

一种简化的理论计算RIR值的方法

王志辉¹, 贺蒙^{2*}, 李晖^{1*}

¹北京工业大学物理与光电工程学院, 北京

²国家纳米科学中心中国科学院纳米系统与多级次制造实验室, 北京

收稿日期: 2026年4月7日; 录用日期: 2026年5月18日; 发布日期: 2026年5月27日

摘要

参考强度比(RIR)法是一种高效、简单的XRD定量相分析(QPA)方法,其精度主要取决于RIR值的准确度,然而,当前主流的理论计算RIR方法只能计算出已知晶体结构物相的RIR值。对此,一个基于晶胞总的相干散射能力的计算方法被提出,该方法可以用于计算未知晶体结构物相的RIR值,但计算门槛较高,所需参数较多。因此,为了进一步提高理论计算RIR值的适用范围,本文在相干散射算法的基础上,进一步指出只需要知道晶体的晶胞参数、物相的化学式以及相对应的衍射信息就可以计算出RIR值。经过与开源晶体学数据库COD提供的RIR参数对比,发现该方法计算出来的RIR值与主流的理论计算法得到的RIR值具有较好的一致性,且该方法无需知道晶体结构的信息和晶胞的化学含量。因此,该方法具有广泛的适用性和巨大的应用潜力,进一步提高了算法的适用范围,有利于促进RIR法在QPA中的应用。

关键词

定量相分析, 参考强度比, 理论计算

A Simplified Method for Theoretically Calculating RIR Values

Zhihui Wang¹, Meng He^{2*}, Hui Li^{1*}

¹School of Physics and Optoelectronic Engineering, Beijing University of Technology, Beijing

²CAS Key Laboratory of Nanosystem and Hierarchical Fabrication, National Center for Nanoscience and Technology, Beijing

Received: April 7, 2026; accepted: May 18, 2026; published: May 27, 2026

Abstract

The Reference Intensity Ratio (RIR) method is an efficient and simple approach for Quantitative Phase

*通讯作者。

文章引用: 王志辉, 贺蒙, 李晖. 一种简化的理论计算 RIR 值的方法[J]. 应用物理, 2026, 16(5): 547-555.

DOI: 10.12677/app.2026.165050

Analysis (QPA) in X-Ray Diffraction (XRD). Its accuracy mainly depends on the reliability of the RIR values. However, current mainstream theoretical methods can only calculate RIR values for phases with known crystal structures. To address this issue, a method based on the total coherent scattering power of the unit cell has been proposed. This method can be used to calculate RIR values for phases with unknown crystal structures, but it has a high computational threshold and requires many parameters. Therefore, to further improve the applicability of theoretical RIR calculations, this work develops the coherent scattering approach further. It shows that the RIR value can be calculated using only the unit cell parameters, the chemical formula of the phase, and the corresponding diffraction information. By comparing the calculated results with the RIR data provided by the Crystallography Open Database (COD), good agreement is observed between this method and mainstream theoretical methods. In addition, this method does not require detailed crystal structure information or the chemical content of the unit cell. Therefore, it has wide applicability and strong potential for practical use. It also expands the scope of theoretical RIR calculations and helps promote the application of the RIR method in QPA.

Keywords

Quantitative Phase Analysis, Reference Intensity Ratio, Theoretical Calculation

Copyright © 2026 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

定量相分析(Quantitative Phase Analysis, QPA)作为 X 射线粉末衍射(X-ray Powder Diffraction, PXRD)最重要的应用之一,可以根据混合物的粉末衍射图谱来计算混合物中各组分相的重量分数[1]-[3]。QPA 的基本原理是某一组分相的衍射强度与其在混合物样品中的含量成正比。混合物样品中某一组分相的质量越大,粉末衍射图谱中该组分相对应的衍射峰就越强。然而,不同组分相的相干散射能力是不同的,这与材料自身的性质有关,因此需要对衍射强度进行适当的标准化或模型化处理,以消除不同组分相固有散射能力差异所带来的影响。

