

[Note]

www.whxb.pku.edu.cn

高斯多峰拟合在径向分布函数中的应用

冯望生^{1,3} 房艳¹ 徐继香^{1,3} 房春晖^{1,*}
贾全杰² 王焕华² 姜晓明²⁽¹⁾ 中国科学院青海盐湖研究所, 西宁 810008; ⁽²⁾ 中国科学院高能物理研究所, 北京 100049;⁽³⁾ 中国科学院研究生院, 北京 100049)

摘要: 利用同步辐射 X 射线散射法测定了盐水摩尔比分别为 1:30 和 1:14 的 Rb_2SO_4 和 Cs_2SO_4 的水溶液结构. 通过对散射数据的处理, 获得了两种溶液的径向分布函数. 采用多峰拟合中的 Gaussian 法对径向分布函数中金属离子第一水合层附近的叠加峰进行了处理, 多峰拟合结果与实验结果吻合得很好. 通过将拟合数据与已报道的溶液结构和晶体结构对比分析, 确定了每个拟合峰的归属. 多峰拟合结果分析表明, Rb^+ 和 Cs^+ 第一水合层配位数为 6, 为变形的八面体构型. 两种溶液中都存在着金属离子和硫酸根离子接触离子对: $\text{Rb}-\text{S}$ 和 $\text{Cs}-\text{S}$ 的特征距离分别为 0.407 和 0.427 nm. 研究证实, 多峰拟合有助于阐述溶液中离子的水合结构.

关键词: 同步辐射; X 射线散射; 径向分布函数; 多峰拟合; 水合结构

中图分类号: O645

Application of Gaussian Multi-Peak Fitting to Radial Distribution Function

FENG Wang-Sheng^{1,3} FANG Yan¹ XU Ji-Xiang^{1,3} FANG Chun-Hui^{1,*}
JIA Quan-Jie² WANG Huan-Hua² JIANG Xiao-Ming²

⁽¹⁾ Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining 810008, P. R. China; ⁽²⁾ Institute of High Energy Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, P. R. China; ⁽³⁾ Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, P. R. China)

Abstract: Aqueous structures with salt to water molar ratios of 1:30 (Rb_2SO_4) and 1:14 (Cs_2SO_4) were measured by X-ray scattering of synchrotron radiation. The radial distribution functions (RDF) of the two example solutions were obtained by analyzing the scattering data. RDF overlapped peaks near the first hydration shell were dealt with Gaussian multi-peak fitting. The fitting data were agreed well with the experimental data. The ascription of every fitting peak was determined by comparing the fitting data with hydrated ion and crystal structure data reported in literatures. The analysis of fitting result indicates that the coordination number of Rb^+ and Cs^+ is six in the first hydration shell, and the spatial structures are both distorted octahedrons. The contact ion pairs of metal ions with sulphate ion exist in two solutions where the characteristic distances of $\text{Rb}-\text{S}$ and $\text{Cs}-\text{S}$ were determined to be 0.407 and 0.427 nm, respectively. The study demonstrated that multi-peak fitting was useful for interpreting the hydrated structure of ions.

Key Words: Synchrotron radiation; X-ray scattering; Radial distribution function; Multi-peak fitting; Hydrated structure

Received: September 25, 2007; Revised: December 3, 2007; Published on Web: January 9, 2008.

*Corresponding author. Email: fangch@isl.ac.cn; Tel: +86971-6317021.

国家自然科学基金(20373083)资助项目

© Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

径向分布函数(RDF)不仅是研究溶液中离子水合结构的重要途径,而且是发展晶格模型和径向分布模型两大类溶液理论的重要基础^[1]. X 射线散射法是目前测量液体 RDF 的有效方法之一. 由于液体具有各向同性、短程有序的特点,使得液体 X 射线散射能力比晶体周期有序的衍射能力低得多,因此液体结构的测量很困难. 实验室用衍射仪测量液体 RDF 时,为了满足统计计数误差,往往需要数天甚至一周才能完成. 同步辐射光源亮度大、稳定性高、方向性强、平行性好,恰好克服实验室衍射仪测量的缺点,可以大大缩短实验时间,是获得高精度 RDF 的重要方法. 迄今为止,用同步辐射光源研究水溶液 RDF 还非常少. Hura 等^[2,3]采用平板样品池透射法,用 Lawrence Berkeley 国家实验室 ALS(Advanced Light Source)光源获得了纯水高质量 RDF; Wilson 等^[4]采用圆柱样品池透射法,用 Argonne 国家实验室 APS(Advanced Photon Source)光源研究了钽二聚体水解过程;房春晖等^[5]新近报道了采用平板样品池反射法用北京正负电子对撞机 BSRF(Beijing Synchrotron Radiation Facility)光源研究水溶液结构的方法.

