

LaF₃-XF(X=Li, K)熔盐的 X-射线衍射分析^①

崔明姬 杨忠保 郭春泰 李 洁 唐定骥

(中国科学院长春应用化学研究所)

摘 要

利用1 083K时的X-射线衍射数据, 导出了LaF₃-4LiF和LaF₃-4KF系熔盐溶液的径向分布函数; 获得了熔盐的离子间距数据, 其中 LaF₃-4LiF 熔盐系中 La³⁺-F⁻的相互作用距离为 0.238 nm, LaF₃-4KF 系中的为 0.233 nm。还就熔盐离子间距结果讨论了温度与 La³⁺的库伦力的问题。

关键词: LaF₃-LiF(KF) 熔盐 衍射分析

熔盐的短程有序和长程无序结构, 比有序晶体和无序气体还难于描述, 其分布函数理论并非基于物理模型, 而是基于统计理论和相互作用势的, 被认为是一种理想的理论; 但是由于所涉及的数学及(或)计算问题, 现阶段很难付诸实用, 因此, 只能通过衍射技术由实验来获得熔盐的径向分布函数^[1~3]。近年内, 还用 MD 和 MC 法研究熔盐^[4]。

这篇短文, 主要致力于利用 LaF₃-4LiF 和 LaF₃-4KF 熔盐溶液的 X-射线衍射数据去推导熔盐的径向分布函数和获得离子间距的数据, 并讨论与熔盐结构有关的某些问题。

1 实验

将干燥的 LaF₃ 和 XF(X 代表 Li、K 分析纯试剂), 按照 1: 4 的摩尔比混合, 经 400 °C 减压脱水数小时后, 再熔化, 冷却、磨碎和储存待用。

在具有 θ - θ 测角仪的 X-射线衍射仪(Mo

靶, $\lambda=0.071\ 07\ \text{nm}$)上测量散射强度, 其衍射束通过一弯曲的石墨晶体单色器。在衍射角 $=1\sim 60(^{\circ})$ 范围内收集强度数据, 在表 1 所示各种角度范围内, 使用了几种不同的狭缝系统、角度间隔或计数时间。实验时温度控制在 $1\ 083\pm 5\ \text{K}$ 范围内, 衍射仪管压为 50 kV, 电流 20 mA。

表 1 实验条件

$2\theta/(^{\circ})$	DS/($^{\circ}$)	SS/($^{\circ}$)	RS/mm	步长/($^{\circ}$)	计时/s
2~9.2	1/2	1/2	0.15	0.2	60
8~16.1	1/2	1/2	0.15	0.1	40
15.6~26.1	1/2	1/2	0.15	0.1	20
25.2~41.2	1	1	0.15	0.2	15
38.6~120.6	2	2	0.30	0.6	10

2 数据分析

采用常规方法, 对测得的散射强度进行景、极化、吸收和 Compton 散射修正^[3]。用径向分布函数法计算标准化因子。散射干涉函数 $I(s)$, 相关函数 $g(r)$ 及径向分布函

^①本课题属稀土化学与物理开放实验室基金资助项目; 本文(英文稿)于 1992 年 3 月 15 日收到

RDF(r)则由下式给出:

$$I(s)=1+\frac{I_a(S)-\bar{f}^2-I_{\text{comp}}(s)}{\bar{f}^2}$$

$$g(r)=1+\frac{1}{2\pi^2r\rho_a}\int_0^{S_{\text{max}}}S[I(s)-1]\times e^{-s^2r^2}\text{Sin}(sr)\text{d}s$$

$$RDF(r)=4\pi r^2P_a+\frac{2r}{\pi}\int_0^{S_{\text{max}}}S[I(s)-1]\times e^{-s^2r^2}\text{Sin}(sr)\text{d}s,$$

θ —散射角;
 $S=4\pi\text{Sin}\theta/\lambda$;
 f —原子散射系数;
 $e^{-s^2r^2}$ —收敛系数;

ρ_a —平均原子数密度;
 $I_a(s)$ —一个原子的平均总散射强度
(电子单位);
 $I_{\text{comp}}(s)$ —平均的 compton 散射强度

3 结果与讨论

由 X-射线衍射获得的相关函数 g(r)与径向分布函数 RDF(r), 分别示于图 1 和 2。由图可见, 熔盐 LaF₃-4LiF 的 g(r)曲线, 在 r=0.191 和 0.238 nm 处出现尖峰, 在 r=0.291 nm 处出现突肩。根据表 2 所列的各参数值, 可以认为 r=0.191 和 0.238 nm 处的尖峰, 分别为 Li⁺-F⁻和 La³⁺-F⁻离子对的最近邻距离; 而 r=0.291 nm 处的突肩似乎是由

