

硅酸盐熔体微结构单元的对称伸缩模 的拉曼散射系数*

吴永全[†] 蒋国昌 尤静林 侯怀宇 陈 辉

(上海大学材料科学与工程学院, 上海 200072)

(2004 年 7 月 23 日收到, 2004 年 10 月 7 日收到修改稿)

通过一种新开发的模拟计算方法, 计算了硅酸钠熔体的拉曼谱, 及其在高频区代表 5 种硅氧四面体(用 Q_i 表示, 其中 i 表示桥氧数)的特征峰的拉曼散射系数 S_i , 发现成分的变化对 5 种 Q_i 的特征峰的拉曼散射系数的影响非常小. 在此基础上取平均分别得到: $S_0 = 1$, $S_1 = 0.514$, $S_2 = 0.242$, $S_3 = 0.090$ 和 $S_4 = 0.015$. 然后将计算得到的散射系数应用于二硅酸钠熔体的实验谱图的定量分析中, 得到了该熔体中硅氧四面体单元的分布. 同时从计算与试验谱图的定量解谱中发现, 钠系硅酸盐熔体谱中 Q_0 和 Q_2 的 ASS 模所产生的散射信号不容忽视.

关键词: 拉曼散射系数, 硅氧四面体, 硅酸盐熔体, 高温拉曼谱

PACC: 7830C, 6120

1. 引 言

最近, 硅酸盐熔体的高温拉曼技术已有了突破性进展^[1]. 但对高温熔体谱图的定量分析^[2,3], 即从谱图获得与微结构有关的定量层面上的信息(特别是四面体 Q_i 的分布), 仍然困难重重. 其中的一个主要因素就是在从特征峰的面积计算四面体的摩尔含量过程中, 拉曼散射系数(Raman scattering coefficient)无法确定. 仅从散射理论上说, 该系数主要来源于振动模的拉曼散射截面(Raman scattering cross section). Mysen 和 Frantz^[4]在硅酸钠玻璃的拉曼谱的定量分析过程中, 曾经以 Stebbins^[5]所做的硅酸钠玻璃的核磁共振(NMR)谱的数据做参考, 给出了 Q_3 与 Q_2 的散射系数比, 之后用这个比值从拉曼谱数据中获得四面体的分布. 作为表征结构单元特性之一的拉曼散射系数, 对于不同的振动模, 数值上存在非常大的差异. 比如对常压硅酸盐熔体而言, 位于高频区($800\text{--}1200\text{cm}^{-1}$)的对称伸缩模(symmetrical stretching mode, SS)的拉曼强度就比反对称伸缩模(antisymmetrical stretching mode, ASS)强几十到几百倍^[6,7]. 也正因如此, 人们可以将硅酸盐熔体或玻璃

谱位于高频区的包络线做高斯解谱, 解谱得到的每个高斯峰代表一种结构单元的对称伸缩振动^[8,9]. 我们知道, 由于熔体结构的无序性, 造成谱带增宽, 即所有振动模随频率都有一个分布. Sen 和 Thorpe^[10]曾定义一个耦合系数(coupling coefficient)来联系拉曼强度与振动态密度之间的关系, 因而对熔体谱而言, 这样一个耦合系数就应该是频率(或者拉曼位移)的函数. 而拉曼散射系数正是这个耦合系数对应于某个振动模的一个积分平均.

最近作者开发了一种计算硅酸盐玻璃和熔体的拉曼谱的新方法^[11]. 该方法结合分子动力学模拟(molecular dynamics simulation, MD), Wilson 的 GF 矩阵法(Wilson's GF matrix method), 电光参数法(electro-optical parameter method, EOPM)和键极化率模型(bond polarizability model, BPM), 不仅可以给出体系的总拉曼谱(total Raman spectra), 而且可以给出代表各四面体微结构单元的特征偏拉曼谱(characteristic partial Raman spectra), 所谓偏拉曼谱是指由对应结构单元的所有振动模所产生的表征结构单元特性的特征拉曼谱. 本文就采用这种新方法通过硅酸钠熔体微结构单元的偏拉曼谱, 系统地计算了硅酸钠熔体中 5 种四面体在高频区的特征谱峰的拉曼散射系数, 并

* 国家自然科学基金(批准号 50334040, 59832080 和 40203001)资助的课题.

[†]E-mail: yqw@staff.shu.edu.cn

将之应用于二硅酸钠熔体谱的定量分析.

