大的复杂物质要用高分辨(同步辐射)仪器。

2.波长和扫描范围：波长短，扫描范围大，可增加独立衍射数目；长波长，可稍增加峰的分辨

3.扫描步宽与每步停留时间：步宽小，分辨率高。以最小FWHM的 $1/4\sim 1/5$ 为好，一般在 0.02° 左右。每步停留时间以最大每步计数为 $5000\sim 10000$ 为佳。



四. 结构精修与举例

(一) 结构精修步骤

1. 谱校正(2θ , LP因子, 择优取向),
指标化, 点阵常数, 可能空间群
2. 结构模型的构筑
晶体化学数据, 同晶物, HRTEM观察等
3. 粉末谱计算(点阵常数可得的 $d(2\theta)$; 峰形函数)
4. RIETVELD精修
5. 键长、键角等结构数据的计算, 如不合理返回再修
6. 常用程序 **DBWS, XRS, GSAS**



(二)精修策略

1.分步精修→整体精修

2.约束的引入：键长、键角的变化范围;从其他方法得到的结构信息

3.择优取向校正，峰形不对称修正

4.多组数据同时精修

不同实验条件下的数据组

不同实验方法(XPD、NPD)的数据组互补(F不同)，可增加结构信息量

5.常用程序DBWS、XRS、GSAS



(三) 举例

1. 高温水蒸气处理临氢降凝催化剂加乙二胺的ZSM-5

可提高反应选择性。

比较处理前后样品粉末谱：峰位基本相同，峰强明显不同，有峰分裂。

估计骨架结构基本没变，有些原子位置有移动。

指标化，求点阵参数

空间群，正交 P_{nma} → 单斜 P_{21}/n

以处理前结构为初始结构，精修得处理后结构，得：

保留了两个相互垂直的通道系统

Z字通道：开口缩小，直径 5.2\AA ，折角由 $156^\circ \rightarrow 147^\circ$

直通道开口由椭圆变成圆形，直径 5.2\AA ，约十圆环

交叉空间及通道总体积减小，从而提高选择性。



2. 高温超导体 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$

常以孪晶出现，不宜用单晶法

O: X射线不灵敏，中子灵敏

Cu, Y: 中子散射强度相近，不易分辨。X射线原子散射因子有较大差别，可分辨

结合XPD和NPD数据得出O 的立体化学与Cu-O键长, Y、Cu的无序，并很好联系了超导特性。



五. 粉末衍射从头晶体结构测定:

从头法: 只从粉末衍射数据解出晶体结构。

在解决粉末谱指标化及结构精修后, 留下的问题是获得初始结构。

解晶体结构依靠的物理量是衍射峰的积分强度而不是每步的强度。

核心关键: 把重叠峰分解, 获得独立的结构因子(分峰)

再次用到全谱拟合



(一)分峰方法

1.Pawley法:

把各 I_k 作为精修参数

衍射峰位由晶胞参数算出；指定峰形函数及峰延续范围(FWHM的倍数)

同时，作零点校正，晶胞参数、峰形参数也都同时精修

优点：不需结构模型

缺点：精修参数太多，计算量大，偏差大。

常用程序:ALLHKL



2. Le Bail法

衍射峰位由晶胞参数算出;

指定峰形函数 G_k 及峰宽

设定各衍射峰有相同的强度 I_k^c (如100)

从 I_k^c 及 G_k 可得 Y_{ik}^c

$$Y_i^c = \sum_k Y_{ik}^c$$

以晶胞参数及峰形参数为变量作最小二乘拟合



从最佳拟合谱上得各： Y_{ik}^c / Y_i^c

实测谱上也有 $Y_i^o = \sum_k Y_{ik}^o$

可合理的设定 $Y_{ik}^c / Y_i^c = Y_{ik}^o / Y_i^o$

可将 Y_i^o 按 Y_{ik}^c / Y_i^c 分配，得各 Y_{ik}^o

进而得 $I_k^o = \sum_i Y_{ik}^o$

将 $I_k^o \rightarrow I_k^c$ 重复以上步骤

至R最小， I_k^c 即为 I_k^o ，完成分峰



优点：精修参数少，仅晶胞参数，峰形参数等十数个，收敛速度快，计算工作量少，结果准确

缺点：有相同(极相近)位置衍射峰的最终是相等的,需剔除。因原定不严格(均相等)而造成

Le Bail法较Pawley法应用广泛

常用程序：FULLPROF，EXTRA



(二)一般步骤

1.高分辨高准确粉末衍射谱的获得

背压法制样(突出位置准确) $\Delta 2\theta$ 约 $\leq \pm 0.03^\circ$

2.指标化与晶胞参数测定

判别因子:

