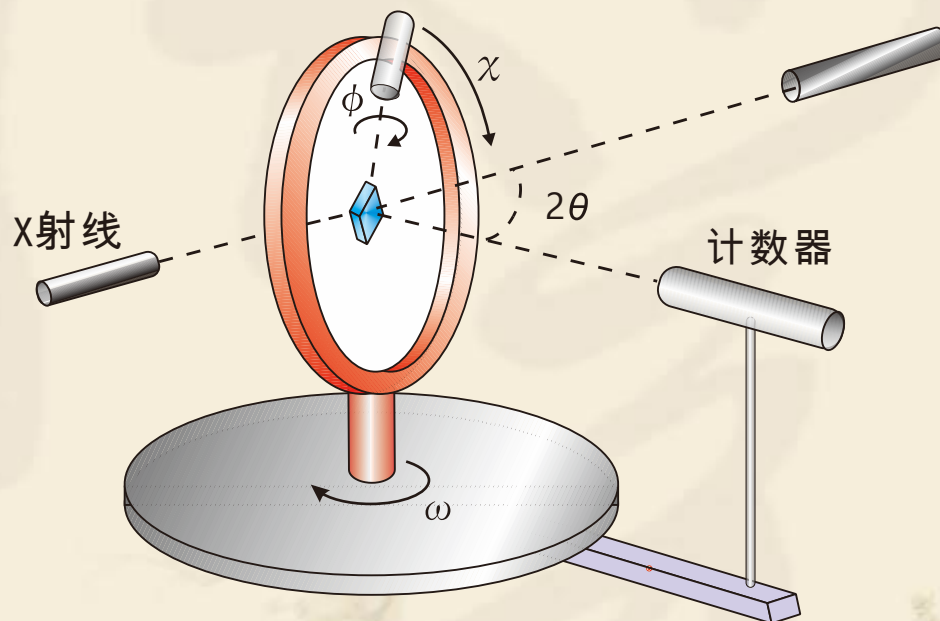


7.7 晶体衍射方法简介

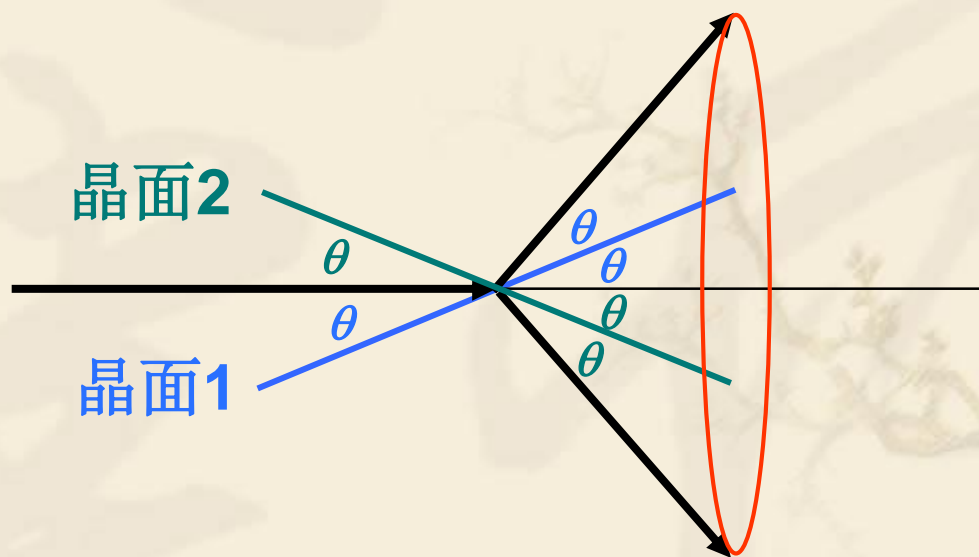
7.7.1 单晶衍射法

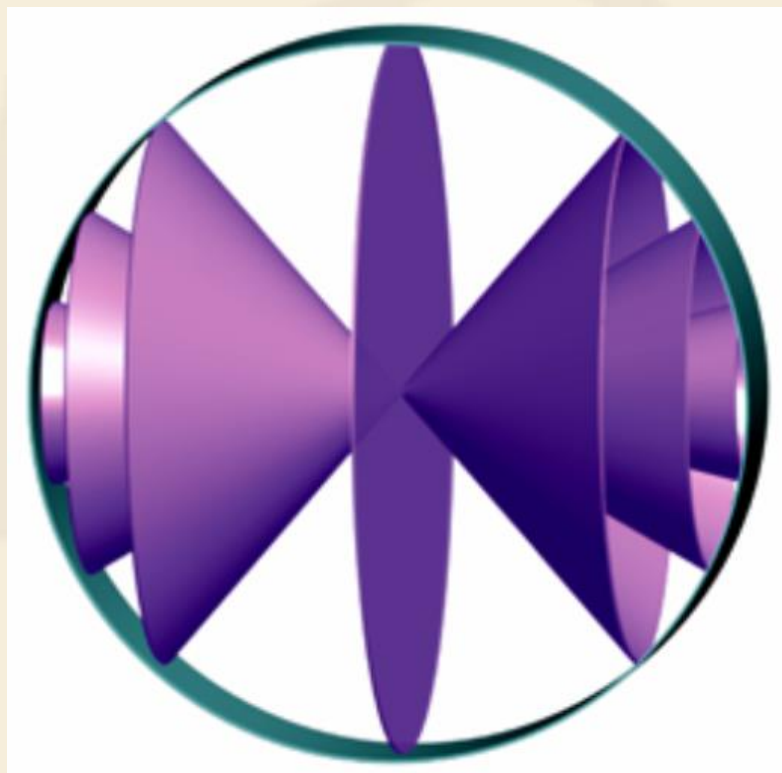
- 调整晶体坐标轴和入射X射线的相对取向，使每一衍射 hkl 符合衍射条件，记录下各衍射方向的衍射强度。
- 测定晶胞参数和各衍射的相对衍射强度数据后，对影响强度的几何和物理因素进行修正，得到结构振幅 $|F_{hkl}|$ 值。
- 从结构振幅和相角数据，可计算出电子密度函数，进而确定各原子在晶胞中的分数坐标，从而测定出晶体的结构



7.7.2 多晶衍射法

- 单晶衍射：当入射线与某晶面交角为 θ 时，在与入射线成 2θ 角的方向上产生衍射。
- 多晶衍射：由于粉末随机分布，在沿入射线 θ 的方向上都可能存在相同的晶面，这样，在以入射线为轴，顶角为 4θ 的圆锥面上都可发生衍射。





