

钠磷酸盐精细结构的拉曼光谱解析

赵思杰, 尤静林*, 陈辉, 蒋国昌

上海大学材料科学与工程学院, 上海 200072

摘要 构建了钠磷酸盐精细结构团簇, 应用量子化学从头计算方法, 采用闭壳层 Hartree-Fock (RHF) 方法和 6-31 G(d, p) 基组优化构型, 进行了拉曼光谱的模拟计算。引入 SIT 应力指数标识磷酸盐局部微观精细结构, 讨论和分析了磷酸盐在高频区的非桥氧对称伸缩振动的特征谱峰。结果表明 SIT 值与相应结构特征谱峰的拉曼位移呈良好相关性。采用高温拉曼光谱仪测定了 $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ 固态及熔体的变温拉曼光谱, 观察到了 $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ 在 873 ~ 1 073 K 间的相变。 $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ 晶体的微结构单元为 Q_1^i 与 Q_2^{1i} , 其理论含量比例为 2 : 1。随着温度升高, $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ 的主要峰包中心向低频移动, 熔融后体系中出现了 Q_0 , Q_1^i , Q_2^i , Q_2^{1i} , Q_2^{2i} 等多种精细结构单元, 导致其拉曼光谱的展宽与不对称性的出现。这些概念的建立和运用为磷酸盐熔体及玻璃的拉曼光谱的定量分析奠定了基础。

关键词 磷氧四面体; 熔体; 量子化学从头计算; 四面体应力指数

中图分类号: O614.43 **文献标识码**: A **DOI**: 10.3964/j.issn.1000-0593(2009)07-1884-05

引言

磷酸盐以其广泛的应用引起了人们的兴趣, 近年来科技的长足发展更带来了一系列新应用, 如电子、材料、生物等领域, 低温密封玻璃、稀土离子晶核、电子倍增玻璃等^[1]。物质的宏观性质与其微观结构有很重要的关系, 磷酸盐的微观结构研究引起了高度关注。对物质在高压、高温等极端条件下实时检测高温乃至熔体的特征, 显得尤为重要。高温拉曼光谱在冶金、材料、加工和晶体生长等领域中都有广泛的应用。近年来发展起来的高温拉曼光谱技术以其工作温度高, 可直接提供熔体中原子簇全面信息并可实时反映相变^[2]等特点, 成为高温 X 射线衍射、高温核磁共振等方法之外研究熔盐熔渣等高温及熔体结构的主要手段^[3,4]。

熔体与玻璃有着很大差别, 很多人使用玻璃态来代替熔体进行研究^[5], 带来了不可避免的偏差。Tatsumisago 等^[6]阐述了玻璃和高温实时测定的区别。 $(1-x)\text{Na}_2\text{O} \cdot x\text{P}_2\text{O}_5$ 磷酸盐体系的基本结构单元是^[7]以磷原子为中心的四面体结构。磷氧四面体单元一般被称作 Q_i , i 代表磷氧四面体单元中的桥氧数。Brow 等^[8]用核磁共振方法研究了不同成分磷酸盐的化学位移, 结果显示当碱性氧化物含量增大时, 体系的网状结构逐渐解聚为环状体或链状体、单体, i 值

不断减小。磷酸盐体系中存在 $2[\text{PO}_4] \rightleftharpoons Q_1 + Q_3$ 关系^[9]。 $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ 中存在两种基本结构单元, 即部分 Q_1 与 Q_2 , 比例为 2 : 1。郭迎峰等^[10]报道了磷酸钠结构的高温拉曼光谱, 实测了磷酸钠相变前后的拉曼光谱, 并分析了各峰的归属。Van Wazer 等^[11]报道了 $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ 的高温相及低温相。随着计算机技术的迅速发展, 量子化学计算方法在微结构研究中日益得到人们的重视, 相关研究工作取得了很大的进展。针对钠磷酸盐玻璃的分子轨道以及振动频率等性质, Uchino 等^[12-14]使用量子化学从头计算方法进行了研究, 结果与实验比较吻合。郭迎峰等报道了在 3-21 G 基组下对磷酸钠体系团簇的从头计算研究。但相关的工作仅就磷氧四面体本身的桥氧数来进行分析。

