

Mg(PO₃)₂-AlF₃-PbF₂系统玻璃振动 光谱的研究

宫峰飞 米庆洲 王世焯

摘要: 由 FT-IR 和 Raman 光谱的结果得出: 该三元系统玻璃在高磷区为偏磷酸盐结构。其结构网络主要由 [O = PO₂]₂ 四面体组成的链状和少许环状分子构成。随着 PbF₂ 含量的增加, 链开始断裂。当过渡到中磷区时, 又主要以 [Al(O, F)] 和 [P(O, F)] 四面体及焦磷酸盐结构状态存在。当 [Al(O, F)] 和 [P(O, F)] 两者的比值为 1:1 时, 将无法形成玻璃。

实验结果还指出, 上述系统中磷区的形成玻璃的范围是很小的。到低磷区时, 由磷氧构成的网络几乎不存在, 仅以孤立的 [P(O, F)] 四面体即氟正磷酸盐结构存在, 同时双键氧 P = O 也消失。

一、引 言

作为分析玻璃结构的重要手段, 无机玻璃振动光谱的研究方法已十分成熟。定性分析时使用 FT-IR 光谱操作简便、迅速, 用少量样品就可以获得大量有关结构方面的信息。Raman 光谱的特点是频谱区域更宽, 还会出现 FT-IR 光谱中不出现的谱线。特别是激光技术出现以后, 激光 Raman 光谱已经成为当前研究玻璃振动光谱的有效方法。由于 FT-IR 光谱和 Raman 光谱可以相互补充、比较及印证, 因此本文在玻璃结构的研究中同时采用了以上两种方法。

有关含 PbF₂ 玻璃的微观结构的研究, 从前的报导较少^[1, 2]而且观点各异。本文对 Mg(PO₃)₂-AlF₃-PbF₂ 系统玻璃的微观结构进行了系统的研究, 并得出了在不同组成下该系统玻璃结构的变化规律。

二、实 验

根据本系统的相图^[3], 选择的玻璃样品组成点分布在以下两个区域: 在高磷区, 选取样品的组成为 (90 - x)Mg(PO₃)₂ · 10AlF₃ · xPbF₂, 其中 x = 0, 10, 20, 40, 50; 在低磷区, 选取样品的组成为 10Mg(PO₃)₂ · (90 - x)AlF₃ · xPbF₂, 其中 x = 50, 55, 60, 65。

FT-IR 光谱测定用样品的制备是利用 KBr 粉末压片法, 在美国的 5DX FT-IR 红外光谱仪上进行测试, 扫描范围 400~4000 cm⁻¹, 仪器分辨率为 4 cm⁻¹。

Raman 光谱采用 HG-IS 型激光 Raman 光谱仪测试。光源采用氩离子激光光源, 激发波长 5145 Å, 激光功率 50 MW, 扫描速度 1000 cm⁻¹/min, 扫描范围为 20~2000 cm⁻¹。

三、结果与讨论

各组成样品的 FT-IR 光谱测试结果如图 1 和图 2。

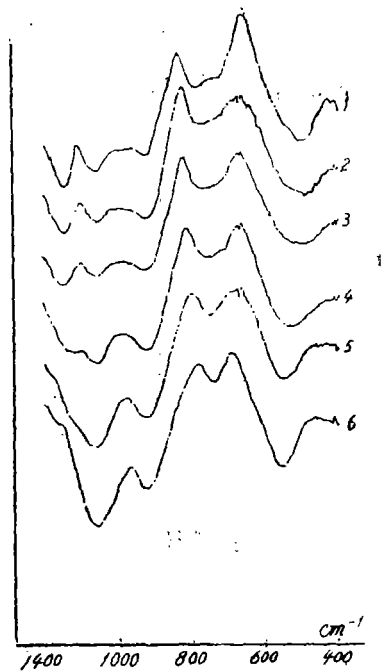


图1 $(90-x)\text{Mg}(\text{PO}_3)_2 \cdot 10\text{AlF}_3 \cdot x\text{PbF}_2$
玻璃样品的FT-IR 光谱。

