

# 多组分无机玻璃的振动光谱\*

干福熹 陈世正 黄国松  
(中国科学院上海光学精密机械研究所)

## 提 要

无机玻璃振动光谱的研究已有较长的历史。采用红外吸收光谱方法已积累了许多数据。激光出现以后,作为强的相干单色光激发源,使激光喇曼光谱成为当前研究玻璃振动光谱的有效方法。

本文通过对多组分硅酸盐玻璃、硼酸盐玻璃、磷酸盐玻璃、锆酸盐玻璃、铈酸盐玻璃和氟化物玻璃的振动光谱研究,给出了与各光谱峰对应的(可能的)键振动,计算各种玻璃喇曼主峰的相对喇曼发射截面,应用干福熹提出的方法计算了各种玻璃的非线性极化系数,发现玻璃的喇曼发射截面与其三次非线性极化系数之间有很好的对应关系。

作为玻璃结构分析的重要方法,无机玻璃振动光谱的研究已有较长的历史,Simon和Wong曾作过综述<sup>[1,2]</sup>。采用红外吸收光谱方法积累了较多的数据。测定玻璃的红外吸收光谱,样品需要特殊制备,制备样品难免引进杂质,使测得的红外吸收光谱容易受干扰。吸收带的轮廓和强度与玻璃粉末颗粒的大小和密度有关,所以一般只能提供定性分析结果,利用喇曼光谱可以克服上述缺点,因为决定喇曼光谱不是分子的永久偶极矩而是分子的感应极化,所以会出现红外吸收光谱中不出现的谱线,同时喇曼光谱的频谱区域更宽,它是一种研究物质结构的重要手段。由于喇曼散射光很弱,特别是玻璃态物质的喇曼散射更弱,很难测定。激光问世以后,它作为强的相干单色光源,使激光喇曼光谱成为当前研究玻璃振动光谱的有效方法。我们同时采用红外吸收光谱和激光喇曼光谱方法来研究无机玻璃的振动光谱。

无机玻璃的振动光谱研究以往都集中在对简单氧化物(如 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 和 $\text{GeO}_2$ 等)玻璃建立四面体集团模型进行理论计算,用求得的振动谱与实验相比较来分析其结构<sup>[3~5]</sup>。当玻璃成分复杂化时,上述方法就遇到困难,所以常常借助于晶体振动光谱和X射线衍射数据和物质结构理论,从玻璃振动光谱中获得玻璃结构信息。二元硅酸盐和硼酸盐玻璃的振动光谱已有系统的研究<sup>[6~10]</sup>。最近已有二元锆酸盐玻璃的喇曼光谱结果<sup>[11]</sup>。而其它玻璃系统和多元系统玻璃的振动光谱则较少研究。近几年来,人们开始对多组分无机玻璃开展了研究。Brawer和White<sup>[12]</sup>发表了多元硅酸盐玻璃振动光谱研究结果。Heiman<sup>[13]</sup>等测量了一批商品玻璃的喇曼光谱。无机玻璃结构以近程有序和远程无序为特征,近程有序范围内原子排列及其相互作用(化学键特性)可以从振动光谱中得到信息。本文中我们研究了一系

