

二元钠硅酸盐的精细结构和 ^{29}Si 化学位移的从头计算研究

曾昊 尤静林* 陈辉 蒋国昌

(上海大学,上海市现代冶金与材料制备重点实验室,上海 200072)

摘要: 本文应用量子化学从头计算方法研究二元钠硅酸盐的精细结构,对典型的系列二元钠硅酸盐团簇模型采用闭壳层Hartree-Fock(RHF)方法和基组6-31G(d)优化构型,并计算了硅酸盐团簇中 ^{29}Si 核磁共振化学位移 $\delta_{\text{iso}}^{\text{Si}}$,用硅氧四面体应力指数这一精细结构参数分析了计算得到的 $\delta_{\text{iso}}^{\text{Si}}$ 数值。同时对 ^{29}Si 核磁共振化学位移 $\delta_{\text{iso}}^{\text{Si}}$ 的计算值和实验值进行比较,并讨论了两者在数值上存在的差异。研究表明, ^{29}Si 核磁共振化学位移与硅酸盐的精细结构密切相关,这说明硅酸盐的宏观物理和化学性质可能主要依赖于其精细结构而非初级结构单元-硅氧四面体。

关键词: 硅酸盐;精细结构;化学位移;从头计算;四面体应力指数

中图分类号: O613.72; O641.12+1

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2006)06-1023-05

Ab Initio of Fine Structure and ^{29}Si Chemical Shift of Binary Sodium Silicate

ZENG Hao YOU Jing-Lin* CHEN Hui JIANG Guo-Chang

(Shanghai Key Laboratory of Modern Metallurgy & Material Processing, Shanghai University, Shanghai 200072)

Abstract: *Ab initio* calculation method of quantum chemistry was used to optimize several typical model binary sodium silicate clusters under restricted Hartree-Fock method with 6-31G(d) basis sets. ^{29}Si chemical shifts of NMR of those model clusters were also calculated and evaluated with the concept of fine micro-structure. The calculated data were compared with the experimental NMR results and the discrepancy was discussed. It shows that ^{29}Si chemical shift of NMR depends closely on environmental fine micro-structure. It can be inferred that macro physical and chemical properties of silicates might be predominantly determined by fine micro-structure instead of crude SiO_4 tetrahedron as primary micro-structure.

Key words: silicate; fine structure; chemical shift; *ab initio*; stress index of tetrahedron

0 引言

硅酸盐在冶金、材料、地学等科学领域占有重要地位,长期以来对硅酸盐结构的研究一直受到人们的广泛关注并开展了深入的研究。人们应用红外光谱和拉曼光谱、X-ray衍射等手段获取了大量的硅酸盐结构信息。在众多的测试方法中,随着魔角旋转(MAS, Magic Angle Spinning)、二维核磁共振(2D

NMR, Two-dimensional Nuclear Magnetic Resonant)等技术的发展,固体核磁共振技术(NMR, Nuclear Magnetic Resonance)现在已经成为一种非常有效的分析硅酸盐结构的手段。利用共振核这一灵敏的探针,核磁共振技术给出了丰富的硅酸盐结构信息,从而在当前硅酸盐结构的研究中得到越来越广泛的应用^[1,2]。

尽管核磁共振可以给出丰富的硅酸盐结构信

收稿日期:2005-12-12。收修改稿日期:2006-04-10。

国家自然科学基金(No.50334040, 40203001&59832080)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: jlyou@staff.edu.cn