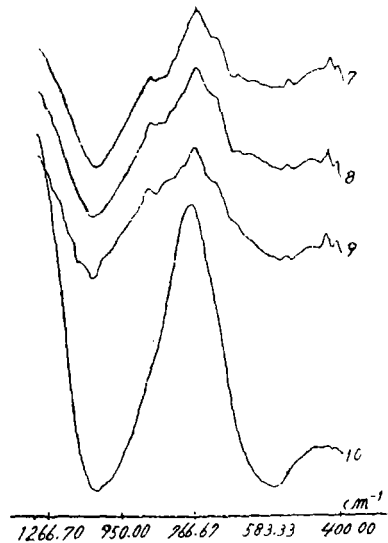


图2 $10\text{Mg}(\text{PO}_3)_2 \cdot (90-x)\text{AlF}_3 \cdot x\text{PbF}_2$
玻璃样品的 FT-IR 光谱。

上述谱图中各特征吸收峰的峰位与振动模式及所属集团间的对应关系如表 1 和表 2。
各组成样品的 Raman 光谱测试结果如图 3 和图 4。

表1 $(90-x)\text{Mg}(\text{PO}_3)_2 \cdot 10\text{AlF}_3 \cdot x\text{PbF}_2$ 玻璃样品的 FT-IR 光谱分析 (cm^{-1})

振动波数 振动模式	编号 1	2	3	4	5	6	参考文献
ρOPO	410	410	410	410			[6]
$\delta.\text{PO}_3$					420	420	[7]
δOPO	470	470	470				[8]
$\delta.\text{PO}_3$				480	500	500	[6]
$\nu_{..}\text{PO}_3$	490	490	490	500			[6]
νAlF_3		523	523	523	547	547	[9]
$\nu.\text{POP}$	680	680	680	680	680	680	[8]
$\nu.(\text{POP})\text{cycl.}$	720	720	720	720	720	720	[10]
$\nu.\text{P-O-P}$	785	785	785				[9]
$\nu_{..}\text{P-O-P}$	933	933	933	933	933	916	[11]
$\nu.\text{OPO}$	1080	1080					[9] [12]
$\nu.\text{OPO}$	1121	1121	1121	1121	1121	1105	[9][12] [8]
$\nu_{..}\text{PO}_3$							[8]
$\nu_{..}\text{OPO}$	1294	1294	1294	1294	1300		[9]
$\nu\text{P=O}$	1370	1370	1370	1370			[13]

表2 $10\text{Mg}(\text{PO}_3)_2 \cdot (90-x)\text{AlF}_3 \cdot x\text{PbF}_2$ 玻璃样品的 FT-IR 光谱分析 (cm^{-1})

振动模式	振动波数	编 号	7	8	9	10	参考文献
δ, PO_4			120	120	120	420(w)	[7]
$\delta_{\text{as}}, \text{PO}_4$ νAlF_6 νAlF_4			564 (s)	564 (s)	564 (s)	564(s)	[9] [14]
ν, PO_4			890	890	890		[6]
$\nu_{\text{as}}, \text{PO}_4$			1048	1048	1048	1048	[9]

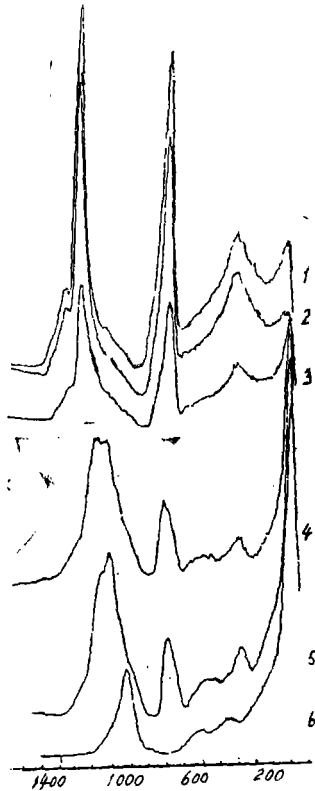


图3 $(90-x)\text{Mg}(\text{PO}_3)_2 \cdot 10\text{AlF}_3 \cdot x\text{PbF}_2$ 玻璃样品的 Raman 光谱

