

氟铝酸盐离子团簇微环境与拉曼光谱表征

肖 丽, 尤静林, 蒋国昌

(上海大学 材料科学与工程学院, 上海 200072)

摘 要: 对碱金属氟铝酸盐系几种典型晶体的拉曼光谱进行研究, 并用量子化学从头计算方法以氟铝酸盐为对象构建一些超分子形式的离子团簇, 采用 Restricted Hartree-Fock (RHF) 自洽场方法和基组 6-31G(d) 对其进行优化, 在相同基组和方法条件下, 计算其拉曼振动频率及其拉曼活性, 将实验结果与计算值进行对比分析。结果表明, 拉曼位移能够准确反映微观环境的差异或超分子聚集数, 即随超分子聚集数的增加, Al—F 对称伸缩振动频率的计算值越接近实验值。

关键词: 氟铝酸盐; 离子团簇; 微环境; 拉曼光谱

中图分类号: O 657.37

Characteristic Raman spectra of micro environment of fluoroaluminate structural units

XIAO Li, YOU Jing-lin, JIANG Guo-chang

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

Abstract: The Raman spectra of several typical crystals of alkali fluoroaluminate system were studied. *Ab initio* calculation of quantum chemistry was used to construct several super molecule model clusters. Restricted Hartree-Fock method (RHF) with the basis set of 6-31G(d) was applied to optimize the geometry of fluoroaluminate model clusters. The wavenumbers of Raman-active modes and Raman optical activity (ROA) were calculated under the same method with the same base set after geometric optimization. The calculation results were compared with the experimental data. The results show that the delicate variation of micro-environment or super molecular number can be correctly resolved by Raman shift. That is, the calculated Raman wavenumber of Al—F symmetric stretching vibration is much closer to experimental data when super molecular number gradually increases.

Key words: fluoroaluminate; model clusters; micro environment; Raman spectra

碱金属氟铝酸盐在铝工业生产中的应用引起人们广泛的兴趣, 如冰晶石(Na_3AlF_6), 其熔体为离子化合物, 具有很强的溶解 Al_2O_3 的能力^[1], 是霍尔-埃鲁法, 即冰晶石-氧化铝熔盐电解法生产铝的熔剂^[2]。

物质的微观结构决定其宏观物理和化学性能, 氟铝酸盐内部微结构决定着其宏观性能。因此, 了解氟铝酸盐的微观结构, 可以深入了解铝电解体系熔盐物理化学性质的变化规律, 正确认识熔盐电解的电极过

程, 了解铝电解机制, 以便优化和改进生产过程, 为提升和改造传统产业提供理论基础。目前, 存在几种从体系的微观结构单元出发研究其宏观性质的实验手段, 而近几年来发展起来的拉曼光谱技术, 已成为除 X 射线衍射和核磁共振等方法以外的研究物质结构的主要手段^[3-4]。SOLOMONS 等^[5]对冰晶石熔体和晶体的拉曼光谱进行了研究, 并对谱图的各个谱峰进行指认, 指出固相状态的冰晶石配位数为 6, 即 AlF_6^{3-} , 其

峰值为 554 cm^{-1} 。BROOKER等^[6]研究了固体和熔融状态的LiF/NaF/KF以及固体 Na_3AlF_6 , K_3AlF_6 和 K_2NaAlF_6 的六氟铝酸盐离子的拉曼光谱, 指出孤立 AlF_6^{3-} 的 ν_1 振动模式峰的最大值随晶体堆积的不同有很大的变化。随着计算机技术的迅速发展, 量子化学计算作为一种重要的研究手段在氟铝酸盐的结构研究中也取得了很大进展^[7-9]。侯怀宇等^[10]用分子动力学的方法模拟计算 $(\text{NaF})_x(\text{AlF}_3)_{1-x}$ 熔盐体系在 $1\ 323\text{ K}$ 时的结构。SPOLITI等^[11]对具有 T_d 对称性的 AlF_4^- 及 AlF_4^- 等的优化构型和振动频率进行计算, 用HF-SCF和MP2计算方法对 Li^+ 和 Na^+ 与这些阴离子的相互作用进行研究。AKDENIZ等^[12]研究用碱金属离子来稳定复杂阴离子 $(\text{AlF}_3)_n^{2-}$ 的理论, 计算了 $\text{M}_n\text{AlF}_{n+3}$ ($\text{M}=\text{Li}, \text{Na}$ 或 K 和 $n=2$ 或 3)团簇的内聚能, 结构和键长以及在不同 $\text{M}_n\text{AlF}_{n+3}$ ($\text{M}=\text{Li}, \text{Na}$ 或 K)团簇中的 AlF_6^{3-} 、 AlF_5^{2-} 和 AlF_4^- 呼吸振动的频率。这些研究对熔体和玻璃体系有重要的意义, 但搭建的团簇体系比较小, 难以模拟真实的微环境。本文作者对碱金属氟铝酸盐系几种典型晶体的拉曼光谱进行了研究。针对有限尺度晶体的有限晶体结构来模拟其真实的微观环境, 采用Gaussian03W量子化学计算软件对氟铝酸盐离子团簇的构型进行空间结构优化, 计算拉曼振动频率及其拉曼活性, 为高温熔体解谱的定量分析奠定基础。