基于对这一问题的不同处理方式,QPA 方法发展出多种技术路线。传统的 QPA 方法主要指内标法[4]-[6]。内标法虽然通过向样品中加入内标物成功消除了基体吸收效应的干扰,可以获得较高精度的结果,但该方法对样品具有破坏性,不适合珍贵、稀少的样品,同时,在使用内标法进行定量分析时,要制作额外的样品,收集额外的衍射数据并建立标准曲线,因此该方法在实验上耗时且繁琐。而 Rietveld QPA 方法是一种无标样的 QPA 方法,其使用全谱拟合方法可以减少一些系统误差对定量结果的影响,具有极高的准确度[7] [8]。然而,Rietveld 精修的数学过程极为复杂,且受到一个严格的前提条件限制:即多组分混合物中所有组分相的晶体结构信息必须是完全已知的[9]。因此,该方法不适用对含有未知晶体结构组分相或者非晶相的混合物进行定量分析。

在此背景下,参考强度比(Reference Intensity Ratio, RIR)法凭借其独特的优势脱颖而出,其中 RIR 是指在目标物相与参考物相重量比 1:1 混合的样品的粉末衍射图谱中,目标物相的衍射图谱中的最强特征衍射峰与参考物相的衍射图谱中的最强特征衍射峰的强度之比,其中刚玉(α - Al_2O_3)是最常见的参考物相[10]。RIR 法在本质上可以看作是一种“广义的、无标样的内标法”,它通过引入一个以参考物相(最常见的参考物相是刚玉)最强峰为基准的普适性常数,巧妙地避开了繁琐的校准曲线绘制过程,可以对不同物

相的质量 - 衍射强度进行标准化处理[11]。更为重要的是, 只要掌握了所有组分相的 RIR 值, 只需一个粉末衍射图谱, RIR 法就能够对混合物实现高效的“无标样”的定量分析。因此, RIR 法是一种简单、高效、适用范围较广的 QPA 方法, 在常规表征和工业分析中占据了不可替代的地位[12]。

显然, RIR 法定量分析的最终精度, 既取决于粉末衍射图谱的质量, 更取决于所使用的 RIR 值的准确度。RIR 值的获得主要有两种途径, 分别是实验测量法和理论计算法[10]。自 RIR 概念确立以来, 实验测量法长期被视为获取 RIR 值最直观且基础的手段, 其优势在于能够真实反映目标物相在特定粉末衍射条件下的衍射响应。然而, 高精度的 RIR 值实验测量的门槛较高, 且容易受到样品吸收效应和仪器等因素的影响。因此, 如果没有理论计算 RIR 法作为支撑, 研究人员将缺乏一个理想状态下的绝对基准, 进而无法定量标定所测得的 RIR 值中包含了多少由样品缺陷或仪器因素带来的偏差。

然而, 当前主流的理论计算 RIR 的方法与 Rietveld QPA 方法有着相似的困境: 它们均高度依赖于物相完备的晶体结构信息, 必须预先获知晶胞内所有原子的精确空间坐标。因此, 对于那些未知晶体结构的物相, 主流的计算方法就无法计算出 RIR 值, 从而就无法为实验法校准系统误差。对此, Li 等人从晶胞总的散射能力出发, 指出当所有的衍射都被考虑时, 可以使用一系列虚拟晶胞的结构因子平方和来近似目标物相的结构因子平方和[13]。并在此理论上, 提出了一种可以计算未知晶体结构物相的 RIR 值的新方法, 即只需要知道晶体的晶格参数、晶胞的化学含量以及足够大范围内的衍射信息就可以计算出相应物相的 RIR 值[14]。然而, 晶胞的化学含量描述的是在一个完整的晶胞单位内, 该晶胞包含的原子种类和数量, 与之相对, 晶体的化学式描述的是该晶体各元素相对含量, 后者的测量难度和门槛远远低于前者。所以, 本文在 Li 等人研究的基础上, 进一步指出只需要知道晶体的晶格参数、化学式和足够大范围内的衍射信息就可以计算出相应物相的 RIR 值, 这进一步降低了理论计算 RIR 值的门槛, 可以进一步提高 RIR 方法在 QPA 中的应用。

2. 计算原理

在配备固定接收狭缝的 X 射线衍射仪上, 对平板型某样品进行测量时, 组分相 k 对应晶面族 $\langle hkl \rangle$ 的衍射积分强度 $I_{k,\langle hkl \rangle}$ 为

$$I_{k,\langle hkl \rangle} = \frac{e^4}{64\pi m^2 c^4} I_0 \frac{\lambda^3}{R} G_{k,\langle hkl \rangle} \left| \frac{1}{\mu^*} \frac{w_j}{\rho_j V_j^2} P_{k,\langle hkl \rangle} F_{k,\langle hkl \rangle} \right|^2 \quad (1)$$

