

A Synchrotron Radiation Reflection Study of the Solution Structure*

—Analysis the Radial Distribution Function

Fayan Zhu^{1,2}, Yizhuo Fang³, Yongquan Zhou^{1,2}, Jixiang Xu^{1,2}, Yan Fang¹, Chunhui Fang¹

¹Qinghai Institutes of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining

²Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing

³Guangdong Ji Dian Polytechnic, Guangzhou

Email: fangy08@isl.ac.cn

Received: Sep. 8th, 2011; revised: Oct. 14th, 2011; accepted: Oct. 15th, 2011.

Abstract: A structure analysis method is reported in this paper. The accurate measurement and data correction of sodium sulfate liquid structure to obtain the radial distribution function by X-ray scattering with a five-circle goniometer in of the 4W1C beam line of Beijing Synchrotron Radiation Facility(BSRF I). The least squares refinement of structural parameters results show that the first hydration shell distance of $\text{Na}^+\text{-OH}_2(\text{I})$ is 0.243 nm, the hydration number is 6.0. The second hydration distance is 0.448 nm and the hydration number is 13.3. Sulfate ion SO_4^{2-} has the first hydration layer, the hydration distance of $\text{SO}_4^{2-}\text{-H}_2\text{O}$ is 0.374 nm, the coordination number (CN) is 9.1. The distance and CN of oxygens in SO_4^{2-} with H_2O , $\text{O}_\text{S}\text{-W}(1)$, $\text{O}_\text{S}\text{-W}(2)$, $\text{O}_\text{S}\text{-W}(3)$, $\text{O}_\text{S}\text{-W}(4)$, are 0.283, 0.322, 0.375 and 0.486 nm, respectively. Their CN 8.0 except the CN of $\text{O}_\text{S}\text{-W}(2)$ 12.9. Contact ion pairs NaOSO_3^- also exist in the solution, the Na-S distance is 0.348 nm, and the CN is 0.20. We compared the structure with the crystal structure and confirmed that SO_4^{2-} anion coordinated with Na^+ ions in the mono-dentate form. The Na-S distance of water sharing ions $\text{Na}^+\text{-W}\text{-SO}_4^{2-}$ is 0.491 nm, CN is 0.62. The R factor of the refinement 0.16 demonstrates a satisfactory calculation results.

Keywords: Radial Distribution Function; Synchrotron Radiation; Sodium Sulfate; Liquid Structure

溶液结构的同步辐射反射法研究*

——径向分布函数解析

朱发岩^{1,2}, 房毅卓³, 周永全^{1,2}, 徐继香², 房艳¹, 房春晖¹

¹中国科学院青海盐湖研究所, 西宁

²中国科学院研究生院, 北京

³广东机电职业技术学院, 广州

Email: fangy08@isl.ac.cn

收稿日期: 2011年9月8日; 修回日期: 2011年10月14日; 录用日期: 2011年10月15日

摘要: 本文报道用北京同步辐射装置4W1C光束线Huber五圆测角仪同步辐射散射法精确测定和数据校正获得硫酸钠水溶液径向分布函数的结构解析方法。结构参数最小二乘法精修结果表明, 溶液中水合 Na^+ 有2个水合层, 第1水合层 $\text{Na}^+\text{-OH}_2(\text{I})$ 距离为0.243 nm, 配位数6.0; 第2水合层距离为0.448 nm, 配位数为13.3; SO_4^{2-} 存在第一水合层, $\text{SO}_4^{2-}\text{-H}_2\text{O}$ 距离为0.374 nm, 配位数为9.1; 水合硫酸根原子团中氧原子与水分子的作用距离和配位数分别为 $\text{O}_\text{S}\text{-W}(1)$, $\text{O}_\text{S}\text{-W}(2)$, $\text{O}_\text{S}\text{-W}(3)$, $\text{O}_\text{S}\text{-W}(4)$ 距离依次为0.283, 0.322, 0.375和0.486 nm, 配位数除 $\text{O}_\text{S}\text{-W}(2)$ 为12.9, 其余都在8左右; 除此之外溶液中还存在 NaOSO_3^- 接触离子对, Na-S距离为0.348 nm, 配位数0.20, 与晶体结构比较证实 SO_4^{2-} 以单齿形式配位到 Na^+ ; 水共享离子对 $\text{Na}^+\text{-W}\text{-SO}_4^{2-}$ 中Na-S距离精修为0.491 nm, 配位数0.62。精修的R因子为0.16, 表明获得了很好的精修结果。

