

# 粉末衍射仪法测定歪长石的 晶体结构

西门露露

(复旦大学材料科学研究所)

金泽明

(燕山石油化工总公司研究院)

束今赋

(中国地质大学(武汉)测试中心)

**主题词:** 歪长石; 多晶; 粉末法; 结构修正

**提 要:** 歪长石的晶体结构多年前已用单晶方法测定过。本文利用粉末衍射仪收集了474个独立的衍射数据,对歪长石的晶体结构进行了修正,偏离因子 $R=0.114$ 。将粉末法测定的结果与用单晶法测定的结果作了对比。结构的键长、键角基本合理,但测定的精度有待提高。

## 一、引 言

单晶测定晶体结构已有多年历史,测定方法也颇成熟。近十多年来,国内外致力于用粉末法解析结构方面取得了显著的进展。用粉末法收集强度数据有二种方法:一是用 Guinier-Hägg粉末照相机收集 $K\alpha_1$ 强度数据;二是用X-光粉末衍射仪或中子粉末衍射仪进行阶梯扫描收集强度数据。在利用粉末法收集的数据进行结构修正时,由于多晶衍射数据中存在着衍射峰的重叠(对称峰与非对称峰的重叠),给结构修正带来不少困难,为解决峰重叠的问题,有两个途径:一是将重叠峰进行分峰;另一是把重叠在一起的峰叠加起来作为一个峰去逼近重叠峰的积分强度。本文所用的方法是分峰法,为验证此方法的可靠性,同时又将本文所用的样品用单晶方法测定了结构,以便对比其结果。

## 二、实 验 方 法

### 1、样品选择及样品的化学式

(1) 样品选取: 选用河北省汉诺坝玄武岩中的歪长石巨晶, 结晶完好, 无色透明。选一小块晶体, 碎至300目。

(2) 样品的化学成分: 由化学分析获得的化学式为:  $(Na_{0.8907} K_{0.2221} Ca_{0.0581} Sr_{0.0110} Ba_{0.0017})_{0.9816} (Al_{1.0772} Si_{2.9295})_{4.0067} O_8$ , 理想的化学式为:  $(Na, K)AlSi_3O_8$ 。属于 $Ab_{70}Or_{23}$ -

An<sub>6</sub>的富钠碱性长石。

2、多晶衍射数据的收集

(1) 实验条件：衍射强度数据是在日本理学 D/max3A 型 X-光粉末衍射仪上收集，采用 CuKα 辐射，Ni 滤波，40kV，30mA，用闪烁计数管及脉高分析器进行步进扫描（或称阶梯扫描）定时记录衍射强度，阶宽 0.02° (2θ)，计数时间 10 秒，扫描范围 6°—85° (2θ)。

由于低角度区与高角度区的衍射强度相差悬殊，不同的角度范围，应用不同的发散狭缝 (D.S.) 及防散射狭缝 (S.S.)。在换狭缝时用交叉峰计数参比法，以便计算归一化的衍射强度。

(2) 数据处理：由于歪长石的结构是已知的，将晶胞参数的初始值：a = 8.232 Å, b = 12.907 Å, c = 7.125 Å, α = 92°00', β = 116°21', γ = 90°01'，按空间群 C<sub>1</sub>̄ 对所摄取的衍射数据进行晶胞参数的最小二乘法修正及指标化（用 9214 程序在 IBM-PC/XT 微机上计算），修正结果获晶胞参数为：a = 8.267 ± 0.0025 Å, b = 12.954 ± 0.0017 Å, c = 7.149 ± 0.001 Å, α = 92°12.2' ± 1.8', β = 116°20.4' ± 1.2', γ = 90°12.1' ± 1.0', V = 685.4 Å<sup>3</sup>, Z = 4。从 6°—85° 共标定出 474 个独立的衍射峰，对每个衍射峰进行强度计算，扣除背底计数，将强度归一化之后，进行 LP 因子校正，并除以多重因子 J，从而获得 I<sub>obs</sub>。（粉末法 LP 因子校正公式为：

$$LP = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{4 (\sin^2 \theta \cos \theta)}$$