收稿日期: 1981年10月6日

\* 本文曾在1981年8月北京召开的国际玻璃讨论会上宣读。

列多组分无机玻璃的红外吸收光谱和喇曼光谱, 玻璃成份的变化范围是很宽的, 其中包括氧化物、氟化物和氟氧化物玻璃。

## 二、

用铂坩埚熔制了八种不同组份的玻璃, 选取了五种日本商品玻璃, 制成长 20 mm、宽 10 mm、厚 5 mm 的样品, 表 1 给出了这些样品玻璃的组份。

表 1 样品玻璃组份

Table 1 Compositions of glasses

样品编号	玻璃组份(mol%)	样品编号	玻璃牌号
B-1	65B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·20Na <sub>2</sub> O·15BaO	J**-1	FR5
S-1	65SiO <sub>2</sub> ·20Na <sub>2</sub> O·15BaO	J-2	LSG91H
P-1	65P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ·20Na <sub>2</sub> O·15BaO	J-3	LHG8
G-1	65GeO <sub>2</sub> ·20Na <sub>2</sub> O·15BaO	J-4	LHG10D
T-1	65TeO <sub>2</sub> ·20Na <sub>2</sub> O·15BaO	J-5	FCD10N
F-1	30AlF <sub>3</sub> ·16MgF <sub>2</sub> ·16CaF <sub>2</sub> ·12SrF <sub>2</sub> ·11BaF <sub>2</sub> ·10Na <sub>2</sub> PO <sub>3</sub> ·5P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		
C-1	76P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ·20CeO <sub>3</sub> ·2ZnO·1.0Na <sub>2</sub> O·1.0Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		
BF-1	30BeF <sub>2</sub> ·15CaF <sub>2</sub> ·20MgF <sub>2</sub> ·25AlF <sub>3</sub>		

\*\* J 为日本商品玻璃。

用国产 WFL 型激光喇曼分光光度计测量各样品的喇曼光谱, 喇曼谱峰的波数误差约为  $\pm 3 \text{ cm}^{-1}$ , 用 4880 Å 的氩离子激光作为激发光源, 激发光功率为 200 mW。为了充分利用激光, 第一次激发后透过样品的光, 用球面镜再聚焦在样品上作第二次激发, 因而在考虑样品表面对激光的非涅尔反射损失时, 必须同时扣除样品两表面的影响, 由于各样品的折射率相差甚大(见表 2), 激光通过界面的折射不同, 故各样品被激发的体积也不相同。考虑了上

表 2 玻璃的相对喇曼发射截面

Table 2 Relative Raman peak cross section of glasses

样品	$n_D$	$M$	主要喇曼峰								
			$\nu$	$I_P$	$\sigma_P$	$\nu$	$I_P$	$\sigma_P$	$\nu$	$I_P$	$\sigma_P$
B-1	1.569	1.02	530	0.3	0.3	780	0.4	0.5			
S-1	1.560	1.00	580	1.0	1.0	950	0.3	0.3	1100	0.8	0.8
P-1	1.537	0.96	340	1.1	1.0	710	1.6	1.5	1170	1.1	1.0
G-1	1.698	1.26	535	2.4	3.1	865	2.2	2.8			
T-1	2.035	2.12	65	>6	>14	790	3.2	7.0			
F-1	1.485	0.88							1020	0.4	0.4
C-1	1.580	1.03	360	1.4	1.4	725	1.6	1.7	1200	2.0	2.1