第一作者:曾昊,男,31岁,硕士研究生;研究方向:硅酸盐及其熔体结构的计算研究。

息,但如果不能很好地理解核磁共振图谱所表征的结构含义,就不可能有效地从核磁共振数据中得到这些结构信息。在以往的研究中,包括 Mysen^[3]和 McMillan^[4,5]在内的众多研究者多以硅酸盐中最基本的五种初级结构,即硅氧四面体 Q_i (i 为硅氧四面体中的桥氧数目, $i=0,1,2,3,4$) 来讨论硅酸盐结构。但是由于 Q_i 本身不含有相邻 Q_i 间的连接信息,因而以 Q_i 为对象来说明硅酸盐结构必然会导致对结构信息解析的不完整性,对一些实验现象难于给予合理的解释,无法更深入地理解硅酸盐性质。如 Stebbin 等^[6]通过核磁共振实验发现 Q_2 和 Q_3 的 NMR 谱峰峰形存在不对称性。而在对 $K_2Si_4O_9$ 等玻璃的拉曼光谱研究中,Matson, McMillan 等^[7]也发现表征 Q_3 的 1102 cm^{-1} 峰是不对称的,存在 1 个 1158 cm^{-1} 肩突。上述这种不对称性是无法单独地用 5 种 Q_i 的分类来加以合理的解释。所以考虑相邻硅氧四面体 Q_i 间连接,从精细结构出发探究硅酸盐结构就成为人们进一步深入研究硅酸盐的必然要求。

另一方面,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硅酸盐结构的研究中日益得到人们的重视,相关研究工作取得了很大的进展。Tossen 等^[8,9]首先对硅酸盐 ^{29}Si 的核磁共振性质进行了计算。Engelhardt^[10], Moravetski^[11], Xue^[12]和 Francesco 等^[13]则分别提出了 Q_i 中 ^{29}Si 的化学位移 $\delta_{\text{iso}}^{\text{Si}}$ 与 Q_i 间键角的不同关系式。在上述这些

关系式中,都采用了相邻硅氧四面体 Q_i 间键角这一结构参数,不仅从 Q_i 本身而且从 Q_i 的近邻环境出发来描述硅酸盐的结构,这些都为人们提供了一种进一步理解和描述硅酸盐结构的方法。但由于单独的相邻 Q_i 间键角这一参数难于充分表述硅酸盐的结构信息,而且在这些研究中相邻 Q_i 间键角的取值往往采用取平均值的方法处理,使得这些表达式难于保证完整而准确地描述硅酸盐全部结构信息。因而寻找一种新的、可以较全面地表征硅酸盐精细结构特征的结构参数就成为硅酸盐精细结构研究所必须面对的问题。

本文中,采用从头计算方法得到系列二元钠硅酸盐团簇模型的 ^{29}Si 化学位移数值,应用基于精细结构的结构参数-应力指数(SIT)^[14]对二元钠硅酸盐的结构进行研究(有关应力指数的表述见下文)。

1 计算方法和计算结果

为分析不同微结构环境对二元钠硅酸盐 ^{29}Si 化学位移 $\delta_{\text{iso}}^{\text{Si}}$ 的影响,本文中采用了 9 种典型的、具有等价连接方式(团簇中的每个硅氧四面体是完全等价的,可以相互替换的)的二元钠硅酸盐团簇模型。团簇模型的化学组成如表 1 所示,相应构型如图 1。

对于硅酸盐团簇模型中 ^{29}Si 核磁共振化学位移 $\delta_{\text{iso}}^{\text{Si}}$ 的从头计算,本工作中采用了 Gaussian 03W^[15]量

表 1 二元钠硅酸盐团簇模型的结构和成分

Table 1 Structure characteristics of silicon-oxygen poly-tetrahedral model clusters and SIT evaluation