关键词: 径向分布函数; 同步辐射; 硫酸钠; 液体结构

1. 引言

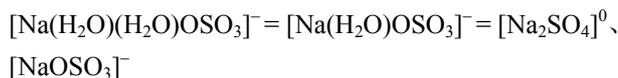
文献[1]报道了用北京同步辐射装置4W1C光束线Huber五圆测角仪X射线反射法精确测定液体结构的新实验方法。详尽叙述了 Na_2SO_4 溶液实验散射强度数据的校正方法,如样品池窗口净吸收、空气散射、偏振校正、吸收校正和几何校正等,给出了高质量的溶液结构函数和径向分布函数。本文在此基础上,以25℃ $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 40\text{H}_2\text{O}$ 溶液(摩尔浓度为1.338 mol/L)径向分布函数解析为例,介绍结构模型设计及理论计算方法在溶液结构研究中的应用。

2. 几何模型设计与计算

Na_2SO_4 溶液径向分布函数(RDF)不仅包含 H_2O 和 SO_4^{2-} 原子团内原子间的相互作用信息,而且能够给出溶液中各物种如水合 Na^+ 、 SO_4^{2-} 、溶剂分隔离子对和溶剂共享离子对间的相互作用距离和配位数。然而由于径向分布函数只能对液体结构进行一维的统计平均描述。要想获得溶液中各物种的三维空间排布情况,须借助于几何模型结构设计,以确定中心离子或原子与配体的距离、配位数和温度因子。几何模型是一个纯粹的几何逻辑体系,包括点、线、面、体及其嵌套,以及布尔操作等。当用于RDF时,在赋予了原子距离、配位数和德拜温度因子三个基本量的物理意义后,并经过与实验数据反复验证,它就变成了衍射实验事实的完美理论描述,即通过给定多面体的棱、对角线长度以及数目等几何参数,描述液体中主要物种的几何模型,这些参数很大程度上依赖于立体几何和三角函数关系的计算。

在宽泛的浓度范围内, Na_2SO_4 水溶液中主要物种的基本结构特征^[2]包括(a)稀溶液中所有离子都能至少形成第一和第二水合层,而且形成的离子水合结构对称性高的。(b)随浓度升高,溶剂化的离子仍能单独存在,但其水合层的完整性和对称性降低。(c)进一步降低溶剂分子的数量(低于阴阳离子平均配位数的和),溶液中会出现溶剂分隔离子对2SIP,进而出现溶剂共享离子对SSIP,水合层的对称性被破坏,但破坏程度不大。(d)继续增加溶液浓度,溶液中溶剂分子数量少,易于形成接触离子对CIP,离子水合结构

发生根本性变化。总体而言 Na_2SO_4 水溶液中水合阴、阳离子存在如下平衡:



(Solvent-separated Ion Pairs 2SIP) (Solvent-shared Ion Pairs SSIP) (Contact Ion Pairs CIP)

由图1给出的 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 40\text{H}_2\text{O}$ 溶液差值实验RDF函数,是由溶液中各物种在三维空间所产生的相互作用叠加而成的一维峰函数,故而峰重叠现象普遍存在,一般难以对各相互作用项进行准确的判断。为此除了提高仪器的分辨率,改善实验条件以外,借助于化学计量的方法进行处理,不仅能够准确地得到RDF峰的个数和位置,而且可以避免消耗。为准确给出 Na_2SO_4 溶液差值径向分布函数曲线上各峰的距离,需对重叠峰去卷积。弥散峰去卷积,既可建立数学模型计算给出^[3],也可采用专门的多峰分析软件如Peakfit。图2利用Origin软件中的峰拟合模板(Peak Fitting Module)确定单个RDF峰^[4]。

在上述分峰的基础上,结合液体短程有序结构与其晶体结构的相似性,参考 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 晶体基本结构单元参数,设计如下几何模型,描述 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 40\text{H}_2\text{O}$ 浓溶液的六配位八面体时空平均结构。

(1) Na^+ 水合,由第一、第二配位层的 $\text{Na}-\text{O}(\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_4^{2-})$ 距离 $r_{\text{Na}-\text{O}(\text{I})}$, $r_{\text{Na}-\text{O}(\text{II})}$,及相应Debye温度因子 $b_{\text{Na}-\text{O}(\text{I})}$, $b_{\text{Na}-\text{O}(\text{II})}$ 和水合数 $n_{\text{Na}-\text{O}(\text{I})}$, $n_{\text{Na}-\text{O}(\text{II})}$ 来描述。为了计算简便假定 Na^+ 第一配位层水合数 $n_{\text{Na}-\text{O}(\text{I})}$ 为6,第二配位层的 $n_{\text{Na}-\text{O}(\text{II})}$ 为12,而且第一配位层的几何构型为正八面体。 Na^+ 周围配位层上 $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_4^{2-}$ 作用也考虑在内,其作用距离和作用数目根据八面体构型的 $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_6^+$ 配合物确定,用 $r_{\text{cis-W-W}}$, $b_{\text{cis-W-W}}$, $n_{\text{cis-W-W}}$ 参数描述该作用;

