第 49 卷第 12 期
2021 年 12 月

硅 酸 盐 学 报
JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY

Vol. 49，No. 12
December，2021

http://www.gxyb.cbpt.cnki.net

DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.20210466

综 合 评 述

固体核磁共振技术在稀土掺杂氟氧玻璃及微晶玻璃结构解析中的应用

赵桐瑶[1,2]，任进军[1,2]

(1. 中国科学院上海光学精密机械研究所，高功率激光材料重点实验室，上海 201800；
2. 中国科学院大学材料科学与光电工程中心，北京 100049)

摘　要：本工作将概述用于解析稀土掺杂氟氧玻璃与微晶玻璃的先进一维、二维固体核磁共振技术。重点说明固体核磁共振技术在研究稀土离子近程配位结构、稀土离子在玻璃相和晶相中的分布、F 离子的配位结构、F 离子团聚情况与玻璃网络原子尺度结构解析中的应用。

关键词：固体核磁共振；氟氧微晶玻璃；析晶机理
中图分类号：TQ175　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2021)12–2717–19
网络出版时间：2021–11–02

Structure Analysis on Rrare-earth Element Doped Oxyfluoride Glass and Glass Ceramics by Solid-state Nuclear Magnetic Resonance Technology

ZHAO Tongyao[1,2], *REN Jinjun*[1,2]
(1. Key Laboratory of Materials for High Power Laser, Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China;
2. Center of Materials Science and Optoelectronics Engineering, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: This paper summarized advanced one-dimensional and two-dimensional solid-state nuclear magnetic resonance techniques for the analysis of rare-earth element doped oxyfluoride glass and glass ceramics. This paper also represented the application of solid-state NMR technology in the analysis of the short-range coordination structure of rare-earth element ions, the distribution of rare-earth element ions in glass and crystal phases, the coordination structure of F ions, the agglomeration of F ions and the atomic scale structure of glass networks as well.

Keywords: solid-state NMR; oxyfluoride glass ceramics; crystallization mechanism

氟氧化物玻璃和微晶玻璃因其在固体激光器、光纤放大器、三维显示、生物成像等许多领域的潜在应用而受到广泛关注[1−13]。在硅酸盐氟氧玻璃体系中，稀土离子掺杂的含量相比纯氧化物体系可以大幅度增加[14]。氟氧玻璃经过热处理后会在氧化物玻璃基质中析出氟化物晶体。当玻璃成分设计恰当时[15]，大部分稀土离子会进入氟化物晶体中，在这种情况下氟氧化物微晶玻璃的光谱性质与氟化物单晶的性质相似，具有声子谱窄、发光量子产率高、亚稳态寿命长等特点[16]，同时有具有氧化物玻璃化学稳定性好、机械性能强等优点。材料的结构决定性能，对玻璃结构的精细解析，有助于更清楚的认识材料结构与性能之间的关联，能更好的促进玻璃材料的研发。过去通常利用 Raman 光谱、Fourier 变换红外光谱(FTIR)，X 射线衍射，中子散射等技术研究玻璃结构，利用差示扫描量热法(DSC)、透

收稿日期：2021–06–08。　修订日期：2021–07–04。
基金项目：国家自然科学基金(NSFC 61675218)资助。
第一作者：赵桐瑶(1995—)，男，博士研究生。
通信作者：任进军(1979—)，男，研究员。

Received date: 2021–06–08.　**Revised date:** 2021–07–04.
First author: ZHAO Tongyao (1995–), male, Doctoral candidate.
E-mail: zhaotongyao@siom.ac.cn
Correspondent author: REN Jinjun (1979–), male, Ph.D., Researcher.
E-mail: renjinjunsiom@163.com

射电子显微镜(TEM)和选区电子衍射(SAED)等技术分析玻璃的晶化过程，探讨可能的晶化机理。现代高分辨率固体核磁共振技术在解析非晶体材料近、中程结构方面有独特的优势。其测量方法非常丰富，针对不同的结构探测要求，能从多个角度用多种不同的方法测量样品来获得丰富的精确结构信息。它能定量的解析玻璃原子尺度的结构信息，如元素的配位数、最近邻与次近邻配位层中元素的种类和数目、各种格位上某些元素之间是否形成化学键、某些元素在材料中的分布、基团的对称性等等[17–20]。

本工作介绍了常用于玻璃结构解析的核磁共振方法的理论基础，并结合实例介绍了先进固体核磁共振技术对氟氧玻璃与微晶玻璃各种结构的解析，以表明固体核磁共振技术在氟氧玻璃与微晶玻璃结构解析中的功能与特色。