2. 计算过程与实验

2.1. 计算过程

首先是 MD 模拟,采用的是恒温恒压法,目标温度为 2000K,压力为 10^5 Pa. 总共模拟步数为 320000 步,其中前 2000 步是充分混匀初始构像,之后 8000 步为趋向平衡过程,然后弛豫 10000 步得到诸如 RDF 等结构数据,最后再继续弛豫 300000 步以获得用于拉曼光谱计算的 2500 个平衡构像,其中每隔 120 步取一个构像. 由于时间步长设定为 0.001ps,所以体系总的模拟时间为 320ps,每隔 0.12ps 取一个构像. 我们知道,碱金属硅酸盐熔体谱的特征峰主要是中频($400\text{--}700\text{cm}^{-1}$)和低频($800\text{--}1200\text{cm}^{-1}$)两个主峰,为保证峰频率范围内的振动模的正确分布,取 0.12ps 的时间间隔,大于所要求的所有单个振动模的振动周期. MD 模拟过程中所采用的势函数为 Born-Mayer-Huggins(BMH)双体势函数,其参数的选取可参考文献 [12].

在 MD 模拟结束后,对 2500 个平衡构像按预先定义的 5 种硅氧四面体^[11]进行分解. 然后通过 GF 矩阵法对所有分解后得到的四面体单元进行简正振动分析,求解下面的久期方程:

$$|GF - \lambda E| = 0 \quad (1)$$

式中, G 矩阵和 F 矩阵分别是所求结构单元的动能矩阵和势能矩阵, λ 为待求的本征值. 通过上式的求解得到它们的本征频率和本征矢量,其中本征矢量可用来计算对应振动模的导出极化率,从而得到相应的拉曼强度. 在具体构造 G 矩阵和 F 矩阵的过程中,采用的是原子间距作为内坐标系.

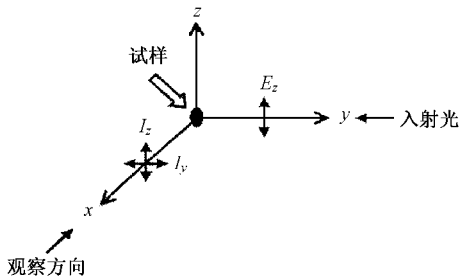


图 1 入射光与散射光的偏振关系

拉曼强度计算中得到的是相对强度. 如图 1 所示,根据拉曼散射原理,对于垂直散射面的完全偏振

光照射试样得到的垂直和平行散射面的两个分量分别表示为

$$I_{//} = K'(\nu_0 \pm \nu_k)(\alpha'_{yz})_k^2 Q_{k0}^2 \propto (\nu_0 \pm \nu_k)(\alpha'_{yz})_k^2 Q_{k0}^2, \quad (2)$$

$$I_{\perp} = K'(\nu_0 \pm \nu_k)(\alpha'_{zz})_k^2 Q_{k0}^2 \propto (\nu_0 \pm \nu_k)(\alpha'_{zz})_k^2 Q_{k0}^2, \quad (3)$$

其中 ν_0 和 ν_k 分别为激发光与第 k 个振动模产生的散射光的频率, Q_{k0} 为第 k 个振动模的振动矢量,导出极化率 α'_{yz} 和 α'_{zz} 分别通过下面两个公式求得:

$$\alpha'_{zz} = \frac{\partial \alpha_{zz}}{\partial Q_k} = \left\{ \tilde{I} \left[\frac{\partial \alpha_{//}}{\partial q} \right] + (1 - \tilde{e}_{1z}^2) \left[\frac{\partial \alpha_{\perp}}{\partial q} - \frac{\partial \alpha_{//}}{\partial q} \right] + \Xi_{zz} \right\} \cdot \mathbf{I}_q^{(k)},$$

$$\Xi_{zz} = \sqrt{2} \frac{\alpha_{//} - \alpha_{\perp}}{\alpha_{//} + \alpha_{\perp}} \mathbf{I}_{1z} (E_{2z} + E_{3z}) (S^{-1} \Delta EA), \quad (4)$$

$$\alpha'_{yz} = \frac{\partial \alpha_{yz}}{\partial Q_k} = \left\{ \left(\frac{e_{2y} e_{2z}}{e_{2y}^2 + e_{3y}^2} + \frac{e_{3y} e_{3z}}{e_{2y}^2 + e_{3y}^2} \right) \left[\frac{\partial \alpha_{\perp}}{\partial q} - \frac{\partial \alpha_{//}}{\partial q} \right] + \Xi_{yz} \right\} \cdot \mathbf{I}_q^{(k)},$$

$$\Xi_{yz} = \sqrt{2} \frac{\alpha_{//} - \alpha_{\perp}}{\alpha_{//} + \alpha_{\perp}} \mathbf{I}_{1y} (E_{2z} + E_{3z}) + E_{1z} (E_{2y} + E_{3y}) (S^{-1} \Delta EA), \quad (5)$$

上式各量的物理意义参看文献 [11].

