

用 θ - 2θ 型衍射仪测定溶液结构的新方法*

房春晖**

房 艳 王鲁英 宋大康***

吴西宁****

(中国科学院盐湖研究所 西安 710043)

摘 要 叙述了用 θ - 2θ 型 X 射线衍射仪精确测定电解质溶液结构的新实验技术。设计制作了具有恒温功能的超厚液体样品池,并建立了样品池窗口强度的校正方法。优化了液体 X 射线衍射数据和结构参数精细化的计算机程序,获得了非常令人满意的实验结果。由 θ - 2θ 型 X 射线衍射仪精确测定的径向分布函数与 θ - θ 型衍射仪自由散射比较,表明 DRF 分辨率有所提高。

关键词 液体衍射技术 溶液结构 径向分布函数

分类号 O657.7

1 前 言

气体分子运动是完全随机的,晶体周期性结构经近百年研究已趋向成熟,唯独物质三态之一——液体短程有序结构研究亟待进一步发展。由于液体及其相变在技术上和工业上的巨大应用潜力和液体结构丰富新颖的物理图象,已引起了人们日益广泛的重视^[1,2]。液体结构的衍射法是直接获得结构信息的重要实验方法,不管在发达国家还是发展中国家,实验室装备 θ - 2θ 型衍射仪远远超过了 θ - θ 型衍射仪,而在国内尚无一台商品化的 θ - θ 型衍射仪。显然,开发 θ - 2θ 型衍射仪精确测定溶液结构的新功能,是非常必要的。它不仅为研究范围极为广阔的液体结构提供一种廉价方便的实验技术,而且对于提高 θ - 2θ 型衍射仪使用率并避免花巨资购买昂贵的液体衍仪具有间接的经济价值。

高浓硝酸锰水溶液结构的 X 射线衍射研究,文献已有报道^[3,4]。本文报道用 θ - 2θ 型 X 射线衍射仪测定 $Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 熔融盐结构的研究方法,并同我们先前用 θ - θ 型衍射仪的测定结果和计算结果^[4]进行对比。

2 实 验

2.1 样品制备

用北京市朝阳区化工四厂生产的 50% 硝酸锰溶液(A.R.),在 $20 \pm 1^\circ C$ 下蒸发结晶,制

* 中国科学院基础性研究“九五”预研课题,国家自然科学基金资助项目。

** 通讯联系人。

*** 兰州大学材料系。

**** 化工部临潼化肥研究所。

收稿日期: 1998-01-05; 收到修改稿日期: 1998-03-25。

备六水合硝酸锰晶体并阴干, 在 19°C 以下室温保存。密封后, 在密封容器中直接地温和加热 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (熔点 25.8°C) 盐制备溶液, 由配合滴定法测定锰离子浓度, 加 0.5g 抗坏血酸和 10mL $\text{NH}_4\text{Cl}-\text{NH}_3$ 缓冲溶液。用密度瓶法测量 25°C 溶液的密度。溶液的组成为 6.06mol/L (61.73%), 略超出六水盐 25°C 平衡溶解度 (61.6%)。在密封的容器中, 在无任何扰动情况下, 该溶液不会有任何晶体析出。密度为 $1.7296\text{g}/\text{cm}^3$, 化学计量体积为 0.274nm^3 , $[\text{H}_2\text{O}]/[\text{Mn}(\text{NO}_3)_2]$ 比为 5.9 。

2.2 衍射测量

用兰州大学的 D/max-2400 型 X 射线衍射仪进行测量, 该仪器配有 RINT 2000 θ - 2θ 型广角测角仪, 采用钼靶 $\lambda_{\text{MoK}\alpha} = 0.07107\text{nm}$, 出射角为 6° 。测量前先进行了测角仪光轴调整, 标准试样的衍射角检验和计数装置的校正。采用石墨单色器, 波高分析器使衍射线进一步单色化。设计加工最大厚度为 30mm 的各种超厚液体样品池和加热装置^[5]。 25°C 下测量的温度控制在 $\pm 1^{\circ}\text{C}$ 以内。样品池窗口材料为 0.1mm 铍片。对本实验样品, 获得最大衍射强度的最小厚度为 2.3mm 。液体的平面与测角仪的旋转轴重合, 管电压 50kV , 管电流 160mA , 用相同 DS 和 SS ($1/2^{\circ}$) 狭缝对, 不同的固定时间分为 $2\theta 1.6^{\circ} \sim 22.4^{\circ}$ 、 $20.0^{\circ} \sim 26.0^{\circ}$ 、 $23.5^{\circ} \sim 145^{\circ}$ 三段进行步进扫描, 对应的步长角为 $2\theta 0.2^{\circ}$ 、 0.2° 、 0.5° 。在相同条件下对空样品池和盛有溶液的样品池分别进行测量, 每个样品的测量时间为 3.5h 。盛溶液后样品池的衍射强度累积计数在 104 点以上, 计数器统计误差在 1% 以内。

