

溶液结构的 X 射线衍射研究——1 实验技术

房春晖 房 艳

(中国科学院青海青海盐湖研究所 西宁 810008)

摘要 本文介绍了 X 射线衍射法测定液体结构的一些实验技术,包括光源波长和稳定性、单色 X 射线的获得、测量条件的选择、实验数据的校正等。

关键词 溶液结构 X 射线衍射 实验技术

1 前言

液体的 X 射线衍射,与晶态物质不大相同。由于液态物质仅具有短程有序,在照片上呈现很宽而弱的晕状,很难分离衍射峰与背景,同时,对液体的衍射精度,要比晶体高,实验技术难度大,本文将讨论液体 X 衍射研究的一些实验技术问题。

液体的 X 射线衍射研究,至少可以追溯到三十年代。从三十到五十年代,由于衍射仪计数器、计算机技术以及数据处理方法的限制,因此可以认为这一时期为液体衍射研究的尝试时期,从五十到七十年代中期,电子技术和计算机技术的发展,各种先进的计数器代替了照相机,计算机技术使衍射仪实现了自动化或半自动化操作,在这一时期,衍射物理学理论的完善和一些溶液理论的相继问世,促进了七十年代以后液体结构衍射研究的发展。

测定液体结构的衍射仪,近年来一般采用卧式 θ -型 X 射线衍射仪(即配 θ - θ 测角仪),少数采用 2θ - θ 型衍射仪和四圆衍射仪。

2 X 射线源

2.1 电源

1972 年 Kirstein^[1]用固定阳极测定液体结构,一般施加电压为 48kV,电流为 35mA 以上;1975 年 Kamicky^[2]采用旋转阳极测量,施加电压为 60kV,100mA 以上。

2.2 X 射线源的稳定性

现代 X 射线管强度对时间的变化,在数小时内不超过 2%,近年 Phips 公司生产的 θ - θ 型衍射仪,稳定性在 $\pm 0.1\%$ 内。理学公司则声称,所有数种衍射仪的稳定性为 0.2%。

目前液体的衍射研究,已经达到了相当精确的程度,对 1% 的微小变化,也必须校正。被用作消除 X 射线不稳定性的方法之一,是计数器测量周期性地返回到某一参考点,然后用该参考点的相对强度来标度数据;更普遍的方法是重复扫描几次,消除随机误差,确保测量的重视性。早期文献报道,也有采用多次快速累积扫描技术,以便使仪器的不稳定性达到最小。近年的研究,随着仪器稳定性和重现性的大幅度提高,不再使用快速扫描技术,也能获得比前者更精确的衍射强度。

2.3 X射线波长的选择

波长选择的原则,是按照样品吸收大小和需要的散射向量范围而定。散射向量的定义为

$$s = 4\pi \sin\theta / \lambda \quad (1)$$

λ 为特征 X 射线的波长(nm), θ 为散射角 2θ 的一半, 波长较大的 X 射线, 样品的吸收大, 透过能力较弱, 但分辨能力强; 波长较小的 X 射线, 样品的吸收小, 透过能力较强, 但分辨能力弱。综合上述因素, 大多数液体衍射实验, 采用 MoK_α 辐射, 波长为 0.07107nm。也有人在低角度下, 采用波长为 0.1542nm 的 CuK_α 进行测量。而在高角下, 采用波长为 0.07107nm 的 MoK_α 或波长为 0.05616nm 的 AgK_α 辐射, 这样既能满足计算液体结构函数的要求, 也能满足计算径向分布函数所需的较大散射向量。

3 单色 X 射线的获得

X 射线的单色化, 是液体衍射技术的核心问题之一。获得单色 X 射线的方法有两种, 一是通过光路系统消除不相干散射; 另一种是理论或半经验的校正法。到目前为止, Compton 散射还不能精确测定, 而通过改变仪器的光路系统, 一般不能完全消除不相干散射。但如美国橡树岭国家实验室 Narton⁽³⁾ 教授领导的研究小组, 自行设计和加工的液体 X 射线衍射仪, 测角仪半径为 10 米, 却可以完全消除不相干散射和荧光辐射。这里, 我们就 $2\theta-\theta$ 型衍射仪和 $\theta-\theta$ 型衍射仪的单色化技术, 作以简单讨论。

