

http://www.geojournals.cn/georev/ch/index.aspx

粉晶 X 射线衍射理论计算和 CIF 数据 转换软件——XRAY

秦善 王海青

北京大学地质学系, 100871

内容提要 本文简要介绍一个进行粉晶 X 射线理论计算和 CIF 文件转换的计算机软件——XRAY。其输入内容仅要求 X 射线波长、晶胞参数、空间群和原子坐标等。输出内容包括衍射图谱的图形方式和一个包含 2θ 、 d 值、相对强度和指标化的列表, 并可进行 CIF 文件的输出转换。它可作为科学研究的辅助工具以及用于 X 射线结晶学的教学演示。

关键词 X 射线衍射 CIF 文件 计算机程序 矿物

X 射线衍射至今仍然是测定矿物晶体结构的主要方法, 利用粉晶 X 射线衍射数据, 可以获得一系列表征矿物晶体结构的参数。从理论计算的角度上, 在给定的化学成分和结构参数条件下, 通过 X 射线衍射计算, 也可得到晶质化合物的衍射特征。这一点在晶体结构模拟、新的无机材料开发等方面具有重要意义。X 射线衍射理论是成熟的理论, 基于它进行的结构模拟计算也有很多成果。如早在 1969 年, Borg 等就对一些硅酸盐矿物进行 X 射线衍射的理论计算。相关的计算机软件也陆续被开发, 如: LAZY-PULVERIX (Yvon et al., 1977)、POWD10 (Smith et al., 1983)、DIFK91 (Smrock et al., 1993) 以及 XPOW (Down et al., 1993)。在一些新近的晶体结构相关的软件包中也包括了 X 射线衍射理论计算的功能, 如 GSAS、Fullprof、Atoms、Crystal Studio、Crystal Office 等。至于 CIF (The Crystallographic Information File) 文件, 它是国际晶体学协会制定的标准晶体学数据交换文件, 该文件记录了一个晶体结构所含有所有信息 (Hall et al., 1991)。

本文介绍的 XRAY 就是笔者利用 Microsoft Visual C++ 6.0 编写的进行 X 射线衍射理论图谱计算以及进行 CIF 文件转换的计算机软件, 可在中文 Windows 95/98/NT/2000 等环境下运行。与其他类似软件比较, XRAY 的特点是文件小、界面友好、数据输入简单, 尤其是可进行 CIF 文件的读取和生

成。它不仅可作为科学研究的辅助工具, 也可以在教学中帮助学生理解 X 射线衍射的相关内容。

1 粉晶 X 射线理论计算的原理

在进行粉晶 X 射线衍射图谱计算时, 与衍射强度有关的结构振幅表达为 $F_{hkl}^2 = A_{hkl}^2 + B_{hkl}^2$, 其中:

$$A_{hkl} = \sum_{j=1}^n O_j f_j e^{(-B_j \sin^2 \theta / \lambda^2)} \cos 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)$$
$$B_{hkl} = \sum_{j=1}^n O_j f_j e^{(-B_j \sin^2 \theta / \lambda^2)} \sin 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)$$

这里 n 是单胞内所含的原子总数, θ 和 λ 分别为衍射的角度和波长, O_j 是原子 j 的占位度, f_j 为散射因子, B_j 是各向同性的温度因子, h, k, l 为衍射指数, x_j, y_j, z_j 是原子 j 的坐标参数。因此, 对某一确定的衍射线 hkl , 其相对衍射强度可由下式给出:

$$I_{hkl} = mLp |F_{hkl}|^2 (100/I_{\max})$$

其中 m 是多重性因子, I_{\max} 为最大的衍射强度, Lp 为洛伦兹-偏振因子, 该因子具体表达为:

$$Lp = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta}$$

衍射指数 h, k, l 的范围的确定由给定的最大 2θ 值 $2\theta_{\max}$ 确定, 采用 Boisen 等 (1990) 提出的计算公式:

$$h_i = \frac{2 \sin(2\theta_{\max}/2)}{\lambda \sqrt{G_{ii}}}$$

其中 $h = h_1, k = h_2, l = h_3, G_{ii}$ 为计算的倒易矩阵

注: 本文为教育部留学人员回国科研启动基金资助成果。

收稿日期: 2001-12-25; 改回日期: 2002-05-15; 责任编辑: 刘淑春。

作者简介: 秦善, 男, 1962年生。现为北京大学地质学系副教授, 主要从事矿物学和晶体化学的教学和研究。通讯地址: 100871, 北京大学地质学系; Email: sqin@geoms. geo. pku. edu. cn。