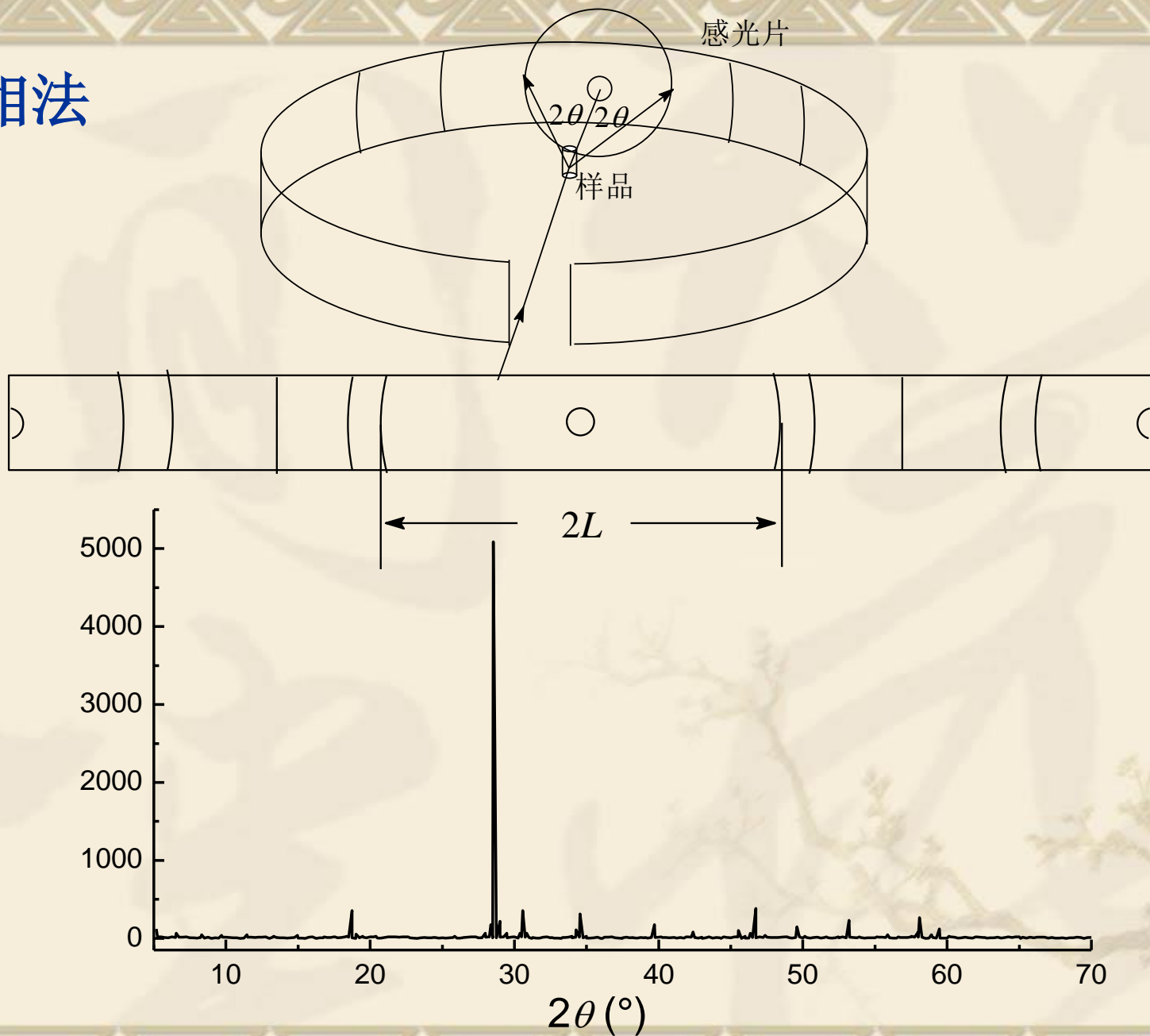
大量粉末的各种衍射，
相应地形成各个衍射圆锥

满足衍射条件的有各种晶面的各级衍射，形成大小不等的一系列同轴圆锥(4θ 等于 180° 的圆锥展成了平面)。

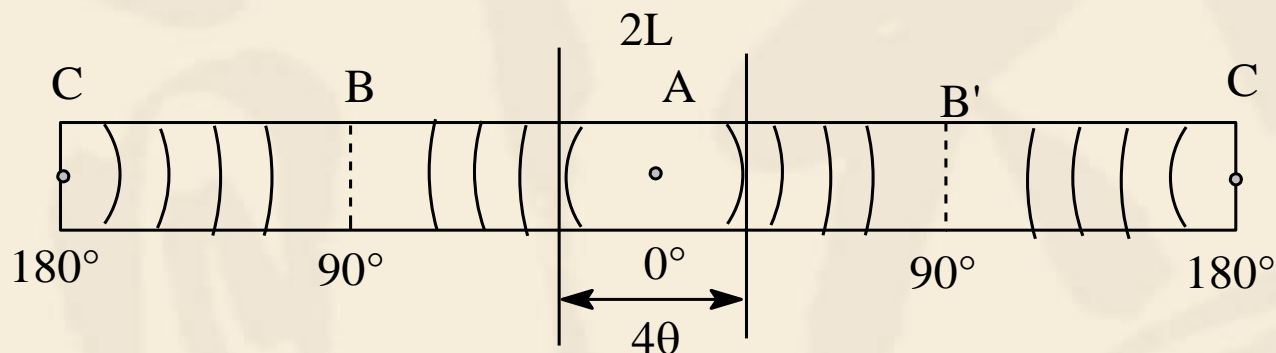
Bragg方程中 $|\sin \theta_{hkl}| \leq 1$ 和 n 的整数性决定了衍射圆锥数目有限。

粉末衍射有照相法与衍射仪法。

照相法



衍射图(胶片)



一定入射角 \rightarrow 一对衍射弧线 \rightarrow 代表一个衍射方向 4θ
一个晶面 \rightarrow 一定布拉格角 \rightarrow 对应一组衍射指标 hkl

衍射图中，每对弧线所对应的布拉格角 θ ，设环形感光片半径为 R ，展开后一对弧线之距离为 $2L = 4\theta \cdot R$ ，则

$$\theta(\text{弧度}) = \frac{2L}{4R} \quad \theta(\text{度}) = \frac{2L}{4R} \cdot \frac{180}{\pi} = \frac{L}{2R} 57.3$$