$$M_{20} = \left(\frac{Q_{20}}{2|\Delta\theta|} \right) \left(\frac{1}{N_{pass}} \right)$$

$$Q = \frac{1}{d^2}, |\overline{\Delta Q}| = \frac{1}{N} \sum_i^N |(Q_0)_i - (Q_c)_i|$$

N_{pass} : Q_{20} 前的独立衍射线数



$$F_N = \left(\frac{1}{2|\overline{\Delta\theta}|} \right) \left(\frac{N}{N_{pass}} \right)$$

$$|\overline{\Delta 2\theta}| = \frac{1}{N} \sum_i^N |(2\theta)_{io} - (2\theta)_{ic}|$$

M₂₀、F_N大好

程序：TREOR, ITO, DICVOL等

晶胞参数精修：PIRUM, ERACEL



- 3.分峰, 可得数百独立 $|F_k|$ **FULLPROF**
- 4.可能空间群推定, 依据消光规则
- 5.强度准确衍射谱的收集及分峰, 校核空间群
解结构时, 强度准确比位置准确, 高分辨更重要
- 6.解初始结构(包括结构扩展)
直接法, 派特逊法, 电子密度图, 差值电子密度
程序: **SHLEX, MULTAN**等
- 7.结构精修
Rietveld精修, **DBWS, XRS, GSAS**等
- 8.列表输出各种结构参数、绘制分子结构及晶体结构图



