

氧化硼玻璃的 ^{11}B 变温核磁共振研究*

徐曙 潘麟章 田丰 郭学文

(华东师范大学物理系)

1988年1月25日收到

本文应用变温核磁共振(NMR)技术研究了氧化硼(B_2O_3)玻璃从玻璃态至熔融态之间的结构变化. 实验表明, $T > 430^\circ\text{C}$ 时, 以硼氧组环为基本组成单元的玻璃态结构开始解体; $600^\circ\text{C} < T < 930^\circ\text{C}$ 时, 逐步形成以 B_2O_3 双棱锥体分子相互连接而成的链状结构. 链结构在 $T > 930^\circ\text{C}$ 时发生断裂, 最终成为游离的 B_2O_3 分子.

一、引言

B_2O_3 属于玻璃形成体. 作为一种单一组分玻璃, 由于化学成分简单, 对它的研究较多^[1,2]. 目前, 一般公认的 B_2O_3 玻璃态结构模型如图 1(a) 所示. 与此同时, 对 B_2O_3 熔融态结构也进行了大量的研究^[3-6]. 特别是 Raman 光谱中, 证明存在硼氧组环 (boroxol ring) 基团的 808cm^{-1} 峰在 800°C 时趋于消失^[3], 证实了一种区别于 B_2O_3 玻璃态结构的新结构的形成. 基于上述实验事实, Krough-Moe^[7] 和 Mackenzie^[8] 提出了 B_2O_3 从玻璃态至熔融态的结构模型. 如图 1 所示. 图 1(a) 是 B_2O_3 玻璃的结构模型. 当温度高于转变温度 T_g 时, 部分键发生断裂, 形成互不相连的“碎片”. 温度越高, “碎片”越小. 如图 1(b) 所示. 当温度高于 800°C 时, 形成一种链状结构. 如图 1(c) 所示. 最后结构断裂成为游离的 B_2O_3 分子, 如图 1(d) 所示.

本文利用 ^{11}B 的变温 NMR 实验研究了 B_2O_3 玻璃从室温至 1000°C 之间结构的变

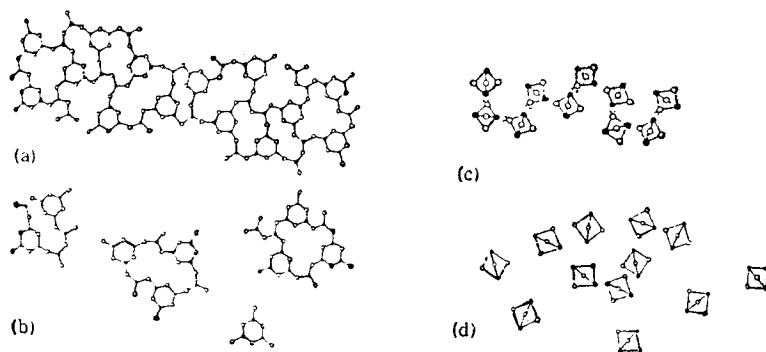


图1 B_2O_3 从玻璃态至熔融态的结构模型^[7,8]

* 国家自然科学基金资助的课题.

化,并与前人实验结果作了比较.

二、实 验

样品原料采用优质纯的硼酸粉 (H_3BO_3), 放入 50mol 的陶瓷坩埚内, 在 1000°C 保温 2h, 然后采用骤冷技术使其形成玻璃并研磨成粉末, 放入石英试管待测.

样品测试在自行研制的 HC-4 型固体多核宽线 CW-NMR 波谱仪上进行^[9]. 谱仪射频频率为 30MHz, 对应 ^{11}B 核磁共振的磁场强度为 2.2T. 扫场宽度为 65Ga. 调制场频率为 64Hz, 调制场幅度(峰-峰值)为 0.1—1.0Ga, 保持调场幅度小于谱线线宽的六分