从衍射图上量取一对弧线之距离，即可得出布拉格角 θ 。

多晶衍射法应用一：测定简单晶体的结构

关键步骤：指标化——定出各条衍射线的 hkl

立方晶系粉末法实验结果的指标化

立方晶系惯用晶胞的基矢和倒易基矢为：

$$\mathbf{a} = a\mathbf{i} \quad \mathbf{b} = a\mathbf{j} \quad \mathbf{c} = a\mathbf{k}$$

$$\mathbf{a}^* = a^{-1}\mathbf{i} \quad \mathbf{b}^* = a^{-1}\mathbf{j} \quad \mathbf{c}^* = a^{-1}\mathbf{k}$$

代入Bragg方程： $2\sin\theta_{hkl} = |\mathbf{h}\mathbf{a}^* + \mathbf{k}\mathbf{b}^* + \mathbf{l}\mathbf{c}^*| \lambda$ ，得

$$2\sin\theta_{hkl} = a^{-1}\sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \lambda$$

a 和 λ 是定值，则 $\sin^2\theta_{hkl} \propto h^2 + k^2 + l^2$

$$\frac{\sin^2\theta_{h_1k_1l_1}}{\sin^2\theta_{h_2k_2l_2}} = \frac{h_1^2 + k_1^2 + l_1^2}{h_2^2 + k_2^2 + l_2^2} \quad \text{是简单整数比}$$

晶体的点阵型式与消光规律

部分衍射若按Laue方程或Bragg方程计算应该出现，却系统消失了，这种现象叫系统消光。

点阵型式与系统消光规律

点阵型式	消光条件
简单点阵	无消光
体心点阵(I)	$h+k+l=\text{奇}$
面心点阵(F)	$h\ k\ l$ 奇偶混杂
底心点阵(C)	$h+k=\text{奇}$

系统消光的原因可简单归结为出现了分数坐标。

1. 推导Laue方程和Bragg方程时，预先假定了点阵划分为素晶胞且结构基元只有一个原子，因此Laue和Bragg方程只对上述这种点阵才是完全正确的，此时原子的坐标参数必是整数。
2. 惯用晶胞考虑了晶体对称性，实验分析总是使用惯用晶胞。惯用晶胞往往是复晶胞（必有分数坐标），复晶胞的基矢和素晶胞的不同，由两套基矢算得的同一个晶面族的面间距并不相等，导致Laue方程或Bragg方程出现例外。
3. 点阵点对应结构基元，若一个结构基元中含有多个原子（必有分数坐标），也可能出现系统消光。

例1：从Bragg方程看体心立方(111)方向的系统消光。

体心立方素晶胞
基矢的一种取法

$$\mathbf{a}' = \frac{a}{2}(\mathbf{j} + \mathbf{k} - \mathbf{i})$$

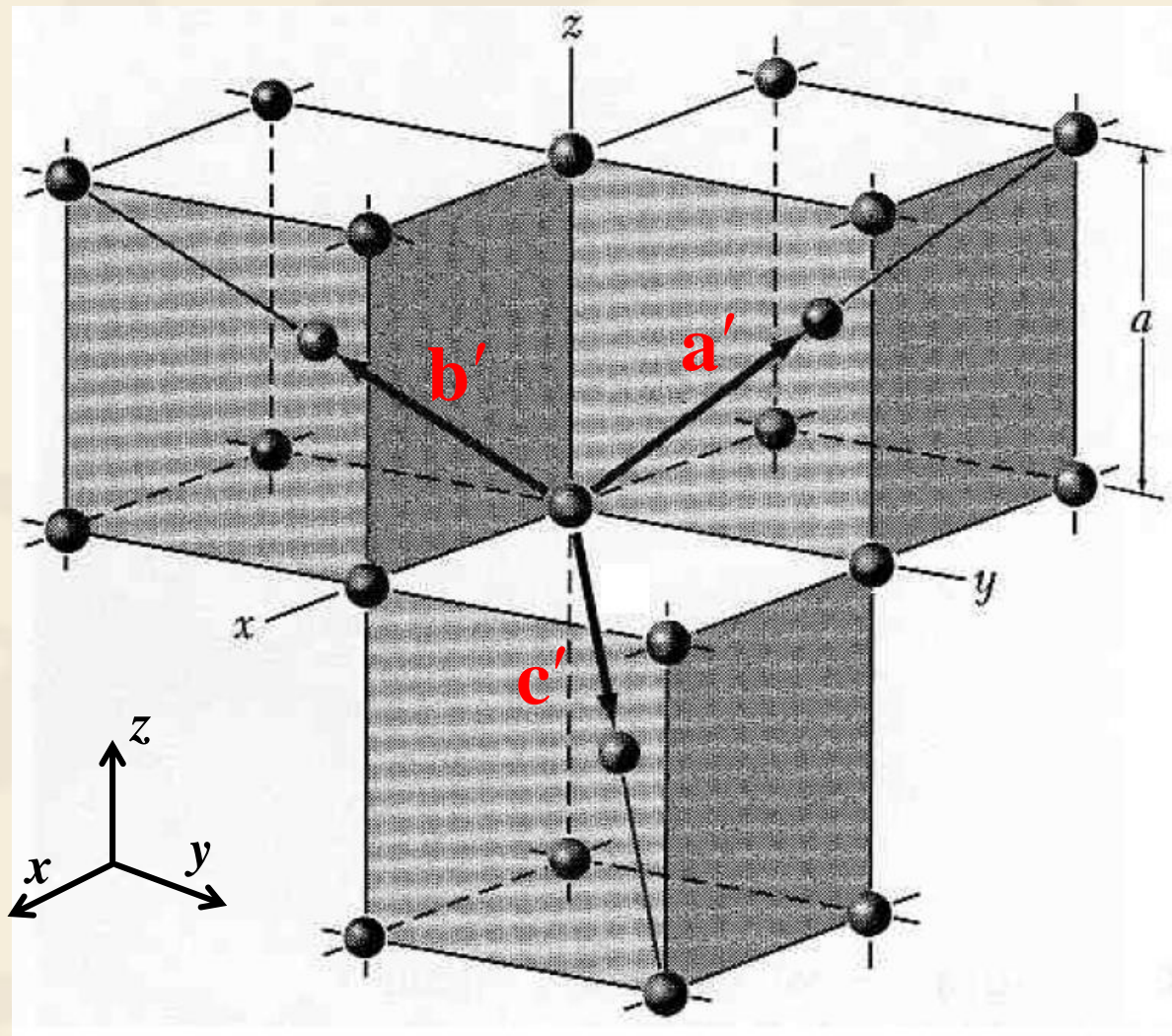
$$\mathbf{b}' = \frac{a}{2}(\mathbf{k} + \mathbf{i} - \mathbf{j})$$

