Xert Highscore 使用手册

许聚良 编

武汉科技大学

2008 年 3 月

Xpert Highscore

前言.....4
一、XpertHighscore 简介及安装.....5
简介.....5
安装.....5
建立索引.....6
二、 文件格式及转换.....7
打开文件.....7
数据保存及格式转换.....8
批量数据格式转换.....9
三、 工具栏介绍.....11
File&Edit 菜单的介绍.....11
View 菜单的介绍.....12
指针模式子菜单的介绍.....13
显示模式子菜单的介绍.....13
Treatment 菜单的介绍.....14
Referencepatterns 菜单的介绍.....14
Analysis 菜单的介绍.....15
Reports&Tools 菜单介绍.....15
Customize 菜单介绍.....16
四、 窗口介绍.....17
五、命令介绍.....18
Stripkα2：.....18
Peaksearch：.....18
Deletebackground.....19
Smoothing.....20
Insertpeak.....21
Deletepeak：.....22
Labelpeaks.....23
六、 定性相分析和 RIR 半定量.....24
批处理命令.....24
分步处理.....25
RIR 半定量分析.....29
RIR 半定量的改进&修改、制作 PDF 卡片.....30
自动生成报告.....31
文件打印.....33
七、 几个 Tools 的应用.....34
Spectrallines.....34
Braggcalculator.....34
Ａ/βcalculator.....35
MAC（质量吸收系数）Calculator.....35
Scherrercalculator.....36
晶粒细化与晶格畸变计算原理.....37
八、衍射图谱模拟合成.....39

利用若干峰值模拟衍射谱. 39
根据卡片模拟衍射谱. 41
实测谱和卡片模拟合成新谱. 41
两张实测谱合成新谱. 42
九、编写批处理命令. 43
后记. 45

前　言

X 射线衍射技术作为表征材料性能强有力的手段之一，越来越受到人们的重视，在材料、物理、化工等等行业应用越来越广。随着仪器制造水平的提高以及计算机技术的发展，现代化的衍射仪也步入了自动化、高精度、高效率的新时代。数据的采集和分析都交由专业的软件完成，而对这些软件的熟练使用就必然成为广大研究者不可或缺的技能。

对于很多刚刚接触 X 射线衍射的人来说，实践经验尚浅会遇到很多困难。有感于初学时走了不少的弯路，不想后学者浪费无谓的时间，遂编写本手册。由于 Xpert Highscore 的运用灵活多变，我只能写一些最基本的操作，为初学者提供一个最基本的套路。等使用者对这些基本操作熟练掌握以后，可以根据个人的习惯量身定做更好的使用方法。

Xpert Highscore 有很多个版本。最初的设计可能是由 Highscore 进行物相检索，由 Plus 承担结构分析，如今新推出的 Xpert HighscorePlus 已集二者功能于一体。不同的版本之间虽有差异，但界面和基本的操作大致相同，本手册编写时依据的是 1.0a 版，希望不同版本的使用者提起注意。需要说明的是，本手册中许多菜单命令的介绍是源自帕纳科公司陆金生教授的翻译，在此特别致敬。

由于本人能力所限，疏漏错失之处在所难免，希望读者不吝指教，以期将来改正。

联系方式：

wustliang@sohu.com 。

编者 2008 年 3 月于武汉

一 、Xpert Highscore 简介及安装

简介

Xpert Highscore 是荷兰 philips（现帕纳科）分析仪器公司推出的一款专门用于 xrd 物相分析的软件，操作简单方便，是我见到的物相检索类最好的软件之一。它采用全新的寻峰检索数学模型。在传统的以峰位、峰强比为主要检索依据的基础上，增加了对峰形的考察并自动拟合，自动化、智能化对原始数据进行寻峰和检索，具有强大的数据处理功能。还可以编写批处理命令，对于峰形类似系列的衍射谱，均一键搞定。能自动生成试验分析报告。

安装

最好是安装在英文操作系统下，否则会出现乱码。安装时程序默认目录在 C 盘，程序文件和数据库文件一起大约需要 700M 的空间。

计算机最低配置：

CUP：500MHz；内存：128M；显示器：15 吋，256 色；软件所需运行空间 1G。

安装完毕后桌面即出现快捷方式，双击图标，出现如下（图 1）界面：

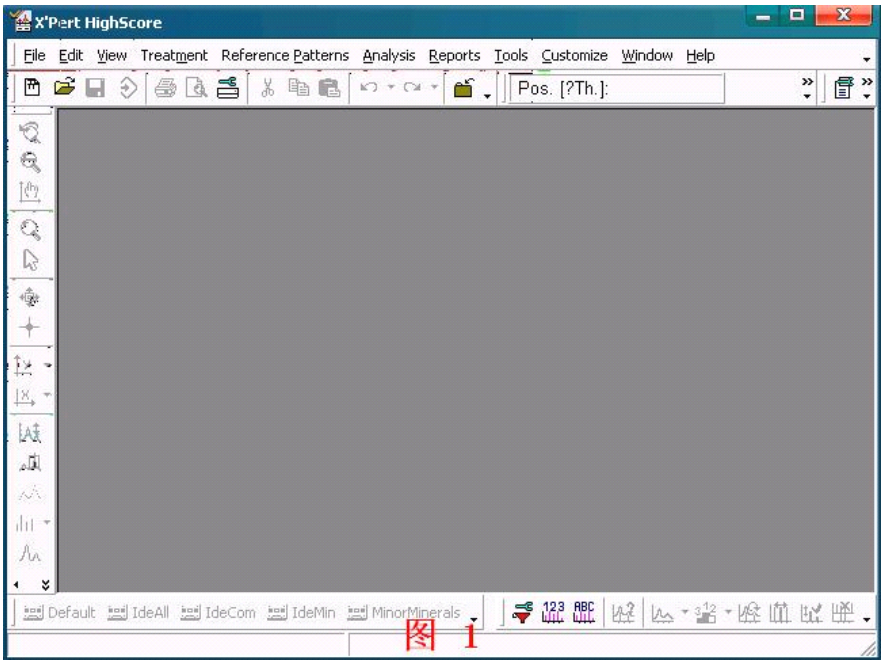


图 1

此时程序尚不能立即使用，因为它还没有和 PDF 数据库建立有效的连接。Philips 公司为 Highscore 1.0a 版提供 ICDD(国际晶体粉末衍射中心)的 PDF2 (粉末衍射文件)标准数据库，里面有十几万张衍射卡片。ICDD 每年都对卡片进行更新，使用者应当注意。

建立索引

1. 由于建立索引所需时间比较长（512M 内存大约 30min）建议先将 PDF 数据库拷贝到硬盘上。

2. 如图 2，3 所示选择菜单：customize→programs settings→reference patterns。

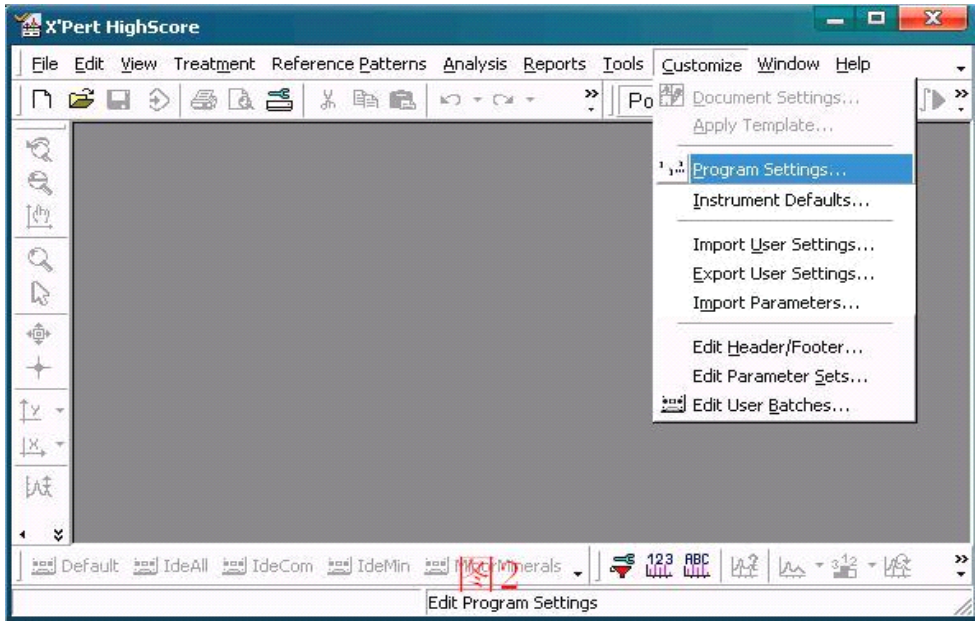


图 2

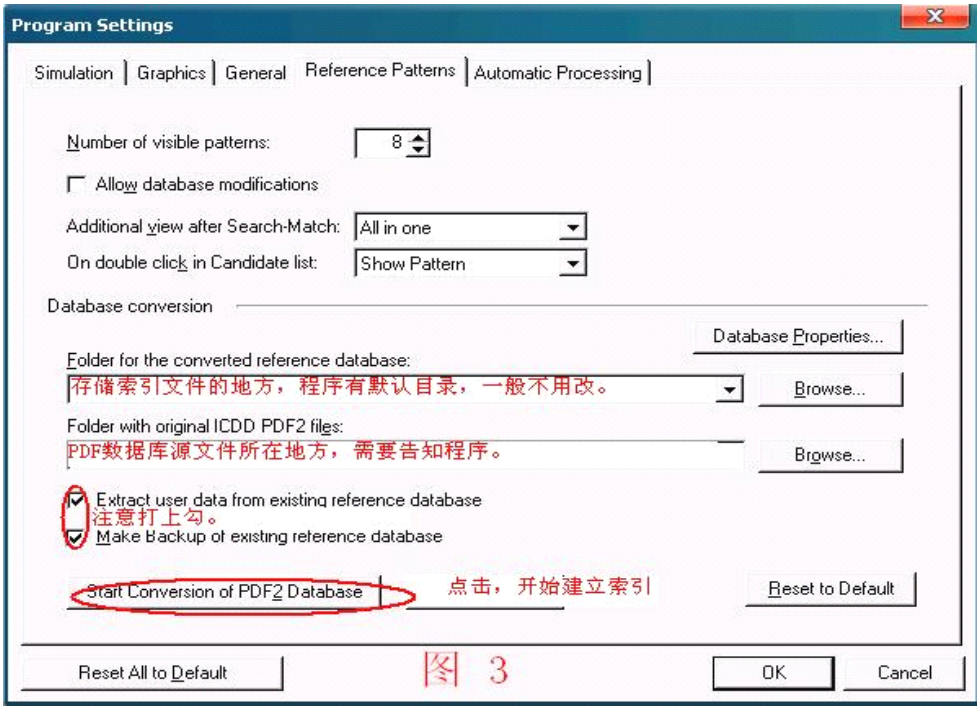


图 3

开始后，在程序的最下方显示卡片索引建立的情况，大约半个小时完成。

二、文件格式及转换

打开文件

点击 open 会弹出一个对话框，查找文件所在的目录，Xpert Highscore 可以打开很多种格式的数据，philips 衍射仪形成的数据格式为*.rd，如图 4。

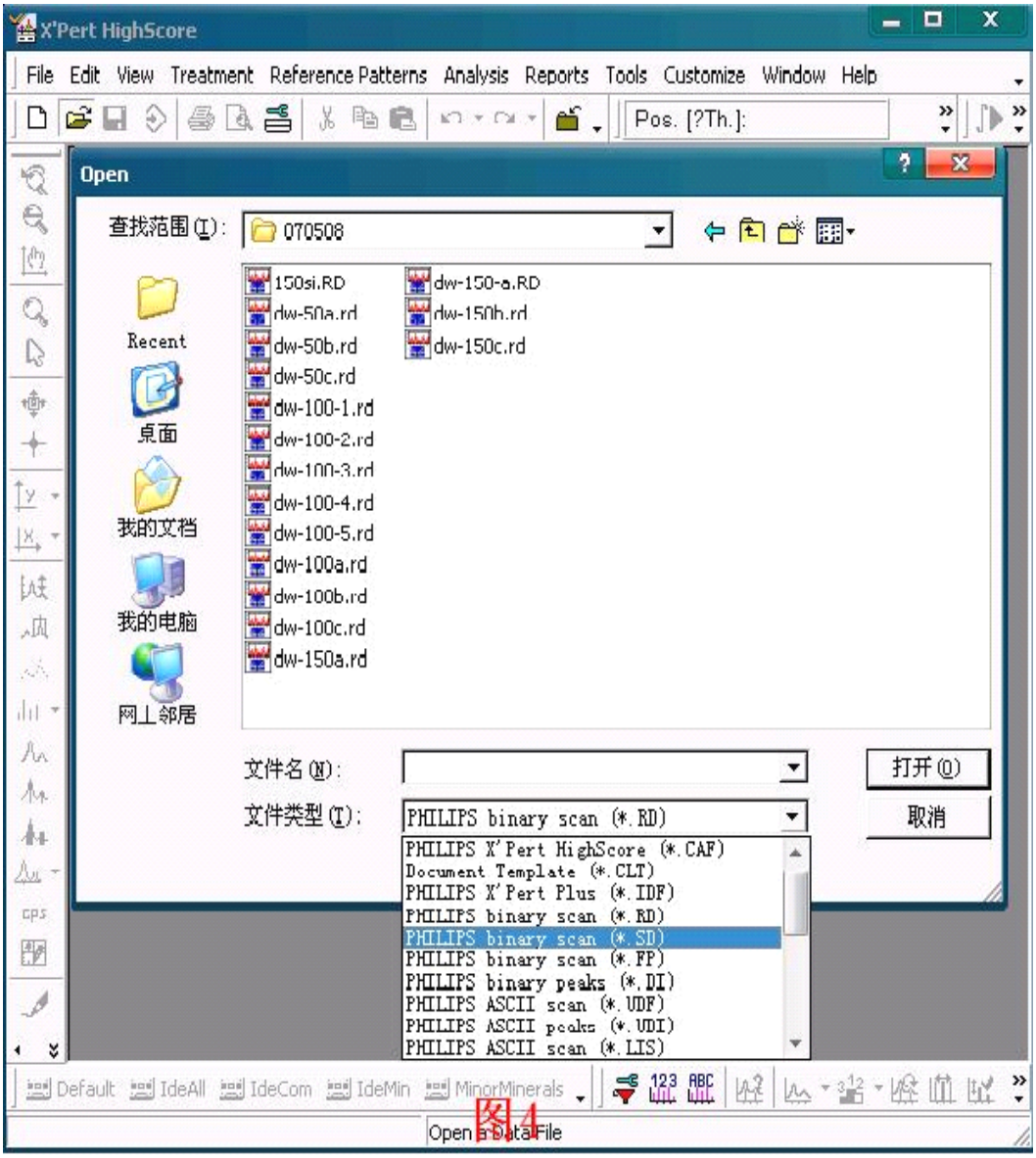


图4

数据保存及格式转换

Xpert Highscore 本身不具有的功能可以通过其他的软件来完成，有时候会遇到数据格式不能相互调用的情况，在此 Xpert Highscore 给我们提供了一个很好数据转换平台。操作菜单为 open→save as，就可以完成数据格式的转换。

