

由 X 射线衍射获得的液体径向分布函数

房春晖, 房艳, 杨波, 雷亚川
(中国科学院青海盐湖研究所, 陕西 西安 710043)

摘要: 主要介绍单原子液体、同核分子液体、杂核分子液体和水溶液电子径向分布函数、原子径向分布函数和分子径向分布函数的定义, 简明阐述了气体、液体和晶体, 尤其是二维晶体的径向分布函数的物理意义和几何意义。

关键词: 径向分布函数; 液体结构; 水溶液

中国分类号: O722 文献标识码: A 文章编号: 1008—858X(2002) 02—0061—08

0 前言

液体结构一直是理论基础研究的重要领域。其结构的复杂性和多样性不仅包含丰富的理论内涵, 而且具有广泛的应用前景。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, 已引起人们日益广泛的重视^[1, 2]。例如过饱和溶液介于平衡溶液和水合晶体熔盐之间, 过饱和度是结晶过程的推动力, 母液结构是晶体生长的关键环节, 液体的结构直接关系到目前一些前沿难题的攻关, 人们期望从分子和离子相互作用的根本上揭示环境科学、盐湖化学、生命和信息科学领域的本质问题。例如 NO₂、SO₂ 酸雨形成过程中, 小水滴的成核机理; 大气圈平衡、水圈平衡、生物圈新陈代谢平衡和矿物圈平衡中温室气体二氧化碳及其相关的碳酸盐与水分子的相互作用; 普遍存在于生物体中的水和电解质的作用机制, 如厌氯作物中硫酸盐与水的相互作用; 盐湖开发利用中所涉及的化学相变机制和控制规律等。随着地球上最重要液体——水战略资源问题日益严峻, 液体结构研究将是新世纪化学

发展的重要方向之一。

液体径向分布函数描述被研究液体的电子密度、原子密度或分子密度的空间校正关系。与晶体物质相比较, 液体的结构特征更难于直接准确测量和表征。近年来, 随着衍射实验技术和理论计算方法所取得的巨大进步, 不仅能够精确有效地测量溶液中各种距离和方向上的原子间相互作用信息, 而且能够通过建立几何模型来处理这些具有统计特征的信息, 最终实现对溶液中溶剂化离子、溶剂分离离子对、溶剂共享离子对、接触离子对、以及衍射实验能够测量到的离子簇的原子核间距、配位数和配位几何构型作出离子、分子水平的定量描述。

X 射线衍射法是直接获得液体短程有序结构信息的重要实验方法。与 ND、EXAFS、ARPEFS、XAFS、XANES 等实验方法比较, 实验成本低廉, 一般不依赖于大型同步辐射装置。与 MD、MC、MM、MD+MM、ab Initio 等计算方法比较, 是实验事实的直接测量, 而没有任何虚拟性。研究液体结构, 一般采用 θ/θ 型液体 X 射线衍射仪。然而国内外普通实验室一般配备 $\theta/2\theta$ 型衍射仪, 而不配备 θ/θ 型衍射仪。在没有 θ/θ 型衍射仪的情况下, 我们另辟溪径, 打

破旧框架,发展了液体结构 X 射线衍射研究的数据处理方法,建立了用专门测定固体特别是晶体结构的 $\theta/2\theta$ 型衍射仪精确测定液体结构的新实验方法,建议了阐述液体衍射曲线和液体结构函数的经验黄金规则,前文我们进行了较为详尽的报道^[3-11]。本文目的是由浅入深,阐述径向分布函数及其物理意义和几何意义。

1 结构函数和傅里叶变换

通常由实验测定的衍射强度 I ,既包含与液体结构有关的局域干涉部分,也包含整体无序散射粒子散射强度累加(即原子的独立散射)和其它与结构无关部分(非等同粒子的贡献项)。溶液局域干涉引起的短程有序部分,用 $i(s)$ 函数表示,称之为结构函数。径向分布函数首先由衍射实验数据进行 $i(s)$ 函数的计算;然后对包含着大量结构相关信息,但不能直接给出结构参数的结构函数进行傅立叶变换,获得径向分布函数。后者能直观、准确地给出峰位、峰形和峰宽,而且分别具有明确的物理意义。然而这种直截了当的数学处理方法,实际上包含着许多技巧和技术上的困难。因此,下面就此类问题由简单的单原子液体到多原子体系作一详细叙述。

1.1 单原子液体

常见的单原子液体,如惰性元素液体、液态汞、高温液态合金等。从单原子液体获得的相干散射幅射,可用方程^[12]来描述。

$$[I(s) - Nf^2(s)] / (NZ) = \int_0^\infty 4\pi r^2 [\rho(r) - \rho_m - \rho_o(r)] \sin(sr) / (sr) dr \quad (1)$$