重叠峰的分离：本文采用分峰法来解析结构。对非对称的重叠峰需进行分峰（例如立方晶系中的 (511) 与 (333)，二者在衍射图上必然重叠成一个峰，由于它们的 h<sup>2</sup> + k<sup>2</sup> + l<sup>2</sup> 之和均为 27，这种就是非对称的重叠峰），可按下式进行：

$$I_{\text{重叠峰强度观测值}} = I_{h_1 k_1 l_1} + I_{h_2 k_2 l_2} \dots \dots \dots (1)$$

$$\frac{J_{h_1 k_1 l_1} \cdot |FC_{(h_1 k_1 l_1)}|^2}{J_{h_2 k_2 l_2} \cdot |FC_{(h_2 k_2 l_2)}|^2} = \frac{I_{h_2 k_2 l_1}}{I_{h_2 k_2 l_2}} \dots \dots \dots (2)$$

式中：I<sub>h<sub>i</sub>k<sub>i</sub>l<sub>i</sub></sub> 为衍射峰强度观测值  
J<sub>h<sub>i</sub>k<sub>i</sub>l<sub>i</sub></sub> 为多重因子  
FC<sub>(h<sub>i</sub>k<sub>i</sub>l<sub>i</sub>)</sub> 为结构振幅计算值

由于晶体结构模型为已知的，故结构的坐标参数、占位度、平均温度因子的初始值均可确定。此时单个峰的衍射强度观测值之比可近似地等于结构振幅计算值之比，如 (2) 式所示。基于结构模型基本正确，(2) 式中才可用 FC 代替 F<sub>o</sub> (F<sub>o</sub> 为结构振幅的观测值)。至此，可将两个重叠的峰分离成二个单独峰的强度：I<sub>h<sub>1</sub>k<sub>1</sub>l<sub>1</sub></sub> 与 I<sub>h<sub>2</sub>k<sub>2</sub>l<sub>2</sub></sub>。利用这种方法，可以进行计算，对所有的非对称重叠峰按各个 |FC<sub>(h<sub>i</sub>k<sub>i</sub>l<sub>i</sub>)</sub>|<sup>2</sup> 之比，分解成独立的 I<sub>h<sub>i</sub>k<sub>i</sub>l<sub>i</sub></sub>，然后对之作 LP 因子及多重因子的修正之后，再作为独立的峰参加结构修正计算。分峰的过程，采用自编程序 PR2 在 PRIM/550 超小型计算机上运行。通常在修正过程中，常要经过若干次分峰，逐步逼近，分峰后的数据自动传送，参加下一步结构的最小二乘法修正，勿需重新输送原始强度数据。

### 三、结构修正

根据已知的歪长石结构模型,用SHELX-76程序在PRIM/550计算机上执行全矩阵最小二乘修正,输入初始的原子坐标、占位度、平均温度因子等参数的初值,进行了三轮修正,参加修正的独立衍射点共474个,最后的可靠因子为 $R$ ,即 $R = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$ ,获 $R = 0.114$ 。

用粉末法计算获得的晶胞参数、坐标参数及部分键长、键角等数据分别列于表1、2、3中。为判断用粉末法修正结构的可行性,在表1、2、3中同时列出用单晶四圆衍射仪测定同一样品(即单晶样品(2))的测定结果(用SHELX-76程序进行单晶结构修正时,现仅列出修正平均温度因子后的中间结果,以便与粉末法修正结果对比<sup>(1)</sup>,因粉末法修正结构时只修正平均温度因子)。此外,还列出了R.DE PIERI及S.QUARENI<sup>(2)</sup>两人做过的一个歪长石(即单晶样品1)单晶结构分析数据,用来与本文粉末测定结果进行对比(该样品用华森堡多层胶片法收集由 $0kl$ 到 $7kl$ 共7层的独立衍射点,然后用光密度计测量强度,强度数据经 $LP$ 因子修正,结构修正时也仅修正平均温度因子,平均温度因子也可称为各向同性温度因子)。

