

## 粉末X射线衍射法解析晶体结构的三种常用方法简介

马宏伟<sup>1</sup>, 李晖<sup>2,\*</sup>

<sup>1</sup>北京理工大学分析测试中心, 北京 122488

<sup>2</sup>北京理工大学化学化工学院, 北京 122488

**摘要:** 介绍了X射线粉末衍射法解析晶体结构的三种常用方法: 直接法、模拟退火法和电荷翻转法的基本原理和处理方法。直接法是典型的倒易空间法, 利用倒易空间的衍射强度建立初始结构; 模拟退火法则在实空间产生随机模型并进行全局优化获得初始模型; 电荷翻转法为双空间迭代法, 分别在倒空间和实空间进行微扰并在二者间进行傅里叶循环得到结构模型。文中以三个实例Ba<sub>3</sub>BPO<sub>7</sub>, MgSO<sub>4</sub>·2.5H<sub>2</sub>O以及MgSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O的结构解析分别进行简要说明。

**关键词:** 晶体结构分析; X-射线粉末衍射; 直接法; 模拟退火; 电荷翻转。

**中图分类号:** G64; O641

## Three Methods for Structure Determination from Powder Diffraction Data

Hongwei Ma<sup>1</sup>, Hui Li<sup>2,\*</sup>

<sup>1</sup> Analysis and Testing Center, Beijing Institute of Technology, Beijing 122488, China.

<sup>2</sup> School of Chemistry and Chemical Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 122488, China.

**Abstract:** This paper provides a concise overview of three commonly employed methods for the determination of crystal structures from powder diffraction data, each exemplified with a specific case study. The first method is the single-crystal-like direct methods, leveraging reciprocal space information to construct the structure model. The second approach involves simulated annealing, which performs a global optimization of randomly generated models in real space to identify the structure. The third is the charge flipping method in which modifications to structure factors in reciprocal space and charge densities in real space are made, leading to the determination of the structure model through Fourier cycling switching back and forth between the two spaces. The presented examples are Ba<sub>3</sub>BPO<sub>7</sub>, MgSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O and MgSO<sub>4</sub>·2.5H<sub>2</sub>O, respectively.

**Key Words:** Crystal structure analysis; X-ray powder diffraction; Direct methods; Simulated annealing; Charge flipping

### 1 引言

晶体结构的测定和分析是晶体学的核心内容之一, 也是晶体学教学的重要内容。晶体结构解析主要依据X射线衍射, 其中又以单晶X射线衍射为主导。但是, 随着衍射方法和信息处理技术的发展, 粉末X射线衍射法测定晶体结构(Structure Determination from Powder Diffraction Data, SDPD)也成为晶体结构解析的重要手段, 国内外也都出版了专著<sup>[1,2]</sup>和综述性文章<sup>[3,4]</sup>。其主要原因如下: 很多材料

收稿: 2023-10-10; 录用: 2023-12-25; 网络发表: 2024-01-12

\*通讯作者, Email: lihui@bit.edu.cn

基金资助: 国家自然科学基金项目(21471017)

难以得到合适的单晶样品；极端条件下的一些衍射实验多数只能通过粉末衍射进行；实验设备的改进大大提高了实验数据的精度；计算机算力的提高和程序的完善，使快速、大量、精确处理数据成为可能；Rietveld方法的建立和发展促进了对SDPD的了解和广泛认同。早在20世纪40年代，Zachariassen<sup>[5]</sup>和Mooney<sup>[6]</sup>就系统尝试用SDPD方法解析非立方对称晶体结构，这些工作奠定了用SDPD方法研究晶体结构的基础。Zachariassen和Ellinger<sup>[7]</sup>以及Debets<sup>[8]</sup>在20世纪60年代的两篇文章则标志着用现代晶体学结构解析方法(即Patterson Function和Direct Methods)根据粉末衍射数据进行晶体结构分析的开始。他们当时所采用的方法与20世纪80、90年代所采用的方法只有微小差别——仅仅是在结构修正阶段后来可以方便地使用最小二乘法而已。

现在，SDPD基本在沿着两个方向发展：倒空间法和正空间法。倒空间法的基本思路是从粉末衍射谱中提取类似单晶衍射的强度，再用单晶结构分析的方法进行结构分析。正空间法则是先根据化学和物理学的一些基本原则提出一个结构模型，据此计算出一套衍射谱，通过对比实验衍射谱和计算衍射谱来确定结构模型是否合理。下面结合实例介绍三种较常用的方法：以Ba<sub>3</sub>BPO<sub>7</sub>为例，介绍倒易空间法；以MgSO<sub>4</sub>·2.5H<sub>2</sub>O为例介绍正空间的模拟退火法，以MgSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O为例介绍电荷翻转法。无论采取哪种方法，对于粉末衍射晶体结构解析，都需要经过晶胞确定、Rietveld方法结构精修等基本过程，这些过程放在倒空间法部分介绍。