(三)应用举例

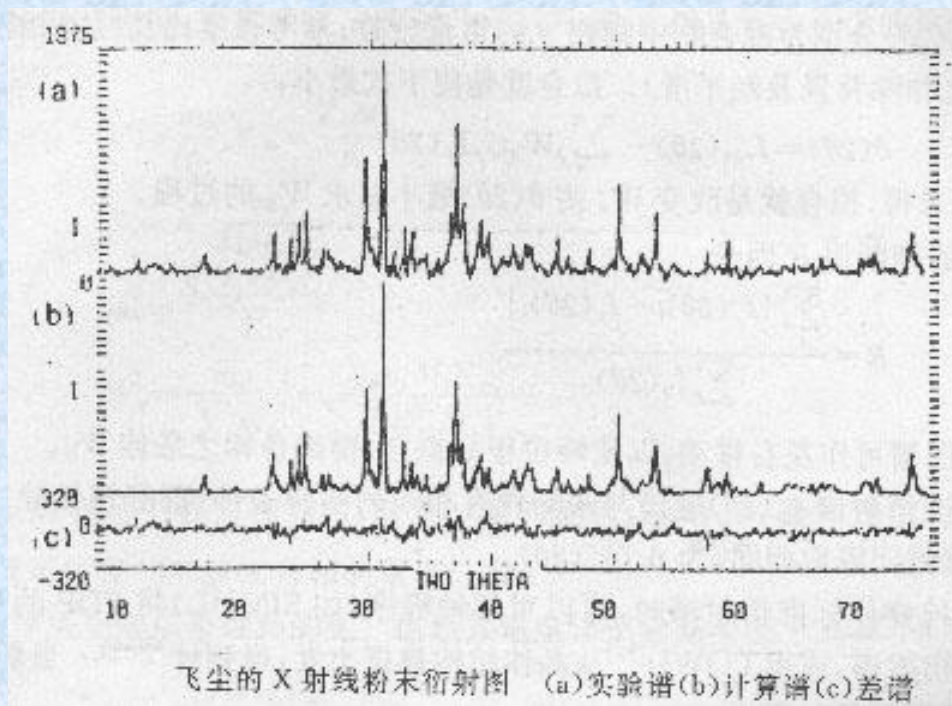
1. 分子筛Sigma-2晶体结构的测定

装置： 美国布洛克海文同步辐射实验室
X13A实验站，高分辨Ge(111)双晶单色器
 $\lambda=1.5468\text{\AA}$ ，光斑大小 $1.5\times 4.0\text{mm}$
衍射线分析晶体：LiF(400)
标准硅作波长和零点校正
 $2\theta < 68^\circ$ 范围内有100个峰 π
取 $I > 0.05I_{\max}$ 的峰作指标化 TREOR
四方 $a=1.024\text{nm}$ ， $c=3.440\text{nm}$



可能空间群 $I_{41md}, I_{\bar{4}2d}, I_{4\frac{1}{a}md}$

ALLHKL分峰，PV峰形函数，得258个|F|
据强度统计，应中心对称，取 $I_{4\frac{1}{a}md}$
解初始结构：XTAL，直接法



飞尘的 X 射线粉末衍射图 (a)实验谱(b)计算谱(c)差谱



电子密度得9个原子位置 (4Si, 5O)

差值电子密度扩展出全部原子

结构精修XRS-82, 2θ 扩展至 $92-96^\circ$

前8峰的峰形函数与以后的不同

求得大孔中有机模板分子(1-aminoadamantane)中
各碳原子位置



LYNNE B. McCUSKER

Positional, thermal and occupancy parameters for Sigma-2

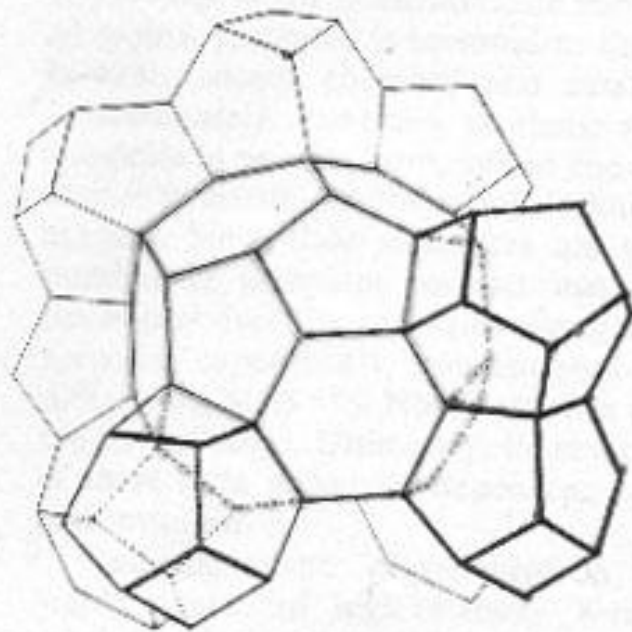
Numbers in parentheses are the e.s.d.'s in units of the least significant digit given. Those parameters without e.s.d.'s were held fixed in least-squares refinement.

	Point symmetry	Multiplicity	x	y	z	$U(\times 10^3 \text{Å}^2)$	Occupancy
Si(1)	.m.	16	0.2843(7)	$\frac{1}{2}$	0.1182(2)	0.1(2)	1.0
Si(2)	.2.	16	0.2811(6)	0	0	0.2(2)	1.0
Si(3)	.m.	16	0.1539(7)	$\frac{1}{2}$	0.0349(2)	0.1(2)	1.0
Si(4)	.m.	16	0.1510(7)	$\frac{1}{2}$	0.1954(2)	0.3(2)	1.0
O(1)	2mm	8	0	$\frac{1}{2}$	0.2072(6)	1.3(7)	1.0
O(2)	1	32	0.2165(9)	0.1201(9)	0.2131(3)	1.3(3)	1.0
O(3)	.m.	16	0.2297(13)	$\frac{1}{2}$	0.0754(4)	0.4(4)	1.0
O(4)	.m.	16	0.1689(13)	$\frac{1}{2}$	0.1493(4)	0.7(4)	1.0
O(5)	2mm	8	0	$\frac{1}{2}$	0.043(6)	1.9(7)	1.0
O(6)	1	32	0.1913(9)	0.1219(9)	0.010(3)	0.8(3)	1.0
O(7)	..2	16	0.3729(9)	0.1229(9)	1/8	2.1(5)	1.0
C(1)	..2	16	0.124(2)	-0.126(2)	1/8	10.0	0.60(4)
C(2)	2mm	8	0	$-\frac{1}{2}$	0.073(1)	10.0	0.60(4)
C(3)	.m.	16	0	-0.126(2)	0.099(1)	10.0	0.60(4)
C(4)	.m.	16	0	-0.003(8)	0.103(3)	10.0	0.46(5)
C(5)	1	32	0.115(5)	-0.151(6)	0.086(2)	10.0	0.53(5)
C(6)	.m.	16	0	-0.077(10)	0.145(3)	10.0	0.47(6)