本文采用量子化学从头计算方法, 使用 Gaussian03W 量子化学软件对 $(1-x)\text{Na}_2\text{O} \cdot x\text{P}_2\text{O}_5$ 体系精细结构团簇进行了结构优化, 计算了其拉曼频率; 同时还测定了 $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ 的常温及高温拉曼光谱, 研究了其固态直至熔体的结构随温度的变化, 将实验与计算结果进行了对比分析。

1 实验部分

光谱测量系统由上海市现代冶金和材料制备重点实验室对现有的 Jobin Yvon U1000 型拉曼光谱仪改造而成。激光

收稿日期: 2008-03-06, 修订日期: 2008-06-09

基金项目: 国家自然科学基金项目(50334040, 50472104, 40743017)和上海市教育委员会科研创新项目(08YZ11)资助

作者简介: 赵思杰, 1979 年生, 上海大学材料科学与工程学院硕士研究生 e-mail: zhaosijie@hotmail.com

*通讯联系人 e-mail: jlyou@staff.shu.edu.cn

光源使用 Coherent Compass 501QM-VD 型半导体脉冲激光器。激光波长为 532 nm, 脉冲频率 10 kHz。高温炉采用铬酸钼加热棒加热, 最高温度可达 2 023 K, 平均升温速率为 $5 \cdot \text{min}^{-1}$, 炉温控制精度为 ± 3 。光路采用背散射和共焦收集系统, 并聚焦于单色仪的入射狭缝上, 常温时狭缝宽度为 300 μm , 高温时采用 500 ~ 800 μm 。单色仪最大分辨率为 0.2 cm^{-1} 。

样品制备: 将化学纯 $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ 在 1 273 K 高温下加热, 淬冷, 然后在 873 K 下保温 48 h。取出后将粉末在玛瑙研钵中研碎, 制成较细的粉末, 取 2 g 左右放入铂铑坩埚以备测量。在进行光谱测量前, 高温炉在相应的温度上保温约 30 min, 以保证样品在每一个温度点上都达到热平衡。

2 结果与讨论

2.1 量子化学从头计算

Raman 光谱的精细结构反映了微结构单元连接的复杂性, 采用精细结构描述有利于在更深层次和更大的空间范围来认识微结构。You 等^[15]针对硅酸盐体系定义了硅氧四面体结构单元描述符号。考虑到磷酸盐与硅酸盐具有类似的结构, 本工作中定义了磷氧四面体结构单元描述符号为

$Q_{i(m_1 m_2 \dots m_n)}^{n_1 n_2 \dots n_i}$, 其中 i 为该磷氧四面体的桥氧数, $n_1, n_2, \dots, n_i$ 为邻接磷氧四面体的桥氧数, m 为该磷氧四面体参与成环的数目, h, q 和 t 则分别代表六元(hexagon)、四元(quadrangle)和三元(trigon)环。

You 等^[15]为阐明拉曼振动的微观应力作用机制, 定义了硅氧四面体应力指数 SIT。本工作中定义了磷氧四面体应力指数 SIT 如下式

$$\text{SIT} = {}^1X_i + \alpha R \quad (1)$$

$${}^1X_i = \frac{1}{i+1} \sum_{j=0}^i \sqrt{Q_i Q_{(j)}} \quad (2)$$

$$R = \sum_{i=1}^m \frac{1}{n_i - 2} \quad (3)$$

其中, ${}^1X, \alpha, R$ 分别是磷氧四面体的一阶点价、拟合系数和环对磷氧四面体应力的贡献。 Q_i 值即单个磷氧四面体的桥氧数, 考虑到磷原子具有 5 个最外层电子, 且在 P_2O_5 中存在双键氧, 随着碱金属阳离子浓度的增大, 其原子轨道杂化情况发生改变, 双键氧起到了很强的调节作用, 故增加了其本征 Q_i 值的权重: $Q_{(j)}$ 是中心磷氧四面体 Q_i 及其相邻的第 i 个磷氧四面体的桥氧数, $j=0$ 时, $Q_{(j)}$ 即为中心磷氧四面体的桥氧数; 考虑到在计算结果中成环数目相同时, 不同环接情况下对团簇的拉曼位移并不大, 选取 6 元环情况下的应力