式中: $I(s)$ 是对零角散射校正后的相干散射强度; N 是标度因子,转换实验强度到电子单位的系数; Z 是原子序数; $f^2(s)$ 为相干原子散射因子; $\rho(r)$ 是电子对密度; ρ_m 为液体平均电子密度; $\rho_o(r)$ 是同一原子内的电子对密度。

方程(1)可被变换为

$$4\pi r^2 [\rho(r) - \rho_m - \rho_o(r)] = 2r/\pi \int_0^\infty s [I(r) - Nf^2(s)] / (NZ) \sin(sr) ds \quad (2)$$

物理量 $4\pi r^2 [\rho(r) - \rho_o]$ dr 是距离为 r 、厚度

为 dr 的球壳内的电子数目,不包括同一原子内电子对的贡献项。 $4\pi r^2 [\rho(r) - \rho_o(r)]$ 被称为电子径向分布函数(ERDF)。

$$g_E = 4\pi r^2 \rho_m + 2r/\pi \int_0^\infty s [I(s) - Nf^2(s)] / (NZ) \sin(sr) ds \quad (3)$$

式中,电子径向分布函数的单位是 e^2 / nm 。

对单原子液体,方程(3)还可用原子中心密度函数表示为

$$[I(s) - Nf^2(S)] / [Nf^2(S)] = \int_0^\infty 4\pi r^2 [\rho_a(r) - \rho_{ma}] [\sin(sr)] / (sr) dr \quad (4)$$

$\rho_a(r)$ 是对在 $r=0$ 时奇异点校正的距离为 r 的原子中心密度。 ρ_{ma} 为平均原子密度。 $\sin(sr) / (sr)$ 项的物理意义,是指原子核间距离为 r 的平均散射振幅。由傅里叶变换,得原子径向分布函数 ARDF。

$$g_A = 4\pi r^2 \rho_a(r) = 4\pi r^2 \rho_{ma}(r) + (2r)/\pi \int_0^\infty s [I(s) - Nf^2(s)] / [Nf^2(s)] \sin(sr) ds \quad (5)$$

原子径向分布函数 g_A 与径向分布函数 $g(r)$ 有关

$$g(r) = [\rho_a(r)] / \rho_a = g_A / (4\pi r^2 \rho_{ma}) \quad (6)$$

将方程(5)代入方程(6),得

$$g(r) = 1 + 1 / (2\pi r^2 \rho_{ma}) \int_0^\infty s [I(s) - Nf^2(s)] / [Nf^2(s)] \sin(sr) ds \quad (7)$$

方程(3)和(5)与实验 $I(s)$ 的应用,包括很多逼近方法,甚至对最简单的体系,如液 He。下面阐述数据处理的一些问题。

1.1.1 自由原子散射因子

相干的自由原子散射因子 $f^2(s)$ 被应用在 Fourier 积分方程中,影响函数核的计算,在进行 Fourier 变换之前,不相干原子散射 $I_{inc}(s)$ 必须被计算,并从实验强度中减去,以获得 $I(s)$ 。 $f^2(s)$ 和 $I_{inc}(s)$ 计算值的精度与用于计算原子散射因子的电子波函数的精度有关。原子波函数的精确表达式,可能包括电子校正。这样,仅对最轻的元素,表达式才有用。最好的未校正波函数(随精度的量级降低)如下: a. 相对论 Hartree-Fock 波函数(RHF); 自洽场近似,相对论相互作用项,精确计算的交换项; b. Hartree-Fock 波函数(HF); 自洽场近似,非相对论相互作用项,精确计算的交换项; c. Dirac-Slater 波

函数(DS); 自洽场近似, 相对论相互作用项, 精确计算的交换项; d. Hartree—Fock—Slater 波函数(HFS); 自洽场近似, 非相对论相互作用项, 近似计算交换项; e. Hartree 波函数; 无交换项, 自洽场近似, 非相对论相互作用项; f. Thomas—Fermi—Dirac 统计模型, 非相对论校正项, 无交换项。对原子序数 ≤ 40 的原子, 相对论效应是完全可以忽略的。因此对轻元素, RHF 波函数与 HF 波函数是等效的。DS 和 HFS 也是等效的, 但稍微不如 BHF 和 HF 波函数。对 $f^2(s)$ 和 $I_{\text{inc}}(s)$ 计算, H 波函数和 TFD 是非常差的。大约在 1958 年, 对轻元素的计算, HF 散射是有用的。从 1958 年以后, 波函数的改善不再影响 $I(s)$ 的计算。自由原子的散射因子和不相干散射因子, 也可以不经过波函数理论计算, 直接引用《X 射线晶体学国际表》^[13]。在更精细工作中, 有必要考虑计算原子散射因子的异常散射校正, 实数校正部分用 $\Delta f'$ 表示, 虚数校正部分用 $\Delta f''$ 表示

$$f = f_0 + \Delta f' + \Delta f'' \quad (8)$$

应该强调指出, 由于电子波函数的瞬时性, 时间变化的畸变性, 原子散射因子不同于自由原子散射因子; 尤其是对于分子来说, 用自由原子散射因子来计算, 这种假设是一种不十分精确的逼近方法。对于环形分子如苯, 进行分子中心校正也是必要的。Compton 散射可参考 Cromer^[14, 15] 和 Compton^[16] 的工作。