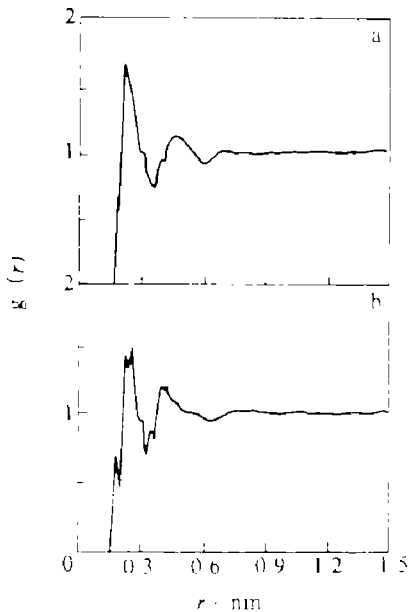


图1 LaF₃-4XF(a: X=Li, b: X=K)熔盐的相关函数

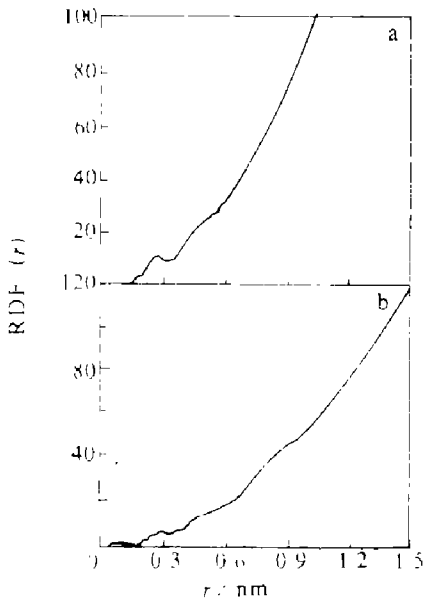


图2 LaF₃-4XF(a: X=Li, b: X=K)熔盐的径向分布函数

		表2 有关晶体和熔盐的数据以及本文的结果					(nm)
离子偶		La ³⁺ -F ⁻	Li ⁺ -F ⁻	K ⁺ -F ⁻	K ⁺ -K ⁺	F ⁻ -F ⁻	文献来源
晶体	LaF ₃	0.242				0.287	[1]
	LiF		0.210			0.297	[1]
	KF			0.280	0.396		[2]
熔盐	LiF		0.195			0.300	[1]
	KF			0.270	~0.386		[1]
	LiF-KF		0.184	0.270	0.357	0.290	[2]
	LaF ₃ -4LiF	0.238	0.191			0.291	本文
	LaF ₃ -4KF	0.233		0.265	0.351	0.290	本文

$F^- - F^-$ 离子对相互作用引起的。同样 LaF_3-4KF 的 $g(r)$ 曲线还表明, 在 $r=0.233$ 、 0.265 、 0.290 和 $0.351nm$ 处的小峰, 分别属于 $La^{3+}-F^-$ 、 K^+-F^- 、 $F^- - F^-$ 和 $K^+ - K^+$ 离子对相互作用的产物。

由表 2 可见, 熔盐中相异离子对的距离小于晶体中相应离子对的距离, 这与熔盐的一般性质, 即熔盐的配位数减少导致离子间距减少非常一致。比较单一熔盐与混合熔盐, 不难发现, 混合熔盐中相异离子对的距离与单一熔盐中的接近, 而相同离子对的距离则比在单一熔盐中的小。 $LaF_3-4XF(X=Li, K)$ 中 $F^- - F^-$ 离子对间距甚至小于其在 $LiF-KF$ 中的间距。

从结果分析, 应当考虑温度的影响。由于低共熔作用, 混合熔盐的实验温度远低于单一

熔盐的熔点温度, 低温下熔体摩尔体积收缩引起相同离子间距减小; 另一方面, F^- 离子却由于 La^{3+} 强库伦力的作用而趋向于相互连结。

(亚欣译)

参考文献

- 1 Zarzycki G J physics Radium, 1958, 19: 13A; 1957, 18: 65A.
- 2 Lgarashi et al. The chemical society of Japan, 1985, 10: 1821.
- 3 Cui Mingji et al. Chinese Science Bulletin, 1991, 36(22): 1878.
- 4 Larsen B and Forland T, Mol. Phys., 1973, 26: 1521.
- 5 Furukawa K. Discuse. Faraday Soc., 1961, 32: 53.