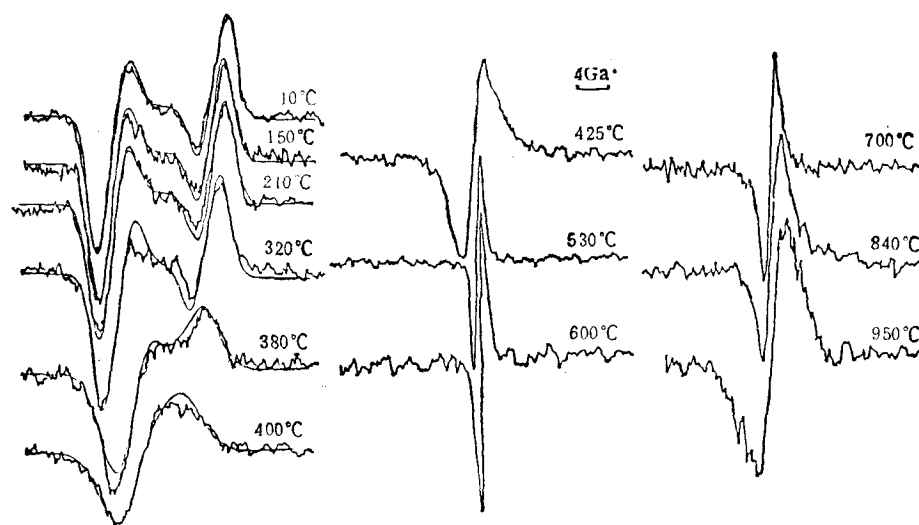


图2 B_2O_3 玻璃在不同温度下 ^{11}B 的 NMR 吸收信号一次微分谱

表1 B_2O_3 玻璃体 NMR 谱计算机拟合参数表

$T(^{\circ}\text{C})$	$Q_{\text{cc}}(\text{MHz})$	η	$2\sigma(\text{kHz})$	$T(^{\circ}\text{C})$	$W(\text{kHz})$	$T(^{\circ}\text{C})$	$W(\text{kHz})$
20	2.61	0.08	6.2	425	4.89	805	3.62
100	2.61	0.08	6.2	460	2.59	820	3.94
150	2.61	0.08	6.2	470	2.44	840	4.14
200	2.61	0.08	6.2	480	1.90	845	4.36
225	2.61	0.08	6.2	530	1.64	880	5.17
275	2.60	0.08	6.4	530	1.63	900	5.70
300	2.52	0.08	6.8	600	1.55	920	6.20
320	2.45	0.05	6.4	650	2.15	955	5.87
340	2.45	0.01	6.8	675	2.07	980	5.30
360	2.20	0.005	8.8	700	2.32		
380	2.00	0.001	10.0	745	2.75		
400	1.70	0.001	5.5	770	3.44		

注: $T > 400^\circ\text{C}$ 的 ^{11}B NMR 谱简单以微分谱的峰-峰宽度定义为线宽 W .

之一。一次扫场为 3.5—4min。谱仪配备有变温装置^[10], 温度变化范围为室温至 1000℃, 误差为 $\pm 3^\circ\text{C}$ 。微弱的 NMR 信号经过计算机累加处理, 以提高信噪比。最后对低于 400℃ 的 NMR 谱进行计算机拟合^[11], 求得电四极耦合常数 Q_{cc} , 电场梯度不对称因子 η 和偶极宽度 2σ 。对温度高于 400℃ 的 NMR 谱, 简单以微分谱的峰-峰宽度定义为线宽 W 。

图 2 是在本实验条件下获得的 B_2O_3 玻璃的变温 ^{11}B NMR 谱(一次微分谱), 图 2 中光滑曲线是计算机拟合的理论谱。所有结果列于表 1。

三、讨 论

从表 1 中可知, 当 $T < T_g(250^\circ\text{C})$ ^[12] 时, 电四极耦合常数 Q_{cc} , 电场梯度不对称因子 η 和偶极宽度 2σ 基本保持不变, 说明在这一温度区域 B_2O_3 的玻璃态结构未变。

随着温度的升高, 当 $T > T_g$ 时, NMR 谱线型开始发生明显变化。从计算机拟合得到的参数看, 电四极耦合常数 Q_{cc} 变小而偶极宽度 2σ 迅速增大。我们认为产生这一现象的原因是, 在 B_2O_3 玻璃态结构改变之前首先发生的是网络结构的畸变和 O 原子热振动的加强。网络的畸变使硼氧组环偏离平面结构, 结果使硼原子间距离接近, 偶极宽度 2σ 变大(偶-偶相互作用哈密顿量 $\mathcal{H} \propto 1/r^3$)。同时由于 O 原子的热振动, 部分地平均了 B 原子所处位置的电场梯度以及电场梯度的不对称性, 故反映电四极相互作用强度的 Q_{cc} 以及电场梯度不对称因子 η 迅速减小。基于上述分析, 我们认为在 $T_g < T < 380^\circ\text{C}$ 温度区域内, B_2O_3 玻璃的基本结构没有改变。随着温度的升高, 网络的振动在逐步增强。

$T > 380^\circ\text{C}$ 时, NMR 谱中反映电四极矩相互作用的线型迅速消失。 $T = 425^\circ\text{C}$ 时, NMR 谱基本呈洛仑兹线型。 $T = 600^\circ\text{C}$ 时谱线已变窄至 1.55kHz。在这一温度区域结构的变化包含了两个过程。 $380^\circ\text{C} < T < 425^\circ\text{C}$, 由于 B 原子参与网络振动, 同时平均掉了偶-偶相互作用和电四极矩相互作用。 $425^\circ\text{C} < T < 600^\circ\text{C}$ 原子振动的进一步加强使网络由于部分键开始断裂而成“碎片”。温度越高, “碎片”越小, 对应的 NMR 谱也越窄。在 600°C 时硼氧组环已基本解体, 为形成新的结构创造了条件。上述结论可从下面三点加以说明。