1 固体核磁共振理论介绍

除了受到外加磁场的作用外，固体样品中的原子核还与周围的原子核以及电子产生相互作用，这些作用统称为内部作用。各种内部作用对应于原子核周围的结构信息，包括：

1) 化学屏蔽作用—原子核同周围电场的相互作用；

2) 四偶极作用—原子核自旋量子数 I>1/2 的原子核同周围不均匀电场的作用；

3) 偶极–偶极相互作用—原子核之间通过空间发生的相互作用；

4) J-耦合作用—原子核之间通过化学键发生的相互作用；

5) 电子与原子核的磁相互作用—磁性超精细作用，由未配对电子引起的顺磁性效应。

在外磁场 B_0 中，自旋系统中总的相互作用 H_{total} 可以用以下公式描述：

$$H_{\text{total}} = H_{\text{z}} + H_{\text{RF}} + H_{\text{D}} + H_{\text{J}} + H_{\text{CS}} + H_{\text{Q}} + \text{H}_{\sigma} \quad (1)$$

其中：H_{z} 为外磁场的作用；H_{RF} 为脉冲序列的作用；H_{D} 为偶极–偶极相互作用；H_{J} 为间接自旋–自旋耦合相互作用；H_{CS} 为化学位移各向异性相互作用；H_{Q} 为四极相互作用；H_{σ}为磁性超精细作用。

固体核磁共振一般是通过选择或者设计激发脉冲序列选择性地保留某些内部作用而均匀、或者忽略另外一些内部作用，然后通过测量特定内部作用的大小或者利用特定的内部作用来编辑核磁共振图谱等方法来测量与内部作用对应的结构信息。以下将介绍一些在氟氧玻璃解析中常用的固体核磁共振方法。

1) 魔角旋转技术(MAS)

在任何凝聚相，核自旋都会受到大量的相互作用。3 种主要相互作用(偶极–偶极、化学屏蔽、四偶极)通常导致非常宽的谱线。然而，固体中的 3 种相互作用是取向相关的，可以用魔角旋转技术(MAS)技术来平均[21–22]。MAS 就是将样品管绕着与外加磁场成 54.7°的轴高速旋转下进行核磁共振谱的测量，在这个角度下旋转可以均匀掉二阶各项异性作用，使得核磁共振信号变窄，分辨率增加。

2) 自旋回波

自旋回波有时被称为 Hahn 回波[23]。在磁共振中，自旋回波是通过共振电磁辐射脉冲重新聚焦自旋磁化。在初始激发脉冲后观察到的 NMR 信号随时间衰减，这是由于自旋弛豫和一些不均匀效应造成。其中弛豫将导致不可逆转的磁化损失。然而，非均匀效应造成的磁化矢量退相可以通过 180°反转脉冲来消除。非均匀效应包括磁场梯度和化学位移的分布。如果在退相时间 τ 后施加反转脉冲，非均匀演化将在时间 2 τ 重新聚相以形成回波。在简单情况下，回波相对于初始信号的强度由 $e^{-\frac{2\tau}{T_2}}$ 给出，其中：T_2 是自旋弛豫的时间常数。自旋回波衰减实验可以用来测量自旋–自旋耦合作用下的信号衰减。

自旋回波是选择性测量同核偶极–偶极作用的有力工具，也是很多复杂实验的组成部分。在氟氧玻璃中可以通过自旋回波实验定性的测量 F^- 的分布情况。通过 ^{19}F 静止的自旋回波实验[24]可以测量 ^{19}F–^{19}F 的原子核偶极作用二阶矩(Van-Vleck M_2)值[25]，M_2 反应了 ^{19}F 原子核间的相互偶极作用，可以用其来判断 F 离子是否形成团簇。自旋回波脉冲序列如图 1 所示，180°脉冲可以重聚磁屏蔽作用与异核偶极作用，此时，固体内部相互作用哈密顿算符简化为

$$\hat{H}_{\text{total}} = \hat{H}_{\text{D}}^{\text{homo}} + \hat{H}_{\text{J}}^{\text{homo, iso}} + \hat{H}_{\text{J}}^{\text{homo, aniso}} + \hat{H}_{\text{Q}}^{(1)} + \hat{H}_{\text{Q}}^{(2)} \quad (2)$$

因此，对于自旋为 1/2 体系，归一化的回波强度 I/I_0 对演化时间 $2t_1$ 的依赖性主要受到同核偶极作用的影响。J 耦合的作用太弱可以忽略。在多自旋体系中，通过 Ganssian 拟合[26][式(3)]可以测量同核二阶矩 $M_{2\text{homo}}$。该方法已经在晶体化合物的测量中得到验证，并广泛用于探测玻璃中自旋为 1/2 核(^{31}P, ^{19}F)的空间分布。实验的 $M_{2\text{homo}}$ 值可以与基于距离

计算的得到的理论值[如式(4)与式(5)]进行比较[27]。

$$\frac{I(2t_1)}{I_0}=\exp\left[-\frac{M_{2\mathrm{homo}}}{2}(2t_1)^2\right] \tag{3}$$

