

铝硅酸盐 Raman 活性分子振动解析

潘峰^{1,3}, 喻学惠¹, 莫宣学¹, 尤静林², 王晨¹, 陈辉², 蒋国昌²

1. 中国地质大学, 北京 100083

2. 上海大学上海现代冶金与材料制备重点实验室, 上海 200072

3. 北京服装学院, 北京 100029

摘要 分别测定了蓝晶石、红柱石和硅线石三种铝硅酸盐天然矿物晶体以及 $K_2O-Al_2O_3-SiO_2$ 三元铝硅酸盐玻璃的 Raman 光谱。构建了一组硅铝四面体聚集体结构模型, 采用量子化学自洽场分子轨道从头计算的方法计算了其 Raman 振动频率。分析研究了上述 Raman 光谱振动特征, 确定了特征谱峰的归属, 解析了铝对铝硅酸盐 Raman 活性分子振动特征的影响。结果表明, 随四配位铝的增加, 导致 $800 \sim 1200 \text{ cm}^{-1}$ 波数区间内谱峰频率降低, 该区间的谱峰是 $Si-O_{nb}$ 间非桥氧对称伸缩振动引起的, 其中不含 $Al-O$ 振动; $700 \sim 800 \text{ cm}^{-1}$ 区间内出现的谱峰归属于 $Al-O_{nb}$ 间非桥氧的对称伸缩振动。

主题词 铝硅酸盐 Raman 光谱; 矿物晶体; $K_2O-Al_2O_3-SiO_2$ 玻璃; 结构模型

中图分类号: O657.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-0593(2006)10-1871-05

引言

一直以来, 硅酸盐的矿物晶体、玻璃及其熔体的结构和性质的研究, 是冶金、陶瓷、玻璃和地质等领域最重要的研究课题^[1,2]。近年来, Raman 光谱作为现代物质结构和性能研究的重要方法之一, 广泛应用于硅酸盐矿物晶体和材料的微结构和性能等研究领域, 已经取得很多重要的进展^[3-5]。

Al_2O_3 是天然产出的火山岩岩石中含量仅次于 SiO_2 的重要氧化物, 同时它也是冶金炉渣和相关材料的重要成分, 因此研究铝硅酸盐熔体和玻璃的结构特征具有重要的意义。 Al_2O_3 又是一个典型的两性化合物, 它的两性属性在硅酸盐熔体和玻璃中的表现方式一直受到众多研究者的关注, 迄今尚无公认的解答^[6-9]。在以往的研究中, McMillan^[6] 揭示了铝硅酸盐玻璃随铝含量的增加其 Raman 光谱的特征及 $800 \sim 1200 \text{ cm}^{-1}$ 区间内谱峰向低波数移动的变化趋势, Mysen^[7] 在对相似成分的铝硅酸盐玻璃 Raman 光谱的研究中指出这种变化趋势最有可能是由 $Si-O$ 和 $Al-O$ 的振动耦合作用引起的, Mysen^[8] 与 McMillan^[9] 也注意到 $700 \sim 800 \text{ cm}^{-1}$ 区间内存在的明显谱峰, 但他们并没有确定这些谱峰的归属。

利用 Raman 光谱测定和量子化学计算相结合的方法, 分析研究铝硅酸盐 Raman 光谱的振动特征, 确定了特征谱峰的归属, 解析铝对铝硅酸盐 Raman 活性分子振动特征的

影响。

1 实验部分

1.1 样品制备

1.1.1 铝硅酸盐天然矿物晶体

蓝晶石、红柱石和硅线石是三种常见的铝硅酸盐矿物, 属同质多像变体, 化学成分均为 Al_2SiO_5 ^[10]。在 3 种矿物的晶体结构(见图 1)中, Si 全部为四面体配位, 2 个 Al 中的 1 个均与氧呈八面体配位, 另一个 Al 在 3 种矿物中的配位数各不相同, 分别呈四配位、五配位、六配位, 为研究铝硅酸盐 Raman 活性分子振动, 探讨 Al 在硅酸盐结构中的作用和意义提供了极好的天然样品。