1 实验

1.1 实验装置

实验所用拉曼光谱仪为法国Jobin-Yvon公司的LabRAM HR-800型激光共焦Raman光谱仪, 并配置了增强型电荷耦合探测器 (ICCD, Intensified Charge Coupled Device), 集成了空间分辨和累积时间分辨耦合测量机制。激光光源采用Coherent Compass 501QM-VD型半导体固体脉冲激光器, 并配置了时间分辨同步探测系统, 可与脉冲激光同步工作, 在高温测量中提高信噪比^[13]。本实验所用激光波长为 532 nm , 激光平均功率约 0.22 W , 脉冲频率为 10 kHz , 狭缝宽度 $300\ \mu\text{m}$, 脉冲时间 10 ns , 扫描次数 200 次, 扫描波数范围为 $100\sim 800\text{ cm}^{-1}$ 。

1.2 样品制备

K_2NaAlF_6 晶体是由无水NaF, KF和 AlF_3 制得。将化学纯无结晶水试剂NaF在 423 K 温度下烘干, AlF_3 在 573 K 退火 12 h 去除吸收的水分, $\text{KF}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 在 773 K 脱水得到无水KF^[14], 然后按照一定的摩尔比例混合, 置于

玛瑙研钵中研磨约 30 min , 以确保粉末充分混合均匀。把混匀的粉末装入铂金坩锅中, 置于高温电炉内, 逐渐升温至熔点以上, 恒温 1 h 待试样完全熔融后, 以一定的速率缓慢降到室温, 便得到 K_2NaAlF_6 晶体。 Na_3AlF_6 和 K_3AlF_6 是化学纯无结晶水试剂, 在 423 K 温度下烘干即可。

2 结果与讨论

2.1 几种氟铝酸盐晶体的拉曼光谱

图1所示为几种氟铝酸盐晶体的拉曼光谱。由图可知, 各拉曼峰的频率与BROOKER等^[6]的测量结果基本吻合。各谱中的最强峰都是由于结构单元 AlF_6^{3-} 中铝氟键的对称伸缩振动产生的拉曼频移, Na_3AlF_6 、 K_3AlF_6 和 K_2NaAlF_6 这3种晶体的对称伸缩振动峰分别在 552 、 545 和 561 cm^{-1} 处。由此可见, 由于阳离子的不同, AlF_6^{3-} 中铝氟键的对称伸缩振动产生的拉曼频移略有不同。图1所示的 Na_3AlF_6 谱中 342 和 394 cm^{-1} 属于铝氟键的反对称弯曲振动和反对称伸缩振动, K_3AlF_6 谱中 324 cm^{-1} 属于铝氟键的反对称伸缩振动, K_2NaAlF_6 谱中 327 cm^{-1} 属于铝氟键的反对称伸缩振动。

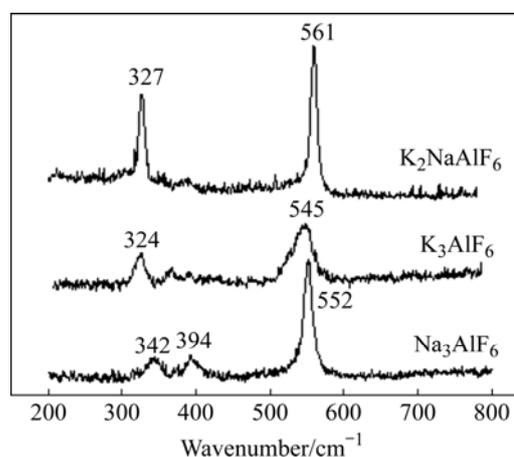


图1 室温下 Na_3AlF_6 、 K_2NaAlF_6 和 K_3AlF_6 晶体的实验Raman光谱

Fig.1 Experimental Raman patterns of Na_3AlF_6 , K_2NaAlF_6 and K_3AlF_6 crystals at room temperature