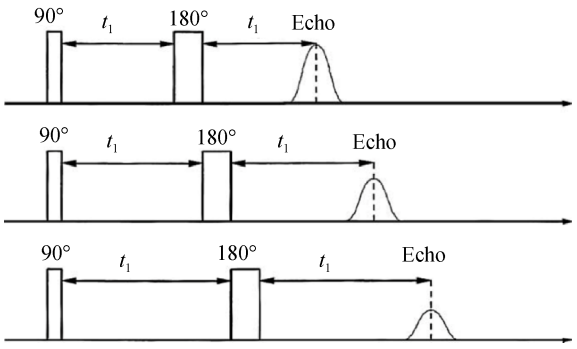
$$M_{2\mathrm{d}}=\frac{3}{5}\left(\frac{\mu_0}{4\pi}\right)^2 I(I+1)\gamma^4\hbar^2\sum_{i\neq j}r_{ij}^{-6} \tag{4}$$

$$M_{2\mathrm{d}}=\frac{4}{15}\left(\frac{\mu_0}{4\pi}\right)^2 I(I+1)\gamma_I^2\gamma_S^2\hbar^2\sum_{\mathrm{S}}r_{\mathrm{IS}}^{-6} \tag{5}$$

式(4)用于强偶极–偶极作用，适用于非均匀展宽信号较弱的情况，如化学位移各项异性较弱、化学位移分布较窄的同核偶极–偶极作用。式(5)用于弱偶极–偶极作用，适用于非均匀展宽较大的情况。玻璃结构的无序性导致化学位移分布展宽较大，因此适用于式(5)。这个方法也可以扩展到一些四极核的测量中，如 ^{23}Na。当只激发中心跃迁时，忽略二阶四偶极作用 $\hat{H}_{\mathrm{Q}}^{(2)}$，^{23}Na 可以被认为是 1 个虚拟的自旋为 1/2 的核，这种情况下可以用自旋回波的方法测量 $M_{2\mathrm{homo}}$ 值。自旋为 3/2 核的理论 $M_{2\mathrm{homo}}$ 值可用式(6)计算[28]：

$$M_{2\mathrm{homo}}=0.956\,2\left(\frac{\mu_0}{4\pi}\right)^2\gamma^4\hbar^2\sum_{i\neq j}r_{ij}^{-6} \tag{6}$$

实验表明：由于二阶四偶极作用的影响，当演化时间较长时实验数据显著偏离式(3)描述的 Gaussian 行为。但是，如果将数据分析限制在初始衰减范围内($2t_1$<200 μs)，Gaussian 拟合得到的实验值跟理论值的误差可以减小到 20%以内[29]。



Measure the echo intensity corresponding to the evolution time $2t_1$.

图 1　Hahn 自旋回波衰减谱脉冲序列[30]

Fig. 1　Hahn spin echo pulse sequence scheme[30]

3) 旋转回波双共振(REDOR)

REDOR[31–33]是一种用于探测异核间偶极相互作用的 SSNMR 技术。偶极耦合相互作用与距离有关，因此它们可以用来计算分子中的原子间距离。由于大多数偶极相互作用通过样品旋转(MAS)被均匀掉，因此需要在实验中重新引入偶极耦合相互作用以便测量。REDOR 实验通过在与观测核有偶极作用的异核上加 π 脉冲的方法重新引入被魔角旋转平均掉的偶极相互作用。通过测量偶极–偶极相互作用可以获得核与核之间空间排布与距离等结构信息。实验分为 2 个部分，如图 2a，2 部分均从观察核(S)横向磁化的建立开始。第 1 部分是在影响核(I)上不施加 π 脉冲获得全回波信号 S_0；第 2 部分中，在 I 核上每隔半个周期施加 π 脉冲，与 I 核有偶极作用的邻近的 S 核因为偶极重耦而信号减弱 S。通过对比不施加 π 脉冲得到的信号 S_0 和施加 π 脉冲得到信号 S 的相对强度，可以得到归一化的信号差值 ΔS=(S_0–S)。ΔS 是偶极演化时间 NT_{r} (旋转周期数乘以旋转周期)的函数，作ΔS 随 NT_{r} 变化的函数图得到所谓的 REDOR 曲线。已经证明，在玻璃中，对于 I=1/2 的情况，可以通过将 REDOR 数据分析限制在初始区域来简化问题，在(S_0–S)/S_0≤0.2～0.3 此范围内 REDOR 曲线与自旋系统的几何结构无关，并且可以通过方程(7)的抛物线近似来分析[34–35]：

$$\frac{\Delta S}{S_0}=\frac{4}{3\pi^2}M_2^{\mathrm{SI}}(\mathrm{N}T_{\mathrm{r}})^2 \tag{7}$$