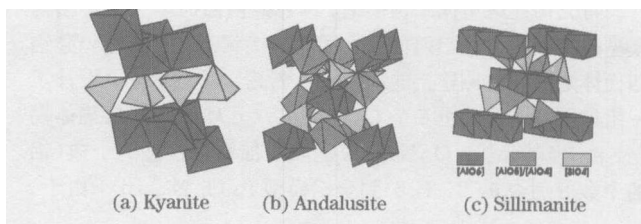


Fig 1 Molecular structure of kyanite, andalusite and sillimanite

选用纯净的未经加工的蓝晶石、红柱石和硅线石矿物晶

收稿日期: 2005-09-28, 修订日期: 2005-12-18

基金项目: 国家自然科学基金(50334040, 40203001)资助项目

作者简介: 潘峰, 女, 1973年生, 中国地质大学(北京)博士研究生, 北京服装学院讲师

©1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

体作为分析测试样品，在常温下直接置于 Raman 光谱仪下进行测试。

1. 1. 2 铝硅酸盐玻璃

选 $K_2O-Al_2O_3-SiO_2$ 三元系相图，在 $K_2O:Al_2O_3$ 的摩尔比= 1: 1 线上选取恰当的点(见图 2)制备含铝硅酸盐玻璃。

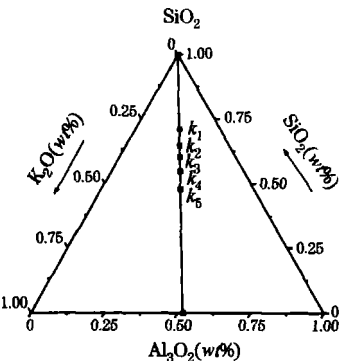


Fig 2 Ternary system phase diagram of $K_2O-Al_2O_3-SiO_2$

由分析纯无水碳酸钾、三氧化二铝和二氧化硅粉按相应摩尔比例混和，使 $xK_2CO_3: xAl_2O_3: (1-2x)SiO_2$ 的摩尔比分别为 $x=0.100, 0.125, 0.143, 0.167$ 和 0.200 (在图 2 中对应的点分别是 K1, K2, K3, K4 和 K5)，置于玛瑙研钵中，研磨均匀，放入铂金坩埚内，经若干次预熔均匀，置于高温炉内，分阶段加热，升温至 2 023 K，恒温 4 h，然后通过缓慢冷却方式，即在常温时得到铝硅酸盐的玻璃。取出并置于干燥器皿内以备光谱测试。

1. 2 实验装置及实验条件

实验测定在上海大学 LabRAM HR-800 型激光共焦 Raman 光谱仪上进行。实验采用激光波长 532 nm，激光平均功率约 0.2 W，脉冲频率 5 kHz，狭缝宽度 300 μm ，脉冲时间 10 ns，扫描次数 50 次，扫描波数范围为 100~1 400 cm^{-1} 。

2 计算部分

首先构建聚集体结构模型。构建硅铝四面体聚集体结构模型时主要考虑硅铝四面体之间的邻接状态，同时避免硅铝四面体之间不对称连接的情况^[11]。考虑到上述因素，设计了一组如图 3 所示的由 6 个 Q_2 组成的六元环微结构聚集体模型，由全硅模型 $Si_6O_{18}Na_{12}$ (a) 逐渐增加铝替代硅的个数(铝的个数分别为 0, 2, 3, 6)到全铝模型 $Al_6O_{18}Na_{18}$ (d)，由于

选用的 6-31G(d) 基组中没有钾的基函数组，故阳离子选用钠离子，而阳离子选用钠或钾对其结构和振动频率的计算并不会造成大的影响。

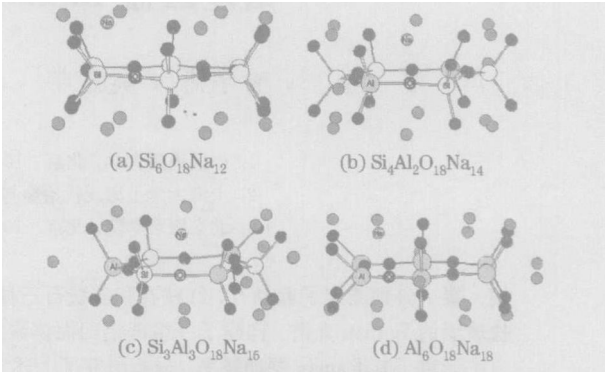


Fig 3 Silicon-Aluminum tetrahedral model clusters

采用 Gaussian98W 量子化学计算软件^[12]，基函数组选用 6-31G(d)，计算方法采用 Restricted Hartree Fock 从头计算对上述微结构聚集体模型进行空间结构优化，并在相应基组和方法条件下计算拉曼振动频率。