最后,将所有同类四面体单元的频率数据和相应的强度数据综合就生成了偏拉曼谱,而 5 种四面体单元的偏拉曼谱的叠加就形成最后的总拉曼谱. 在简正振动分析的过程中,势能矩阵 F 中的元素是通过经验的 BMH 双体势的二阶求导得到的,而势函数的参数则是事先通过拟合晶体谱确定的. 至于在强度计算中需要输入的入射光的波长则采用的是本实验室高温拉曼光谱仪的激光光源的波长 510.5nm ^[13]. 由于本文的主要考察目标之一是成分对拉曼散射系数的影响,所以在试样的选取上尽量使成分的覆盖范围广,如表 1 所示,选取的试样成分从 SiO_2 到 $\text{Na}_{10}\text{Si}_2\text{O}_9$,按照化学计量式,覆盖了从 Q_4 到 Q_0 的整个范围.

表 1 所选 6 个试样的成分与原子数

O/Si	试样	Na	Si	O	原子总数
2	No.0	0	100	200	300
2.5	No.1	100	100	250	450
3	No.2	200	100	300	600
3.5	No.3	300	100	350	750
4	No.4	400	100	400	900
4.5	No.5	500	100	450	1050

2.2. 实 验

高温拉曼光谱仪由脉冲激光光源、宏观试样高温炉、单色器和时间分辨探测系统四个部分组成。光源采用铜蒸气脉冲激光器,主要参数:激光波长 510.5nm,脉冲频率 10kHz,脉冲功率约 30kW,平均功率 3W。试样置于高温炉内垂直放置的刚玉炉管中心的铂铑 (Pt-10% Rh) 坩埚 (高 30mm,直径 25mm) 内,光路采用背散射和共焦收集,并聚焦至 JYU1000 型单色仪的入射狭缝上,狭缝为 200—800 μm 中间狭缝为 300—1000 μm 。单色仪的最大分辨率为 0.2 cm^{-1} 。出口狭缝的光谱信号采用时间分辨探测方式。

二硅酸钠试样的制备由分析纯无水碳酸钠和二氧化硅粉按配比混合磨匀,并经若干次预熔均匀,置于高温炉内。高温电阻炉以铬酸镧棒作为发热元件,在最高温度 2023K 时,在炉中心上下 20mm 的高度内,温差小于 $\pm 1\text{K}$,温度值由炉管外的热电偶经校正确定。控温精度: $\pm 1\text{K}$,测温的相对误差: $\pm 1\text{K}$,绝对误差: $\pm 3\text{K}$ 。试样在测谱时的温度设定为 1673K,高出熔点 260K,可以保证充分熔化。

3. 结果与讨论

图 2 就是计算的总拉曼谱与偏拉曼谱的综合。发现每种 Q_i 的高频特征峰的位置分别为 865.1 cm^{-1} , 913.6 cm^{-1} , 956.8 cm^{-1} , 1069.9 cm^{-1} 和 1010 cm^{-1} ,这与 Mysen^[14]和 McMillan 等人^[15]的试验结果符合得很好。试样 NaO 实际上就是 SiO_2 熔体,其第一强峰出现在中频区,高频区的峰非常弱,随着体系中 Na_2O 的增加,高频峰逐渐增强而中频峰则逐渐减弱;同时,两个区域的包络线也有频移现象,高频包络线发生红移,而中频包络线发生蓝移,所有这些规律都是试验规律^[4,7]的再现。过去对于实验谱图的分析处理,对高频区的包络线总是采用高斯解谱,解谱后得到的高斯线分别代表各自的 Q_i 。这样的解谱方法主要基于一种假设:代表各种 Q_i 的偏拉曼谱可以用对称的单个高斯函数来描述。然而从我们的计算中可以知道,位于高频区的振动模除 SS 外,还有 ASS^[16]。图 2 显示的高频区包络线与偏拉曼谱峰(即各种 Q_i 的特征峰)都直接来源于计算,对其中高频特征峰用高斯线拟合发现如图 3 所示情况: Q_1, Q_3, Q_4 的特征峰可以仅用一个高斯线拟合