式中, $\langle hkl \rangle$ 是一组对称等效反射的代表指数, e 和 m 分别是电子的电荷量与电子质量, c 是光速, I_0 是入射束强度, R 是样品到探测器的距离, λ 是 X 射线的波长, w_j 、 ρ_k 和 V_k 分别为组分相 k 的质量分数、密度与晶胞体积; $P_{k,\langle hkl \rangle}$ 和 $G_{k,\langle hkl \rangle}$ 分别为组分相 k 衍射指数为 $\langle hkl \rangle$ 时的多重性因子与对应的洛伦兹 - 偏振因子, μ^* 是混合物样品的质量吸收系数。

因此, 根据 RIR 的定义, 可得 RIR 的数学表达式为

$$RIR_{k,f} = \frac{I_{k,max}}{I_{f,max}} \quad (2)$$

式中, $RIR_{k,f}$ 是目标物相 k 相对于参考物相 f 的 RIR 值, $I_{k,max}$ 和 $I_{f,max}$ 分别是在目标物相 k 和参考物相 f 按质量比 1:1 的混合物中, 相 k 和相 f 的衍射图谱中最强峰的强度值。

因此, 将公式(1)代入公式(2), RIR 可以表示为

$$RIR_{k,f} = \frac{G_{k,\langle HKL \rangle} * \rho_f V_f^2 * P_{k,\langle HKL \rangle} * |F_{k,\langle HKL \rangle}|^2}{G_{f,\langle HK'L' \rangle} * \rho_k V_k^2 * P_{f,\langle HK'L' \rangle} * |F_{f,\langle HK'L' \rangle}|^2} \quad (3)$$

式中, $\langle HKL \rangle$ 、 $G_{k,\langle HKL \rangle}$ 、 $P_{k,\langle HKL \rangle}$ 和 $F_{k,\langle HKL \rangle}$ 分别是组分相 k 最强峰对应的一组对称等效反射的代表指数、洛伦兹-极化因子、多重性因子与结构因子; $\langle H'K'L' \rangle$ 、 $G_{f,\langle H'K'L' \rangle}$ 、 $P_{f,\langle H'K'L' \rangle}$ 、 $F_{f,\langle H'K'L' \rangle}$ 分别是参考相 k 最强峰对应的一组对称等效反射的代表指数、洛伦兹-极化因子、多重性因子与结构因子。

同时, 由公式(1)可得,

$$\frac{I_{k,max}/G_{k,\langle HKL \rangle}}{I_{k,\langle hkl \rangle}/G_{k,\langle hkl \rangle}} = \frac{P_{k,\langle HKL \rangle} * |F_{k,\langle HKL \rangle}|^2}{P_{k,\langle hkl \rangle} * |F_{k,\langle hkl \rangle}|^2} \quad (4)$$

因此, 由公式(4)可得,

$$\frac{I_{k,max}/G_{k,\langle HKL \rangle}}{\sum_{\langle hkl \rangle} I_{k,\langle hkl \rangle}/G_{k,\langle hkl \rangle}} = \frac{P_{k,\langle HKL \rangle} * |F_{k,\langle HKL \rangle}|^2}{\sum_{\langle hkl \rangle} P_{k,\langle hkl \rangle} * |F_{k,\langle hkl \rangle}|^2} = \frac{P_{k,\langle HKL \rangle} * |F_{k,\langle HKL \rangle}|^2}{\sum_{hkl} |F_{k,hkl}|^2} \quad (5)$$

式中, $F_{k,hkl}$ 是组分相 k 衍射指数为 (hkl) 时的结构因子。

将公式(5)代入公式(3), RIR 可以表示为

$$RIR_{k,f} = \frac{I_{k,max}}{G_{f,\langle H'K'L' \rangle}} \frac{\rho_f V_f^2}{\rho_k V_k^2} \frac{\sum_{hkl} |F_{k,hkl}|^2}{P_{f,\langle H'K'L' \rangle} * |F_{f,\langle H'K'L' \rangle}|^2 \sum_{\langle hkl \rangle} I_{k,\langle hkl \rangle}/G_{k,\langle hkl \rangle}} \quad (6)$$