2.2 量子化学从头计算

在氟铝酸盐系中, AlF_6^{3-} 八面体除了以长链和环的方式聚集外, 在六氟铝酸盐体系里是以孤立的 AlF_6^{3-} 八面体聚集。参考 Na_3AlF_6 (a)、 K_3AlF_6 (b)和 K_2NaAlF_6 (c)这三种晶体的结构, 图2所示为计算所搭建的团簇模型的构型图。本工作中使用Gaussian03W量子化学软件,

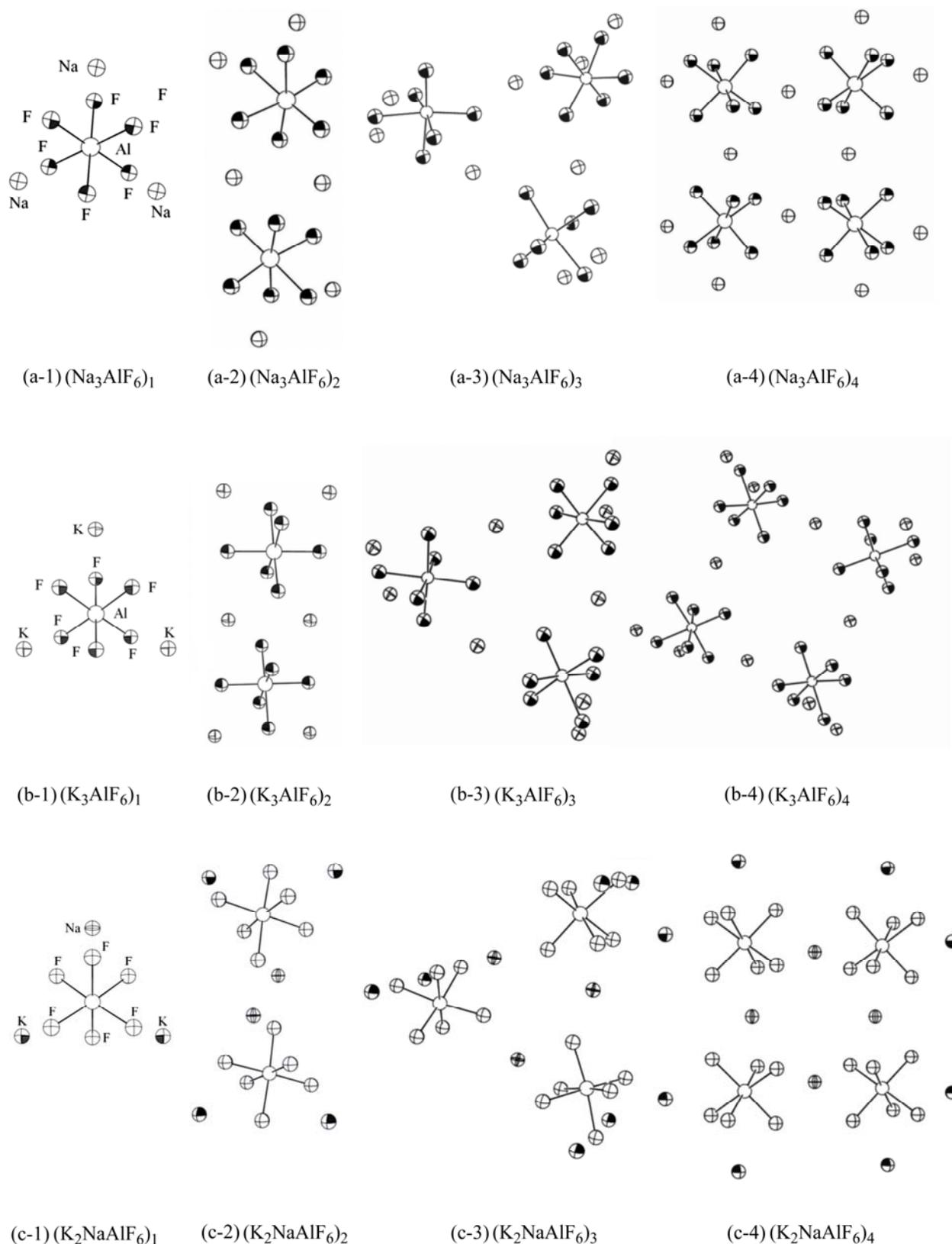


图2 从头计算中采用的团簇模型的构型图

Fig.2 Diagrams of model clusters used for calculations: element labels of (a-2) to (a-4) are same as in diagram of (a-1); element labels of (b-2) to (b-4) are same as in diagram of (b-1); Element labels of (c-2) to (c-4) are same as in diagram of (c-1); 1, 2, 3 and 4 respectively represent different numbers of super molecule

采用 Restricted Hartree-Fock 自洽场方法, 在 6-31G(d) 基组水平上对图 2 所示团簇结构单元进行了空间结构优化, 并使用相同基组和方法计算其拉曼振动频率及拉曼活性。

a-1、b-1 和 c-1 这 3 种离子团簇结构体系小, 离子团簇中包含的结构单元数目少, 只考虑结构单元本身的变化, 并且仅凭自身平衡的几个阳离子围绕在 AlF_6^{3-} 阴离子团簇周围, 离子团簇结构参数(键长和键角等)发生改变的自由程度较大, 与实际晶体的微观环境存在较大差异。

针对 a-1、b-1 和 c-1 这 3 种离子团簇结构较小, 阴离子基团周围配位的阳离子数不足以及与实际晶体的微观环境存在较大差异的问题, 采取向原构型 a-1、b-1 和 c-1 中分别加入处于近邻位置的 a-1、b-1 和 c-1 结构单元的方法来增大离子团簇的体系规模, 以考察离子团簇的体系大小对拉曼特征峰的影响。表 1 所列为 Na_3AlF_6 、 K_3AlF_6 和 K_2NaAlF_6 这 3 种晶体实验测得的拉曼频率与图 2 所列的团簇结构单元的计算频率。