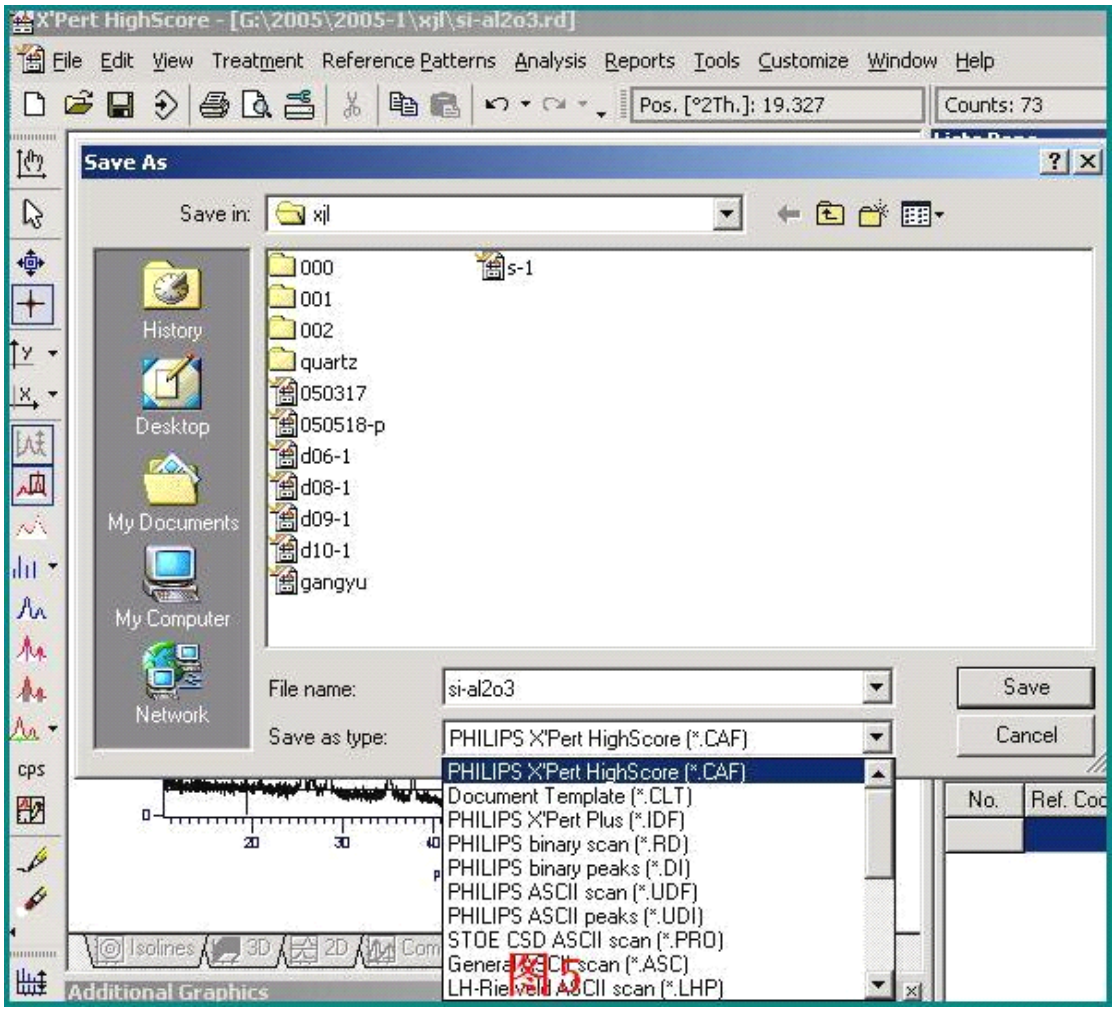


图5

批量数据格式转换

有时候，需要转换的数据可能不止一个，Xpert Highscore 也可进行批量转换。

方法如下：先打开一个需要转换的数据，然后选择菜单：file→insert（图 6）。

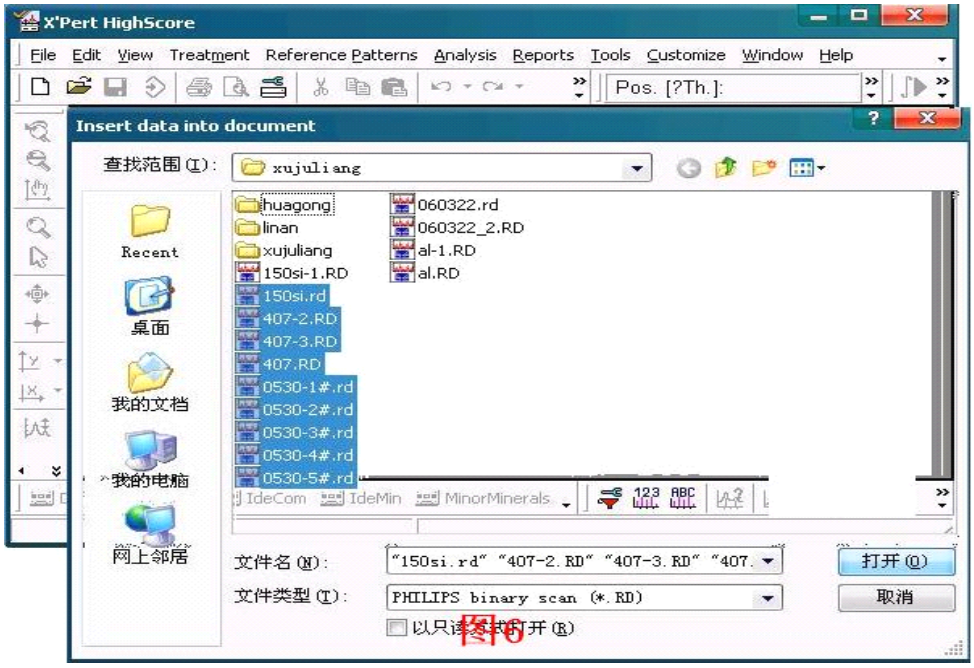


图6

选中所有需要进行格式转换的文件（可按住 shift 逐个选择，也可拖动鼠标多个选择），点击打开，程序主窗口会显示多个图片（图 7）：

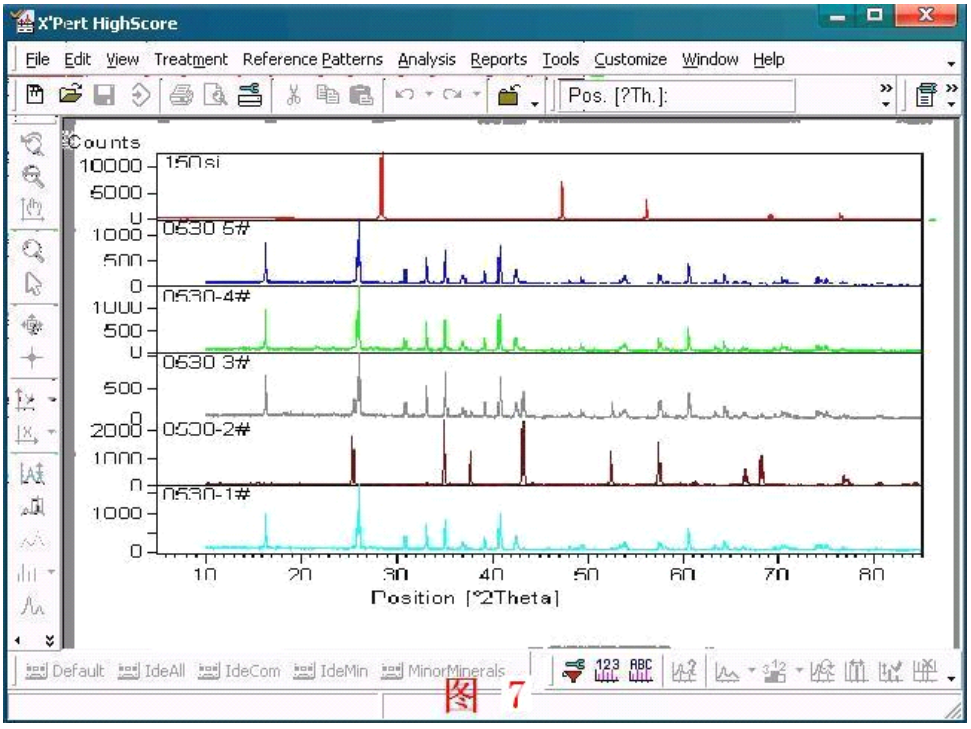


图 7

然后选择菜单 file→save as，会弹出窗口（图 8）：

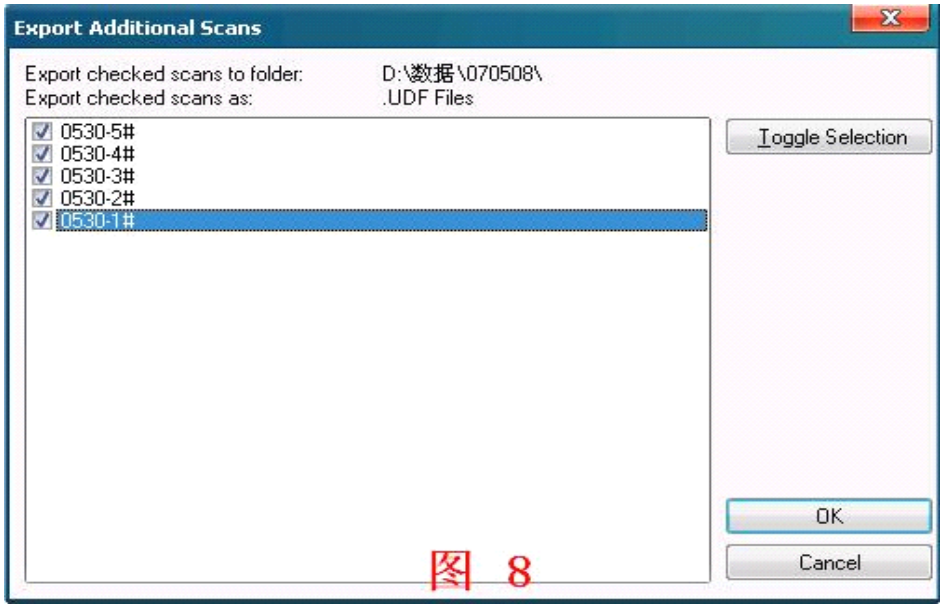
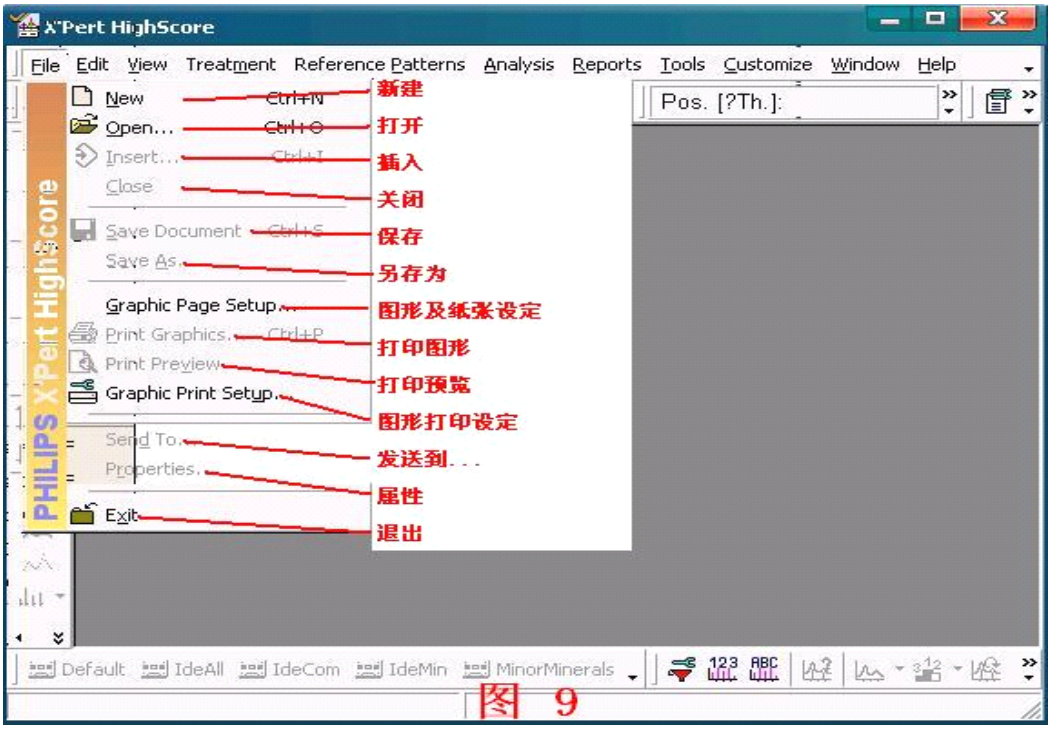