公式(6)由公式(3)严格理论推导得出, 推导过程中并未引入任何近似处理, 因此两者的计算结果完全相同。而且, 只要粉末衍射图谱中任意两个衍射峰之间的相对大小没有改变, 无论这些衍射峰强度值是否进行了归一化处理, 都可以通过公式(6)计算出 RIR 值。该公式表明只要知道晶胞总的散射能力(即结构因子的平方法)以及相应的衍射信息, 就可以计算出 RIR 值。

因此, Li 等人提出了一种用于计算未知晶体结构晶体相干散射能力的新方法。该方法指出, 考虑到所有的衍射时, 晶胞结构因子的平方和可表示为

$$\sum_{hkl} |F_{k,hkl}|^2 = \sum_{i=1}^N \sum_{h'k'l'} f_{k,i,h'k'l'}^2 \quad (7)$$

式中, $f_{k,i,h'k'l'}$ 是虚拟晶体衍射指数为 $(h'k'l')$ 的结构因子, 该虚拟晶体与组分相 k 具有相同的晶胞参数, 且该虚拟晶胞中仅包含一个位于原点的原子, 该原子的种类与组分相 k 晶胞中 N 个原子中的第 i 个原子相同[13]。基于公式(7), Li 等人提出了 $RIR_{k,f}$ 值可以表示为[14]

$$RIR_{k,f} = \frac{I_{k,max}}{G_{f,\langle H'K'L' \rangle}} \frac{\rho_f V_f^2}{\rho_k V_k^2} \frac{\sum_{i=1}^N \sum_{h'k'l'} f_{k,i,h'k'l'}^2}{P_{f,\langle H'K'L' \rangle} * |F_{f,\langle H'K'L' \rangle}|^2 \sum_{\langle hkl \rangle} I_{k,\langle hkl \rangle}/G_{k,\langle hkl \rangle}} \quad (8)$$

显然, 公式(8)可表示为

$$RIR_{k,f} = \left(\frac{I_{k,max}}{G_{f,\langle H'K'L' \rangle}} \frac{\rho_f V_f^2}{V_k^2} \frac{1}{P_{k,\langle H'K'L' \rangle} * |F_{k,\langle H'K'L' \rangle}|^2 \sum_{\langle hkl \rangle} I_{k,\langle hkl \rangle}/G_{k,\langle hkl \rangle}} \right) * \frac{\sum_{i=1}^N \sum_{h'k'l'} f_{k,i,h'k'l'}^2}{\rho_k} \quad (9)$$

同时, 公式(9)可以被分为两部分, 前半部分与晶格参数和相对应的衍射信息有关, 后半部分与晶胞

的化学含量有关。

显然,

$$\rho_k = \frac{\sum_{i=1}^N m_{i,k}}{V_k} = \frac{Z_k * \sum_{i'=1}^{N'} m_{i',k}}{V_k} = \frac{Z_k * m_{k,m}}{V_k} = Z_k * \rho_{k,m} \quad (10)$$

$$\sum_N \sum_{h'k'l'} f_{i,h'k'l'}^2 = Z_k * \sum_{N'} \sum_{h'k'l'} f_{i,h'k'l'}^2 \quad (11)$$

式中, $m_{i,k}$ 为组分相 k 晶胞中 N 个原子中的第 i 个原子的质量, $m_{i',k}$ 为组分相 k 一个化学式所表示的 N' 个原子中的第 i' 个原子的质量, $m_{k,m}$ 为组分相 k 一个化学式所表示的 N' 个原子的质量总和, Z_k 为组分相 k 晶胞中所含化学式的个数, $\rho_{k,m}$ 为仅含一个化学式所代表 N' 个原子的虚拟晶胞的密度。

根据公式(10)和公式(11), Z_k 值可以被消去, 公式(9)的第二部分可以表示为

$$\frac{\sum_{i=1}^N \sum_{h'k'l'} f_{k,i,h'k'l'}^2}{\rho_k} = \frac{\sum_{i'=1}^{N'} \sum_{h'k'l'} f_{k,i',h'k'l'}^2}{\rho_{k,m}} \quad (12)$$