得到,而 Q_0 和 Q_2 的特征峰则需要两个高斯峰拟合,从它们的强度及峰位可以知道这两个高斯峰分别由 SS 模和 ASS 模生成,其中 ASS 模对应的峰位分别为 1010.7 cm^{-1} 和 1161.3 cm^{-1} 。这正好说明了为什么 Mysen 等人在对试验谱图进行解谱过程中经常会出现一些小峰无法进行指代的原因,尤其是在 1200 cm^{-1} 附近的小峰,这些小峰并不像其他强峰那样是由 SS 模产生的,而是 ASS 模的产物。实际上, Q_1, Q_3, Q_4 也同样存在 ASS 模,不过其强度太弱,被掩盖在 SS 模的信号之中。另外,我们发现在同一成分的各种 Q_i 的特征峰的强度比较中存在一些特殊现象,比如试样 No.1, $I_{Q2} > I_{Q3} > I_{Q4}$,然而我们知道 No.1 的化学计量式为 $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$,其 O/Si 比为 2.5,对应的是 Q_3 的成分,因此体系中结构单元的丰度应该是下面一个顺序: $Q_3 > Q_4 > Q_2$,这样就存在一个矛盾,而这个矛盾的产生就是来源于各种结构单元的拉曼散射系数的不同。

到目前为止,一般我们测得的高温熔体谱都是相对强度,绝对强度仍然无法获得。所以拉曼散射系数应该是一种相对的概念,为此,作者定义了一个相对拉曼散射系数的计算式

$$S_i = \frac{A_i/D_i}{A_0/D_0}, i = 0, 1, 2, 3, 4, \quad (6)$$

式中 A_i 为 Q_i 的特征峰(即高频峰)的面积分数, D_i 为 Q_i 的摩尔分数。根据这个定义,得到的具体值都是相对的,并且 S_0 永远为 1。从图 2 中计算的偏拉曼谱很容易获得 A_i ,而 D_i 的获得实际上在 MD 模拟的过程中,即平衡构像的分解过程中,就已经做了统计。这样,就可以从本方法中直接计算 5 种 Q_i 的拉曼散射系数。图 4 就是计算的拉曼散射系数与成分的关系。从图中可以看到,5 种四面体单元的拉曼散射系数基本不受成分的影响而只与四面体单元中的桥氧数有关。为此,作者求得拉曼散射系数的平均值,分别为: $S_0 = 1, S_1 = 0.514, S_2 = 0.242, S_3 = 0.090$ 和 $S_4 = 0.015$ 。很显然,结构单元中的桥氧数越多,拉曼散射系数越小。到目前为止,从试验手段获得的有关拉曼散射系数的结果非常少,仅有 Mysen 和 Frantz^[4]用 NMR 数据作参照推算出钠系硅酸盐熔体的拉曼散射系数的一个比值: $S_3/S_2 = 0.34$,另外就是 You 等人^[8]以 NaNO_2 晶体粉末为外标给出两个比值: $S_3/S_2 = 0.35, S_1/S_2 = 1.81$ 。而从本文计算的拉曼散射系数数值得到的这两个比值分