1.1.2 标度

衍射强度数值大小一般与仪器的类型, 测定条件等因素有关。这些因素主要是: 光源额定功率、施加电压、施加电流、狭缝大小、扫描速率、扫描方式等。标度因子 N , 可用下述两种方法确定。

a. 积分法

当 r 趋向 0 时, $g(r)$ 趋向 0, 积分方程为

$$\int_0^\infty s^2 [I(s) - Nf^2(s)] / [Nf^2(s)] ds = -2\pi^2 \rho_a \quad (9)$$

因此, 可以确定标度因子 N 。

b. 高角法

在大 s 值下, 相干散射强度逼近“无结构”的自由原子散射强度。

$$I(s) = Nf^2(s) \quad (10)$$

用对比高 s 的实验 $I(s)$ 和 $Nf^2(s)$, 确定标度因子。

从理论上讲, 这两种方法都应该得出同一数值, 也是检验数据的内部一致性的好方法。但在实际的实验中, 两种标度技术强调数据的不同区域, 从属于不同的误差类型。我们曾用两种技术的组合确定了几种多原子离子水溶液体系的标度因子。具体的作法是, 用两种技术的反复对比试探, 直到两个标度因子 N 趋于一致。两个方法当中, 由于积分法用全套衍射数确定标度因子, 因此可能更精确一些。

1.1.3 Fourier 积分的截断效应

在 g_E 和 $g(r)$ 计算公式中, 积分的上限 $s = \infty$, 下限为 $s = 0$ 。实际上, 由于常见的测角仪的最大散射角 (145°) 的限制, 散射向量只有最大值, 而没有无穷大。如果使用 MoK_α 辐射, $s = 16.8 \text{ nm}^{-1}$, 对铜靶, $s = 7.7 \text{ nm}^{-1}$ 。因此, 电子径向分布函数和原子径向分布函数为

$$g_E = 4\pi r^2 \rho_m + 2r/\pi \int_{S_{\max}}^{S_{\min}} s [I(s) - Nf^2(s)] / (N^2 \sin(sr) ds) \quad (11)$$

$$g_A = 4\pi r^2 \rho_{\text{ma}} + 2r/\pi \int_{S_{\max}}^{S_{\min}} s [I(s) - Nf^2(s) / [Nf^2(s)] \sin(sr) dr] \quad (12)$$

用透射法可在 0° 测定, 而反射法则不能。正由于积分上限并非无穷大, 因而在径向分布函数上出现所谓“乱真波纹”, 也有人称之为“幽灵峰”。乱真波纹的出现, 对径向分布函数具有以假乱真的影响。特别是在低 r 下, 径向分布函数出现非零值。因此, 乱真峰必须除去。较通用的除去乱真峰的方法, 有三种:

a. 对方程 (11) 和 (12), 检查 $S_{\max}$ 的变化对合成分布函数的影响;

b. 对方程 (11) 和 (12) 中 Fourier 积分的核心部分, 乘以一个称为“修饰函数”。修饰函数的功能, 第一是加宽 RDF 的特征峰; 第二是抑制由截断效应引导的乱真峰。修饰函数的形式有多种, 与多种 RDF 函数相匹配。本文不作更详细的阐述。

c. Waser—Schomaker 法

低 r 下振荡或乱真峰现象是否截断误差引起的, 说法并不一致。有人指出, 乱真现象产生

于在实验能达到的范围内, 错误的 $I(s)$ 值。也有人认为乱真振荡来源于不正确的数据标度。Fehder 发现在分子动态学(MD) 研究中被确定的径向分布函数也出现乱真峰振荡现象。也有人认为, 相关函数、截断效应、标度化误差、低角数据的不确定性、 $i(s) - s$ 曲线的扭曲等对乱真振荡也有影响。较为一致的看法是, 截止效应, 数据标度, $I(s)$ 数据的交叠(cross-overs) 强度的计算, 都产生乱真峰现象和低 r 波纹。乱真峰的除去, 无疑是径向分布函数计算的难点问题之一。用调节标度因子 N , 背景幅射和数据截断值(s), 改善实验数据来消除低 r 振荡。

值得一提的是, 在许多文章中, 很多术语不尽相同。例如, 电子径向分布函数, 原子径向分布函数, 分子径向分布函数等的使用有时出现混乱。这一点, 我们特别提醒阅读文献时注意。