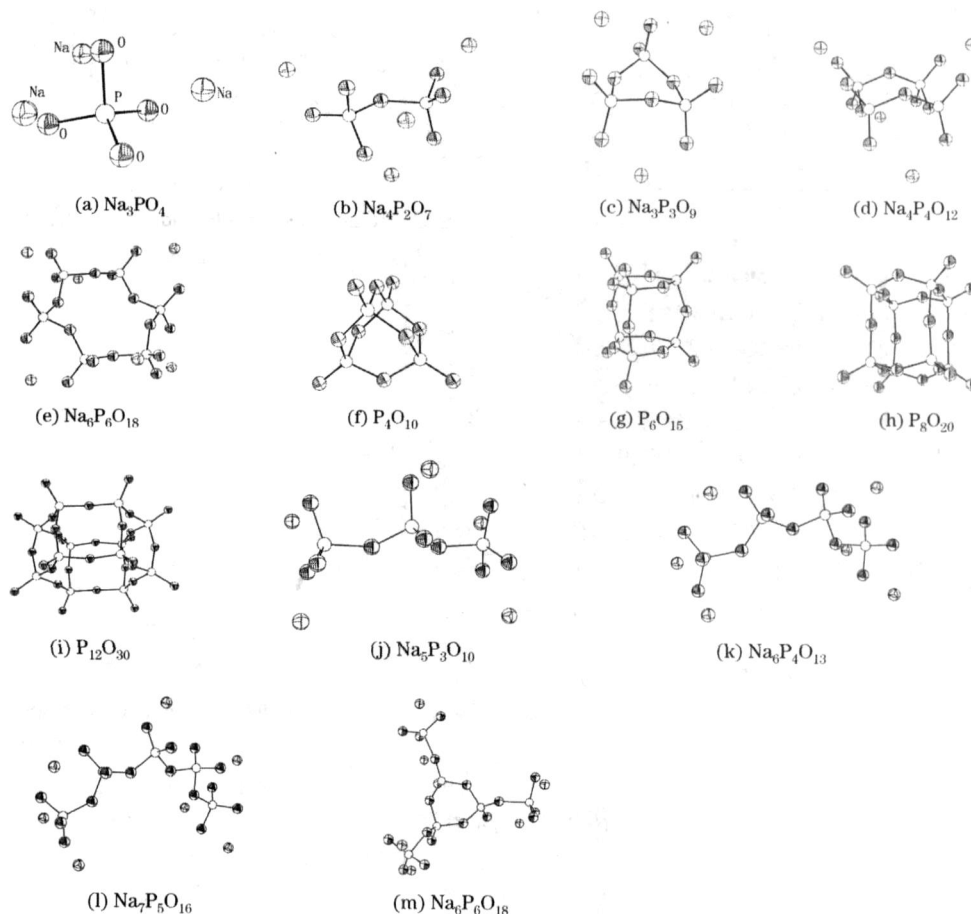


Fig 1 Diagrams of model clusters containing different connections of phosphorus-oxygen tetrahedra. Element labels are all the same as in the diagram of Na_3PO_4 (a)

贡献作为基准, 即 $n_i = 6$, 只考虑成环数目的影响, m 为该磷氧四面体作为节点形成的环的数目。如图 1 中 m 图, 对其中的任意一个参与成环的磷氧四面体有

$$\text{SIT} = {}^1X_i + \alpha R = \frac{1}{3+1} (\sqrt{3 \times 3} + \sqrt{3 \times 3} + \sqrt{3 \times 3} + \sqrt{3 \times 1}) + 1 \times \frac{1}{6-2} = 2.68 + 0.25 = 2.93$$

构建了采用精细结构描述的磷酸盐团簇, 主要参考了五氧化二磷晶体局部结构^[16-21]与磷酸盐晶体的局部结构^[22-26], 在不同桥氧数和成环状况下, 考虑了等价连接(两个微环境完全相同的磷氧四面体间的连接)与不等价连接, 图 1 给出了计算所搭建的团簇。本工作中使用 Gaussian03W 量子化学软件, 采用 Restricted Hartree-Fock 自洽场方法, 在 6-31G(d, p) 基组水平上对图 1 所示精细结构单元进行了空间结构优化, 并使用相同的基组和方法计算了其拉曼振动频率及拉曼活性。拟合了相应成分的磷酸盐及团簇的 SIT 值, 图 2 给出了 $(1-x)\text{Na}_2\text{O} \cdot x\text{P}_2\text{O}_5$ 体系中, 磷酸盐晶体与计算所选用的团簇中 O_{nb} (非桥氧) 的对称伸缩振动频率与相应 SIT 的关系, 以及计算值(实线)与实验值(虚线)之间的相关性。

