

2022—2023 学年 《固体化学》 期末作业

学号_____ 姓名_____ 成绩_____

一、凝炼一个感兴趣的科学研究问题（题材与领域不限），结合材料结构与性质在科学问题中的作用，写一篇文献综述。（总分 50 分）

【写作要求】中文，按“标题、摘要、关键词、引言、正文、结论、参考文献”等部分撰写，引用的内容需明确列出文献出处，不少于 2000 字。

【评分标准】格式整齐 20%、引文规范 20%、逻辑完整 20%、内容丰富 20%、紧贴前沿 20%。

二、回忆《固体化学》之旅，写些旅行思考，包括但不限于课程感受、建议、未来研究想法等内容，不少于 400 字。（总分 20 分）

【评分标准】真情实感 30%、逻辑有道 30%、切实可行 20%、趣味创新 20%。

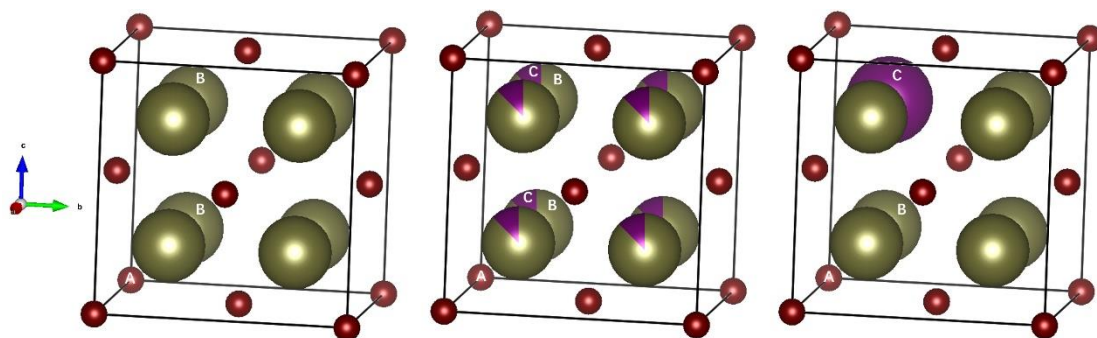
三、结构因子是打开材料结构奥秘的金钥匙，已知的各种衍射实验均是为了能够得到材料的结构因子，进而阐明材料合成与处理方法对材料结构与性质的影响机制与作用机理。请完成以下作业，可手写也可打印，手写作业请转成 PDF。（总分 30 分）

（一）推导由 A 原子占据(0, 0, 0)、B 原子按(1/4, 1/4, 1/4)和(1/4, 1/4, 3/4)套构而成的面心立方 AB_2 复式晶胞（ CaF_2 型结构）的结构因子 F_{HKL} （计 4 分），计算 x 射线衍射峰的 2θ 值（计 2 分）和相对强度值 $I_{相对}$ （计 4 分）。（本题共计 10 分）

（二）为了提升 AB_2 材料的综合性能，开展了 C 原子按 1/8 比例取代 B 原子的掺杂改性实验研究，合成了成分为 $A(B_{7/8}C_{1/8})_2$ （即 A_4B_7C ）的新化合物。文献调研发现，C 原子在常规反应条件下呈现随机取代 B 原子的趋势，即 AB_2 结构中所有 B 位置有 7/8 概率被 B 原子占据、1/8 概率被 C 原子占据。请推导此随机掺杂型 $A(B_{7/8}C_{1/8})_2$ 的结构因子 F_{HKL} （计 4 分），计算 x 射线衍射峰的 2θ 值（计 2 分）和相对强度值 $I_{相对}$ （计 4 分）。（本题共计 10 分）

（三）深入研究发现 $A(B_{7/8}C_{1/8})_2$ 化合物可通过大幅改变反应压力控制 C 原子的占位方式，

实现了 C 原子仅完全取代(1/4, 1/4, 3/4)处 B 原子的 $A(B_{7/8}C_{1/8})_2$ (即 A_4B_7C) 结构, 该结构表现了卓越的综合性能。请推导此有序掺杂型 $A(B_{7/8}C_{1/8})_2$ 的结构因子 F_{HKL} (计 4 分), 计算 x 射线衍射峰的 2θ 值和相对强度值 $I_{\text{相对}}$ (计 4 分)。在此基础上, 讨论有序掺杂型结构区别于 AB_2 (题一) 和随机掺杂型结构 (题二) 的晶体衍射特征, 总结如何利用 x 射线衍射数据直观快速地判断掺杂原子是否发生有序化占位的方法 (计 2 分)。(本题共计 10 分)