$$\mathbf{c}' = \frac{a}{2}(\mathbf{i} + \mathbf{j} - \mathbf{k})$$

$$\mathbf{a}'^* = a^{-1}(\mathbf{j} + \mathbf{k})$$

$$\mathbf{b}'^* = a^{-1}(\mathbf{k} + \mathbf{i})$$

$$\mathbf{c}'^* = a^{-1}(\mathbf{i} + \mathbf{j})$$



例1: 从Bragg方程看体心立方(111)方向的系统消光。

惯用晶胞为立方体, 基矢为直角坐标系坐标轴方向:

$$\mathbf{a} = a\mathbf{i} \quad \mathbf{b} = a\mathbf{j} \quad \mathbf{c} = a\mathbf{k}$$

$$\mathbf{a}^* = a^{-1}\mathbf{i} \quad \mathbf{b}^* = a^{-1}\mathbf{j} \quad \mathbf{c}^* = a^{-1}\mathbf{k}$$

$$d_{(111)} = |\mathbf{a}^* + \mathbf{b}^* + \mathbf{c}^*|^{-1} = a / \sqrt{3}$$

由于不是素晶胞, 此面
间距不是真实面间距!

按前页取素晶胞基矢, 其(111)方向就是惯用晶胞(111)方向:

$$\mathbf{a}' = \frac{a}{2}(\mathbf{j} + \mathbf{k} - \mathbf{i}) \quad \mathbf{b}' = \frac{a}{2}(\mathbf{k} + \mathbf{i} - \mathbf{j}) \quad \mathbf{c}' = \frac{a}{2}(\mathbf{i} + \mathbf{j} - \mathbf{k})$$

$$\mathbf{a}'^* = a^{-1}(\mathbf{j} + \mathbf{k}) \quad \mathbf{b}'^* = a^{-1}(\mathbf{k} + \mathbf{i}) \quad \mathbf{c}'^* = a^{-1}(\mathbf{i} + \mathbf{j})$$

$$\mathbf{a}'^* + \mathbf{b}'^* + \mathbf{c}'^* = 2a^{-1}(\mathbf{i} + \mathbf{j} + \mathbf{k}) = 2(\mathbf{a}^* + \mathbf{b}^* + \mathbf{c}^*)$$

$$d'_{(111)} = |\mathbf{a}'^* + \mathbf{b}'^* + \mathbf{c}'^*|^{-1} = a / (2\sqrt{3}) = d_{(111)} / 2$$

两种晶胞的
(111)面同向。

真实面间距

$$\text{当 } d_{(111)} \sin \theta = \lambda \text{ 时, } d'_{(111)} \sin \theta = \lambda / 2$$

真实光程差只有半个
波长, 两束光相消。

例2：从Bragg方程看面心立方(100)方向的系统消光。

面心立方素晶胞
基矢的一种取法

$$\mathbf{a}' = \frac{a}{2}(\mathbf{j} + \mathbf{k})$$

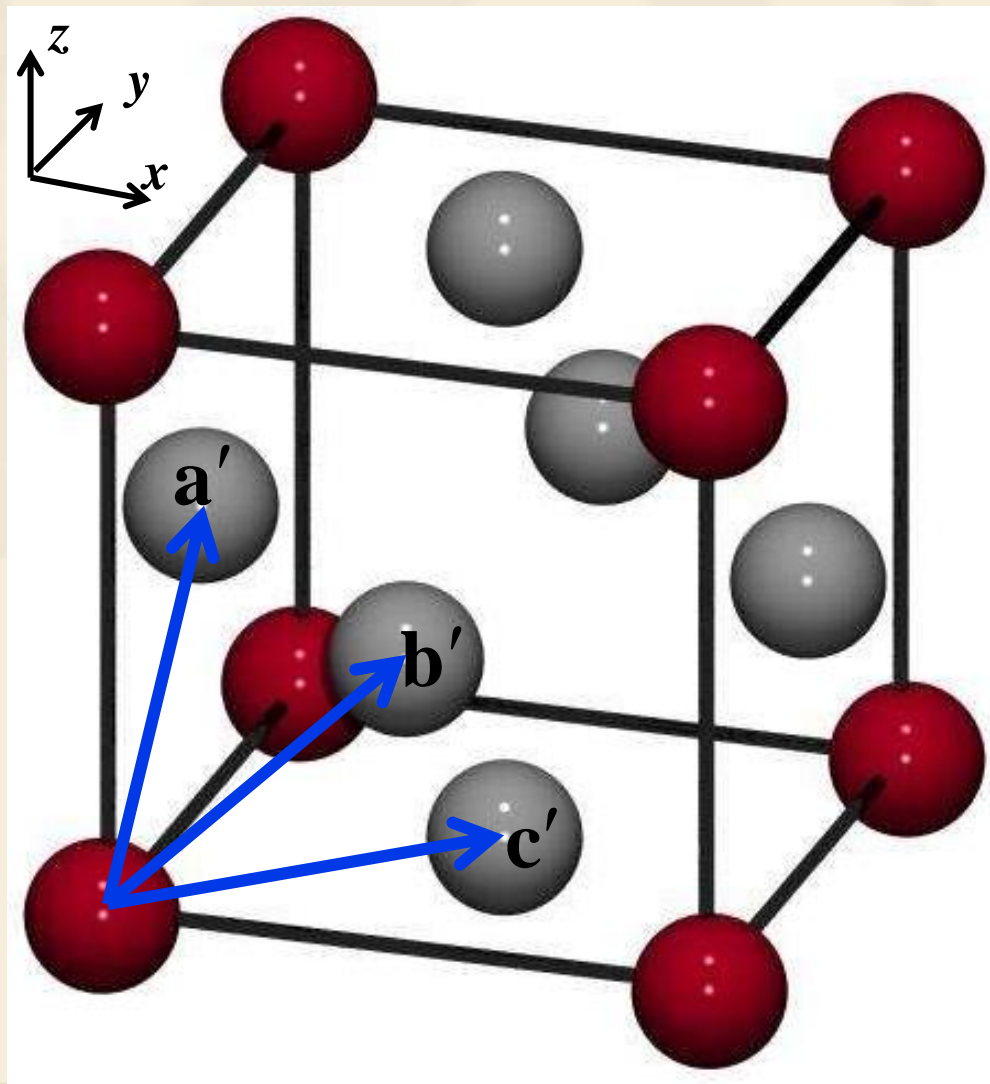
$$\mathbf{b}' = \frac{a}{2}(\mathbf{k} + \mathbf{i})$$