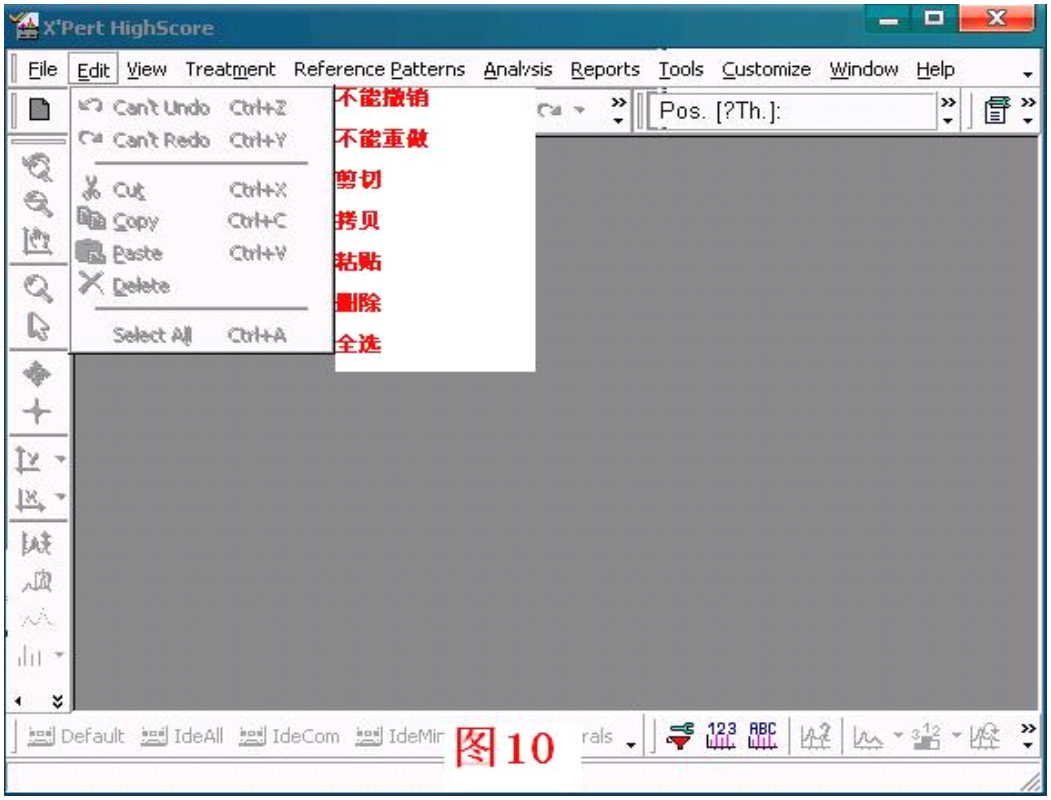
图 8

在数据名前的小方框内打上勾，然后点击 ok，所有数据都进行格式转换。

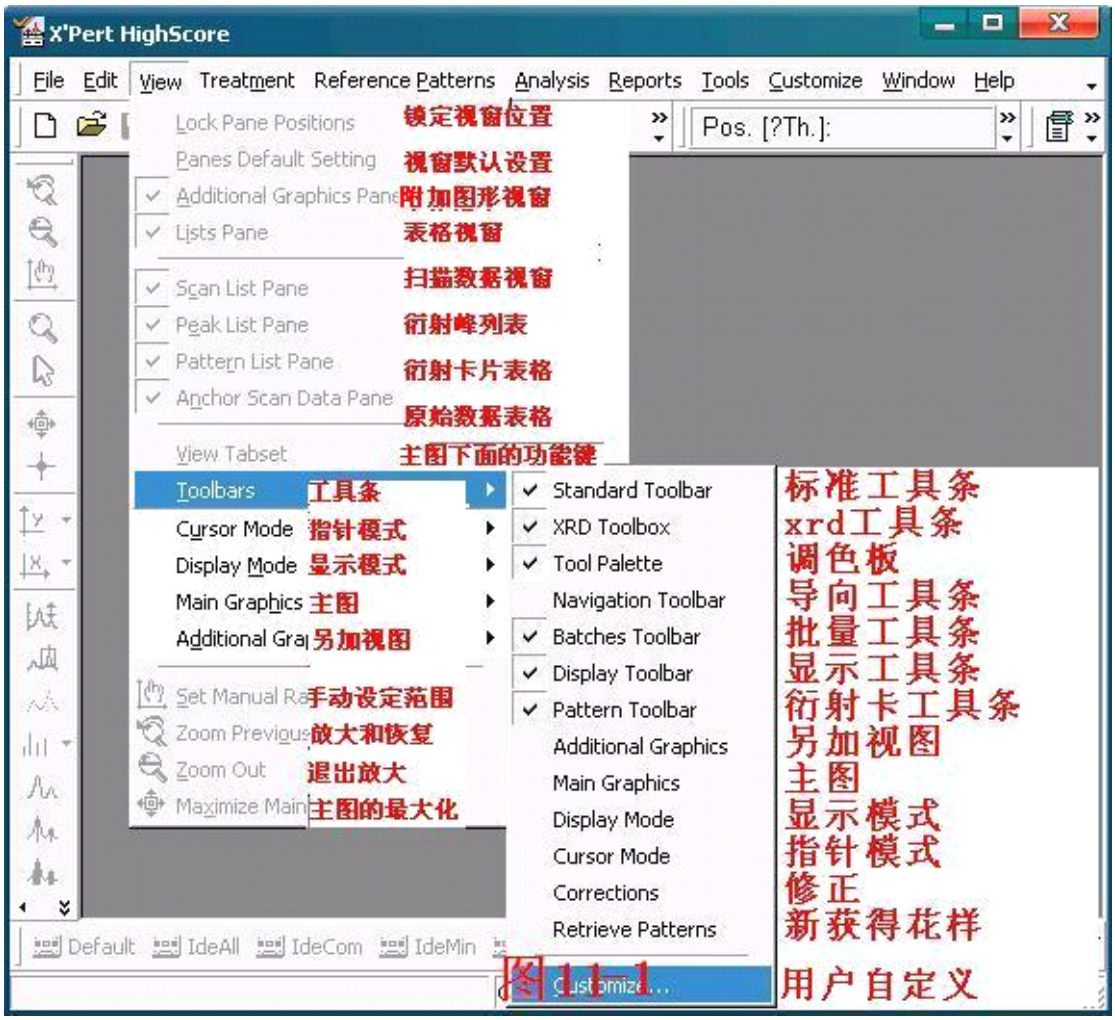
三、工具栏介绍

File&Edit 菜单的介绍





View 菜单的介绍

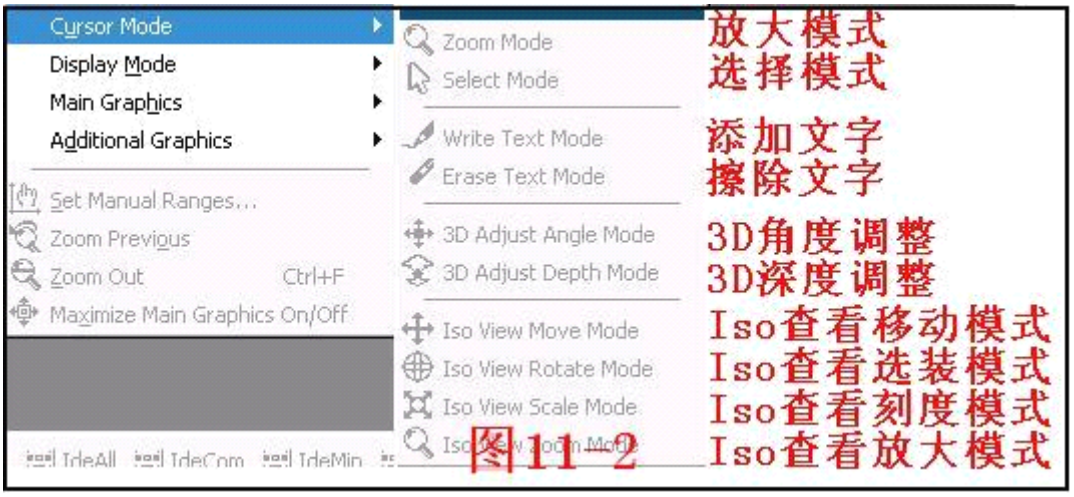


两点说明：

1. Lock pane positions 按下此指令，屏幕上右面的 lists pane 不能随意上下移动，也不能加在左面主图及附加图的中间，只能左右移动。

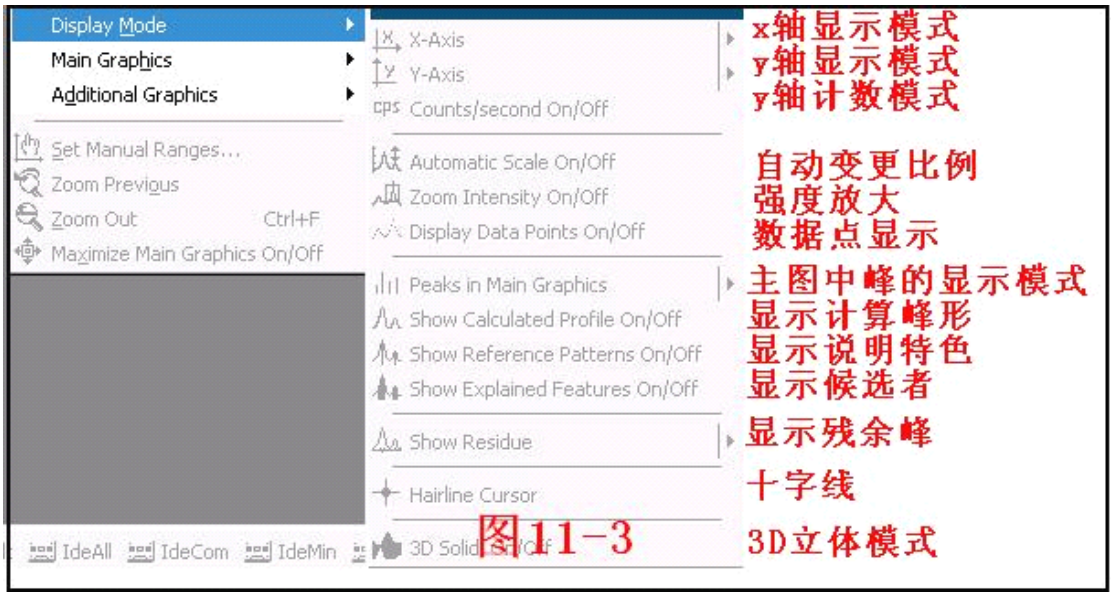
2. Pane default setting 此命令将全屏幕划分为三个部分，左上为主图，左下为附加视图，右上为衍射花样及匹配情况的各种表格。

指针模式子菜单的介绍



说明：按住左键拖动即可放大，在放大的情况下双击即复原。

显示模式子菜单的介绍



说明：X 轴的显示模式，一般采用 2　模式，y 轴一般用线性模式。

Treatment 菜单的介绍

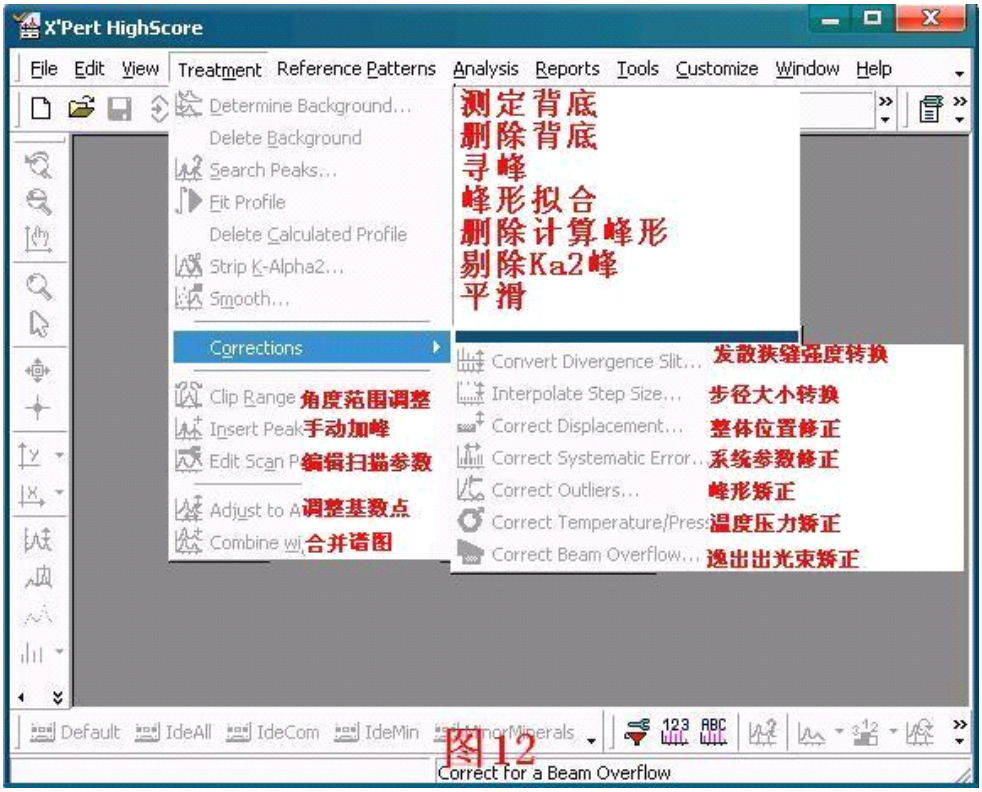


图12

说明：这些常用的命令在下一章中会有详细的介绍。

Reference patterns 菜单的介绍

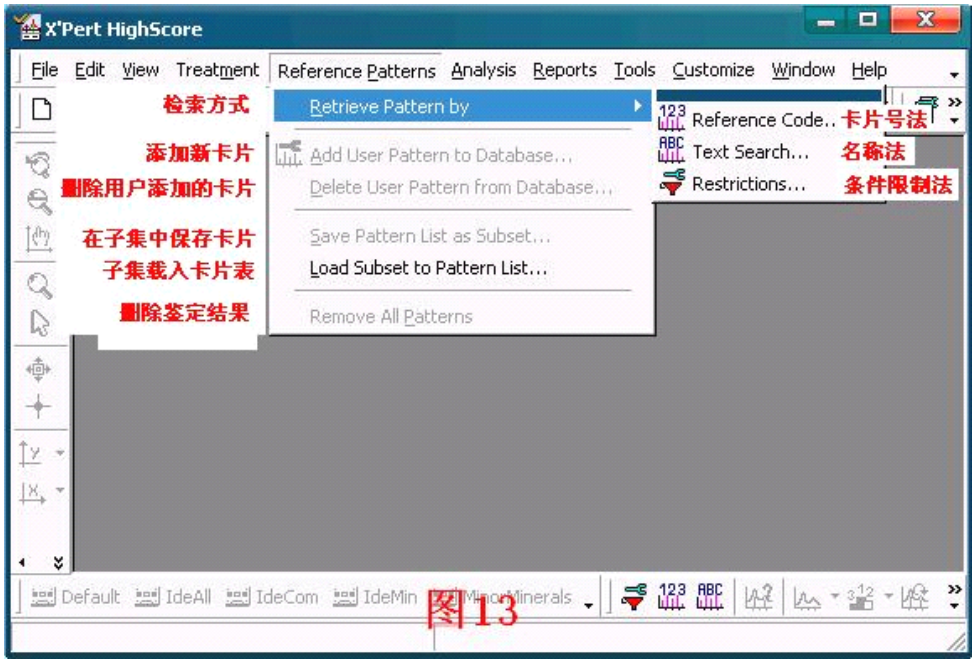


图13

Analysis 菜单的介绍

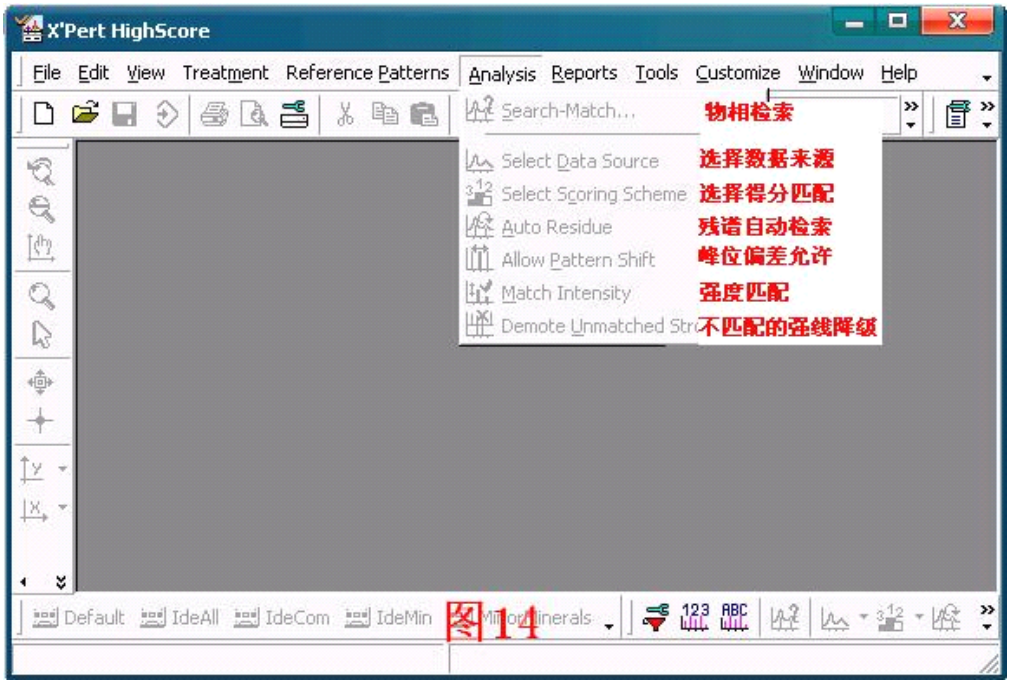


图14

Reports & Tools 菜单介绍

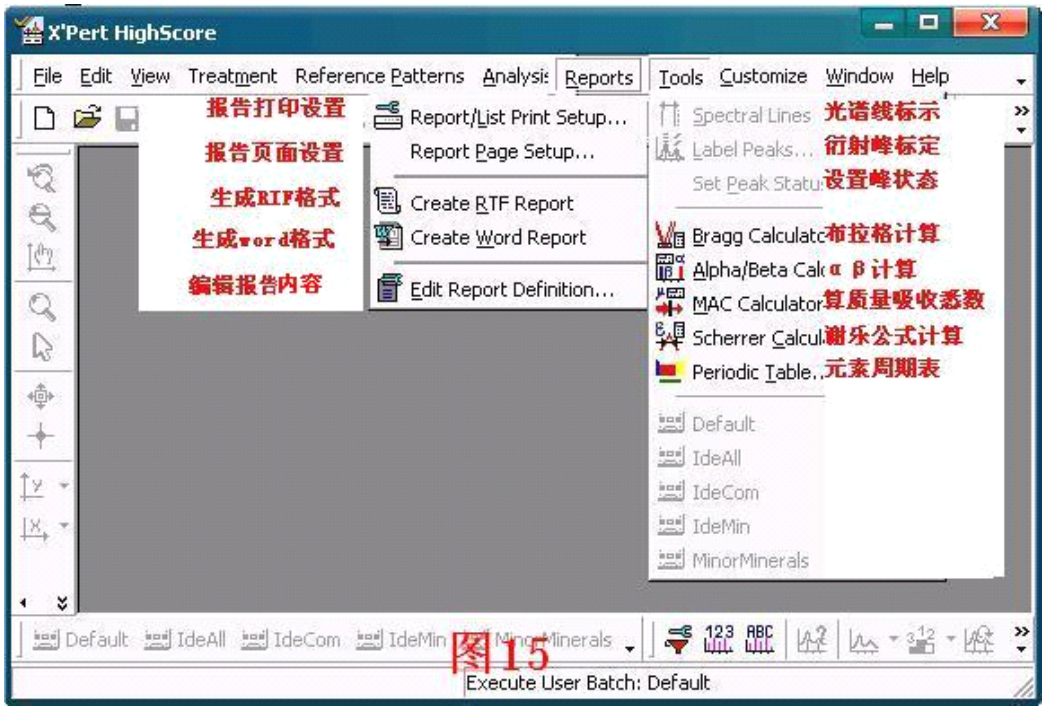
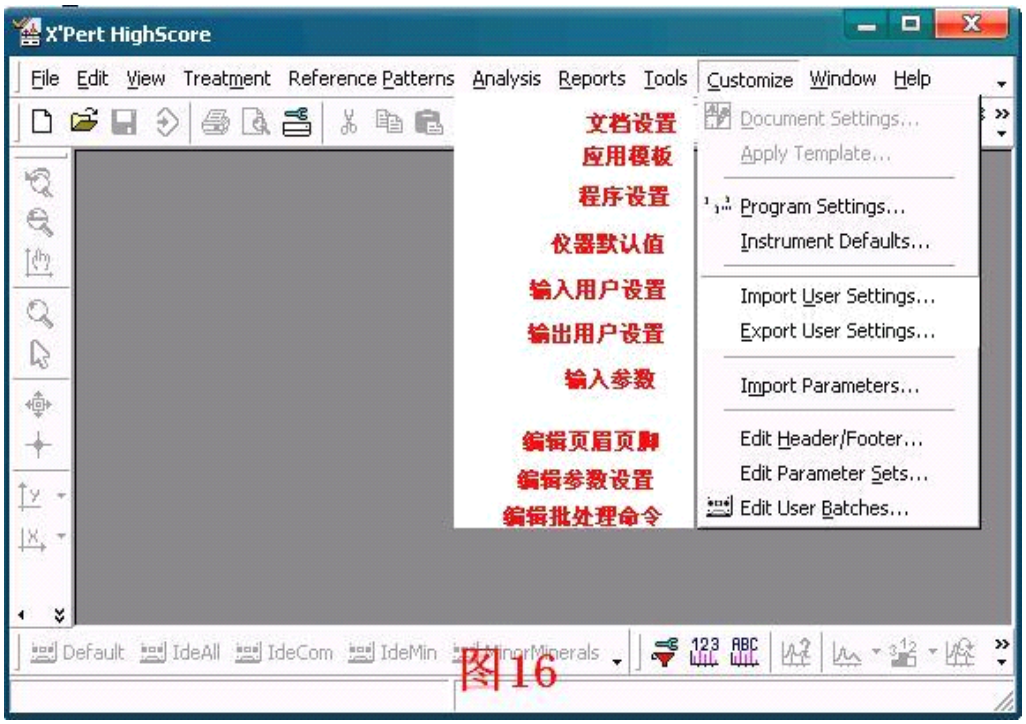


