

题1. 试分析NaCl和KCl的各(hkl)的衍射强度有何不同可获得什么结构信息?

(hkl)	NaCl $Fm\bar{3}m$ $a=5.64$	KCl $Fm\bar{3}m$ $a=6.293$
111	13	1
200	100	100
220	55	37
311	2	<1
222	15	10

答: 1. 纵向分析

由NaCl和KCl各晶面的X射线衍射强度的对比中可看出: ①当晶面指数全为奇或全为偶时出现衍射峰 ②晶面指数全为偶时衍射峰强度远高于晶面指数全为奇时的衍射峰强度。③当晶面指数同为全奇(偶)时, 衍射峰强度会随晶面指数的增加而减弱。在本题中(200)晶面上的衍射峰强度最高。

对以上结果的原因分析:

(1) 当晶面指数全为奇或全为偶出现衍射峰的原因:

将各晶面指数指标化:  $m = (h^2 + k^2 + l^2)$ , 各晶面比值为  $(1^2 + 1^2 + 1^2) :$

$(2^2 + 0^2 + 0^2) : (2^2 + 2^2 + 0^2) : (3^2 + 1^2 + 1^2) : (2^2 + 2^2 + 2^2) = 3 : 4 : 8 : 11 = 12$ , 可知该

晶体为面心立方结构。

由衍射线的积分强度  $I_{\text{积}} = \frac{I_0}{32\pi R} \left[ \left( \frac{\mu_0}{4\pi} \right)^2 \frac{e^4}{m^2} \right] \lambda^3 \cdot N^2 |F|^2 \cdot e^{-2m} \cdot \mu \cdot P \cdot A \cdot V$

$N (= \frac{1}{V})$ : 单位体积晶胞数,  $|F|^2$ : 结构因子,  $\mu$ : 角度因子,  $P$ : 多重性因子  
 $A(\theta)$ : 吸收因子,  $V$ : 发生衍射物相的体积分数。其中  $|F|^2 = F \cdot F^*$ ,  $F$ : 结构

振幅。设晶胞中有  $n$  个结构基元，各结构基元的坐标为  $(x_j, y_j, z_j) (j=1, 2, \dots, n)$ 。  
 则该晶体在  $(h, k, l)$  面上的结构振幅为： $F = \sum_{j=1}^n f e^{2\pi i (hx_j + ky_j + lz_j)}$ ，其中  $f$  为该  
 结构基元在  $(h, k, l)$  晶面上的散射因子。对于 NaCl 结构基元中有 Na 和 Cl 两种离  
 子， $f$  受 Na 和 Cl 的原子散射因子  $f_{Na}$  和  $f_{Cl}$  的影响。

在面心立方晶系的晶体中共有四个结构基元。

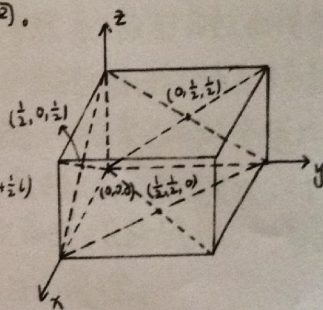
取如图 P 所示的四个结构基元，

由结构振幅公式可得：

$$F = f e^{2\pi i (0+0+0)} + f e^{2\pi i (\frac{1}{2}h + \frac{1}{2}k)} + f e^{2\pi i (\frac{1}{2}h + \frac{1}{2}l)} + f e^{2\pi i (\frac{1}{2}k + \frac{1}{2}l)}$$

当  $h, k, l$  全为奇(偶)时， $F = 4f$ ， $|F|^2 = 16f^2$

当  $h, k, l$  为奇偶混合时， $F = 0$ ， $|F|^2 = 0$



由衍射强度公式可知当  $|F|^2 = 0$  时， $I_{衍} = 0$ ，所以当  $h, k, l$  为奇偶混合时，衍射  
 峰强度为 0。所以当 NaCl 和 KCl 晶体晶面指数全为奇(或偶)时才出现衍射峰。

(2) 全奇全偶时衍射峰强度不同的原因：

散射因子  $f$  受结构基元中各原子(离子)的共同影响，在本题中的 NaCl 来分析，在 NaCl  
 结构基元中存在  $Na^+$  和  $Cl^-$ ，将  $f$  分为  $f_{Na}$  和  $f_{Cl}$  来表示，在 NaCl 晶胞中取有代表性的  
 $Cl^-$  坐标  $(0, 0, 0)$ ， $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$ ， $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ ， $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$ ，取有代表性的  $Na^+$  的坐标为  
 $(\frac{1}{2}, 0, 0)$ ， $(0, \frac{1}{2}, 0)$ ， $(0, 0, \frac{1}{2})$ ， $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ 。