将公式(12)代入公式(9), 则 $RIR_{k,f}$ 值可以表示为

$$RIR_{k,f} = \frac{I_{k,max}}{G_{f,\langle H'K'L' \rangle}} \frac{\rho_f V_f^2}{\rho_{k,m} V_k^2} \frac{\sum_{i'=1}^{N'} \sum_{h'k'l'} f_{k,i',h'k'l'}^2}{P_{k,\langle H'K'L' \rangle} \left| F_{k,\langle H'K'L' \rangle} \right|^2 \sum_{\langle hkl \rangle} I_{k,\langle hkl \rangle} / G_{k,\langle hkl \rangle}} \quad (13)$$

公式(13)表明, 无需知道晶胞中的化学含量, 只要物相的化学式、晶格参数以及相对应的衍射信息是已知的, 就可以计算出该物相的 RIR 值, 这进一步提高了理论计算 RIR 法的适用范围, 有利于提高 RIR 法在定量 QPA 中的应用范围。

3. 验证

为验证这一理论的有效性, 本文选择了晶体学开放数据库(Crystallography Open Database, COD)的数据作为测试对象。COD 数据库是目前全球规模最大、学术认可度最高的免费开源晶体结构数据库, 库内所有条目均有对应的标准化晶体学信息文件(Crystallographic Information File, CIF) [15] [16]。而在实际的物相分析中, 许多权威的粉末衍射分析软件(如 Match)会提取 COD 数据库中的结构信息, 并通过严谨的晶体学衍射公式进行理论计算, 从而生成用于物相检索和定量分析的粉末衍射数据库。因此, 以 COD 数据库为基础构建的 COD 衍射数据库本质上是一个计算库, 其中每一条目数据都标注了 RIR 值, 该值可以作为本文计算结果准确度的判定标准。在实际应用该方法计算未知晶体结构物相的 RIR 值时, 往往难以提前获知该物相精确的原子热振动情况, 因此, 为了最大限度地贴合这一使用前提和方便计算, 本文计算过程中所有元素的温度因子统一设置为 1。

3.1. 数据验证

首先, 本文使用 COD 衍射数据库中的化学式和相对强度数据计算了一些 ID 靠前的物相的 RIR 值, 并将该值与 COD 衍射数据库中的参考值进行了对比, 结果如表 1 所示。从表 1 中可知, 使用 COD 衍射数据库中化学式和相对强度计算出来的 RIR 值与数据库中已有的 RIR 值具有较好的一致性, 其中, 偏差最大的计算值源自 ID 为 1000000 的 $AlC_3H_{17}N_2O_8P_2$ 晶体, 但其只有不到 30% 的相对偏差, 而其余的计算值的相对偏差普遍都在 10% 左右。因此, 理论上可以直接使用晶体的化学式、晶胞参数以及相对应的衍

射信息来计算相应物相的 RIR 值。

Table 1. Comparison between the RIR_{cal} values calculated from the relative intensities in the COD diffraction database and the RIR_{cod} values in the database

表 1. 根据 COD 衍射数据库中相对强度计算出来的 RIR_{cod} 值与数据库中的 RIR_{cal} 值的对比

COD ID	化学式	空间群	RIR_{cod}	RIR_{cal}
1000000	$AlC_5H_{17}N_2O_8P_2$	$P2_1/n$	1.68	2.166
1000005	$H_3Sr_5V_3F_6O_6$	$P2_1/n$	0.783	0.773
1000007	$CaMgO_6Si_2$	$C2/c$	1.271	0.996
1000017	Al_2O_3	$R\bar{3}c$	0.999	1.056
1000022	$CaTiO_3$	$Pnma$	2.924	2.266
1000023	$Cu_3Fe_4P_6O_{24}$	$P\bar{1}$	1.324	1.218
1000025	$LaNi_5$	$P6/mmm$	8.539	7.814
1000026	MgB_2	$P6/mmm$	2.349	2.258
1000028	$Na_8Al_6Si_6Cl_2O_{24}$	$P\bar{4}3n$	3.178	3.363
1000029	$Y_5Si_{9.3}Al_{2.7}N_{15.1}O_9$	$P3_1c$	0.916	1.130
1000030	$YBa_2Cu_3O_{6.9}$	$Pmmm$	4.957	4.301