2.3 数据处理

采用我们推导出的平板样品池反射法的相对透明因子公式

$$f_r = e^{-2\mu T \csc \theta} \quad (1)$$

进行校正, 方程(1)中, μ 是窗口材料的线吸收因子, T 是以 cm 为单位的窗口厚度, θ 是散射角的一半。从程(1)不难看出, 方程右边是窗口的净吸收, 而不是对窗口吸收的校正。对窗口材料衍射强度进行校正后, 并从总强度中扣除, 得到单独溶液的衍射强度。通过对池壁-液体、池壁-池壁、池衬底-液体、池衬底-池壁双散射的衍射几何推算, 对不同 DS 和 SS 狭缝对的射线宽度、在样品上的照射面积等进行大量的计算, 以及对既无窗口又无池底的空样品池进行衍射实验(固定时间 30s), 证实样品池壁对衍射强度的影响可以完全被排除只存在背景散射, 步进扫描条件下的背景散射可用一个常数减去 ($\sim 1\text{ cps}$), 与散射角无关。由于液体衍射峰一般并不非常敏锐, 因而没有必要进行仪器宽化校正。

溶液衍射强度经过吸收校正^[6]后, 接着进行极化校正^[7]、非相干散射^[8]和多重散射校正^[9]。用大散射向量 ($s > 135\text{nm}^{-1}$) 实验和计算相干散射强度渐近线比较, 把校正强度标度为电子单位。用 Krogh-Moe-Norman 积分法^[10]核对标度因子, 荧光辐射在标度时校正。除了 $1/6$ 狭缝衍射数据进行平滑外, 其它原始衍射数据未作任何平滑。

用下式计算溶液结构函数 $i(s)$ (即折合强度)

$$i(s) = KI_{\text{Pol}}(s) - \sum x_i [f_i(s)^2 + (\Delta f_i'')^2 + \text{del}(s) \cdot I_i^{\text{incoh}}(s)] \quad (2)$$

式中, s 是散射向量

$$s = 4\pi \sin \theta / \lambda$$

K 是标度因子 0.4447, $I_{\text{POL}}(S)$ 是极化校正的观察强度, x_i 是含有一个锰原子的计量体积 V 内第 i 种原子的数目, $f_i(s)$ 是对异常散射实部校正的原子 i 的散射因子, $\Delta f''$ 为异常散射虚部校正的原子 i 的散射因子, $I^{\text{incoh}}(s)$ 是原子 i 的非相干散射。 $del(s)$ 是到达计数器的非相干散射的分数, 以碳酸钙晶体标定的液体衍射仪自由表面衍射 $del(s)$ 为参考标准, 对比计算获得 θ - 2θ 型衍射的 $del(s)$ 函数。

用傅氏变换, 将 s 加权结构函数变换为径向分布函数(RDF)

$$D(r) = 4\pi r^2 \rho_0 + (2r/\pi) \int_0^{\infty} s \cdot i(s) \cdot M(s) \cdot \sin(sr) ds \quad (3)$$

ρ_0 表示样品平均电子密度

$$\rho_0 = [\sum x_i f_i(0)]^2 / V$$

$M(s)$ 为修饰函数, 形式为

$$M(s) = [\sum x_i f_i^2(0) / \sum x_i f_i^2(s)] \cdot \exp(-ks)$$

常数 k 为 0.00001 nm^2 的阻尼因子。用计算峰形状和再次进行 Fourier 变换, 除去乱真峰。

用下式计算理论结构函数

$$i_{\text{calcd}}(s) = \sum \sum x_i n_{ij} [f_i(s) \cdot f_j(s) \cdot \sin(sr_{ij}) / (sr_{ij}) \cdot \exp(-b_{ij}s^2)] \quad (4)$$