根据抛物线的曲率，可以确定 Van-Vleck 二阶偶极矩 M_2^{SI} 的值，用于表征 S 核在其相邻 I 核的磁矩作用下的平均偶极–偶极偶合强度。

如果影响核是四偶极核 I>1/2 (例如 ^{23}Na (I = 3/2))时，会出现很多特殊的情况。I 核的各种不同的 Zeeman 状态 m_{I} 在其 z 分量的大小有所不同，因此在观察核处会产生大小不同的偶极场，四极核边带跃迁的各向异性展宽会产生较大的共振偏移，从而降低 π 脉冲引起的粒子反转效率。在非常大的一阶四极分裂的情况下，REDOR 序列中施加到 I 核的脉冲将仅影响中心跃迁 ($m=1/2\leftrightarrow m'=-1/2$) 。为了尽量减少施加到四极核的 π 脉冲数，因此选择图 2b 所示的 REDOR 序列。已经证明，通过式(8)，可以将之前讨论的初始曲率分析扩展到包含 $I=3/2$ 核的系统[37]

$$\frac{\Delta S}{S_0}=\frac{1}{15\pi^2}(2+18)f_{\mathrm{I}}M_2^{\mathrm{SI}}(\mathrm{N}T_{\mathrm{r}})^2 \tag{8}$$

其中：效率因子 f_{I} (0≤f_{I}≤1)表示非中心 Zeeman 状态下 I 自旋对 S 自旋的偶极耦合影响 REDOR 响应的程度[37]。基于实验确定的 C_{Q} 参数，以及精确的 REDOR 实验条件，使用 SIMPSON 程序模拟 REDOR 曲线。然后用式(8)对该模拟曲线进行拟合，从而得到合适的 f_{I} 值，再用得到的 f_{I} 计算得到样品的 M_2^{SI} 值。

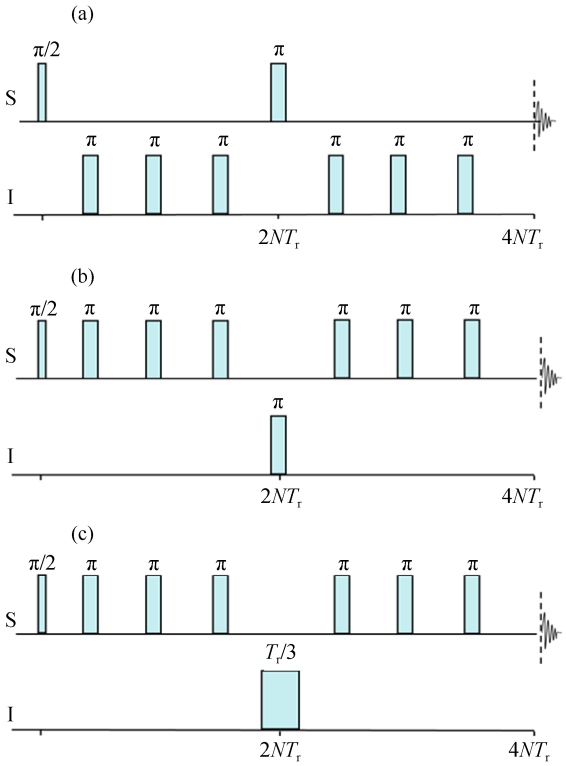


图 2 (a)适用于 I=1/2 的 REDOR 脉冲序列图；(b)适用于 S=1/2，I=3/2 的 REDOR 脉冲序列图；(c) REAPDOR 脉冲序列图[36]

Fig. 2 (a) REDOR pulse sequence scheme applicable to I=1/2; (b) REDOR pulse sequence scheme applicable to S=1/2 and I=3/2; (c) REAPDOR pulse sequence scheme[36]

M_2 值最强大的应用是可以估计无定形玻璃体系中异核的平均连接数[38–40]。晶体的 $M_{2(S–I)}$值可以通过式(9)计算[36]：

$$M_{2(S–I)}=\frac{4}{15}\left(\frac{\mu_0}{4\pi}\right)^2 I(I+1)\gamma_S^2\gamma_I^2\hbar^2 m_{S–O–I}r_{SI}^{-6} \quad (9)$$

其中：$m_{S–O–I}$为观察核 S 与影响核 I 之间最近邻的平均连接数。通过假设玻璃中原子核之间的距离与类似晶体中的距离相同，玻璃中 S 与 I 之间的平均连接数可以用下面式(10)计算：

$$m_{S–O–I}(\text{glass})=m_{S–O–I}(\text{model})\times M_{2(S–I)}(\text{glass})/M_{2(S–I)}(\text{model}) \quad (10)$$

另外一种方法是旋转回波绝热通道双共振(REAPDOR)技术[41–42]，脉冲序列如图 2c 所示。通过使用持续 1/3 转速周期的连续波辐照代替 π 脉冲，能够最大效率地激发边带跃迁，从而增强偶极作用效果[43]。这种情况下，偶极偶合的程度除了与偶极作用常数大小和 I 核四偶极作用有关外，还取决于转速和章动频率[36]。通过 SIMPSON 模拟可以得到原子核之间的连接情况。在玻璃结构研究中，常使用 REDOR/REAPDOR 技术测量 P/Na，P/F，F/Na，P/Al 等异核之间的偶极耦合作用大小，以此来判断两者的距离、连接情况以及连接数量。

4) 重聚焦双量子技术(Refocused-INADEQUATE)

