

溶液结构的 X 射线衍射——

3. 粉末衍射仪液体样品池窗口强度校正的相对透明因子

房春晖

(中国科学院盐湖研究所, 西安, 710043)

摘要 从衍射几何学出发, 推导出 $0-2\theta$ 型 X 射线衍射仪液体样品池窗口强度校正的相对透明因子, 解释了由于超厚液体样品池上的窗口的吸收, 反射法引起的低角强度损失和透射法引起的高角强度损失, 获得了令人满意的校正结果。

关键词 X 射线衍射 相对透明因子 强度校正 液体结构

一、液体 X 射线衍射峰背分离的历史背景

液体结构的理论内涵, 与晶体结构不尽相同, 用 X 射线衍射法来研究液体结构的方法, 除了保留晶体结构处理方法的基本框架外, 也大不一样。晶体结构的处理, 最有意义的是峰的大小和位置, 而底部可以简单处理为背景。而液体衍射数据的处理, 所有衍射角的衍射数据都是有用的, 而且散射向量 ($S = 4\pi \sin\theta/\lambda$) 越大越好。换句话说, 液体的所有衍射峰和底部, 都应满足衍射数据的精度要求。因而背景的处理, 是非常重要的, 尤其是将样品池窗口的衍射峰处理为背景辐射时, 窗口背景扣除就更至关重要。

峰背分离是液体衍射实验的老大难问题, 七十年代以前的液体结构衍射研究的尝试期, 窗口强度分离问题一直未能完全解决, 唯一的方法是避开窗口的影响, X 射线直接在液面上衍射, 这一时期较为成功的例证是圆柱喷射法^[2]。遗憾的是当时采用照相法, 用分光光度计读取胶卷黑度作为衍射强度, 实验精度低, 相当费时。六十年代出现新的探测技术, 特别是 1973 年微型计算机的问世, 在新一代 $\theta-2\theta$ 型粉末衍射仪商品化后不久, 人们才不得不重新设计 $\theta-\theta$ 型液体衍射仪。 $\theta-\theta$ 型液体衍射仪的测角仪^[2,3,4]上, 保持液体样品水平不动并置于测角仪轴上, 入射臂和衍射臂同时绕轴以 $\theta-\theta$ 方式连动, 这就是所谓液体自由表面衍射几何测量法。这里应该强调指出, 设计 $\theta-\theta$ 型液体衍射仪的目的是为了解决盛放液样问题以及摆脱窗口衍射强度的影响, $\theta-2\theta$ 型粉末衍射仪测角仪, X 射线管及其入射臂固定不动, 样品及其支撑架绕轴以 θ 运动, 而探测器及其衍射臂绕轴以 2θ 运动, 粉末衍射仪常配备立式测角仪或卧式测角仪, 对液体衍射都有盛放样品和样品池窗口强度的影响, 对于平板样品的反射法, 文献中有一些采用液体衍射仪的 Mylar 膜覆盖法的报道, 以防止液体挥发。低角采用自由表面散射, 中高角采

用覆盖法,文献中仅提及总强度减去窗口强度计算液体衍射强度。液体衍射仪的膜覆盖法本质上同粉末衍射仪的平板样品池法一样,都是仲聚焦几何,也能引起很严重的低角强度损失。强度损失来源于 X 射线管和计数器窗口对强度的降低,一般是固定的常数,窗口引起低角强度损失,对 030° 甚至 020° 以前发生较强干涉的液体来说,是个非常严重的问题。正是由于严重的低角强度损失,用粉末衍射仪反射法精确测定液体结构是十分困难的,文献中未见报道。至于使用液体衍射仪以前曾经使用的平板样品池的透射法^[5],虽然具有低角强度损失很小的优点,但高角强度损失依然存在,某些测角仪透射法设计测角范围相当有限,高角强度损失对相对衍射强度的标度特别是不能采用高角法和积分法同时标度而带来很大误差。标度常数很小的误差,一般引起液体结构函数和径向分布函数的很大误差,没有足够大的测角范围和散射向量范围,将引起严重的截断效应,在 RDF 小 R 区内出现一些与结构无关的相对较高的乱真峰。应该指出,事实上透射法已被自由表面衍射法所淘汰,除非不得已的情况下,如低温、高温、高压的实验条件,人们才不得不使用透射法。不管是采用平板样品池的反射法还是透射法测量,都必须进行严格的校正后再相减。否则,粉末衍射仪反射法和透射法都不是测定液体结构的完善的精确实验方法。因此,研究平板样品池反射法和透射法的窗口强度校正问题,对于获得尽可能大的散射向量范围内的精确完整的液体衍射数据是非常有意义的。