图15

Customize 菜单介绍



四、窗口介绍

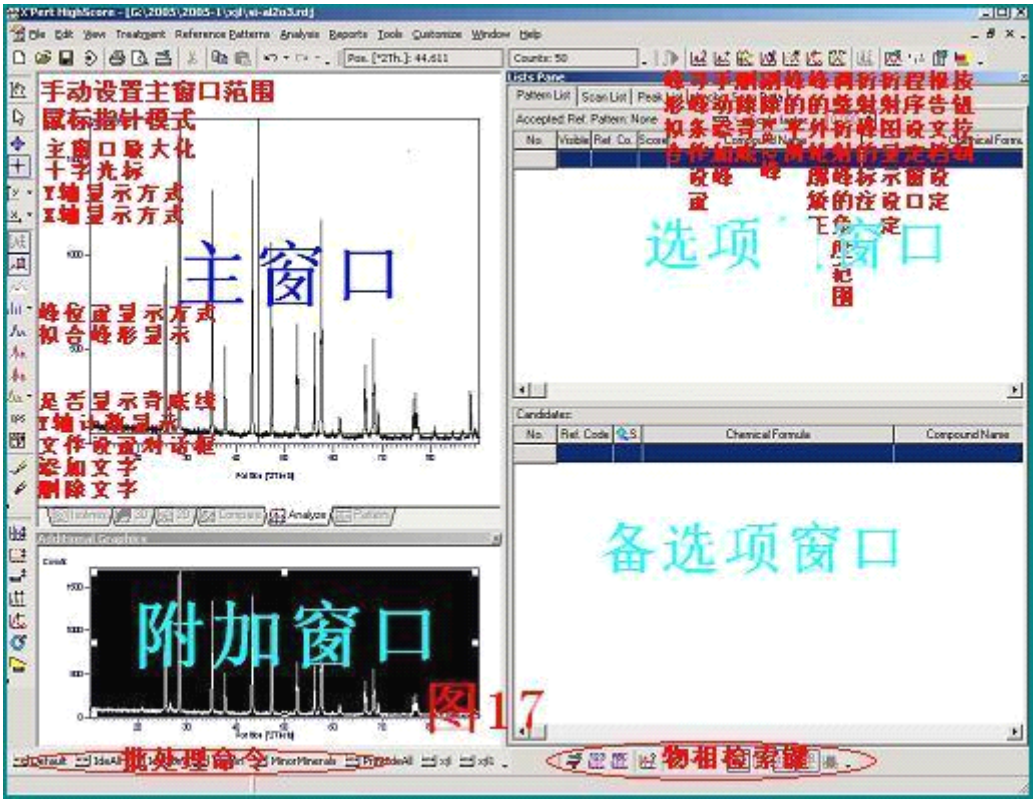


图 17

界面上只显示了一些常用的工具条并做了说明，这些工具条都可以通过调整 View 菜单显示出来。工具条的位置每个人可以根据自己的使用习惯不同自定义。

主窗口的下面有几个小图标，简单介绍：

Analyze ： 衍射图只有在该状态下，才能进行分析。
Pattern ： 显示操作者选中的 pdf 卡片，在该状态下可以直观地与实测谱对比。
Compare ： 将 insert 的不同衍射谱叠加在一起进行比对。
2D： 将 insert 的不同衍射谱以平面方式显示。
3D： 将 insert 的不同衍射谱以立体方式显示。

附加窗口的显示内容有几种选择：

一般为 zoom overview 模式。当主窗口的衍射图被局部放大后，附加窗口显示出局部放大部分在整图上的位置。其他几种模式显示的是检索后备选相 PDF 卡上衍射峰的位置。

五、命令介绍

本章较为详细的介绍在物相分析中常用几个命令。

Strip kα2：

软件设置了两种剔除 kα2 的方式供操作者选择。
点击 strip kα2，然后点击 replace，操作完成。

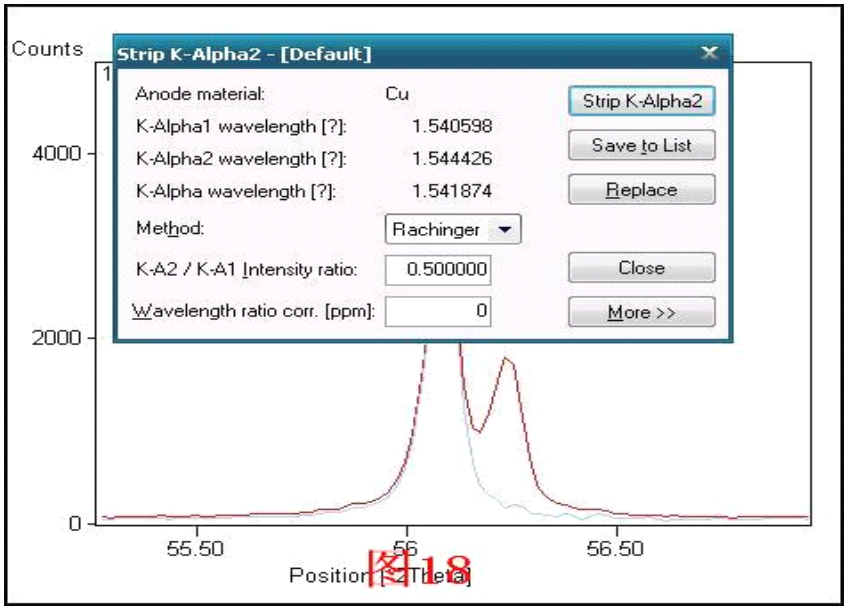


图18

Peak search：

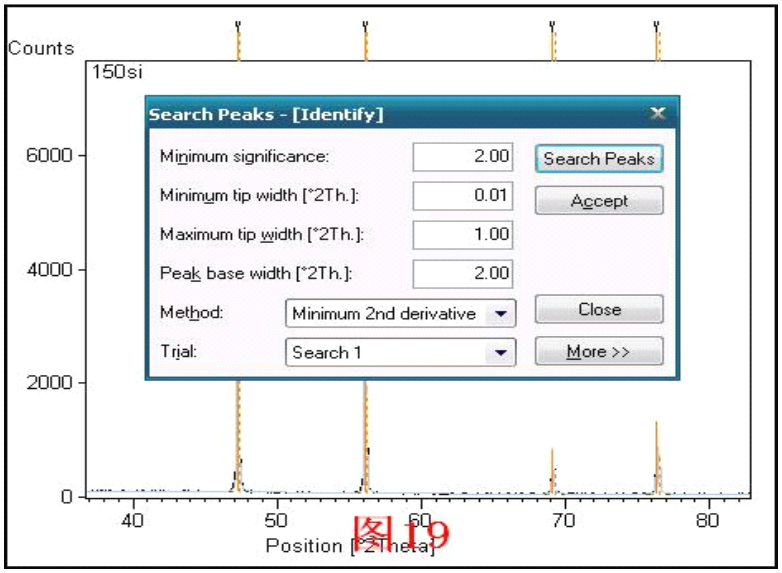


图19

Minimum significance ： 认定为衍射峰的最小意义值。此值太低，则很多背底上的锯齿也被认为是衍射峰。太高，则比较低的衍射峰会被忽略。具体应根据实际衍射谱的情况而定。在操作时如果先执行 peak search 则此值一般会较小，如果先执行 delete background 和 smoothing 等，则此值需要大很多。建议一般情况下先执行 peak search。

Minimum tip width：最小的峰尖宽度，常用 0.1。

Maximum tip width：最大的峰尖宽度，常用 1。

Peak base width ： 峰底宽度，常用 2。

Method：寻峰的方式。有最高点法和二阶导数法，后者常用。

在选择好以上参数后点击 search peaks ， 然后 accept，操作完成。

Delete background

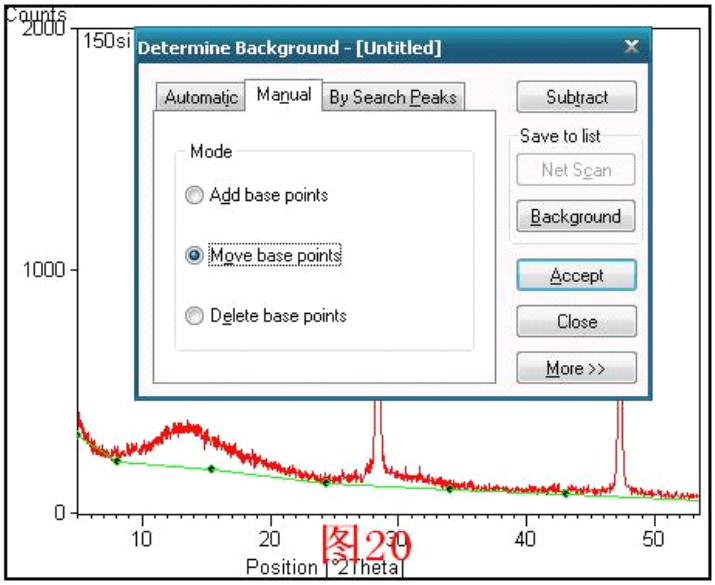


图 29

有三种方式，如果峰形敏锐时一般可以选择自动。手动的方式比较麻烦。如果试样非晶成分较多，会在 20-30° 之间形成一个非晶包，自动的方式一般会剔除这个非晶包，使用者需要注意。

Smoothing

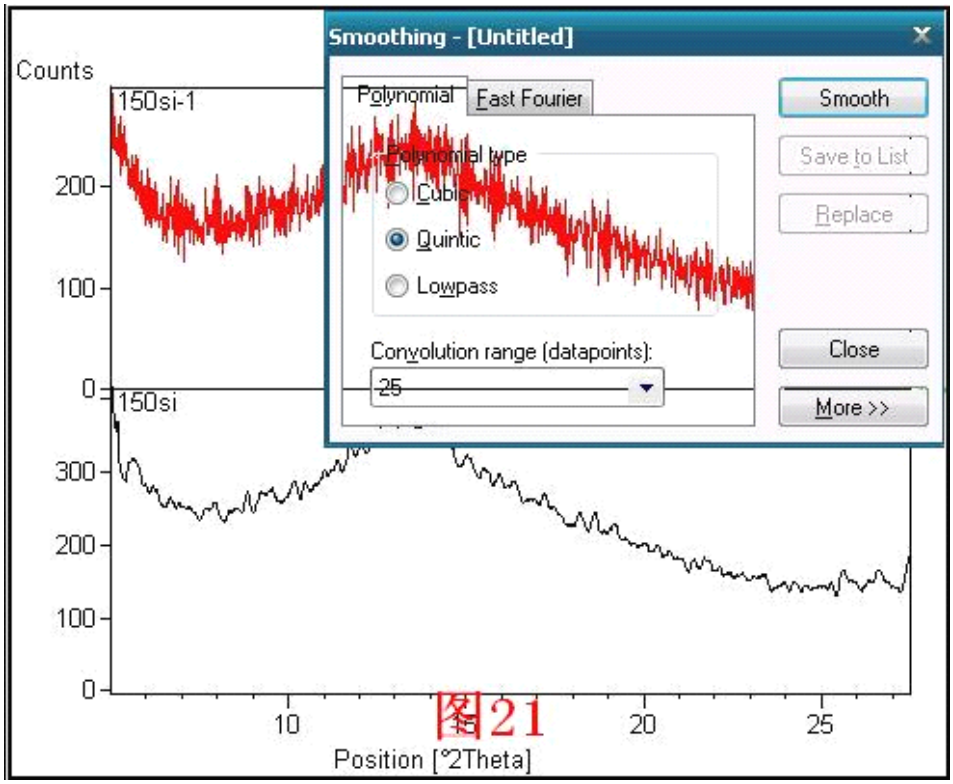


图 21

有两种平滑方式，多项式法和傅立叶快速变换法。其中多项式又分为三种方式：立方，五次方程和低通量。操作者可以根据实际情况予以决定。需要注意的是，如果衍射峰形比较敏锐，宜采用小参量平滑或者不予平滑，否则会使峰形失真，严重的会造成临近的多个衍射峰合并成一个，失去很多信息。图 21 是对一个弥散峰进行平滑操作的前后效果对比。

Insert peak

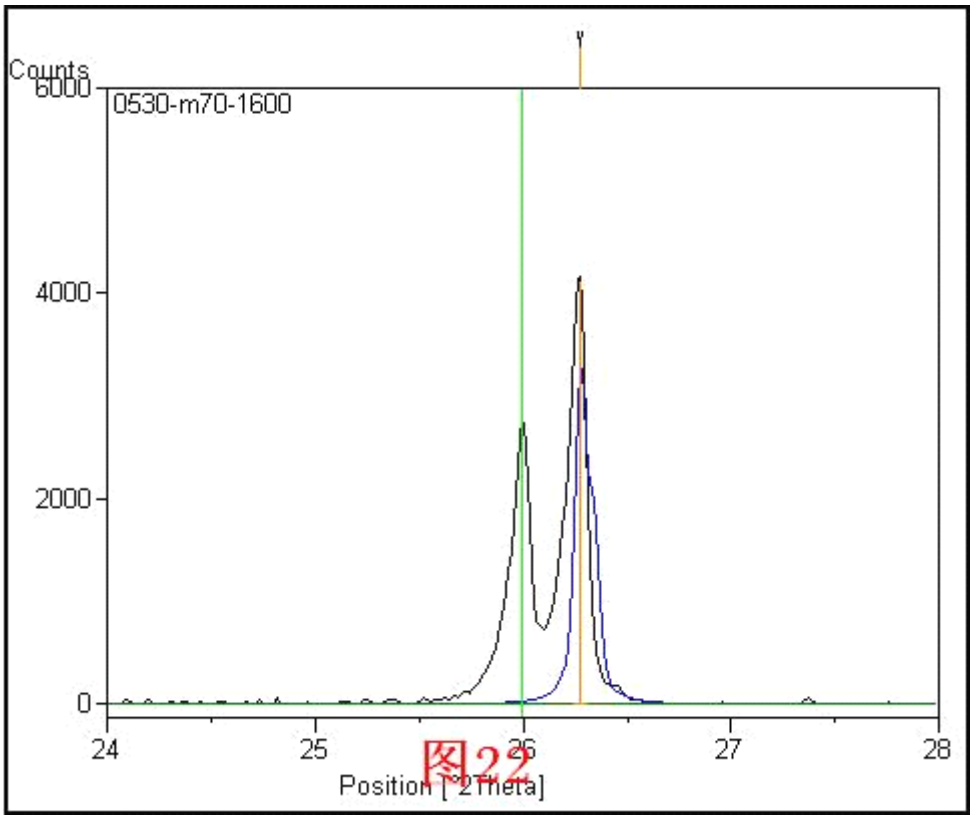


图22

在一个试样中往往会有几个相，每个相的物理性状不尽相同，所以衍射峰形也不一样，寻峰条件的设置不可能同时兼顾到所有峰形的衍射峰，所以经常会有遗漏的情况，这时就需要手动加峰。

首先选择菜单命令 insert peak，这时主图上鼠标的位置就会出现一条绿色的竖线。将之移动到需要加峰的位置，点击鼠标左键，加峰后退出 insert peak 状态就可以了。

需要说明的是，如果衍射图过于粗糙有时候会遇到不能加峰的情况，要仔细辨认该处是否是真正的衍射峰。有时候由于仪器的原因产生了一个随机的强信号，样子很像是一条衍射峰，但经放大后会发现它只是一条仅有三个计数点的折线而非衍射峰。如果该处的确是衍射峰而且不能执行 insert peak 操作，将右侧窗口切换到 peak list 状态，点击右键选择 add peak 命令弹出一个窗口（图 23 所示），输入角度和大致的高度值然后点击 ok。