(2) 对于 SO_4^{2-} 离子的水合,离子内的相互作用项包括 $\text{S}-\text{O}_\text{S}$ 和 $\text{O}_\text{S}-\text{O}_\text{S}$,分别用六个参数 $r_{\text{S}-\text{O}_\text{S}}$, $n_{\text{S}-\text{O}_\text{S}}$, $b_{\text{S}-\text{O}_\text{S}}$ 和 $r_{\text{O}_\text{S}-\text{O}_\text{S}}$, $n_{\text{O}_\text{S}-\text{O}_\text{S}}$, $b_{\text{O}_\text{S}-\text{O}_\text{S}}$ 来描述其四面体结构。同时我们假设没有第二水合层,只考虑第一配位水合层,用 $r_{\text{S}-\text{O}_\text{W}}$, $b_{\text{S}-\text{O}_\text{W}}$, $n_{\text{S}-\text{O}_\text{W}}$ 描述,而且假定 SO_4^{2-} 在浓、稀溶液中的平均水合数分别为8和12;稀溶液中 SO_4^{2-} 离子与周围配体水的作用($\text{O}_\text{S}-\text{O}_\text{W}$)也考虑在内,分别用 $r_{\text{O}_\text{S}-\text{W}(i)}$, $b_{\text{O}_\text{S}-\text{W}(i)}$, $n_{\text{O}_\text{S}-\text{W}(i)}$ ($i=1-5$)来描述。对于 SO_4^{2-} 周围配位层上 $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}$ 距离估计在0.500~0.600 nm

*国家自然科学基金(No.20873172);中国科学院与国家基金委大科学工程联合基金(No.11079047)。

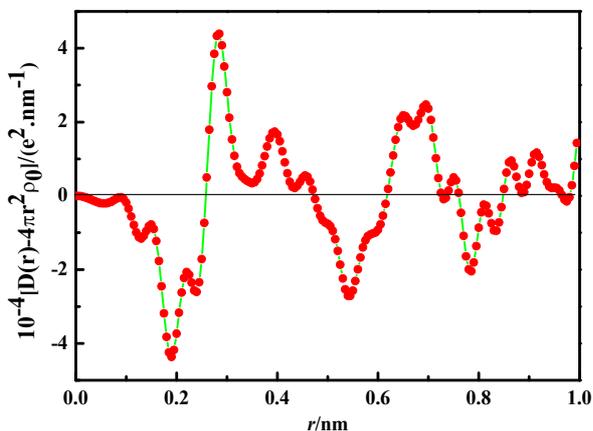


Figure 1. Difference radial radial distribution function curve $D(r)-4\pi r^2 \rho_0$

图 1. $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 40\text{H}_2\text{O}$ 差值径向分布函数曲线 $D(r)-4\pi r^2 \rho_0$

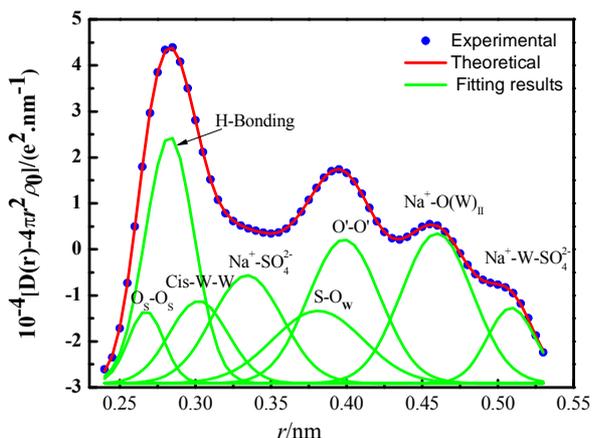


Figure 2. Gaussian Multi-peaks fitting curves of Na_2SO_4 samples

图 2. Na_2SO_4 溶液 Gaussian 多峰拟合结果图

之间, 设计模型时没有考虑该作用;

(3) 本体水中最近邻的 $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}$ 相互作用和 Na^+ 周围的第一、第二配位层上的 $\text{H}_2\text{O}_I-\text{H}_2\text{O}_{II}$ 作用项用 $r_{\text{H-bonding}}$, $n_{\text{H-bonding}}$, $b_{\text{H-bonding}}$ 描述;