Model clusters	Na ₂ O(%) mole fraction	Q_i types	$\langle X_i \rangle$ value	R value	SIT= $X_i+\alpha R$ ($\alpha=1$)
(a) SiO ₄ Na ₄	0.667	1 Q_0	0	—	0
(b) Si ₂ O ₇ Na ₆	0.600	2 Q_1	1.000	—	1.000
(c) Si ₆ O ₁₈ Na ₁₂	0.500	6 $Q_2(Q_{2(h)}^{22})$	2.000	0.250	2.250
(d) Si ₄ O ₁₂ Na ₈	0.500	4 $Q_2(Q_{2(q)}^{22})$	2.000	0.500	2.500
(e) Si ₃ O ₉ Na ₆	0.500	3 $Q_2(Q_{2(i)}^{22})$	2.000	1.000	3.000
(f) Si ₁₂ O ₄₀ Na ₁₂	0.333	12 $Q_3(Q_{3(2hq)}^{333})^*$	3.000	1.250	4.250
(g) Si ₈ O ₂₀ Na ₈	0.333	8 $Q_3(Q_{3(3q)}^{333})$	3.000	1.500	4.500
(h) Si ₆ O ₁₅ Na ₆	0.333	6 $Q_3(Q_{3(2q)}^{333})$	3.000	2.000	5.000
(l) Si ₄ O ₁₀ Na ₄	0.333	4 $Q_3(Q_{3(3i)}^{333})$	3.000	3.000	6.000

* $Q_{3(2qh)}^{333}$ indicate silicon-oxygen tetrahedral Q_3 connecting with three Q_3 (expressed by superscript 333), and this Q_3 also participating in three silicon-oxygen tetrahedral rings, while two rings are 4-member rings, the other is 6-member ring(expressed by subscript 2q and h, respectively). Subscript express 3-member ring in table.

子化学计算软件。应用 6-31G (d) 基组和闭壳层 Hartree-Fock(RHF)方法对团簇模型优化,优化后使用同样的方法和基组进行 $\delta_{\text{iso}}^{\text{Si}}$ 计算,计算结果取相对化学位移值,该相对化学位移以同样条件下 (6-31G (d)/RHF) 对四甲基硅(TMS)计算得到的 $\delta_{\text{iso}}^{\text{TMS}}$ 为基准,结果如表 2 所示:

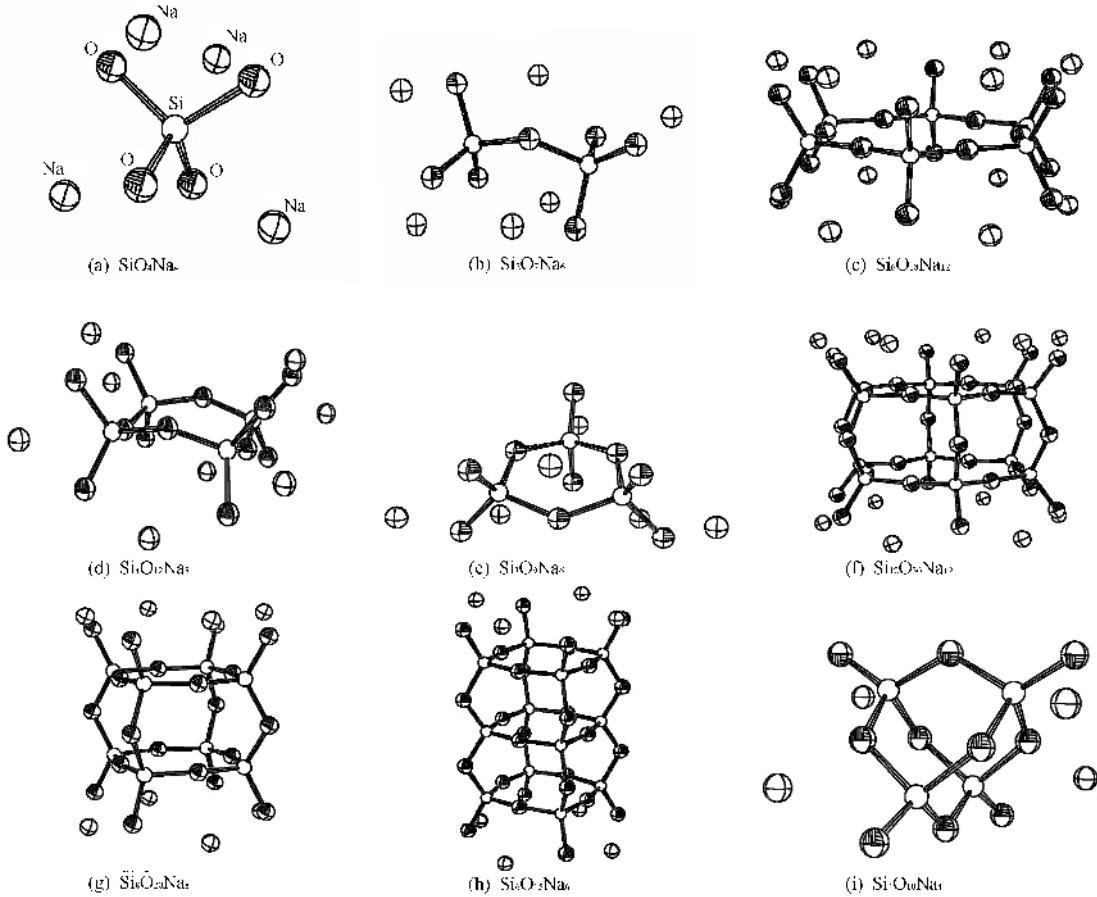


图 1 从头计算中采用的二元钠硅酸盐团簇模型的构型图,原子符号如图(a)
Fig.1 Diagrams of model clusters containing different connections silicon-oxygen tetrahedra. Element labels are all the same as in the diagram of SiO₄Na₄ (a)

表 2 从头计算得到的二元钠硅酸盐团簇模型的 ²⁹Si 化学位移 $\delta_{\text{iso}}^{\text{Si}}$

Model clusters	(a)	(b)	(c)	(d)	(e)	(f)	(g)	(h)	(i)
δ^{Si} (absolute value) / ppm	493.60	503.12	518.56	516.47	513.27	524.33	521.70	518.58	513.75
$\delta_{\text{iso}}^{\text{Si}}$ (relative value)* / ppm	-43.60	-53.12	-68.56	-66.47	-63.27	-74.33	-71.70	-68.58	-63.75

* $\delta_{\text{iso}}^{\text{Si}}$ (relative value) is the chemical shift which tetramethylsilane(TMS) is adopted as the reference, $\delta_{\text{iso}}^{\text{TMS}}=45.00$ ppm

2 结果与讨论

如前所述,由于采用相邻 Q_i 间的键角($\angle \text{Si-O}_i\text{-Si}$)作为描述硅酸盐结构的结构参数存在一定缺陷,为研究具有不同微结构的硅氧四面体中 $\delta_{\text{iso}}^{\text{Si}}$ 受硅原子周围环境影响的情况,本文中采用尤静林等^[14]提

出的应力指数 SIT(Stress index of tetrahedron)这一表达 Q_i 近邻结构的参数描述硅酸盐团簇的结构,这一参数在硅酸盐结构的拉曼光谱表征中已体现了较好的适用性。关于应力参数 SIT 有如下简要描述:

$$\text{SIT} = \chi + \alpha R \tag{1}$$

$$\chi = \frac{1}{i} \sum_{j=1}^i \sqrt{Q_i Q_j} \tag{2}$$

$$R = \sum_j^m \frac{1}{n_j - 2} \quad (3)$$

其中 χ, α, R 分别是硅氧四面体的一阶点价、拟合系数和环对硅氧四面体应力的贡献。 Q_i 值即单个硅氧四面体的桥氧数, Q_j 则是与中心硅氧四面体 Q_i 相邻的 i 个硅氧四面体的桥氧数, n_j 为各环中成环硅氧四面体的个数, m 为该硅氧四面体作为节点形成的环的数目。