$$\mathbf{c}' = \frac{a}{2}(\mathbf{i} + \mathbf{j})$$

$$\mathbf{a}'^* = a^{-1}(\mathbf{j} + \mathbf{k} - \mathbf{i})$$

$$\mathbf{b}'^* = a^{-1}(\mathbf{k} + \mathbf{i} - \mathbf{j})$$

$$\mathbf{c}'^* = a^{-1}(\mathbf{i} + \mathbf{j} - \mathbf{k})$$



例2：从Bragg方程看面心立方(100)方向的系统消光。

惯用晶胞为立方体，基矢为直角坐标系坐标轴方向：

$$\mathbf{a} = a\mathbf{i} \quad \mathbf{b} = a\mathbf{j} \quad \mathbf{c} = a\mathbf{k}$$

$$\mathbf{a}^* = a^{-1}\mathbf{i} \quad \mathbf{b}^* = a^{-1}\mathbf{j} \quad \mathbf{c}^* = a^{-1}\mathbf{k}$$

$$d_{(100)} = |\mathbf{a}^*|^{-1} = a \quad \text{此面间距不是真实的面间距!}$$

按前页素晶胞基矢，则：

$$\mathbf{a}' = \frac{a}{2}(\mathbf{j} + \mathbf{k}) \quad \mathbf{b}' = \frac{a}{2}(\mathbf{k} + \mathbf{i}) \quad \mathbf{c}' = \frac{a}{2}(\mathbf{i} + \mathbf{j})$$

$$\mathbf{a}'^* = a^{-1}(\mathbf{j} + \mathbf{k} - \mathbf{i}) \quad \mathbf{b}'^* = a^{-1}(\mathbf{k} + \mathbf{i} - \mathbf{j}) \quad \mathbf{c}'^* = a^{-1}(\mathbf{i} + \mathbf{j} - \mathbf{k})$$

惯用晶胞(100)方向 $\mathbf{a}^* = a^{-1}\mathbf{i}$ 与素晶胞 $\mathbf{b}'^* + \mathbf{c}'^* = 2a^{-1}\mathbf{i}$ 方向平行，即惯用晶胞的(100)晶面是素晶胞的(011)晶面，则

$$d'_{(011)} = |\mathbf{b}'^* + \mathbf{c}'^*|^{-1} = a/2 = d_{(100)} / 2 \quad \text{真实面间距}$$

当 $d_{(100)} \sin \theta = \lambda$ 时， $d'_{(011)} \sin \theta = \lambda / 2$ 真实光程差是半波长

衍射强度正比于结构因子模方： $I_{hkl} \propto |F_{hkl}|^2$

结构因子等于零的衍射方向表示发生系统消光。

$$F_{hkl} = \sum_{i \in \text{晶胞}} f_i \exp[i2\pi(hx_i + ky_i + lz_i)]$$

累加号指关于一个晶胞中三个坐标参数均小于1的原子进行加和。

对于阵点为单原子的素晶胞，计算结构因子需要考虑的原子只有一个，坐标(0,0,0)，其结构因子就是原子的散射因子， $F_{hkl} = f_{\text{原子}}$ ，不会发生系统消光。

对于复晶胞或结构基元含有多个原子的素晶胞，才有可能使得结构因子为零。

例：金属钠的系统消光(体心立方，结构基元只含一个原子)

晶胞内含两个原子，原子的分数坐标分别为：

$$(0, 0, 0) \quad (1/2, 1/2, 1/2)$$

$$F_{hkl} = \sum_{i \in \text{晶胞}} f_{i,hkl} \exp[i2\pi(hx_i + ky_i + lz_i)]$$

$$= f_{\text{Na},hkl} \{1 + \exp[i\pi(h + k + l)]\}$$

$$= f_{\text{Na},hkl} \{1 + \cos[(h + k + l)\pi] + i \sin[(h + k + l)\pi]\}$$

$$= f_{\text{Na},hkl} \{1 + \cos[(h + k + l)\pi]\} = f_{\text{Na},hkl} \{1 + (-1)^{h+k+l}\}$$

当 $h + k + l = \text{奇数}$ 时， $F_{hkl}=0$ ，即具有体心点阵的晶体，在100、111、210、300、221、311、320等方向上的衍射不会出现，系统消失。

例：金属铜的系统消光(面心立方，结构基元只含一个原子)

晶胞内含四个原子，原子的分数坐标分别为：

$(0, 0, 0)$ $(0, 1/2, 1/2)$ $(1/2, 0, 1/2)$ $(1/2, 1/2, 0)$

$$\begin{aligned} F_{hkl} &= \sum_{i \in \text{晶胞}} f_{i,hkl} \exp[i2\pi(hx_i + ky_i + lz_i)] \\ &= f_{\text{Cu},hkl} \{1 + \exp[i\pi(k+l)] + \exp[i\pi(h+l)] + \exp[i\pi(h+k)]\} \\ &= f_{\text{Cu},hkl} \{1 + \cos[(k+l)\pi] + \cos[(h+l)\pi] + \cos[(h+k)\pi]\} \\ &= f_{\text{Cu},hkl} \{1 + (-1)^{k+l} + (-1)^{h+l} + (-1)^{h+k}\} \end{aligned}$$

当 h, k, l 奇偶混杂时， $F_{hkl}=0$ ，即具有面心点阵的晶体，在100、110、210、211、221、300等方向上的衍射不会出现，系统消失。

例：金刚石的系统消光(面心立方，结构基元含2个碳原子)