(4) 纯液态水有三个 O-H 衍射峰, 水分子内 O-H 作用项用 $r_{\text{O-H}}$, $b_{\text{O-H}}$, $n_{\text{O-H}}$ 描述, 水分子间的 O-H 相互作用则用 $r'_{\text{O-H}}$, $b'_{\text{O-H}}$, $n'_{\text{O-H}}$ 描述, 第三个峰用 $r''_{\text{O-H}}$, $b''_{\text{O-H}}$, $n''_{\text{O-H}}$ 描述;

(5) 较浓溶液中存在的 NaOSO_3^- 接触离子对用距离 $r_{\text{Na-S}}$, 相互作用数 $n_{\text{Na-S}}$ 和温度因子 $b_{\text{Na-S}}$ 表征;

(6) 较稀溶液中可能存在的水分离离子对 ($\text{Na}^+-\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}-\text{SO}_4^{2-}$), 用 $r_{\text{Na-W-W-S}}$, $n_{\text{Na-W-W-S}}$, $b_{\text{Na-W-W-S}}$ 描述该作用;

(7) 对于同离子 Na^+-Na^+ 相互作用, 鉴于同号离子

间排斥力强, 模型设计时未考虑;

(8) 大于最近邻距离(r_{ij})的各原子周围连续分布的电子之间的相互作用即长程相互作用, 模型设计时没有考虑在内。

基于上述分析, 把 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 40\text{H}_2\text{O}$ 中存在的作用项及结构参数(c , r_{ij} , n_{ij} , b_{ij})输入 KURVLR 程序, 按图 3 所示步骤进行计算。通过改变各相互作用项参数 r_{ij} , n_{ij} , b_{ij} , 使理论计算的差值径向分布函数与实验曲线形状相似, 差值曲线呈圆弧底形(图 2), 同时实验与理论结构函数的差值曲线接近于零线时, 表明设计的模型基本上反映了实际溶液的结构特征。若二者不一致, 必须重新修改模型, 直到二者一致为止。然后用 NLPLSQ 程序对模型结构参数精修, 精修后的结构参数再代入 KURLVR 程序反复检验直到得出最佳的结构参数。

3. 模型精修

为了获得精确描述 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 40\text{H}_2\text{O}$ 溶液结构的参数, 用 NLPLSQ 程序对模型结构参数精修, 精修后的结构参数再代入 KURLVR 程序计算, 通过反复检验直到得出最佳的结构参数。用 NLPLSQ 精修的目标函数由最小化误差平方和给出:

$$U = \sum_{s_{\min}}^{s_{\max}} W(s) [i(s)_{\text{obs}} - i(s)_{\text{calc}}]^2 \quad (1)$$

式中 $W(s)$ 是加权函数, s_{\max} , s_{\min} 是精修时选用加权函数范围的上限和下限。为评估模型计算中所得结构参数的合适性, 在实际计算中通常使用 R 表示:

$$R = \left\{ \frac{\sum [i(s)_{\text{obs}} - i(s)_{\text{calc}}]^2}{\sum [i(s)_{\text{obs}}]^2} \right\}^{1/2} \quad (2)$$

式中 $i(s)_{\text{obs}}$, $i(s)_{\text{calc}}$ 分别表示实验和理论计算的结构函数。对于理论结构函数可用公式

$$i(s)_{\text{calc}} = i(s)_{\text{intra}} + i(s)_{\text{inter}} \quad (3)$$

计算, 式中 $i(s)_{\text{intra}}$ 指的是分子内相互作用项的理论强度, $i(s)_{\text{inter}}$ 则是分子间相互作用项的。对于分子内相互作用项 $i(s)_{\text{intra}}$, 其在小 s 处对结构函数的贡献大, 而 $i(s)_{\text{inter}}$ 在大 s 处的贡献大。用 NLPLSQ 程序精修时, 描述每一个分子间相互作用项的三个结构参数(r_{ij} , n_{ij} , b_{ij})一般都需要精修, 而且精修时允许变化的结构参数变量应赋予一定的限制条件以保留离子水合结构的