溶液结构信息的解析也是很困难的. 通常用几何模型计算和精修等方法解析 RDF^[6,7],虽然具有较为明确的物理意义,但文献中模型计算与实验结果吻合程度相当差^[8],并且非常费时. 即使同步辐射光源能够获得精确的 RDF,作为全径向分布函数,峰互相重叠或畸变也不可避免. 这时要想准确确定出各峰的位置,就必须对谱峰解叠或去卷积,把测得的重叠峰还原成组成它的各个单峰. 重叠峰既应含有洛伦兹分布成分,又应含有高斯分布成分. 前者主要与谱峰的物理属性有关,后者主要与谱仪的分辨率有关^[9]. 通常高斯宽度比洛伦兹宽度大得多,因而在大多数情况下,单用高斯线型往往也能得到满意的结果. 目前多峰拟合在其它领域的应用很广泛^[10-12],但尚未见到用到溶液 RDF 解析.

本文旨在用 Gaussian 多峰拟合法,对同步辐射散射法测定的 $\text{Rb}_2\text{SO}_4 \cdot 30\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Cs}_2\text{SO}_4 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ 溶液径向分布函数中金属离子第一水合层附近的交叠峰进行处理.

1 实验部分

由新疆有色金属研究院生产的分析纯碳酸铷和碳酸铯与优级纯硫酸反应,制备硫酸铷和硫酸铯,并

重结晶进一步提纯. 去离子水经过石英二次蒸馏水器蒸馏,电导为 $1.0 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$. 用硫酸钡重量法分析得 Rb_2SO_4 和 Cs_2SO_4 溶液的盐水摩尔比分别为 1:30 和 1:14. 按照 Huber 五圆测角仪测角头的尺寸大小来设计加工液体样品池. 样品室大小为 $20 \text{ mm} \times 20 \text{ mm} \times 20 \text{ mm}$. 采用厚度为 0.1 mm 的铍窗口,其 μT (μ 为窗口材料线的吸收因子, T 为窗口的厚度)由透射法^[13]实验精确测定.

液体散射实验是在北京正负电子对撞机国家实验室 BSRF 4WLC 束线站上完成. 选择光子能量为 13.9 keV , 对应于波长 $\lambda = 0.0892 \text{ nm}$ 的单色光. 采用 φ - 2θ 扫描模式分三段进行室温散射数据采集,累积计数低角在 6×10^4 以上,高角在 2×10^4 以上,统计计数误差控制在 $\pm 1\%$ 以内. 详尽实验细节参见文献[5].

2 数据处理

散射测量得到的强度数据,首先经过空气散射扣除、窗口材料校正扣除、样品溶液吸收校正和分段数据的组合,然后进行数据平滑、几何因子校正和储存环平面偏振校正,采用积分法将散射数据标度到电子单位. 结构函数 $i(\mathbf{s})$ 按下式计算:

$$i(\mathbf{s}) = K \cdot I_p(\mathbf{s}) - \sum_{i=1}^{N_{\text{atom}}} x_i [f_i^2(\mathbf{s}) + (\Delta f_i'')^2 + \text{del}(\mathbf{s}) \cdot I_i^{\text{incoh}}(\mathbf{s})] \quad (1)$$