首先, 以 Na_3AlF_6 晶体为对象, 构建了几种超分子形式的团簇进行计算, 计算得到的拉曼光谱与实验结果相比较时, 需要对温度与频率进行校正^[15], 校正后的结果如图 3 所示。由图 3 可知, 超分子团簇 a-1 的计算值与实验值相差较大, 且其计算拉曼光谱在低频区出现严重的谱峰分裂现象, 这是由于低聚体时, 分子的对称性较差, 以及拉曼谱峰的简并度较低。二聚体时, 聚集体数目增加, 分子的对称性增强, 谱峰的简并度提高, 谱峰分裂现象消失, 且计算得到的谱图与实验测得的谱图峰形较吻合; 四聚体时, 计算谱

图与实验谱图接近。

表 1 中, 二聚体时, 铝氟键的对称伸缩振动频率由 474 cm^{-1} 增加到 504 cm^{-1} ; 三聚体时, 频率增加到 519 cm^{-1} ; 四聚体时, 频率继续增加到 529 cm^{-1} 。以上结果表明, 随超分子数的增加铝氟键的对称伸缩振动频率的计算值与实验值接近。这是因为从单聚体到四聚体, 单个铝氟八面体受周围微观环境的牵制, 应力或束缚愈大而导致 Al—F 键的对称伸缩振动频率发生蓝移。ZHU 等^[16]报道的随非晶金刚石薄膜厚度的增加, 即残余压应力的降低, 则其对应的 Raman 峰位向低频移动。YOU 等^[17]为阐明拉曼振动的微观应力作用机制定义的硅氧四面体应力指数 SIT 亦有类似的变化。以上分析说明本模拟对 Al—F 键的对称伸缩振动频率随超分子数目增加发生蓝移现象的解释是准确可靠的。

参照冰晶石的晶体结构, 1 个孤立的 AlF_6^{3-} 八面体周围微环境中 8 个孤立的 AlF_6^{3-} 八面体。根据上述分析, 将铝氟键的对称伸缩振动频率的实验值(a)与不同超分子数的铝氟键的对称伸缩振动频率的计算值(a-1~a-4)进行了拟合, 拟合的表达式为 $\lg(554.45-y) = \lg 119.13 + x \lg 0.67$, 结果如图 4 所示。由图可知, 随超分子数的增加, 铝氟键对称伸缩振动频率的计算值与实验值接近, 当有 9 个超分子聚集时, 与晶体结构的实际微环境一致时, 计算值将会与实验值吻合。