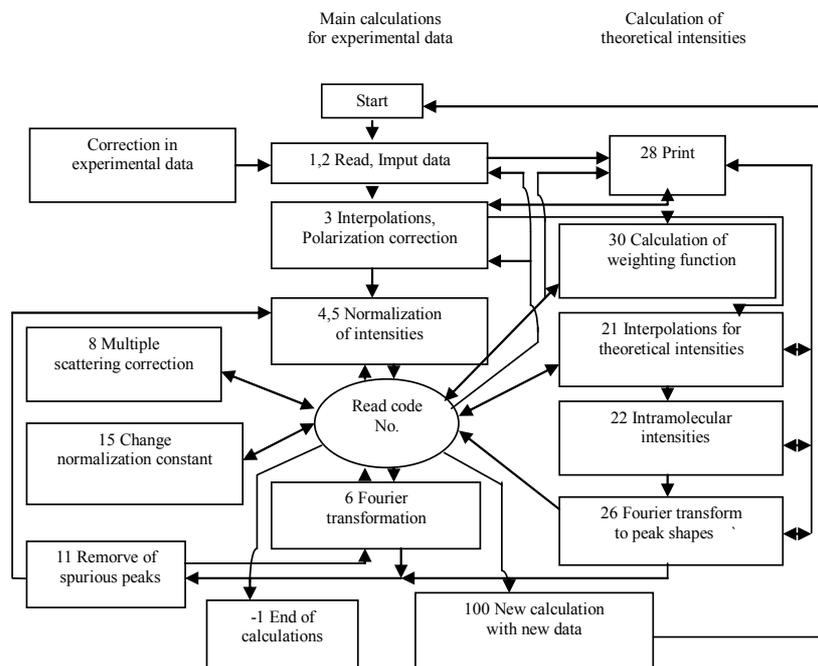


Figure 3. Calculating routines of diffraction data in the KURVLR program
图 3. KURVLR 程序中散射数据计算路线示意图

特定对称性。详细的精修过程为：

(1) 由于温度因子 b 在模型计算中变化随机性很大，在模型精修时采用初始模型值，将其固定不变。

(2) H_2O 分子内 O-H 作用，精修时固定 $n_{\text{O-H}}=2$ ，先后精修 $r_{\text{O-H}}$ ；而对于稀溶液中的另外两个 O-H 作用项，描述其水合结构的 4 个结构参数 $r'_{\text{O-H}}$ ， $n'_{\text{O-H}}$ 和 $r''_{\text{O-H}}$ ， $n''_{\text{O-H}}$ ，根据纯水的结构和差值径向分布函数确定其数值。溶液中另一重要作用项 $\text{H}_2\text{O-H}_2\text{O}$ ，描述它的 4 个结构参数 $r_{\text{H-bonding}}$ ， $n_{\text{H-bonding}}$ 和 $r'_{\text{O-O}}$ ， $n'_{\text{O-O}}$ 都作为独立可变参数精修。

(3) SO_4^{2-} 离子内的 S-O_S 和 O_S-O_S 作用项精修时，固定 $n_{\text{S-O}_S}=4$ ， $n_{\text{O}_S\text{-O}_S}=6$ 。精修参数 $r_{\text{S-O}_S}$ 和 $r_{\text{O}_S\text{-O}_S}$ 。

(4) 模型计算时，假定 4 个样品溶液中的 Na^+ 离子水合模型是一致的。因为第一配位层上水分子的几何排布是不确定的，所以 $r_{\text{Na-O(I)}}$ ， $n_{\text{Na-O(I)}}$ ， $r_{\text{Na-O(II)}}$ ， $n_{\text{Na-O(II)}}$ 4 个结构参数都需要精修。对于 Na^+ 周围第一配位层上 $\text{H}_2\text{O-OH}_2$ 作用项，其作用距离由所假定的 $\text{Na-(H}_2\text{O)}_6$ 复合物的几何构型确定，因此需精修 $r_{\text{cis-W-W}}$ ， $n_{\text{cis-W-W}}$ 以验证假设的 Na^+ 离子水合结构模型的合理性。

(5) 阴离子 SO_4^{2-} 的水合结构的描述中，作用数 $n_{\text{S-O}_W}$ 和水合构型都不确定，故精修 $r_{\text{S-O}_W}$ 和 $n_{\text{S-O}_W}$ 。描述浓溶液中 SO_4^{2-} 与周围配体水作用 ($\text{O}_S\text{-O}_W$) 的三个参

数单独精修，而稀溶液中的 $\text{O}_S\text{-O}_W$ 作用项，因此对于描述该作用的 $r_{\text{O}_S\text{-W}(i)}$ ， $n_{\text{O}_S\text{-W}(i)}$ 参数一律进行精修。

(6) 浓溶液中存在的 NaOSO_3^- 接触离子对和较稀溶液中的水分子分离离子对 ($\text{Na}^+\text{-H}_2\text{O-H}_2\text{O-SO}_4^{2-}$) 物种，描述它们的结构参数作为独立变量一起精修。