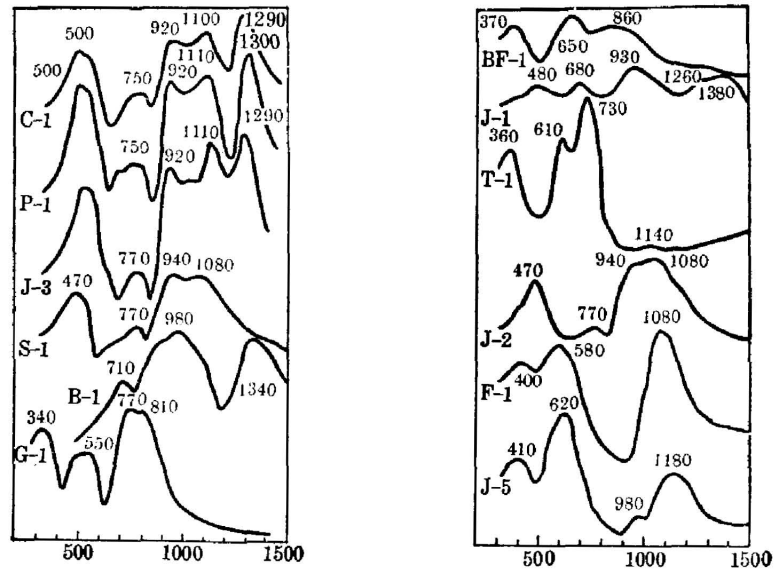


图 1 玻璃的红外吸收光谱

Fig. 1 IR absorption spectra of glasses

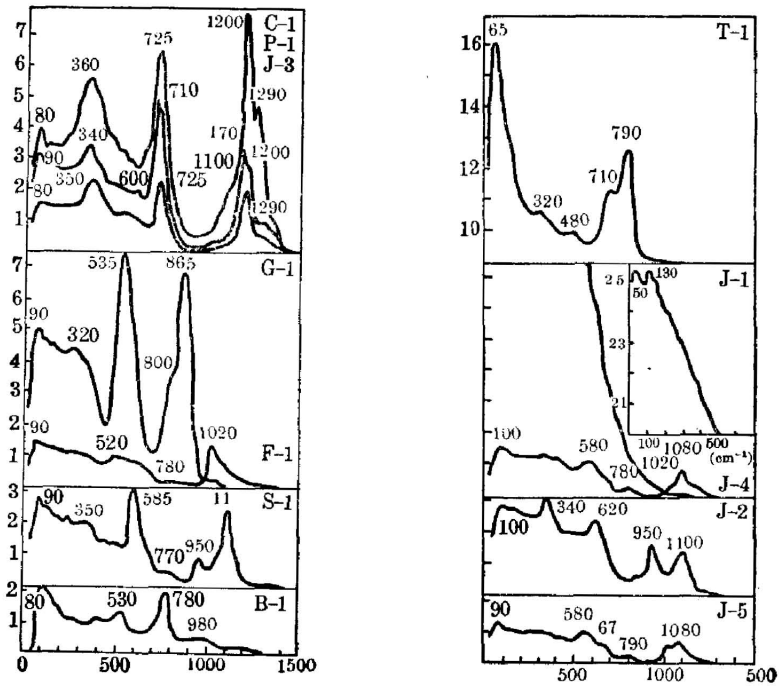


图 2 玻璃的喇曼光谱

Fig. 2 Raman spectra of glasses

述因素, 在计算相对喇曼发射截面\*时必须作相应的修正, 计算得到的校正因子近似为

$$M = \frac{(n+1)^4 [1 + (1 - R_{st})^2]}{(n_{st}+1)^4 [1 + (1 - R)^2]}$$

其中:  $n$  为玻璃的折射率;  $n_{st}$  为硅酸盐玻璃的折射率。  $R = (n-1)^2 / (n+1)^2$  为玻璃样品表面

\* 相对喇曼发射截面定义为: 喇曼谱峰的发射截面均相对于硅酸盐玻璃  $585 \text{ cm}^{-1}$  的喇曼峰, 取该峰的发射截面为 1。

的非涅尔反射率;  $R_{si} = (n_{si} - 1)^2 / (n_{si} + 1)^2$  为硅酸盐玻璃样品表面的非涅尔反射率。

红外吸收光谱采用 KBr 压片法在 Perkin-Elmer 580B 型红外分光光度计上进行测量, 吸收峰波数误差小于  $1 \text{ cm}^{-1}$ 。

所有样品玻璃的喇曼光谱和红外吸收光谱分别示于图 1 和图 2。计算了我们制备的各样品玻璃喇曼主峰的相对强度和相对发射截面, 其结果列于表 2。

### 三、

分析上述实验结果, 我们可以发现玻璃振动光谱的一些特点。

1. 玻璃的振动光谱反映了玻璃结构网络中不同化学键的振动, 表 3 列出了各种玻璃的红外吸收频率和喇曼主峰频率以及对应的(可能的)键振动。

由表 3 可以看到, 多组分无机玻璃的最高振动频率, 取决于(构成玻璃网络的多面体中核心阳离子与最邻近的阴离子之间的)键常数  $k$  和折合质量, 其关系为:

$$\nu = \left( \frac{k}{4\pi^2\mu} \right)^{1/2}。$$

若阴阳离子之间的键力简单地以库伦力表示(其中  $z_1, z_2$  为阴阳离子的电价,  $a$  为阴阳离子间距)则其大小和最高振动频率的次序是一致的:

$$\begin{aligned} \text{B-O}(1340 \text{ cm}^{-1}) > \text{P-O}(1290 \text{ cm}^{-1}) > \text{Si-O}(1080 \text{ cm}^{-1}) \\ > \text{Ge-O}(810 \text{ cm}^{-1}) > \text{Te-O}(730 \text{ cm}^{-1}) \end{aligned}$$