采用上述 SIT 的计算式, 可以得到工作中所采用的二元钠硅酸盐团簇模型相应的应力指数值, 如对于团簇(f) 中的任意一个等价的硅氧四面体有,

$$\chi = \frac{1}{3} (\sqrt{3 \times 3} \times \sqrt{3 \times 3} \times \sqrt{3 \times 3}) = 3.000$$

$$R = \frac{1}{4-2} + \frac{1}{4-2} + \frac{1}{6-2} = 1.250$$

则 $SIT = \chi + \alpha R = 4.250$

将从头计算得到的硅酸盐团簇模型的 $\delta_{\text{iso}}^{\text{Si}}$ 值与各自相应的应力指数(SIT) 相对应, 可以得到团簇模型的 $\delta_{\text{iso}}^{\text{Si}}$ 值与相应的 SIT 间的关系, 如图 2 所示。

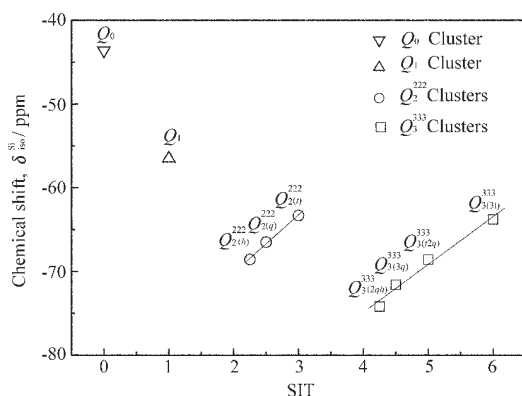


图 2 二元钠硅酸盐团簇模型的应力指数 SIT 与 ^{29}Si 化学位移 $\delta_{\text{iso}}^{\text{Si}}$ 关系

Fig.2 Relationship between $\delta_{\text{iso}}^{\text{Si}}$ and SIT of binary sodium silicate model clusters

从图 2 可以发现, 随着硅氧四面体 Q_i 中桥氧数目 i 从 0 变化到 3, 在总体上团簇的 SIT 数值逐渐增大, 而其相应的 $\delta_{\text{iso}}^{\text{Si}}$ 值逐渐减小, 由低场向高场方向移动。特别值得注意的是, 与这种总体上的变化趋势相反, 对于由同种 Q_i 构成的一类团簇, 如 $Q_{2(h)}^{22}, Q_{2(q)}^{22}$ 和 $Q_{2(g)}^{22}$ 中, 随着团簇结构中环的增大, 各个团簇模型的 SIT 数值逐渐减小, 此时 $\delta_{\text{iso}}^{\text{Si}}$ 值不仅呈现出一种线性分布的特征而且同样表现出逐渐减小, 由低场向高

场方向移动的趋势。

在图 2 中, 对于 Q_2 类团簇, 随着环连接方式从三元环变化到四元环再到六元环, 其相应的 $\delta_{\text{iso}}^{\text{Si}}$ 数值分别为 -63.31, -66.49 和 -68.57 ppm, 呈逐渐减小, 由低场向高场方向移动趋势。同样的, 对于 Q_3 类团簇, 随着环连接方式从较小的三元环逐渐变化到大的六元环, 其相应的 $\delta_{\text{iso}}^{\text{Si}}$ 数值分别为 -63.78, -68.57, -71.57 和 -74.18 ppm, 也表现出逐渐减小, 由低场向高场方向移动的趋势。