为了进一步验证该方法的普适性，本文统计了通过 COD 衍射数据库中 ID 从 1000000~1011263 之间的 4000 个晶体数据中化学式和相对强度计算的 RIR 值与 COD 衍射数据库中的 RIR 值的偏离程度。本文使用两者的比值来表示数据的偏离程度，其中 COD 衍射数据库中 RIR 参考值作为分母，如图 1 所示。由图 1 可知，绝大多数的计算 RIR 值与数据库中的参考 RIR 值具有较好的一致性，其中有 53.8% 的数据偏差在 10% 内，有 86% 的数据偏差在 20% 内，因此可以使用该方法计算 RIR 值。

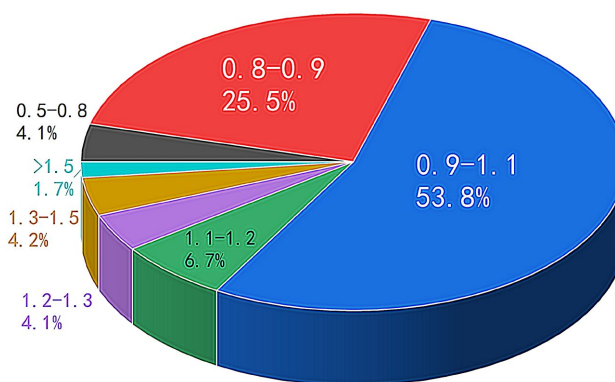


Figure 1. Statistical chart of deviation between RIR calculated values and RIR reference values
图 1. RIR 计算值与 RIR 参考值的偏差统计图

3.2. 分析

尽管绝大多数的 RIR 计算值与 RIR 参考值具有较好的一致性，但是还是有少数 RIR 计算值与数据库中

的 RIR 参考值偏差过大。为此, 本文选择了 Cl_5P (ID: 1010411)、 O_4SiZr (ID: 1011261) 和 $\text{Y}_2\text{Mo}_2\text{O}_{12}$ (ID: 1005000) 数据来进行具体分析, 如表 2 所示。

Table 2. Data with relatively large deviations in calculation results

表 2. 部分计算结果偏差较大的数据

COD ID	化学式	空间群	RIR_{cod}	RIR_{cal}
1010411	Cl_5P	$P4/n$	11.8	4.51
1011261	O_4SiZr	$I4_1/amd$	11.3	5.62
1005000	$\text{Y}_2\text{Mo}_2\text{O}_{12}$	$C2/m$	0.277	14.1

为此, 本文首先查阅了这些晶体相对应的 CIF, 发现对于 Cl_5P (ID: 1010411), 其原始的晶体结构数据存在问题, 比如晶体结构中 Cl 原子的坐标相同且占位率超过 1, 这显然是不符合晶体学规范, 无实际物理意义, 如表 3 所示。

Table 3. Crystal structure information of Cl_5P (ID: 1010411)

表 3. Cl_5P (ID: 1010411) 的晶体结构信息

化学式	Cl_5P					
空间群	$P4/n$					
晶胞参数	a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)
	9.2	9.2	7.4	90	90	90
原子位置	符号	x	y	z	Occ.	Site
	P	0	0	0	1	2a
	P	0	0.5	0.625	1	2c
	Cl	-1	-1	-1	2	4f
	Cl	-1	-1	-1	1.5	8g

而对于 O_4SiZr (ID: 1011261) 数据, 其有相似的原因, 比如晶体结构中 O 原子和 Zr 原子共有 1 个晶格位点, 且占位率均大于等于 1, 如表 4 所示。

Table 4. Crystal structure information of O_4SiZr (ID: 1011261)

表 4. O_4SiZr (ID: 1011261) 的晶体结构信息

化学式	O_4SiZr					
空间群	$I4_1/amd$					
晶胞参数	a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)
	6.28	6.58	5.93	90	90	90
原子位置	符号	x	y	z	Occ.	Site
	Zr	0	0	0	1	4a
	Si	0	0	0.5	1	4b
	O	-1	-1	-1	4	4a