1.2 同核分子液体

对由相同原子构成的分子液体, 方程(3) 和方程(5) 被用作为计算电子径向分布函数和原子径向分布函数。然而, 用自由原子散射因子确定同核分子的 $f^2(s)$ 的假定, 理论上比单原子液体更差一些。成键原子的波函数比单原子液体波函数的畸变更厉害。同核分子液体的分子, 不再是球形对称的。对双原子分子液体 $f^2(s)$ 的计算, 表明由化学键引起的自由原子 $f^2(s)$ 的畸变, 对较小的分子(如 H_2 12%) 是最大的; 当原子中较小电子份额包含在化学键中, 畸变变得较小。

同核分子液体的分子径向分布函数差值方程为

$$4\pi r^2(\rho_M(r) - \rho_M) = 2r/\pi \int_0^\infty s [I(s) - NF^2(s)] / [NF^2(s)] \sin(sr) ds \quad (13)$$

$4\pi r^2 \rho_M(r) dr$ 是离选定分子作为原点的距离为 r , 厚度为 dr 的球壳内, 分子的平均数目。

$4\pi r^2 [\rho_M(r)]$ 被称为分子径向分布函数 MRDF。

$$g_M = 4\pi r^2 \rho_M + 2r/\pi \int_0^\infty s [I(s) - NF^2(s)] / [NF^2(s)] \sin(sr) ds \quad (14)$$

g_M 的单位为分子/nm。 $F^2(s)$ 是来自一个分子的散射, 并被假定为球形对称的。方程

(14) 忽略了分子散射因子 $F^2(s)$ 和分子的密度函数 $\rho_M(r)$ 中的角度校正部分。

液 Cl_2 的 X 射线散射强度中, 忽略角度校正部分, 引起的误差要比实验观察的精度限制要大得多。有人建议用有关的分子分布函数 $[\rho_M(r_1, r_2)]$ 。象确定 ARDF 和 ERDF 的情况一样, 方程(14) 中 Fourier 积分的核心部分, 需乘以修饰函数项。

2.3 杂核分子液体

液体中, 由两种或两种以上的不同原子构成的分子, 被称为杂核分子液体。杂核分子液体的电子径向分布函数 ERDF 为

$$g_E = 4\pi r^2 \rho + 2r/\pi \int_0^\infty [I(s) - N \sum f_i^2(s)] / (N \sum Z_i) \sin(sr) ds \quad (15)$$

方程中的加和, 是对每一个分子中的所有原子。然而, Fourier 变换很少以这个形式应用。一般, 用形式为 $[\sum f_i(s)]^2$ 的“锐化函数”除以 Fourier 积分的核心部分, 以获得锐化的电子径向分布函数(SERDF)。

$$g_E' = 4\pi r^2 \rho + 2r/\pi \int_0^\infty [I(s) - N \sum f_i^2(s)] / \{ (N \sum Z_i) [\sum f_i(s)]^2 \} \sin(sr) ds \quad (16)$$

方程(16) 是对液体中不同的原子对分布函数的描述。因为在原子对中两原子的每一个原子的电子数之积, 加权到分布函数上, 所以 SERDF 的单位仍然是 e^2/nm 。注意, ERDF' 不仅包含分子间的相互作用, 也含有分子内的相互作用。方程(16) 中 Fourier 积分的核心部分被 s 与 $\sin(sr) ds$ 相乘, 称为液体结构函数 $i(s)$ 。 $i(s)$ 的实际形式依赖于如何定义被积函数。例如, 在方程(16) 中

$$i(s) = [I(s) - N \sum f_i^2(s)] / \{ (N \sum Z_i) [\sum f_i(s)]^2 \} \quad (17)$$

文献中, 用几种不同的形式表示 $i(s)$, 如

$$i(s) = [I(s) - N \sum f_i^2(s)] / N [\sum f_i(s)]^2 \quad (18)$$

加和是在分子中所有原子上进行。或

$$i(s) = [I(s) - N \sum X_i f_i^2(s)] / \{ N [\sum X_i f_i(s)]^2 \} \quad (19)$$

X_i 为 i 原子的物质的量。

$$\sum X_i = 1 \quad (20)$$

或

$$i(s) = [I(s) - \sum N_i f_i^2] / [f_c^2(s)] \quad (21)$$

这里

$$f_c^2(s) = [\sum N_i f_i(s)]^2 / [\sum N_i Z_i]^2 \quad (22)$$

$f_c^2(s)$ 包含有效电子影响。将不同的常数引入实验 $I(s)$ 数据的标度化处理, 上述四种形式都能给出相同的处理结果。注意, 方程(19)不仅可用于处理杂核分子液体, 而且可以用于溶液的处理。

如同上文我们阐述的 Fourier 积分的核心部分有时用修饰函数进行修正, 修饰函数的后一部分, 带有锐化作用的 $\exp(-bs^2)$ 项。 b 为锐化因子, 通常是人为选定的。当 b 值足够小时, RDF 曲线出现钝化现象; 当 b 值足够大时, RDF 几乎变得很平滑; 一般 b 取值原则上一定要确保 RDF 有足够的分辨率。