3 实验结果与讨论

3.1 蓝晶石、红柱石、硅线石矿物晶体的 Raman 光谱

如图 1(a) 所示，蓝晶石晶体结构的特征是：铝全部为六配位，组成 $[AlO_6]$ 八面体， $[AlO_6]$ 八面体以共角顶和共棱的方式连接成层，层间以 $[SiO_4]$ 四面体与 $[AlO_6]$ 八面体相联结。铝在蓝晶石中起网络修饰子作用。实验测得的蓝晶石 Raman 光谱如图 4a 所示，在 100~1 200 cm^{-1} 波数区间内强度较大的几个峰分别位于 294, 483 和 950 cm^{-1} 处。其中低于 400 cm^{-1} 区间除了 294 cm^{-1} 的谱峰外还有几个较强的峰位，这是由于蓝晶石的对称程度低，其简并性差而导致的分裂，Raman 振动频率为 483 cm^{-1} 的谱峰强度最大；在 800~1 300 cm^{-1} 区间内有一个振动频率为 950 cm^{-1} 的特征峰。

为了准确地解释蓝晶石、红柱石和硅线石 3 种矿物晶体 Raman 光谱中几个主要谱峰的归属问题，同时利用 Materials studio^[13] 软件中的 Dmol³ 计算模块计算出 3 种矿物晶体的 Raman 光谱振动频率，对晶体中主要结构单元的简正振动模式进行了分析，其 Raman 光谱振动频率及振动特征如表 1 所示。分析表 1 的计算结果，并与实际所测的 3 种矿物晶体的 Raman 光谱进行比较，结果基本吻合，可以解释这 3 种矿物晶体中主要结构单元的简正振动模式。

Table 1 The Raman spectral characteristic peaks and their attribution of kyanite, andalusite and sillimanite

矿物晶体	Raman 振动特征峰位/(cm^{-1})			
	Al ^{VI} -O 弯曲振动	Si-O _{tr} 对称弯曲振动	Al ^{IV} -O _{nb} 对称伸缩振动	Si-O _{nb} 对称伸缩振动
蓝晶石	293	486	-	948
红柱石	292	355	727	915, 941
夕线石	227, 242	591	705, 710, 714	868, 878

由此, 蓝晶石中 294 cm^{-1} 振动频率属于 $\text{Al}^{\text{VI}}\text{—O}$ 对称弯曲振动, 即铝呈六配位作为金属阳离子和氧的振动; 483 cm^{-1} 谱峰为 Si—O_{br} 间桥氧的对称弯曲振动; 950 cm^{-1} 的谱峰是由 Si—O_{nb} 间非桥氧对称伸缩振动引起。根据蓝晶石的晶体结构, 其硅氧四面体结构单元应为 Q_0 , Q_0 的位置并在 850 cm^{-1} 附近, 显然蓝晶石 $800\sim 1\,200\text{ cm}^{-1}$ 区间的谱峰明显向高波数迁移, 这可能是由于铝的双重作用引起, 虽然铝在蓝晶石中是网络修饰子, 但它又显现了网络形成子的一面, 使导致频率增强。

红柱石的晶体结构中, 一半的铝为六配位, 组成 $[\text{AlO}_6]$ 八面体, 起网络修饰子作用并以共棱的方式联结成链, 链间以另一半配位数为 5 的 $[\text{AlO}_5]$ 多面体和 $[\text{SiO}_4]$ 四面体相联结, $[\text{SiO}_4]$ 四面体之间不直接相联, 如图 1(b) 示。实验测得红柱石 Raman 光谱图 4b 所示, 特征峰分别位于 $288, 355, 718$ 和 917 cm^{-1} 处。由表 1 可知, 288 cm^{-1} 谱峰是由六配位的铝引起, 属于 $\text{Al}^{\text{VI}}\text{—O}$ 六配位铝与氧间的弯曲振动, 355 cm^{-1} 是由 Si—O_{br} 间桥氧的对称弯曲振动引起, 718 cm^{-1} 处微弱特征峰是 $\text{Al}^{\text{VI}}\text{—O}_{\text{nb}}$, $\text{Al}^{\text{V}}\text{—O}_{\text{nb}}$ 间非桥氧对称伸缩振动引起, 而 $800\sim 1\,200\text{ cm}^{-1}$ 区间内谱峰与蓝晶石相比有明显降低, 位于 917 cm^{-1} 处, 属 Si—O_{nb} 间非桥氧对称伸缩振动。