而对于 $Y_2Mo_2O_{12}$ (ID: 1005000), 其晶体结构信息无明显错误, 如表 5 所示。然而, 本文却发现, 通过晶体结构计算的粉末衍射图谱与数据库中衍射数据存在明显不同, 因此为了交叉验证, 本文又查询了 ICDD PDF4 数据库中 ID 为 04-010-9995 的衍射数据, 其与理论计算图谱相似, 而与数据库中衍射数据存在明显不同, 比如最强峰的位置, 如图 2 所示。

Table 5. Crystal structure information of $Y_2Mo_2O_{12}$ (ID: 1005000)

表 5. $Y_2Mo_2O_{12}$ (ID: 1005000)的晶体结构信息

化学式	$Y_2Mo_2O_{12}$					
空间群	C2/m					
晶胞参数	a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)
	12.2376	5.7177	7.4835	90	108.034	90
原子位置	符号	x	y	z	Occ.	Site
	Mo	0	0.7183	0	1	4g
	Y	0.19364	0	0.36027	1	4i
	Y	0.81488	0	0.1764	1	4i
	Y	0	0.5	0.5	1	2d
	O	0.663	0.2544	0.0818	1	8j
	O	0.8454	0.7513	0.4245	1	8j
	O	0.5002	0	0.7971	1	4i

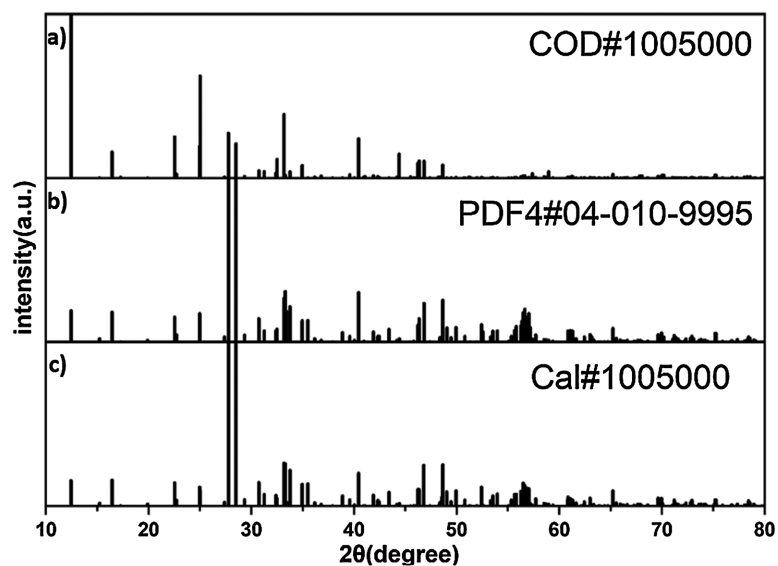


Figure 2. Diffraction patterns of $Y_2Mo_2O_{12}$: (a) COD diffraction database; (b) PDF4 database; (c) Theoretical calculations

图 2. $Y_2Mo_2O_{12}$ 的衍射图谱: (a) COD 衍射数据库; (b) PDF4 数据库; (c) 理论计算

因此, 本文可断定 $Y_2Mo_2O_{12}$ (ID: 1005000)的衍射数据存在一定的错误, 因此通过该数据计算出来的 RIR 值有较大的偏差并不能否定该方法的有效性。

综上可得, 虽然这 3 个 RIR 计算值与数据库中的 RIR 参考值偏差较大, 但由于晶体结构数据存在错误或者衍射数据有误, 因此并不能否认本文所提方法的有效性, 相反, 这极大地提高了本文所提方法的

权威性, 即只有衍射数据和 RIR 参考值都是准确的时候, 计算出来的 RIR 值与参考值才具有较好的一致性, 反之, 衍射数据和 RIR 值至少有一个数据是错误的。

4. 结论

本文提出了一种新的计算 RIR 值的方法, 只要晶体的化学式、晶胞参数以及相对应的衍射信息是已知的, 无需其他条件, 就可以计算出相应的 RIR 值。COD 衍射数据库的计算结果表明, 该方法计算所得的 RIR 值与 COD 衍射数据库中的理论值具有较好的一致性。然而, 使用本文所提出的方法计算出来的 RIR 值与实际值存在一定的偏差, 因此请谨慎使用。