式中, \mathbf{s} 为散射向量; K 表示标度系数; $I_p(\mathbf{s})$ 是偏振校正强度; $K \cdot I_p(\mathbf{s})$ 是电子单位散射强度; x_i 是溶液中化学计量体积 V 中 i 原子的数目; $f_i(\mathbf{s})$ 为经过异常散射实部校正的原子散射因子,即 $f_i(\mathbf{s}) = f_i^0(\mathbf{s}) + \Delta f_i'$, 其中 $f_i^0(\mathbf{s})$ 是 $\sin\theta/\lambda$ 的函数,直接取自文献[14]并插值, $\Delta f_i'$ 和 $\Delta f_i''$ 是 X 射线能量的函数,分别由文献[14]数据进行多项式拟合并计算出 13.9 keV 的校正量; $\Delta f_i''$ 为 i 原子的异常散射虚部校正项;由于散射光路未安装单色器, $\text{del}(\mathbf{s})$ 函数取值为 1; $I_i^{\text{incoh}}(\mathbf{s})$ 是 Compton 散射强度,由文献[14]数据插值后乘以 13.9 keV 时 Breit-Dirac 反冲因子得到; N_{atom} 是化学计量体积内不同种类原子的总数目.

由 \mathbf{s} 加权结构函数 $\mathbf{s} \cdot i(\mathbf{s})$, 进行傅立叶变换可得到径向分布函数 $D(r)$:

$$D(r) = 4\pi r^2 \rho_0 + (2r/\pi) \int_0^{s_{\text{max}}} \mathbf{s} \cdot i(\mathbf{s}) \cdot M(\mathbf{s}) \cdot \sin(sr) d\mathbf{s} \quad (2)$$

式中, r 为径向距离; ρ_0 为样品溶液散射角为 0° 时平均电子散射能力 ($\text{e}^2 \cdot \text{nm}^{-3}$), 即样品的平均电子密度,

$$\rho_0 = \left[\sum_{i=1}^{N_{\text{atom}}} x_i f_i(0) \right]^2 / V, f_i(0) \text{ 为第 } i \text{ 种原子 } \mathbf{s}=0 \text{ 时的原子散}$$

射因子. $M(s)$ 为修饰函数, $M(s)=\{\sum_{i=1}^{N_{\text{atom}}} x_i[f_i^2(0)+(\Delta f_i'')^2]/\sum_{i=1}^{N_{\text{atom}}} x_i[f_i^2(s)+(\Delta f_i'')^2]\} \cdot \exp(-k \cdot s^2)$, 阻尼因子 k 可任意选择. 将方程(2)移项, 得差值径向分布函数:

$$D(r)-4\pi r^2\rho_0=(2r/\pi)\int_0^{s_{\text{max}}}\mathbf{s}\cdot i(\mathbf{s})\cdot M(\mathbf{s})\cdot \sin(\mathbf{s}r)\mathrm{d}\mathbf{s}\quad (3)$$

经过液体样品池窗口校正、吸收校正及分段交叠数据组合等数据处理后, 采用液体同步辐射 X 射线散射 FORTRAN 程序包 KURVLR 2005 for SR^[15]计算 $i(s)$ 和 RDF. 用自编小程序 Atom_Dist.for 计算晶体中原子间距. 用 Origin 7.0 进行高斯多峰拟合计算.

3 结果与讨论

对盐水摩尔比分别为 1:30 和 1:14 的 Rb_2SO_4 和 Cs_2SO_4 溶液的 RDF 分别进行高斯多峰拟合. 图 1 表示 $\text{Rb}_2\text{SO}_4\cdot 30\text{H}_2\text{O}$ 差值 RDF 0.235–0.440 nm 范围内多峰拟合结果. 表 1 列出了图 1 中拟合峰的四个参数, 包括峰面积、峰中心位置、峰宽度和峰高.