二、相对透明因子新概念的提出

我们在用液体衍射仪测定的 $Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 熔盐的衍射结果,标定粉末衍射仪的 Compton-吴有训散射的 DEL(S)函数时提出,粉末衍射仪的反射法测定的硫酸镁、酸酸钾以及硫酸镁和硫酸钾混合溶液的衍射强度都有严重的低角强度损失。其区别是,当线吸收因子大于 $10cm^{-1}$,低角差减强度出现负值。负衍射强度是没有任何物理意义的,当线吸收因子小于 $10cm^{-1}$,低角差减强度为较小的正值。但都存在严重的低角强度损失,凡是在窗口出现衍射峰的地方,差减强度由峰变为“深谷”。

为了获得最大的衍射强度,由狭缝衍射几何确定样品池大小,被衍射液体的线吸收因子确定样品池的厚度。设计最大厚度达到 30mm,通过对池壁-液体、池壁-池壁、池底-液体、池底-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,以及既无窗口又无池底的空样品池衍射实验(固定时间 30 秒),证实样品池器壁对衍射强度的影响,完全可以被排除,只存在空气与背景散射。空气和背景散射的校正,可用一个常数减去($\sim 1cps$),与散射角无关,唯一有影响的是窗口本身引起的吸收。

为了解决低角强度损失的问题,我们在铍窗口的吸收校正上,进行了大量的探索研究,考虑入射强度为 I_0 ,并假定两次测量的入射强度完全相同,铍窗口的衍射强度为 I_u ,盛放液体后的衍射强度为 I_{sb} ,透过铍窗口的衍射强度为 I_p ,透射到液体一定深度的 I_{sp} ,单独液体的衍射强度为 I_s 。前三种变量实验上是可测量的,后两种变量是不可测量的,后者中的 I_p 可以写出数学表达式,而 I_{sp} 和 I_s 与溶液的吸收有关,涉及到不同狭缝、不同散射角的衍射体积的计算,问题变得相当复杂。另外直接应用吸收衰减定律,也不能使低角强度损失得到校正。然后由自由表面衍射结果开发出了的经验校正法,类似分析化学的标准曲线法。但是这种方法没有足够宽的适用范围,更没有普遍意义,在没有液体衍射仪的情况下任何人无法重复。我们可以猜想,有一个我们期待已久的普遍性校正方法有待研究。

三、相对透明因子普遍方程的推导和工作方程的指导

当扬弃入射强度的考虑时,我们定义盛放液体后的液体和窗口的总衍射度与未盛放液样的单独窗口的衍射强度之比为“相对透明因子”。这里主要考虑的是与吸收有关,但不是纯粹的吸收校正,不能使用透明因子的概念。这一概念的建立,使人恍然大悟。原来相对透明因子已经指明了与吸收校正密切相关的指数衰减定律,根据入射 X 射线与样品平面的夹角 ψ , 穿透厚度为 T 窗口的光程为 $T\csc\psi$, 得到相对透明因子的普遍公式:

$$f=e^{-N\mu T\csc\psi} \tag{1}$$

式中, N 是透过窗口的次数,对单独透射或入射 $N=1$,对衍射或出射 $N=1$; μ 是线吸收因子,对于反射法, $N=2, \psi=\theta$,得反射法相对透明因子校正的工作方程