等同点套数：2

结构基元：2C

晶胞内含8个原子，
分数坐标分别为：

$(0, 0, 0)$

$(0, 1/2, 1/2)$

$(1/2, 0, 1/2)$

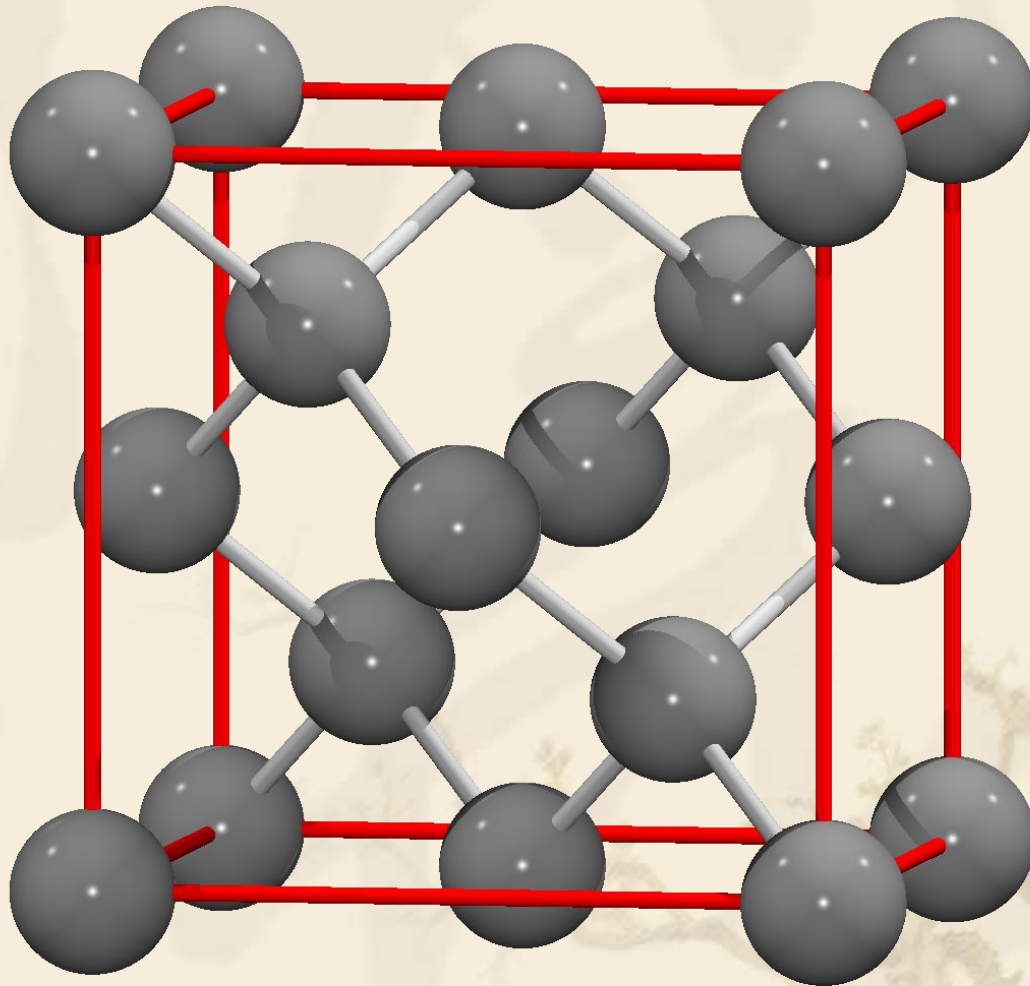
$(1/2, 1/2, 0)$

$(3/4, 1/4, 1/4)$

$(1/4, 3/4, 1/4)$

$(1/4, 1/4, 3/4)$

$(3/4, 3/4, 3/4)$



8个碳原子的分数坐标:

$$\begin{array}{cccc} (0, 0, 0) & (0, 1/2, 1/2) & (1/2, 0, 1/2) & (1/2, 1/2, 0) \\ (3/4, 1/4, 1/4) & (1/4, 3/4, 1/4) & (1/4, 1/4, 3/4) & (3/4, 3/4, 3/4) \end{array}$$

$$F_{hkl} = \sum_{i \in \text{晶胞}} f_{i,hkl} \exp[i2\pi(hx_i + ky_i + lz_i)]$$
$$= f_{C,hkl} \left\{ \begin{array}{l} 1 + \exp[i\pi(k+l)] + \exp[i\pi(h+l)] + \exp[i\pi(h+k)] \\ + \exp[i\pi(3h+k+l)/2] + \exp[i\pi(h+3k+l)/2] \\ + \exp[i\pi(h+k+3l)/2] + \exp[i\pi(3h+3k+3l)/2] \end{array} \right\}$$

后四项提出因子 $\exp[i\pi(3h+3k+3l)/2]$ 后所得结果与前四项相同

$$\begin{aligned} &= f_{C,hkl} \{1 + \exp[i\pi(3h+3k+3l)/2]\} \\ &\quad \times \{1 + \cos[(k+l)\pi] + \cos[(h+l)\pi] + \cos[(h+k)\pi]\} \\ &= f_{C,hkl} \{1 + \exp[i\pi(3h+3k+3l)/2]\} \{1 + (-1)^{k+l} + (-1)^{h+l} + (-1)^{h+k}\} \end{aligned}$$

$$F_{hkl} = f_{C,hkl} \left\{ 1 + \exp[i\pi(3h + 3k + 3l)/2] \right\} \left\{ 1 + (-1)^{k+l} + (-1)^{h+l} + (-1)^{h+k} \right\}$$

第1个大括号当 $h + k + l$ 是2的奇数倍时为0，第2个大括号当 h, k, l 奇偶混杂时为0，两个条件只要满足一个即发生系统消光，总结起来就是：

h, k, l 奇偶混杂；或 h, k, l 都为偶数且 $h+k+l$ 为2的奇数倍

相对于结构基元仅含一个原子的面心立方晶体在100、110、210、211、221、300等方向上有系统消光，由于金刚石的结构基元含有两个碳原子，金刚石还会额外在200、222、420等方向上发生系统消光。

立方晶系的衍射指标

衍射指标 hkl	可能的衍射指标			$h^2 + k^2 + l^2$
	cP	cI $h+k+l=\text{奇}$	cF $h\ k\ l\text{奇偶混杂}$	
消光				
100	100	消光	消光	1
110	110	110	消光	2
111	111	消光	111	3
200	200	200	200	4
210	210	消光	消光	5
211	211	211	消光	6
—	—	—	—	(7)*
220	220	220	220	8
300, 221	300, 221	消光	消光	9
310	310	310	消光	10
311	311	消光	311	11
222	222	222	222	12
320	320	消光	消光	13
321	321	321	消光	14
—	—	—	—	(15)*
400	400	400	400	16
410, 322	410, 322	消光	消光	17
411, 330	411, 330	411, 330	消光	18