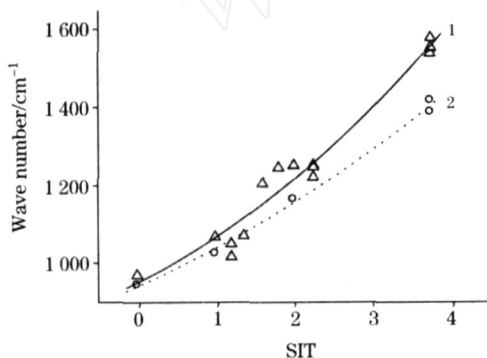


Fig 2 Relationship between SIT and Raman shift of binary sodium phosphates

图中实验数据来源: Q_0 , Q_1 , Q_2 均为本工作的实验数据, Q_3 即 P_2O_5 的拉曼特征峰分别来自 Sean J. Gilman, et al^[27]及 Beattie, et al^[28]

图 2 中显示, 桥氧受到的约束比非桥氧大, 表现出高的应力状态与拉曼位移, 磷酸盐 SIT 值随磷氧四面体桥氧数的增大而增大。而在磷酸盐团簇的计算中, 特别是 Q_3 系列团簇中, 计算得到的拉曼振动频率与实验值有一定差异, 其原因可能在于单个团簇无法模拟磷酸盐的实际微环境, 团簇中原子的应力环境较简单, 忽略了周围原子的影响。整个体系中团簇的 SIT 值按照其邻接团簇由简单到复杂, 即 i 值的增大的顺序而升高, 同时拉曼位移也增大。在 Q_2 及 Q_3 系列团簇的计算中, 构造了成环状况下的磷酸盐团簇, 成环团簇与不成环团簇的拉曼特征峰有明显差异, 但其环接状况(成环四面体数)不同并未体现出很大差异, 这表明磷氧四面体的连接本身具有较强的键角调节能力。

结果表明, SIT 指数与其拉曼特征频率呈良好的相关性, 可以用来预测已知成分磷酸盐的拉曼位移以及已知拉曼位移磷酸盐的成分, 并可以用来分析实际玻璃及熔体中包络线所对应的微结构单元。对于不同桥氧数的磷氧四面体, 其

SIT 指数不同, 拉曼特征频率相差也较大; 聚合方式(成环或成链)的不同, 应力指数也有一定差异。引入精细结构有助于解释磷酸盐的结构与拉曼谱图的相关性, 并同时考虑等价与不等价连接的情况, 才能合理地解释高温以及熔体的谱峰展宽以及不对称性。

2.2 $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ 的升温拉曼光谱及其解析

$\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ 的升温拉曼光谱见图 3, 1029 cm^{-1} 处特征峰的中心波数随温度的升高向低波数移动, 谱峰强度随着温度的升高逐渐减弱, 600 cm^{-1} 波数以前的属于弯曲振动及阳离子振动^[8,14]的峰包到高温时变得平坦。样品到达熔态时, 阳离子处于游离状态, 相应的拉曼位移强度难以识别, 这应归因于温度升高, 键长和键角的分布展宽, 以及高温背景的增强导致信号强度相对变弱。图 4 为不同温度下主要峰包中心波数值随温度的变化曲线。如图中所示, 在 873 到 1073 K 之间, 曲线斜率明显变化, 因为在此温度区间样品由低温相向高温相转变。频率红移是随着温度的升高, 化学键变长, 而谱峰的展宽则是由于键长键角分布展宽导致的。