别为 0.372 和 2.12 与试验值符合得很好。

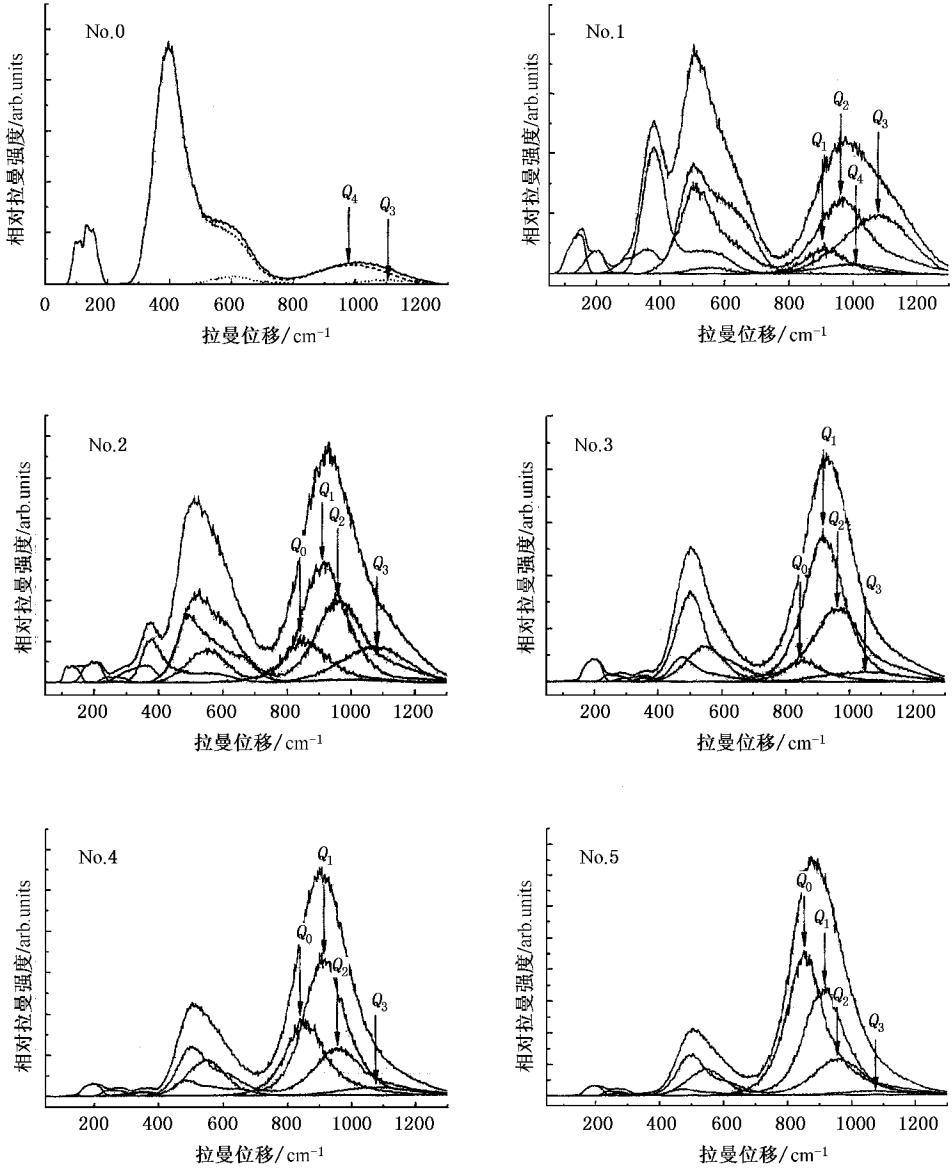


图 2 6 个试样的计算总拉曼谱及偏拉曼谱

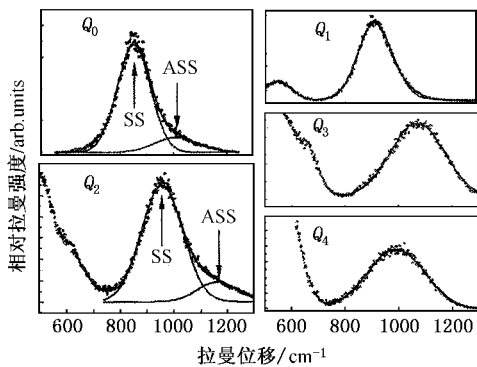


图 3 对高频特征峰用高斯线拟合的结果

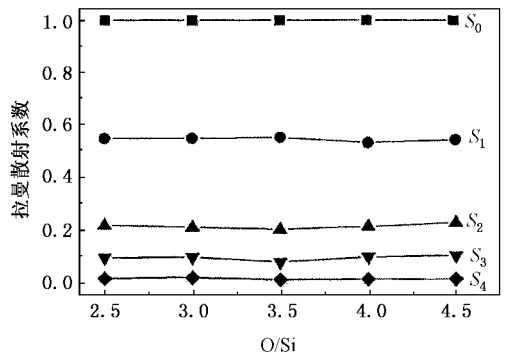


图 4 拉曼散射系数随成分的变化

作为应用,我们将本文计算的拉曼散射系数用于二硅酸钠熔体谱的定量解谱过程中.图 5 左上方的小图就是二硅酸钠熔体在 1673K 温度下的试验拉曼谱,可以看到很明显的中频和低频两个包络线,其中中频(400—700 cm^{-1})包络线主要来源于四面体之间桥氧的对称弯曲振动(symmetrical bending of bridging oxygen, SBB).对高频包络线进行 Gaussian 线解谱,得到图 5 所示的三个峰,分别位于 928.2, 1006 和 1084.4 cm^{-1} .根据前面计算得到的 5 种 Q_i 的拉曼位移,这三个峰应该对应的四面体为 Q_2 , Q_4 和 Q_3 .同时注意到,这三个峰叠加后的总线与试验谱线总体拟合非常好,只是在图的右下角用虚线框标出的位于 1200 cm^{-1} 附近存在一定的偏差,而这个微小的偏差正是前面分析中曾经说到的 Q_2 的 ASS 模所产生的信息. Mysen 和 Frantz^[4]曾将解谱后得到的 1200 cm^{-1} 处的小峰指代为 Q_4 的特征峰,而从本文的结果中作者认为应该是 Q_2 的 ASS 产生的峰而非 Q_4 的特征峰.