K_3AlF_6 晶体的实验拉曼光谱和相应团簇经校正的计算拉曼光谱如图 5 所示。由图可知: 超分子团簇 b-1 的计算拉曼光谱在低频区同样出现了谱峰分裂的现象。超分子聚集数为 2 时, 谱峰分裂现象消失; 增加到 3 时, 团簇 b-2 低频区的两个峰简并, 且计算得到的谱

表 1 几种晶体拉曼振动模式的实验频率和计算频率

Table 1 Experimental and calculated wavenumbers of Raman active modes of several fluoroaluminate crystals

Experimental wavenumber of crystals/ cm^{-1}			Calculated wavenumber of super molecular cluster/ cm^{-1}											
Na_3AlF_6	K_3AlF_6	K_2NaAlF_6	a-1	a-2	a-3	a-4	b-1	b-2	b-3	b-4	c-1	c-2	c-3	c-4
552	545	561	474	504	519	529	473	511	519	520	475	508	518	528
394	324	327	408	399	389	393	309	318	342	335	322	346	341	315
342			323	338	353	333	641	674	695	669	653	651	644	681
			675	683	667	704	613	623	601	612	619	615	615	613
			629	641	628	488	425	442	420	421	400	447	454	459
			368	617	466	456	398	378	365	368	352	423	421	429
			294	476	374	425	355	238	352	354	289	288	351	405
			265	386	293	289	344	217	348	344	273	224	229	349
							225		229	229	221			228

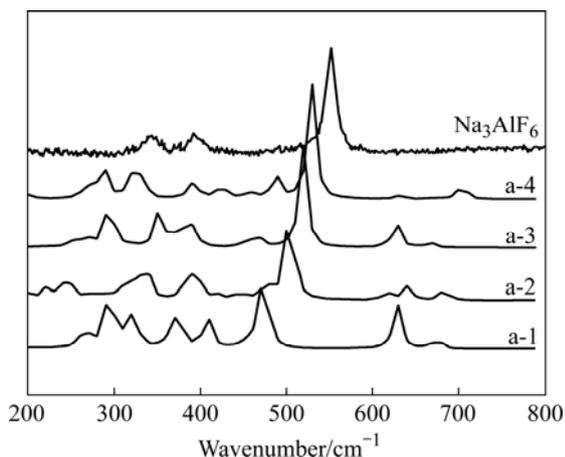


图3 Na_3AlF_6 晶体的实验拉曼光谱和相应团簇经校正的计算拉曼光谱

Fig.3 Experimental Raman spectras of Na_3AlF_6 crystal and reduced calculated Raman spectra of corresponding model clusters

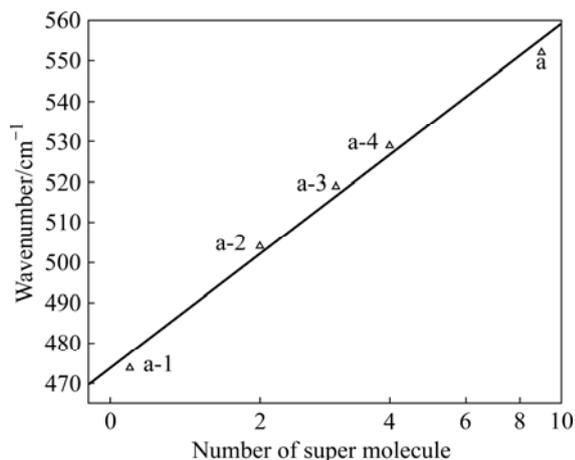


图4 Na_3AlF_6 晶体 Al—F 的对称伸缩振动实验和计算频率与超分子数的相关关系

Fig.4 Number of super molecule dependent experimental and calculated wavenumbers of Al—F symmetrical stretching vibration with Na_3AlF_6 considered

