

文章编号:1000-582X(2007)08-0059-04

X射线衍射分峰法测定液体汞结构

鲜晓红^a, 陈昌国^a, 辜敏^b

(重庆大学 a. 化学化工学院, b. 西南资源开发与环境灾害控制工程教育部重点实验室, 重庆 400030)

摘要:采用 θ - 2θ 型粉末衍射仪测定了液体汞的结构。提出了直接利用由X射线衍射分峰法所确定的衍射峰的位置和强度分析单原子液体结构的简单方法,并测得液态汞的最近邻原子间距 R_1 为3.00 Å,次近邻原子间距 R_2 为3.38 Å。研究表明X射线衍射分峰法对单原子液体体系的结构分析是有效的。

关键词:单原子液体;汞;XRD

中图分类号:O646.11

文献标志码:A

晶体的X-射线衍射(XRD)测定,已有相当完整的方法和理论,分析基础是简明的布拉格方程。任何一种晶态物质,都有特定的结构参数,在X-射线辐射下,呈现出特有的衍射花样,因此根据衍射线的强度和位置与晶体物质的这种对应关系,便可鉴别不同的晶态物质。对液体物质,虽然获得其XRD数据很容易,但数据处理上却困难重重^[1],这是由于液体的结构特点所决定的。液体结构仅呈现局部有序,粒子(分子、原子、离子)在空间排列缺乏整体结构规律,因而不能够使用布拉格方程来分析其结构。但XRD是少数能提供液体结构直接信息的方法之一,因此也一直作为测定液体结构的一种有效手段。自从XRD用于液体结构测定以来,数据处理无一不是采用十分复杂的方法—径向分布函数(RDF)法,虽然大家也认为RDF方法存在不少缺点,如计算复杂等。

汞(Hg)是常温下惟一呈液态的单原子金属。由于Hg是典型的单原子液体体系,对它的结构研究一直受到关注,成为最早采用XRD方法研究的液体之一,自20世纪20年代以来就有很多人对其结构进行过XRD研究^[2-14]。通过对Hg的XRD测试,可以得到原子分布函数,最终解析得到Hg的结构。对不同温度下Hg原子间力的研究有利于发展液体状态理论^[2]。Debay和Menky^[3]是最早进行液体Hg的XRD研究者之一,他们得出Hg的最邻近原子间距 R_1 为

3.23 Å,随后Boyd^[3]等得到的 R_1 与之大不相同,为2.87 Å,之后的研究所得到的最邻近原子间距 R_1 都是比较一致的,为2.97~3.03 Å^[2-13],但所得次邻近原子间距 R_2 差别很大,有的甚至没有提出。推出的液态汞的结构模型有三方^[4],立方心^[5],六方紧密堆积^[5]等方式。所有这些研究都是采用 θ - θ 型衍射仪进行的。

液体的XRD测定绝大多数采用 θ - θ 型衍射仪以保持液体水平不动,入射臂和衍射臂同时绕轴以 θ - θ 方式连动^[16]。但是普通实验室很少配备 θ - θ 型衍射仪,而 θ - 2θ 型粉末衍射仪已经非常普及,采用 θ - 2θ 型粉末衍射仪测定液体结构已经得到尝试^[13-16]。房春晖等^[14-15]在这方面做了不少工作,他们采用的是径向分布函数分析溶液的结构。笔者采用常规 θ - 2θ 粉末衍射仪收集XRD谱,提出了一种简便的分析单原子液体结构的方法,仅仅根据衍射峰的位置就可以确定液体的结构。

1 液体结构的XRD测定原理

1.1 厄氏公式

液体XRD实验证明,液体的衍射与固体无定形的衍射十分相似,这说明液体的结构与无定形物质中原子排列十分相似,对于运用于非晶态的Debye方程,也

收稿日期:2007-04-09

基金项目:重庆市自然科学基金计划资助项目资助项目(CSTC,2006BB6144);重庆市院士基金资助项目(CSTC,2005AB6007)

作者简介:鲜晓红(1961-),女,工程师,主要从事仪器分析方面的研究,(Tel)023-65111748;(E-mail)xxh2935@sohu.com。

适用于液体。对等同粒子体系,有^[17]

$$\overline{I_N(s)} = NF^2 + \sum_{n=1}^N \sum_{n'=1}^N F^2 \frac{\sin(2\pi s x_{nn'})}{2\pi s x_{nn'}}, \quad (1)$$

F 为粒子的散射因子; $x_{nn'}$ 为连接 n, n' 原子的矢量; s 为位置矢量; I_N 为散射强度; $\overline{I_N(s)}$ 为平均散射强度。