Sigma-2中有两种孔，大孔近圆形，直径约0.75nm，小孔数目为大孔之2倍。

孔形状见图



The framework structure of Sigma-2. The vertices correspond to Si atoms. The O atoms have been left out for clarity.



2. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{CO}_3]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 晶体结构的测定

实验室Rigaku D/MAX-rB粉末衍射仪

背压法制样得高分辨谱 (FWHM \approx 0.12 $^\circ$ 2 θ)

指标化: TREOR, ITO, DICVOL, 精修: ERACEL

$a=0.7668\text{NM}$, $b=0.9626\text{nm}$, $c=0.7074\text{nm}$, $\beta=106.27^\circ$

分峰, FULLPROF, 得297峰

消光规律 (0k0) $k=2n$, 可能空间群 $P_{21}, P_{2/m}$

有倍频效应, 无对称中心, 为 P_{21}



解结构失败，估计存在严重择优取向
侧装法制样，择优取向有改善，仍解不出结构

撒样法：择优取向进一步减少

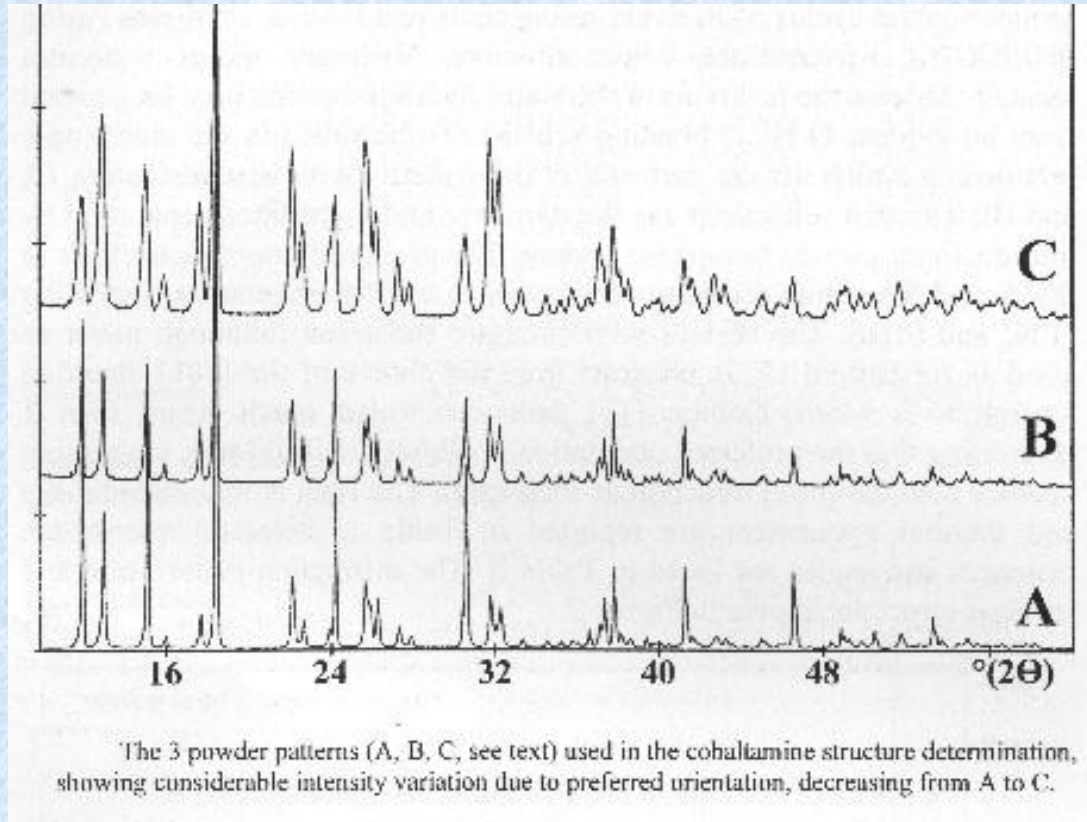
分峰后将解结构,扩展与精修交替进行

加入 CO_3 、 NO_3 基团中键长变化范围等约束

得出完整结构

$R_p=10.0\%$ ， $R_{wp}=11.9\%$

三种制样法所得的衍射图见下图

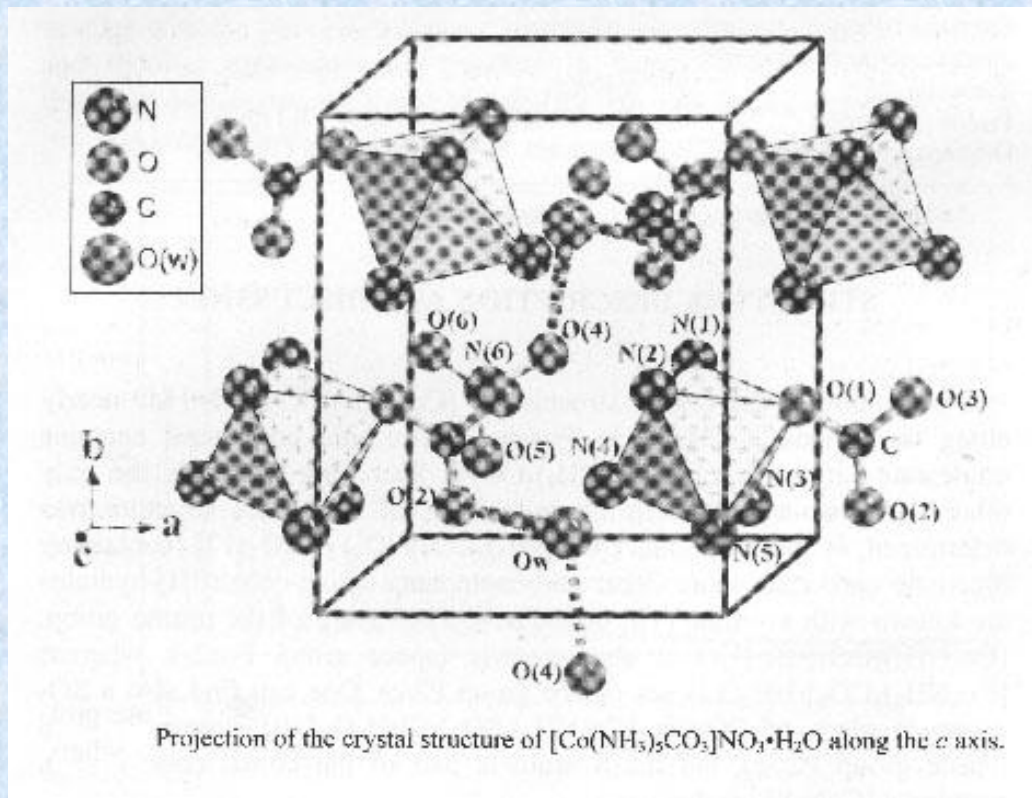


撒样法分辨率下降，强度准确更重要



晶体结构图

Co周围八面体配位有一些畸变， CO_3 、 NO_3 均不为正三角形，游离水中的氧通过氢键将游离 NO_3 与 CO 配位体上的 CO_3 相连。





六 多晶体结构表征

已渗入传统领域，所得结果比传统法更准确，更深入，解决了一些传统法无法作的工作。

(一) 物相定性分析

1. Smith法：美国宾州大学地科系

方法：

- (1) 数字粉末衍射参比谱库
- (2) 符合指数(FOM)判别匹配好坏
- (3) 未知谱与参比谱匹配对比, 计算各参比谱的FOM
- (4) 打印出最高FOM的几个参比物
- (5) 从未知谱减去最大FOM之参比谱, 残谱再检