参考文献

- [1] Hillier, S. (1999) Quantitative Analysis of Clay and Other Minerals in Sandstones by X-Ray Powder Diffraction (XRPD). In: Worden, R.H. and Morad, S., Eds., *Clay Mineral Cements in Sandstones*, Blackwell Publishing, 213-251.
- [2] Norrish, K. (1962) Quantitative Analysis by X-Ray Diffraction. *Clay Minerals*, **5**, 98-109. <https://doi.org/10.1180/claymin.1962.005.28.06>
- [3] Xiao, J., Song, Y. and Li, Y. (2023) Comparison of Quantitative X-Ray Diffraction Mineral Analysis Methods. *Minerals*, **13**, Article No. 566. <https://doi.org/10.3390/min13040566>
- [4] Clark, G.L. and Reynolds, D.H. (1936) Quantitative Analysis of Mine Dusts: An X-Ray Diffraction Method. *Industrial & Engineering Chemistry Analytical Edition*, **8**, 36-40. <https://doi.org/10.1021/ac50099a015>
- [5] Alexander, L. and Klug, H.P. (1948) Basic Aspects of X-Ray Absorption in Quantitative Diffraction Analysis of Powder Mixtures. *Analytical Chemistry*, **20**, 886-889. <https://doi.org/10.1021/ac60022a002>
- [6] Chung, F.H. (1974) Quantitative Interpretation of X-Ray Diffraction Patterns of Mixtures. I. Matrix-Flushing Method for Quantitative Multicomponent Analysis. *Journal of Applied Crystallography*, **7**, 519-525. <https://doi.org/10.1107/s0021889874010375>
- [7] Hill, R.J. and Howard, C.J. (1987) Quantitative Phase Analysis from Neutron Powder Diffraction Data Using the Rietveld Method. *Journal of Applied Crystallography*, **20**, 467-474. <https://doi.org/10.1107/s0021889887086199>
- [8] Smith, D.K., Johnson, G.G., Scheible, A., Wims, A.M., Johnson, J.L. and Ullmann, G. (1987) Quantitative X-Ray Powder Diffraction Method Using the Full Diffraction Pattern. *Powder Diffraction*, **2**, 73-77. <https://doi.org/10.1017/s0885715600012409>
- [9] Rietveld, H.M. (1969) A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures. *Journal of Applied Crystallography*, **2**, 65-71. <https://doi.org/10.1107/s0021889869006558>
- [10] Hubbard, C.R. and Snyder, R.L. (1988) RIR—Measurement and Use in Quantitative XRD. *Powder Diffraction*, **3**, 74-77. <https://doi.org/10.1017/s0885715600013257>
- [11] Hubbard, C.R., Evans, E.H. and Smith, D.K. (1976) The Reference Intensity Ratio, I/I_c , for Computer Simulated Powder Patterns. *Journal of Applied Crystallography*, **9**, 169-174. <https://doi.org/10.1107/s0021889876010807>
- [12] Gualtieri, A.F. (2000) Accuracy of XRPD QPA Using the Combined Rietveld-RIR Method. *Journal of Applied Crystallography*, **33**, 267-278. <https://doi.org/10.1107/s002188989901643x>
- [13] Li, H., He, M. and Zhang, Z. (2022) Method of Calculating the Coherent Scattering Power of Crystals with Unknown Atomic Arrangements and Its Application in the Quantitative Phase Analysis. *Powder Diffraction*, **37**, 34-39. <https://doi.org/10.1017/s0885715621000609>
- [14] Li, H. and He, M. (2023) Calculating the Reference Intensity Ratio of Crystalline Phases with Unknown Atomic Arrangements Using the Lattice Parameters and Chemical Information. *Journal of Applied Crystallography*, **56**, 1707-1713. <https://doi.org/10.1107/s1600576723008890>
- [15] Gražulis, S., Chateigner, D., Downs, R.T., Yokochi, A.F.T., Quirós, M., Lutterotti, L., et al. (2009) Crystallography Open Database—An Open-Access Collection of Crystal Structures. *Journal of Applied Crystallography*, **42**, 726-729. <https://doi.org/10.1107/s0021889809016690>
- [16] Gražulis, S., Merkys, A., Vaitkus, A. and Okulič-Kazarinas, M. (2015) Computing Stoichiometric Molecular Composition from Crystal Structures. *Journal of Applied Crystallography*, **48**, 85-91. <https://doi.org/10.1107/s1600576714025904>