图 1 中 0.290 nm 主峰可分为 0.282 和 0.300 nm 两个峰. 前者应归属于水分子间氢键 $\text{O}-\text{O}$ 相互作用, 与冰晶体^[16]X 射线衍射和液体水^[17]X 射线散射结果接近, 与 D'Angelo 等^[18]研究 RbI 溶液体系所得

结果 0.282 nm 基本一致; 后者是溶液中 $\text{Rb}^+-\text{O}(\text{H}_2\text{O})$ 作用距离, 这与文献[18]获得的 $\text{Rb}^+-\text{O}(\text{H}_2\text{O})$ 平均作用距离 0.298 nm 相吻合, 与文献[19]卤化物分子动力学(MD)模拟得到的 0.29 nm 较接近. 0.356 nm 处出现的峰可判定为 $\text{S}(\text{SO}_4^{2-})-\text{O}(\text{H}_2\text{O})$ 相互作用, 这与 Ohtaki 等^[20]总结的过渡金属硫酸盐水溶液结构中 $\text{S}-\text{O}$ 距离均值 0.38 nm 有些偏差, 这可能是由于接触离子对形成, SO_4^{2-} 水合数变小, $\text{S}(\text{SO}_4^{2-})-\text{O}(\text{H}_2\text{O})$ 作用距离变短的缘故. 多峰拟合曲线中 0.407 nm 处出现的峰, 根据我们重新计算 $\text{Rb}_2[\text{Mn}(\text{II})(\text{H}_2\text{O})_6](\text{SO}_4)_2$ 晶体^[21]中 $\text{Rb}-\text{S}(\text{SO}_4^{2-})$ 间距为 0.400 nm, 可以解释为 $\text{Rb}^+-\text{S}(\text{SO}_4^{2-})$ 的距离. 由余弦定理计算的 $\angle \text{Rb}^+-\text{O}-\text{S}$ 为 126° , 在文献[20]总结的 $\angle \text{M}-\text{O}-\text{S}$ 数值范围之内. 这个 $\angle \text{Rb}^+-\text{O}-\text{S}$ 数值暗示, SO_4^{2-} 是以单齿形式配位到 Rb^+ , 而不是双齿螯合配位. 双齿或三齿螯合的 $\text{Rb}-\text{S}$ 距离远比 0.407 nm 小.

图 1 中最后一个拟合峰可归为水合阳离子变形八面体的棱长, 即 $\text{cis-O}(\text{H}_2\text{O})-\text{O}(\text{H}_2\text{O}/\text{OSO}_3^-)$ (顺式)相互作用. 如果 Rb^+ 离子第一水合层配位数为 6, 形成正八面体, 则 $\text{cis-O}(\text{H}_2\text{O})-\text{O}(\text{H}_2\text{O}/\text{OSO}_3^-)$ 间距应该为 $\text{Rb}^+-\text{O}(\text{H}_2\text{O})$ 间距的 $\sqrt{2}$ 倍, 即峰位大致出现在 0.424 nm 附近. 由于接触离子对的形成, 正八面体发生变形, 0.419 nm 处出现的拟合峰可解释为

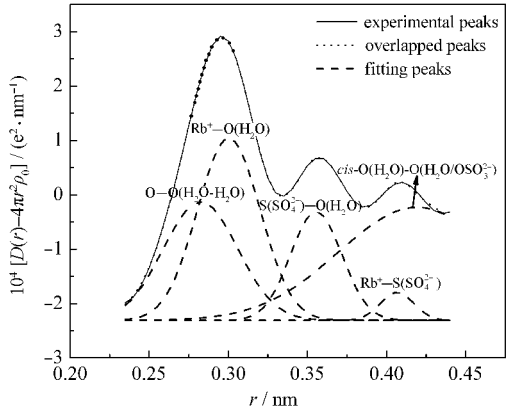


图 1 $\text{Rb}_2\text{SO}_4\cdot 30\text{H}_2\text{O}$ 溶液的径向分布函数和拟合峰
Fig.1 Radial distribution function and fitting peaks of $\text{Rb}_2\text{SO}_4\cdot 30\text{H}_2\text{O}$ solution