混合铝矾土样品的残谱顺序检索结果

图谱左右移动量	FOM(AV)	检定出的物相	
		PDF 编号	名称
第一次检索 原始谱			
0	1.137	41-0147	方沸石
0	0.986	19-1178	赫歇尔矿
6	0.831	38-0319	合成方沸石
0	0.679	39-1375	钙十字沸石
2	0.667	19-1180	方沸石
0	0.600	20-0759	钠沸石
第二次检索 已减去方沸石(41-0147)的残谱			
0	0.875	19-1178	赫歇尔矿
0	0.735	39-1375	钙十字沸石
0	0.664	20-0759	钠沸石
0	0.638	34-0542	合成 A 沸石
6	0.599	38-0322	合成 P-R 菱沸石
第三次检索 已减去赫歇尔矿(19-1178)的残谱			
0	1.027	39-1375	钙十字沸石
0	0.940	20-0759	钠沸石
-1	0.729	34-0542	合成 A 沸石
-7	0.683	27-0605	方石英



图谱左右移动量	FOM(AV)	检定出的物相	
2	0.664	19-1185	钠沸石
第四次检索 已减去钙十字沸石(39-1375)的残谱			
0	0.868	20-0759	钠沸石
1	0.107	19-1185	钠沸石
-4	0.069	24-0027	方解石
-1	0.045	33-1205	四钠沸石
-3	0.020	26-0895	钾 X 沸石
第五次检索 已减去钠沸石(20-0759)的残谱			
-4	0.153	24-0027	方解石
-3	0.113	26-0895	脱水 X 沸石
-1	0.062	20-0759	钠沸石
0	0.045	5-586	方解石
0	0.035	26-1885	钾丙胺 Y 沸石
第六次检索 已减去方解石(24-0027)的残谱			
3	0.031	26-1885	钾丙胺 Y 沸石
2	0.024	26-1883	钾乙胺 Y 沸石
-1	0.020	20-0759	钠沸石
-1	0.018	19-1185	钠沸石



2. 多元材料中可能同晶物组成的确定

Cr, Mn, Co, Sb, Bi五元掺杂ZnO陶瓷

ZnO, Bi₂O₃,尖晶石三相组成

尖晶石: M²⁺M³⁺₂O₄

M²⁺: Cr²⁺, Mn²⁺, Co²⁺

M³⁺: Cr³⁺, Co³⁺, Sb³⁺, Bi³⁺

样品配比 (mol%)

	Bi ₂ O ₃	Sb ₂ O ₃	Co ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	MnO ₂	ZnO
1	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	97.5%
6	2	2	0.5	7	4	84.5%

传统法结果:

1. Co_{2.33}Sb_{0.67}O₄(15-517)

2.尖晶石,误差大



#1 指标化: $a=0.8541\text{nm}$ 与 $0.854(15-517)$ 吻合良好
全谱拟合 $R_{\text{wp}}=12.80\%$ $R_{\text{exp}}=2.56\%$ $\text{GoF}=4.98\%$
可认为相组成即为 $\text{Co}_{2.33}\text{Sb}_{0.67}\text{O}_4$

#6 指标化: $a=0.8435\text{nm}$

全谱拟合: 以 $\text{Co}_{2.33}\text{Sb}_{0.67}\text{O}_4$ 为初始结构, 无结果。
组成也与配比不符

以 a 配比, 最近为 $\text{Mn}_{1.2}\text{Cr}_{1.7}\text{Sb}_{0.1}\text{O}_4$ 的 $a=0.8447$
组成与配比相符

Casado 一系列 $\text{Mn}_{1+2s}\text{Cr}_{2-3s}\text{Sb}_s\text{O}_4$
 a 随 s 降低而减小。

全谱拟合以 $\text{Mn}_{1.2}\text{Cr}_{1.7}\text{Sb}_{0.1}\text{O}_4$ 为初始结构. $s=0.01$
时为最佳拟合, $R_{\text{wp}}=12.59\%$ $R_{\text{exp}}=3.18\%$
 $\text{Gof}=3.95\%$