表1 歪长石晶胞参数等的对比

Table 1. Comparison of unit cell and some other parameters of anorthoclase

歪长石	单晶样品(1)	单晶样品(2)	多晶样品
$\lambda$	0.71069 Å	0.71069 Å	1.5418 Å
$a$	8.300 ± 0.005 Å	8.23165 ± 0.00143 Å	8.267 ± 0.0025 Å
$b$	12.953 ± 0.008 Å	12.90691 ± 0.00243 Å	12.954 ± 0.0017 Å
$c$	7.149 ± 0.005 Å	7.12492 ± 0.00113 Å	7.149 ± 0.001 Å
$\alpha$	91°18' ± 5'	92°10.3' ± 0.96'	92°12.2' ± 1.8'
$\beta$	116°25' ± 5'	116°21.1' ± 0.72'	116°20.4' ± 1.2'
$\gamma$	90°19' ± 5'	90°10.7' ± 1.0'	90°12'1 ± 1.0'
成分	Ab <sub>85</sub> Or <sub>20</sub> An <sub>5</sub>	Ab <sub>70</sub> Or <sub>28</sub> An <sub>2</sub>	Ab <sub>70</sub> Or <sub>28</sub> An <sub>2</sub>
衍射点数目	1353	2027	474
可靠因子 $R$	0.077	0.139	0.114

表2 歪长石结构参数对比\*

Table 2. Comparison of structural parameters of anorthoclase

原子符号	参数	单晶样品(1)	单晶样品(2)	多晶样品	$\sigma$   $\Delta x$     $\Delta y$     $\Delta z$
T <sub>1m</sub>	x	0.0065(1)	0.0058(4)	0.0007(11)	0.0051
	y	0.8178	0.8162(2)	0.8180(6)	0.0081
	z	0.2257	0.2268(4)	0.2240(13)	0.0028
	B	0.7	0.72	2.48	
	M		0.99(2)		
T <sub>1O</sub>	x	0.0082(1)	0.0089(11)	0.0083(11)	0.0006
	y	0.1739(1)	0.1710(2)	0.1696(6)	0.0014
	z	0.2205(1)	0.2184(4)	0.2162(12)	0.0022
	B	0.7	0.88	2.26	
	M		1.00(12)		
T <sub>2m</sub>	x	0.6929(1)	0.6905(4)	0.6965(11)	0.0060
	y	0.8810(1)	0.8798(2)	0.8792(2)	0.0006
	z	0.3469(1)	0.3493(4)	0.3557(13)	0.0064
	B	0.7	0.79	2.73	
	M		0.99(2)		
T <sub>2O</sub>	x	0.6942(1)	0.6933(4)	0.6997(11)	0.0064
	y	0.1133(1)	0.1115(2)	0.1131(6)	0.0016
	z	0.3334(1)	0.3284(4)	0.3323(13)	0.0039
	B	0.7	0.85	2.48	
	M		1.01(2)		
O <sub>A1</sub>	x	-0.0028(3)	-0.0048(11)	-0.0033(27)	0.0015
	y	0.8621(1)	0.8629(6)	0.8626(15)	0.0003
	z	0.0086(3)	0.0089(13)	0.0081(31)	0.0008
	B	1.6	1.51	3.32	
O <sub>A2</sub>	x	0.6048(3)	0.5996(11)	0.5909(26)	0.0087
	y	0.9966(1)	0.9944(9)	0.9960(15)	0.0016
	z	0.2840(3)	0.2806(12)	0.2797(30)	0.0009
	B	1.4	1.32	3.07	
O <sub>B</sub> O	x	0.8250(3)	0.8224(12)	0.8223(25)	0.0001
	y	0.1253(2)	0.1194(7)	0.1219(14)	0.0025
	z	0.2172(3)	0.2090(14)	0.2056(28)	0.0034
	B	1.9	1.85(15)	3.07	
O <sub>Bm</sub>	x	0.8229(3)	0.8212(13)	0.8245(26)	0.0033
	y	0.8567(2)	0.8529(7)	0.8557(15)	0.0028
	z	0.2340(3)	0.2381(14)	0.2356(30)	0.0025
	B	1.9	1.85	3.01	
O <sub>C</sub> O	x	0.0226(3)	0.0204(12)	0.0180(26)	0.0024
	y	0.3004(1)	0.2960(6)	0.2978(15)	0.0018
	z	0.2629(3)	0.2694(13)	0.2702(30)	0.0008
	B	1.5	1	3.07	