题(一) AB_2 题(二) 随机掺杂型 $A(B_{7/8}C_{1/8})_2$ 题(三) 有序掺杂型 $A(B_{7/8}C_{1/8})_2$

已知与提示:

1. AB_2 、随机掺杂型 $A(B_{7/8}C_{1/8})_2$ 、有序掺杂型 $A(B_{7/8}C_{1/8})_2$ 均为立方结构。 AB_2 的晶胞参数 $a = 4.13 \text{ \AA}$ 。由于 B、C 原子半径相近, 可忽略 C 原子取代 B 原子后对晶胞参数的影响, 即掺杂型 $A(B_{7/8}C_{1/8})_2$ 的晶胞参数 a 不变, 仍等于 4.13 \AA 。
2. 立方晶系晶面间距公式: $d_{HKL} = a/(H^2 + K^2 + L^2)^{1/2}$
3. 布拉格衍射方程 $2d_{HKL} \sin \theta_{HKL} = \lambda$, d_{HKL} 为晶面间距, θ_{HKL} 为 HKL 衍射的布拉格衍射角, λ 为衍射的 x 射线波长 λ , 等于 1.54 \AA 。
4. 本题仅计算 2θ 在 20° 至 80° 范围的衍射峰, 2θ 值的有效数字保留至小数点后第二位, 相对强度值 $I_{\text{相对}}$ 的有效数字保留至个位。

5. 晶胞结构因子: $F_{HKL} = \frac{A_b}{A_e} = \sum_{j=1}^n f_j e^{i\varphi_j}$, 相位差 $\varphi_j = 2\pi(HX_j + KY_j + LZ_j)$

$$\text{因此 } F_{HKL} = \sum_{j=1}^n f_j e^{2\pi i(HX_j + KY_j + LZ_j)}$$

$$\text{欧拉公式展开: } F_{HKL} = \sum_{j=1}^n f_j \cos 2\pi(HX_j + KY_j + LZ_j) + i \sum_{j=1}^n f_j \sin 2\pi(HX_j + KY_j + LZ_j)$$

结构因子的模:

$$|F_{HKL}| = \sqrt{\left[\sum_{j=1}^n f_j \cos 2\pi(HX_j + KY_j + LZ_j) \right]^2 + \left[\sum_{j=1}^n f_j \sin 2\pi(HX_j + KY_j + LZ_j) \right]^2}$$

6. 解本题的重要公式变形处理 (注意):

$$e^{\frac{\pi}{2}i(H+K+3L)} = e^{\frac{\pi}{2}i(H+K+L+2L)} = e^{\frac{\pi}{2}i(H+K+L)} e^{\frac{\pi}{2}i(2L)} = e^{\frac{\pi}{2}i(H+K+L)} e^{\pi i L}$$

7. A、B、C 原子的散射因子 f 可由下表查出:

散射因子 f	$\lambda^{-1} \sin \theta (\text{\AA}^{-1})$								
	0.0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8
A 原子	13.0	11.0	8.95	7.75	6.6	5.5	4.5	3.7	3.1
B 原子	27.0	24.1	19.8	16.4	14.0	12.1	10.7	9.3	8.3
C 原子	30.0	26.8	22.4	18.6	15.8	13.9	12.2	10.7	9.6

8. 计算衍射峰相对强度时, 仅需考虑结构因子 F_{HKL} 、多重因子 P 、角因子的影响, 无需考

虑温度因子和吸收因子的影响, 即 $I_{\text{相对}} = |F_{HKL}|^2 P \frac{1+\cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta}$

9. 温馨提示:

- (1) 列表计算, 不易发生混乱。
- (2) 按步计分, 分步作答有利于得分。
- (3) 在解题 1 时, 可以直接用面心立方点阵的 F_{HKL} , 无需推导。
- (4) 在解题 2 和 3 时, 直接利用题 1 的部分结果将极大简化解题过程, 提升效率, “利用已知理想晶体结构研究相似未知复杂结构”的思路也广泛应用在真实晶体的结构研究中。

----- “研究之路, 课程只是开始, 走出课堂, 大家要扬帆远航、拥抱自己的星辰大海” -----