重聚焦双量子技术[44–45]是基于同核 J 耦合作用进行双量子过滤的技术, 用于检测 I=1/2 的相同原子核之间的连接情况以及过滤没有相同原子核键连接的原子的核磁共振信号。通过 π/2–τ–π–τ–π/2 这样的激发序列来创建双量子相干，然后经过 t_1 时间的演化，用一个转速同步的 Spin echo 来探测这个信号，而所有的单量子相干都被合适的相位循环消除如图 3。通过 2D refocused INADEQUATE 技术，可以测量 ^{31}P 的 Q^n ($n\geqslant1$)基团之间的化学键连接情况。通过 1D refocused INADEQUATE 技术可以过滤 ^{31}P 的 Q^0 基团而保留 Q^n 基团，从而可以对谱图进行编辑与解析。

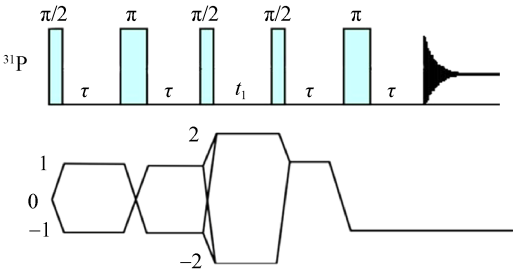
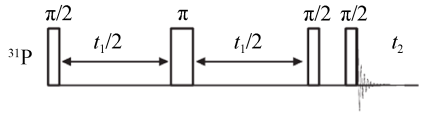


图 3 Refocused INADEQUATE 脉冲序列图及量子相干途径[36]

Fig. 3 Refocused INADEQUATE pulse sequence scheme and quantum coherence pathway[36]

(5) 同核 2D J-耦合测量技术

2D J-resolved 运用了 MAS 和自旋回波 2 种方式在 F1 维度上选择性地均匀掉了各向异性作用与化学屏蔽作用，只保留了 J-耦合作用。在 F1 维度上记录 J-耦合作用下信号的衰减，在 F2 维度上记录 Spin echo 下的信号衰减，脉冲序列如图 4。然后对图 4 中的 F2 与 F1 维度进行 Fourier 变换，就会在 F2 维度上显示 Spin Echo 信号，在 F1 维度上显示 J-耦合的信号分裂。J-耦合信号分裂的个数等于 n+1，n 为与被观察原子核化学键连接的相同原子核数量。通过 J-耦合的分裂数目可以解析磷酸盐玻璃中磷的各种 Q^n 基团。



t_1 is the J-coupling time, which increases periodically in the evolution process; t_2 is the FID detection time.

图 4 ^{31}P J-resolved 脉冲序列图[30]

Fig. 4 ^{31}P J-resolved pulse sequence scheme[30]

6) 异核多量子相干(HMQC)

异核多量子相干方法基于异核之间的 *J*-耦合作用，探测 2 核之间是否存在化学键的连接。脉冲序列如图 5 所示[46–47]，实验中可以简单地通过施加 2 个 90°脉冲(时间间隔为 $\tau=\frac{1}{2J}$)激发异核双量子相干，并探测异核 *J*-耦合作用。异核双量子相干以 2 个耦合原子核拉摩尔频率之和演化，演化时间为 t_1，直到被第 2 个 90°脉冲终止。在另 1 个延迟时间 τ 之后，并加上适当的相位循环，能够观察到双量子滤波信号。然后通过 2 次 Fourier 变换得到二维谱，其中：存在 *J*-耦合相互作用的原子核在其共振频率处出现交叉峰。在玻璃结构研究中，通常用来探测 P－F、B－F 之间的化学键。

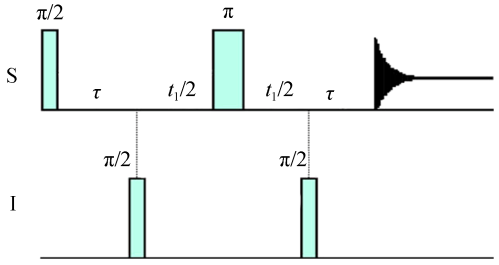


图 5　HMQC 脉冲序列图[48]

Fig. 5　HMQC pulse sequence scheme[48]

7) 多量子魔角旋转(MQMAS)

核磁共振检测的核大部分为四极核，如 ^{27}Al、^{11}B、^{23}Na 等。MAS 条件下，由于残余二阶四偶极作用的存在，粉末样品中四偶极核的中心跃迁谱会宽化导致信号分辨率降低。多量子魔角旋转(MQMAS)方法可以消除二阶四偶极作用，这个方法通过激发多量子相干，然后，再通过相位循环来选定特定多量子相干途径来获得半整数四极核的高分辨信号。现在常用由 Amoureux 改进的 Z 滤波三量子魔角旋转方法[49]做 MQMAS 实验，它的脉冲序列及相干转移路线如图 6 所示。这是一个回波实验，第 1 个强脉冲激发产生的±3 量子相干被第 2 个强脉冲转换为 0 量子相干，第 3 个弱脉冲再激发−1 量子。在−1 量子相干过程中，四偶极二阶各项异性作用会在特定的时间点被重聚而均匀掉(对于自旋量子数 *I*=3/2 的原子核 ^{23}Na，这个时间点是 $t_2=\frac{7}{9}t_1$)。然后通过 2D 剪裁 Fourier 变换在 F1 维度上得到没有各项异性作用的高分辨率信号。