硅线石的晶体结构特征是: 一半的铝呈六配位, 以共棱的方式联结成平行 c 轴方向的 $[\text{AlO}_6]$ 八面体链, 另一半的铝为四配位, 组成 $[\text{AlO}_4]$ 四面体, 并与 $[\text{SiO}_4]$ 四面体在 c 轴方向交替排列、共角顶相联, 形成平行 c 轴的 $[\text{AlSiO}_5]$ 双链, 双链间由 $[\text{AlO}_6]$ 八面体所联结, 如图 1(c) 示。铝在其中既是网络形成子又是网络修饰子, 其 Raman 光谱如图 4c 示, 明显不同于蓝晶石和红柱石的是 $700\sim 800\text{ cm}^{-1}$ 区间出现 705 cm^{-1} 较强谱峰, 而 $800\sim 1\,200\text{ cm}^{-1}$ 区间的峰位降至 870

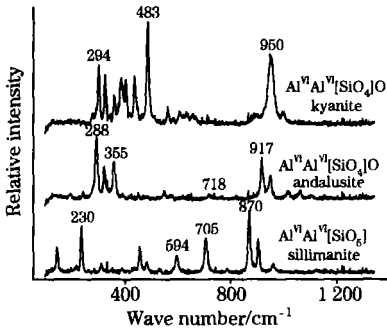


Fig 4 Raman spectroscopy of kyanite andalusite and sillimanite

cm^{-1} 。由表 1 知, $230, 453\text{ cm}^{-1}$ 的谱峰分别属于 $\text{Al}^{\text{VI}}\text{—O}$ 六配位铝的弯曲振动和 Si—O_{br} 桥氧的对称伸缩振动, 591 cm^{-1} 处的谱峰为 Si—O_{br} , $\text{Al}^{\text{IV}}\text{—O}_{\text{br}}$ 桥氧的对称弯曲振动, 705 cm^{-1} 谱峰是 $\text{Al}^{\text{IV}}\text{—O}_{\text{nb}}$ 四配位铝引起的对称伸缩振动, $800\sim 1\,200\text{ cm}^{-1}$ 区间内的 870 cm^{-1} 谱峰归属于 Si—O_{nb} 非桥氧的对称伸缩振动。

根据以上分析, 比较三种矿物晶体 Raman 光谱得出: 随着铝进入硅氧四面体网络的增多(从蓝晶石、红柱石到硅线石), $800\sim 1\,200\text{ cm}^{-1}$ 区间内谱峰由 950 cm^{-1} 降低到 870 cm^{-1} , 明显向低频移动, 而以往研究结果^[14] 显示, 随 SiO_2 含量的增多将使铝硅酸盐结构由层链状为主向架层状过渡, 即使 $800\sim 1\,200\text{ cm}^{-1}$ 区间内谱峰频率升高, 这正与谱峰随四配位铝的增加即铝替代硅数量的增多向低频移动的结果相反, 表明四配位铝的加入导致高频区谱峰频率降低, 但 $\text{Al}^{\text{IV}}\text{—O}$ 四配位铝的振动并不在 $800\sim 1\,200\text{ cm}^{-1}$ 区间, 此处的谱峰是由 Si—O_{nb} 间非桥氧对称伸缩振动引起; 随四配位铝含量的增多 $700\sim 800\text{ cm}^{-1}$ 区间内的光谱振动逐渐增强, 归属于 $\text{Al}^{\text{IV}}\text{—O}_{\text{nb}}$ 四配位铝非桥氧引起的对称伸缩振动。当铝全部为六配位时, 会引起 $800\sim 1\,200\text{ cm}^{-1}$ 区间内的谱峰向高频方向迁移。

3 2 计算模型的 Raman 光谱

图 5 为计算结果经 Lorentzian 线型展宽拟合后所得的 Raman 光谱。在 GaussView 软件下分析四种结构模型计算结果的 Raman 特征峰位及其振动特征如表 2 所示。

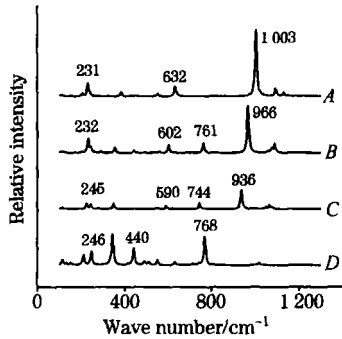


Fig 5 Calculated Raman spectra of model clusters under basis set of 6-31G(d) with Na