## 2 倒空间法和Ba<sub>3</sub>BPO<sub>7</sub>的晶体结构解析

### 2.1 倒空间法简介

衍射图谱就是衍射强度在倒易空间的分布，倒空间法的基本想法就是充分利用衍射强度信息，设法建立一个初始的结构模型，其整个过程类似单晶结构分析的过程，也可称为类单晶法。获得初始结构后，进行Rietveld修正和傅里叶合成，得到完整精确的结构模型。其主要步骤如下，流程见图1。

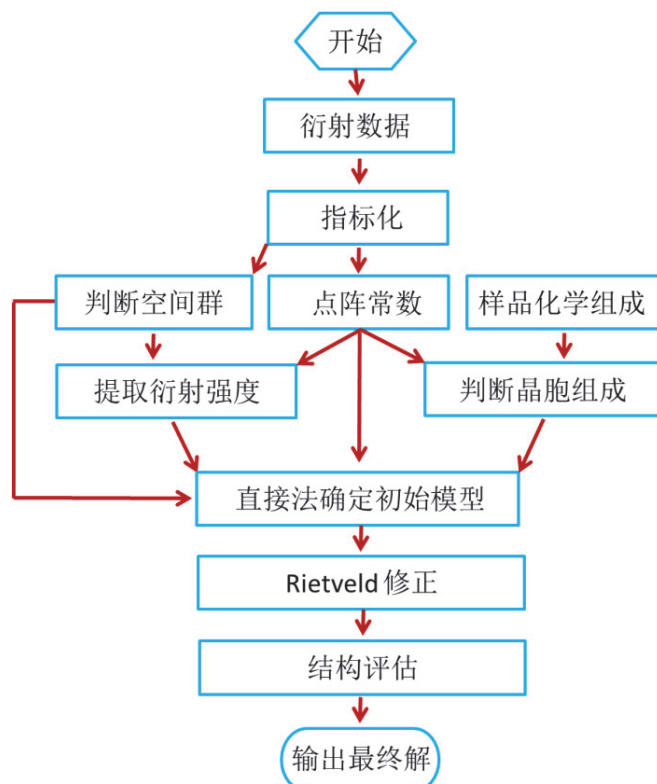


图1 倒易空间直接法SDPD的主要流程

### (1) 指标化。

指标化是粉末衍射结构分析的第一步，其实质是根据寻峰得到的峰表，找到一组向量作为倒易点阵的基矢，来标定所有的衍射峰，一般选择低角度的20条衍射线进行指标化处理。指标化要求衍射谱具有唯一性、完备性和准确性，即所有衍射峰只属于一个相，不能遗漏弱线，角度偏差一般不超过 $0.02^\circ$ ，尤其要求低角度衍射峰位置足够准确。指标化的方法很多，常用的程序主要有三个，TREOR、ITO和DICVOL，分别基于晶面指数尝试法、晶带解析法和二分法。

### (2) 判断空间群。

依据指标化获得衍射指标，通过观察系统消光的规律推测晶体结构所属的可能空间群。对SDPD而言，空间群的判断有时并非轻而易举，主要原因是衍射峰重叠严重，强度分离不准，误差较大，从而难以较好满足是否消光的统计规律。此时必须综合考虑物理性能测试的结果、基团本身的对称性及其在单胞中的分布等各种辅助信息，得出最可能的结果，并进行结构解析的尝试。

### (3) 单胞内容、理想分子式及原子可能分布的估计。

需要根据实验结果并结合晶体学、化学、物理学知识进行判断。

### (4) 提取衍射强度。

因粉末衍射谱中衍射峰严重重叠，如何从衍射谱得到足够数量、足够准确的衍射强度，是SDPD的关键问题之一。强度提取主要通过全谱拟合的方法实现。目前广泛使用的峰形拟合方法有Pawley法和Le Bail法，其基本原理是，输入晶胞参数和空间群信息，选用合理的峰形函数来模拟衍射的峰形，前者直接将各衍射峰强度作为变量进行最小二乘拟合，而后者则首先对衍射峰强度赋值然后进行有约束迭代拟合，使其与观测谱一致，从而提取出不同衍射指标对应的强度。

### (5) 结构解析。

根据所得衍射指标对应的强度，利用单晶衍射数据的结构分析方法确定初始结构模型。常用方法有直接法(Direct Methods, DM)和Patterson函数法。DM要求 $1.1\text{--}1.2\text{ \AA}$ 分辨率(相当于Cu  $K_{\alpha 1}$ 衍射 $2\theta$ 约 $100^\circ$ )的可观察点不能少于理论点数的50%。