按照上述描述，依次对每个作用项的 r, n 参数进行精修。精修过程中可能由于各作用项的相互影响，有时不能获得准确、合理的结果。因此我们只能根据径向分布函数曲线和已知文献数据把一些变量固定为合理的数值，精修其它结构参数直至最小二乘法计算达到最佳收敛。需要说明的是精修过的参数值都带有计算误差，未精修的结构参数如溶液中 b 系数取自于初始模型计算后的数值，精修后 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 40\text{H}_2\text{O}$ 的结构参数见表 1。

4. 结果与讨论

如图 4 所示，在 $r < 0.1 \text{ nm}$ 内实验差值径向分布函数没有乱真峰，说明数据收集和处理将统计计数和系统误差降低到最小，而且阻尼因子为 $5 \times 10^{-5} \text{ nm}^{-2}$ 的实验 $\text{D}(r)\text{-}4\pi r\rho_0$ 曲线比实验衍射曲线和结构函数曲线变化更敏锐，给出的结构信息更丰富，从中可初步判断溶液中存在的作用项。

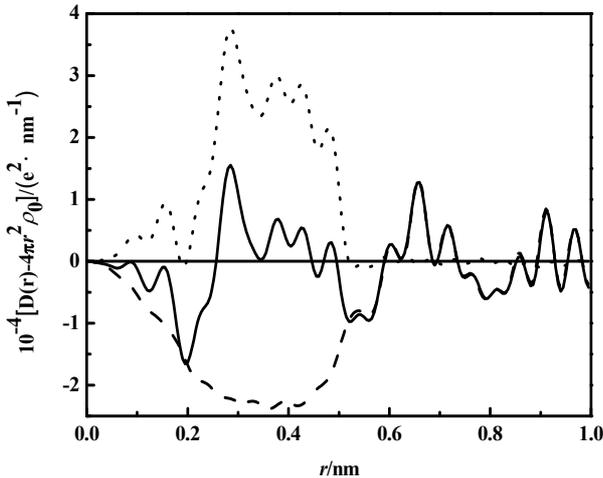


Figure 4. Radial distribution functions in the form of $D(r)-4\pi r^2\rho_0$ of the aqueous $K_2B_4O_7$ solutions: experimental solid, calculated dotted, and differential dashed.

图 4. $K_2B_4O_7$ 溶液实验差值径向分布函数 $D(r)-4\pi r^2\rho_0$ 曲线: 实验曲线实线, 计算曲线点线和差值曲线点划线

图中 0.097 nm 和 0.154 nm 处峰分别为水分子和硫酸根离子内 O-H 和 S-O_S 相互作用。0.240 nm 左右的峰, 根据文献报道^[5,6]以及 Na⁺离子和水分子半径之和(0.097 + 0.14 = 0.237 nm)可归为 Na-OH₂(I)距离。由四面体公式 $\sqrt{8/3} \times 0.153$ 计算的 0.253 nm 的硫酸根分子内的 O_S-O_S 作用峰被右侧的强峰隐藏。而 0.285 nm 的衍射峰, 是水合钠离子第一配位层水分子与第二配位层水分子或硫酸根氧原子 H₂O(I)-H₂O(II)/O_S 以及水合硫酸根离子中 O_S-H₂O(1)的叠加峰。文献报道的 Na⁺水合数大都为 6, 假设构型为正八面体。由八面体公式 $\sqrt{2} \times r$ 计算得出 0.300 nm 处衍射峰为 Na⁺周围 cis-H₂O(I)-H₂O(II)/O_S 作用, 此峰还包括 O(SO₄²⁻)与另外一个氧原子上水分子的 O_S-H₂O(2)相互作用。另外根据 Leaist^[7]对 Na⁺和 SO₄²⁻ 耦合程度随浓度变化的研究结果以及 NaSO₄ 晶体数据得出, 溶液中存在的少量 Na⁺-SO₄²⁻ 接触离子对, 它对此峰也有贡献。随距离增加, 短程有序作用减弱, 长程有序作用增强。0.380 nm 处峰归属为溶液中硫酸根阴离子的水合作用 SO₄²⁻-H₂O 以及 O_S-H₂O(3)作用。0.430 nm 处峰归属为 Na⁺第二水合层 Na-OH₂(II)的相互作用, 另外水溶液中的 H₂O-OH₂ 第二衍射峰也叠加在 0.430 nm 左右。O_S-H₂O(4)作用位于 0.485 nm 处。曲线上 0.50 nm 以后的相互作用十分复杂, 是多种相互作用叠加的结果, 定量描述十分困难。