2. 无机玻璃的振动光谱主要取决于网络结构, 而网络外离子的影响是次要的。图 1 和图 2 中样品 B-1、S-1、G-1、T-1、P-1 的网络外离子相同, 但由于玻璃生成体氧化物不同, 所以它们的红外吸收和喇曼光谱的差异很大。相反, 样品 P-1、O-1 和 J-3 都是磷酸盐玻璃, 虽然其它成分相差很远, 而玻璃的振动光谱基本相近, 其强度和峰宽稍有差异, 这是由于不同的网络外离子影响的结果。此外, 多组份锗酸盐玻璃 G-1 的喇曼主峰频率  $535 \text{ cm}^{-1}$  和  $865 \text{ cm}^{-1}$  与文献[11]给出的  $0.75\text{GeO}_2 \cdot 0.25\text{Na}_2\text{O}$  二元系统玻璃的两喇曼主峰频率  $564 \text{ cm}^{-1}$ 、 $865 \text{ cm}^{-1}$  相差也甚微。上述结果证明玻璃生成体是决定其振动光谱的主要因素。

化学键的振动受到更远的原子排列的影响, 由于玻璃结构的远程无序, 每一化学键所处的状态不一致, 使网络结构中每一化学键的振动谱线加宽为光谱带。图 3 表示晶态和玻璃态的偏磷酸锶的红外吸收光谱, 主要吸收峰位置是对应的, 但玻璃的吸收峰比晶态的宽得多, 并且晶态中的许多精细结构被掩盖了。

3. 各种玻璃的喇曼光谱和红外光谱之间有一定的对应关系(见表 3), 这是因为它们同样反映了玻璃结构网络的振动。但是它们在光谱产生的机理上是不同的。喇曼光谱是结构网络在外场作用下极化率的感应偶极辐射, 而红外光谱是玻璃结构网络振动引起的永久偶极吸收, 所以在红外谱中没有出现的谱峰可以在喇曼谱中出现。这

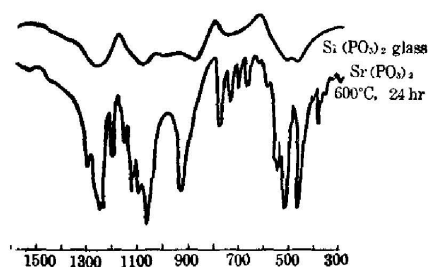


图 3 晶态与玻璃态偏磷酸锶的红外光谱

Fig. 3 IR spectra of crystalline and glassy strontium meta-phosphate

表 3 各谱峰对应可能的键振动

Table 3 Spectral peaks in Raman and IR and vibration bonds of glass structure

红外吸收频率 $\nu_{IR}(\text{cm}^{-1})$	喇曼主峰频率 $\nu_R(\text{cm}^{-1})$	键的振动方式	红外吸收频率 $\nu_{IR}(\text{cm}^{-1})$	喇曼主峰频率 $\nu_R(\text{cm}^{-1})$	键的振动方式
硅酸盐玻璃(S-1, J-2)			硼酸盐玻璃(B-1)		
1080(s)	1100(s)	Si—O—Si 或 Si—O <sup>-</sup> 键的反对称伸缩振动	1340(s)		—B—O—B≡ 键的反对称伸缩振动
940(s)	950( $\omega$ )	Si—O <sup>-</sup> 或 <sup>-</sup> O—Si—O <sup>-</sup> 键的反对称伸缩振动	970(s)	980( $\omega$ )	—B—O—B≡ 或 —B—O— 键的反对称伸缩振动
770(m)	770( $\omega$ )	<sup>-</sup> O—Si—O <sup>-</sup> 的		780(s)	—B—O—B≡ 键的弯曲振动
	585(s)	Si—O <sup>-</sup> 键的对称振动	710(m)		—B—O—B≡ 键的弯曲振动
470(s)		Si—O—Si 键的弯曲振动		530(m)	R <sup>+</sup> —O, R <sup>2+</sup> —O 键振动
	350	R <sup>+</sup> —O 或 R <sup>2+</sup> —O 键振动			
锗酸盐玻璃(G-1)			碲酸盐玻璃(T-1)		
810(m)	865(s)	O—Ge—O 键的伸缩振动		790(s)	O—Te—O 键的对称振动
770(s)	800(m)	Ge—O <sup>-</sup> 键的反对称振动	730(s)	710(s)	O—Te—O 或 Te—O <sup>-</sup> 键的反对称振动
550(s)	535(s)	O—Ge—O 键的反对称弯曲振动	610(m)		[TeO <sub>6</sub> ] 基团振动
340(s)	320(s)	R <sup>+</sup> —O 或 R <sup>2+</sup> —O 键的振动		490( $\omega$ )	[TeO <sub>6</sub> ] 基团振动
				320( $\omega$ )	R <sup>+</sup> —O 或 R <sup>2+</sup> —O 键振动
磷酸盐玻璃(P-1, C-1, J-3)			氟磷酸盐玻璃(F-1, J-4)		
1290(s)	1290( $\omega$ )	<sup>-</sup> O—P—O <sup>-</sup> 键的反对称伸缩振动	1080(s)	1080(s)	<sup>-</sup> O—P—O <sup>-</sup> 键的反对称振动
	1200(s)	<sup>-</sup> O—P—O <sup>-</sup> 键的对称伸缩振动	1120	1020	
1100(s)	1100( $\omega$ )	P—O—P 键的反对称伸缩振动		780(m)	(PO <sub>3</sub> )F 基团振动
920			530(s)	520(m)	(AlF <sub>6</sub> ) 基团振动
750(m)	720(s)	P—O—P 键伸缩振动	氟化物玻璃(BF-1)		
500(s)		O—P—O 键弯曲振动	800~900		Be—F 键伸缩振动
	340	R <sup>+</sup> —O 或 R <sup>2+</sup> —O 键振动	650(s)		Al—F 键伸缩振动
			370(m)		