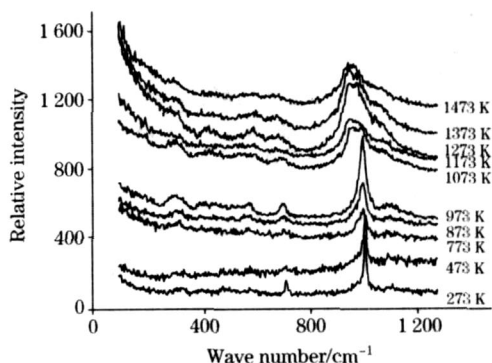


Fig. 3 Raman spectra of solid and molten $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ with increasing temperature

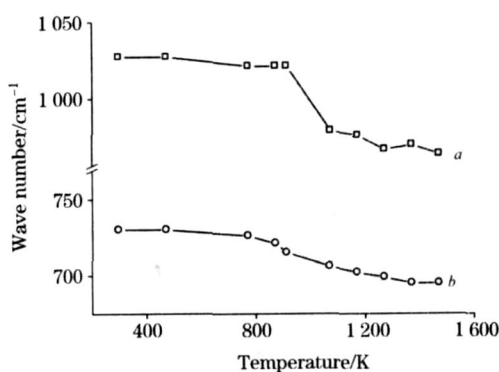


Fig. 4 Temperature dependence of Raman spectral peaks

图 3 显示, 在达到熔点以上时, 峰包中心位置的变化及特征峰展宽表明了其结构单元的多元化转变, 不同结构单元的特征峰重叠融合为更大的包络线, 在 1373 K 时融合在 $800 \sim 1300\text{ cm}^{-1}$ 区间内, 见图 5, 即 $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ 样品在高温下的解谱。在不同的 $\text{P}-\text{O}$ 四面体之间有热力学的平衡关系, 即有如下的歧化反应: $2Q_n = Q_{n-1} + Q_{n+1}$ 。晶态 $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ 结构中理论上仅含有 Q_2^1 结构与 Q_2^{11} 结构, 其比例为 2 : 1, 但

在其常温拉曼谱高频区仅可见一个峰,其原因可能是由于常温下 Q_1^1 结构的散射截面远低于 Q_2^{11} 结构,而导致其特征峰不可见。在高温熔融时熔体中出现了包括 Q_0 , Q_1^1 , Q_1^2 , Q_2^{11} , Q_2^{12} , Q_2^{22} 等精细结构单元,并且随着温度的变化互相转化,熔融时谱峰的展宽即是由于这些精细结构单元的出现造成的,各团簇中不同磷酸盐标识符的计算拉曼位移及其对应于实验值的矫正值见表 1。

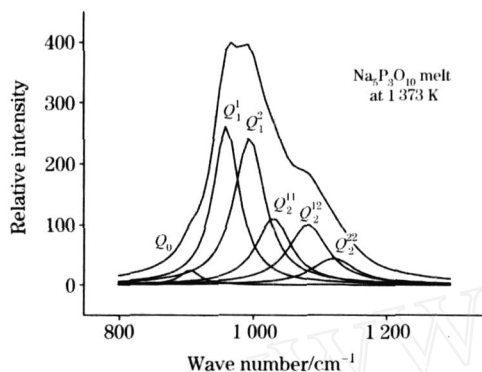


Fig 5 Deconvolution of the Raman spectrum of $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ in the high wavenumber range at 1 373 K

Table 1 Calculated and corresponding experimental wavenumbers of sodium phosphate

标识符	计算拉曼位移/ cm^{-1}	对应的实验拉曼位移/ cm^{-1}	标识符	计算拉曼位移/ cm^{-1}	对应的实验拉曼位移/ cm^{-1}
Q_0	963	940	$Q_2^{22}(1h)$	1 253	1 187
Q_1^1	1 068	1 038	$Q_2^{22}(1q)$	1 248	1 187
Q_1^2	1 051	1 058	$Q_2^{22}(1v)$	1 252	1 187
Q_2^{11}	1 071	1 078	$Q_3^{33}(1h2q)$	1 580	1 405
Q_2^{12}	1 206	1 107	$Q_3^{33}(3q)$	1 540	1 405
Q_2^{22}	1 245	1 130	$Q_3^{33}(2qlv)$	1 554	1 405
	1 252	1 155	$Q_3^{33}(3v)$	1 555	1 405