$$f_r=e^{-2\mu T\csc\theta} \tag{2}$$

对于透射法, $\psi=\pi/2-\theta$, 若池窗口和池衬底是厚度和线吸收因子完全相同的材料,则 $N=2$,表示两次透射,于是得到透射法相对透明因子校正的工作方程

$$f_p=e^{-2\mu T\sec\theta} \tag{3}$$

从上述公式中,不难看出其区别:(1)方程的右边是窗口的净吸收,而不是对吸收的校正。(2)方程左边是液体和窗口的总衍射强度与单独窗口的衍射强度之比,而不是吸收定律和许多吸收校正公式的衍(出)射强度与入射强度之比。

从理论上分析,方程(2)和方程(3)的计算精度,主要依赖于窗口材料的线吸收因子 μ 和厚度 T 的精度,只要窗口材料足够簿、足够光滑和计数统计误差在 1%内,方程(2)和方程(3)在理论上总是适用的。对透射几何测量,在临界厚度以下,衍射强度的变化总是随厚度变化的,窗口表面置于测角仪轴上或窗口下液体置于测角仪轴的微小偏离,引起的 $\Delta\theta$ 角很容易精确计算,而偏轴引起的聚焦圈偏差,可通过条件完全相同的足够大计数(如 40000 计数以上)的空池扫描和盛有液体的扫描来消除。

四、对相透明因子的实验验证

图 1 给出计算的反射法的相对透明因子,计算实例是有较强穿透能力和低吸收因子的铍片, $T=0.01\text{cm}, \mu=0.5513\text{cm}^{-1}$,图 1 表明,在低角下铍窗口对里边液体衍射强度的影响很大,换句话说,尽管铍窗口吸收因子小,透过率大,但低角下仍然引起很大的强度损失。对反射法测量,小角下随着 θ 的逐渐增大,而相对透明因子急剧增大;在 $10\sim30^\circ$ 之间,随着 θ 的增大,相对透明因子上升幅度逐渐减小;在 30° 以后,相对透明因子趋向平台;在 θ 大于 30° 时,相对透明因子变化率在 1%内,而绝大多数液体的衍射峰在 30° 以前。由此可见,反射法的低角强度损失是非常重要的。

图 2 表明,对透射法测量,在 050° 以前,相对透明因子随 θ 的增大缓慢下降,其下降幅度很小(在 1%内);在 050° 以后, f_p 下降幅度逐渐增大;当接近 090° 时, f_p 迅速下降到最小值。与反射法恰好相反,透射法引起严重的高角强度损失,优点是低中角强度损失较小,并接近常数。某些测角仪透射法的设计测角范围较小,很多用透法测定液体结构的测角范围在 050° 内,即 20100° 内。虽然透射法不可能测量到 090° 附近,但 050° 以后较小的相对透明因子可能导致高角法标度的较大误差。标度常数的误差超过 1%,对液体结构函数和径向分布函数的影响很大,特别是

使前者扭曲,使后者上飘或下飘。另外没有足够高的测角范围,即足够大的散射向量范围,可能引起径向分布函数曲线乱真峰的严重干扰,严格说来,对精密的衍射实验,进行强度损失校正是非常必要的。

综上所述,如果不采用相对透明因子进行校正,050°以前采用透射法,在 030°以后采用反射法进行交叠测量,然后各自减去窗口强度后换自为同一组衍射数据。这种方法可真正做到取长补短,能获得更为精确的足够大散射向量范围的衍射数据。但是,文献至今仍未见任何报道,当然对最精密的实验,如累积计数达到 40000 以上,应该用本文建议方法进行校正。如果单独采用透射法或单独采用反射法测量,采用本文建议的方法进行校正是十分必要的。本文建议的校正方法,也有可能应用到精密的小角衍射等实验数据的精确校正。