模型精修结果表明, Na⁺-O(I)距离精修为 0.243 nm, 与 Maeda^[8]的衍射实验和 Lee^[9], Tóth^[10]的计算机模拟结果相近, 配位数为 6.0, 其中 0.203 个氧原子来自硫酸根离子, 形成 NaOSO₃⁻ 接触离子对。Na⁺与水分子形成第二配位层, 距离为 0.448 nm, 配位数 13.3, 与 Ohtaki 总结的钠离子第二配位层信息接近^[11]。第一配位层水分子与第二配位层水分子或硫酸根上氧原子的距离为 0.286 nm, 配位数为 1.86; 另一个 O'-O'峰的位置在 0.412 nm, 配位数 2.63。

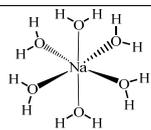
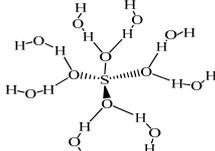
硫酸根内 S-O_S 距离为 0.154 nm, 配位数 4.0; O_S-O_S 距离为 0.243 nm, 配位数 6.0; S-H₂O 距离为 0.375 nm, 配位数 7.83。表明硫酸根离子内 4 个氧原子分别与 2 个水分子水合, 这一结果与 Caminiti^[12]X 射线衍射和 Cannon^[13]计算机模拟给出的 S-H₂O 距离(0.374 nm, 0.375 nm)一致, 但配位数(12.0, 13.25)相差较大, 可能是因浓度不同而造成的。表征硫酸根水合结构的 O_S-W(1), O_S-W(2), O_S-W(3), O_S-W(4)距离分别为 0.283, 0.322, 0.375, 0.486 nm, 与(NH₄)₂SO₄^[14]以及 Li₂SO₄^[15]水溶液获得的硫酸根对称水合结构参数有差别, 可能与阳离子种类以及溶液中离子对有关。

模型精修计算表明盐水摩尔比 1:40 的硫酸钠溶液中存在接触离子对 NaOSO₃⁻, 符合 Leaist^[7]对 Na⁺和 SO₄²⁻ 随浓度增大时耦合程度的估算。接触离子对中 Na-S 距离精修为 0.344 nm, 比晶体中的 0.342 nm 稍大, 配位数 0.203。另外从余弦定理计算的 ∠Na⁺-O-S 为 118.5°判断, SO₄²⁻ 以单齿形式配位到 Na⁺。通过模型精修得知溶液中也存在水共享离子对 Na⁺-H₂O-SO₄²⁻, 其中 Na-S 距离为 0.491 nm, 配位数 0.62。通过上述研究可知, 溶液中形成共享离子对的配位数目要比接触离子对的多。稀溶液中主要存在溶剂分割离子对, 随着溶液浓度的升高, 产生较多的溶剂共享离子对和接触离子对, 溶液浓度进一步升高, 产生接触离子对的数目要多于溶剂共享离子对数目。本实验溶液浓度较高产生共享离子对的数目较多, 符合模型设计中 Na₂SO₄ 水溶液中主要物种的基本结构特征。

5. 结论

(1) 在 Na₂SO₄·40H₂O 溶液中, Na⁺-O(I)距离为 0.244 nm, 配位数 6.09; 而 Na⁺-OH₂(II)距离为 0.448 nm, 配位数 12.8, 这些结构参数与相关文献结果相近。

Table 1. Structure parameters obtained in the model calculation for the aqueous solution of $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 40\text{H}_2\text{O}$ with the estimated errors
表 1. 模型计算的 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 40\text{H}_2\text{O}$ 溶液结构参数

相互作用	结构参数			配位数	主要物种 几何结构示意图
	距离/nm	温度因子/ nm^2			
O-H	0.097 ± 0.0054	0.0090		2	
H-bonding	0.29 ± 0.0041	0.014		1.9 ± 0.025	
O'-O'	0.41 ± 0.012	0.0090		2.6 ± 0.053	水合阳离子
S-O _s	0.15 ± 0.010	0.0026		4	
S-O _w	0.37 ± 0.012	0.0035		9.1 ± 0.42	
O _s -O _s	0.24 ± 0.011	0.026		6	水合阴离子
O _s -W(1)	0.28 ± 0.013	0.0020		8.8 ± 0.046	
O _s -W(2)	0.32 ± 0.012	0.0070		12.9 ± 0.49	
O _s -W(3)	0.38 ± 0.03	0.0035		7.8 ± 0.55	
O _s -W(4)	0.49 ± 0.03	0.0020		8.8 ± 0.71	
Na^+ -(W)I	0.24 ± 0.011	0.030		6.0	共享离子对
Cis-W-W	0.34 ± 0.012	0.012		12.0 ± 0.26	
Na^+ -O(W) _{II}	0.45 ± 0.007	0.041		13.0 ± 0.30	
Na^+ - SO_4^{2-}	0.35 ± 0.035	0.0050		0.20 ± 0.068	
Na^+ -W- SO_4^{2-}	0.49 ± 0.067	0.0050		0.62 ± 0.10	接触离子对
R				0.16	