由于 SERDF 蕴含着大量的分子内和分子间相互作用的信息, 有可能暗示着液体的某种结构。早期的研究, 结构参数是靠假设分子模型, 由 SERDF 的拟合而获得, 或者直接拟合 SERDF 获得结构参数。后者获得的溶液结构参数, 往往带有很大的任意性。近年来采用“模型假设—SERDF—精细化—修改模型”这一方法, 反复筛选出最好的结构模型, 精化出最好的结构参数。

许多研究者用方程(14), 计算杂核分子的径向分布函数。在不同的方法中, 主要的差异是如何计算分子散射因子 $F^2(s)$ 。计算 $F^2(s)$ 的最常用的方法, 是分子中球形原子散射因子叠加的平均值。

$$F^2(s) = \sum [f_i(s) f_j(s) \sin(r_{ij}s)] / (r_{ij}s) \quad (23)$$

式中 r_{ij} 是分子中原子 i 和原子 j 之间的距离, $\sin(r_{ij}s) / (r_{ij}s)$ 是分子中两原子 i 和 j 间平均散射振幅, $f_i(s)$ 是 i 原子散射因子, $f_j(s)$ 是 j 原子的散射因子。有时方程(23)中也加上一个因子 $b_{ij}s^2$ 项, 以允许在它们平均分离位置周围原子的振动。 $F^2(s)$ 和 MRDF 的计算, 许多研究者用笨、硝基苯、液态甲烷、液氨等杂原子液体的衍射实验进行了详细的核对。对我们来讲, 我们更关心液态水的分子散射因子和分子径向分布函数的计算。Kiselev 等人在研究液态水膜时, 用原子散射因子近似计算分子散射因子 F^2

(s)。Norton 和 Levy 等人用自洽场近似, 分子轨道近似计算出 $F^2(s)$, 进而从衍射数据计算 MRDF。他们发现在基本展开式中, 仅有意义的是第一项, 即球形对称项。这样, 能够用保留第一项, 进行 Fourier 变换, 并获得了球形对称的 $F_{H_2O}^2(s)$ 和 $\rho_M(r)$ 。他们的结论是 H_2O 的角度校正效应在 1% 以内, 与其他误差来源比较时完全可忽略不计。

1.4 水溶液

上面阐述了单原子液体, 同核分子液体和杂核分子液体的径向分布函数, 下面我们对更为复杂的水溶液体系液体径向分布函数进行讨论。水溶液通常被处理为溶剂水分子和溶质物种的混合物。杂核分子液体的 MRDF 也可用来计算溶液的电子径向分布函数, 而计算 MRDF 时没有明确意义。这里我们简单介绍一种广泛使用的研究方法, 即在 Johansson^[17] 的优秀评论中称为“标准处理步骤”。

首先对测量的衍射数据进行背景校正、吸收校正、极化校正、荧光辐射校正、温度校正、不相干散射校正、多重散射校正和数据标度。对散射曲线的贡献可分为与样品结构有关的和与结构无关的两部分。用散射因子 $f_i(s)$ 计算独立相干散射。对于指定的化学计量单位 V (nm^3) 内, 物种 i 包含 n_i 个原子, 独立相干散射为 $\sum n_i f_i^2(s)$, 衍射曲线中结构相干部分, 可从标度到原子单位的强度值减去独立相干散射进行计算

$$i(s) = I_{\text{obs}}(s) - \sum n_i f_i^2(s) \quad (24)$$

$i(s)$ 被称为折合强度函数, $i(s)$ 包含大量的结构信息, 建议称为液体结构函数。

对 $i(s)$ 进行 Fourier 变换

$$D(r) = 4\pi r^2 \rho_o + 2r/\pi \int_0^\infty s \cdot i(s) \cdot M(s) \cdot \sin(sr) / (sr) ds \quad (25)$$

式中 ρ_o 是平均散射密度, 最简单的定义为

$$\rho_o = \sum (n_i Z_i)^2 / V \quad (26)$$

在化学计量体积内, 原子序数为 Z_i 的原子 i 的数目为 n_i , 修饰函数 $M(s)$, 除了上文叙述的作用外, 还可以给出在不同 s 区域对 $i(s)$ 的合适加权值。 $M(s)$ 最简单的形式为

$$M(s) = [f_i(0)/f_i(s)]^2 \cdot \exp(-ks^2) \quad (27)$$

第一项是锐化函数 $[f_i(0)/f_i(s)]^2$, 弥补随 s 增大 $f(s)$ 的降低。阻尼项 $\exp(-ks^2)$, 降低 Fourier 变换时引起的截断效应。 k 为阻尼因子, 可以任意选择, 一般选择足够小的 k 使得 RDF 曲线钝化。