续表

原子符号	参数	单晶样品(1)	单晶样品(2)	多晶样品	$\sigma$ $ \Delta x $ $ \Delta y $ $ \Delta z $
O <sub>Cm</sub>	x	0.0225(3)	0.0235(12)	0.0187(27)	0.0048
	y	0.6907(1)	0.6896(7)	0.6851(16)	0.0045
	z	0.2387(3)	0.2292(13)	0.2315(31)	0.0023
	B	1.4	1.57	3.33	
O <sub>D</sub> O	x	0.1900(3)	0.1907(12)	0.1912(30)	0.0005
	y	0.1195(1)	0.1162(6)	0.1208(17)	0.0046
	z	0.3974(3)	0.3954(13)	0.3926(35)	0.0028
	B	1.5	1.57	3.70	
O <sub>Dm</sub>	x	0.1872(3)	0.1887(11)	0.1866(27)	0.0011
	y	0.8717(1)	0.8696(6)	0.8690(15)	0.0006
	z	0.4129(3)	0.4203(13)	0.4150(13)	0.0053
	B	1.5	1.66	3.45	
Na	x	0.2748(1)	0.2732(8)	0.2773(17)	0.0051
	y	0.0020(1)	0.0041(5)	0.0040(10)	0.0001
	z	0.1355(2)	0.1339(9)	0.1404(20)	0.0065
	B	2.9	3.04	3.71	

\* 表中x、y、z为原子坐标参数,B为平均温度因子,M为占位度, $\sigma$ 系以单晶样品(2)为标准获得的坐标偏离值 $|\Delta x|$ 、 $|\Delta y|$ 、 $|\Delta z|$ 。

括弧数据中为标准偏差值。

平均温度因子B系由 $U_{11}$ 折算而获得(计算公式按 $B=8\pi u^2$ ,此处 $U=u^2$ ,由 $U_{11}=U$ 来换算B)

表3 歪长石部分键长、键角对比\*

Table 3. Comparison of partial bond lengths and bond angles of anorthoclase

原子符号	单晶样品(1)	单晶样品(2)	多晶样品
T <sub>1m</sub> -O <sub>A1</sub>	1.650	1.653(9)	1.650(19)
T <sub>1m</sub> -O <sub>Bm</sub>	1.634	1.628(10)	1.566(18)
T <sub>1m</sub> -O <sub>Cm</sub>	1.655	1.640(9)	1.722(19)
T <sub>1m</sub> -O <sub>Dm</sub>	1.651	1.650(9)	1.644(19)
平均	1.649	1.647	1.646
T <sub>2m</sub> -O <sub>A2</sub>	1.651	1.650(8)	1.724(19)
T <sub>2m</sub> -O <sub>Bm</sub>	1.637	1.626(10)	1.648(18)
T <sub>2m</sub> -O <sub>C</sub> O	1.630	1.640	1.667
T <sub>2m</sub> -O <sub>D</sub> O	1.645	1.637	1.612
平均	1.641	1.638	1.665
T <sub>2</sub> O-O <sub>A2</sub>	1.641	1.648(8)	1.697(18)
T <sub>2</sub> O-O <sub>B</sub> O	1.644	1.635(9)	1.631(18)
T <sub>2</sub> O-O <sub>Cm</sub>	1.637	1.629	1.646
T <sub>2</sub> O-O <sub>Dm</sub>	1.640	1.621	1.626
平均	1.640	1.638	1.650

