

X-射线衍射计算分峰的多解问题*

何国仁 曾汉民 韩甫田 姜敏琰
(中山大学高分子研究所, 广州) (广东省测试分析研究所, 广州)

摘 要

本文应用电子计算机对聚苯硫醚的 X-射线衍射曲线进行计算分峰。发现在一定条件下会出现明显的多解现象, 而且对于不同的峰形, 不同的峰参数以及不同的晶面来说, 多解现象的影响程度都不相同。多解现象的产生与所采用的数理方法以及被研究的对象有关。

X-射线衍射计算分峰法是研究高聚物结构的有力工具, 曾应用于纤维素纤维、聚丙烯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚苯硫醚等高聚物的结构研究^[1-6]。计算分峰法在理论上虽然可以解决一般方法难以解决的迭加峰的分析问题, 然而它的可靠性却与它所依据的数理方法及研究对象有关。除了表征函数这一重要因素外, 多解问题也是非常值得重视的问题。在某些情况下, 拟合误差(通常要求小于 3%)并不是一个可靠的判据, 多解问题的严重程度可以使得分峰几乎失去意义。即使经过用人工合成的峰迭加曲线来验证是可靠的分峰程序^[3], 对实验曲线的分峰也不一定是可靠的。

本文对聚苯硫醚的 X-射线衍射数据进行计算分峰处理, 对其多解问题进行了初步探讨。

实验与分峰方法

采用广州市化学试剂二厂生产的聚苯硫醚 (PPS): $\left[\text{C}_6\text{H}_4\text{—S} \right]_n$, 其低切粘度为 255 泊。本文采用两种样品, 一是 PPS 原粉, 二是冷结晶 PPS, 即将 PPS 原粉于 300°C 下熔融后, 立即投入冰水中淬火成无定形, 然后于 100°C 水中恒温冷结晶 3 小时。实验方法、数据处理及计算分峰原理参照文献[6]的方法。

计算分峰法的多解现象可以有两种情况。一种是对同一组初始值在不同的迭代阶段有不同的解, 它们往往是朝一个方向收敛的。本文讨论由不同初始值引起的、朝不同方向收敛的多解现象。

对于一个计算分峰程序的检验, 通常的方法^[3]是首先人工设计一条由几个峰迭加的

* 1983 年 12 月 6 日收到。

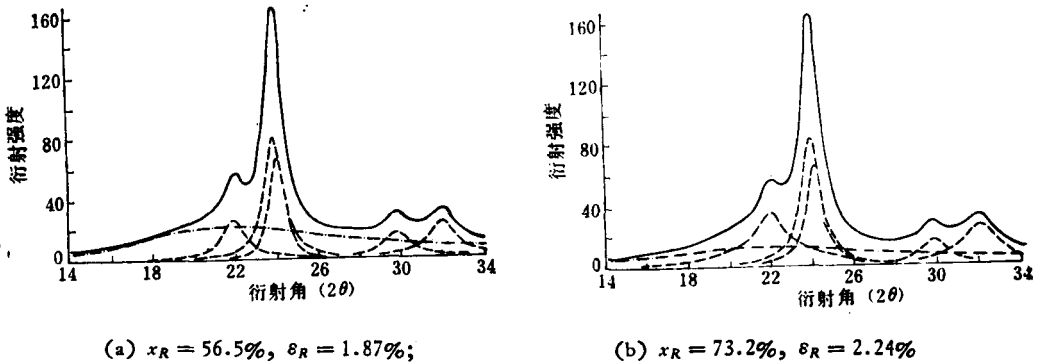


图2 PPS 原粉的衍射实验曲线的两种分峰结果

—实验曲线; - - - 无定形计算曲线; --- 晶形计算曲线

表2 对实验曲线进行分峰得到的结晶度 (x) 的多解情况

样品	初始参数组			拟合结果		
	代号	x_0 (%)	δ_0 (%)	迭代次数	x_R (%)	δ_R (%)
原粉	C ₁	73.2	3.63	15	73.2	2.24
	C ₂	56.4	2.34	19	56.5	1.87
	C ₃	—	37.8	9	67.3	0.93
冷结晶	B ₁	31.8	3.09	14	28.5	1.55
	B ₂	42.5	3.17	54	39.7	1.58
	B ₃	71.1	2.08	24	71.6	1.38
	B ₄	—	32.9	8	74.0	1.56