8) WURST−CPMG 方法

在固态核磁共振中，某些核由于极大的各向异性相互作用或者四偶极作用，谱宽可达数兆赫兹。在这种情况下，完全或部分平均这些大的各向异性相互作用的技术通常无效。然而，获得这样宽的图谱却很重要，它可以在原子水平上提供关于结构和动力学的详细信息。对于传统的商用探针，获取如此宽的光谱非常困难，因为信号强度分布在过宽的频率范围内会导致较差的信噪比，同时矩形脉冲不能均匀地激发这些宽谱，并且检测频率宽度通常是有限的。因此，获取这种超宽的光谱需要特殊的方法，如 WURST−CPMG 序列[50–51]：用 Carr-Purcell Meiboom-Gill (CPMG)进行宽带均匀速率平滑截断(WURST)激发方法，其脉冲序列如图 7 所示。WURST-CPMG 脉冲序列具有 2 个部分：WURST(宽带均匀速率平滑截断)脉冲用于宽带激励和重新聚焦，以及 CPMG 回波序列用于连续重新聚焦和信号捕获。WURST 脉冲是经过相位和幅度调制。通过这种方法可以激发超宽带信号，并且可以用 CPMG 方法在一次激发的情况下连续多次采集信号，因此 WURST-CPMG 可以大大节省超宽带核磁共振信号测量的实验时间。最近已证明：WURST-CPMG 方案可用于许多玻璃系统，如测量玻璃中 ^{125}Te，^{207}Pb，^{139}La[18, 50, 52–54]等元素。

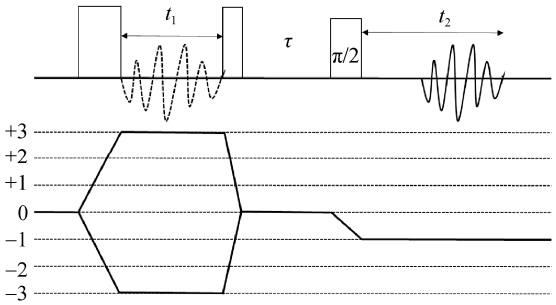


图 6　Z 滤波三量子魔角旋转脉冲图及量子相干路径图

Fig. 6　Z-filtered MQMAS pulse sequence and coherence transfer pathways for 3Q echo and −3Q antiecho of a spin *I* = 5/2 system

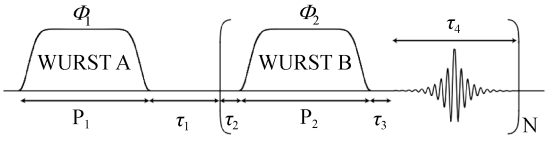


图 7　WURST−CPMG 脉冲序列[51]

Fig. 7　WURST−CPMG pulse sequence scheme[51]

2　氟氧玻璃的固体核磁共振结构研究

2.1　F 的核磁共振定量分析。

高温玻璃熔制过程中不可避免地发生氟/氧交换，形成易挥发的成分，导致理论氟含量与实际残

余氟含量相差较大。因此，在结构研究中氟化物定量分析至关重要。可以通过利用固态核磁共振的定量特征实现氟的定量分析。通常是选择恰当的晶体作为内标与样品均匀混合，然后测量混合后的 ^{19}F 信号，通过比较晶体与玻璃样品信号的积分强度实现定量分析。用 ^{19}F 自旋回波 NMR 方法，以 BaF_2 为内标，测量了 $(50+x)SiO_2$–$(20-x)B_2O_3$–$10Na_2O$–$10NaF$–$10YF_3$ (x=0, 5, 10, 15)玻璃中剩余 F 含量[52]。首先将玻璃样品和 BaF_2 标准晶体粉末以 4:1 的理论 F 摩尔比混合。考虑到探针背景信号和 t_2 演化时间等带来的系统误差，对每个混合样品进行了演化时间等于 1 和 2 个旋转周期的自旋回波测量，通过 ^{19}F 谱拟合分别得到积分强度 I_1 和 I_2。通过外推法利用式(11)得到没有演化时间的影响理论强度 I_0。