至于透射法测量的实验验证,已超出研究经费所能达到的范围。对反射法测量,下面简单演示衍射实验数据的处理结果。图 3 给出 12KW 粉末衍射仪测量的 0.012cm 铍窗口和盛有六水硝酸锰熔盐的衍射曲线。在 202°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。凡是在窗口峰位处,直接减去的强度比无峰处低很多,当采用方程(2)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齿状,有偏高也有偏低,最好的合理解释是,尽管肉眼看起来多么光滑,但当一束 X 射线“看”到的窗口也是凹凸不平的,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 4 给出剔去窗口峰位数据后液体衍射曲线。粉末衍射仪的衍射数据与 $\theta-\theta$ 型液体衍射仪的衍射数据^[6]进行对比,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,表明大功率 X 射线使液体在低角下发生较大的干涉。

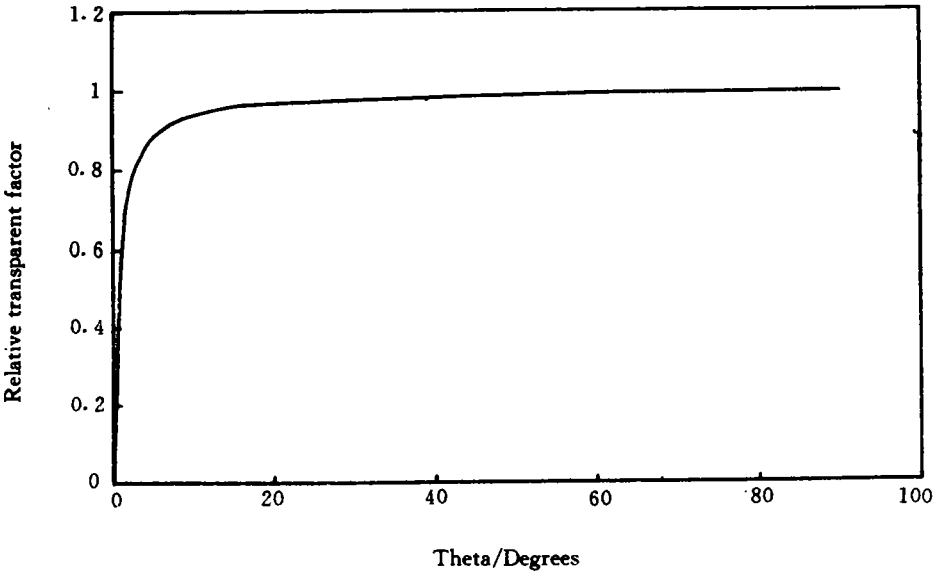


Fig 1. Relative transparent factor for reflection gcometry

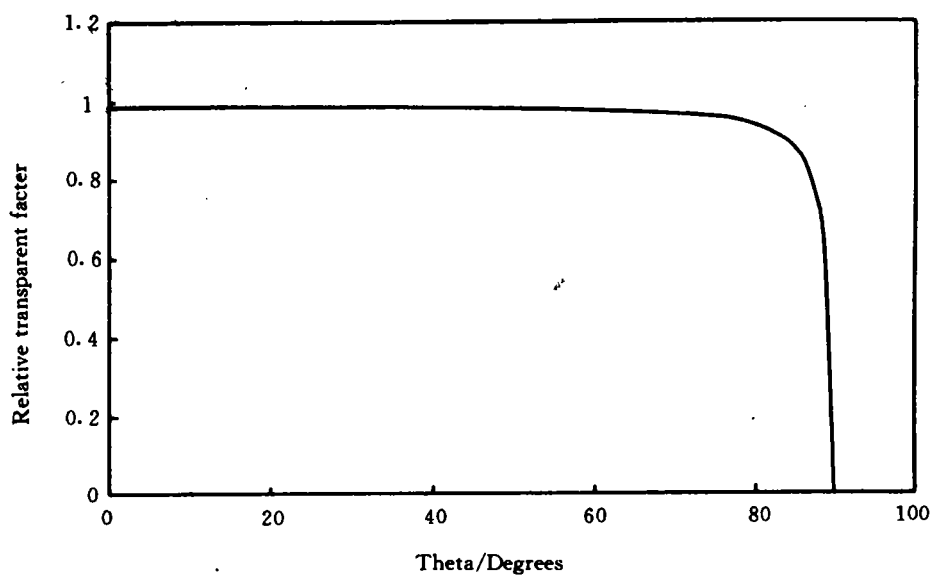


Fig 2. Relative transparent factor for penetration geometry

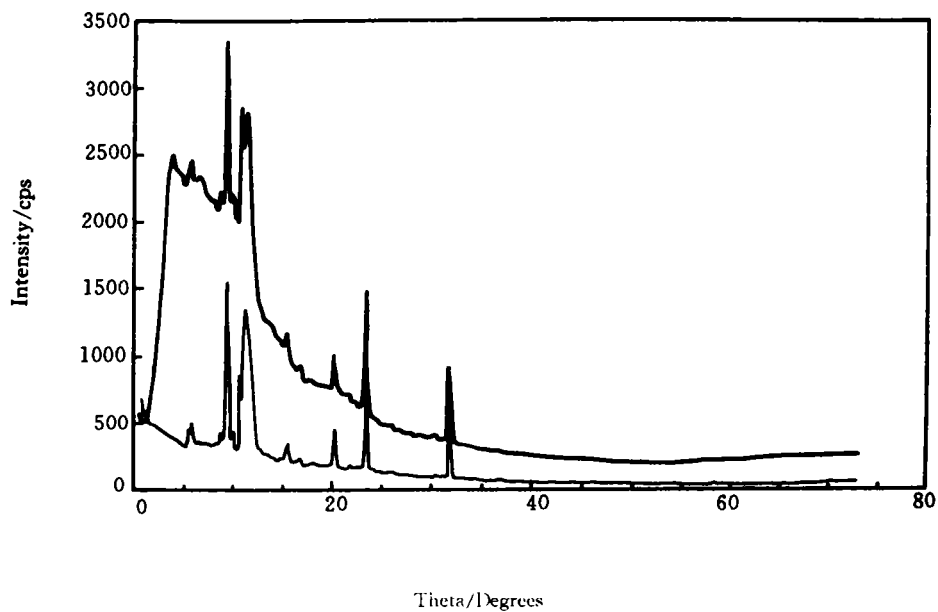


Fig 3. Diffraction curves of $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in cell (thick solid line) and window on cell (thin solid line)