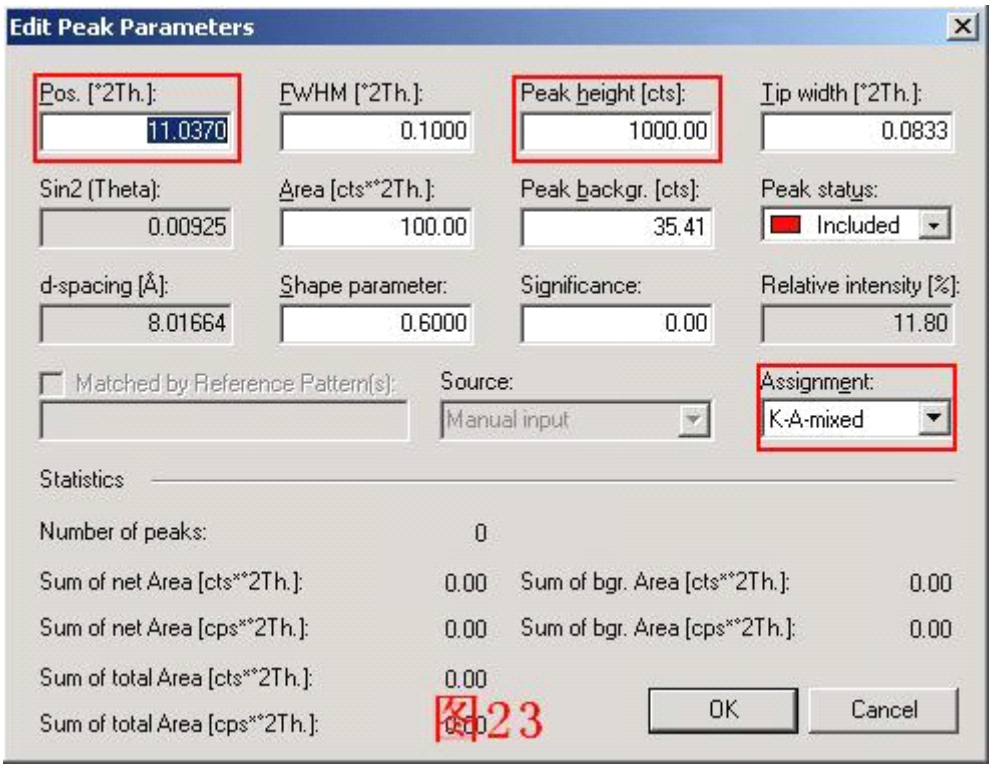
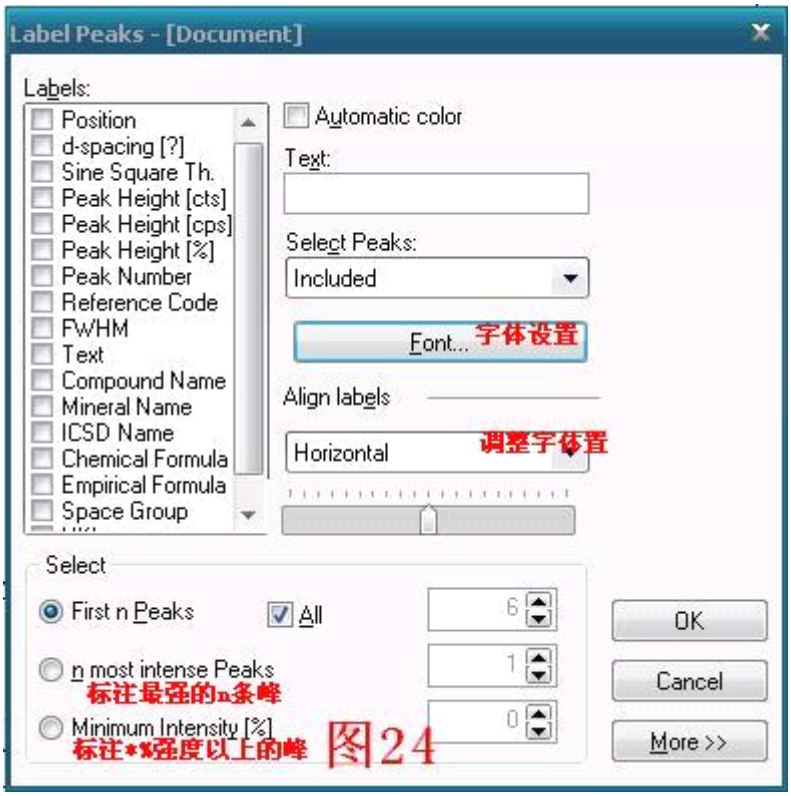


图 23

Delete peak：

将右侧窗口切换到 peak list ，选择欲删除的峰，右键 Delete peaks；或从键盘上 delete。

Label peaks



Xpert Highscore 允许同时标注多个 label，但如果标注过多会使整个主图变成黑乎乎一片。需要说明的是：

1. Xpert Highscore 软件测定的峰位、峰强以及 FWHM 都是为物相定性分析服务的，万不可将之用于更精确的计算。

2. Text 的内容会标注在所有 included 的峰上，不能分别，这一点还有待改进。

3. 卡片上信息不全，可能无法标注。如有的卡片上没有 mineral name，当操作者选择标注该项内容时，则不会显示。

六、定性相分析和 RIR 半定量

批处理命令

Xpert Highscore 本身自带有几个批处理命令，最简单的物相分析操作即是点击该命令，如图 25 所示：

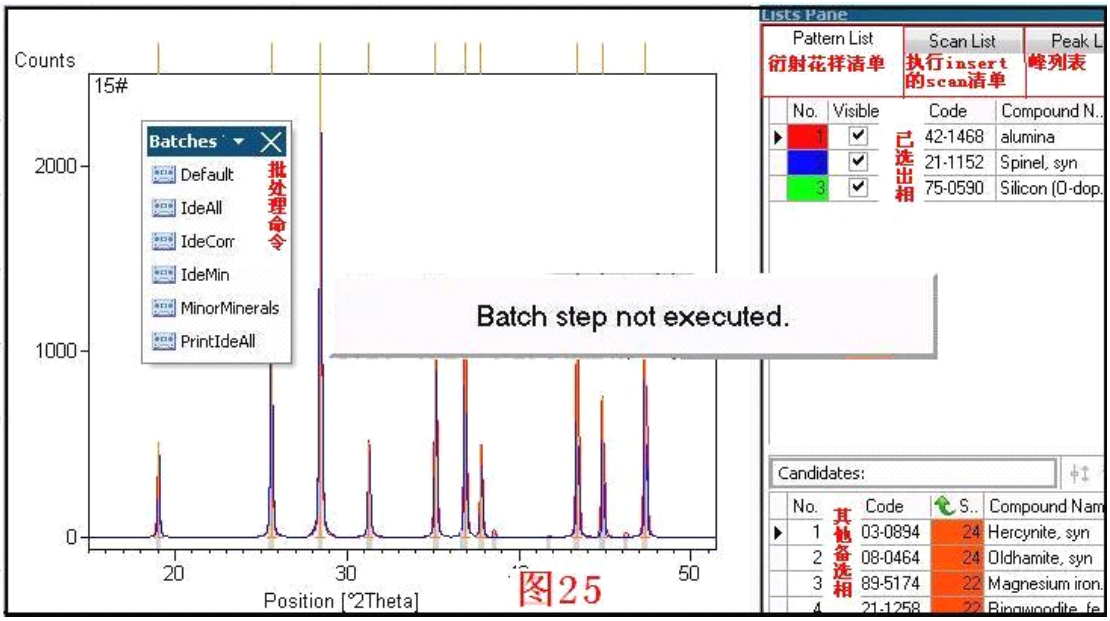


图25

批处理命令自动完成寻峰和检索等各项操作，并列出已选相和备选相程序，操作者此时要根据对试样的已知信息仔细甄别对错，不能完全依赖批处理命令的结果。须知，再好的软件也只是工具而已，它只能辅助人们工作而不能代替人们工作。

不建议初学者使用批处理命令，因为他掩盖了很多具体东西，不利于进一步的学习。

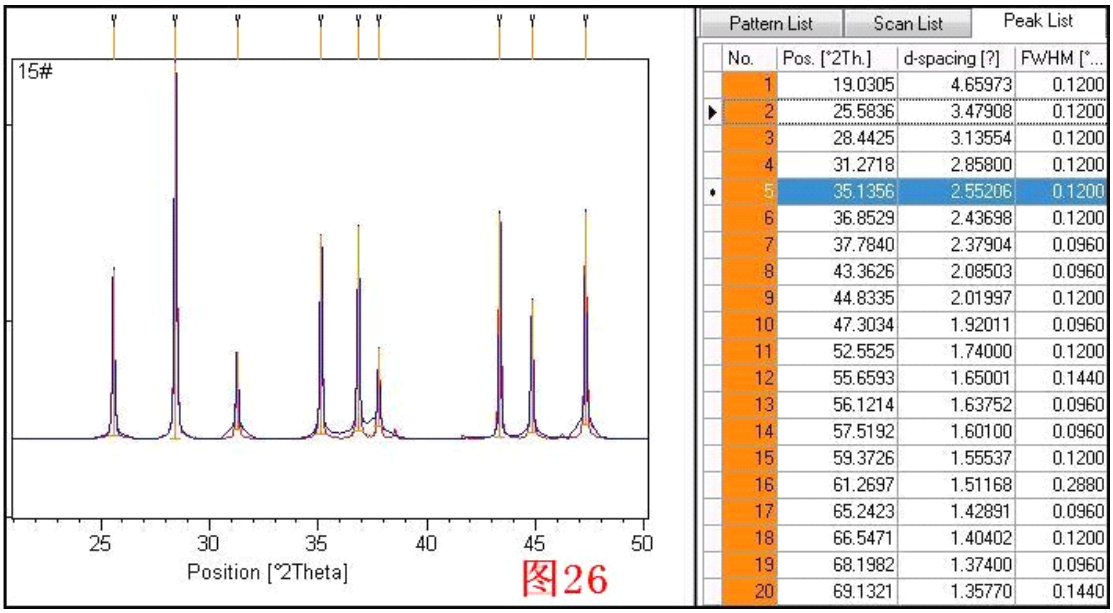
分步处理

物相定性分析的步骤是灵活多变的，一般可依如下进行：

1. 剔除 kα2。
2. 扣除背底。
3. 寻峰（包括手动加遗漏的峰和剔除假峰）。
4. 设定物相检索的限制条件。
5. 对待选物相进行甄别和确定。

下面以例说明：

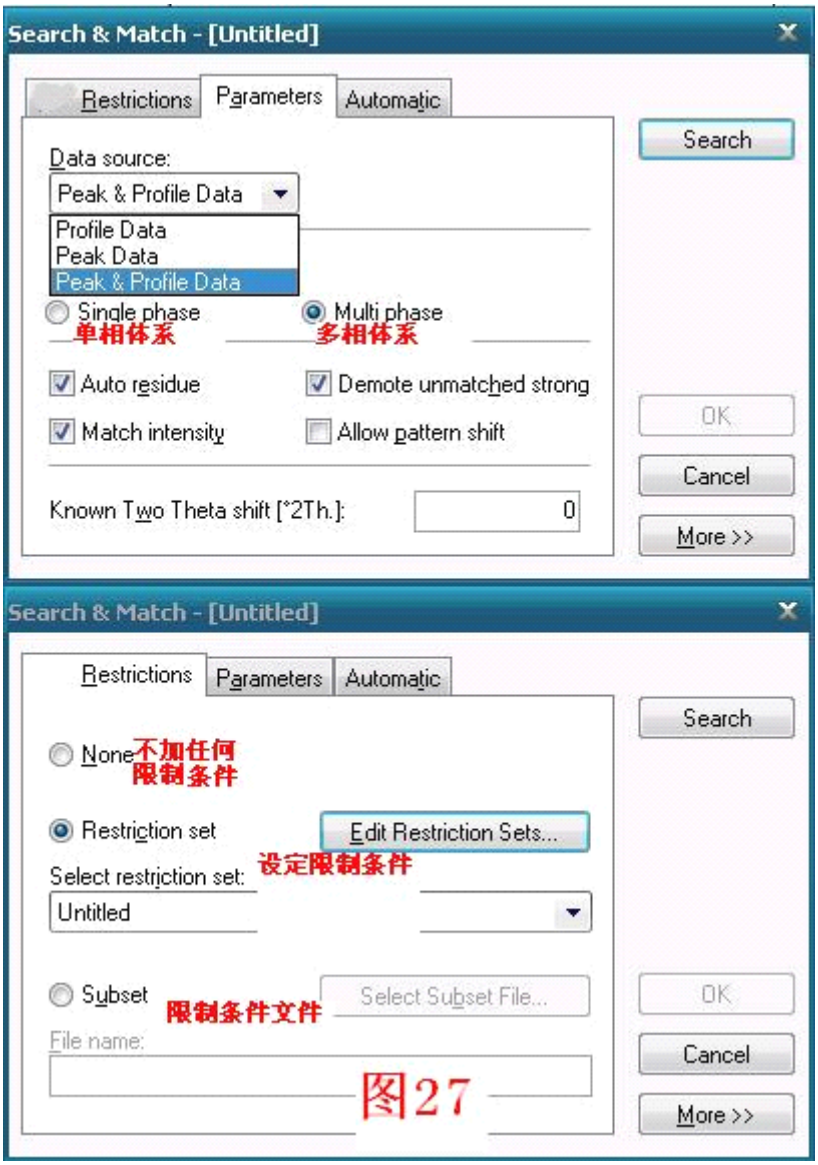
1. 打开一个文件，首先根据峰的情况对数据进行处理。依次执行前三个步骤，结果如下图（图 26）所示：



No.	Pos. [°2Th.]	d-spacing [?]	FWHM [°...
1	19.0305	4.65973	0.1200
2	25.5836	3.47908	0.1200
3	28.4425	3.13554	0.1200
4	31.2718	2.85800	0.1200
5	35.1356	2.55206	0.1200
6	36.8529	2.43698	0.1200
7	37.7840	2.37904	0.0960
8	43.3626	2.08503	0.0960
9	44.8335	2.01997	0.1200
10	47.3034	1.92011	0.0960
11	52.5525	1.74000	0.1200
12	55.6593	1.65001	0.1440
13	56.1214	1.63752	0.0960
14	57.5192	1.60100	0.0960
15	59.3726	1.55537	0.1200
16	61.2697	1.51168	0.2880
17	65.2423	1.42891	0.0960
18	66.5471	1.40402	0.1200
19	68.1982	1.37400	0.0960
20	69.1321	1.35770	0.1440

图26

2. 选择菜单命令：analysis→ search match，会弹出一个窗口如图 27 所示：



在 parameters 里：

a. Data source 一般选择 peak & profile data。

b. 由于大部分试样都是多相混合体系，所以一般选择 Multi phase。

在 restrictions 里：

当操作者对于试样一无所知时，可以不加限制条件，但不宜选择 none，因为在卡片库里有很多已经被 deleted 的卡片，在选择 None 时也会被检索进来。

Edit restriction sets

点击该按钮，弹出如下窗口（图 28）：

Subfiles ：如试样为有机物或只查找试样中含的有机物，在该子集前打勾。特别说明 NBS（美国国家标准）类卡片有较高的可信度，很多文章中都引用它来做证据。

Chemistry ：化学元素范围限定。点击 periodic table 弹出元素周期表。All of 和 At least one of 和 none of 联合使用会缩小检索范围提高效率。

Quality ：对卡片的质量进行限定。一般限定几种，也可以不加限定。但一定要在 skip 前打勾。

如果对试样一无所知，只在 skip 前打勾，其他的不再做任何限制。



图28

3. 设定好限制条件后点击 serch ， 系统会把检索的结果列在备选相窗口里，点击 ok。

一般备选相中会有很多张卡片待选。系统将卡片和实测衍射谱进行对比，并根据其符合的程度不同给每一张卡片打分，分数高者列在最前。这大概就是 highscore 得名的由来吧。此时操作者再根据对试样信息的掌握加以甄选。如果对试样的信息一无所知，仅凭得分高低进行判断，出错的几率是很高的。也就是说，最终的评判要由人来完成，而不是机器。

当我们选出第一相后，如果系统在 Auto residue（命令菜单为： View→Tool bars→ pattern tool bas→ auto residiue）状态下就会自动把剩余的残谱重新进行比对、打分和排序，让我们更快的找出第二相、第三相...。（如图 29）

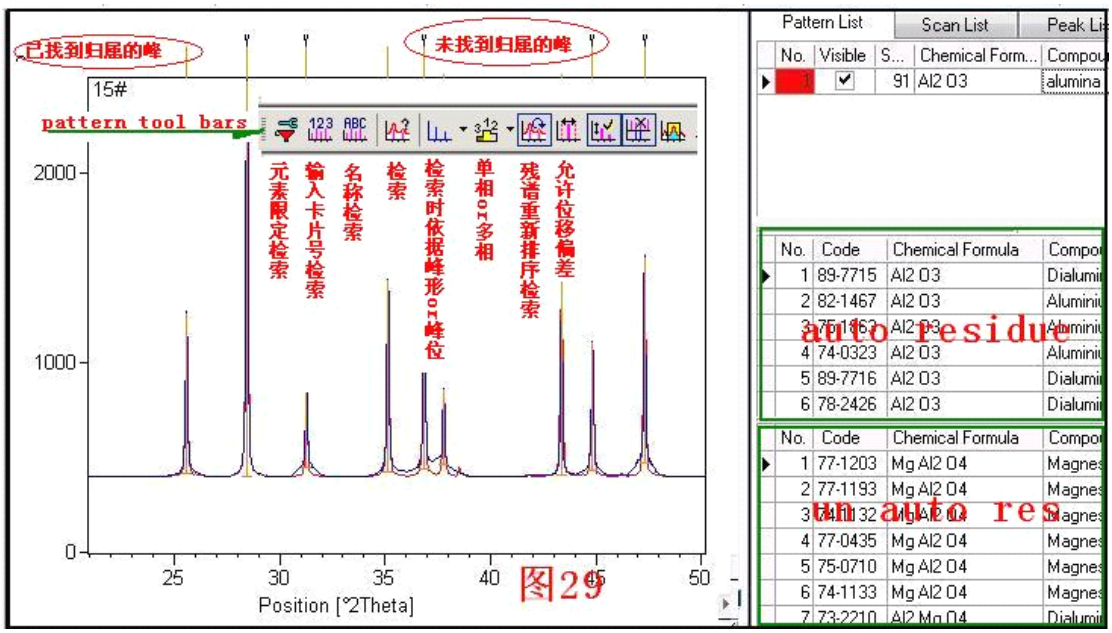


图29

有时候某些相是已知的，但备选相里并没有。这时候可以通过输入名称或卡片号直接把该相找出来。有时由于系统误差致使峰位整体偏移，这时使用“是否允许位移偏差”会有不同的效果。