种解。类似于 PPS 原粉的衍射谱线(图 2)的人工设计曲线,尽管峰较尖锐,但在拟合误差为 0.11% 的情况下,也会出现相对误差达 22% 的解。

表 2 是对两种样品的实验曲线计算分峰得到的结晶度(x)的多解情况。可见,对于冷结晶 PPS 的衍射曲线,在拟合误差为 1.6% 以下时,各种解的结晶度值差异竟达两倍多(图 1)。而 PPS 原粉衍射曲线在拟合误差为 2.3% 以下时,结晶度值差异也很大(图 2)。

表 3 和表 4 分别是对实验曲线分峰得到的峰位置 (p) 和半高宽 (w) 的多解情况。可以看到,冷结晶样品的分峰结果无论是对于 p 或 w 来说,不同解之间的差异都比原粉的大。对于参数 p ,无定形峰的平均偏差显著大于结晶峰;对于参数 w ,其值较大的峰,其各种解的平均偏差也大。例如冷结晶样品的 110, 111, 112, 211 峰,原粉的 110, 211 峰以及它们的无定形峰,平均偏差达 14—35%。110 峰半高宽的多解平均偏差较大,与其峰位置与无定形峰位置靠近有关。

引起多解现象的因素包括被研究的对象与研究方法两个方面。被研究的物质的晶粒尺寸偏小或畸变严重是重要原因之一,它使得衍射峰的半高宽增大,从而使峰平坦。例如冷结晶 PPS 的晶粒细小,其谱线的多解程度就比原粉的严重。其次是某个晶面衍射峰与无定形态的散射峰位置过于靠近,例如 PPS 的 110 峰与无定形峰位置相差不到 $0.7^\circ(2\theta)$,在这种情况下就可能出现不同面积大小的晶相与非晶相峰形的多种组合方式。另一个重

表 3 对实验曲线分峰得到的峰位置 (p) 的多解情况

样品	结果 初值	x_R (%)	δ_R (%)	$p(2\theta)(^\circ)$					
				110	200	111	112	211	无定形
原粉	C_1	73.2	2.24	21.924	23.866	24.041	29.739	31.975	21.668
	C_2	56.5	1.87	21.932	23.874	24.028	29.756	31.946	21.619
	C_3	67.3	0.93	21.926	23.858	24.063	29.731	31.939	23.284
	\bar{p}			21.927	23.866	24.044	29.742	31.953	22.190
	σ			0.004	0.008	0.018	0.013	0.019	0.946
	$\sigma/\bar{p}(\%)$			0.02	0.03	0.07	0.04	0.06	4.3
冷结晶	B_1	28.5	1.55	21.760	23.539	23.910	29.800	31.951	22.026
	B_2	39.7	1.58	21.743	23.635	23.812	29.722	32.024	21.817
	B_3	71.6	1.38	21.762	23.672	23.808	29.426	31.838	20.508
	B_4	74.0	1.56	21.767	23.542	23.907	29.633	32.041	20.082
	\bar{p}			21.758	23.597	23.859	29.645	31.964	21.108
	σ			0.010	0.067	0.057	0.161	0.092	0.959
	$\sigma/\bar{p}(\%)$			0.05	0.28	0.24	0.54	0.29	4.5