些谱峰大部分属于四面体的对称振动和弯曲振动,表 3 所示的硅酸盐玻璃中  $585\text{ cm}^{-1}$ 、硼酸盐玻璃中  $780\text{ cm}^{-1}$ 、磷酸盐玻璃中  $1200\text{ cm}^{-1}$  和碲酸盐玻璃中的  $790\text{ cm}^{-1}$  等强的喇曼峰属于这些振动。另一方面,由于玻璃的红外吸收和喇曼峰都很宽,掩盖了许多较弱的峰,所以有些红外吸收和喇曼峰之间也难于找到完全的对对应关系。

4. 低频区 ( $<200\text{ cm}^{-1}$ ) 的喇曼的产生机理目前仍不十分清楚。Flabacher 等<sup>[14]</sup>曾认为是结构网络集团的特征振动谱,但 Hass<sup>[6]</sup>的实验证明,在 12K 时,这些低频喇曼峰不再出现,认为这是热激发产生的谱峰。在我们测试的各种玻璃样品中,低频区的喇曼峰是很明显的,而且大部分样品都在  $80\sim 90\text{ cm}^{-1}$  附近有很宽的谱峰,各种玻璃差异甚小,这些谱峰不能反映网络结构的特征振动。但是在有些玻璃中,例如在  $\text{PbO-SiO}_2$  玻璃中,  $100\text{ cm}^{-1}$  的强峰认为是网络中  $\text{Pb}^{2+}$  离子的振动<sup>[8]</sup>,碲酸盐玻璃的喇曼谱中,在  $65\text{ cm}^{-1}$  处有很强的喇曼峰,它是否反映了碲酸盐玻璃中离子的特征振动,还有待进一步的研究。

5. 表 2 所示的各种玻璃的喇曼发射截面值有很大的差异。玻璃的喇曼散射与三次非线性光学效应密切相关,因此喇曼发射截面主要取决于三次非线性极化系数中核部分贡献。最近的实验表明<sup>[13]</sup>,各类无机玻璃中核部分贡献在非线性极化系数中所占的比例大致相同。所以可以用玻璃的三次非线性极化系数的大小来衡量喇曼发射截面值。应用于福熹提出的方法<sup>[15]</sup>计算了这些玻璃的非线性极化系数  $C_{1122}$ ,它们与各类玻璃的最高频率的喇曼发射截面有很好的对应关系,图 4 给出了这个结果。