### (6) 结构修正。

Rietveld法是目前广泛使用的粉末衍射数据结构精修方法。1967年，Rietveld在粉末中子衍射结构分析中提出了粉末衍射全谱最小二乘拟合结构修正法；1977年，Malmros和Thomas、Young等人将此方法引入粉末X射线衍射结构分析中。1978年波兰的IUCr (International Union of Crystallography)大会上正式命名为Rietveld方法。此方法相当有效地克服了因衍射峰重叠引起的诸多缺点。其基本原理是根据初始结构模型计算结构因子，选择适当的峰形函数对计算所得衍射强度进行卷积，获得计算图谱，也就是各点的衍射数据，通过最小二乘法调整结构参数和峰形参数，使计算图谱与观测谱尽可能吻合，从而得到体现结构特点的精修结构参数。

### (7) 结构合理性的评价。

完成Rietveld修正以后，需要对结构的合理性进行判断。可应用晶体学和化学物理知识，综合考虑键长键角、原子配位、物理性质等，判断结构的合理性。Rietveld法的基本理论、常用函数、常用程序、修正策略的选择、修正终点和正确性判断自成体系，有兴趣的读者可以查阅相关资料，在此不赘述。

## 2.2 Ba<sub>3</sub>BPO<sub>7</sub>的结构解析<sup>[9]</sup>

衍射数据在Philips PW3040/60高分辨衍射仪上收集，用Ge(111)做单色器，选择Cu  $K_{\alpha 1}$ 光源，在 $2\theta = 9^\circ\text{--}120^\circ$ 范围内收集数据，以提高数据分辨率，便于准确分峰并提取衍射强度。选择 $2\theta$ 小于 $60^\circ$ 的33条衍射线用于指标化，得到点阵常数 $a = 5.4888(1)\text{ \AA}$ ， $b = 5.4888(1)\text{ \AA}$ ， $c = 14.7513(1)\text{ \AA}$ ， $\alpha = 90^\circ$ ， $\beta = 90^\circ$ ， $\gamma = 120^\circ$ 。根据消光规律、二阶非线性光学性质以及空间群的子母群关系，选择了 $P6_3mc$ 和 $P\bar{6}2c$ 两个空间群尝试进行结构解析， $P6_3mc$ 可以成功。在 $2\theta = 9^\circ\text{--}120^\circ$ 范围内用Fullprof程序的Le Bail分峰法提取衍射强度，共得到140个独立反射，用于结构解析。样品的化学组成根据反应物的成

分确定为Ba<sub>3</sub>BPO<sub>7</sub>。结合点阵常数，确定每晶胞含有2个分子，即6Ba、2B、2P、14O，Raman光谱和红外光谱表明结构中B均为[BO<sub>3</sub>]三角形配位，P均为[PO<sub>4</sub>]四面体配位。

结构模型用SHELX97程序的直接法建立。在E-图(电子密度图)上没有发现结构碎片，但是3个独立的Ba原子峰却非常明显。以此为基础进行差值傅立叶合成，电子密度残余峰最高峰位于晶胞原点，指认为P原子。其他原子通过后续的差值傅立叶合成逐步找到。为确认其合理性，对结构模型进行Rietveld修正。修正过程中，限制[BO<sub>3</sub>]为等边三角形，B—O键长恰好满足B为+3价。[PO<sub>4</sub>]约束为规则四面体，并对P—O键长加以限制。另外，所有原子进行各向同性修正，且所有Ba原子温度因子相同，所有O原子也相同。其他非结构参数和结构参数均参与修正，修正收敛于R<sub>wp</sub> = 8.87%。为判断修正结果的合理性，用价键理论计算了各独立原子的化合价，均在合理范围。原子的配位和键长在化学上也是合理的。

### 3 模拟退火法和Mg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·2.5H<sub>2</sub>O的晶体结构

#### 3.1 模拟退火(Simulated Annealing, SA)简介

由于衍射峰的重叠，对一个中等复杂的结构，也很难从粉末衍射数据得到高质量的原子分辨率的电子密度图，所以从电子密度图上直接确定原子的位置就远比单晶衍射法困难。因此，研究者发展出基于实空间的全局优化技术，通过粉末衍射解析结构的方法，如模拟退火(Simulated Annealing, SA) [10,11]和遗传算法(Genetic Algorithm, GA) [12,13]等。这些方法的核心是在实空间随机给定一个初始的结构模型，然后根据物理学、化学和生物学的基本原理对结构模型进行优化，计算其衍射图并与实验图谱对比，调整和优化结构模型，最终找到正确的结构。全局优化算法在正空间生成多个试用结构，程序以适当的方式调整试用结构使得描述计算粉末图和实测粉末图符合程度的匹配函数能遍历整个函数空间。匹配函数可以认为是N维空间的一个超平面，N是需调整的结构参数的数目。通过调整这些参数，所有化学合理的可能结构都不会遗漏，于是结构解析就等价于寻找并确定N维超平面的最小值。对于衍射图谱匹配来说，这个函数是Rietveld修正的 $\chi^2$ 或R<sub>wp</sub>。这个函数的超平面上有很多极小值，全局极小值(即最小值)对应于正确的结构，而局部极小值对应于错误的结构。

$$\chi^2 = \frac{1}{N} \cdot \sum_i \frac{(y_{c,i} - y_{o,i})^2}{\sigma_{o,i}^2}$$

$$R_{wp} = \left[ \frac{\sum_i w_i (y_{c,i} - y_{o,i})^2}{\sum_i w_i (y_{o,i})^2} \right]^{1/2}$$