\bar{p} 为平均值; σ 为标准偏差; σ/\bar{p} 为平均偏差

表 4 对实验曲线分峰得到的半高峰 (w) 的多解情况

样品	结果 初值	x_R (%)	δ_R (%)	$w(2\theta)(^\circ)$					
				110	200	111	112	211	无定形
原粉	C_1	73.2	2.24	1.998	1.109	0.918	1.305	1.959	12.812
	C_2	56.5	1.87	1.342	1.108	0.950	1.407	1.507	11.029
	C_3	67.3	0.93	1.877	1.026	0.956	1.162	1.925	16.287
	\bar{w}			1.739	1.081	0.941	1.291	1.797	13.376
	σ			0.349	0.048	0.02	0.123	0.252	2.674
	$\sigma/\bar{w}(\%)$			20.1	4.4	2.2	9.5	14.0	20.0
冷结晶	B_1	28.5	1.55	1.382	1.192	1.596	3.078	2.264	8.858
	B_2	39.7	1.58	1.822	1.232	1.971	3.976	2.765	9.376
	B_3	71.6	1.38	1.940	1.207	3.363	2.708	3.596	7.355
	B_4	74.0	1.56	2.522	1.151	2.375	5.720	3.180	6.634
	\bar{w}			1.917	1.196	2.326	3.871	2.951	8.056
	σ			0.470	0.034	0.761	1.343	0.570	1.278
	$\sigma/\bar{w}(\%)$			24.5	2.8	32.7	34.7	19.3	15.9

\bar{w} 为平均值; σ 为标准偏差; σ/\bar{w} 为平均偏差

要原因是实验曲线与以一定的数学模型为基础合成出来的计算曲线总是存在一定的差异的。例如对于冷结晶 PPS 实验曲线的拟合误差,总是远远大于对该曲线的模拟设计曲线的拟合误差。这种差异的存在使得拟合误差总是保持一定的数值。此外,拟合通常是选取一个有限的而且较窄的衍射角区间进行的,而区间外两旁的另一些衍射峰却往往不予考虑;或者无定形散射曲线本身也是多峰迭加的,但拟合时只作单峰处理。这些简化的处

理方法也是导致拟合误差总是保持一定数值的原因。

综上所述可以看到,多解现象主要与被研究的对象有关,同时又与所依据的数理方法有关。除了不同的峰形状外,对于不同的峰参数,以及同一峰参数不同的晶面来说,多解的影响程度也显著不同。由于半结晶高聚物结构上的特点,在 X-射线衍射计算分峰中这种现象总是有可能出现的。因此对于计算分峰的结果的可靠性高低,不能单纯从拟合误差或测量误差的概念出发来考虑,而必须考虑到多解问题。

致谢 本工作中计算程序由华南师范大学数学系蔡永煌同志协助编写并计算,特此致谢。

参 考 文 献

- [1] Hindelch, A.M., Johnson, D.J., *J. Phys., D: Appl. Phys.*, **1971**, 4, 259; *Polymer*, **1974**, 15, 697.
- [2] 李泮通、戚绍琪、吴文斌、张坚鹏, *高分子通讯*, **1980**(3), 129.
- [3] 鄞云鹤、梁学海、林瑞洵、伍宣池, *高分子通讯*, **1980**(4), 231.
- [4] 吴文斌、戚绍琪、冯榕荫、李泮通, *高分子通讯*, **1980**(5), 292.
- [5] 胡国兴、叶粹绿、吕家庞、姜丁元、周祖根, *高分子通讯*, **1982**(3), 189.
- [6] 何国仁、曾汉民、韩甫田、姜敏谈, *高分子通讯*, **1984**(6), 437.

THE PROBLEM OF MULTIPLE SOLUTION IN THE COMPUTATIONAL RESOLUTION METHOD FOR X-RAY DIFFRACTION PEAKS

HE Guoren, ZENG Hanmin

(Research Institute of Polymer, Zhongshan University, Guangzhou)

HAN Futian, JIANG Minyian

(Guangdong Testing and Analysis Research Institute, Guangzhou)

ABSTRACT

The X-ray diffraction profiles of two polyphenylene sulfide samples with different crystallinity were analyzed by the computational resolution method of overlapping peaks (CROP). It was found that within the fitting error which was usually regarded as a reasonable value, multiple solutions may be obtained. The occurrence of the multiple solution is associated with the structure characteristics of the material studied, such as the crystallite size and the relative position of diffraction peaks of different crystal planes, and the physical and mathematical treatment in the CROP process.