上式是以原子对 $i-j$ 的核间距 r_{ij} , 温度因子 b_{ij} 和相互作用数目 n_{ij} 为表征的短程相互作用, 没有计算球形洞与连续电子分布间的相互作用。由最小化误差平方和:

$$U = \sum w(s) [i_{\text{obsd}}(s) - i_{\text{calcd}}(s)]^2 \quad (5)$$

反复精细化由实验 $D(r) - 4\pi r^2 \rho_0$ 曲线粗略估计的原子对相互作用参数, 求取最优结构参数, $w(s)$ 是加权函数。

2.4 程序包 KURLVR 和 PUTLSQ 简介

将大型液体 X 射线衍射数据定量处理程序包 KURLVR 和精细化程序包 PUTLSQ 改写并移植在 IBM VP/DP 486 微机上。两个程序包编译和运行都突破 DOS 640 kb 基础内存限制, 占用扩展内存近 7 Mb。

KURLVR 程序包, 主要功能是读入吸收校正后的衍射数据, 进行极化校正、荧光散射校正、多重散射校正、Compton 散射扣除、积分法和高角法联用进行标度、计算液体结构函数、傅里叶变换计算径向分布函数(RDF)、乱真峰消除以及由设计的结构模型进行理论液体结构函数和理论 RDF 的计算等。KURLVR 程序包包括 28 个 FORTRAN 77 子文件, 64 个子/例程序, 两个数据输出文件, 一个数据输入文件。整个程序包的运行由主程序中的 42 个代码控制调用。另外编写两个 FORTRAN 77 绘图程序, 在屏幕上绘制二维图形, 由主程序代码控制调用。扩写后的 KURLVR 程序包, 共含 30 个子文件。

精细化程序包 PUTLSQ, 其功能是输入 KURLVR 的计算结果, 精细化出每一指定原子对精确的最近距离与次近距离和最近相邻原子数与次近相邻原子数, 即第一配位层和第二配位层的原子间距和配位数。该程序包含有 14 个 FORTRAN 子文件, 44 个子/例程序,

若干自定义函数和入口函数, 数据输入文件和输出文件各一个, 由主程序中的 16 个代码控制调用。该程序包较小, 但其运行对计算机内存和主频需求比 KURLVR 大。

改写后的程序包用 Johansson 提供的 HAuBr_4 溶液的原始衍射数据、报导^[11]的研究结果和液体衍射仪自由表面散射法进行的硝酸锰溶液的全部计算数据进行详细核对检查。其结果表明两个程序包的计算是准确可靠的。由 FORTRAN 77 绘制 $s \cdot i(s) \sim s$ 图和 $D(r) - 4\pi r^2 p^0 \sim r$ 图, 以检验选用的最佳结构模型, 只在屏幕上显示。其它图形采用 Harverd Graphics for Windows 直接读入 KURLVR 输出数据文件绘制, 整个数据处理步骤如图 1 所示。