SO_4^{2-} - H_2O 距离为 0.375 nm, 配位数 8.35。硫酸根原子团中氧原子与水分子的作用: O_s -W(1), O_s -W(2), O_s -W(3), O_s -W(4) 距离分别为 0.281, 0.322, 0.376, 0.487 nm, 配位数都是 8。

(2) 溶液中存在 NaOSO_3 接触离子对, Na-S 距离 0.345 nm, 配位数 0.23, 而且 SO_4^{2-} 以单齿形式配位到 Na^+ , 占六配位阳离子总数的 3.8%; 水共享离子对 Na^+ - H_2O - SO_4^{2-} 中 Na-S 距离精修为 0.491 nm, 配位数 0.548, 占六配位阳离子总数的 9.1%; 其余六水合溶剂分离离子对约占 87.1%。

参考文献 (References)

- [1] 房春晖, 房艳, 贾全杰, 王焕华, 姜晓明, 王玉柱. 同步辐射反射法精确测定液体结构的新方法[J]. 核技术, 2007, 30(7): 560-564.
- [2] T. Megyes, T. Grosz, T. Radnai, I. Bako and G. Palinkas. Solvation of calcium ion in polar solvents: an X-ray diffraction and *ab Initio* study. Journal of Physical Chemistry A, 2004, 108(35): 7261-7271.

- [3] 梁平. 计算机在水法冶金中的应用[M]. 北京: 清华大学出版社, 1987: 33-34.
- [4] 周建平. 精通 Origin7.0[M]. 北京: 北京航空航天大学出版社, 2003: 235-252.
- [5] L. Degève, F. L. B. Silva. Structure of concentrated aqueous NaCl solution: A Monte Carlo study. Journal of Chemical Physics, 1999, 110(6): 3070-3078.
- [6] T. W. Allen, A. P. Rendell, S. Kuyucka, S. H. Chung and A. Bliznyuk. The potassium channel: structure, selectivity and diffusion. Journal of Chemical Physics, 2000, 112(18): 8191-8204.
- [7] D. G. Leaist, J. Goldik. Diffusion and ion association in concentrated solutions of aqueous lithium, sodium, and potassium sulfates. Journal of Solution Chemistry, 2001, 30(2): 103-118.
- [8] M. Maeda, H. Ohtaki. An X-ray diffraction study of a concentrated aqueous sodium iodide solution. Bulletin of the Chemical Society of Japan, 1975, 48(12): 3755-3756.
- [9] S. H. Lee, J. C. Rasaiah. Molecular dynamics simulation of ion mobility. 2. alkali metal and halide ions using the SPC/E model for water at 25°C. Journal of Physical Chemistry, 1996, 100(4): 1420-1425.
- [10] G. Toth. *Ab initio* pair potential parameter set for the interaction of a rigid and a flexible water model and the complete series of the halides and alkali cations. Journal of Chemical Physics, 1996, 105(13): 5518-5524.
- [11] H. Ohtaki, T. Radnai. Structure and dynamics of hydrated ions. Chemical Reviews, 1993, 100(3): 1157-1204.
- [12] R. Caminiti, G. Johansson. On the structure of cadmium sulfate complexes in aqueous solutions. Acta Chemica Scandinavica,

- 1981, A35: 373-381.
- [13] W. R. Cannon, B. M. Pettitt and J. A. McCammont. Sulfate anion in water: model structural, thermodynamic, and dynamic properties. *Journal of Physical Chemistry*, 1994, 98(24): 6225-6230.
- [14] T. Yamaguchi, O. Lindqvist. The structure of sulfate, sulfite and disulfite ions in aqueous solution determined by X-ray diffraction. *Acta Chemica Scandinavica*, 1982, A36: 377-389.
- [15] 房春晖, 马培华, 房艳, 杨波, 雷亚洲. $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ 溶液结构的 X 射线衍射研究[J]. *化学学报*, 2000, 58(11): 1393-1397.