续表

原子符号	单晶样品(1)		单晶样品(2)		多晶样品	
	在 $T_{1m}$ 四面体中的键长与键角					
$O_{A1}-O_{Bm}$	2.615	105.6	2.613	105.5(5)	2.587	107.1(9)
— $O_{cm}$	2.754	111.1	2.732	112.1(4)	2.800	112.2(9)
— $O_{dm}$	2.618	105.4	2.640	106.1(4)	2.610	104.8(9)
$O_{Bm}-O_{cm}$	2.711	111.1	2.707	111.8(5)	2.732	112.2(9)
— $O_{dm}$	2.713	112.2	2.715	111.8(5)	2.673	112.7(9)
$O_{cm}-O_{dm}$	2.693	109.6	2.683	109.2(4)	2.727	107.7(7)
平均	2.684		2.682		2.688	
	在 $T_{1O}$ 四面体中的键长与键角					
$O_{A1}-O_{BO}$	2.621	105.4	2.610		2.572	
— $O_{CO}$	2.775	113.8	2.761		2.777	
— $O_{DO}$	2.618	104.5	2.620		2.592	
$O_{BO}-O_{CO}$	2.721	111.7	2.705	111.2(5)	2.684	109.0(9)
— $O_{DO}$	2.716	111.6	2.718	111.1(5)	2.722	114.2(10)
$O_{CO}-O_{DO}$	2.699	109.5	2.716	109.7(4)	2.661	107.5(10)
平均	2.692		2.688		2.668	
	在 $T_{2m}$ 四面体中的键长与键角					
$O_{A2}-O_{Bm}$	2.694	110.0	2.687	110.2(4)	2.755	
— $O_{CO}$	2.613	105.6	2.629		2.617	
— $O_{DO}$	2.680	107.6	2.659		2.740	
$O_{Bm}-O_{CO}$	2.691	110.9	2.686		2.746	
— $O_{DO}$	2.695	110.4	2.671		2.715	
$O_{CO}-O_{DO}$	2.717	121.1	2.687		2.661	
平均	2.678		2.670		2.705	
	在 $T_{2O}$ 四面体中的键长与键角					
$O_{A2}-O_{BO}$	2.672	108.9	2.665	108.5(5)	2.736	
— $O_{cm}$	2.597	104.8	2.599		2.514	
— $O_{dm}$	2.659	108.3	2.657		2.698	
$O_{BO}-O_{cm}$	2.720	112.0	2.686		2.722	
— $O_{dm}$	2.690	110.0	2.681		2.734	
$O_{cm}-O_{dm}$	2.727	112.9	2.683		2.719	
平均	2.677		2.662		2.687	
$Na/K-O_{A1}$	2.70		2.650		2.686	
$Na/K-O_{A1}$	2.73		2.719		2.732	
$Na/K-O_{A2}$	2.46		2.418(10)		2.323(20)	
$Na/K-O_{A2}$	3.81		3.545		3.609	
$Na/K-O_{BO}$	2.78		2.668		2.699	
$Na/K-O_{Bm}$	3.05		3.096		3.090	
$Na/K-O_{CO}$	3.22		3.282		3.235	
$Na/K-O_{cm}$	3.05		3.007		2.924	
$Na/K-O_{DO}$	2.71		2.637		2.633	
$Na/K-O_{dm}$	2.96		3.031		2.994	

\* 括弧中为标准偏差

## 四、讨 论

### 1、单晶及多晶测定结构的对比

从上述表2、3中可看出,本文用粉末法收集的衍射数据进行的结构分析获得的结构参数与用单晶方法测定的结果比较,两者比较接近,坐标参数的差别一般在小数点第三、四位有变动。与PIERI等人作的歪长石结果出入稍大一些,这是由于样品成分差异较大引起。坐标偏离单晶( $\Delta x, \Delta y, \Delta z$ )大于 $3\sigma$ (以单晶的标准偏差为准)共19个,而小于 $3\sigma$ 有20个,故多晶测定的坐标半数以上可靠性较好,其余可靠性较差。此外,所测出的温度因子均大于单晶测出的1—2倍,键长、键角变动较大,计算出的Si、Al占位度可靠性较差。产生这些问题,主要有下面几个原因,即:

(1) 实验数据收集时所用的X-光波长不是严格的单色光,所用的衍射仪未配备石墨单色器装置,影响到衍射数据测定的精确性(包括 $2\theta$ 值及强度计算值)。

(2) 样品测定时, $2\theta$ 值未经Si标准样品的校正。

(3) 样品扫描范围选择不广,高角度的衍射点未能收集到。仅收集了从 $6^\circ$ — $85^\circ(2\theta)$ 范围的衍射点474个,用这有限的点子去修正53个结构参数(坐标参数、平均温度因子及比例因子等),测定精度必然受到很大影响。在单晶法中,通常修正这些参数,其衍射点至少在1000个以上,故其精度远远高于粉末法,这是粉末法解析结构遇到的主要问题之一。

由此可见,若实验条件加以改善,例如选用备有单色器的衍射仪、样品中加入Si标样以及尽可能扩大扫描范围等则测定精度可望提高。但由于粉末法本身的限制,衍射图仅仅能收集到一维的结构信息,加上峰的重叠,致使用粉末法来解析结构至今还远不如单晶方法成熟、有效。

### 2、本文所用方法的精度与其它方法精度的比较

(1) Rietveld法(即全图最小二乘拟合法: Pattern-Fitting Structure Refinement 简称为PFSR法)。粉末衍射仪收集数据法。