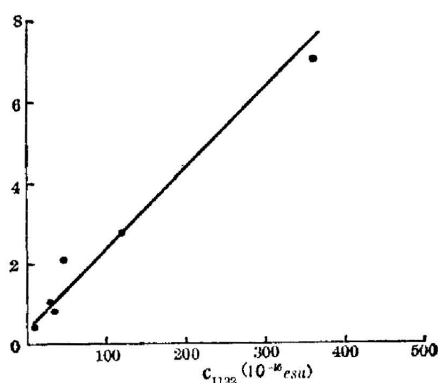


图 4 喇曼发射截面与非线性极化系数之间的关系

Fig. 4 Diagram of Raman cross section vs. third-order susceptibility

### 参 考 文 献

- [1] I. Simon in «Modern Aspects of the Vitreous State», Ed. by J. D. Mackenzie, (Butterworth London, 1960), 120.
- [2] J. Wong, C. A. Angell; *Appl. Spectros. Rev.*, 1971, **4**, No. 2, 155.
- [3] R. J. Bell *et al.*; *J. Phys. (C)*, 1968, **1**, No. 2 (Apr), 299.
- [4] R. J. Bell *et al.*; *J. Phys. (C)*, 1970, **3**, No. 10 (Oct), 2111.
- [5] R. J. Bell *et al.*; *J. Phys. (C)*, 1975, **8**, No. 6 (21 Mar), 787.
- [6] M. Hass; *J. Phys. Chem. Solid*, 1970, **31**, No. 3 (Mar), 415.
- [7] J. Etchepare; *Spectrochim. Acta*, 1970, **26A**, No. 11 (Nov), 2147.
- [8] C. A. Worrell, T. Henshall; *J. Non-crystalline Solids*, 1978, **29**, No. 3 (Sep), 283.
- [9] W. L. Konijnendijk; *Philips Res. Rep. Suppl.*, 1975, No. 1.
- [10] W. L. Konijnendijk, J. M. Stevels; *J. Non-crystalline Solids*, 1976, **20**, 193.
- [11] W. L. Konijnendijk, J. M. Stevels; *J. Non-crystalline Solids*, 1979, **34**, No. 1 (Aug-Sep), 81.
- [12] H. Verweij, J. H. J. M. Buster; *J. Non-crystalline Solids*, 1977, **23**, No. 2 (Feb-Mar), 261.
- [13] D. Heimann, R. W. Hellwarth *et al.*; *J. Non-crystalline Solids*, 1979, **34**, No. 1 (Aug-Sep), 63.
- [14] P. Flubacher, A. J. Leadbetter *et al.*; *J. Phys. Chem. Solids*, 1959, **12**, No. 1 (Dec), 53.
- [15] 干福熹, 林凤英; «激光», 1979, **6**, No. 4 (Apr), 12.

## Vibrational spectra of multicomponent inorganic glasses

GAN FUXI CHEN SHIZHENG AND HUANG GUOSONG

(Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Academia Sinica)

(Received 6 October 1981)

### Abstract

It has been a long history of studying the vibrational spectra of inorganic glasses and a great deal of information has been accumulated by infrared absorption spectroscopy. With the emergence of laser as an intense monochromatic coherent excitation light source, laser Raman spectroscopy has become one of the effective methods to study vibrational spectra of glasses.

Previously, the vibrational spectra investigation of glasses was concentrated on the theoretical calculation based on the tetrahedral model of simple oxide and analysis of vitreous structure by comparing the theoretical vibrational spectra with experimental ones. Such method has encountered lots of difficulties in case of rather complicated glass composition. Therefore, by means of X-ray diffraction analysis, vibrational spectra of crystalline and theory of the structural chemistry, some glass structure information can be obtained from vibrational spectra of glasses. The systematic investigation on vibrational spectra of binary silicate and binary borate glasses have been made. However, little work has been done for other glass systems or multicomponent glasses. In this paper, IR and Raman spectra of multicomponent inorganic glasses have been investigated.

Using IR and Raman spectroscopy, we studied the multicomponent glass systems, including silicate, borate, phosphate, germanate, tellurite and fluoroberyllate. Their vibrational spectra are reported, the possible bond vibrations corresponding to these peaks are also given. The relative Raman cross section of the main peaks of the glasses were calculated. Nonlinear susceptibility of the glasses were also calculated by the method suggested by Gan Fuxi. It can be found there appears some relation between relative Raman cross section and third-order susceptibility of glasses.