1. 根据核磁共振原理, 物质内部分子间联系较强时, NMR 谱呈高斯型。反之则是洛仑兹型, 由计算机拟合的结果可知, $T = 400^\circ\text{C}$ 时的 NMR 谱呈明显的四极线型, 而且仍是高斯型加宽, 此时网络解体可能性不大。 $T = 425^\circ\text{C}$ 时 NMR 谱基本接近洛仑兹线型。很有可能已形成有一定活动自由度的“碎片”,

2. 根据玻璃的粘度公式^[13], 可求得 $T = 430^\circ\text{C}$ 时 B_2O_3 所对应的粘度为 10^3P , 恰好是进入熔融态的温度。

3. 对 425°C 至 600°C 的 NMR 谱用 HB 线宽公式^[14]拟合后, 可求得 B 原子在这一温度区域的活化能 $E_a = 1.18\text{eV}$ 。而硼氧组环的稳定能量为 0.51eV ^[15]。因为 HB 公式只适用于对偶-偶相互作用平均的过程, 而此处包括了对电四极矩相互作用的平均, 故实际求得值偏大。作为参考, 有理由相信 $T = 600^\circ\text{C}$ 时, B 原子已取得足够使硼氧组环解体的能量。

$T > 600^\circ\text{C}$ 时, NMR 谱又重复变宽, 说明 B_2O_3 熔体开始形成较为稳定的结构. 我们认为可能形成如图 1(c) 的链状结构. 由于 O 原子含有孤对电子, B 原子具有受主性质, 这些 B_2O_3 双棱锥体会发生相互作用, 形成长链. 显然因为 B 原子间靠得很近, 应力很强, 结构相对稳定. 从 NMR 谱上看, $T = 840^\circ\text{C}$ 和 $T = 950^\circ\text{C}$ 的 NMR 谱显示出明显的上下不对称. 四极相互作用线型的重新出现反过来证明了链状结构的稳定性.

$T > 930^\circ\text{C}$ 时, NMR 谱又开始变窄, 由于受仪器最高变温范围的限制, 我们不能看到谱线变窄的最后结果. 根据对 $0.5\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ 玻璃测量的结果^[5], 此后, NMR 谱已无重新变宽的可能. 可以推测, 当 $T > 930^\circ\text{C}$ 时, 链状结构将逐步解体其过程类似于 $425^\circ\text{C} < T < 600^\circ\text{C}$ 网络的解体. 随着温度的升高, 链的长度变短, 最终会形成如图 1(d) 所示的 B_2O_3 双棱锥体分子.

作者与姜中宏、唐永兴进行过有益的讨论, 谨此致谢.

- [1] R. L. Mozzi and B. E. Warren, *J. Appl. Cryst.*, **3**, (1970), 250.
- [2] J. Krough-Moe, *Phys. Chem. Glasses*, **6**(1965), 46.
- [3] T. F. Young and R. P. Westerdahl, ARL135, OAR, U. S. Air Force, (1961), (unpublished).
- [4] J. Tauke, T. A. Litovitz and P. B. Macedo, *J. Am. Ceram. Soc.*, **51**(1968), 158.
- [5] P. B. Macedo, W. Capps and T. A. Litovitz, *J. Chem. Phys.*, **44**(1966), 3357.
- [6] A. Napolitano, P. B. Macedo and E. G. Hawkirs, *J. Am. Ceram. Soc.*, **48**(1965), 613.
- [7] J. Krough-Moe, *J. Non-Cryst. Solids*, **1**(1969), 269.
- [8] J. D. Mackenzie, *J. Phys. Chem.*, **63**(1959), 1875.
- [9] 潘麟章、田丰, 第四届全国波谱学学术会议论文集, 1986 年 11 月, 58 页.
- [10] 徐曙、潘麟章, 第四届全国波谱学学术会议论文集, 1986 年 11 月, 32 页.
- [11] 田丰、邬学文、潘麟章, 物理学报, **36**(1987), 1476.
- [12] S. Sokka, *J. Non-Cryst. Solids*, **6**(1971), 145.
- [13] P. 贝尔塔、E. 贝尔塔著, 玻璃物理化学导论, 中国建筑工业出版社, (1983).
- [14] J. R. Hendrickson, P. J. Bray, *J. Mag. Res.*, **9**(1973), 341.
- [15] Xu Shu, Tian Fen, Pan Linzhang, Wu Xuewen, Proc. 2nd Beijing Conf. and Exhib. on Instrum. Analysis (BCEIA), (1987), p. 1157.

TEMPERATURE-DEPENDENT ^{11}B NMR STUDIES OF B_2O_3 GLASS

XU SHU PAN LIN-ZHANG TIAN FEN WU XUE-WEN

(Department of Physics, East China Normal University, Shanghai)

ABSTRACT

The vitreous and liquid phase of B_2O_3 are investigated by the temperature-dependent ^{11}B CW-NMR technique. The results show that there are two processes in the structure changes of B_2O_3 glass with temperature increasing. Above 430°C , an increasing number of bonds begin to snap off and the number of boroxol rings is reduced accordingly. Above 600°C , a chain-like structure is formed, which is composed of B_2O_3 bipyramids. Above 930°C , this chain-like structure is broken to give B_2O_3 molecules.