中对角线上第 i 个元素。

上述的理论考虑是在基于理想晶体前提下,忽略了晶体对 X 射线的吸收以及 X 射线在晶体中的发散等因素。各个原子的散射因子和各向同性的温度因子取自国际 X 射线晶体学表(Lonsdale, 1985)。

2 关于 CIF 文件

CIF 文件是由国际晶体学协会(The International Union of Crystallography, IUCr)指定的文件标准。该文件由 STAR(the Self-Defining Text Archive and Retrieval)文件发展而来,是一种通用、灵活、便于扩展、格式自由的文件格式。包括了晶体结构分析有关的基本的和绝大多数常用的数据。1991年第一次公布其标准(Hall et al., 1991),其后经过多次修订,目前其核心辞典(Core CIF Dictionary)的版本为 2.2。该文件已经成为国际晶体学电子文件交换的标准格式。本程序可以从标准 CIF 文件中提取和衍射有关的晶体结构数据,用于衍射图谱的计算。同时为了便于交流,也可通过交互输入的晶体结构数据,并输出简单的 CIF 文件。

CIF 文件是纯文本格式文件,其数据主要由 data names 和 data items 组成,具有很强的自描述性。本程序主要涉及的 CIF 数据信息包括以下条目:

- audit— CIF 文件创建的日期、方式以及更新信息等;
- chemical— 记录化合物的名称、化学组成和化学性质等;
- cell— 记录晶胞参数($a, b, c, \alpha, \beta, \gamma, V$ 和

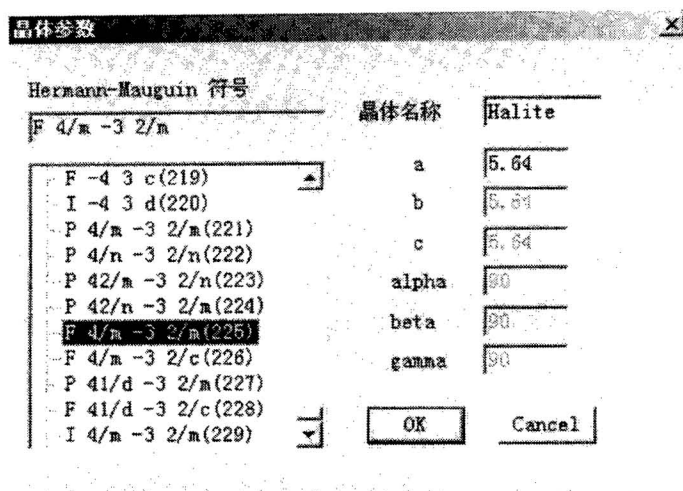


图 1 晶体参数输入对话框

Fig. 1 Input box for cell parameters

Z)、测量方法和条件等;

—symmetry— 记录对称信息,包括空间群名称、序号、晶系、等效点位置等;

—atom— 记录有关原子的信息,如原子符号、价态、位置(x, y, z 、占位度)等。

CIF 文件以及上述条目的详细解释,可参阅 CIF 核心辞典及相关文献,也可从国际晶体学协会的 Internet 站点(<http://www.iucr.org>)加以了解。