3.1 平衡滤波器

利用物质吸收边的双重滤波方法, 如钼靶选用 Zr 滤波片和 Y 滤波片, 二次滤波后可以消除 K_β 和其它连续 X 射线引起的散射。因此可测得 K_α 线产生的散射, 但必须用理论强度修正 Compton 散射。当物质的原子序数越低, 散射角越高时, Compton 散射所占的比例就越大。Compton 散射的波长比入射 X 射线的波长大, 这种偏移量是 X 射线对物质的弹性散射引起的, 并且随着散射角的增大而增大, 对衍射强度进行理论修正时, 必须注意这一点。

3.2 单色器法

单色器的使用有两种, 即入射侧和衍射侧分别使用晶体单色器。也有人在两侧同时使用单色器。单色器安装的位置, 影响来自于样品的荧光辐射量。当靶金属的原子序数比样品中任一元素的原子序数稍大时, 入射辐射的单色器将导致大量的荧光辐射产生。由 X 射线管输出的 X 射线分布的连续性, 也能影响样品的荧光辐射。在样品和探测器之间(即衍射侧)的单色器, 可防止荧光辐射进入探测器。

入射侧使用单色器, 可以保证样品只受到 K_α 射线的照射, 但 K_α 射线辐射到样品上激发的 Compton 散射无法消除, 必须用理论方法校正。衍射侧的单色器, 较好地消除荧光辐射, 只允许高角下 K_α 射线产生的辐射进入探测器, 但对低角下的 Compton 散射无法消除。进行

Compton 散射校正时, 必须考虑单色器和计数器的分辨能力, 也就是说, 半经验的校正是非常必要的。

3.3 Warren 光路系统⁽⁴⁾

如图 1 所示, 采用 Rh 密封管, 在入射侧设置单色器, 来自试样的散射线先到达钼板, 激发的荧光 X 射线 (MoK_α 、 K_β 线)

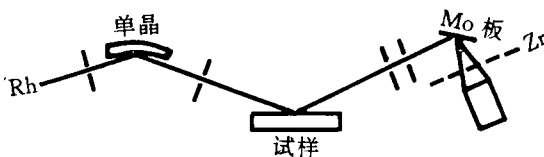


图 1 Warren 光路系统

被计数器接收,而那些波长大于 MoK_α 吸收边 (0.062nm) 波长的 X 射线不能在铝板上激发荧光 X 射线,因而能完全除去 Compton 散射。

3.4 半导体探测器

在入射侧使用半导体探测器,由多道波高分析仪测得波长分布曲线,直接消除 Compton 散射。与单色器比较,强度的损失很小,是一种较为理想的方法。

4 测量条件

4.1 狭缝的选择

在低角度下(如 $2\theta \sim 20^\circ$),试样对入射 X 射线没有干扰,可选用 DS 和 SS 对为 $1/12^\circ$ 或 $1/6^\circ$ 。在中低角度(如 $2\theta \sim 30^\circ$),一般选用 DS-SS 对为 $1/4^\circ$ 或 $1/2^\circ$ 。在中低角度(如 $2\theta > 20^\circ$)以后,采用 DD-SS 对为 1° 也可以选 SS 和 DS 不配对的方式测量,文献中大多分三段扫描,要把各段交叠测量强度组合且转换为同一狭缝的衍射强度。

RS 狭缝一般采用 $0.15 \sim 0.6\text{mm}$ 。根据我们的经验,建议采用 0.15 或 0.3mm 的 RS 狭缝。

4.2 测量范围

用 $2\theta-\theta$ 型衍射仪测量粉晶时,一般选用 $4 \sim 80^\circ (2\theta)$ 即可。而对液体,必须选用 $0 \sim 145^\circ (2\theta)$ 的测量范围。对应的散射向量 $0 \sim 168\text{nm}^{-1}$,至少为 $3 \sim 168\text{nm}^{-1}$,这样才能保证径向分布函数的计算。