其中N是衍射数据个数，y<sub>c,i</sub>和y<sub>o,i</sub>分别是点i处的计算强度和观测强度，σ<sub>o,i</sub>是y<sub>o,i</sub>的标准不确定度，w<sub>i</sub>是点i处强度差值的权重。

粉末衍射结构分析全局优化的很多特征和Rietveld修正类似，但是二者也有明显不同。在Rietveld修正中，采用的是最小二乘法。在匹配函数的最小值附近，用Taylor展开进行线性迭代，结构参数只能朝 $\chi^2$ 降低的方向调整，以提高计算图谱和实测图谱的匹配程度。也就是说，Rietveld方法只能找到 $\chi^2$ 超平面上的局部极小值。当结构模型足够正确时，最小二乘修正能快速精确地找到全局最小值。但是对结构分析来说，初始模型和正确模型间并无关联，从随机模型中碰巧找出正确模型的概率极低。最常见的情况是，结构参数的初始值离真实值较远，此时优化过程必须要允许结构参数向 $\chi^2$ 增加的方向随机调整，以保证能跳出局部极小值。全局优化算法可以从任何起始模型出发进行优化，新产生的模型可能更好，给出更低的 $\chi^2$ ，也可能更差，给出更高的 $\chi^2$ 。后者非常重要，因为它能使修正跳出局部最小值，进而找到全局最小值，因此对结构解析具有重要意义。这也是全局优化和Rietveld修正的根本区别。

全局搜索和优化问题无处不在，因此发展了很多优化策略，模拟退火法(Simulated Annealing, SA)是其中之一。模拟退火法是基于Monte-Carlo迭代求解策略的一种随机寻优算法，最早由

Metropolis<sup>[14]</sup>等在1953年提出，1983年Kirkpatrick<sup>[15]</sup>等将其引入到组合优化领域。它的提出基于物质退火的物理过程的变化机制：当物质温度升至熔点以上时，其中的原子能量很高且随机运动，整个原子集合体的能量也很高，可通过缓慢冷却或淬火两个极端的路径使之从熔体变成固体。淬火时，随机分布的原子立即“冻结”，形成非晶态。退火时，降温速度足够慢，熔体中自由原子的随机运动逐步减缓，使体系遍历能量空间，采取能量上最有利的构型形成晶态。类比到SDPD，可以用结构参数(如原子坐标，键长键角等)代替熔体中的原子，图谱匹配函数代替体系能量。在SA方法中，用Monte-Carlo方法产生随机模型，方法是用随机的步长和方向，逐步调整结构参数。从SDPD的角度看，SA的优势是易于编码，控制参数少，只有一个温度。而且，即使不能提供与所分析的结构有关的信息时，它仍然很有效，因此也成了很多结构化学家喜欢的“黑箱”方法。

SA的核心思想是从某一较高的起始温度出发，令温度参数逐步降低，并结合一定的概率突变特性，确保能概率性地跳出局部最优解，达到在解空间中随机寻找目标函数全局最优解的目的。SA控制温度 $T$ 逐步降低，同时使目标函数 $\chi^2(P)$ 也逐渐降低并达到全局最小值。每降温一次，都在此温度充分搜索，如果新解比当前解更优则接受新解，否则按Metropolis准则判断是否接受新解。于是，接受新解概率(probability)为：

$$\text{probability} = \begin{cases} 1, & \text{if } \chi^2(P^{i+1}) < \chi^2(P^i) \\ 1, & \text{if } \chi^2(P^{i+1}) > \chi^2(P^i) \text{ and } e^{\frac{-\{\chi^2(P^{i+1}) - \chi^2(P^i)\}}{kT}} > R \\ 0, & \text{if } \chi^2(P^{i+1}) > \chi^2(P^i) \text{ and } e^{\frac{-\{\chi^2(P^{i+1}) - \chi^2(P^i)\}}{kT}} \leq R \end{cases}$$

上式中， $P$ 是一套晶体结构参数， $\chi^2(P^i)$ 为当前参数 $P^i$ 对应的匹配函数值， $\chi^2(P^{i+1})$ 为对搜索点施加随机扰动后产生的新参数 $P^{i+1}$ 对应的匹配函数值， $R$ 是0到1之间的一个随机数。在连续优化过程中，参数 $P^i$ 的第 $j$ 个分量 $P_j^i$ 按如下方式计算： $P_j^i = P_j^{i-1} + r_j \Delta P_j$ ，其中， $\Delta P_j$ 是事先定义好的最大步长， $r_j$ 是 $[-1, 1]$ 之间的随机数。