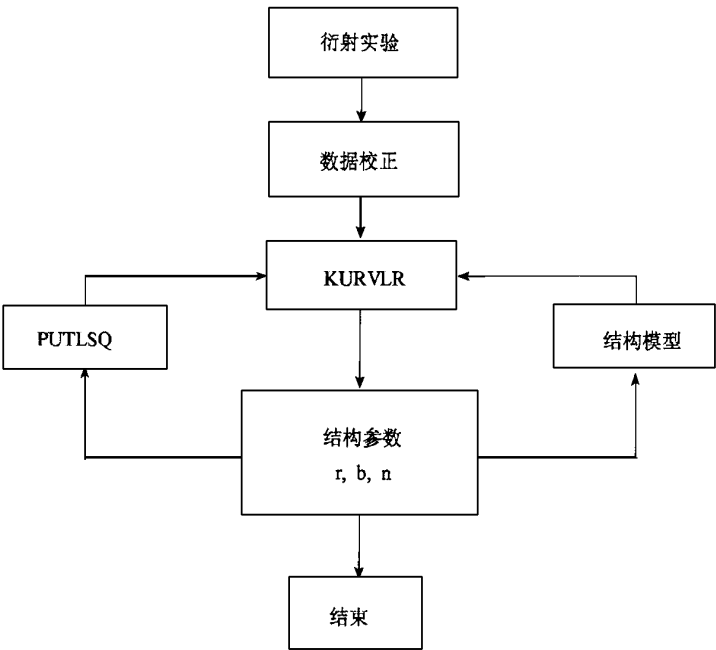


图 1 X 射线衍射数据处理示意图

Fig. 1 Schematic diagram of data analysis for X-ray diffraction by liquid

全部数据处理未采用衍射仪附带计算机粉晶衍射数据处理软件。

3 结果与讨论

图 2 给出 θ - 2θ 型粉末衍射仪测量的 0.012cm 铍窗口和盛有六水硝酸锰溶液盐的两套衍射数据组合的衍射曲线。在 $2\theta 2$ 附近, 直接减去窗口强度后, 得到液体衍射强度为负, 显然是没有物理意义的。当采用方程(1)校正后, 低角强度损失得到很好的校正。在窗口峰位处液体的散射曲线呈现锯牙状, 即有偏高也有偏低。其合理的解释是: 微小凹凸不平的窗口与液体接触面可能发生漫散射, 特别是测角仪齿轮的啮合并非 100% 精确, 两次扫描可能在测角仪精度范围内有一定的齿轮错位, 峰位处的凹凸不平可通过保持样品不动和缩小步长角增加采集数据密度部分消除。

图 3 给出剔除窗口峰位数据后经吸收和极化两步校正的溶液衍射曲线、溶液中所有原子的非相干散射曲线、相干散射曲线以及非相干散射之和曲线。当 θ - 2θ 型粉末衍射仪的衍

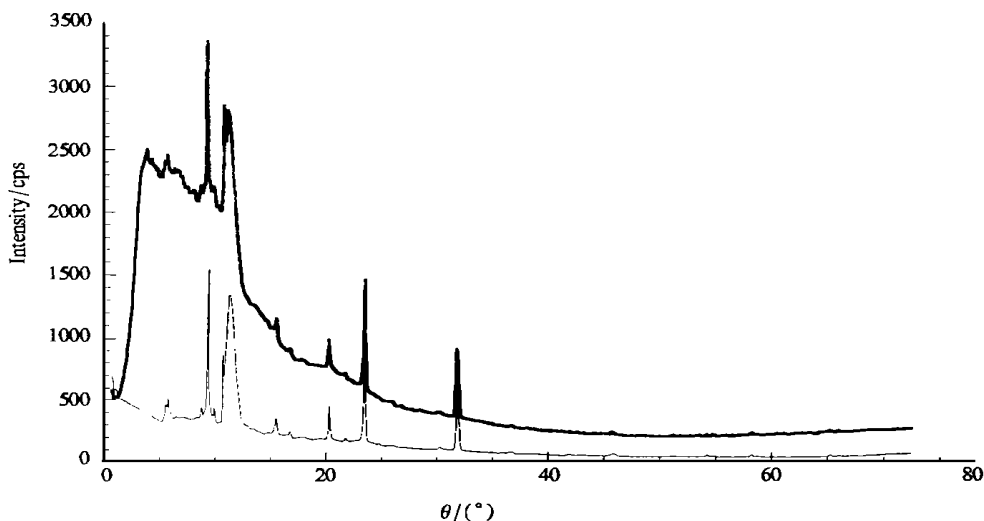


图2 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶液(粗线)和空样品池窗口(细线)25℃衍射强度

Fig. 2 Diffraction intensity with $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ solution (thick line) and without solution (thin line) in sample cell at 25°C

射数据与 θ - θ 型衍射仪的衍射数据进行对比时, 其散射曲线形状完全一致, 20 以后的强度比几乎是一个常数。01-20 内粉末衍射仪的衍射数据稍高, 强度比稍大, 积分法和高角法两种方法联用进行标度, 计算的标度常数为 0.4447。电子单位衍射强度 $0.4447I_{\text{pol}}$, 很好地落在计算的所有原子固有散射曲线上。