由于 BaF_2 晶体完全纵向弛豫所需的弛豫延迟太长(500 s)，因此在定量实验中使用玻璃样品 60 s 的弛豫延迟，并且通过式(12)校正纵向弛豫时间的影响。最后通过式(13)得到玻璃中实际 F 剩余含量含量。图 8a 为分别在 60 s 和 500 s 的弛豫延迟下 BaF_2 的 ^{19}F 单脉冲光谱的比较。图 8b 为 $60SiO_2$–$10B_2O_3$–$10Na_2O$–$10NaF$–$10YF_3$(60Si–10B)玻璃的代表性定量结果。BaF_2 的 ^{19}F 信号化学位移在−13.7 处。

$$\frac{I_0}{I_1}=\frac{I_1}{I_2}=f \tag{11}$$

$$I_{BaF_2}=I_{0(BaF_2)}\times\frac{I_{500s}}{I_{60s}} \tag{12}$$

其中：$I_{0(BaF_2)}$ 为混合样品中排除演化时间影响 BaF_2 晶体的理论强度，I_{500s} 为 BaF_2 晶体在弛豫时间为 500 s (即完全弛豫)的单脉冲谱强度，I_{60s} 为 BaF_2 晶体在弛豫时间为 60 s 的单脉冲谱强度。

$$F=(I_{1(F-B)}\times f_{(F-B)}+I_{1(F-Y)}\times f_{(F-Y)})/I_{BaF_2}\times 4 \tag{13}$$

其中：$I_{1(F-B)}$，$I_{1(F-Y)}$分别代表 F−B 信号和 F−Y 信号的强度。

2.2 F 在玻璃中的结构解析

在氟氧玻璃中，氧和氟都作为阴离子与正电荷连接。可以通过 MAS 方法，可以初步分析 F 在玻璃中存在形式以及含量。但是由于玻璃中的非均匀展宽作用太大导致信号展宽严重，以至于多重信号叠加严重难以解析。如图 9，$16BaF_2$–$(84-x)NaPO_3$–xYF_3 (x=0, 12, 24, 36, 48, BPYx)系列玻璃的 ^{19}F MAS 谱重叠严重，呈现一个宽化的难以解析的峰。可以通过对比一些基础的二元组分玻璃来初步解析 ^{19}F 谱。

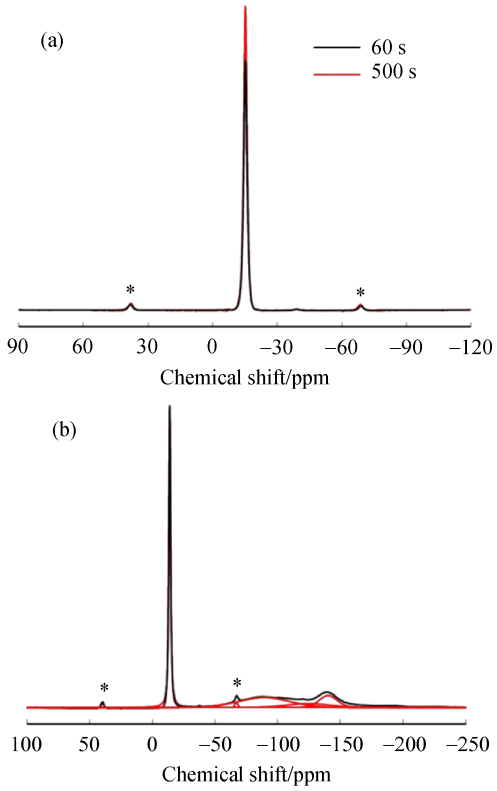


图 8 (a)在 60 和 500 s 的弛豫延迟下 BaF_2 的 ^{19}F 单脉冲光谱的比较；(b) 60Si−10B 玻璃的代表性定量结果[52]

Fig. 8 (a) Comparison of ^{19}F single pulse spectra of BaF_2 at relaxation delays of 60 and 500 s; (b) Representative quantitative results of 60Si−10B glass[52]

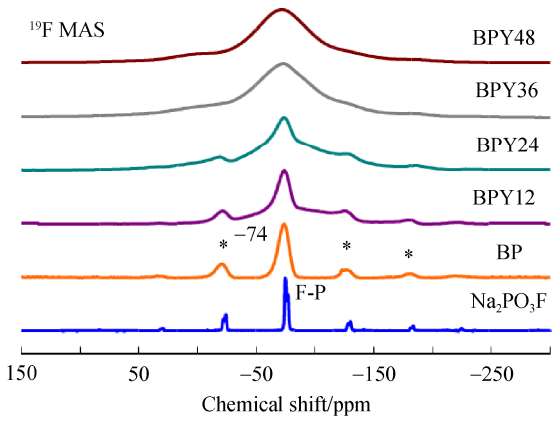


图 9 BPYx 系列玻璃以及 Na_2PO_3F 晶体的 ^{19}F MAS NMR 谱[48]

Fig. 9 ^{19}F MAS NMR spectra of BPYx series glasses and Na_2PO_3F crystals[48]

图 10 为一些二元组分玻璃的 ^{19}F 谱，通过 $30NaF$–$70NaPO_3$ 玻璃的 ^{19}F 谱判断化学位移在−74 处为 F−P 连接，$16BaF_2$–$84NaPO_3$ 玻璃证明化学位移 δCS −65 为 F−Ba 连接，$10YF_3$–$90NaPO_3$ 玻璃证明化学位移在−100 处为 F−Y 连接。因此基于基础玻璃的分析结果，可以初步解析复杂体系玻璃