SA算法的流程如下，流程图如图2。

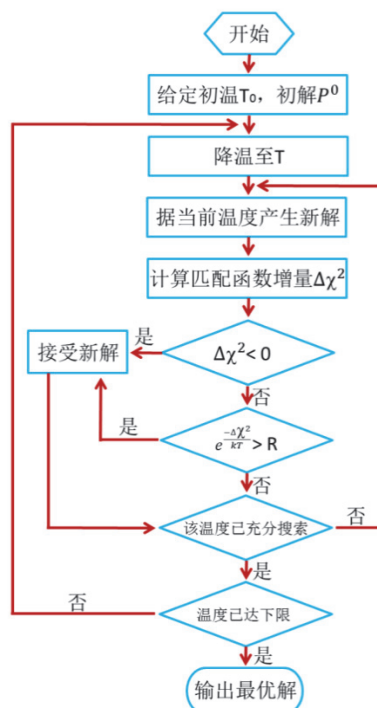


图2 SA算法流程图

- (1) 令起始温度为 $T_0$ ，随机产生一套初始参数 $P^0$ ，并计算对应的目标函数值 $\chi^2(P^0)$ 。
- (2) 令温度降为 $kT$ ，其中 $k$ 为温度下降速率，取值在 $[0, 1]$ 之间。
- (3) 根据当前温度，对当前参数 $P^i$ 施加随机扰动，在其邻域内产生一套新参数 $P^{i+1}$ ，计算对应的目标函数值 $\chi^2(P^{i+1})$ ，则

$$\Delta\chi^2 = \chi^2(P^{i+1}) - \chi^2(P^i)$$

- ① 若 $\Delta\chi < 0$ ，接受新参数作为当前参数，否则按照概率 $e^{(-\Delta\chi^2/kT)}$ 判断是否接受新参数；
- ② 在温度 $T$ 下，重复 $N$ 次扰动和判断过程，即执行步骤3；
- ③ 判断温度是否达到终止温度水平，若是则终止算法，否则返回步骤2。

为优化求解过程并提升找到合理结构的效率，通过限制/约束参数的个数或参数值，可以缩小参数空间，只优化那些化学上合理的初始结构。SDPD中最常用的限制是固定与原子分布无关的参数，如点阵常数、峰形参数、背景等，这些参数都可以事先精确确定。比例因子是唯一一个与结构参数无关但是不能固定的参数。另外一种常用的约束是结构约束，如约束某类键长键角在限定的范围内变化。

SA方法可以解析比较复杂的结构。最近也有尝试把结构解析过程分为两步，首先从实验图谱提取积分强度，再用随机结构模型去匹配积分强度而不是全谱，这样可以大大提高解析速度。

### 3.2 模拟退火法用于 $\text{MgSO}_4 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ 的结构解析<sup>[16]</sup>

衍射数据在Simens D500衍射仪上用 $\text{Cu K}\alpha$ 射线在 $2^\circ$ – $140^\circ$   $2\theta$ 范围内收集数据。选择 $35^\circ$   $2\theta$ 以下的24条衍射线用于指标化，得到点阵常数 $a = 18.867(3)$  Å,  $b = 12.340(2)$  Å,  $c = 9.003(1)$  Å,  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 94.51(2)^\circ$ ,  $\gamma = 90^\circ$ 。用Le Bail分峰法提取衍射强度，同时精修点阵常数并确定峰形函数及相关参数，根据强度的系统消光判断出可能空间群 $Cc$  (No. 9)或 $C2/c$  (No. 15)。采用两个空间群分别进行结构解析，结果显示 $C2/c$ 空间群成功解析结构。根据热分析结果以及晶胞体积估计化学式为 $\text{MgSO}_4 \cdot 2.4\text{H}_2\text{O}$ ，每个晶胞包含16个这样的化学式。结构分析的结果表明，合理的化学式为 $\text{MgSO}_4 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ ，结构中不对称单位包含2个 $\text{Mg}^{2+}$ 、2个 $\text{SO}_4^{2-}$ 、5个 $\text{H}_2\text{O}$ 。为确保SA算法成功及快速收敛，需对晶胞内的成分给出尽可能准确的设定。

采用TOPAS Academic 4.1软件的SA算法进行结构解析。所有原子的初始坐标设为(0,0,0)，起始温度为10，以 $R_{\text{wp}}$ 为匹配函数进行优化。由于无机结构的拓扑不确定性，SA算法一般要花费较长的时间。为加快优化进程，对结构参数和非结构参数都进行约束和限制。非结构参数如背景、样品偏移、峰形参数等通过Le Bail拟合确定并在SA过程中加以固定。结构约束包括限制原子间的键长、键角及配位多面体的几何形状。另外，为节省时间，只选择 $5^\circ$ – $80^\circ$   $2\theta$ 范围内的数据用于SA。在配置为2.4 GHz Intel Core2 Quad CPU的DELL Optiplex 755 PC计算机上，结构解析用时598.6 s，进行474轮SA过程，在接近收敛时，全局最优 $R_{\text{wp}}$ 从24.9%降至9.5%并继续降至5.7%。根据全局最优 $R_{\text{wp}}$ 的变化和实时结构绘图，手动终止了SA进程，完成结构解析。所有独立非氢原子都在化学合理位置出现，结构模型经Rietveld修正，收敛于 $R_{\text{wp}} = 8.89\%$ ，匹配函数 $\chi^2 = 2.67$ ，且化学合理。