4.3 扫描条件

液体的扫描速度较小,一般为 $0.6 \sim 1.0^\circ/\text{min}$,扫描步长一般是 2θ 为 0.2 、 0.50 、 1.0° 。常用步进扫描,而不是连续扫描,计数方式一般采用定数计时法,也可以用定时计数法,这是获得最小统计误差和使背景散射达到最小的最有效方法。测定液体的累积计数至少要达到 10000 计数点,最好超过 4×10^4 计数点,如果达不到这个数量级,统计误差会超过 1% 。由于每测一个液体样品所需的时间大约在 3 小时以上,因此,该实验对 X 射线管的稳定性要求很高。

5 有关样品的条件

液体的 X 射线衍射研究,对样品的组成和纯度要求并不高。纯度和组成的精确测定,对于由液样中原子的质量吸收系数和质量分数计算线性吸收系数,化学计量体积等,是很重要的。

大多数衍射仪是根据反射几何原理设计的,也有少数采用透射几何法。立式样品池不适合液体的测定,需要吸收系数小,透过率强的材料做窗口。在 $\theta-\theta$ 型液体衍射仪上,测定是在液体自由表面上进行的,液体的自由表面由于涨力而呈现为凸球面,需用特殊的方式进行修正。在 D/MAX2400V 系列衍射仪上,配有 Pyrex 玻璃毛细管液样池,代替平板样品池。在数据扣除逼近时,需用圆柱几何法进行校正。

由于液体内部质点(原子、离子、分子),不象固态物质那样有相对固定的位置,致使液体结构参数(如原子核间距、配位数和键角)受温度影响较大。因此,液体结构的测量必须在恒定温度范围内的已知温度下测量^[5]。

6 实验数据的校正

晶体衍射强度是散射向量的不连续函数,而液体的衍射强度是散射向量的连续函数,因此,必须对液体衍射强度数据进行严格校正。

6.1 背景扣除

对步进扫描,液体的自由表面散射背景的大小在整个散射角范围内几乎是一个常数,这个常数值可以由实验来确定。当采用 Mylor 膜、铝箔、铝箔等作为窗口时,先测定样品池的衍射强度 $L_0(s)$,再在完全相同的条件下测定盛有液体的样品池的衍射强度 $[L_R(S)]$ 。文献中绝大多数采用简单的处理

$$L(2\theta) = L_R(2\theta) - L_0(2\theta) \quad (2)$$

即不考虑窗口材料的吸收和多重散射。当窗口材料较厚时,应先对 $L_0(S)$ 进行窗口材料的吸收校正^[6],然后进行扣除。对更精确的工作,要考虑窗口—液体、液体—样品池等双重散射的校正。

6.2 空气散射校正

从 X 射线源到探测器的整个光路中,都充满着空气,空气对入射 X 射线的散射,尤其是在低角度下严重影响测量的衍射强度。对于对称反射几何测量方法,空气散射的校正项^[6]

$$L_A(2\theta) = L_a(2\theta) \cdot a_r \quad (3)$$

$L_a(2\theta)$ 是不放样品时所测量的空气散射强度; a_r 为校正因子。

$$a_r = 1/2 + (1/2 - \frac{T \cos \theta}{R\beta}) \exp(\frac{-\mu T}{\sin \theta}) \quad (4)$$

式中 T 是样品的厚度; R 为测角仪半径; μ 为样品线性吸收系数; β 为接收狭缝对样品的张角。对于对称透射几何测量

$$a_r = (1 - \frac{T \cos \theta}{R\beta}) \exp(\frac{-\mu T}{\sin \theta}) \quad (5) a$$

6.3 样品的吸收校正

溶液样品对 X 射线的吸收,可用下式进行校正^[7]

$$A(\theta) = 1 - \frac{1 - \exp(-x)}{x} \quad (6)$$

其中 $X = 2I\mu / \sin 2$ (7)