用这三个 Gaussian 峰的面积分数除以前面计算的各自的拉曼散射系数,得到的数值经过归一化处理就得到了三种四面体单元的摩尔分数,其值列于表 2 中. Maekawa 等人^[17]从一维 NMR 数据中给出的二硅酸钠玻璃的 Q_i 分布为 Q_2 0.1, Q_3 0.79, Q_4 0.11; Duer 等人^[18]从二维 NMR 数据给出的分布为 Q_2 0.07, Q_3 0.86, Q_4 0.07. 与这些数据比较,本文从拉曼谱得到的二硅酸钠熔体的四面体的分布更宽,即 Q_3 的含量相对少了, Q_2 和 Q_4 的含量相对高了,这主要是由于相对玻璃而言,高温熔体的无序度无疑更高,因此结构单元的分布也应该更广.另外,玻璃是从熔化状态急冷下来的,处于一种亚稳态,所以它的微结构性质受试样制备过程的影响非常大,不同的冷却速度产生的四面体的分布肯定不同.而熔体则不同,只要热力学性质相同,而且确定达到平衡状态,其微结构单元的统计分布就应该是唯一的.

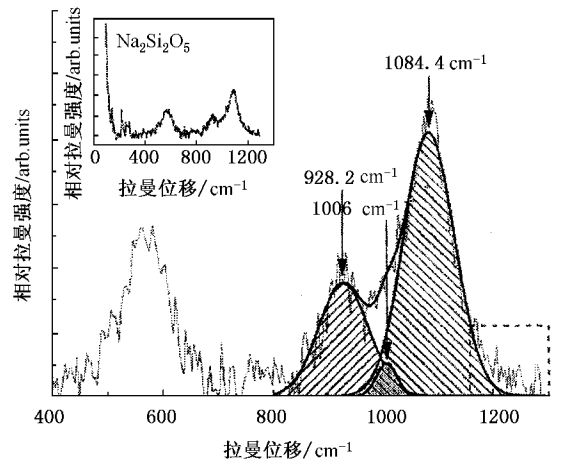


图 5 二硅酸钠熔体试验谱的高频包络线的解谱

表 2 二硅酸钠熔体拉曼谱高频区包络线定量解谱结果

拉曼位移 / cm^{-1}	指代	面积 /a. u.	面积分 数 A_i	拉曼散射 系数 S_i	摩尔分 数 D_i
928.2	Q_2	99.2	0.287	0.242	0.108
1084.4	Q_3	234.8	0.679	0.090	0.685
1006	Q_4	11.7	0.034	0.015	0.206

4. 结 论

本文通过一种计算硅酸盐熔体拉曼谱的新方法,首次从理论上计算了硅酸钠熔体中代表硅氧四面体的高频区特征峰的拉曼散射系数,并发现该散射系数不受成分变化的影响而仅与四面体单元中的桥氧数有关.同时提出,对于钠系硅酸盐熔体而言, Q_0 和 Q_2 的 ASS 模在高频区所产生的小峰不容忽视.在将计算的拉曼散射系数数值具体应用于二硅酸钠熔体谱的定量分析过程中,获得了体系中 Q_2 — Q_4 的分布,同时也进一步证实了 Q_2 的 ASS 模信号的存在.