4. 在做物相分析时并不是每一次都能将所有的衍射峰都检索到，比如试样里有些新的物质是别人没有研究过的，卡片库里当然也不会有它的内容。

物相检索要遵循一定的法则，比如三强峰说和五强峰说，但这不是绝对的。比如有些相本身没有那么多的峰，或除最强峰外其他衍射峰很难出现，或由于该相在试样中的含量极其微少在衍射谱上只能出现一条衍射峰，这时候就不能囿于三强峰说或五强峰说，应该参考旁证予以认定。比如石墨，通常只能看到 002 峰。

主图下方有一个 pattern 的按钮，在文件刚打开的时候是灰色的，当有卡片选出时，该按钮被激活。按下该按钮，仔细观察实测峰和卡片。如果在实测峰里找不到卡片上的最强峰（100%），无论次强峰对应多么好，都认为试样中没有该卡片上标定的物相。

5. 分析结束后要保存为*. Caf 格式，只有该格式才能保存以上操作所有信息。

RIR 半定量分析

1. RIR（reference intensity ratio)：

RIR 即参考强度比，很多 PDF 卡片中都给出了这个值。如 21-1152 卡片标定的是尖晶石（Al_2MgO_4），其 RIR 为 1.70；其物理意义是该卡片所标定的本相(尖晶石)的最强峰（311）和刚玉（α-Al_2O_3）的最强峰（113）的强度比值。由于种种原因同一个相可能有很多张卡片，而这些卡片所给出的 RIR 值不尽相同。如石英（quartz）有上百张卡片，其中 81-1665 给出的 RIR 值为 5.06， 而 79-1901 为 3.07， 75-0443 为 1.31，75-0335 给出的值最小为 0.14，相去悬殊。操作者如何选择呢？

（1）首选 NBS（美国国家标准）认可的卡片。其可信程度很高，为很多文章所引用。

（2）其次选择质量标识为 S 的卡片，它可信程度也很高，也经常被引用。

（3）再次选择卡片号比较大的，如 80 或 90 开头的卡片。这些卡片制做的年代比较晚，手段先进，可信程度相对较高。

（4）最后还可以对多张卡片的 RIR 值进行综合的考虑。比如求个平均值，看哪一张卡片的 RIR 最接近平均值就用哪一张。但一般不要用最高或最低的 RIR 卡片参与求平均值。

（5）有些卡片没有 RIR 值，这个时候就不能用这个方法了。如果实在需要，就自己查阅一下相关的文献资料找到一个 RIR，或者自己动手求出 RIR。做法也很简单：用纯的、结晶好的本相和刚玉（α-Al2O3）混匀研磨、扫描，然后计算各自最强峰的强度，得出 RIR。

（6）特别的是刚玉（α-Al2O3）的 RIR 值一定要选 1。

2. 半定量分析（semi-quantitative analysis）

半定量方法是一种介于定量和定性之间的一种科学方法，主要应用于对某一物理量概念和趋势的快速判定，并通过对总体的分析，快速的求解问题。必须对其特点给予说明：对某些分析准确度要求不高，只能给出其大致含量。在 x 射线衍射里经常使用 RIR 参考强度比法 。

假如有一系列的试样分别为 A1，A2，A3……An，里面都含有α1、α2 和α3 相；选择的卡片为：

α1：11-xxxx
α2：22-xxxx
α3：33-xxxx
……

对所有试样都应用上面三张卡片，会得到相对准确的值，具有较高的可比性。

有时候试样里可能除了α1，α2，α3 外，其中 Ak＃试样里还含有一个β相，这时候对于β相的卡片的选择非常重要，选择不好可能会对结果造成相当大的影响。有时候也可根据需要，去掉该相重新做。

特别说明：

如果认为只要比较衍射峰的强度（计数）就可以得出半定量的结果，这是不对的。试验得到的强度一般指的是衍射峰的绝对强度，比如 3000 或 5000。这个数字除了能在统计学上对统计数据质量有一点保证外（数字越大说明数据越可靠），再没有任何意义。

如果在同一张衍射图里α1 相和α2 相的峰强度相比较，α1 的大，就认为α1 相的含量大，这也是不对的。因为决定强度大小的因素除了含量多少以外还有很多，如物相的质量吸收因素，结晶程度，多重性因子等。如果把等量的石英（quartz）和刚玉（α—Al203）均匀混合，测量发现石英（quartz）的峰要强出很多倍。

如果α1 相在衍射图 A1 里的强度和在衍射图 A2 里的比较，A1 里的大，就认为 A1 试样中α1 相的含量大，这也是不对的。影响这个强度的因素也很多，如试样总量的多少，扫描速度，射线量，干燥程度等都会影响到强度。做半定量分析时一般是不会对试验条件提出过细过高要求的，大多都是在一张满足做物相定性分析的图谱上去进行，而做定性分析对图谱的质量要求是非常低的。0.1g 试样或 0.2g 试样都可以，时间常数为 5s 或 20s 也不会有太大的区别，但这些因素都会对强度产生很大的影响。

综合以上说明：

RIR 法半定量分析法也是具有科学严谨性的，不是说半定量就可以很糊弄，它同样是科学的，只要我们用科学的态度和科学的方法。

RIR 半定量的改进&修改、制作 PDF 卡片

实际上是半定量分析方法的一个延伸。

首先精确配比一系列的试样：

A1：α10%，β20%，y70%
A2：……
A3：……
……

把所有试样在相同的程序下扫描，然后按照半定量分析的方法选择合适的卡片，使其结果和事先配比的一致，记下该卡片号。以后在对该系列的试样进行定量分析的时候，使用这几张卡片就可以把半定量结果当作定量结果使用。有时候可能找不到一组合适的卡片，就需要对已有卡片的 RIR 值进行修改，使之满足实验者的要求。

修改 PDF 卡片的菜单命令：

custom → program settings → reference → **allow database modification** 打勾→ ok

选择卡片→右键→ modify RIR → 修改 → ok。　　最后把打的勾去掉。

制做 pdf 卡片的方法：

在材料科学研究中，经常会有新的物质合成出来。这些物质是 PDF 卡片库里所没有的，为了以后研究的方便，操作者自己可以制作一张卡片来记录该新物质的信息。

第一步：选择菜单命令：custom → program settings → reference → **allow database modification** 打勾→ ok。

第二步：将新发现物质的文件打开：file → open “新发现物质.Caf”。

第三步：制作添加卡片菜单命令：reference pattern → add… → 输入卡片的相关信息（很多要素）→ ok →最后把 **allow database modification** 前打的勾去掉。

注意：

修改和制做 pdf 卡片是慎之又慎的事情，不能随意修改。最好能做一个专门的记录，内容包括被修（制做）改的卡片号码，修改前的内容，修改（制做）的日期，修改后的内容，以备恢复。

自动生成报告

Xpert Highscore 可以自动生成实验报告,选择菜单 reports →creat** 就可以生成相应格式的报告。但这个报告包含的内容非常全面，可以有十几页。在一般情况下显得大而不当。为了适应不同操作者的需要，Xpert Highscore 还允许操作者根据自己的需要量身定做合适的试验报告。

选择菜单命令：reports →edit report definition，出现如下窗口（图 30）：

左侧：可供选择的内容。

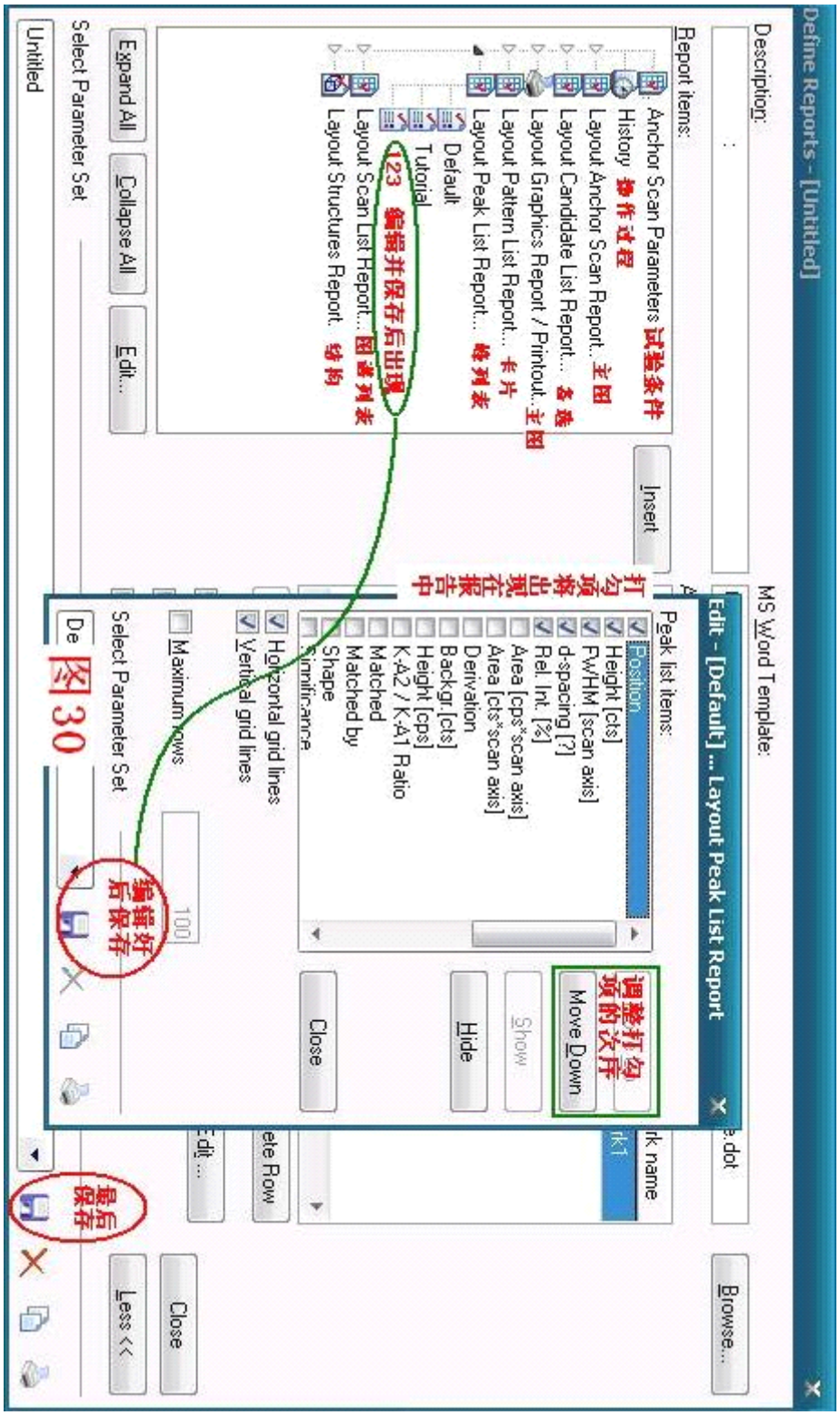
在每一项里又有很多子选项，子选项里又有很多细的选项供操作者编辑。

例如：layout peak list report 中有 default 和 tutorial 两个备选项。双击点开 default 弹出窗口 edit default…layout peak list report，打勾的选项将出现在操作者自定义的报告中。该窗口编辑完成后，点击保存，输入保存的名称（例如 **123**）。此时在左侧的窗口里会出现一个新的子选项 **123**。选中新编辑的子选项 **123**，点击图中间的 insert 按钮，子选项 **132** 就出现在右侧里，并以 bookmark1 来标示。此时试验得出的 peak list 就会出现在操作者定制的报告里。

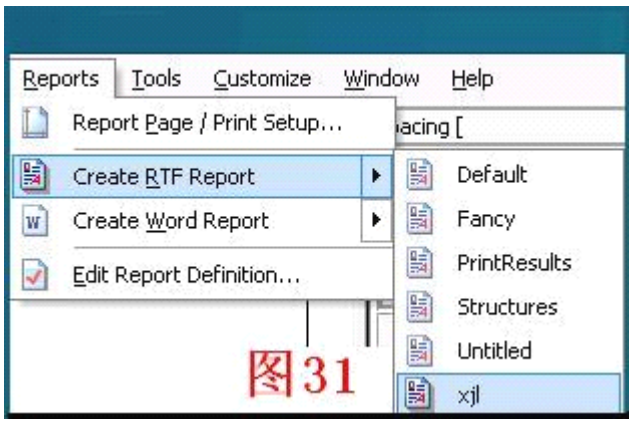
其他子选项如法炮制。

右侧：已经选择的内容（定制报告的所有内容）。操作者可以通过更换每行选项的上下位置来调整各选项在定制报告中的先后次序。

最后：点击右下方的 more 按钮，会弹出一个补充窗口，同时 more 会变成 less。点击补充窗口中的保存按钮，输入定制报告的名称（例如 **xjl**），保存。自定义完成。


Define Reports - [Untitled]
Description:
MS Word Template:
Report items:
Anchor Scan Parameters 试验条件
History 操作过程
Layout Anchor Scan Report... 主图
Layout Candidate List Report... 多晶
Layout Graphics Report / Printout... 主图
Layout Pattern List Report... 卡片
Layout Peak List Report... 峰列表
Default
Tutorial
123 编辑并保存后出现
Layout Scan List Report... 图谱列表
Layout Structures Report 结构
Insert
Expand All
Collapse All
Edit...
Select Parameter Set
Untitled
Edit - [Default] ... Layout Peak List Report
Peak list items:
Position
Height [cts]
FWHM [scan axis]
d-spacing [?]
Rel. Int. [%]
Area [cps*scan axis]
Area [cts*scan axis]
Derivation
Backgr.[cts]
Height [cps]
K-A2 / K-A1 Ratio
Matched
Matched by
Shape
Significance
调整打勾项的次序
Move Down
Show
Hide
Close
打勾项将出现在报告中
Maximum rows
100
Horizontal grid lines
Vertical grid lines
Select Parameter Set
图 30
编辑好后保存
最后保存
Browse...
Close
Less <<

选择菜单命令：Reports →Create rtf Rpeort 找到操作者自定义的报告（RTF 和 Word 模式中都有），点击即生成符合操作者要求的报告（在当前文件所在的文件夹里找）。



文件打印

1、打印当前衍射图：

首先调整待打印衍射图的内容：

a. 线条的颜色、粗细。在 document settings→grapchics display 菜单里设定。

b. 衍射图两坐标范围调整。在 Set ManualRanges 菜单里调整。

c. 是否显示峰位线。在 set display of peaks 菜单里调整。

d. 是否打印附加图及其他。当主图最大化时，只打印主图；否则也打印附加图。

e. 选择菜单 customize→edit header & footer 设定是否打印 header & footer 以及打印什么样的内容。

2、打印 list：

将右侧界面切换到 peak list，右键选择 Print list 即可。其他 list 如法炮制。

3、打印 PDF 卡片：

选中需要打印的卡片，双击打开，点击上面 Print 按钮即可。

七、几个 Tools 的应用

Xpert Highscore 软件设计了几个非常有用的小工具现在逐一介绍之。

Spectral lines

该工具能清楚直观地显示同一晶面衍射所产生的 kα1、kα2、kβ1 和 kβ2 的位置。由于滤波片太薄、操作时忘记加滤波片，或者由于某一晶面衍射峰太强，在衍射图上就会产生 kβ 线的衍射峰，用该工具一眼鉴别出（图 32）。

通常没有加滤波片时 kβ 线的强度约为 kα 线强度的 1/5，加滤波片后约为 1/500. Kα2 的强度约为 kα1 的 1/2. 该工具较少用到，但试样含有微量相时要仔细甄别究竟是微量相的峰还是 kβ 峰。