式中 I 是由测角仪半径 R 和发散狭缝计算的入射 X 射线的宽度; μ 是线性吸收系数。

按下式计算

$$\mu = \rho \sum_i m_i (\mu/\rho)_i \quad (8)$$

(μ_i/ρ) 为质量吸收系数; ρ 为样品密度; m_i 为质量分数。

6.4 极化校正

极化因子 $P(\theta)$

$$P(\theta) = \frac{1 + K_N \cos^2 \theta}{1 + K_P} \quad (9-1)$$

式中 2θ 为散射角,在不安装单色器的情况下,对单个散射 $P(\theta)$ 因子中 $K_N = K_P = 1$:

$$P(\theta) = \frac{1 + \cos^2 \theta}{2} \quad (9-2) \theta$$

在衍射侧安装单色器的情况下,对理想缺陷晶体, $K_N = K_P = \cos^2 \alpha$; 对理想完整晶体 $K_N = K_P = \cos^2 \alpha \cdot 2\alpha$ 是单色器的散射角。

6.5 Compton 散射校正

近年来,在精确 X 射线衍射研究中,Compton 散射必须扣除,为了澄清不相干散射的校

正方法，本文将简单介绍其理论基础^[8]。

由原子序数为 Z 的原子散射产生的总散射强度是

$$L_t = L_e [f^2 + R (Z - \sum f_n^2)] \quad (10)$$

L_e 是单个电子的散射强度； f_n 是原子中第 n 个电子的散射因子； R 为 Breit—Dirac 反冲因子 (Recoil Factor)。式中第一项 $L_e f^2$ 表示相干散射部分；而第二项 $L_e R (Z - \sum f_n^2)$ 表示不相干散射部分。当测量强度时，如使用电离室，Breit—Dirac 因子为

$$R = (\lambda' / \lambda)^2 = (1 + \frac{2h}{mc} \cdot \frac{\sin^2 \theta}{\lambda})^2 \quad (11)$$

λ 和 λ' 分别是相干散射和不相干散射的波长，当用计数器测量每个单位时间、单位面积的光子数时，Breit—Dirac 因子为

$$R = (\lambda' / \lambda)^2 = (1 + \frac{2h}{mc} \cdot \frac{\sin^2 \theta}{\lambda})^2 \quad (12)$$

当在衍射侧安装晶体单色器时，不能直接使用方程 (10)，而是用方程 (10) 和 (11)，进行半经验的处理。

经过背景校正，空气散射校正，极化校正，吸收校正后的衍射强度 $L_{pol} (2\theta)$

$$L_{pol} (2\theta) = \frac{L_{obs} (2\theta) - L_A (2\theta)}{P (\theta) \cdot A (\theta)} \quad (13)$$

用 Norman—Krogh—Moe 法，将 $I_{pol} (s)$ 标度到电子单位，计算液体结构函数，再由液体结构函数的 Fourier 变换，计算径向分布函数 (RDF)。衍射数据的不适当扣除，会引起 RDF 曲线出现乱真峰。

参考文献

- [1] Kirstein B. E., Pings C. J., J. Chem. Phys., 1977, 6612 (12): 5730—5736.
- [2] Karnicky J. F., Reamer H. H., Pings C. J., J Chem. Phys., 1976, 64 (11): 4592—4600.
- [3] Levy H. A., Danford M. D., Narten A. H., "Data Collection and Evaluation withan X-ray Diffractometer Designeg for the Study of Liquid Structure", ORNL—3960, May 1966.
- [4] Warren B. E., "X-Ray Diffraction", Addison—Wesley Publ. Co., 1969.
- [5] 房艳, 李可为, 房春晖, 分析测试技术与仪器, 1995, 4.
- [6] Karnicky J. F., Reamer H. H., Pings J. C., J. chem. Phys., 1976, 64 (11): 4592—4600.
- [7] Kiug H. P., Alexander L. E., X-ray Diffraction Poceduer for Polycrystalline and Amorphous Materials, 2nd ed., New York: Johan Wiley and Sons, Inc, 1974, 799—801.
- [8] Yamagami T., ph. D., Thesis, Fukuoia Univ., 1995.

X—Ray Diffraction Study on the Solution Structure: 1 Experimental Techniques

Fang Chunhui Fang Yan

(Qinghai institute of Salt Lakes, Academia Sinica, Xining, 810008)

ABSTRACT

Some experimental technique problems on the determination of liquid structure by X—ray diffraction, including stability and wavelength of X—ray source, achievement of the monochromatic beam, choice of the measurement conditions, and corrections of the experimental intensity, have been introduced in the paper.

Keyword Solution structure, X—Ray diffraction, Experimental techniques