将以上代入结构振幅公式可得：

$$F = f_{Cl} [e^{2\pi i (0+0+0)} + e^{2\pi i (\frac{1}{2}h + \frac{1}{2}k)} + e^{2\pi i (\frac{1}{2}h + \frac{1}{2}l)} + e^{2\pi i (\frac{1}{2}k + \frac{1}{2}l)}] + f_{Na} [e^{2\pi i (\frac{1}{2}h)} + e^{2\pi i (\frac{1}{2}k)} + e^{2\pi i (\frac{1}{2}l)} + e^{2\pi i (\frac{1}{2}h + \frac{1}{2}k + \frac{1}{2}l)}]$$

当  $h, k, l$  全为奇时， $F = 4(f_{Cl} - f_{Na})$ ， $|F|^2 = 16(f_{Cl} - f_{Na})^2$

当  $h, k, l$  全为偶时， $F = 4(f_{Cl} + f_{Na})$ ， $|F|^2 = 16(f_{Cl} + f_{Na})^2$

其中  $f_{Cl}$  和  $f_{Na}$  都受到衍射方向的影响，但在这里由于  $(f_{Cl} - f_{Na})$  远小于



$(f_u + f_{Na})$ , 可以定性地判定,  $h, k, l$  全为奇时, 结构因子小于  $h, k, l$  全为偶时。

(3) 全奇或全偶衍射峰强与晶面指数的关系。

由于  $f_u$  和  $f_{Na}$  受到衍射方向的影响, 故原子散射因子是衍射矢量  $S$  的函数,  $S$  的绝对值为  $4\pi \sin\theta/\lambda$ , 故  $f$  是  $\sin\theta/\lambda$  的函数。参照原子散射因数曲线可知: ① 原子散射因数随  $\sin\theta/\lambda$  的增加而减少; ② 原子散射因数随原子序数增加而增加; ③ 原子序数越大, 原子散射因数随  $\sin\theta/\lambda$  变化的斜率越大。

由结论①可以推测出, 晶面指数  $(h, k, l)$  越高, 原子散射因数越大。对 NaCl 晶体来说,  $\sin\theta$  值随  $h, k, l$  的增大而增大。故晶面指数越低, 衍射峰强越大。现在  $(2, 0, 0)$  具有最强衍射峰。KCl 讨论同理。

## 2. 横向分析

当晶面指数  $(h, k, l)$  为全奇或全偶时, NaCl 和 KCl 的结构振幅表达式相差很大, KCl 和 NaCl 晶面发生的 X 射线衍射强度对比可知: ① 当晶面指数为全奇时, NaCl 的衍射峰强高于或等于 KCl; ② 当晶面指数全为偶时, NaCl 的衍射峰强高于或等于 KCl。

原因分析:

1. 当晶面指数全奇时, NaCl, KCl 衍射峰强分析

全奇时, NaCl 晶体的结构因子为  $|F|^2 = 16(f_u - f_{Na})^2$

全奇时, KCl 晶体的结构因子为  $|F|^2 = 16(f_u - f_K)^2$

$f_{Na}$ ,  $f_u$ ,  $f_K$  的大小均受原子序数的影响, 原子序数越高, 原子散射因子越大, Na, Cl, K 的原子序数递增, 由于 Cl 和 K 的原子序数较近, 故  $(f_u - f_K)^2$  的值较小, 而 Na 和 Cl 的原子序数相差较大, 两者散射因子  $f$  相差很大,  $(f_u - f_{Na})^2$  值较大, 当然散射因数随  $\sin\theta/\lambda$  而变化, 且 NaCl 和 KCl 在  $(2, 0, 0)$  晶面衍射峰强为 100 时的相对值。但因为在  $(f_u - f_K)^2 < (f_u - f_{Na})^2$ , 故晶面指数全奇时, NaCl 的结构因子  $|F|^2$  大于 KCl。

(2) 全偶时, NaCl, KCl 衍射峰强分析:

全偶时, NaCl 晶体结构因子为  $|F|^2 = 16(f_{\text{Cl}} + f_{\text{Na}})^2$

全偶时, KCl 晶体结构因子为  $|F|^2 = 16(f_{\text{Cl}} + f_{\text{K}})^2$

原子散射因数随  $\sin\theta/\lambda$  值的增加而减小, 随原子序数增加而增加, 且原子序数越大, 原子散射因数随  $\sin\theta/\lambda$  变化的斜率越大。

在 NaCl 和 KCl 的衍射峰强度中, 均取 (2, 0, 0) 晶面峰值为 100 进行比较, KCl 晶体晶格尺寸大于 NaCl, 是因为 K 离子半径大于 Na 离子, K 离子原子序数较大, 故以 (2, 0, 0) 晶面峰值为 100 时,  $\sin\theta/\lambda$  增加时, 衍射峰强度变化斜率较大, 故衍射峰强度下降比 KCl 慢, 故 NaCl 的衍射强度高于 KCl。又因  $\sin\theta/\lambda = \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} / 2a$ , 可知以 (2, 0, 0) 峰值为基准, 同一晶面指数下, NaCl 的衍射峰强度大于 KCl。