立方晶系各点阵型式的衍射及消光情况

立方P: 1:2:3:4:5:6:8:9... 缺7、15、23等

立方I: 2:4:6:8:10:12:14:16:18=1:2:3:4:5:6:7:8:9 不缺

立方F: 3:4:8:11:12:16:19:20:24 (双线、单线交替)

= 1 : 1.33 : 2.67 : 3.67 : 4 : 5.33 : 6.33 : 6.67 : 8

根据立方晶系不同点阵形式的晶体的消光情况，就可以确定点阵形式，并进一步确定各衍射角的衍射指标，这个过程就是衍射图的指标化。

粉末法测定晶体结构的方法:

首先求得各对弧线间的距离, 进而求得下列有关量:

$$\begin{aligned} L_1, L_2, L_3, \dots &\Rightarrow \theta_1, \theta_2, \theta_3, \dots \Rightarrow \sin^2 \theta_1, \sin^2 \theta_2, \sin^2 \theta_3, \dots \\ &\Rightarrow (h^2 + k^2 + l^2)_i \Rightarrow (hkl)_i \Rightarrow \text{点阵型式} \end{aligned}$$

确定点阵型式与衍射指标后, 可计算得到晶胞参数

$$a = \frac{\lambda}{2} \sqrt{\frac{h^2 + k^2 + l^2}{\sin^2 \theta}} = \frac{\lambda}{2} \frac{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}{\sin \theta}$$
$$Z = \frac{N_A V D}{M}$$

最后再假定分数坐标, 代入强度公式计算其理论强度, 并与实验值进行比较, 确定粒子在晶胞中的分布。

例：在Cu粉末法实验中，采用Cu-K_α射线($\lambda=154.18\text{pm}$)，从衍射图上量取的衍射角 θ ，确定晶体Cu的结构。

粉末线序数	θ	$\sin^2 \theta$	$h^2+k^2+l^2$	hkl	$\lambda^2/4a^2$
1	22	0.1403	3	111	
2	25.7	0.1881	4	200	
3	37.7	0.3740	8	220	
4	45.2	0.5035	11	311	
5	47.8	0.5488	12	222	
6	58.7	0.7301	16	400	
7	68.5	0.8657	19	331	
8	72.8	0.9126	20	420	

根据 $\sin^2 \theta$ 连比规律确定晶体空间点阵型式

0.1403:1881:0.3740=3:4:8 确定空间点阵型式：*cF*

根据衍射指标平方和和消光规律，对每对弧线指标化

例：在Cu粉末法实验中，采用Cu-K_α射线($\lambda=154.18\text{pm}$)，从衍射图上量取的衍射角 θ ，确定晶体Cu的结构。

粉末线序数	θ	$\sin^2 \theta$	$h^2+k^2+l^2$	hkl	$\lambda^2/4a^2$
1	22	0.1403	3	111	0.04678
2	25.7	0.1881	4	200	0.04702
3	37.7	0.3740	8	220	0.04675
4	45.2	0.5035	11	311	0.04577
5	47.8	0.5488	12	222	0.04573
6	58.7	0.7301	16	400	0.04563
7	68.5	0.8657	19	331	0.04556
8	72.8	0.9126	20	420	0.04563

根据Bragg方程计算晶胞参数

$$\sin^2 \theta = \frac{\lambda^2}{4a^2} (h^2 + k^2 + l^2)$$

$$(\lambda^2/4a^2)_{\text{平均值}} = 0.04611$$

$$a = \sqrt{\lambda^2 / (4 \times 0.04611)} = 3.590$$

例：在Cu粉末法实验中，采用Cu-K_α射线($\lambda=154.18\text{pm}$)，从衍射图上量取的衍射角 θ ，确定晶体Cu的结构。

粉末线序数	θ	$\sin^2 \theta$	$h^2+k^2+l^2$	hkl	$\lambda^2/4a^2$
1	22	0.1403	3	111	0.04678
2	25.7	0.1881	4	200	0.04702
3	37.7	0.3740	8	220	0.04675
4	45.2	0.5035	11	311	0.04577
5	47.8	0.5488	12	222	0.04573
6	58.7	0.7301	16	400	0.04563
7	68.5	0.8657	19	331	0.04556
8	72.8	0.9126	20	420	0.04563

通常高角区衍射线求得的 a 较准（理由见习题7.25）

后3条线

$$(\lambda^2/4a^2)_{\text{平均值}}=0.04561 \quad a=3.610\text{\AA}$$

例：对粉末法测定NaCl晶体结构的数据处理。

阳极Cu靶，波长 $\lambda=154.18\text{pm}$ ，粉末像机 $2R=57.3\text{mm}$ ，
电压35kV，管流20mA，曝光2小时。

A 确定点阵形式：

$$\theta(\text{弧度}) = \frac{2L}{4R} \quad \theta(\text{度}) = \frac{2L}{4R} \cdot \frac{180}{\pi} = \frac{L}{2R} 57.3$$

由胶片量得各对弧线间距 $2L$ 值(单位: mm)为：

27.36, 31.70, 45.45, 53.87, 56.48, 66.23, 73.06, 75.30, 83.99

据此可求Bragg角 θ ，再求 $\sin^2\theta$ 值的连比，由此可判定点阵形式，结果如下列表所示。

NaCl 粉末图的衍射数据

阳极Cu靶 波长 $\lambda=154.18\text{pm}$ 粉末像机 $2R=57.3\text{mm}$ 电压35kV 管流20mA 曝光2小时

线号	强弱	$2L(\text{mm})$	$\theta(\text{度})$	$\sin^2 \theta$	$\sin^2 \theta / \sin^2 \theta_1$	$h^2+k^2+l^2$	hkl
1	弱	27.36	13.68	0.0559	1	3	111
2	强	31.70	15.85	0.0746	1.33	4	200
3	强	45.45	22.72	0.1492	2.67	8	220
4	弱	53.87	26.93	0.2052	3.67	11	113
5	强	56.48	28.24	0.2239	4.01	12	222
6	强	66.23	33.11	0.2984	5.34	16	400
7	弱	73.06	36.53	0.3543	6.34	19	331
8	强	75.30	37.65	0.3731	6.67	20	420
9	强	83.99	41.99	0.4476	8.01	24	422