若设 R 为邻近 2 个粒子的距离,则

$$I_N(s) = NF^2 \left[\frac{1 + \sin(2\pi s R)}{2\pi s R} \right], \quad (2)$$

式(2)在 $sR = 1.23$ 处, I_N 极大。

因为 $s = 2(\sin \theta / \lambda)$, θ 为衍射角, λ 为入射 X 射线的波长。所以,

$$2R \sin \theta = 1.23\lambda. \quad (3)$$

式(3)就是厄任费斯托(厄氏)方程^[17]。

厄氏方程表明,液体 XRD 谱图上某处(2θ)的极大(峰值)一定对应液体中频繁出现的特定原子距离(R),因此对于等同粒子(如单原子)体系,根据衍射强度和位置可测定其结构。由于液体的衍射峰弥散,其峰位往往不能准确确定,因此,笔者首先采用分峰法确定峰位,再计算其结构。

1.2 分峰法原理

液体的衍射峰为弥散峰,有的还是由多个峰迭加构成。设在 $2\theta = X_i$ 处的衍射强度为^[18-19]

$$Y(X_i) = \sum_{j=1}^n Q_{ij}, \quad (4)$$

其中

$$Q_{ij} = f_j G_{ij} + (1 - f_j) G_{ij}^0. \quad (5)$$

式中, $Y(X_i)$ 为 X_i 处的衍射强度; Q_{ij} 为第 j 个结晶峰在 X_i 处的强度; n 为迭加的结晶峰数; f 为峰形因子, $-1 \leq f_j \leq 1$; G_{ij} 为峰函数。笔者采用的是 Hindelen 提出的峰函数^[18]

$$G_{ij} = A_j \exp \left\{ - \ln^2 \left[\frac{2(X_i - P_j)}{W_j} \right] \right\}, \quad (6)$$

式中 A 为峰高, W 为半高宽, P 为峰位。

为了使计算的衍射曲线与实验尽可能吻合,必须使评价函数 U 极小,

$$U = \sum_{i=1}^m [Y_{\text{obs}}(X_i) - Y_{\text{calc}}(X_i)]^2, \quad (7)$$

m 为观测点的数目。

这样谱线迭加峰的分解就转化为求函数 U 的极小值问题,计算结果的近似程度用相对误差 σ 衡量^[19]。

$$\sigma = \sqrt{U / \sum_{i=1}^m Y_{\text{obs}}^2(X_i)}. \quad (8)$$

依据上面的原理,采用变尺度法用 QuickBASIC 语言编写分峰程序。

2 实验

纯汞经 HNO_3 纯化处理。XRD 实验在日本 XD-3A 半自动化 X-射线衍射仪上进行, Cu 靶, 管电压 40 kV, 管电流 30 mA。取样步长为 $0.5^\circ (\Delta 2\theta)$, 计数时间为 30 s。采用自制的样品池, 实验在室温下进行。

将装有 Hg 的液体池的衍射谱差减液体窗片后, 进行偏振、吸收及散射因子校正, 再将校正后的衍射谱用自编程序进行分峰处理。

$$I_{\text{液体}(2\theta)} = \frac{I_{\text{测试}} - I_{\text{窗片}}}{P(\theta) \cdot A(\theta)}, \quad (9)$$

I 为衍射强度, $A(\theta)$ 为吸收因子, $P(\theta)$ 为偏振因子。由于本试验样品池的液层厚约 50 mm, 所以本实验 $A(\theta)$ 为常数。 $P(\theta)$ 的计算公式如下:

$$P(\theta) = \frac{1 + \cos^2 2\alpha \cos^2 \theta}{2}. \quad (10)$$

本实验采用石墨单晶滤波器, 其 $2\alpha = 26.57^\circ$ 。

3 实验结果与讨论

图 1 是扣除窗片散射后仅由纯汞产生的衍射谱。很明显, 衍射峰 1 ($2\theta = 34^\circ$) 是不对称的, 虽然这一现象受到人们注意^[3-5, 16], 但是对此的研究结果却各不相同。Orton 等和 Zei 等^[3] 观察到这个不对称衍射峰的高度随温度发生很大的变化, 而 Rivlin 等^[4] 却发现这个峰和整个结构因子在 243 ~ 563 K 温度范围内基本不变, 从而认为这与 Hg 固体的两种同素异形体 α -Hg 和 β -Hg 的结构紧密相关, 不过这种说法还是较含糊。Bosio 等^[6] 也发现在 173 ~ 473 K 温度范围这个衍射峰随温度没有显著变化。这些研究都是将这个衍射峰作为一个峰处理的。由于该峰具有明显的双峰特征, 笔者采用分峰方法进行结构分析。对校正后的衍射谱在 $2\theta = 26^\circ \sim 47^\circ$ 内进行双峰分离, 结果分为峰 a ($2\theta = 36.47^\circ$) 和峰 b ($2\theta = 37.23^\circ$), 如图 2 所示。在分峰迭代过程中, 不同的初始条件虽然对迭代计算的次数有影响, 但最后都可得到相同的结论, 拟合误差达 0.9%。