## 4 双空间法和 $\text{MgSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的晶体结构

### 4.1 电荷翻转法(Charge Flipping, CF)简介

倒空间的直接法(Direct Methods, DM)法主要利用衍射空间的强度信息建立结构模型，实空间的模拟退火法(Simulated Annealing, SA)主要利用实空间的全局优化建立结构模型。CF则是一种双空间迭代法，它充分利用倒空间的强度信息和正空间的电荷密度信息，通过傅立叶变换在二者之间循环迭代，进行结构解析<sup>[17,18]</sup>。CF算法不同于传统的直接法和全局优化算法，它不需要相位统计和匹配函数，也不需要原子类型、化学组成和对称性等信息。对于化学成分未知、空间群不确定、有赝对称或无序结构的解析有很大帮助。CF算法假定实空间的电荷密度和倒易空间的结构振幅通过傅立叶变换互相联系，在两个空间形成一一映射。在晶体结构中，少部分是高电子密度区，大部分是低电

子密度区，理想情况下存在电荷密度为0的区域(图3)。从实验数据计算所得的实空间电荷密度不必处处为正，否则任何足够小的相位变化都会引起不同且非负的电荷密度。

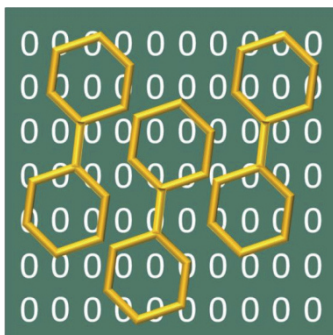


图3 晶体中存在电荷密度为0的区域

若理想电荷密度

$$\rho_{\text{ideal}}(\mathbf{r}) = V^{-1} \sum_{-\infty \leq h \leq +\infty} \mathbf{F}(\mathbf{h}) \exp(-2\pi i \mathbf{h} \cdot \mathbf{r})$$

有零密度区，则有限加和的电荷密度

$$\rho_{\text{obs}}(\mathbf{r}) = V^{-1} \sum_{-H \leq h \leq H} \mathbf{F}(\mathbf{h}) \exp(-2\pi i \mathbf{h} \cdot \mathbf{r})$$

在零密度区会出现小的正值或负值，因为只有将全部反射加和，才能保证这些区域电荷密度为0。当衍射数据分辨率足够高时，零密度区的电荷密度表现为在0值上下的微小波动。这些电子密度的负值是出现合理的，而且数量巨大，可以用于解决相角问题。

CF的做法是，在实空间对电荷密度进行微扰，在倒空间对结构振幅和部分相位实施微扰，并在实空间和倒空间之间进行傅立叶循环，最后找到真实的电荷密度分布，完成结构分析。CF算法的基本流程如下，流程图见图4。

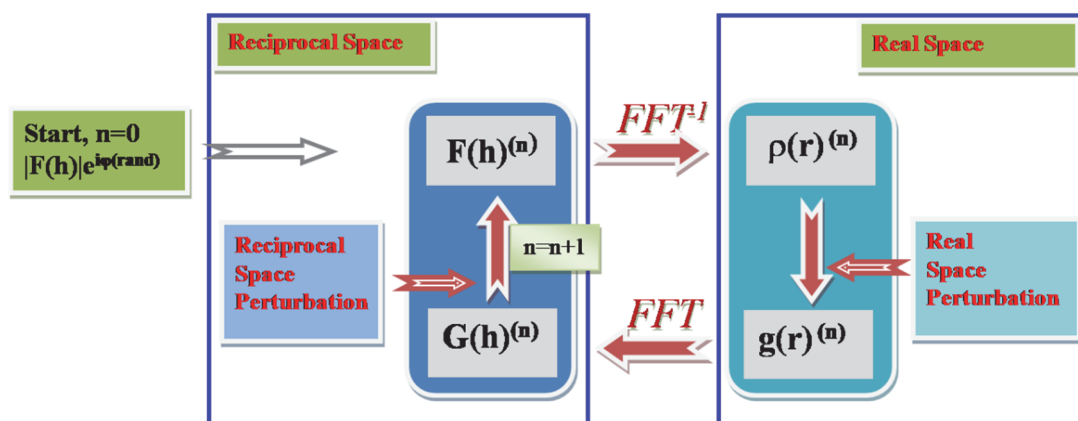


图4 电荷翻转法(Charge Flipping, CF)算法流程图

0) 初始化。生成一套满足Friedel定律的随机初始相位 $\{\phi(\mathbf{h})\}$ ，将其赋予观测结构振幅，构造结构因子 $\mathbf{F}(\mathbf{h}) = F_{\text{obs}}(\mathbf{h})^* (\phi(\mathbf{h}))$ ，未观测到的结构振幅设为0， $\mathbf{F}(\mathbf{0})$ 也设为0。即可通过傅立叶逆变换得到初始电荷密度 $\rho(\mathbf{r})$ 。