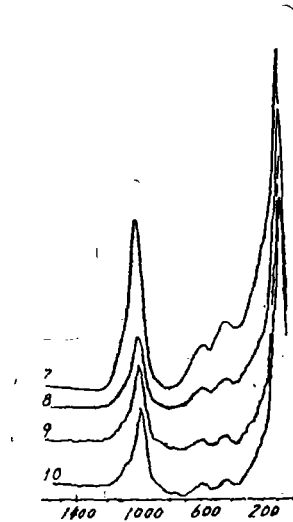


图4 $10\text{Mg}(\text{PO}_3)_2 \cdot (90-x)\text{AlF}_3 \cdot x\text{PbF}_2$ 玻璃样品的 Raman 光谱

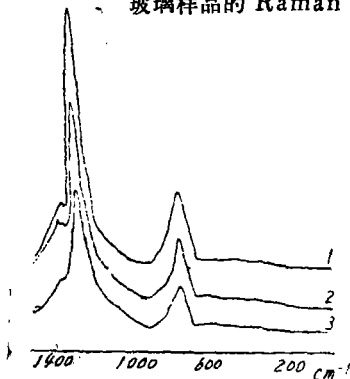


图5 $(90-x)\text{Mg}(\text{PO}_3)_2 \cdot 10\text{AlF}_3 \cdot x\text{PbF}_2$ 玻璃样品的约化 Raman 光谱

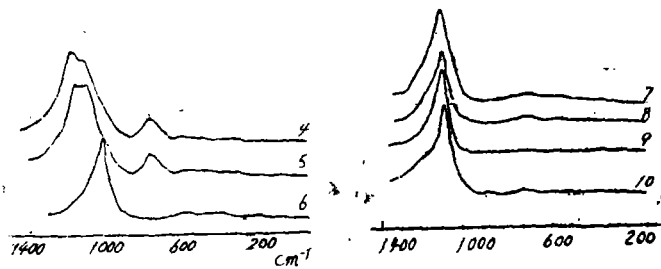


图6 $10\text{Mg}(\text{PO}_3)_2 \cdot (90-x)\text{AlF}_3 \cdot x\text{PbF}_2$ 玻璃样品的约化 Raman 光谱

上述谱图的约化谱图见图 5 和图 6。

Raman 谱图中各特征峰的峰位与振动模式及所属集团间的对应关系见表 3 和表 4。

表3 (90-x)Mg(PO₃)₂·10AlF₃·xPbF₂玻璃样品的Raman谱中各峰峰位、振动模式间的对应关系

振动模式	编号	1	2	3	4	5	6	参考文献
F _x Pb-O-PbF _x				50	50	50	50	[4][15]
δP-O		340	340	340	340	340		[13]
F _x Al-O-AlF _x		425	425	425	425	425	430(s)	[7]
δ _s PO ₄			550	550	556			[9][14]
δOPO								
δ _a , PO ₃ ·VAlF ₃					630	630	630	[9]
VAlF ₄								
V _s (POP) cycl.	715	715	715					[10][16]
V _s POP					760	760		[9][16]
V _a , PO ₃	1060	1060	1060	1070	1070		1070(s)	[12]
V _a , PO ₃	1120	1120	1120	1120(s)	1120(s)			[12]
V _s PO ₂	1220	1210	1210					[9][16]
V _a , PO ₂	1281	1281	1281	1280	1278			[16]

表4 10Mg(PO₃)₂·(90-x)AlF₃·xPbF₂玻璃样品 Raman 谱中各峰峰位、振动模式间的对应关系

振动模式	编号	7	8	9	10	参考文献
F _x Pb-O-PbF _x		50	50	50	50	[4][15]
δ _s PO ₄		420	420	430	432	[7]
V AlF ₆		540	540	540	540	[9][16]
δ _a , PO ₄		580	580	580	580	[7]
V AlF ₄			630	630	630	[9]
V(PO ₃)F				780	780	[9]
V _a , POP			890	890	890	[8]
V _s PO ₄	980	980	980	980	980	[6]
V _a , PO ₄	1090	1090	1090	1090	1090	[6]

[AlF₆]³⁻属 O_h群, 用群论方法计算出48个简正振动可以分类为T = 3T_{1g} ⊕ T_{2g}。由特征标表知, 3T_{1g} 是红外活性的, 没有Raman活性。因此它属 3T_{1g} 的振动模式。AlF₆化合物粉末样品的FT-IR光谱(见图7), 有三个吸收峰(360cm⁻¹, 533cm⁻¹, 640cm⁻¹) 属 [AlF₆]结构。由于玻璃吸收峰往往形成一个带, 有可能与640cm⁻¹的带有关。玻璃样品的吸收峰与粉末样品基本一致, 说明了 [AlF₆]集团的存在。