采用厄氏公式(3)由衍射峰计算原子间距 R 。由衍射峰 1 计算得到 Hg 原子最近邻原子间 R_1 。衍射峰 1 由峰 a 和 b 构成, 它们对应的 R 值分别是 3.03 Å 和 2.97 Å, 其平均值为 $R_1 = 3.00 \text{ \AA}$, 这与表 1 列出的文献值符合较好, 一般认为 3.00 Å 是实验测定的正确值^[3]。由图 1 中衍射峰 2 计算得到的近邻原子间距 R_2 为 3.38 Å, 这与 α -Hg (-46°C , 三方晶系) 的次近

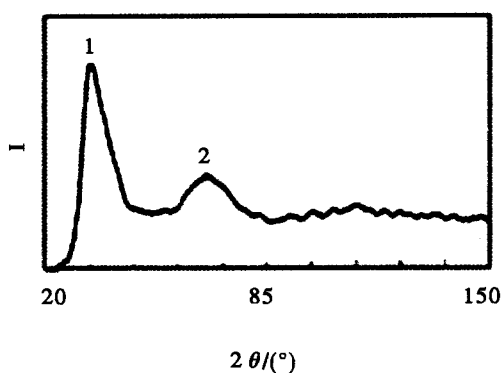


图 1 纯汞的 XRD 谱

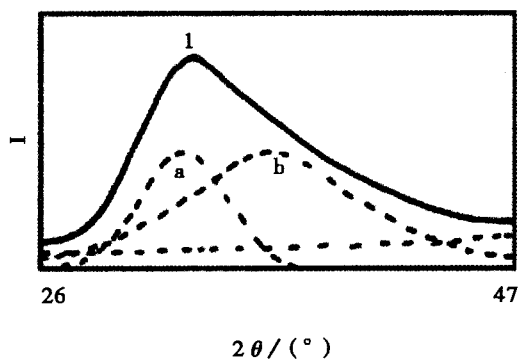


图 2 图 1 中衍射峰 1 的分峰结果

邻原子间距 3.47 \AA ^[20] 较为接近。正常的 α -Hg 晶相是菱方结构,每个原子有 6 个最近邻原子和 6 个次近邻原子,间距分别为 3.00 \AA 和 3.47 \AA 。这就表明固体汞与液体汞在近程范围内有相似的原子排列,即汞在结晶时继承了液汞的局部特征。

表 1 Hg 的原子间距 R

原子间距/ \AA		仪器	分析方法	文献出处
R_1	R_2			
3.00		$\theta-\theta$	RDF	[2]
3.07		$\theta-\theta$	RDF	[5]
3.00	3.47	照相机	RDF	[9]
3.03		$\theta-\theta$	RDF	[11]
3.00	3.95	ND	RDF	[21]
3.00	3.38	$\theta-2\theta$	厄氏方程	[本文]

说明:ND 指中子衍射; $\theta-\theta$ 、 $\theta-2\theta$ 指衍射仪测角仪类型。

由三方晶胞可算出液汞的 $\alpha = 68.8^\circ$,进一步算出液汞在室温的理论密度。

$$\rho_{L\text{-Hg}} = M_{\text{Hg}} N_c / R_1^3 (1 - 3\cos^2 \alpha + 2\cos^3 \alpha) = 14.88 \text{ (g/cm}^3\text{)},$$

$$N_c = 6.02 \times 10^{23}, M_{\text{Hg}} = 200.59,$$

与实验值 13.59 g/cm^3 比较接近。

采用上述方法对文献[22]中 Fe、Co、Ni 单原子液体体系的 XRD 数据处理算出的 R 值与文献值是一致的,这说明笔者提出的指认方法对单原子液体结构计算有一定效果。但将该方法应用于多原子体系,如纯水,实验结果有一定偏离,主要是厄氏公式需要修正^[18],但它提供的结构信息是显见的,有待于发展应用于多原子体系。

4 结 论

采用厄氏公式,从衍射位置和强度与结构的关系入手,由 X-射线衍射谱及其分峰法分析了液体汞的结构,结果表明,Hg 的最近邻原子间距 R_1 为 3.00 \AA ,次近邻原子间距 R_2 为 3.38 \AA ,与文献一致。该方法十分简便,能够应用于单原子液体的结构分析。