图与实验测得的谱图峰形较吻合；当达到4时，其拉曼光谱却变化较小，保持相对稳定的峰形。

由表1计算得到的拉曼频率可以发现， K_3AlF_6 晶体与 Na_3AlF_6 晶体有相同的变化规律。当超分子聚集数由1变到2, 3和4时，铝氟键的对称伸缩振动频率由 473 cm^{-1} 增大到 $511, 519$ 和 520 cm^{-1} 。ABAKUMOV 等^[14]曾提到，对于 K_3AlF_6 晶体的结构信息是非常有限的，目前只是用与其结构相似的 K_2NaAlF_6 的晶体结构来描述。参照 K_2NaAlF_6 的晶体结构，发现1个孤立的 AlF_6^{3-} 八面体周围微环境中存在有12个孤立的 AlF_6^{3-} 八面

体。根据上述分析，将铝氟键的对称伸缩振动频率的实验值(b)与不同超分子数的铝氟键的对称伸缩振动频率的计算值(b-1~b-4)进行拟合，拟合的表达式为 $\lg(542.25-y) = \lg 110.28 + x \lg 0.60$ ，结果如图6所示。由图可知，随超分子数的增加，铝氟键对称伸缩振动频率的计算值与实验值接近，当13个超分子聚集，与晶体结构的实际微环境一致时，计算值将会与实验值比较吻合。

K_2NaAlF_6 晶体的实验拉曼光谱和相应团簇经校正的计算拉曼光谱如图7所示。由图可知，其计算拉曼光谱随超分子数增加的变化规律与 Na_3AlF_6 晶体的非常相似，在此不再详细分析。

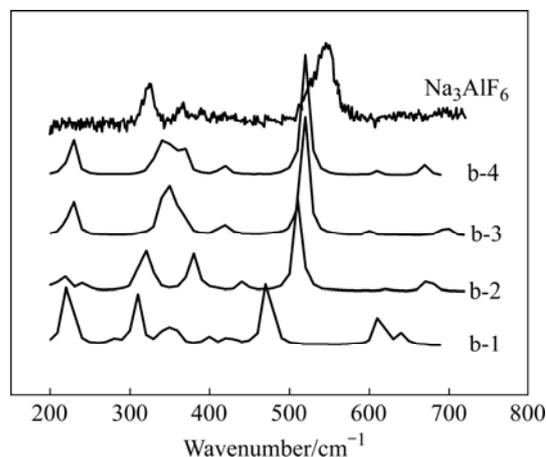


图5 K_3AlF_6 晶体的实验拉曼光谱和相应团簇经校正的计算拉曼光谱

Fig.5 Experimental Raman spectras of K_3AlF_6 crystal and reduced calculated Raman spectra of corresponding model clusters

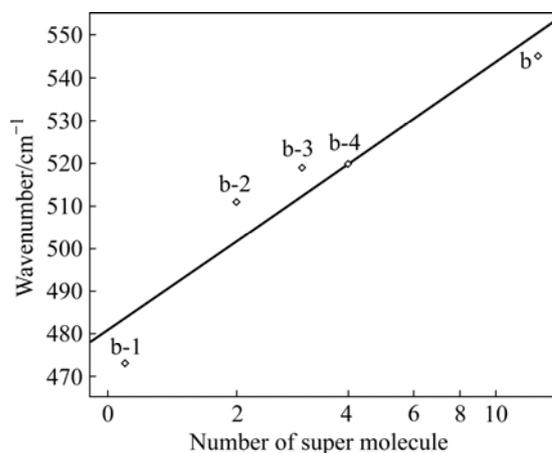


图6 K_3AlF_6 晶体 Al—F 的对称伸缩振动实验和计算频率与超分子数的相关关系

Fig.6 Number of super molecule dependent experimental and calculated wavenumbers of Al—F symmetrical stretching vibration with K_3AlF_6 considered

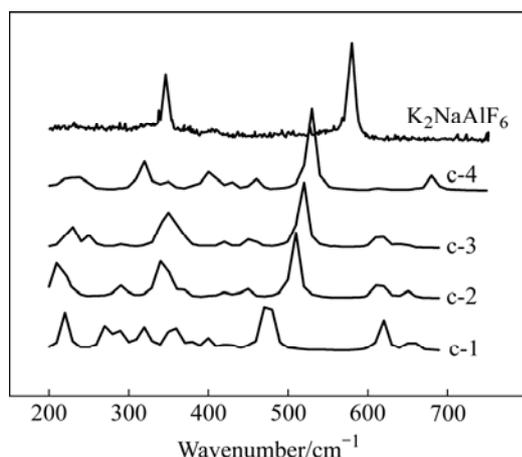


图 7 K_2NaAlF_6 晶体的实验拉曼光谱和相应团簇经校正的计算拉曼光谱

Fig.7 Experimental Raman spectras of K_2NaAlF_6 crystal and reduced calculated Raman spectra of corresponding model clusters