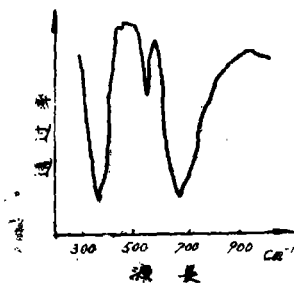


图7 AlF₆粉末样品的FT-IR 光谱

$[\text{PO}_4]$ 和 $[\text{AlF}_4]$ 属 T_2 群,同样可计算出24个简正振动,可以分类为 $T = E \oplus A_1 \oplus 2T_2$,由特征标表知所有四个模 $E \oplus A_1 \oplus 2T_2$ 皆为Raman活性,只有 $2T_2$ 为红外活性, $[\text{PO}_4]$ 的Raman光谱有四个吸收峰(420cm^{-1} , 567cm^{-1} , 938cm^{-1} , 1017cm^{-1}); FT-IR光谱有两个峰(567cm^{-1} , 1017cm^{-1})。

以上的计算结果,进一步从理论上证实了表1至表4中振动模式与所属集团及各特征吸收峰峰位间的对应关系。

FT-IR光谱实验结果指出,在高中磷区(见表1)随着 PbF_2 含量的增加,偏磷酸盐结构逐渐过渡到聚磷酸盐和焦磷酸盐结构。 410cm^{-1} 的 ρ OPO偏磷酸盐基团振动逐渐消失,同时产生 420cm^{-1} 的 δ , PO_4 聚磷酸盐基团的振动。 470cm^{-1} 的 δ OPO偏磷酸盐基团振动的逐渐消失,证明了该结构已被破坏。关于 720cm^{-1} 的 V , (POP) $_{g,g}$ 偏磷酸盐基团的振动峰强度下降的原因,是由于环状结构减少。 785cm^{-1} 的 V , P—O—P偏磷酸盐基团和 1080cm^{-1} 的 V , OPO偏磷酸盐基团的逐步消失,表明该结构不复存在。而 933cm^{-1} 的 V , POP峰强的减弱,表明该结构在减少。当 1121cm^{-1} 的 V , OPO偏磷酸盐振动逐渐为 V , PO_3 所代替时,峰位将移至 1105cm^{-1} , 1294cm^{-1} , V , OPO偏磷酸盐基团逐渐消失,证明了该结构被破坏。光谱曲线中 1370cm^{-1} 的 V , P=O偏磷酸盐基团的振动吸收峰逐渐减弱(直至5#样品消失),是由于双键氧的局域化效应造成的。随着 PbF_2 含量 x 的增加,本区域的网络逐渐由偏磷酸盐基团向焦磷酸盐基团过渡,有序程度增加,这一结构变化的突变点位于4#样品。

在低磷区中随着 PbF_2 含量 x 的增加,结构的变化并不大。 420cm^{-1} 的 δ , PO_4 的振动之所以逐渐减弱(到10#时吸收峰已不明显),这与该峰本身红外活性较弱、强度较低有关。 564cm^{-1} 的宽峰是由 δ , PO_4 , V , AlF_3 和 V , AlF_4 共同引起的,这个峰强度不变而且很强。 890cm^{-1} 的 V , PO_4 吸收峰到10#样品消失,也是因红外活性较弱、强度较低所致。 1048cm^{-1} 的 V , PO_4 的吸收峰很强且不改变,是由于本区域网络受到严重破坏,仅以氟正磷酸盐形式存在。随着 PbF_2 含量 x 的增加,只有两个明显的峰(即 564cm^{-1} 和 1048cm^{-1}),结构几乎没有变化。

随着 PbF_2 含量 x 的增加, FT-IR光谱指出了结构是由偏磷酸盐过渡到聚磷酸盐,最后到氟正磷酸盐,网络逐步受到破坏。差热析晶温度逐渐降低,析晶逐渐容易,也证明了这一点。按结晶化学观点,这是由于P—O与Pb—O键力之差较大,所以铅成为网络填充剂并给出了“游离氧”,导致了网络断裂。