从图 6 中可以看到,在 $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ 的熔体中以 Q_1^1 和 Q_2^{11} 为主要结构单元且随着温度的升高,与其他微结构单元互相转化并达到动态平衡。图 7 中给出了在不同温度下解谱得到的对应各结构单元的峰位变化情况。从图中可以看出,对 1 073 ~ 1 473 K 温度区间内的 $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ 的拉曼光谱进行解谱所得到的各种不同结构单元的拉曼位移变化不大,基态符合拉曼谱峰随温度升高红移的规律,这也表明这样的解析是基本合理的。

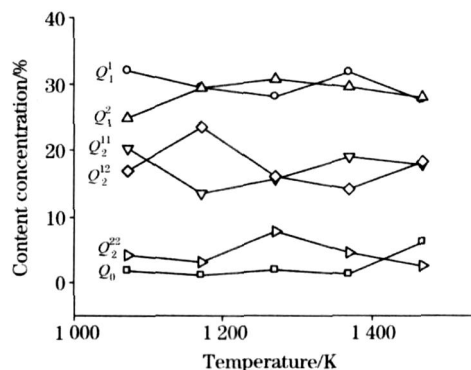


Fig. 6 Density of structure units of $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ melt at different temperatures

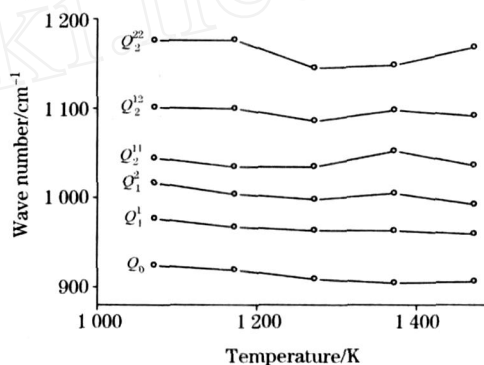


Fig. 7 Temperature dependence of Raman peaks of structure units of $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$

3 结 论

(1) 使用量子化学方法模拟计算磷酸盐精细结构团簇的拉曼特征频率与实验结果较好吻合,所计算团簇与实际微环境不完全一致会带来一定误差。

(2) 钠磷酸盐的 SIT 值随着磷氧四面体本身桥氧数的增大而增大,且与其邻接四面体的桥氧数有关,还与四面体间连接方式有关。

(3) $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ 的常温以及升温至熔体的拉曼光谱显示,随着温度的升高,键长变长导致特征峰的中心波数发生红移,键长键角的分布展宽导致其固态拉曼谱峰展宽,且谱峰强度会逐渐减弱。

(4) 包括 Q_0 , Q_1^1 , Q_1^2 , Q_2^{11} , Q_2^{12} , Q_2^{22} 等精细结构单元的出现是三聚磷酸钠在高温熔态时谱峰展宽的主要原因,引入精细结构的概念有利于解释和理解磷酸盐熔体的拉曼光谱,并为熔体及玻璃拉曼光谱的定性及定量分析奠定了基础。

参 考 文 献

- [1] ZHENG Dian-mo (郑典模). Chemical Engineer (化学工程师), 1998, (1): 34.
- [2] Remy Corrine, Reynard Bruno, Madon Michel. Journal of the American Ceramic Society, 1997, 80(2): 413.
- [3] JIANG Guo-chang, YOU Jing-lin, YU Bing-kun, et al (蒋国昌, 尤静林, 余丙赜, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis (光谱学与光谱分析), 2000, 20(2): 206.
- [4] McMillan P F, Gillet H, Reynard B. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1994, 58(17): 3653.