(二) 物相定量分析:

1. 原理: 对多相混合物

$$I_{\alpha k} = KAV_{\alpha} I_{\alpha k} L_{\alpha ik} |F_{\alpha k}|^2$$

$$S_{\alpha} = KAV_{\alpha} = K' \left(\frac{V_{\alpha}}{V_{\alpha u}^2} \right) \xrightarrow{V=m/\rho} K' \frac{m_{\alpha}}{Z_{\alpha} M_{\alpha} V_{\alpha u}}$$

$$W_{\alpha} = \frac{m_{\alpha}}{\sum_p m_p} = \frac{S_{\alpha} Z_{\alpha} M_{\alpha} V_{\alpha u}}{\sum_p S_p Z_p M_p V_{p u}}$$

又:

$$Y_i = Y_{bi} + \sum_p \sum_k I_{pk} G_{pki}$$
$$= Y_{bi} + \sum_p S_p \sum_k J_{pk} L_{pk} |F_{pk}|^2 G_{pki}$$

通过全谱拟合得到 S_p , 从而算得 W_p

条件: 需知晶体结构数据, 才能算 $|F|, J, L$
或需知各相的纯态标准谱。



2. 举例：燃煤烧烟雾分析

通过拟合同时得到十一种成份（外加无定形物质）的含量，远较经典法简便、准确。

物相名	化学式	W_1^*	W^*	$T(A)^*$	Brindley 因子	W_2^*
石英	SiO_2	13.9(2)	0.017(1)	2930(309)	1.046	5.28(8)
硬石膏	$CaSO_4$	8.8(2)	0.019(2)	2432(402)	0.986	3.34(8)
食盐	$NaCl$	7.3(1)	0.039(3)	1030(76)	1.016	2.77(4)
刚玉	Al_2O_3	6.5(6)	0.11(5)	449(142)	1.032	2.47(23)
尖晶石	$MgAl_2O_4$	11.0(6)	0.45(7)	185(17)	1.038	4.18(23)
硅线石	Al_2SiO_5	2.4(2)	0.14(5)	381(91)	1.040	0.91(8)
钙芒硝	$Na_2SO_4 \cdot CaSO_4$	13.2(4)	0.013(3)	5325(3500)	1.018	5.02(15)
无水芒硝	Na_2SO_4	13.1(4)	0.043(6)	940(120)	1.044	4.98(15)
方镁石	MgO	10.1(3)	0.025(3)	1663(246)	1.040	3.84(11)
α-鳞石英	SiO_2	4.1(1)	0.035(4)	1145(132)	1.053	1.56(4)
赤铁矿	Fe_2O_3	9.6(3)	0.24(2)	269(14)	0.646	3.65(11)
无定形物	—	—	—	—	—	62.0(12)

* W_1 直接从谱上得到的重量分数； W 半高宽参数，此时 $u=v=0$ ； T 按 Scherrer 公式得出的晶粒的厚度； W_2 最后得到的量，包括了无定形物的含量。



(三) 晶粒大小，微应变及其它微结构测定

利用峰宽函数

$$H_g = \sqrt{u \tan^2 \theta + v \tan \theta + w}$$

$$H_l = r \sec \theta$$

u 与微应变相关， r 和晶粒大小相关， v 、 w 和仪器因素相关

用无结构宽化样品，拟合得 u_1, v_1, w_1, r_1

有结构宽化样品，固定 v_1, w_1 ，精修 u_1, r_1

均方根应变：
$$e_{rms} = \pi \sqrt{\frac{u_2 - u_1}{720 \cdot 2 \ln \alpha}}$$

平均晶粒大小：
$$D = \frac{180}{\pi} \left(\frac{\lambda}{r_2 - r_1} \right)$$



例： (1)五元掺杂ZnO压敏陶瓷的表征 程序RIETQUAN(Luca Lutterrott)