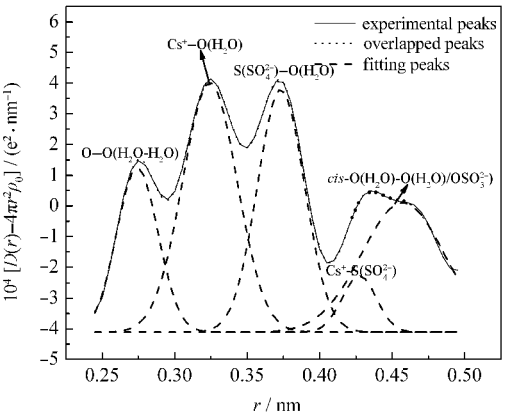


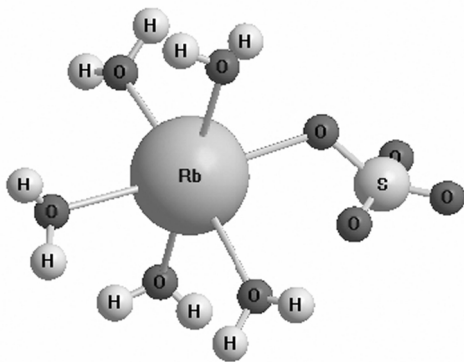
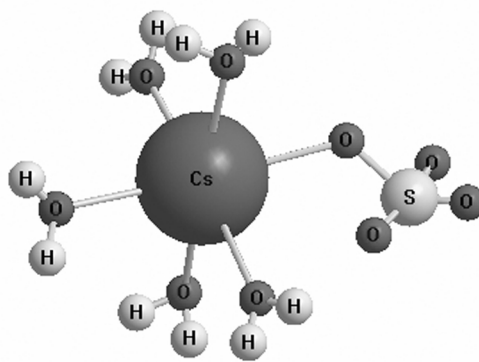
图 2 $\text{Cs}_2\text{SO}_4\cdot 14\text{H}_2\text{O}$ 溶液的径向分布函数和拟合峰
Fig.2 Radial distribution function and fitting peaks of $\text{Cs}_2\text{SO}_4\cdot 14\text{H}_2\text{O}$ solution

表 1 $\text{Rb}_2\text{SO}_4\cdot 30\text{H}_2\text{O}$ 溶液多峰拟合峰的参数
Table 1 Multi-peak fitting parameters of $\text{Rb}_2\text{SO}_4\cdot 30\text{H}_2\text{O}$ solution

Peak	10^4 Area(e^2)	Center(nm)	Width(nm)	10^4 Height($e^2\cdot\text{nm}^{-1}$)
$\text{O}-\text{O}(\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O})$	0.128	0.282	0.047	2.178
$\text{Rb}^+-\text{O}(\text{H}_2\text{O})$	0.167	0.300	0.040	3.353
$\text{S}(\text{SO}_4^{2-})-\text{O}(\text{H}_2\text{O})$	0.081	0.356	0.032	1.998
$\text{Rb}^+-\text{S}(\text{SO}_4^{2-})$	0.138	0.407	0.021	0.517
$\text{cis-O}(\text{H}_2\text{O})-\text{O}(\text{H}_2\text{O}/\text{OSO}_3^-)$	0.258	0.419	0.099	2.079

表 2 $\text{Cs}_2\text{SO}_4 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ 多峰拟合峰的参数Table 2 Multi-peak fitting parameters of $\text{Cs}_2\text{SO}_4 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$

Peak	10^4 Area(e^2)	Center(nm)	Width(nm)	10^4 Height($e^2 \cdot \text{nm}^{-1}$)
O—O(H_2O — H_2O)	0.191	0.274	0.028	5.380
Cs^+ —O(H_2O)	0.383	0.324	0.038	8.127
S(SO_4^{2-})—O(H_2O)	0.322	0.373	0.032	7.915
Cs^+ —S(SO_4^{2-})	0.054	0.427	0.023	1.849
<i>cis</i> -O(H_2O)—O($\text{H}_2\text{O}/\text{OSO}_3^-$)	0.301	0.457	0.057	4.217

图 3 水合接触离子对 $\text{Rb}^+(\text{SO}_4^{2-})$ 示意图Fig.3 Schematic diagram of hydrated contact ion pair $\text{Rb}^+(\text{SO}_4^{2-})$ 图 4 水合接触离子对 $\text{Cs}^+(\text{SO}_4^{2-})$ 示意图Fig.4 Schematic diagram of hydrated contact ion pair $\text{Cs}^+(\text{SO}_4^{2-})$