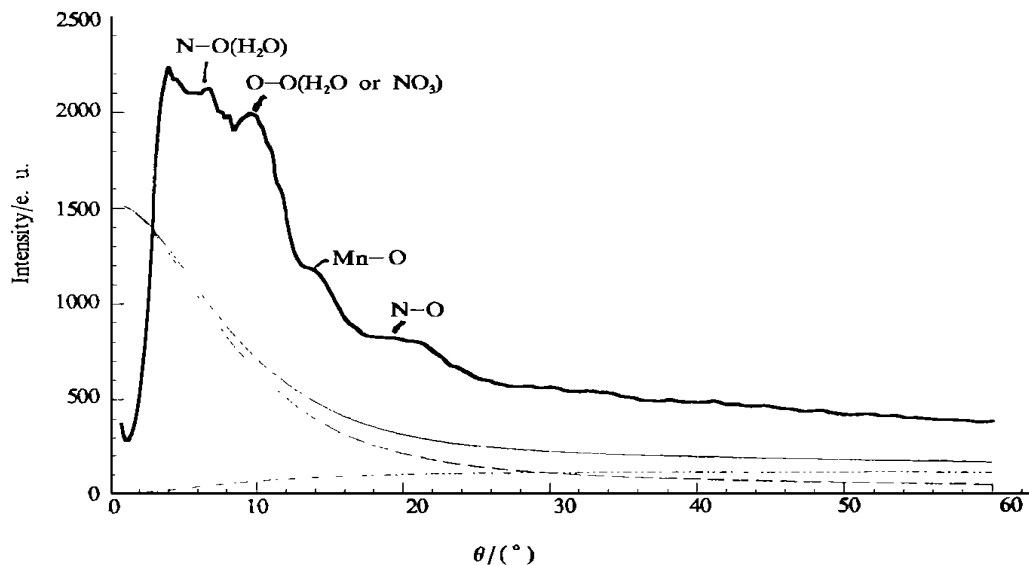


图3 极化校正和吸收校正的衍射曲线(粗实线)和由溶液中所有原子计算的相干散射(虚线)、非相干散射(点划线)以及总散射(细实线)曲线的比较

Fig. 3 Comparison among diffraction intensity curve (thick solid line) of polarization and absorption correction, calculated coherent (dashed line), incoherent (dot-and-dash line) and total scattering (thin solid line) from all atoms in solution

我们从已有的数种硝酸盐和硫酸盐水溶液的 X 射线衍射结果给出的 r 值对相应的 $N \sin \theta$ 作图得到经验公式:

$$r_{x-y} = 0.618 N \sin \theta$$

(6)

方程(6)的系数 0.618 恰好是黄金分割率。由于液体的一些峰可能被掩盖在另一些峰之下, 使该式的适用范围受到很大限制, 虽不能作为液体衍射理论的基础, 但的确能够给出 Bragg 方程不能给出的各向同性的液体结构信息。 θ 4 的峰是很难解释的, 对应原子间距为 0.63nm。 θ 7 的峰, 对应原子间距为 0.35nm, 是硝酸根离子中 N 原子与水分子中 O 原子之间的赤道距离。 θ 10 的宽峰, 对应的原子间距为 0.28nm, 恰好是氢键键长(O-O)。 θ 14 的峰对应原子间距为 0.22nm, 是第一配位层锰氧距离。 θ 20 的峰, 对应原子间距为 0.125nm, 是硝酸根离子内 N-O 距离。

图 4 给出剔去乱真峰后的计算径向分布函数 $D(r) - 4\pi r^2 \rho_0 \sim r$ 图与 θ - θ 型衍射仪测定的 $D(r) - 4\pi r^2 \rho_0 \sim r$ 图。当将二者相比较时, 可见曲线的形状大体上是相同的。详细对比表