^{29}Si 化学位移 $\delta_{\text{iso}}^{\text{Si}}$ 出现由低场向高场方向变化的情况, 无疑是由于中心硅氧四面体中 Si 原子的近邻结构(精细结构)发生改变造成的。当硅氧四面体 Q_i 中桥氧数目 i 逐渐增大时, 意味着中心硅氧四面体周围连接的硅氧四面体的个数增加, 使得直接和 Si 原子相连的 4 个 O_{nb} 中的 1~3 个变为 SiO_4 基团。由于周围其它原子的诱导效应的存在, 这些 SiO_4 基团中的桥氧 O_{b} 吸电子能力弱于 O_{nb} , 使得中心硅氧四面体中 Si 核外电子云受到的吸引作用也相对减弱, Si 核外电子云密度增大, Si 核外电子云对核的屏蔽作用增强, 最终造成 $\delta_{\text{iso}}^{\text{Si}}$ 值在 Q_i 中桥氧数目 i 从 0 逐渐变化到 3 时出现由低场向高场方向的移动。而对于 Q_2 类和 Q_3 类团簇, 当共面的环连接从三元环变化到六元环时, 同环的硅氧四面体中的 SiO_4 基团间的共轭效应增强, 使中心硅氧四面体中 Si 核外电子云密度逐渐增大, 屏蔽作用增强, 引起 $\delta_{\text{iso}}^{\text{Si}}$ 值产生由低场向高场方向的移动。

上述 $\delta_{\text{iso}}^{\text{Si}}$ 随环连接方式不同而规律变化的趋势说明: 硅酸盐的性质不仅与其结构中的 Q_i 种类相关, 而且与硅氧四面体的连接方式密切相关。换句话说, 对于硅酸盐性质的表征仅仅以初级结构中的五种硅氧四面体 Q_i 为结构研究对象是不够的, 必须同时考虑硅氧四面体 Q_i 间的连接方式, 即从硅酸盐的精细结构层面着手研究硅酸盐才能更全面地反映硅酸盐的实际结构特点。

在图 2 中, 通过线性拟合, Q_2 类团簇和 Q_3 类团簇的结构参数 SIT 和 $\delta_{\text{iso}}^{\text{Si}}$ 间表现出了较好的线性关系, 对 Q_3 类团簇有:

$$\delta_{\text{iso}}^{\text{Si}}(Q_3^{333}) = -97.7100 + 5.7080 \text{ SIT} \quad (R=0.9899) \quad (4)$$

由于在天然二元钠硅酸盐中, 物质的量比为 $n_{\text{SiO}_2} : n_{\text{Na}_2\text{O}} = 1:1$ 的硅酸盐大多以无限长链形式存在,

物质的量比为 $n_{\text{SiO}_2}:n_{\text{Na}_2\text{O}}=2:1$ 的硅酸盐大多以层状结构存在,而且硅氧四面体间大多以六元环相连接,可以推导出在天然二元钠硅酸盐中,链式硅酸盐 SIT(Q_2)=2.0,层状硅酸盐 SIT(Q_3)=3.75。由图2中 Q_2 类团簇的线性关系和式(4)可推知对于晶态的硅酸盐,链式硅酸盐 $\delta_{\text{iso}}^{\text{Si}}(Q_2)=-70.16$ ppm,层状硅酸盐 $\delta_{\text{iso}}^{\text{Si}}(Q_3)=-77.0$ ppm,加上计算直接得到的 Q_1 团簇 $\delta_{\text{iso}}^{\text{Si}}(2Q_1)=-53.13$ ppm,上述三类团簇的 ^{29}Si 化学位移 $\delta_{\text{iso}}^{\text{Si}}$ 的计算值与 Stebbins 等^[16]汇总的实验数据相比, $\delta_{\text{iso}}^{\text{Si}}(\text{Na}_2\text{SiO}_3, Q_2)=-76.8$ ppm, $\delta_{\text{iso}}^{\text{Si}}(\alpha\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5, Q_3)=-94.5$ ppm, $\delta_{\text{iso}}^{\text{Si}}(\text{Na}_6\text{Si}_2\text{O}_7, Q_1)=-68.4$ ppm,两者在数值上存在一定的差异,这种差异应该是由计算中存在的一些误差引起的。与天然钠硅酸盐相比,计算采用的团簇模型体系较小还不足以充分描述天然硅酸盐实际结构特征,同时计算采用的团簇模型中阳离子的占位与天然硅酸盐实际结构间也存在差异,这些均会带来一定的误差。但计算结果和实验值间也体现出了一致性,描述了同样的 ^{29}Si 核磁共振化学位移数值随结构变化的趋势,即当硅氧四面体连接的桥氧数目 i 从1增大到3时, $\delta_{\text{iso}}^{\text{Si}}$ 由低场向高场方向移动。而物质的量比为 $n_{\text{SiO}_2}:n_{\text{Na}_2\text{O}}=1:2$ 的硅酸钠盐目前无实验数据,因此未对计算值和实验数据加以比较。