1969年,荷兰学者 Rietveld 首次用中子衍射对粉末样品进行结构修正取得成功。1977年,美国R. A. Young<sup>[3]</sup>等人改用X射线源用 Rietveld 方法对氟磷灰石及石英以粉末衍射仪收集衍射数据进行结构修正获得成果。其测定的结构参数与单晶法测出的结果作了对比,见表4、5。表4列出了氟磷灰石用单晶法及PFSR法测定的结果对比。表5列出了石英的两种方法测定的结果对比。

由表4、5可见,氟磷灰石用粉末法测定的坐标与单晶测定的结果比较接近,通常在小数点第三、四位有变动(见表中 $\sigma$ 一栏中所列),而石英用粉末法测出的坐标与单晶的结果偏离较大,个别坐标参数在小数点第二位就有变动。对温度因子未作修正,表中未列出。

(2) Rietveld法。粉末照相机收集数据法。

1977年Gunnar Mabros<sup>[4]</sup>用X-射线源进行Rietveld法测定粉末试样的结构时改用照相机收集衍射数据,采用了Gunnier-Hägg粉末照相机,用严格的单色 $K\alpha_1$ 轴射来收集衍射数据,成功地对 $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 的结构进行了解析,其结果与单晶测定作了对比,见表6。

由表6可见,用粉末法测出的结果与单晶测定相比,坐标变动幅度较大,有时在小数点

表4 氟磷灰石R值及结构参数对比<sup>①</sup>  
Table 4. Comparison of R values and structural parameters of fluorapatite

晶胞参数、R值、结构参数等	单晶测定 <sup>②</sup>	PFSR	$\sigma \Delta x  \Delta y  \Delta z $ <sup>③</sup>
$a(\text{Å})$	9.376(1)	9.3653(3)	
$c(\text{Å})$	6.884(1)	6.8816(2)	
WRP(%)	—	13.9	
RP(%)	—	12.1	
RB(%)	1.6	9.4	
Ca(1) x	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$	
y	$\frac{2}{3}$	$\frac{2}{3}$	
z	0.0011(0)	0.002(1)	0.0009
M	0.975(3)	0.92(1)	
Ca(2) x	0.2415(0)	0.242(1)	0.0005
y	0.0071(0)	-0.008(1)	0.0009
M	0.9760(2)	0.92(1)	
O(1) x	0.3262(1)	0.325(1)	0.0012
y	0.4843(1)	0.488(1)	0.0045
M	1.000(6)	0.880(1)	
O(2) x	0.5880(1)	0.589(1)	0.0010
y	0.4668(1)	0.467(1)	0.0002
M	1.000(6)	0.860(1)	
O(3) x	0.3416(1)	0.339(1)	0.0026
y	0.2568(1)	0.260(1)	0.0032
z	0.0704(1)	0.066(1)	0.0034
M	0.998(4)	0.980(1)	

① 括弧中为标准偏差, M为占位度。

② Ca(2)O(1)O(2)的z =  $\frac{1}{4}$ , 表中未列出。

③  $\sigma|\Delta x||\Delta y||\Delta z|$ 以单晶坐标为标准, 列出粉末法测出坐标与单晶的偏离值。

表5 石英R值及结构参数对比<sup>①</sup>  
Table 5. Comparison of R values and structural parameters of quartz

晶胞参数、R值、结构参数等	单晶测定	PFSR法	$\sigma \Delta x  \Delta y  \Delta z $ <sup>②</sup>
$a(\text{Å})$	4.9127(1)	4.9108(3)	
$c(\text{Å})$	5.4046(1)	5.4028(4)	
WRP(%)	—	16.3	
RP(%)	—	14.2	
RB(%)	8.1	11.7	
Si x	0.4705(3)	0.461(1)	0.0085
M		1.00	
O x	0.4152(7)	0.399(1)	0.0062
y	0.2678(6)	0.254(1)	0.0138
z	0.1184(4)	0.128(1)	0.0096
M		1.16(2)	

① 括弧中为标准偏差, M为占位度, 单晶未测占位度。

②  $\sigma|\Delta x||\Delta y||\Delta z|$ 以单晶坐标为标准, 列出粉末法测出的坐标与单晶的偏离值。



表6  $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  R值及结构参数对比<sup>①</sup>Table 6. Comparison of R values and structural parameters of  $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 