1) 给定一个阈值 $\delta$ ，将电荷密度 $\rho(\mathbf{r})$ 分为两部分： $\rho(\mathbf{r}) = \rho_1(\mathbf{r}) + \rho_2(\mathbf{r})$ ，其中，

$$\rho_1(\mathbf{r}) = \begin{cases} \rho(\mathbf{r}), & \text{if } \rho(\mathbf{r}) \geq \delta \\ 0, & \text{if } \rho(\mathbf{r}) < \delta \end{cases} \quad \rho_2(\mathbf{r}) = \begin{cases} \rho(\mathbf{r}), & \text{if } \rho(\mathbf{r}) < \delta \\ 0, & \text{if } \rho(\mathbf{r}) \geq \delta \end{cases}$$

对低密度区进行电荷翻转, 得到电荷密度函数  $g(\mathbf{r}) = \rho_1(\mathbf{r}) - \rho_2(\mathbf{r})$

- 2) 对  $g(\mathbf{r})$  进行快速傅里叶变换(Fast Fourier Transform, FFT), 计算临时结构因子  $G(\mathbf{h})$ 。
- 3) 把  $G(\mathbf{h})$  的相位赋予  $F_{\text{obs}}(\mathbf{h})$ , 并令  $F(\mathbf{0}) = G(\mathbf{0})$ , 给定分辨率以外的  $F(\mathbf{h}) = 0$ 。
- 4) 对  $F(\mathbf{h})$  进行傅立叶逆变换, 得到新的电子密度  $\rho(\mathbf{r})$ , 回到步骤1)开始迭代。

程序无条件进行迭代, 不会自动终止, 可人为终止。判断的依据可以参考  $R$  因子, 它反映模型与观测数据的符合程度。在找到正确解后,  $R$  因子会有显著降低并趋于收敛。另外, 程序提供实时结构绘图, 也是重要的参考指标。

#### 4.2 电荷翻转法用于 $\text{MgSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的结构解析<sup>[19]</sup>

衍射数据在 Simens D500 衍射仪上用  $\text{CuK}\alpha$  射线在  $2^\circ$ – $140^\circ$   $2\theta$  范围内收集数据, 选择  $45^\circ$   $2\theta$  以下的 30 条衍射线用于指标化, 得到点阵常数  $a = 8.8943(9) \text{ \AA}$ ,  $b = 8.4880(9) \text{ \AA}$ ,  $c = 12.4404(14) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 90^\circ$ ,  $\gamma = 90^\circ$ 。用 Le Bail 分峰法提取衍射强度, 根据强度的系统消光判断出可能空间群为  $P2_12_12_1$  (No. 19)。空间群信息不是必须的, 但是可以用于综合考虑结构的合理性, 例如用于估算晶胞内各种原子的数目。根据热分析结果和文献以及晶胞体积估计化学式为  $\text{MgSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , 每个晶胞相应化学式数目为 8。原则上, 对称信息和成分信息都不需要提供, 这与 SA 算法有很大区别。但是, 有了这些信息, 可以帮助识别合理结构, 便于确定程序终止时间。

结构解析采用 TOPAS Academic 4.1 软件中改进的 CF 算法。倒空间的微扰主要有: 数据分辨率设为  $1.0 \text{ \AA}$ , 分辨率高于  $1.0 \text{ \AA}$  的数据忽略不用, 低于  $1.0 \text{ \AA}$  有 30 条线缺失, 补全并标记为弱反射; 约 50% 的衍射峰标记为弱反射, 迭代时弱反射的振幅保留, 随机取其中 1/3 进行  $\pi/2$  的相位移动; 对 559 个归一化结构因子用正切公式进行相位扩展, 每个反射建立 50 个相位三重积。在实空间按下列方式进行电荷翻转及微扰:

$$\rho_1(\mathbf{r}) = \begin{cases} -\rho(\mathbf{r}), & \text{if } \rho(\mathbf{r}) \in \text{电荷密度中最低的25\%} \\ \min(\rho(\mathbf{r}), 0.5 * \rho_{\text{max}}(\mathbf{r})), & \text{if } \rho(\mathbf{r}) \in \text{电荷密度中最高的25\%} \end{cases}$$