Raman光谱实验结果指出,在高中磷区(见表3)内,随着 PbF_2 含量 x 的增加,会产生 50cm^{-1} 的峰位且其强度急剧增强。对这一峰位的解释各不相同。H. Rawson^[4]在研究了 $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2$ - PbO (PbO 为10mole%和20mole%)的光谱后,认为 43cm^{-1} 处的Raman谱峰位并不改变,但与其他谱峰相比,该峰的强度增加了,故当 Pb^{2+} 达到最佳含量时, Pb^{2+} 进入玻璃结构网络。G. E. Walrafen等人^[5]在 -265°C (8.5K)到 800°C 的范围内,测定了氟磷酸盐的Raman谱。观察到当 PbF_2 的含量由0增加到35mole%时, 45cm^{-1} 处归一化了的峰线性增加。因此,该峰并非由热振动所致。虽然从约化Raman光谱得知(见图5和图6) 50cm^{-1} 的峰并不明显,但该峰随 PbF_2 含量的增加而增加。因此该峰是由 Pb^{2+} 的振动引起的,因为铅进入了网络。 715cm^{-1} 的 V , (POP) $_{g,g}$ 、 760cm^{-1} 的 V , POP以及 1220cm^{-1} 、 V , PO_2 , 1281cm^{-1} 的 V , PO_2 等峰值的逐渐消失,是由于偏磷酸盐结构基团受到破坏所致。 550cm^{-1} 、 630cm^{-1} 的 δ , PO_3 , V , AlF_3 和 V , AlF_4 产生,使基团出现端点。另外 $1060\sim 1070\text{cm}^{-1}$ 的 V , PO_3 与 1120cm^{-1} 的 V , PO_3 的峰逐渐加强,是由于网络断裂,形成

了聚磷酸盐基团的结果。这一变化最明显处为4*样品,与FT—IR光谱结果一致。

随着 PbF_2 含量的增加,除 $50cm^{-1}$ 峰迅速增强外,其他峰的强度迅速减弱,直至一部分消失。这是因为四面体网络的完整性受到极度破坏,另外也可能伴有 Pb^{2+} 的强散射干扰。

在低磷区的Raman光谱(见表4),随着 PbF_2 含量的增加,几乎没有变化。属氟正磷酸盐结构。对于 $50cm^{-1}$ 峰前面已讨论过了。 $420cm^{-1} \delta_s PO_4$ 、 $580cm^{-1} \delta_{as} PO_4$ 、 $980cm^{-1} \nu_s PO_4$ 和 $1090cm^{-1} \nu_{as} PO_4$ 各峰均属氟正磷酸盐结构,峰的强度很大,而且没有变化。在结构中铝以 $540cm^{-1} \nu AlF_6$ 和 $630cm^{-1} \nu AlF_4$ 存在, $[AlF_4]$ 只在 AlF_3 含量很高时(8*样品)才出现。另外还有两个微弱的峰 $780cm^{-1} \nu(PO_3)F$ 和 $890cm^{-1} \nu_{as} POP$ 连接着网络。这可以通过下面的结构模型解释。本区域中结构变化很小,这时的网络形成体主要以孤立的四面体存在,它们通过与 Pb^{2+} 形成较弱的键构成网络。

四、结 论

实验结果表明:

1. 本系统振动光谱主要是磷氧间的振动,但是 Pb^{2+} 的引入使磷氧的振动光谱强度急剧减弱。

2. 振动谱线拓宽,是由于原子间的相互作用受到更远处原子排列的影响,因为玻璃结构的远程无序,每一个相互作用类型所处状态不同,但差别不大,故导致谱线拓宽。

3. 本系统的FT—IR光谱和Raman光谱之间有一定的对应关系。这是因为它们都反映了玻璃结构网络的振动。

4. PbF_2 的引入,导致 $P—O—P$ 长链的解聚形成较短的链。当 $PbF_2 > 40mole\%$ 时,磷氧四面体之间已不能形成连续的网络,而铅氟多面体则开始构成玻璃形成体。当 $PbF_2 > 60mole\%$ 时,铅氟多面体及 $[AlF_4]$ 、 $[AlF_6]$ 已开始起主要作用,成为玻璃形成体。 $Pb—F$ 与 $Mg—O$ 缺乏Raman光谱和FT—IR光谱的原因是其键性以离子性为主。由Pauling电负性数据,计算出 $Pb—F$ 键的离子性成分占72%, $Mg—O$ 键的离子性成分占73%。