$\sin^2 \theta$ 值的连比为 3:4:8:11:12: ..., 为面心立方cF

B**确定晶胞参数：**

由 $a = \frac{\lambda}{2} \sqrt{\frac{h^2 + k^2 + l^2}{\sin^2 \theta}}$ ，可算得各对弧线对应的晶

胞参数 a 值，例如，第9对弧线对应的 a 值为

$$a = \frac{154.18}{2} \sqrt{\frac{24}{0.4476}} = 564.5 \text{ pm}$$

9组数据算得的 $a(\text{pm})$ 为：564.6, 564.6, 564.5, 564.5, 564.4, 564.5, 564.6, 564.4, 564.5， a 的平均值为564.5，与文献值562.8非常接近。

C 确定晶胞的“分子”数：

已知NaCl晶体的密度 $D=2.165\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ，化学式量 $M=58.5\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，则晶胞中NaCl的“分子”数为：

$$Z = \frac{N_A V D}{M} = \frac{6.022 \times 10^{23} \times (564.5 \times 10^{-12})^3 \times 2.165 \times 10^3}{58.5 \times 10^{-3}} = 4.01$$

面心立方点阵每个单位包含4个点阵点，每个点阵点的结构基元是1个 Na^+ 和1个 Cl^- 。

D 利用结构因子确定Na⁺和Cl⁻晶胞中的位置:

假设晶胞中 4 个 Na⁺ 和 4 个 Cl⁻ 的分数坐标为

Na⁺: (0,0,0), (0,1/2,1/2), (1/2,0,1/2), (1/2,1/2,0)

Cl⁻: (1/2,1/2,1/2), (1/2,0,0), (0,1/2,0), (0,0,1/2)

这种假设是否正确, 要看由此出发计算得到的衍射强度与实验粉末线的强度是否一致。把分数坐标代入结构因子得:

$$F_{hkl} = f_{\text{Na}^+, hkl} \left[1 + e^{i\pi(h+k)} + e^{i\pi(k+l)} + e^{i\pi(h+l)} \right] + f_{\text{Cl}^-, hkl} \left[e^{i\pi(h+k+l)} + e^{i\pi h} + e^{i\pi k} + e^{i\pi l} \right]$$

利用 $e^{-i\pi} = e^{i\pi}$:
$$F_{hkl} = \left[f_{\text{Na}^+, hkl} + e^{i\pi(h+k+l)} f_{\text{Cl}^-, hkl} \right] \left[1 + e^{i\pi(h+k)} + e^{i\pi(k+l)} + e^{i\pi(h+l)} \right]$$

$$|F_{hkl}|^2 = \begin{cases} 0 & (hkl \text{ 奇偶混杂时, 衍射不出现}) \\ 16 \left(f_{\text{Na}^+, hkl} - f_{\text{Cl}^-, hkl} \right)^2 & (hkl \text{ 全为奇数时, 衍射强度较弱}) \\ 16 \left(f_{\text{Na}^+, hkl} + f_{\text{Cl}^-, hkl} \right)^2 & (hkl \text{ 全为偶数时, 衍射强度较强}) \end{cases}$$

这一计算如果与表中的实验结果完全一致,说明所假定的试探结果是正确的. 于是NaCl的晶体结构确定了. 如果计算结果与实验相对强度不一致, 则应重新假定各原子的分数坐标进行重新计算, 直至与实验结果一致为止.

多晶衍射法应用二：粉末衍射线的宽化和晶粒大小的测定

当晶粒度 $> 10^{-3}$ cm时，衍射线是由许多分立的小斑点所组成；晶粒度 $< 10^{-3}$ cm时，由于单位体积内参与衍射的晶粒数增多，衍射线变得明锐连续；晶粒度 $< 10^{-5}$ cm时，由于晶粒中晶面族所包含的晶面数减少，因而对理想晶体的偏离增大，使衍射线条变宽，此时，晶粒越小，宽化越多，直至小到几个nm时，衍射线过宽而消失到背景之中。

Scherrer提出了衍射线宽化法测定晶粒大小的公式

$$D_p = \frac{K \lambda}{(B - B_0) \cos \theta}$$

D_p : 晶粒直径; θ : 衍射角; λ : 波长

K : **Scherrer**常数, 一般取**0.9**

B_0 : 为晶粒较大时无宽化时的衍射线的半宽高

B : 待测样品衍射线的半宽高

$B - B_0 = \Delta B$ 要用弧度表示

Scheerrer公式的应用实例

某一 MgCl_2 样品经球磨9h后，003衍射峰半高宽为 1.1° ，110衍射线为 1.0° ；而研磨前样品 003衍射峰半高宽为 0.4° ，110衍射线为 0.6° ； 003衍射角为 7.5° ，110衍射线为 25.1° ；实验用Cu $K\alpha$ 射线， $\lambda=154 \text{ pm}$ 。

$$D_p = \frac{K \lambda}{(B - B_0) \cos \theta}$$

003衍射:

$$\Delta B = 1.1^\circ - 0.4^\circ = 0.7^\circ = 0.01222 \text{ 弧度}$$

$$\begin{aligned} D_{p,003} &= (0.9 \times 0.154 \text{ nm}) / 0.01222 \times \cos 7.5^\circ \\ &= 11.5 \text{ nm} \end{aligned}$$

$$D_p = \frac{K\lambda}{(B - B_0)\cos\theta}$$

110衍射:

$$\Delta B = 1.0^\circ - 0.6^\circ = 0.4^\circ = 0.00698 \text{ 弧度}$$

$$\begin{aligned} D_{p,110} &= (0.9 \times 0.154 \text{ nm}) / 0.00698 \times \cos 25.1^\circ \\ &= 22.0 \text{ nm} \end{aligned}$$

由此可见,经球磨后晶粒大小的平均值,沿 c 轴方向厚约**11.5nm**,而垂直 c 轴直径约为**22.0nm**,晶粒呈扁平椭球状。

用Scherrer公式估算纳米粒子晶粒径的大小,是纳米材料研究中的一种较重要的手段。

多晶衍射法应用三：物相分析

每一种晶体都有其特定的衍射峰和相对强度，可用粉末法测定样品各衍射峰强度，并与已知的标准比较，从而获得样品组成、化合物的各种相态以及各相的相对含量等。

国际粉末衍射标准联合会收集了数万张标准样品的粉末衍射图，当标准物数据与实验数据对比能完全符合，就鉴定出该种化合物。