变形八面体的 *cis*-O(H_2O)—O($\text{H}_2\text{O}/\text{OSO}_3^-$)距离。

图 2 和表 2 分别列出溶液的样品 $\text{Cs}_2\text{SO}_4 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ 的差值径向分布函数 0.24–0.50 nm 范围内多峰拟合结果. 从实验峰线和叠加峰线重合程度可以看出拟合效果很好。

0.274 nm 处出现的峰可解释为水分子间氢键 O—O 距离; 0.324 nm 处出现的峰可指定为 Cs^+ —O(H_2O)距离, 这比 Nakano 等^[22]用 EXAFS(extended X-ray absorption fine structure)和 MD 模拟得到的 0.316 nm 要大, 而与 Christian QM/MM(quantum mechanical/molecular mechanical)MD 方法^[23]获得的平均值 0.325 nm 非常接近. 0.373 nm 处出现的峰是 S 原子与水分子中氧原子的距离 S(SO_4^{2-})—O(H_2O), 与 Ohtaki 等^[20]总结的多种硫酸盐水溶液 S(SO_4^{2-})—O(H_2O)距离 0.38 nm 吻合较好; $\text{Cs}^+(\text{SO}_4^{2-})$ 接触离子对 Cs—S 的特征距离 0.427 nm, 与由 $\text{CsMn}[\text{H}(\text{SO}_4)_2](\text{H}_2\text{O})_2$ ^[24]晶体计算的 Cs^+ -S(SO_4^{2-})距离 0.431 nm 非常接近. 由余弦定理计算的 $\angle \text{Cs-O-S}$ 为 124° , 同时表明硫酸根在水溶液中以单齿配位形式存在. 0.457 nm 处出现的峰解释为水合铯离子八面体的棱长, 即 *cis*-O(H_2O)—O($\text{H}_2\text{O}/\text{OSO}_3^-$)峰, 大约是 Cs^+ —O(H_2O)距离 0.324 nm 的 $\sqrt{2}$ 倍. 由此可以间接证实, 水合铯离子第一水合层配位数为 6, 空间构型也为变形的八面体. 由于 Cs^+ 对溶液中氢键的网络格结构破坏能力很强, 第二

配位层结构很难确定。

图 3 和图 4 分别给出水合接触离子对 $\text{Rb}^+(\text{SO}_4^{2-})$ 和 $\text{Cs}^+(\text{SO}_4^{2-})$ 结构示意图。

上述结果表明, 多峰拟合对溶液全径向分布函数重叠峰的解叠是非常有用的. 由多峰拟合结果与溶液结构和晶体结构数据对比分析, 确定了文献尚未报道的接触离子对 $\text{Rb}^+(\text{SO}_4^{2-})$ 和 $\text{Cs}^+(\text{SO}_4^{2-})$, R_s—S 和 Cs—S 的特征距离分别为 0.407 nm 和 0.427 nm, 并证实这些接触离子对中硫酸根是以单齿形式配位. 水合铷离子和水合铯离子第一水合层配位数都为 6, 为变形的八面体构型. 高斯多峰拟合给出的单峰, 与溶液中各种相互作用都有很好的对应关系. 拟合峰的叠加峰与实验 RDF 吻合较好。

致谢: 本工作 X 射线散射实验在中国科学院高能物理研究所完成, 化学实验和全部计算在中国科学院青海盐湖研究所完成. 作者对徐光宪先生多年来关心和支持溶液结构研究, 表示衷心感谢. 林联君和秦绪峰参加本工作的化学分析. 在此对实验协助人员表示感谢!

References

- Fang, C. H.; Fang, Y. *Journal of Salt Lake Research*, **2006**, *14*(3): 52 [房春晖, 房 艳. 盐湖研究, **2006**, *14*(3): 52]
- Hura, G.; Sorenson, J. M.; Glaeser, R. M.; Head-Gordon, T. *J. Chem. Phys.*, **2000**, *113*(20): 9140
- Sorenson, J. M.; Hura, G.; Glaeser, R. M.; Head-Gordon, T.