参考文献:

- [1] DOGONADZE R R, KALMAN E, KORNY SHEV A A, et al. The chemical physics of solvation, part A, theory of solvation[M]. Amsterdam: Elsevier, 1985.
- [2] CAMPBELL J A, HIDE BRAND J H. The structure of liquid mercury[J]. J Chem Phys 1943, 11, 330-333.
- [3] LUKESH J S, HOWLAND W H, EPSTEIN L F, et al. Liquid metals. II: X-Ray diffraction by liquid mercury and the distance of closest atomic approach[J]. J Chem Phys, 1955, 23(10):1923-1924.
- [4] RIVLIN V G, WAGHORNE R M, WILLIAMS G I. The structure of liquid mercury[J]. Phil Mag, 1966, 13: 1169-1179.
- [5] VAHVASELKA K S. X-ray diffraction analysis of liquid Hg, Sn, Zn, Al and Cu[J]. Phys Scr, 1978, 18: 266-274.
- [6] BOSIO L, CORTES R, SEGUD C. X-ray diffraction study of liquid mercury over temperature range 173 to 473 K[J]. J Chem Phys, 1979, 71: 3595-3600.
- [7] BOYAL R N, WAKCHAM H R R. The effect of temperature on the structure of mercury[J]. J Chem Phys, 1939, 7: 958-962.
- [8] HONG X G, INUI M, MATSUSAKA T, et al. X-ray diffraction measurements for expanded fluid mercury using synchrotron radiation; from the liquid to dense vapor[J]. J Non-Crystalline Solids, 2002, 312-313: 284-289.
- [9] HENDUS H. Die atomverteilung im flüssigen quecksilber[J].

- Naturforsch, 3A, 1948,416-421.
- [10] ORTON B R, STREET R L T. An X ray diffraction study of liquid mercury between 50 °C and 150 °C [J]. J Phys C: Solid State Phys,1972,(5):2089-2097.
- [11] KAPLOW R, STRONG S L, AVERBACH B L. Radial density functions for liquid mercury and lead[J]. Phys Rev A, 1965,138: A1336-A1345.
- [12] RUPPERSBERG H, REITER H. An X-ray diffraction investigation of liquid mercury [J]. Molecular Physics, 1987,62(3):765-773.
- [13] 陈昌国,辜敏. X-射线衍射分峰法对液态汞的研究:中国科协首届青年学术年会,四川卫星会议[C].成都:成都科技大学出版社,1992:182.
- [14] 房春晖,房艳,王鲁英,等. 用 $\theta-2\theta$ 型粉末衍射仪测定溶液结构的新尝试[J]. 化学学报, 1999, 57: 80-86.
- [15] 房春晖,房艳,杨波,等. 由 X-射线衍射获得的液体径向分布函数[J]. 盐湖研究, 2002,10(2): 61-68.
- [16] 辜敏. 电极/溶液界面的现场 X-射线衍射研究[D]. 重庆:重庆大学,1993.
- [17] 王煜明. 非晶体及晶体缺陷的 X 射线衍射[M]. 北京:科学出版社,1988.
- [18] 李树华,党忠明. 理学 X-射线衍射仪用户协会论文集, No. 1[M]. [s. l.]:[s. n.],1988.
- [19] 南京大学数学系. 最优化方法[M]. 北京:科学出版社, 1974.
- [20] 鲍林. 化学键本质[M]. 上海:上海科学技术出版社, 1966.
- [21] VINEYARD G H. Neutron diffraction study of liquid mercury [J]. J Chem Phys, 1954,22:1665-1667.
- [22] VAHVASELKA K S. Structure investigation and pair potentials for liquid Fe, Co and Ni by X-rays [J]. Phys Scr, 1981,24:59-67.

Structure of Liquid Mercury by the Method of Peak Separation of X-ray Diffraction Profile

XIAN Xiao-Hong^a, CHEN Chang-Guo^a, GU Min^b

(a. College of Chemistry and Chemical Engineering, b. Key Laboratory for the Exploitation of Southwestern Resources and the Environmental Disaster Control Engineering of Education Ministry, Chongqing University, Chongqing 400030, China)

Abstract: The structure of liquid mercury is determined by $\theta-2\theta$ type powder diffractometer. A new simple method is proposed to analyze the structure of non-atom liquid by using the intensity diffraction profiles. It is found that the space between two nearest neighbor Hg atoms is 3.00 Å and the second near neighbor atoms is 3.38 Å. The method of peak separation for X-ray diffraction profile is proved to be effective by applying to non-atom liquid system.

Key words: non-atom liquid; mercury; Hg; XRD

(编辑 吕建斌)