由表 1 计算得到的拉曼频率可以发现, K_2NaAlF_6 晶体与 Na_3AlF_6 和 K_2NaAlF_6 晶体的变化规律相同。当超分子聚集数由 1 变化到 2, 3 和 4 时, 铝氟键的对称伸缩振动频率由 475 cm^{-1} 增大到 $508, 518$ 和 528 cm^{-1} 。

参照 K_2NaAlF_6 的晶体结构, 1 个孤立的 AlF_6^{3-} 八面体周围微环境中 有 12 个孤立的 AlF_6^{3-} 八面体。将铝氟键的对称伸缩振动频率的实验值(c)与不同超分子数的铝氟键的对称伸缩振动频率的计算值(c-1~c-4)进行拟合, 拟合的表达式为 $\lg(561.62-y) = \lg 117.74 + x \lg 0.71$, 结果如图 8 所示。由图变化趋势与 K_3AlF_6 晶体类似, 但要优于 K_3AlF_6 晶体的拟合结果。

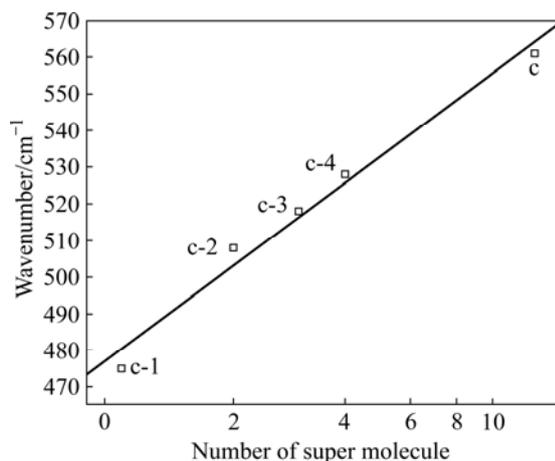


图 8 K_2NaAlF_6 晶体 Al—F 的对称伸缩振动实验和计算频率与超分子数的相关关系

Fig.8 Number of super molecule dependent experimental and calculated wavenumbers of Al—F symmetrical stretching vibration with K_2NaAlF_6 considered

Na_3AlF_6 , K_3AlF_6 和 K_2NaAlF_6 这 3 种晶体的铝氟键的对称伸缩振动频率的计算值随超分子数的增加而增大, 这表明超分子结构单元间的相互作用非常明显。YOU 等^[18]针对二元钠硅酸盐的计算结果亦有类似的变化。以上分析说明本文对氟铝酸盐晶体的模拟计算数据是可靠的。

由以上分析可知, 拉曼位移能够准确反映微观环境的不同或超分子聚集数。但是, 无论对 Na_3AlF_6 晶体, K_3AlF_6 晶体还是 K_2NaAlF_6 晶体, 由于超分子结构的设计还未尽合理, 其影响机制还有待进一步的研究。此外本计算模拟是针对有限尺度晶体的有限晶体结构, 特别是当体系处于高温熔融状态时, 它有非常重要的意义, 有待以后进行更加深入的研究。