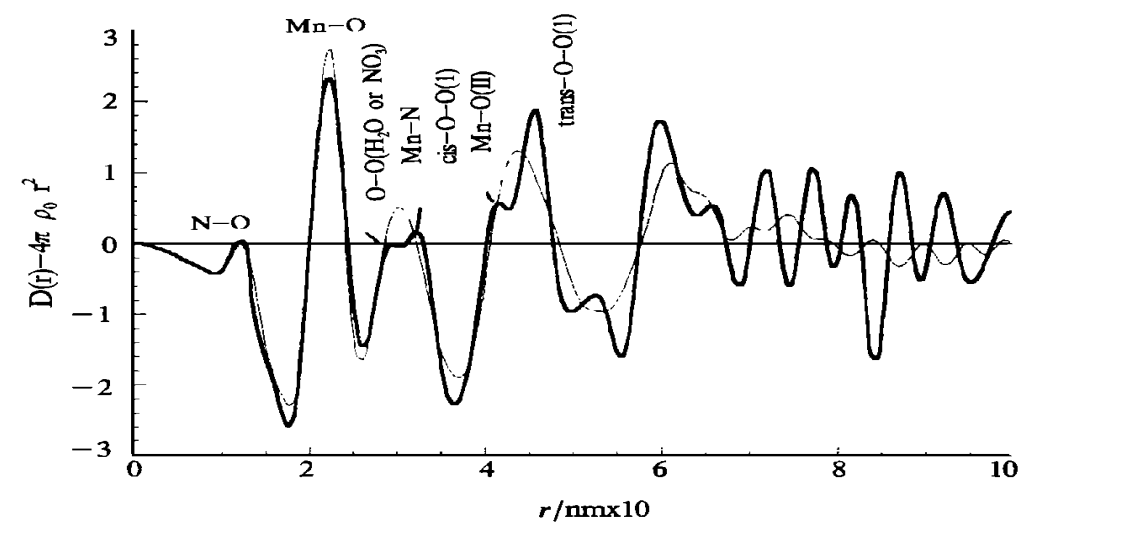


图 4 θ - 2θ 型衍射仪(粗线)和 θ - θ 型衍射仪(细线)获得的径向分布函数的比较
Fig. 4 Comparison of radial distribution functions from θ - 2θ type diffractometer (thick line) and θ - θ type diffractometer(thin line)

明用粉末衍射仪测定的 RDF 具有以下两个显著优点:

- (1) RDF 曲线图上的 0.28nm 的氢键(O-O) 峰和 0.31nm 的锰与水分子和硝酸根离子上的 O 原子形成的正八面体顺式 O-O 相互作用和 0.309nm 接触离子对 Mn-N 相互作用, 被分离开来。
- (2) 0.42nm 的 Mn-O(II) 次近距离峰和 0.44nm 的水合锰离子正八面体的反式 O-O 峰也被分离开了。

伴随着 RDF 曲线的分辨率的提高, 带来 0.7nm 以后的波纹振幅较大的缺点, 首先表明本实验数据处理使用较小的阻尼因子。其次, 由于采用定时计数法, 低角衍射精度不够高,

特别是铍窗口的衍射, 峰位强度太高足以烧坏计数器, 而底部累积计数不足 1000 个计数点, 对于液体来说, 短程相互作用是其结构的核心。0.7nm 以后较大振幅的波纹, 不是长程趋向有序化, 而且对 RDF 的定量计算不会产生任何影响, 造成较大的波纹, 只能解释为实验误差, 只要采用定数计时法的步进扫描, 特别是对铍窗口的扫描, 这一缺点并不难克服。

4 结 论

本文报道了为测定固体结构而设计的专用粉末衍射仪以及精确测定液体结构的新实验方法。

(1) 设计加工了超厚恒温液体样品池, 其宽度由衍射仪几何确定, 厚度由液体散射体的线吸收因子计算, 用足够薄的铍片或铍箔作窗口。

(2) 开发了粉末衍射仪测定液体结构的新功能, 确定了平板样品的反射法测量的实验方法。测角仪必须调整到最佳状态; 选用波长较短的 $\text{Mo K}\alpha$ 辐射, 确保较大的透射能力和较大的散射向量范围; 在衍射光路侧安装石墨单色器, 用波高分析器使衍射进一步单色化, 未完全消除的 Compton 散射用 $\text{del}(s)$ 函数校正; 在 $2\theta 2^\circ \sim 145^\circ$ 范围内, 用较小扫描速度、定时计数法步进扫描, 选用不同 DS 和 SS 狭缝对和不同步长角分段交叠测量, 累积计数在 10000 计数点以上, 统计误差在 1% 内。