径向分布函数中的乱真峰, 一般出现在 0.1nm 以下, 并不对应分布函数中具有任何物理意义的原子间距离, 乱真峰的校正公式为

$$i_{spur} = M(s)^{-1} \int_{\min}^{\max} [\sum P_{ij} - D(r)] \cdot \sin(sr) / sr \quad (28)$$

式中 P_{ij} 是峰形函数, 把 i_{spur} 函数加到实验 $i(s)$, 再一次进行 Fourier 变换, 计算实验径向分布函数。用这种方法除去乱真峰, 到目前为止是最好的方法。

理论折合强度函数的计算公式为

$$i_{theor} = \sum \sum x_{ij} f_i(s) f_j(s) \sin(sr_{ij}) / (sr_{ij}) \cdot \exp(-b_{ij}s^2) - \sum \sum x_j f_j(s) f_j(s) \cdot 4\pi R_j^3 / V \cdot \sin(sR_j) / (sR_j) \cdot \exp(-B_j s^2) \quad (29)$$

式中第一个双叠加项表示以 $i-j$ 原子对原子间距 r_{ij} , 温度系数 b_{ij} 和相互作用的数目 n_{ij} 表征的短程相互作用。第二个双叠加项是以超出离散距离时, 空球和连续电子分布的相互作用。 R_j 为 j 原子周围空球的半径, B_j 是对原子连续电子分布的软参数, 类似 Debye 温度系数。第一项的计算是最有意义的, 但只能使实验和理论折合强度函数相吻合, 第一项和第二项一起使用, 不仅能使实验和理论折合强度函数相吻合, 而且使实验和理论径向分布函数相吻合。

2 径向分布函数的物理意义

首先, 让我们考虑二维空间的有序和无序, 讨论径向分布函数(RDF) 的物理意义和几何意义。二维图形表示比三维更直观, 但基本原理是完全相同的^[18]。

图 1(A) 表示有序的示意图和对应的径向分布函数示意图。

我们选择规则六边形排列, 可以在石墨的层状结构中找到。在规则六边形排列中, 每一

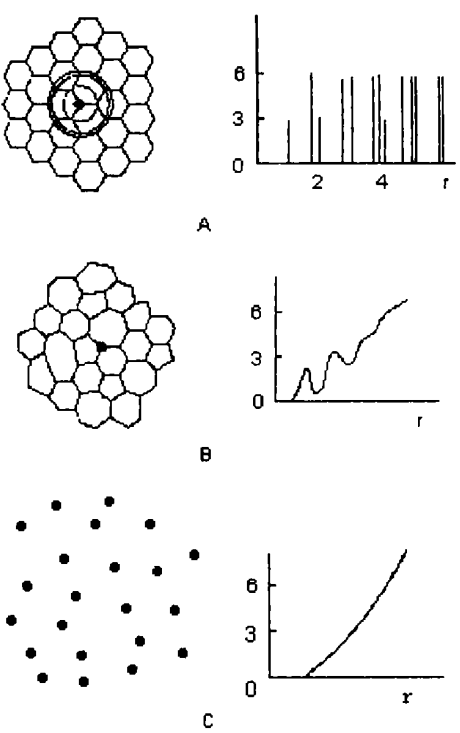


图 1 二维径向分布函数示意图
A. 平面六边形格子(r 为边长); B. 无序排列;
C. 完全随机排列

Fig. 1 Schematic diagram of two-dimensional radial distribution function
A. Plane hexagonal lattice; B. Unordered array;
C. Completely random array

个正六边形最近相邻的正六边形有六个, 而次近相邻的正六边形有十二个; 正六边形的每一个顶点与三个正六边形共用, 每一个边与两个正六边形共用。设任意一个顶点为“坐标原点”, 与第一配位层即最近相邻顶点的距离 r 为 1 个单位, 配位数是 3。在径向分布函数示意图上, 出现第一条线, 在次近相邻的位置上, 共有 6 个顶点, 即 6 个 C 原子, 中心顶点到间位顶点连线所对应的角为 120° , 连线的距离可以用余弦定理计算 $\sqrt{(1^2 + 1^2 - 2 \times 1 \times 1 \times \cos 120^\circ)} = \sqrt{3}$ 。中心顶点的对位距离为 $2(1+1)$, 顶点数为 3。与中心顶点最近相隔的 3 个正方形上 2 个间位顶点, 距离为 $\sqrt{(3^2 + 1^2 - 2 \times 3 \times 1 \times \cos 60^\circ)} = \sqrt{7}$, 顶点数为 6; 一个对位与中心顶点的距离是 3, 顶点数目为 6。在 $r=2\sqrt{3}$ 处, 顶点数为 6。在 $r=\sqrt{13}$ 处, 顶点数目为 6。在 $r=4$ 处, 顶点数目为 3。再