3 结论

1) 实测了碱金属氟铝酸盐系几种典型晶体的拉曼光谱, 解释了各谱峰的振动模式。使用量子化学从头计算方法模拟计算了氟铝酸盐超分子离子团簇。

2) 拉曼位移能够准确反映微观环境的差异或超分子聚集数, 即随超分子聚集数的增加, 铝氟键对称伸缩振动频率的计算值越接近实验值。

REFERENCES

- [1] 冯乃祥. 铝电解[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006: 1-2.
FENG Nai-xiang. Aluminum elecetrolysis[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2006: 1-2.
- [2] AUGUSTE F, TKATCHEVA O, MEDIAAS H, ØSTVOLD T, GILBERT B. The dissociation of fluoroaluminates in FLiNaK and CsF-KF molten mixtures: A Raman spectroscopic and solubility study[J]. Inorganic Chemistry, 2003, 42(20): 6338-6344.
- [3] 蒋国昌, 尤静林, 余丙鲲, 黄世萍. 高温 Raman 光谱测试技术进展[J]. 光谱学与光谱分析. 2000, 20(2): 206-209.
JIANG Guo-chang, YOU Jing-lin, YU Bing-kun, HUANG Shi-ping. Developments of high temperature Raman spectroscopic techniques[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2000, 20(2): 206-209.
- [4] YOU Jing-lin, JIANG Guo-chang, XU Kuang-di. High temperature Raman spectra of sodium disilicate crystal, glass and its liquid[J]. J Non-Cryst Solids, 2001, 282(1): 125-131.
- [5] SOLOMONS C, CLARKE J H R, BOCKRIS J O' M. Identification of the complex ions in liquid cryolite[J]. J Chem Phys, 1968, 49(1): 445-449.
- [6] BROOKER M H, BERG R W, von BARNER J H, BJERRUM N J. Raman study of the hexafluoroaluminate ion in the solid and

- molten FLiNaK[J]. *Inorg Chem*, 2000, 39(16): 3682–3689.
- [7] AKDENIZ Z, ÇIÇEK Z, TOSI M P. Theoretical evidence for the stability of the (AlF_5^{2-}) complex anion[J]. *Chemical Physics Letters*, 1999, 308: 479–485.
- [8] SCHOLZ G, CURTISS L A. Ab initio MO calculations of high temperature gaseous fluorine complexes MAIF_4 (M= H, Li or Na): a comparative study using different basis sets[J]. *Journal of Molecular Structure(Theochem)*, 1992, 258: 251–260.
- [9] GUTSEV G L, JENA P, BARTLETT R J. Structure and stability of BF_3^*F and AlF_3^*F superhalogens[J]. *J Chemical Physics Letters*, 1998, 292: 289–294.
- [10] 侯怀宇, 谢刚, 陈书荣, 张雄飞. NaF_2 - AlF_3 系熔盐结构的分子动力学计算[J]. *中国有色金属学报*, 2000, 10(6): 914–918.
HOU Huai-yu, XIE Gang, CHEN Shu-rong, ZHANG Xiong-fei. Structure of molecular dynamics simulated NaF-AlF_3 melt[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2000, 10(6): 914–918.
- [11] SPOLITI M, SANNA N, MARTINO V D. Ab initio study on the MBF_4 and MAIF_4 molecules[J]. *Journal of Molecular Structure (Theochem)*, 1992, 258: 83–107.
- [12] AKDENIZ Z, ÇIÇEK Z, KARAMAN A, PASTORE G, TOSI M P. A theoretical study of the stabilization of the (AlF_5^{2-}) complex anion by alkali counterions[J]. *Z Naturforsch*, 1999, 54A: 575–578.
- [13] 尤静林. 高温拉曼光谱创新技术、光谱计算和在无机化合物微结构研究中的应用[D]. 上海: 上海大学, 2006: 56–63.
YOU Jing-lin. Novel high temperature Raman spectroscopic techniques, spectral calculation and their application in micro-structure study of inorganic materials[D]. Shanghai: Shanghai University, 2006: 56–63.
- [14] ABAKUMOV A M, ROSSEL M D, ALEKSEEVA A M, VASSILIEV S Y, MUDREZOVA S N, TENDELOO G V, ANTIPOV E V. Phase transitions in K_3AlF_6 [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2006, 179: 421–428.
- [15] YOU Jing-lin, JIANG Guo-chang, HOU Huai-yu, WU Yong-quan, XU Kuang-di. Quantum chemistry study on superstructure and Raman spectra of binary sodium silicates[J]. *Journal of Raman Spectroscopy*, 2005, 36: 237–249.
- [16] ZHU Jia-qi, HAN JIE-cai, LIU Ai-ping, MENG Song-he, JIANG Chun-zhu. Mechanical properties and Raman characterization of amorphous diamond films as a function of film thickness[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2007, 201: 6667–6669.
- [17] YOU Jing-lin, JIANG Guo-chang, HOU Huai-yu, CHEN Hui, WU Yong-quan, XU Kuang-di. An ab-initio calculation of Raman spectra of binary sodium silicates[J]. *Chin Phys Lett*, 2004, 21(4): 640–643.
- [18] YOU Jing-lin, JIANG Guo-chang, CHEN Hui, XU Kuang-di. Raman spectra and structure study of silicate glasses and their liquids[J]. *Rare Metals*, 2006, 25(5): 431–436.

(编辑 龙怀中)