迭代过程中允许电子密度位置进行移动, 而且进行宽松约束, 使其匹配空间群对称性。若 CF 迭代 100 轮  $R$  因子无明显变化, 则重新赋予观测结构因子随机相位开始迭代。在这些条件下, CF 在配置为 2.4 GHz Intel Core2 Quad CPU 的 DELL Optiplex 755 PC 计算机上用时 7 s, 经 690 轮迭代, 收敛于  $R_{\text{wp}} = 39.7\%$ , 比前面迭代轮次降低约 10%。根据  $R_{\text{wp}}$  的变化和实时结构绘图, 手动终止 CF 过程, 完成结构解析。所有的独立非氢原子及其等效原子都可以找到。后经 Rietveld 修正, 收敛于  $R_{\text{wp}} = 6.52\%$ , 且化学合理。

## 5 结语

本文介绍了用 X 射线粉末衍射法解析晶体结构的三种常用方法: 直接法、模拟退火法和电荷翻转法。直接法是一种在倒易空间中的处理方法, 采用类似单晶结构分析的方式, 首先从粉末衍射数据得到晶胞参数、衍射强度及空间群等信息, 再利用直接法等单晶结构分析常用的方法建立结构模型; 模拟退火法则是一种典型的实空间结构分析方法, 也是先从粉末衍射数据获取晶胞参数及空间群信息, 但是结构模型的建立则采用正空间全局优化的方法, 找到与数据匹配的最佳初始结构。电荷翻转法则是一种典型的双空间迭代方法, 在衍射空间对结构因子的振幅和相位进行微扰, 同时在实空间对电荷密度进行微扰, 并通过傅里叶变换在两个空间循环迭代, 获得结构模型。三种方法分别代表典型的倒易空间法, 正空间的全局优化法和在正空间和倒易空间进行傅里叶循环的双空间迭代法, 解析所得结构可作为初始模型, 用于粉末衍射数据的 Rietveld 结构精修过程, 进一步确认结构的合理性并进行参数的拟合修正, 获得合理的结构模型。文中分别以  $\text{Ba}_3\text{BPO}_7$ 、 $\text{MgSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{MgSO}_4 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$  的结构解析为例, 对这三种方法的应用进行了简要分析和说明。

参 考 文 献

- [1] David, W. I. F.; Shankland, K.; McCusker, L. B.; Baerlocher, Ch. *Structure Determination from Powder Diffraction Data*; Oxford University Press: Oxford, UK, 2006.
- [2] 梁敬魁. 粉末衍射法测定晶体结构(上, 下册). 北京: 科学出版社, 2011.
- [3] Harris, K. D. M.; Tremayne, M.; Kariuki, B. M. *Angew. Chem. Int. Edit.* **2001**, *40* (9), 1626.
- [4] 黎建, 林聪, 林建华, 孙俊良. 物理化学学报, **2020**, *36* (1), 1907052.
- [5] Zachariasen, W. H. *Acta Cryst.* **1948**, *1*, 265.
- [6] Mooney, R. *Acta Cryst.* **1949**, *2*, 189.
- [7] Zachariasen, W. H.; Ellinger, F. H. *Acta Cryst.* **1963**, *16*, 369.
- [8] Debets, P. C. *Acta Cryst.* **1968**, *B24*, 400.
- [9] Ma, H. W.; Liang, J. K.; Wu, L.; Liu, G. Y.; Rao, G. H.; Chen, X. L. *J. Solid State Chem.* **2004**, *177* (10), 3454.
- [10] Adreev, Y. G.; MacGlashan, G. S.; Bruce P. G. *Phys. Rev. B* **1997**, *55* (18), 12011.
- [11] Zhukov, S. G.; Chernyshev, V. V.; Babaev, E. V.; Sonneveld, E. J.; Schenk, H. Z. *Krist.-Cryst. Mater.* **2001**, *216* (1), 5.
- [12] Harris, K. D. M.; Johnston, R. L.; Kariuki, B. M. *Acta Cryst. A.* **1998**, *54* (5), 632.
- [13] Feng, Z. J.; Dong, C. *J. Appl. Cryst.* **2007**, *40* (3), 583.
- [14] Metropolis, N.; Rosenbluth, A. W.; Rosenbluth, M. N.; Teller, A. H.; Teller, E. *J. Chem. Phys.* **1953**, *21* (6), 1087.
- [15] Kirkpatrick, S.; Gelatt, C. D.; Vecchi, M. P. *Science* **1983**, *220* (4598), 671.
- [16] Ma, H. W.; Bish, D. L.; Wang, H. W.; Chipera, S. *Am. Mineral.* **2009**, *94* (7), 1071.
- [17] Oszlányi, G.; Sütő, A. *Acta Cryst. A* **2004**, *60*, 134.
- [18] Oszlányi, G.; Sütő, A. *Acta Cryst. A* **2008**, *64*, 123.
- [19] Ma, H. W.; Bish, D. L.; Wang, H. W.; Chipera, S. *Am. Mineral.* **2009**, *94* (4), 622.