由图 5 和表 2 可见: 模型 A ($\text{Si}_6\text{O}_{18}\text{Na}_{12}$) 的 Raman 光谱中几个特征峰分别在 $231, 632, 1\,003\text{ cm}^{-1}$ 处, 其中 231 cm^{-1} 谱峰是 Na—O 对称弯曲振动的反映, 632 cm^{-1} 的谱峰是由 Si—O_{br} 间桥氧对称弯曲振动引起, 而 $1\,003\text{ cm}^{-1}$ 的谱峰应属于 Si—O_{nb} 间非桥氧对称伸缩振动的表现。

Table 2 Raman spectral characteristic peaks and their attribution of silion aluminous tetrahedral model clusters

含铝硅氧四面体聚集体	Raman 振动特征峰位/(cm^{-1})			
	Na—O 弯曲振动	Si(Al)—O _{br} —Si(Al) 对称弯曲振动	Al—O _{nb} 对称伸缩振动	Si—O _{nb} 对称伸缩振动
A: $\text{Si}_6\text{O}_{18}\text{Na}_{12}$	231	632	—	1 003
B: $\text{Si}_4\text{Al}_2\text{O}_{18}\text{Na}_{14}$	232	602	761	966
C: $\text{Si}_3\text{Al}_3\text{O}_{18}\text{Na}_{15}$	245	590	744	936
D: $\text{Al}_6\text{O}_{18}\text{Na}_{18}$	246	440	768	—

模型 B ($\text{Si}_4\text{Al}_2\text{O}_{18}\text{Na}_{14}$) 中四配位 Al 替代了部分 Si, 其 Raman 光谱中几个特征峰分别对应于 232, 602, 761, 966 cm^{-1} 。与模型 A 相比, 模型 B 的 Raman 光谱出现 761 cm^{-1} 的谱峰, 是 Al—O_{nb} 间非桥氧对称伸缩振动的反映; 在 800~1 200 cm^{-1} 区间, 由 Si—O_{nb} 间非桥氧对称伸缩振动的频率 (1 003 cm^{-1}) 下降到了 966 cm^{-1} 处。

模型 C ($\text{Si}_3\text{Al}_3\text{O}_{18}\text{Na}_{15}$) 较模型 B 只增加了四配位 Al 替代 Si 的含量, 其 Raman 光谱特征峰及振动特征与模型 B 基本一致。但是在 800~1 200 cm^{-1} 区间, Si—O_{nb} 非桥氧对称伸缩振动的频率下降到了 936 cm^{-1} 处。

模型 D ($\text{Al}_6\text{O}_{18}\text{Na}_{18}$) 中的 Si 全部为 Al 替代, 其 Raman 光谱中特征峰值的位置分别在 246, 440, 768 cm^{-1} 处。其中 440 cm^{-1} 的谱峰属于 Al—O_{br} 桥氧的对称弯曲振动, 768 cm^{-1} 的谱峰是 Al—O_{nb} 非桥氧对称伸缩振动的反映。与模型 A, B, C 相比, 缺失 800~1 200 cm^{-1} 区间的特征峰。

对四种结构模型的 Raman 振动特征分析可知: 随四配位 Al 含量的增加, 800~1 200 cm^{-1} 区间的特征谱峰向低频方向迁移, 这是 Si—O_{nb} 间非桥氧对称伸缩振动的反映, 700~800 cm^{-1} 区间的谱峰是 Al—O_{nb} 间非桥氧对称伸缩振动的表现。

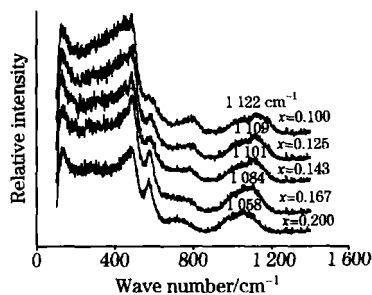


Fig 6 Raman spectroscopy of aluminosilicate glasses

3.3 铝硅酸盐玻璃的 Raman 光谱

图 6 为实验所测铝硅酸盐玻璃的 Raman 光谱, 200~700 cm^{-1} 区间内, 在 480 和 580 cm^{-1} 附近有两个特征峰, 700~800 cm^{-1} 区间内有一相对较弱的特征峰, 800~1 200 cm^{-1} 区间内, 在 1 100 cm^{-1} 附近有一强峰。随 Al_2O_3 即四配位铝含量的逐渐增加, 谱图发生规律性变化: 480 cm^{-1} 谱峰明显向高频移动, 580 cm^{-1} 谱峰向低频移动, 800~1 200 cm^{-1} 区间内的谱峰频率由 1 122 cm^{-1} 变化到 1 058 cm^{-1} , 有明显向低频迁移的趋势。