往外, 依次类推。

让我们讨论图 1(B) 中无序排列及其径向分布函数。图中每一个顶点的最相邻原子的数目, 一律为 3。然而, 三种多边形即五边形、六边形和七边形堆积在一起的几何特征是: 所有的边不再具有相等的长度。因此, RDF 的第一个峰是比较尖锐的, 表示最近顶点的距离的实际排列; 次近相邻顶点距离的排列, 明显变大, 对应于第二个较宽的峰; 再往后, 距离的分布更分散, 若干峰挤在一起, 即无序度增大。这里的情形, 有点类似于非晶碳的结构。而在溶液中, 阳离子和阴离子所带电荷, 使溶剂分子(特别是极性大的分子)在离子周围定向排列, 第一配位层的定向排列导致第二层一定程度的定向排列, 溶液的短程有序程度一般要比非晶高。

图 1(C) 表明二维气体的 RDF 是无峰的, 离开指定点的不同点距离, 是完全随机的。概率分布随着距离的增大而光滑地上升, 人们称其为“无结构的”。

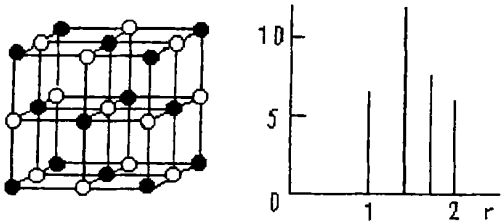


图 2 氯化钠晶体的径向分布函数
Fig. 2 RDF diagram of sodium chloride crystal

图 2 表示 NaCl 晶体中离子的三维有序排列。NaCl 晶体结构, 规则的几何排列给出具有固定距离(即 Na—Cl 键长)和固定配位数的径向分布函数。对这种结构, 其次序同应用在计算 Madelung 常数的级数是一样的。令 Na—Cl 键长为 1 个单位, 固定中心离子为 Na^+ (空心圆)。在 $r=1$ 时可以找出 6 个相反电荷的离子 Cl^- (实心圆)。由勾股定理可知, 在 $r=\sqrt{2}$ 处, 对应 12 个相同电荷的离子 Na^+ 。在 $r=\sqrt{3}$ 处, 有 8 个 Cl^- , 在 $r=2$ 处, 也有 6 个 Na^+ 。晶体周期性有序这里不再赘述。这样, NaCl 晶体的径向分布函数的解释就不难理解了。

溶液中的水合金属离子, 大多是呈现八面

体结构。即在 $r=1$ 处每个离子有 6 个最近邻居, 次近距离是八面体的第一水合层内的顺式溶剂分子, 溶剂分子的距离为 $\sqrt{2}$ 。反式溶剂分子距离为 2。在 $\sqrt{2}$ 以后, 径向分布函数逐渐变得光滑, 理论上解释变得更模糊。径向分布函数曲线的这一特征恰好反映了溶液短程有序而长程无序的结构特点。例如, 溶液中的 $\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$, 表示这种时间和空间平均结构的物种占优势。它包含了诸如计算机模拟将一个水合离子分解为若干虚拟片段, 即 $\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_n^{2+}$ 簇, $n = 1 \sim 7$, 较小的簇 $\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})^{2+}$ 、 $\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_2^{2+}$ 、 $\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_3^{2+}$ 和 $\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$ 在溶液中是很难存在的, 而 $\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_5^{2+}$ 、 $\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ 和 $\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_7^{2+}$ 三种形式的簇以竞争反应方式存在于溶液中, 而 $\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ 是占优势的簇。

径向分布函数几何意义也是非常明显的。径向分布函数对液体结构的描述到此还只能是局限于一维的统计平均描述, 要想获得液体中原子的三维分布情况, 只能借助于结构模型, 径向分布函数的几何意义是几何模型的计算表现出来的。所谓模型就是从液体原子间的相互作用和短程有序而长程无序的结构特点出发, 设计一种可能的原子分布几何框架, 根据几何模型, 先确定多面体中心与每个顶点、顶点之间的距离和数量等物理参数, 换句话说, 就是确定中心与顶点距离和数目, 多面体棱长和数目, 多面体对角线长和数目等, 这里的数目在第一配位层与配位数完全等价的。几何模型, 在很大程度上依赖于几何学和三角函数, 如 Euler 规则、勾股定理、正弦定理等, 并奇妙地阐述径向分布函数包含的结构信息, 对 Voronoi 多面体网络或多面体泡沫 (froth), 三维 Euler—Poincare 规则^[19]为

$$V-E+F-N=1 \tag{30}$$

式中 V 是顶点的数目, E 是边的数目, F 是面的数目, N 是元胞的数目, 对于单个孤立多面体 $N=1$, 这时上式与 Gibbs 相律形式完全一致。

综上所述, 径向分布函数的物理意义包括: (1) 峰位表示以任意原子为中心, r 为半径的单位厚度 dr 球壳中找到某种原子的概率; (2) 峰面积代表各配位球壳内原子的数目; (3) 峰宽则