- [1] Jiang G C, You J L, Yu B K and Huang S P 2000 *Spectrosc. Spect. Anal.* **20** 206 (in Chinese) [蒋国昌、尤静林、余丙鲲、黄世萍 2000 光谱学与光谱分析 **20** 206]
- [2] Xiang J, Li L P and Su W H 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 1474 [向军、李莉萍、苏文辉 2003 物理学报 **52** 1474]
- [3] Yang W B, Fan S H, Liu C Z, Zhang G L, Wang J L and Yang S Z 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 141 [杨武保、范松华、刘赤子、张谷令、王久丽、杨思泽 2003 物理学报 **52** 141]

- [4] Mysen B O and Frantz J D 1994 *Contrib. Mineral. Petrol.* **117** 1
- [5] Stebbins J F 1988 *J. Non-Cryst. Solids* **106** 359
- [6] Zotov N, Ebbijsjö I, Timpel D and Keppeler H 1999 *Phys. Rev. B* **60** 6383
- [7] Brower S A 1977 *Phys. Rev. B* **11** 3173
- [8] You J L, Jiang G C and Xu K D 2001 *J. Non-Cryst. Solids* **282** 125
- [9] McMillan P 1984 *Am. Mineral.* **69** 622

- [10] Sen P N and Thorpe M F 1977 *Phys. Rev. B* **15** 4030
- [11] Wu Y Q, Jiang G C, You J L, Hou H Y and Chen H 2002 *Chin. Phys. Lett.* **19** 1880
Wu Y Q *et al* 2004 *J. Chem. Phys.* **121** 7883
- [12] Wu Y Q, Hou H Y, Chen H, You J L and Jiang G C 2001 *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* **11** 965
- [13] You J L, Jiang G C and Xu K D 2000 *Spectrosc. Spect. Anal.* **20** 797 (in Chinese) [尤静林、蒋国昌、徐匡迪 2000 光谱学与光谱分析 **20** 797]
- [14] Mysen B O 1990 *Am. Mineral.* **75** 120
- [15] McMillan P F, Poe B T, Gillet Ph and Reynard B 1994 *Geochim. Cosmochim. Acta* **58** 3653
- [16] Wu Y Q, You J L, Jiang G C and Chen H 2004 *Chin. J. Inorg. Chem.* **20** 133 (in Chinese) [吴永全、尤静林、蒋国昌、陈 辉 2004 无机化学学报 **20** 133]
- [17] Maekawa H, Maekawa T, Kawamura K and Yokokawa T 1991 *J. Non-Cryst. Solids* **127** 53
- [18] Duer M J, Elliott S R and Gladden L F 1995 *J. Non-Cryst Solids* **189** 107

Raman scattering coefficients of symmetrical stretching modes of microstructural units in sodium silicate melts *

Wu Yong-Quan[†] Jiang Guo-Chang You Jing-Lin Hou Huai-Yu Chen Hui

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

(Received 23 July 2004 ; revised manuscript received 7 October 2004)

Abstract

Quantitative analysis of Raman spectra of vitreous or molten silicate is always one of the key subjects in some fields, e. g. materials science, geological physics, etc. But there are many difficulties with this analysis, one of which is the determination of Raman scattering coefficient. Not long ago, we developed a new method for the calculation of Raman spectrum of amorphous silicate. Essentially, this method combines the molecular dynamics simulation with Wilson's GF matrix method, electro-optical parameter method and bond polarizability model. With this theoretical method, we have studied the Raman scattering coefficients of symmetrical stretching modes of Q_i in sodium silicate melts, and concluded that these coefficients are independent of composition. Meanwhile, the five values of the coefficients are also given as follows: $S_0 = 1$, $S_1 = 0.514$, $S_2 = 0.242$, $S_3 = 0.090$ and $S_4 = 0.015$. In order to apply these quantities to experiments, the Raman spectrum of sodium disilicate melt has been measured and its high-frequency envelope has been deconvolved into three Gaussian bands. Finally, the molar fractions of Q_i were achieved by dividing the area fractions of the three Gaussian bands by corresponding scattering coefficients. Additionally, combining the results of theoretical calculation and quantitative analysis of experimental spectra, we found that the intensities of anti-symmetrical stretching modes of Q_0 and Q_2 in sodium silicate melts are so strong that they cannot be neglected in the deconvolution process.

Keywords: Raman scattering coefficient, Si-O tetrahedron, silicate melt, high-temperature Raman spectra

PACC: 7830C, 6120

* Projects supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 50334040, 59832080 and 40203001).

[†] E-mail: yqwu@staff.shu.edu.cn.