5. 高磷区 Al^{3+} 是以六配位存在,随着偏磷酸盐含量的降低, Al^{3+} 的配位数减小,开始出现四配位的 $[AlF_4]$,有助于玻璃的形成,可构成网络。 $[AlF_6]$ 八面体的存在,能使网络联成长链 $—F—AlF_4—F—$,故扩大了玻璃形成区。中磷区的主体网络由 $[Al(O,F)_4]$ 、 $[P(O,F)_4]$ 及 $[P_2O_7]$ 混合构成,当 $[Al(O,F)_4]$ 与 $[P(O,F)_4]$ 比值为1:1时,形成 $AlPO_4$,该结构的特点是极为有序,故中磷区的玻璃形成区很小。这是铝氟磷酸盐三元系统的共同特性。

6. Pb^{2+} 在结构中以两种形式存在:一是存在于网络中;一是随机地分布在空隙中。

7. 玻璃的结构由高磷区的偏磷酸盐结构过渡到聚磷酸盐结构直至低磷区的氟正磷酸盐结构。

参 考 文 献

- [1] V.G.Chekhovskii, et. al., Fiz. khim. stekla, 8, No. 2, (1982)371. (Eng.)
- [2] G.S.Gabrielyan, et. al., Fiz. khim. stekla, 10, No. 5, (1984)619(Russ.)
- [3] 宫峰飞,《铝氟磷酸盐系统玻璃的研究》,中国科学院长春光学精密机械研究所硕士论文, 1988.
- [4] H.Rawson, Inorganic Glass—Forming Systems, Academic Press(1961).
- [5] G.E.Walrafen, et. al., J. Chem, Phys., 83, No. 9, (1985)4427.

- [6] O. Ya. Miroshnichenko, et. al., *Fiz. khim. stekla*, 9, No. 5, (1983) 358. (Eng.)
 [7] G. M. Begun, et. al., *J. Raman Spectroscopy*, 11, No. 4 (1981) 273.
 [8] O. Ya. Miroshnichenko, et. al., *Fiz. khim. stekla*, 5, No. 1, (1979) 28, (Eng.)
 [9] 于福熹 等, *光学学报*, 2, No. 3, (1982) 252.
 [10] Ya. S. Bobovich, *Opt. Spectrosk.*, 13 (1962) 274.
 [11] Cui Wan—qui, et. al., *Acta Physica Sinica*, 37, No. 3, (1988) 430.
 [12] W. Bues, et. al., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 288 (1956) 291.
 [13] F. L. Galeener, et. al., *Solid State Commun.*, 30, No. 8, (1979) 505.
 [14] A. Kermaoui, et. al., *Verres Refract.*, 37, No. 6, (1983) 900.
 [15] J. D. Donaldson, et. al., *Spectrochimica Acta*, 30A, (1974) 1967.
 [16] L. Koudelka, et. al., *J. Non—cryst. Solids*, 85, No. 1—3, (1986) 204.

A Study of the $\text{Mg}(\text{PO}_3)_2$ — AlF_3 — PbF_2 Glass Structures by Vibrational Spectroscopy

Gong Fengfei Mi Qingzhou Wang Shizhuo

Abstract

The results from FT—IR and Raman Spectroscopy proved that the glass structures of $\text{Mg}(\text{PO}_3)_2$ — AlF_3 — PbF_2 ternary system in the high content of phosphate are metaphosphate structures. The structure networks are basically composed of $[\text{O}=\text{PO}_{3/2}]$ tetrahedra chains. With increasing the content of PbF_2 the chains begin to break, and in the region of middle content of phosphate the main structures are $[\text{Al}(\text{O}, \text{F})_4]$ and $[\text{P}(\text{O}, \text{F})_4]$ tetrahedra and pyrophosphate. When the ratio of $[\text{Al}(\text{O}, \text{F})_4]$ and $[\text{P}(\text{O}, \text{F})_4]$ is equal to 1:1, the glass could not be formed.