式(4)和图2中 Q_2 类团簇所表现出的线性关系以及 $\delta_{\text{iso}}^{\text{Si}}$ 计算值与实验值间体现出的一致性说明,在描述二元钠硅酸盐中 ^{29}Si 的核磁共振性质方面,应力指数 SIT 作为硅酸盐精细结构参数具有适用性。

3 结 论

本工作采用量子化学从头计算方法,对二元钠硅酸盐典型结构的团簇模型中 ^{29}Si 的核磁共振化学位移 $\delta_{\text{iso}}^{\text{Si}}$ 进行计算。计算结果表明,在Si核周围近邻结构不同的情况下,由于诱导效应和共轭效应作用, $\delta_{\text{iso}}^{\text{Si}}$ 值会发生较大的改变。这说明 $\delta_{\text{iso}}^{\text{Si}}$ 不仅与初级微结

构单元 Q_i 相关,而且与其连接方式有关。因此在对硅酸盐性质的研究中,从精细结构着手研究比单纯用 Q_i 作为结构研究单元更为合理,开展硅酸盐精细结构的研究是非常必要而且重要的。而应力指数 SIT 与计算所得的 ^{29}Si 化学位移 $\delta_{\text{iso}}^{\text{Si}}$ 间所体现出的规律性变化关系表明,SIT 作为精细结构参数可以较好地应用于硅酸盐性质的研究中。

参考文献:

- [1] Kroeker S, Neuhoff P S, Stebbins J F. *J. Non-Cryst. Solids*, **2001**,**293**~**295**:440~445
- [2] Olivier L, Yuan X, Cormack A N, et al. *J. Non-Cryst. Solids*, **2001**,**293**~**295**:56~66
- [3] Mysen B O. *Eur. J. Mineral.*, **1995**,**7**:745~766
- [4] McMillan P F. *Am. Mineral.*, **1984**,**69**:622~644
- [5] McMillan P F, Wolf G H, Poe B T. *Chem. Geol.*, **1992**,**96**:351~366
- [6] Zhang P, Grandinetti P J, Stebbins J F. *J. Phys. Chem. B*, **1997**,**101**:4004~4008
- [7] Matson D W, Sharma S K, Philpotts J A. *J. Non-Cryst. Solids*, **1983**,**58**:323~352
- [8] Tossell J, Lazzeretti P. *Phys. Chem. Miner.*, **1988**,**15**:564~569
- [9] Tossell J. *J. Non-Cryst. Solids*, **1990**,**120**:13~19
- [10] Engelhardt G, Radeaglia R. *Chem. Phys. Lett.*, **1984**,**108**:271~274
- [11] Moravetski V, Hill J R, Eichler U, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**,**118**:13015~13020
- [12] Xue X, Kanzaki M. *Phys. Chem. Miner.*, **1998**,**26**:14~30
- [13] Mauri F, Pasquarello A, Pfrommer B G, et al. *Phys. Rev. B*, **2000**,**62**:4786~4789
- [14] You J L, Jiang G C, Xu K D, et al. *J. Raman Spectrosc.*, **2004**,**36**(3):237~246
- [15] Gaussian 03, Revision A.1, Pittsburgh PA, Gaussian, Inc., **2003**.
- [16] Stebbins J F. *Handbook of Physical Constants*, Vol.2. Ahrens T J Ed., Washington DC: American Geophysical Union, **1995**.303~332