反映由静态无序和热运动无序引起的各配位原子位置的相对不确定性; (4) 通过几何模型可以描述液体的结构。由 X 射线衍射径向分布函数法获得的液体结构, 属于扩散时空平均结构, 简称为 D-Structure, 以便与振动平均结构(V-Structure) 和瞬态结构(I-Structure) 区别, 尽管目前液体结构 X 射线衍射研究仍属于时间和空间平均意义上的研究, 但毕竟突破了以往热力学经验和半经验模型的局限, 开始从既有坚实实验基础又有理论模型的新的认识问题, 这个涉及多学科交叉的研究课题, 不仅具有极高的学术价值, 而且具有广泛的潜在应用前景, 必将成为新世纪科技前沿研究的热点。

参考文献:

- [1] 房春晖. 电解质溶液结构进展及其前景[J]. 化学进展, 1996, 8(4): 318.
- [2] Ohtaki H, Radnai T. Structure and dynamics of hydrated ions [J]. Chem. Rev., 1993, 93(3): 195.
- [3] 房艳, 房春晖. $\theta-2\theta$ 型粉末衍射仪研究溶液水合结构新进展[J]. 盐湖研究, 2001, 9(4): 34.
- [4] 房春晖, 等. $\theta-2\theta$ 型衍射仪精确测定溶液结构的新方法[J]. 分析测试技术与仪器, 1998, 4(2): 108.
- [5] 房春晖, 等. $\theta-2\theta$ 型衍射仪精确测定溶液结构的新尝试[J]. 化学学报, 1999, 57(1): 80.
- [6] 房春晖, 等. 溶液结构 X 射线衍射数据处理程序包 KURLVR 和结构参数精细化程序包 PUTLSQ 使用手册[Z]. 西宁: 中国科学院盐湖研究所, 1997. 186-231.
- [7] 房艳, 宋彭生, 雷亚川, 等. 用粉末 X 射线衍射技术研究 Li_2SO_4 溶液结构的新方法 1 液体 X 射线衍射测量条件的优化选择[J]. 分析科学学报, 2000, 16(2): 153.
- [8] 房艳, 宋彭生, 雷亚川, 等. 用粉末 X 射线衍射技术研究溶液结构的新方法. 2 Li_2SO_4 溶液结构函数[J]. 分析科学学报, 2000, 16(3): 211.
- [9] 房艳, 杨波, 雷亚川, 等. 用粉末 X 射线衍射技术研究溶液结构的新方法. 3 Li_2SO_4 溶液的径向分布函数与模型计算[J]. 分析科学学报, 2000, 16(5): 383.
- [10] 房艳, 马培华, 雷亚川, 等. Li_2SO_4 水溶液结构的 X 射线衍射测量条件选择和数据校正[J]. 分析测试学报, 2000, 19(2): 5.
- [11] 房春晖, 马培华, 房艳, 等. Li_2SO_4 溶液结构的 X 射线衍射研究[J]. 化学学报, 2000, 58(11): 1393.
- [12] Karnicky J F, Pings C J. Recent advances in the study of liquid by X-ray diffraction [J]. Adv. Chem. Phys., 1976, 34: 157.
- [13] Ibars J A, Hamilton W C. International tables for X-ray crystallography [M]. Birmingham: The Kynoch Press, 1973, (3): 201; (4): 99.
- [14] Cromer D T. Compton scattering factors for spherically symmetric free atoms [J]. J. Chem. Phys., 1969, 50(11): 4857.
- [15] Cromer D T, Mann J B. Compton scattering factors for spherically symmetric free atoms [J]. J. Chem. Phys., 1967, 47(6): 1892.
- [16] Compton A H, Allison S K. X-rays in Theory and Experiment [M]. New York: Van Nostrand, 1935.
- [17] Johansson G. Structure of Complexes in Solution Derived from X-Ray Diffraction Measurements [J]. Adv. Chem. Phys., 1992, 39: 159.
- [18] Burgess J. Ions in solution: Basic principles of chemical interaction [M]. New York: Chichester, 1988. 36.
- [19] Zallen R. 黄云, 等. 译. 非静态固体物理学 [M]. 北京: 北京大学出版社, 1988. 58.

Radial Distribution function of Liquid by X-ray Diffraction

FANG Chun-hui, FANG Yan, YANG Bo, LEI Ya-chuan

(Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xi'an 710043, China)

Abstract: The electronic, the atomic and the molecular radial distribution functions of liquids, such as monatomic, homonuclear molecular, and heteronuclear molecular fluids as well as aqueous solutions, have been introduced in this paper. The physical significance and geometrical meaning of RDF in gas, liquid and solid, especially two-dimensional crystal, have been elaborated concisely.

Key words: Radial distribution function; Liquid structure; Aqueous solution