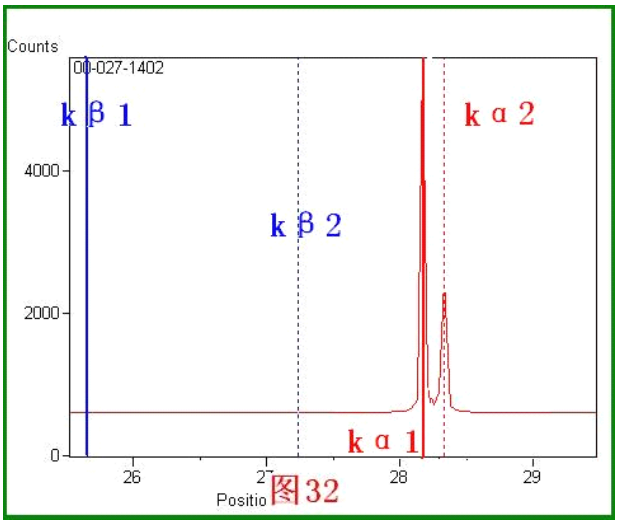


图 32

Bragg calculator

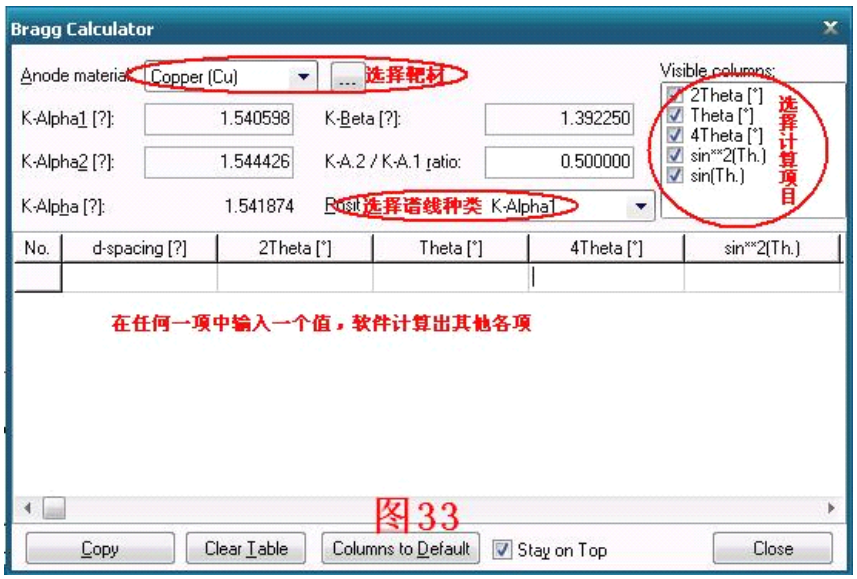


图 33

A / β calculator



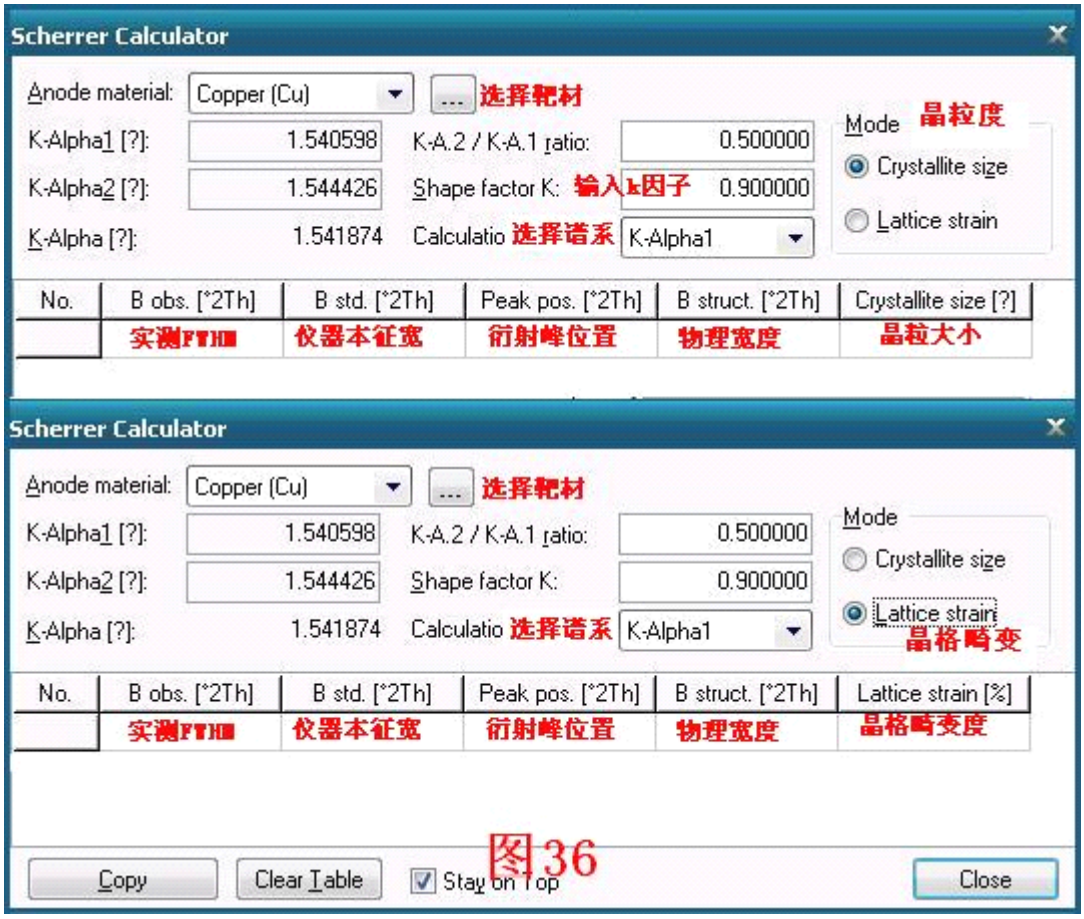
图34

MAC（质量吸收系数）Calculator



图35

Scherrer calculator



说明：

（1）式中实测宽度（B）、仪器本征宽度、物理宽度（β）和衍射峰位置都用角度制表示。在实际计算时只需要输入 B、b 和衍射峰位置 2　就可以了。

（2）仪器本征宽度（b）是实际测量的：

用待测相的标样（没有物理加宽，不存在择优取向。一般的做法是采用与试样成分相同的材料，经充分退火消除物理加宽）在相同的条件下测试，求其相同晶面的 FWHM，即仪器本征宽度（b）值。有时候待测相的标样很难获得，不得已以其他的标样代替。标样衍射峰的选择为与待测峰位置最接近的一个。

（3）谢乐公式中：得到的所谓晶粒大小实际是晶体在该衍射面法线方向的统计平均尺寸，用不同的晶面测得的晶粒大小可能相差很多。

晶格畸变公式中：得到的畸变率（Δd/d）只是某一晶面的畸变率，对于各向异性的晶体而言，不同晶面得到的畸变率也可能相差很多。

操作者要注意。

（4）实际上物理宽度（β）是晶粒细化宽度（m）和晶格畸变宽度（n）的卷积。但在这个工具中近似为：

计算晶粒大小时： β =m；
计算晶格畸变时： β =n。

对于很多无机氧化物而言，晶格畸变的成分极少，用这个工具计算是可以的。

特别提请注意：

Xpert Highscore 只是物相检索工具，它不能精确测定衍射峰的 FWHM，应用此工具的时候不可随意将 peak list 里的 FWHM 值拿来使用。FWHM 的精确测量要另想办法。

晶粒细化与晶格畸变计算原理

在实测的 FWHM 中包含有几种因素：衍射仪的本征宽度，晶粒细化引起的宽度，晶格畸变（微观内应力）引起的宽度等。其中晶粒细化和晶格畸变引起的宽度统称为物理加宽。三者符合以下的关系：

$$h(x)=\int_{-\infty}^{+\infty} g(y)\, f(x-y)\, dy$$

令： β —物理加宽
b—仪器本征宽度
B—实测半峰宽

则：

$$B=\frac{b\beta}{\int_{-\infty}^{+\infty} g(x)\, f(x)\, dx}$$

g（x）和 f（x）的近似函数通常从下列三种函数中选取：

$$e^{-ax^2}\ ;\ \frac{1}{1+ax^2}\ ;\ \frac{1}{(1+ax^2)^2}$$

g（x）和 f（x）的近似函数都有三种可能的选择，共有九种搭配方案，通过推导可得九种关系式，但最常用的是下面两种：

$$\beta=\sqrt{B^2-b^2}\ ;\ \beta=B-b\ 。$$

通过对标样的测量（与上节相同）得到 b 值，然后计算出 β 值。

然而β又是晶粒细化宽度（m）和晶格畸变宽度（n）的卷积，必须再经过一次反卷积才能得到m和n。三者的关系式为：

$$\beta = \frac{mn}{\int_{-\infty}^{+\infty} M(x)N(x)\,dx}$$

M（x）和N（x）的近似函数通常也从下列三种函数中选取：

$$e^{-ax^2}\ ;\ \frac{1}{1+ax^2}\ ;\ \frac{1}{(1+ax^2)^2}$$

推导出的常用关系式为：

$$\beta = \frac{(m+2n)^2}{m+4n}$$

由于没有M和N的实测峰形做基础，利用一般衍射峰解这个算式是很难的。为此人们利用同一晶面的两级衍射得到的两个衍射峰来求解。

令：$M_1=m_1/\beta_1$，$M_2=m_2/\beta_2$，$N_1=n_1/\beta_1$，$N_2=n_2/\beta_2$，$K=\beta_2\beta_1$，则有：

$$\frac{[rM_1+S(1-M_1+\sqrt{1-M_1})]^2}{rM_1+2s(1-M_1+\sqrt{1-M_1})}=K$$

$$\frac{\frac{1}{2r}(1-4N_2+\sqrt{1+8N_2})+\frac{1}{s}4N_2}{[\frac{1}{2r}(1-4N_2+\sqrt{1+8N_2})+\frac{1}{s}2N_2]^2}=K$$

式中：$r=\cos\theta_1/\cos\theta_2$，$s=\tan\theta_2/\tan\theta_1$。

由于晶粒度计算利用低角度的衍射峰更为精确，晶格畸变用高角度的衍射峰更为精确，所以只需求出m_1和n_2，在求得之后带入谢乐公式和晶格畸变公式计算。

谢乐公式：$D=k\lambda/(m_1\cos\theta_1)$，（k的取值通常为0.89或0.94，$m_1$为弧度制）。

晶格畸变：$e=n_2/(4\tan\theta_2)$，（n_2为弧度制）。

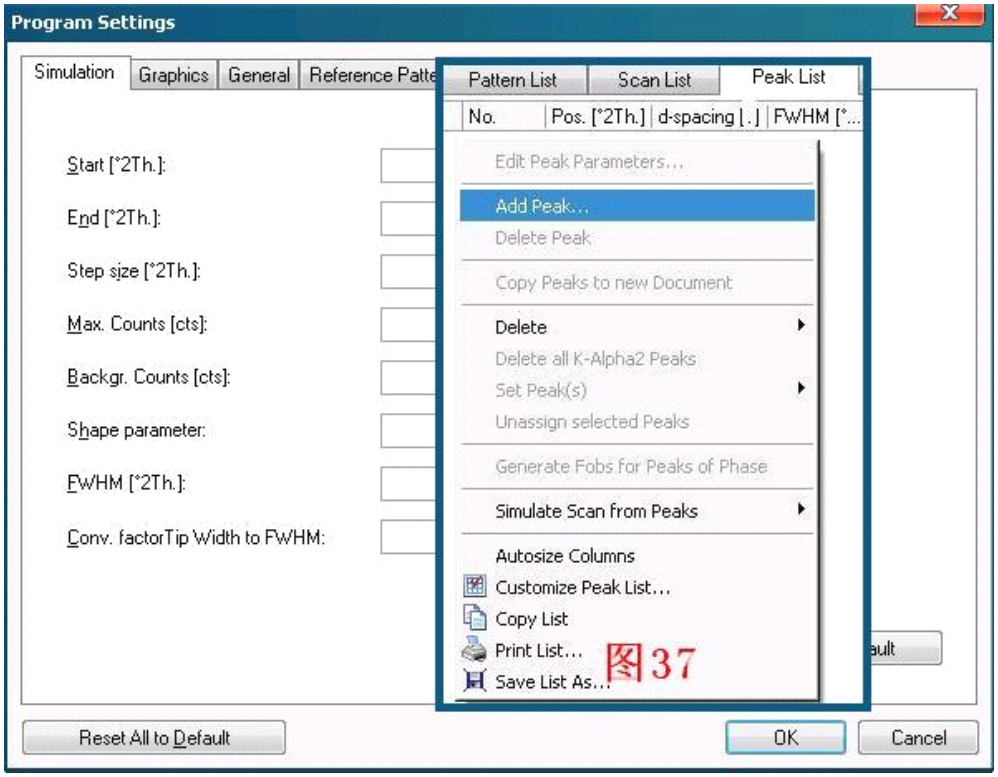
八、衍射图谱模拟合成

利用若干峰值模拟衍射谱

经常会有衍射谱电子数据丢失的情况发生，仅凭打印在纸上若干 d 值进行检索物相就很困难了。如果能根据这若干峰值模拟出他的原始数据来，再用 Xpert Highscore 来分析就方便多了。具体操作如下：

第一步：新建一个空文档。利用计算工具 Bragg calculator 计算各衍射峰的 2 角。

第二步：设定模拟衍射图的基本参数。菜单命令为：Customize→Program Settings（图 37）。将右侧窗口切换到 peak list 界面（如图 37 上层小窗口所示），右键选择菜单 add peak 会弹出图 23 所示的窗口来，在上面输入衍射峰 2 角位置和大致的峰高。反复操作直到所有的峰都输完。



在 peak list 界面中右键选择菜单命令 Simulate scan from peaks→all peaks，模拟生成的衍射图出现在主图的下半部，记为 All peaks（图 38，**此时操作者也可以选择 search match 命令进行物相检索，但最终分析的结果不能保存**）。

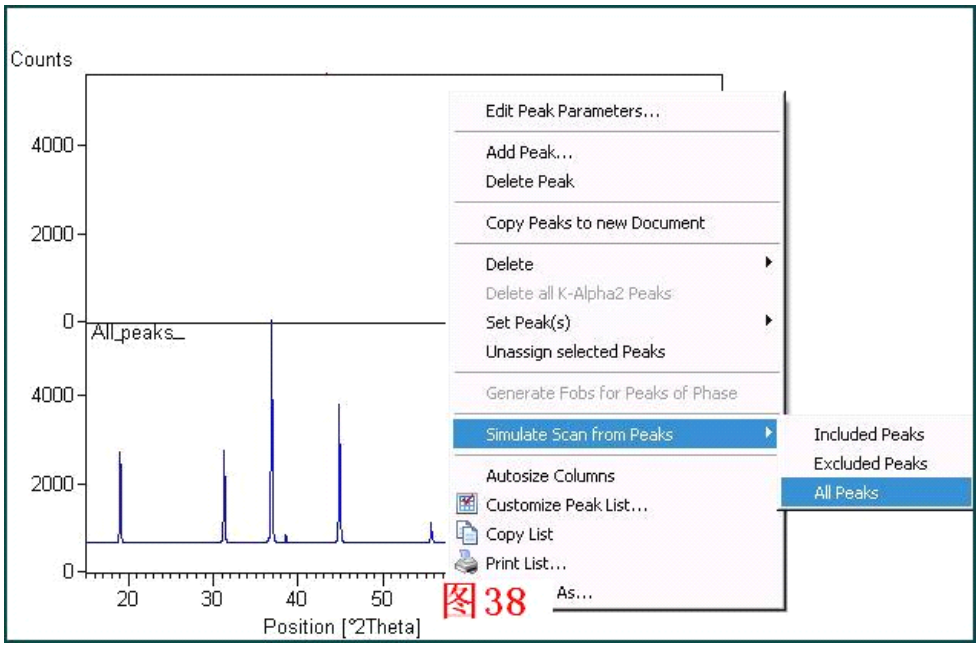


图 38

切换到 scan list 界面，右键选择菜单命令 combine with anchor 如图 39：

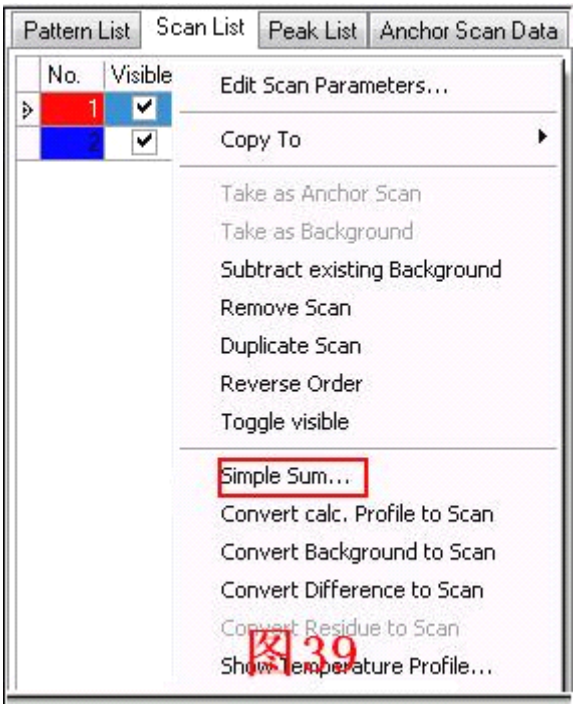


图 39

最后选择菜单 Save as 以.rd 格式保存。

根据卡片模拟衍射谱

首先新建一个文档并设定模拟衍射图的基本参数，然后从 Retriere Patterns by Reference Code 对话框中输入卡片号，点击按钮 load→close。