3 数据的输入和计算结果输出

下面以 NaCl 的结构为例,来说明本程序的数据输入和结果输出的方式。NaCl 的结构数据选自

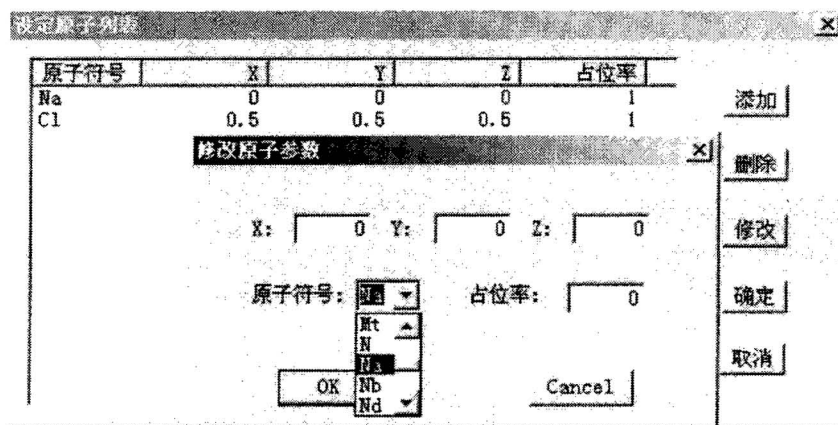


图 2 设定原子列表对话框

Fig. 2 Input box for atomic parameters

ICSD 数据库, 编号 ICSD-28948。

3.1 数据输入

XRAY 的数据输入有两种方式: 直接打开 CIF 文件(文件后缀为 .cif), 或者采用交互性输入(对话框方式)。后者情况下, 有如下对话框提供数据输入功能:

(1) 晶体参数对话框(图1)。可在对话框左下树状结构中选择所属空间群, 所选信息会在左上文本框中显示。晶胞参数 a 、 b 、 c 、 α 、 β 、 γ 在右边框中输入, 根据晶系的不同, 文本框内容会做智能调整并自动地完成。

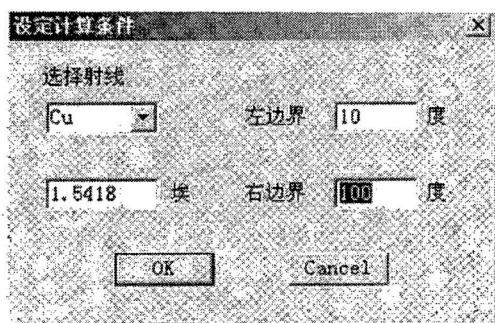


图 3 设定计算范围对话框

Fig. 3 Input box for calculating conditions

(2) 原子列表对话框(图2)。原子坐标参数等资

料可在此对话框中输入, 且提供了增加、修改和删除原子坐标参数以及原子的占位度等选项。

(3) 设定计算条件对话框(图3)。在计算条件输入选项中, 可调用此框。该对话框负责设定计算的条件, 包括计算的 2θ 值范围和 X 射线波长。当所输入的波长不同于相应靶产生的缺省波长时, 以输入波长为准。默认选择为 Cu 靶, 波长 0.15418 nm (不考虑 $K\alpha_1$ 和 $K\alpha_2$)、计算的 2θ 值范围是 $10^\circ \sim 80^\circ$ 。

3.2 计算结果输出

在程序读入数据并调用函数进行计算后, 计算的结果可由文本和图形两种方式表现。

(1) 文本方式: 以列表方式显示输入的结构数据以及计算的结果。此表列分为两部分, 上部为结构数据, 包括晶体名称、单胞参数、空间群、原子坐标和占位度; 下部为计算结果, 包括 X 射线波长、计算的 2θ 范围以及每条衍射线的详细信息 (2θ 值、相对强度、 d 值和指标化结果等)。文本方式结果可以保存为文本文件以及 CIF 文件格式。

(2) 图形方式: 如图4所示, 以 2θ 为横坐标, 相对强度为纵坐标的衍射图谱。当鼠标指向某一衍射线条时, 将在窗口的状态栏显示该衍射线所对应的 d 值、 2θ 值和衍射指标 (hkl) 值。用鼠标点击衍射线条, 则衍射指标就会标示在衍射图谱上。