- [5] Yu K. Growth of Crystals, 1991, 16(8) : 199.
- [6] Tatsumisago M, Kowada Y, Minami T. Physics and Chemistry of Glasses, 1988, 29(2) : 63.
- [7] Liebau F. Structure and Bonding in Crystals II. M O'Keefe A N, New York: Academic Press, 1981. 197.
- [8] Brow R K, Kirkpatrick R J, Turner G L. Journal of Non-Crystalline Solids, 1990, 116(1) : 39.
- [9] Brow R K. Journal of Non-Crystalline Solids, 2000, 263 : 1.
- [10] GUO Ying-feng, YOU Jing-lin, JIANG Guo-chang, et al (郭迎峰, 尤静林, 蒋国昌, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2003, 23(5) : 855.
- [11] Van Wazer J R. Phosphate and its Compounds. New York: Interscience, 1958.
- [12] Uchino T, Ogata Y. Journal of Non-Crystalline Solids, 1995, 181(1-2) : 175.
- [13] Uchino T, Ogata Y. Journal of Non-Crystalline Solids, 1995, 191(1-2) : 56.
- [14] Uchino T, Yoko T. Journal of Non-Crystalline Solids, 2000, 263 : 180.
- [15] YOU Jing-lin, JIANG Guo-chang, HOU Hua-yu, et al. Journal of Raman Spectroscopy, 2005, 36 : 237.
- [16] Cruickshank D W J. Acta Crystallographica, 1964, 17(6) : 677.
- [17] Macgillavry C H, Dedecker H C J, Nijland L M. Nature, 1949, 164 : 448.
- [18] Tarasov V V. New Problems of Physics of Glasses. Moscow: Gosstroizdat, 1959.
- [19] De Decker H C J. Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas et de la Belgique, 1941, 60 : 413.
- [20] Arbib E H, Elouadi B, Chaminade J P, et al. Journal of Solid State Chemistry, 1996, 127(2) : 350.
- [21] Stachel D, Svoboda I, Fuess H. Acta Crystallographica, Section C: Crystal Structure Communications, 1995, 51(6) : 1049.
- [22] Lissel E, Jansen M, Jansen E, et al. Eitschrift Fuer Kristallographie, 1990, 192 : 233.
- [23] Ondik H M. Acta Crystallographica, 1965, 18(2) : 226.
- [24] Jost K H. Acta Crystallographica, 1961, 14(8) : 844.
- [25] Davies D R, Corbridge D E C. Acta Crystallographica, 1958, 11(5) : 315.
- [26] Leung K Y, Calvo C. Canadian Journal of Chemistry, 1972, 50(16) : 2519.
- [27] Gilliam Sean J, Kirkby Scott J, Merrow Clifton N, et al. Journal of Physical Chemistry B, 2003, 107(13) : 2892.
- [28] Ir Beattie, Livingston Kms, Ozin G A. Journal of American Chemical Society, 1970, (3) : 449.

Hyperfine Structure Study of Binary Sodium Phosphates by Raman Spectroscopy

ZHAO Si-jie, YOU Jing-lin*, CHEN Hui, JIANG Guo-chang

School of Materials Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai 200072, China

Abstract Quantum chemistry *ab initio* calculation was applied to study the hyperfine structure of binary sodium phosphates. A series of phosphate model clusters were designed to simulate the microstructure of phosphates with different components. Closed-shell Hartree-Fock method (RHF) and the basis sets of 6-31G (d, p) were employed to optimize structures and calculate Raman frequencies of these phosphate model clusters. SIT (stress index of tetrahedron), which was well used in the study of silicate microstructures, had been adjusted before it was introduced to describe the microstructure of binary sodium phosphates. It was suggested that SIT of phosphates has good relationship with the Raman shift of the corresponding structures, which means SIT could also be used to study the hyperfine structure of binary sodium phosphates. Raman spectra of both solid and molten $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ were determined in the range of room temperature to 1 473 K. A phase transition between 873 and 1 073 K was observed, and the main peaks of $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ shifted to a lower frequency with increasing temperature. The microstructure units of $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ crystal are the types of Q_1^2 and Q_2^{11} with a ratio of 2 : 1. With the increase in the temperature, various new microstructure units including Q_0 , Q_1^1 , Q_1^2 , Q_2^{12} and Q_2^{22} appeared while $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ was heated above the melting point, which led to the broadening and asymmetry of Raman spectra of molten $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$. It came to an understanding that the microstructure units of phosphates may change at different temperature, especially above the melting points. The introduction of SIT and hyperfine structure could help analyze the Raman spectra of phosphates both qualitatively and quantitatively.

Keywords Phosphorus-oxygen tetrahedron; Melt; Quantum chemistry *ab initio*; Stress Index of Tetrahedron

* Corresponding author

(Received Mar. 6, 2008; accepted Jun. 9, 2008)