切换到 pattern list 界面，将鼠标停在该卡片上，右键选择菜单 simulate scan from pattern（如图 40）。

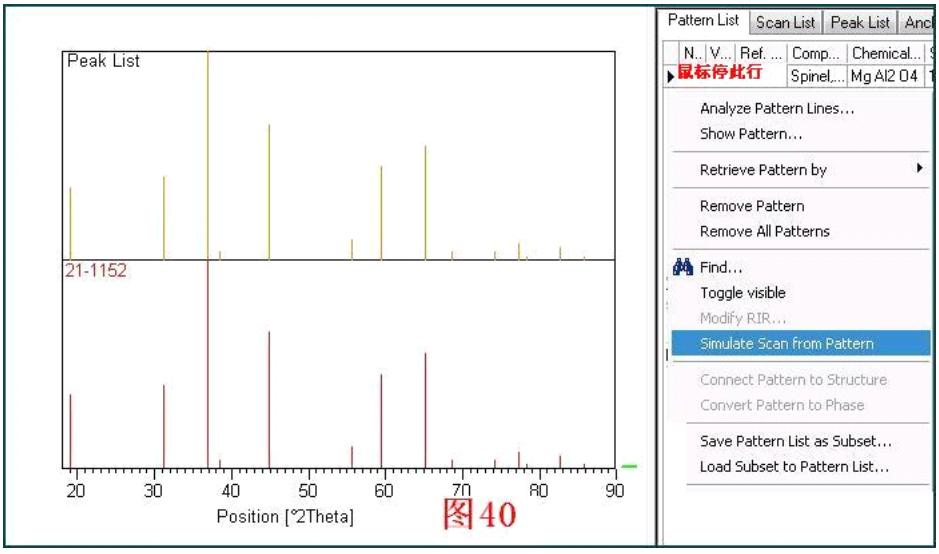


图 40

最后 Save as，格式为.rd。

实测谱和卡片模拟合成新谱

打开一个.rd 格式文件，从 Retriere Patterns by Reference Code 对话框中输入卡片号，点击 load→close。切换到 pattern list 界面，右键 simulate scan from pattern（如图 41 所示）。

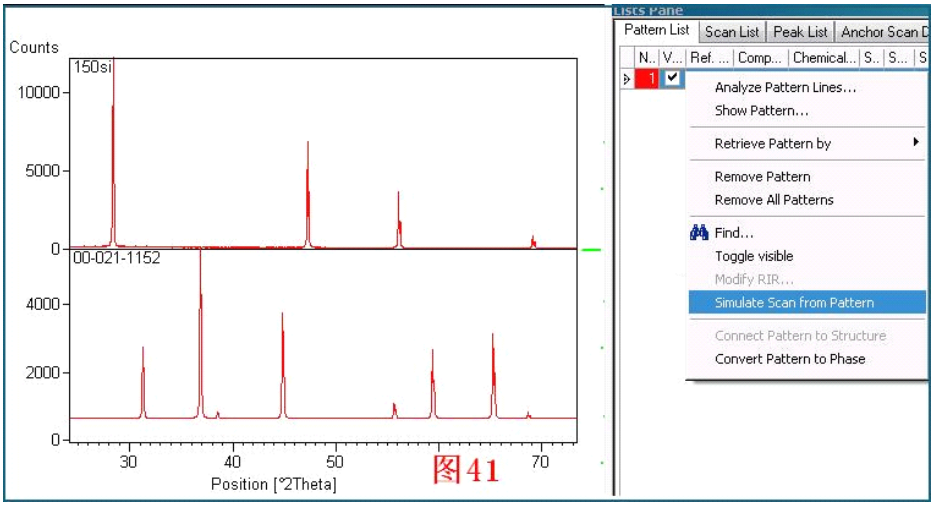
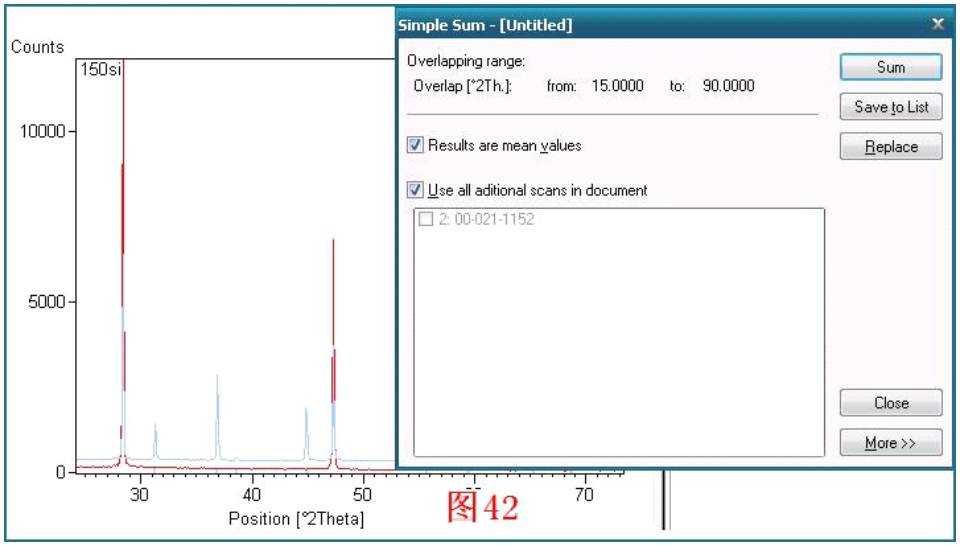


图 41

切换到 scan list 界面，右键选择 combine with anchor 对话框（图 42），依次点击按钮 sum→replace。



最后 Save as，格式为.rd。

两张实测谱合成新谱

首先打开一张衍射谱 A，然后 insert 衍射谱 B。如前所述切换到 scan list 界面，右键选择 combine with anchor 弹出窗口（图 42），依次点击按钮 sum→replace。

最后 Save as，格式为.rd。

九、编写批处理命令

1. 选择菜单命令：Customize Edit user Batches 弹出窗口（图 43）。

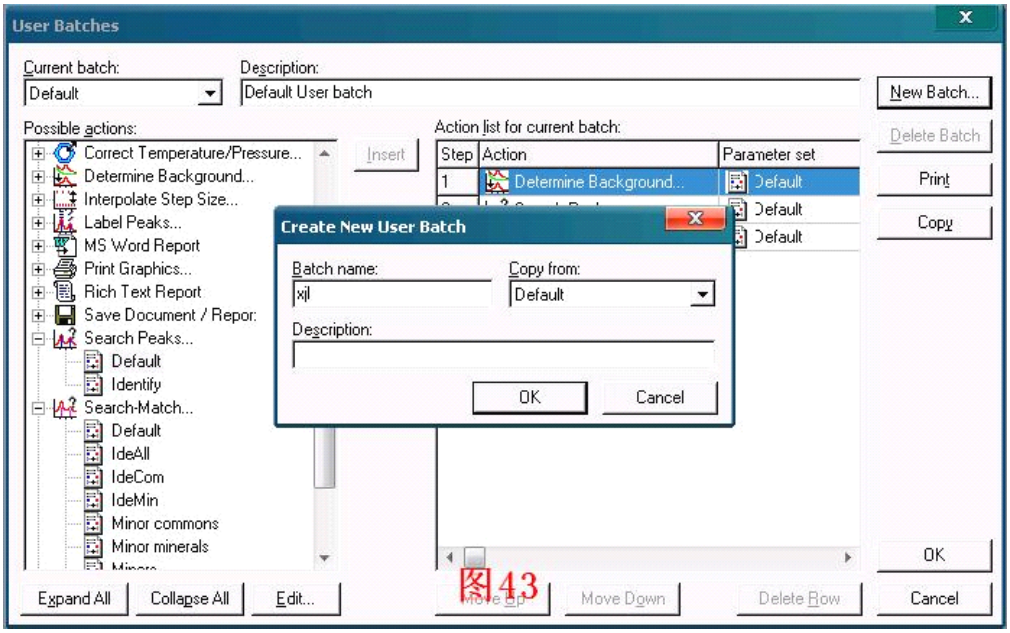


图 43

2. 点击按钮 New Batch，弹出一个小窗口，输入新建批处理命令的名称（如 xjl），ok。

3. 点击按钮 delete Row 将窗口右侧 Action list for current batch 内的命令删除。

4. 从左侧 Possible actions 里选择构成批处理的命令。

以 search peaks 为例：点开 search peaks，选择 default 弹出 Edit…peak search 窗口，设定各值后保存按钮，弹出 Save parameter Set As 窗口，输入名称（如 123），ok。

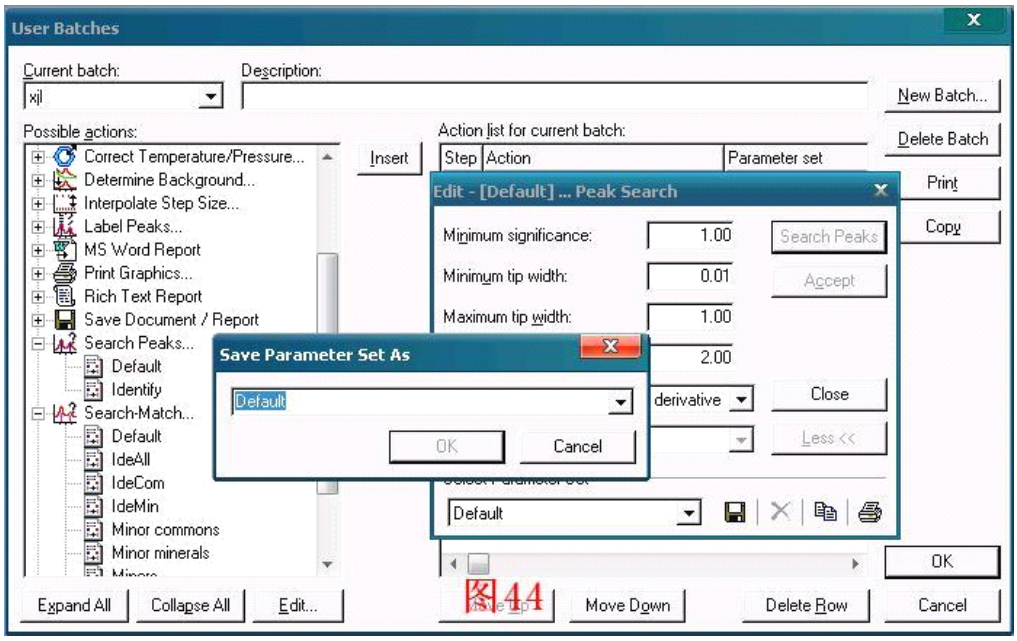


图 44

此时左侧 search peaks 下出现一个 123 的文件，选中该文件，点击窗口中间的 insert。新编辑的 123 文件出现在右侧（图 45）。

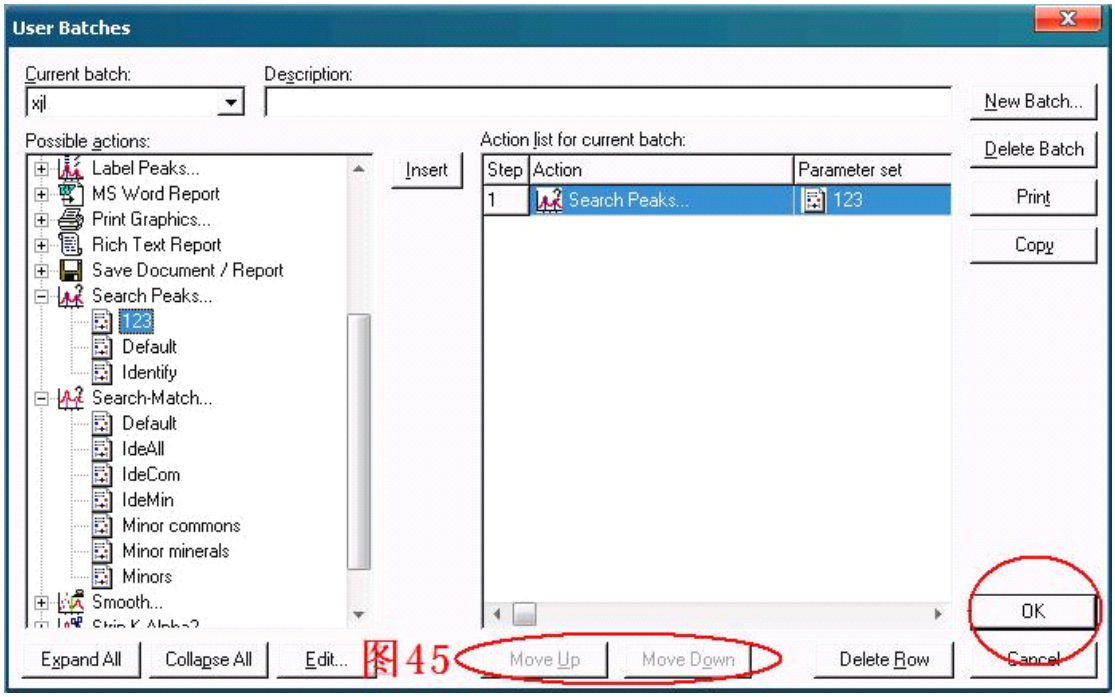


图 45

如法炮制 search mathch 等其他命令。

注意：

Action list for current batch 内命令的上下位置决定执行批处理命令中的先后次序，可点击 Move Up/Down 调整。

5. 最后点击 ok。

6. 查看 View→Toolbars→Batch Toolbars 中已经出现新编写的批处理命令了。

在以后的分析中，操作者只需点击此批处理命令一键完成。

注意：

批处理命令在遇到多个峰形相似的衍射谱时确实起到事半功倍的效果，但对于峰形各异的衍射谱并不适用。更不主张初学者使用，那样反而会适得其反。

后　记

Xpert Highscore 是非常不错的物相检索软件，给广大科研工作者带来了极大的方便。但再优秀的软件也不过是为人所用的工具，不能也不可能最终代替人。作为一名科研工作者所有的甄别和判断要相信自己，不可迷信软件。

随着科技的发展，熟练使用软件对现在的科研工作者来说不可或缺的，但仅能如此还远远不够。软件的分析是建立在一张真实、可靠、高质量的衍射谱的基础上的，假如没有这样一张衍射谱，再好的软件也没有了用武之地，而如何得到高质量的衍射谱是科研工作者更应该关心的问题。

从取样、制样开始，每一个步骤都必须仔细认真。例如：取样的时候要注意试样的针对性，究竟取材料的哪一部分，决定着试验的成败。样取得不对，所有的努力都是无用的。试样不仅要取对还要制好，不同的试样有不同的制样方法，不适当的制样会使试验效果大打折扣甚至导致试验失败。比如要制粉末样品，先认真清洗研钵，把样品锤成小颗粒放入研钵内，加入少许无水乙醇（首先保证试样不和乙醇发生反应），一般以刚刚淹没试验为宜，反复淹没 15-30 分钟（研磨过程中不可用力过大）。对于一般样品粒度要求是 325 目（大约 45um）以下，对于脆性材料可适当放宽但不能超过 220 目（约 70um）。如何判断样品粒度是否已达要求？经验方法：用手指轻捻感觉不到颗粒时就可以了，千万不可过筛，因为筛上料和筛下料的成分是不一样的，过筛会改变试样的组成。

Xpert Highscore 功能强大，但只限于物相检索。很多功能比如计算晶胞参数等都没有。编者使用的 1.0a 版本，不知道后来的版本有没有增加这些功能。在谢乐方程一节，FWHM 的测量要依赖其他的工具完成，这些都不尽如人意。当然，亦或许软件具备这个功能但编者还没有发现。

由于编者的水平有限加之实际经验还欠缺，不可能面面俱到。像 Fit Profile 等很多工具，由于编者平时很少使用根本不熟悉，在本手册中就没有涉及。如有哪位同行精通，恳请来信告诉我，日后补充丰富，在此先行致谢！

编者 2008 年 3 月于武汉