其他研究者也曾注意到铝硅酸盐玻璃 Raman 光谱的这种规律性变化, 但都没有给予确切的解释。经以上分析, 铝硅酸盐玻璃的 Raman 光谱同铝硅酸盐矿物晶体和计算结果的 Raman 光谱的变化规律基本一致, 作者认为完全可以用铝硅酸盐矿物晶体及计算模型所得结果来解释铝硅酸盐玻璃的 Raman 特征峰的归属问题。故 800~1 200 cm^{-1} 区间内的特征峰是 Si—O_{nb} 间非桥氧对称伸缩振动的结果, 其中并不包含 Al—O 振动, 但是, 铝的存在, 会对邻接的 Si—O_{nb} 间非桥氧的振动产生影响, 随四配位铝含量的增加其振动频率降低。700~800 cm^{-1} 区间内的谱峰归属于 Al—O 间非桥氧的对称伸缩振动。

4 结 论

研究表明, 随四配位铝含量的增加, 会导致 800~1 200 cm^{-1} 区间内谱峰频率的降低, 这是因为铝的存在会对邻接的 Si—O_{nb} 间非桥氧的振动产生影响, 这区间的谱峰是 Si—O_{nb} 间非桥氧对称伸缩振动引起, 不含 Al—O 振动; 700~800 cm^{-1} 区间内出现的谱峰归属于 Al—O_{nb} 间非桥氧的对称伸缩振动。

参 考 文 献

- [1] Friedrich L. Structural Chemistry of Silicates: Structure, Bonding and Classification. Berlin: Springer, 1985.
- [2] Mysen B O, Frantz J D. Contrib. Min. Petr., 1994, 1171.
- [3] YOU Jing-lin, JIANG Guo-chang, XU Kuang-di(尤静林, 蒋国昌, 徐匡迪). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2000, 20(6): 797.
- [4] MO Xuann-xue(莫宣学). Geological Science and Technology Information(地质科技情报), 1985, 2: 21.
- [5] JIANG Guo-chang, YOU Jing-lin, YU Bing-kun, et al(蒋国昌, 尤静林, 余丙鲲, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2000, 20(2): 206.
- [6] McMillan P, Piriou B, Navrotsky A. Geochimica et Cosmochimica, 1982, 46: 2021.
- [7] Mysen B O. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1996, 60(19): 3665.
- [8] Mysen B O, Virgo D, Kushiro I. Am. Mineralogist, 1981, 66: 678.
- [9] McMillan P. J. Non-Cryst. Solids, 1983, 55: 221.
- [10] PAN Zhao-lu(潘兆麟). Crystallography and Mineralogy(结晶学与矿物学). Beijing: Geological Publishing House(北京: 地质出版社), 1998.
- [11] YOU Jinglin, JIANG Guochang, et al. Journal of Raman Spectroscopy, 2005, 36: 237.
- [12] Gaussian 98, Revision A. 3.
- [13] M S Modeling Version 3. 0.
- [14] LI Rui-bi, XU Pei-cang(李如璧, 徐培苍). Materials Review(材料导报), 2003, 17: 81.

Raman Active Vibrations of Aluminosilicates

PAN Feng^{1, 3}, YU Xu-hui¹, MO Xuann-xue¹, YOU Jing-lin², WANG Chen¹, CHEN Hu², JIANG Guo-chang²

1. China University of Geosciences, Beijing 100083, China

2. Shanghai University, Shanghai 200072, China

3. Institute of Clothing Technology, Beijing 100029, China

Abstract Raman spectra of aluminosilicate minerals, namely kyanite, andalusite, and sillimanite and $K_2O-Al_2O_3-SiO_2$ glasses were recorded. Four aluminum-silicon tetrahedral model clusters were calculated by self-consistent (SCF) molecular orbital *ab initio* calculation of the quantum chemistry (QC) method. The result shows a decrease tendency in Raman frequencies in the 800–1200 cm^{-1} frequency region with increase in four coordinated Al content, which is assigned to the Si—O_{as} symmetry stretching vibrations. The Raman spectra in the 700–800 cm^{-1} frequency region is attributed to Al—O_{as} symmetry stretching vibrations.

Keywords Aluminosilicate; Raman spectra; Minerals; $K_2O-Al_2O_3-SiO_2$ glasses; Model clusters

(Received Sep. 28, 2005; accepted Dec. 18, 2005)