(3) 将大型计算机上使用的 KURLVR 和 PUTLSQ 大型液体衍射数据定量处理程序包改写并移植到 IBM 微机, 编译和运算都突破了 DOS 基础内存的限制。

(4) 用已知的硝酸锰溶液作为实例, 用我们推导出的样品池窗口强度校正的发射法方程进行校正。校正后与液体衍射仪硝酸溶液衍射结果对比表明, 低角强度损失被完全消除; 突出的优点是径向分布函数曲线分离出氢键 O—O 峰与水合锰离子正八面体顺式 O—O 峰和接触离子对 $\text{Mn}-\text{N}$ 峰, $\text{Mn}-\text{O}(\text{II})$ 次近距离与水合锰离子反式 O—O 峰。径向分布函数曲线的分辨率有所提高, 其缺点是长程波纹较大。

致谢: 谨以本文献给邀请本文作者访日进行溶液结构研究的现任 IU PAC 总部委员、日本立命馆大学 Ohtaki 教授的 64 岁生日, 献给 X 射线衍射数据处理 FORTRAN 程序包 KURLVR 和精细化程序包 PUTLSQ 赠送者、日本福冈大学 Yamaguchi 教授, 献给 BASIC 程序包 KURLVR 的赠送者、瑞典皇家工程院 JOHANSON 教授, 以表深切谢意。

参 考 文 献

- [1] 房春晖. 电解质水溶液结构研究进展及前景. 化学进展, 1996, 8(4): 318~330.
- [2] 陆坤全. 二十一世纪初科学发展趋势. 21 世纪初科学发展趋势课题组编著, 北京: 科学出版社, 1996, 163~165.
- [3] Caminiti R., Cucca P., Pintori T. Hydration and ionpairing in concentrated aqueous manganese (II) nitrate solution. Chem. Phys., 1984, 88(1): 155~161.
- [4] 房春晖, 山口敏男, 胁田久伸, 大泷仁志. $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 水溶液结构的 X 射线衍射研究. 科学通报, 1996, 41(1): 29~31.

- [5] 房艳, 李可为, 房春晖. 溶液结构的 X 射线衍射研究——一种新的简易恒温技术. 分析测试技术与仪器. 1995, 1 (3): 42.
- [6] a). Milberg M E. Transparency factor for weakly absorbing in X-ray diffractometry. J. Appl. Phys., 1958, 29 (1): 64~65. b). Levy H A, Agron P A, Danford M D. X-ray diffractometry with slightly absorbing samples, J. Appl. Phys., 1959, 30: 2012~2013.
- [7] Kaelble E F. Handbook of X-rays, McGraw-Hill. Inc. New York, 1967, 22~3.
- [8] Klug P H, Alexander L E. X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials. John Wiley & Sons, 1974, 802~804.
- [9] Warren B E, Mozzi R L. Multiple scattering of X-ray amorphous samples. Acta Cryst., 1966, 21: 459~463.
- [10] Norman N. The forier transform method for normalizang intensities. Acta Cryst., 1957, 10: 370~373.
- [11] Johansson G. Structures of complexes in solution derived from X-ray diffraction measurements. Adv. In-org. Chem., 1992, 39: 159~232.

A New Method to Determine Solution with θ - 2θ Type Diffractometer

Fang Chunhui Fang Yan Wang Luying Song Dakang Wu Xining
(Institute of Salt Lake, the Chinese Academy of Sciences Xi'an 710043)

Abstract A new experimental diffractometry to determine the structure of aqueous electrolyte solution with θ - 2θ type powder diffractometer has been described. The super-thick liquid sample cells with the isothermal function have been designed and the correction procedures for the diffraction intensity of window on the cell were proposed. Computer programs for the analysis of data on X-ray diffraction by liquid and the refinement of structure parameters have been developed, based on Johansson's and Yamaguchi's works. A very satisfactory experimental result of molten salt of hexaquamanganese nitrate has been obtained. The comparison between the radial distribution function curve from θ - 2θ type diffractometer and the free surface scattering from θ - θ liquid diffractometer show that the resolving power has improved.

Key words liquid diffractometry solution structure radial distribution function

Classifying number O657.7