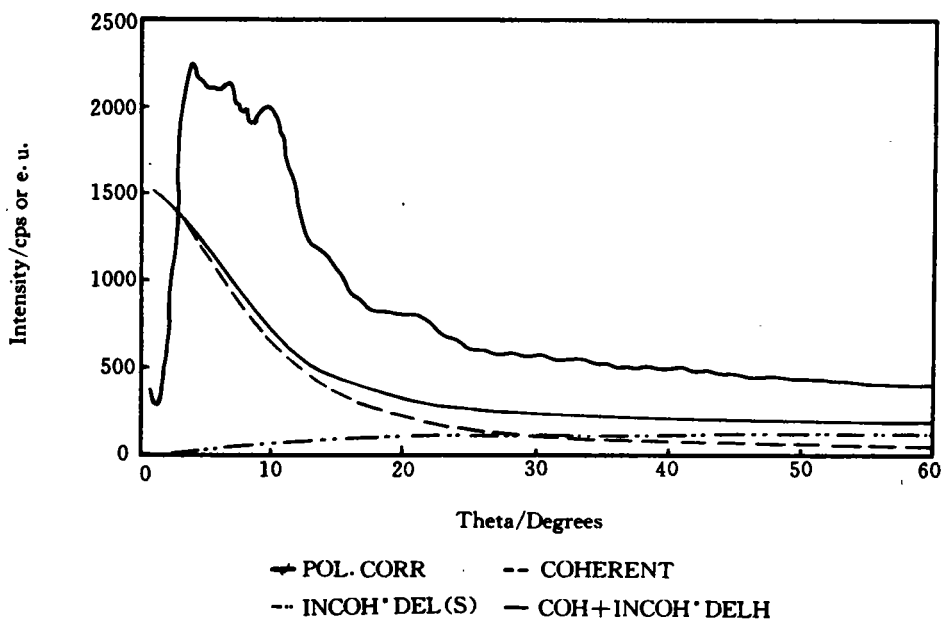


Fig 4. Diffraction Intensity of polarization and Absorption Correction, Calculated Coherent, Incoherent and Total Scattering of all Atoms in Solution

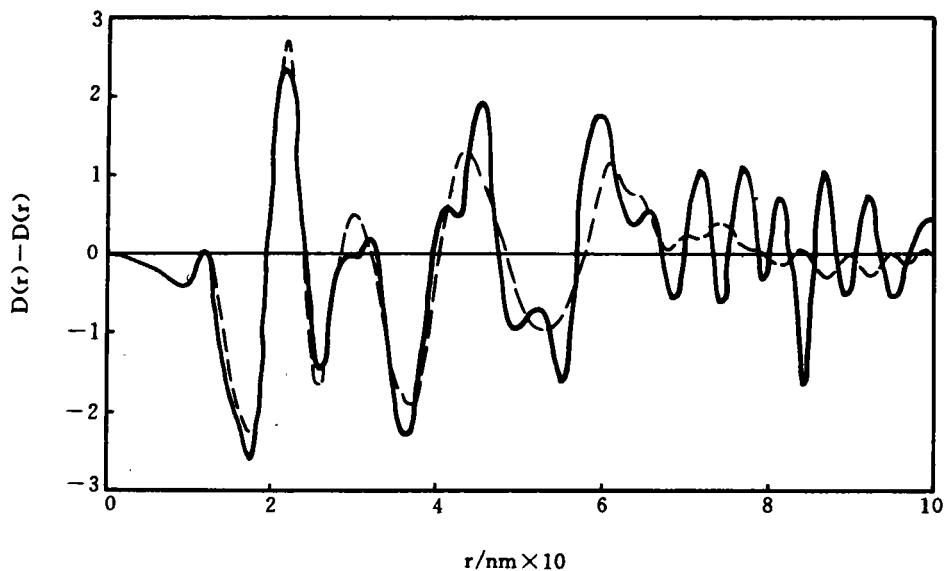


Fig 5. Comparison of RDF curve with powder diffractometer (solid line) and with liquid diffractometer (dashed line)

用我们从已有的硝酸盐和硫酸盐水溶液的 X 射线衍射结果给出的原子间距 r_{x-y} 值对相应的 $\lambda/\sin\theta$ 作图给出的经验公式，从衍射曲线可定性地给出一些有用的结构信息。

$$r_{x-y} = 0.618\lambda/\sin\theta \quad (4)$$

方程的系数 0.618 恰好与黄金分割率偶然巧合,该经验方程可用在衍射曲线的定量的粗略描述,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,方程(4)能够描述 Bragg 方程所不能描述的各向同性液体的衍射曲线,可能方程(4)对 EXAFS 等实验的扫描角的确定,有潜在的意义。

θ_4 和 θ_{24}° 的峰,是很难解释的,后者在傅氏变换后 RDF 曲线上消失,对应原子间距为 0.63nm 和 0.17nm,后者也许是水分子中 H—H 距离; 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; $\theta_9 \sim 11^\circ$ 的宽峰,对应的原子间距为 0.22~0.28nm,恰好是 Mn—O 距离和氢键键长(O—O),经傅氏变换后 RDF 曲线上两者被完全分离开; θ_{20}° 的峰,对应原子间距为 0.125nm,是硝酸根内 N—O 距离。实验表明,方程(2)进行校正效果是很好的,方程(4)计算的数据也较为精确。