- J. Chem. Phys.*, **2000**, **113**: 9149
- 4 Wilson, R. E.; Skanthakumar, S.; Sigmon, G.; Burns, P. C.; Soderholm, L. *Inorg. Chem.*, **2007**, **46**(7): 2368
- 5 Fang, C. H.; Fang, Y.; Jia, Q. J.; Wang, H. H.; Jiang, X. M.; Wang, Y. Z.; Chen, Y.; Lin, L. J.; Qin, X. F. *Journal of Nuclear Techniques*, **2007**, **30**(7): 560 [房春晖, 房 艳, 贾全杰, 王焕华, 姜晓明, 王玉柱, 陈 雨, 林联君, 秦绪峰. 核技术, **2007**, **30**(7): 560]
- 6 Takamuku, T.; Nakamizo, A.; Tabata, M.; Yoshida, K. *J. Molecular Liquids*, **2003**, **103–104**: 143
- 7 Caminiti, R.; Johansson, G. J. *Acta Chimica Scandinavica A*, **1981**, **35**: 373
- 8 Johansson, G. *Adv. Inorg. Chem.*, **1993**, **39**: 159
- 9 Ma, L. D.; Yang, F. J. Introduction to synchrotron radiation applications. Shanghai: Fudan University Press, 2001: 259 [马礼敦, 杨福家. 同步辐射应用概论. 上海: 复旦大学出版社, 2001: 259]
- 10 Li, R. H.; Jiang, Z. P.; Shi, S. Q.; Yang, H. W. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2003**, **19**(2): 154 [李睿华, 蒋展鹏, 师绍琪, 杨宏伟. 物理化学学报, **2003**, **19**(2): 154]
- 11 Ren, Z. Y.; Wang, S. C.; Xin, Y. Y.; He, J. F.; Cai, X.; Hou, X. *Acta Photonica Sinica*, **2002**, **31**(12): 1462 [任兆玉, 王水才, 辛越勇, 贺俊芳, 蔡 霞, 侯 洵. 光子学报, **2002**, **31**(12): 1462]
- 12 Xu, J. H.; Sun, X. D.; Lu, W. Q.; Gao, H. J. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **1992**, **8**(3): 358 [许建和, 孙贤达, 卢为琴, 高鸿锦. 物理化学学报, **1992**, **8**(3): 358]
- 13 Kaelble, E. F. Handbook of X-rays. New York: Magraw-Hill Inc., 1967: 441
- 14 Prince, E. International tables for crystallography VIII. 3rd ed. London: Kluwer Acad. Pub. Dordrecht, 2004: 230, 255, 555, 658
- 15 Fang, C. H.; Fang, Y.; Wang, L. Y. Handbook of solution structure of X-ray data analyzing program KURVLR and structure parameter refinement program PUTLSQ. Xining: Science-Technology Documentation of Institute of Salt Lakes, 1997: 186 [房春晖, 房 艳, 王鲁英. 液体结构 X 射线数据处理程序包 KURVLR 和结构参数精细化程序包 PUTLSQ 使用手册. 西宁: 盐湖研究所科技档案, 1997: 186]
- 16 Lobban, C.; Finney, J. L.; Kuhs, W. F. *Nature*, **1998**, **391**: 268
- 17 Narten, A. H.; Levy, H. A. *J. Chem. Phys.*, **1971**, **55**: 263
- 18 D'Angelo, P.; Persson, I. *Inorg. Chem.*, **2004**, **43**(11): 3543
- 19 Koneshan, S.; Rasaiah, J. C.; Lynden-Bell, R. M.; Lee, S. H. *J. Phys. Chem. B*, **1998**, **102**(21): 4193
- 20 Ohtaki, H.; Radnai, T. *J. Chem. Rev.*, **1993**, **93**(3): 1178
- 21 Euler, H.; Barbier, B.; Klumpp, S.; Kirfel, A. *J. New Crystal Structures*, **2000**, **215**: 473
- 22 Nakano, M.; Kawamura, K.; Ichikawa, Y. *J. Applied Clay Science*, **2003**, **23**: 15
- 23 Schwent, C. F.; Hofer, T. H.; Rode, B. M. *J. Phys. Chem. A*, **2004**, **108**(9): 1509
- 24 Troyanov, S. I.; Morozov, I. V.; Kemnitz, E. *J. Crystallography Reports*, **2002**, **47**(5): 768