R 值 结构参数	$R_p$	$R_{pw}$	$R_I$	$R_F$
A <sup>②</sup>	—	—	—	0.087
B <sup>③</sup>	0.195	0.237	0.108	0.068
	$x$	$y$	$z$	$B(\text{Å})^*$
Bi(1) A	0.5240(1)	0.1831(1)	0.3613(1)	0.60(4) <sup>④</sup>
B	0.5254(7)	0.1825(5)	0.3608(5)	0.67(9)
Bi(2) A	0.0409(2)	0.0425(1)	0.7762(1)	0.60(4) <sup>④</sup>
B	0.0431(6)	0.0416(5)	0.7777(5)	0.64(8)
O(1) A	0.780(4)	0.300(3)	0.710(3)	0.9(2)
B	0.767(7)	0.304(5)	0.711(6)	-1.1(8)
O(2) A	0.242(5)	0.044(4)	0.134(4)	1.2(3)
B	0.262(8)	0.062(5)	0.144(6)	-1.4(9)
O(3) A	0.271(4)	0.024(3)	0.513(3)	0.8(2)
B	0.305(8)	0.026(6)	0.510(7)	-0.8(10)

① 括弧中为标准偏差;

② 单晶测定(Malmors 1970);

③ Rietveld法测定(粉末法);

④ B由各向异性温度因子计算而得(单晶测定中)

第二位就有变动,且温度因子有时还出现负值。

## 五、结 论

本文用粉末衍射仪阶梯扫描法对歪长石样品进行了结构修正(分峰法)。测定结果表明与国外用Rietveld法修正结构的精度相仿,坐标参数准确性好,温度因子未出现负值。还与用单晶法测定歪长石的结果作了对比,可以看出结构参数等均符合得较好。由此可见,对于无法获得单晶仅有多晶且结构模型已知的样品,采用本文方法,通过悉心收集衍射数据,进行结构修正,便可获得满意的结果。

已故著名结晶矿物学家彭志忠教授审阅了初稿,提出宝贵意见,沈今川教授大力协助收集衍射数据,王鲜华同志提供分析样品,在此一并致谢。

## 参 考 文 献

- [1] 彭志忠、王鲜华、西门露露, 1986, 河北省汉诺坝玄武岩歪长石结构研究. 岩石矿物学杂志, Vol. 5, No. 3, 253—263.
- [2] Pieri R. DE and Quarenì, S. 1973. The Crystal Structure of an Anorthoclase, An Intermediate Alkali Feldspar. Acta Cryst., vol. B29, 1483—1487.
- [3] Young R. A. et al., 1977. Application of the Pattern-Fitting Structure-Refinement Method to X-ray Powder Diffractometer Pattern. J. Appl. Cryst., vol. 10, 262—269.
- [4] Gunnar Malmors, 1977. Least-Squares Structure Refinement Based on Profile Analysis of Powder Film Intensity Data Measured on an Automatic Microdensitometer. J. Appl. Cryst., vol. 10, 7—11.

## The Determination of Crystal Structure of Anorthoclase by X-ray Powder Diffraction Method

Ximen Lulu

(Institute of Material Sciences, Fudan University)

Jin Zeming

(Research Institute, Yanshan Petroleum & Chemical Industry Corporation)

Su Jinfu

(Central Laboratory, China University of Geosciences, Wuhan)

**Key words:** anorthoclase; polycrystal; powder method; structure correction

### Abstract

The crystal structure of anorthoclase was determined by the single-crystal method quite a few years ago. In this paper, the intensities of reflection were collected with X-ray powder diffractometer, and 474 independent diffraction data were involved in the calculation, with the final discrepancy factor  $R = 0.114$ . The ideal formula for the anorthoclase is  $(\text{Na}, \text{K})\text{AlSi}_3\text{O}_8$ . It is of triclinic system, with the lattice parameters being  $a = 8.267 \pm 0.0025 \text{ \AA}$ ,  $b = 12.954 \pm 0.0017 \text{ \AA}$ ,  $c = 7.149 \pm 0.001 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 92^\circ 12.2' \pm 1.8'$ ,  $\beta = 116^\circ 20.4' \pm 1.2'$ ,  $\gamma = 90^\circ 12.1' \pm 1'$ ,  $V = 685.4 \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$ .

A comparison between the result obtained by powder method and that by single-crystal method shows that they are in good agreement with each other and that the bond distance and bond angles are on the whole reasonable. Nevertheless, the accuracy of determination requires further improvement.