衍射峰强度除受以上分析的因素影响外, 还受温度因子、角度因子等各种因素的影响。

题 2. 如果实验获得一套 X 射线粉末衍射图谱 (和数据) 说明如何入手系统细致分析图谱 (数据), 获得样品的哪些相关信息。(提示: 比如分析先后顺序, 如何分析, 分别分析峰, 峰强和峰形, 可获取样品的什么信息等等)

答: 由 X 光源发出的 X 光, 其波长并不相同。如果定义单位时间内垂直通过单位面积上的光子数为 X 光的强度, 则测试强度按波长的分布, 亦能获得强度与波长之间的关系曲线, 则为 X 光谱强度曲线。并且强度随波长连续变化的部分称为连续谱, 而叠加在连续谱上面的是强度很高的极窄波长区, 称为特征谱。而我们在分析一套 X 射线衍射图谱 (或数据), 最主要就是分析其特征谱的特点, 具体的分析步骤如下:



(1) 衍射线的位位: 衍射线的位位是从衍射线线形获得的基本参数之一, 它是点阵参数、宏观应力的测定、相分析等工作中的关键参量。所谓衍射线的线形, 是指衍射线的强度按衍射角  $2\theta$  的分布。衍射线位位的测定方法主要有图形法、曲线近似法、重心法, 其中重心法利用了衍射线的全部数据, 所得结果受其它因素的干扰较小, 重复性好。公式  $\langle 2\theta \rangle = \frac{\sum 2\theta_i I_i}{\sum I_i}$

(2) 衍射线的强度: 衍射线的强度是定量相分析、织构程度测定、原子面“平整”的程度、结晶度的程度等工作中的参量是由衍射线测定出的重要参数之一。在通常情况下, 可用峰高法比较同一试样中各条衍射线的强度, 也可以用它比较不同试样中衍射线的强度。峰高法是用一条衍射线的最大强度值代表整个衍射线的强度, 也就是以衍射线的峰高来表示它的强度。另外还用衍射线的积分强度来表示其强度, 就是衍射线曲线以下, 背底以上的面积。

(3) 衍射线的密度: 也是实验测定的基本参数之一, 它对判断或测量试样结晶状况、晶粒大小、织构应力等极为有用。表示方法有①衍射线的峰高: 就是在衍射线最大强度的一半处, 作与背底平行的弦, 用此弦长表示衍射线的密度, 记为  $h$ , 以此衍射图形上能够方便地寻找到衍射线的峰高。

② 积分密度: 衍射线的积分密度就是衍射线的积分强度除以峰高强度  $I_p$ , 即  $D = \frac{\int I(2\theta) d(2\theta)}{I_p}$ , 实际上, 该式表达的积分密度相当于一个高度等于峰高强度  $I_p$ , 面积等于积分强度  $\int I$  的矩形密度。

(4) 物相分析: 可分为定性相分析和定量相分析

定性相分析, 其目的是判断试样的物相组成。各种物相都有自己特定的粉末衍射图样。衍射线的方向取决于晶胞的大小, 衍射线的强度取决于晶胞的内容。对于各种物相其晶胞大小和内容各不相同, 因而衍射

图样也不会一样,这就是定相分析的基础。定性物相分析的基本方法是:将试样的衍射图样与各种已知晶体的衍射图样进行对比。具体步骤有:获得试样的衍射图样;计算 $d$ 值和测定 $I/I_1$ ;检索卡片。

定量相分析:分析的目的是确定多相混合物中各相的含量。多相混合物的衍射图样中,会同时呈现各相的衍射线,其强度与其含量有关。衍射仪对单相试样分析时,衍射线的积分强度为:

$$I = \frac{I_0 \lambda^3}{32\pi R V_0^2} \left( \frac{e^2}{m c^2} \right) F^2(Lp) PT \frac{S_0}{2\mu}, \quad I_0: \text{入射线强度}, e: \text{电子电荷}, m: \text{电子质量}$$

$c$ : 光速,  $\lambda$ : 波长,  $R$ : 衍射仪半径,  $S_0$ : 入射线截面积,  $V_0$ : 晶胞体积

$F$ : 结构因数  $P$ : 重复因数,  $(Lp)$ : 角度因数,  $T$ : 温度因数,

$\mu$ : 试样线吸收系数

当试样为 $\alpha$ 相与 $\beta$ 相双相混合物时:

$$I_\alpha = \frac{I_0 \lambda^3}{32\pi R V_\alpha^2} \left( \frac{e^2}{m c^2} \right) [F^2(Lp) PT]_\alpha \frac{C_\alpha S_0}{2\mu}$$

$$I_\beta = \frac{I_0 \lambda^3}{32\pi R V_\beta^2} \left( \frac{e^2}{m c^2} \right) [F^2(Lp) PT]_\beta \frac{C_\beta S_0}{2\mu}$$

定量相分析法主要有:外标法,内标法,归标法