该软件已经过了初步的调试和小范围内使用, 可以免费提供, 感兴趣的读者可直接与笔者联系。关

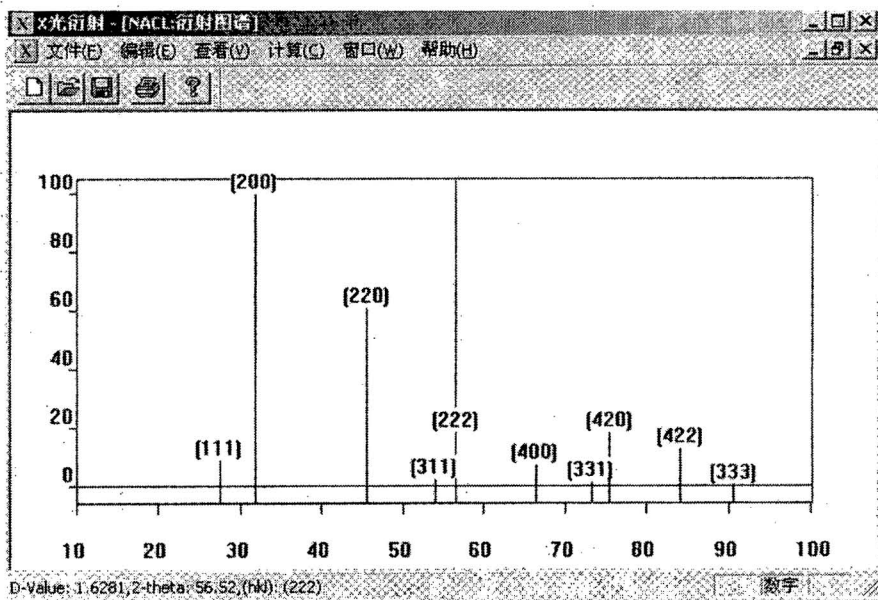


图 4 衍射图谱图形显示窗口

Fig. 4 Graphically displaying window for diffraction pattern

于软件的安装信息等,可在软件附带的帮助文件中获得。

References

- Boisen M B Jr, Gibbs G V. 1990. Mathematical crystallography. *Reviews in Mineralogy*, 15: 406.
- Borg D L, Smith D K. 1969. Calculated X-ray powder patterns for silicate minerals. *Geological Society of America Memoir* 122, Boulder, Colorado.
- Down R T, Bartelmehs K L, Gibbs G V, et al. 1993. Interactive software for calculating and displaying X-ray or neutron powder diffractometer patterns of crystalline materials. *Am. Mineral.*, 78: 1104~1107.
- Hall S R, Allen F H, Brown I D. 1991. The Crystallographic Information File (CIF) a new standard archive file for crystallography. *Acta Cryst.*, A47: 655~685.
- Lonsdale K. 1985. *International Tables for X-ray Crystallography*, Vol. 2. Reidel, Boston, Massachusetts.
- Smith D K, Nichols M C, Zolensky M E. 1983. POWD 10, a FORTRAN IV program for calculating X-ray powder diffraction patterns. Pennsylvania State University, Pennsylvania.
- Smrock L, Weiss Z. 1993. DIFK 91: A program for the modelling of powder diffraction patterns on a PC. *J. Applied Crystal.*, 26: 140~141.
- Yvon K, Jeitschko W, Parthe E. 1977. LAZYPULVERIX: A computer program for calculating X-ray and Neutron diffraction powder Patterns. *J. Applied Crystal.*, 10: 73~74.

XRAY: A Computer Program for Calculating X-ray Powder Diffraction Patterns and Converting the CIF File

QIN Shan, WANG Haiqing

Department of Geology, Peking University, Beijing, 100871

Abstract

A computer program, XRAY, used for generating powder X-ray diffraction patterns of minerals or materials is introduced. The input for the XRAY requires only X-ray wavelength, cell sizes, space group and positional parameters of atoms. The output includes a graphical pattern and a list of the 2θ values, d -values, and the relative intensities for the Bragg reflections within a given 2θ intervals. The program also could do the importing and exporting CIF files. As a small tool, it will be useful for related researches and teaching in X-ray crystallography.

Key words: X-ray diffraction; CIF file; computer program; mineral