图 5 给出除去乱真峰后的计算径向分布函数 $D(r) - 4\pi r^2 \rho$ 。与液体衍射仪测定的 RDF 曲线比较⁽⁶⁾,表明用粉末衍射仪测定的 RDF 具有以下两个显著的优点:

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上的 O 原子形成的正八面体 CIS—O—O 相互作用和 Mn—N 相互作用被出乎意料地分离开来;
2. 0.42nm 的 Mn—O(II)峰和 0.44nm 的正八面体的 TRANS—O—O 峰也被惊人地分离开了。

径向分布函数分辨率的提高,是很有意义的,其原因很明显,仪器功率较 3KW 液体衍射仪高,角度分辨率提高,计数器能量分辨率也相应提高。

唯一的缺点是,0.7nm 以后的波纹振幅较大,表明低角衍射精度不够高,特别是铍窗口的衍射,在峰位强度太高足以烧坏计数器,而底部累积计数不足 1000 计数点,液体一般具有短程有序结构,而长程是无序的,高 r 区的较大波纹,是没有意义的,不影响结构参数的定量计算。

五、结论及其推论

1. 本文建立了相对透明因子的新概念,由衍射几何推导出相对透明因子的反射法校正工作方程式和透射法校正工作方程式;
2. 上述工作方程用于粉末衍射仪样品池窗口的反射法校正,获得了非常令人满意的结果;
3. 建立在衍射几何和衍射实验的严密结合基础上,本工作对粉末衍射法测定液体结构具有普遍适用性和普遍意义:

(1)开发了粉末衍射仪测定液体结构这一仪器固有但尚未开发的潜在功能;换句话说,开发了仪器测定液体结构的实验技术;

(2)可用于平板样品的广角 X 射线衍射的窗口强度分离或校正;也可能用于液体小角 X 射线衍射精确窗口校正(尽管强度损失较小),测角范围很小的液体 EXAFS、XAFS 等(特别是反射法)测量窗口的精确校正,液体中子衍射的精确校正(物质对中子吸收约为 X 射线的 1%,反射法校正仍有必要),对液体电子衍射窗口校正无效。

(3)对正确评价已有的 X 射线衍射数据,如某些使用粉末衍射仪透射法和液体衍射仪的膜覆盖法(不包括自由表面散射),很有实际意义。

(4)潜在的经济价值。对国内没有足够经费不能购置液体衍射仪的广大用户来说,用粉末衍射仪测定液体结构,无疑可节约大量外汇,相同功率 3KW 液体衍射仪比粉末衍射仪售价高约 5 万美元,而 12KW 高约 10 万美元。

参 考 文 献

- [1]Harvey A. N. J. ,J. Chem. Phys. ,1938,6,111.
- [2]Kaplow R. ,Averbach B. L. ,Rev. Sci. Instrum. ,1963,34,579.
- [3]Broll N. ,Analusis,1984,12(8),412;CA101:238456a.
- [4]Летников В. В. ,Завоц,Лаб.,. 1986,52(12),20.
- [5]Karnicky J. F. ,Pings C. I. ,Adv. Chem,Phys. ,1976,157.
- [6]Fang C. —H. ,Yamaguchi T. ,Wakita H. ,Ohtaki H. ,Chin. Sci. Bull. ,1996, 41(16),1353

X—Ray Diffraction Studies on Structure of Solutions:3. A Relative Transparent Factor for Intensity Correction of Window on Liquid Sample Cell with Powder Diffractometer

Fang Chunhui

(Qinghai Institute of Salt Lake, Academia Sinica, Xi'an, 710043)

Abstract

The relative transparent factor formulae for the intensity correction of window on liquid sample cell with powder diffractometer has been derived from diffraction geometry. The intensity losses in the low angles for reflection method and in the high angles for penetration method owing to absorption of window on the super—thick sample cell have been explained in the paper. A satisfactory correction result has been obtained.

Key words X—ray diffraction, Relative transparent factor, Intensity correction, Powder diffractometer.