结果：

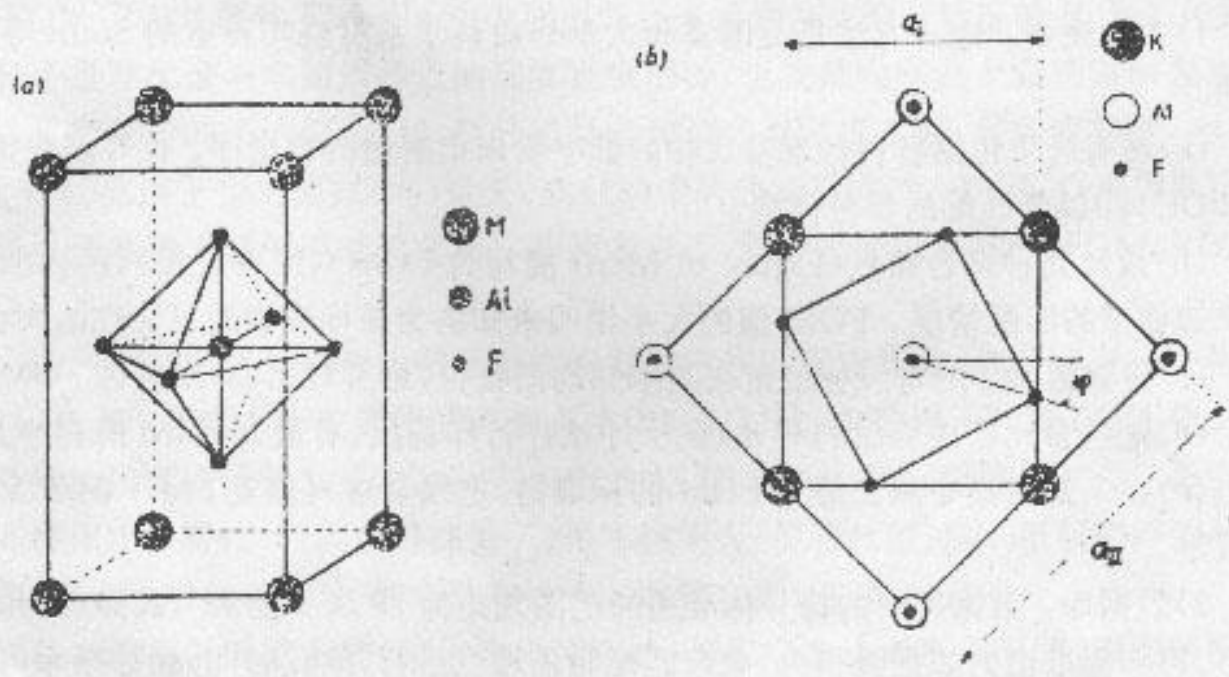
Composition, crystalline size and r. m. s. strain of ceramics

No.	1			2		
Phase	ZnO	Bi ₂ O ₃	Co _{0.35} Sb _{0.57} O ₄	ZnO	Bi ₂ O ₃	Mn _{1.50} Cr _{1.97} Sb _{0.21} O ₄
w(%)	95.12	0.36	4.52	73.39	1.97	24.64
x _{cal} (x(%))	98.57	0.08	1.35	88.00	0.39	11.61
Size/nm	120	76	83	270	61	49
r. m. s. strain	0.000 39	0.002 5	0.006 6	0.000 36	0.003 1	0.003 4
R _{wp} (%)		12.80			12.59	
R _{exp} (%)		2.56			3.18	
Goodness of fit		4.98			3.95	



(2) KAIF_4 中反相畴的研究

TlAlF_4 及 KAIF_4 结构见下图



(a) MAIF_4 型化合物的理想的四方结构；(b) KAIF_4 室温结构的 (001) 面投影。可看到 Al-F 配位八面体绕 C 轴顺时针转了 φ 角



KAIF_4 的结构是用粉末测定. Al-F八面体绕四次轴转了一个 φ 角

R因子不好，因舍弃部分宽化严重的峰

同时使用XPD和NPD进一步研究，宽化峰不舍弃

用八面体正反两向转动可以很好解释,存在着反相畴