16BaF_2–60$NaPO_3$–24YF_3(BPY24)中 F 的种类及含量，如图 11 所示。

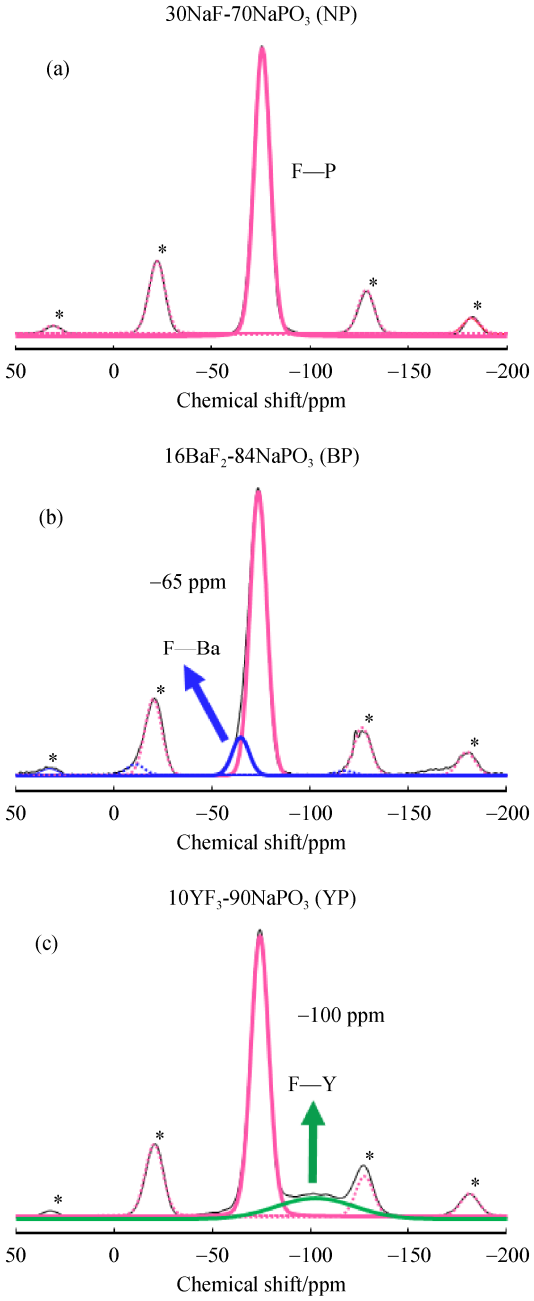


图 10　NP (a)，BP (b)和 YP (c)玻璃的 ^{19}F MAS NMR 谱[48]

Fig. 10　^{19}F MAS NMR spectra of NP (a), BP (b) and YP (c) glasses[48]

玻璃中 F 离子周围阳离子的分布情况可以用 REDOR 实验确定。如研究 F 离子与 P 结构单元的连接情况，可以通过 $^{19}F\{^{31}P\}$和 $^{31}P\{^{19}F\}$REDOR 探测。图 12a 为在固定演化时间 0.32 ms 下，15YF_3–10NaF–75$NaPO_3$ 玻璃的 $^{19}F\{^{31}P\}$REDOR 谱与 ^{19}F 自旋回波谱之间的比较，虚线为两者的差值。图 12a 中化学位移在−74 附近尖锐的峰为 F−P 键中 F 的信号，标记为 F1；化学位移在−109 附近和−66 附近的峰为 2 个 F−Y 信号，分别标记为 F2 和 F3。

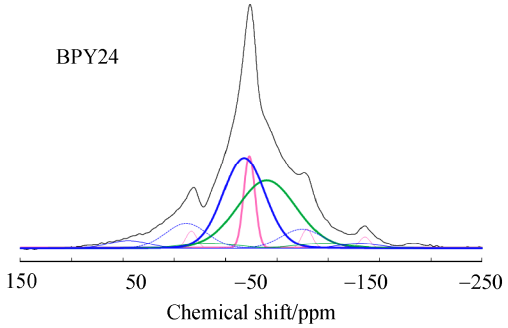


图 11　16BaF_2−60$NaPO_3$−24YF_3 玻璃的 ^{19}F MAS NMR 谱去卷积结果[48]

Fig. 11　Deconvolution of the ^{19}F MAS NMR spectra of BPY24 glasses[48]

图 12b 为该玻璃中不同种类 F 的 $^{19}F\{^{31}P\}$REDOR 曲线。实线为用式(7)对初始点进行抛物线拟合的结果，可以求得 F 与 P 之间的偶极二阶矩 $M_2^{F—P}$，其值越大说明 F 与 P 之间的距离越短或者 F 周围的 P 越多。3 个位置的 $M_2^{F—P}$ 值分别为 402.7(F1)，20.1(F2)，57.5(F3)。F—P 信号(F1)表现出强的信号衰减，所以 M_2^{F-P} 值最大，通过精确计算发现这个 F 与 P 之间的距离很近，两者之间有化学键连接。而 F2、F3 信号的信号衰减很弱代表 F—Y 中的 F 跟 P 的偶极作用很弱，表明没有化学键连接。REDOR 技术不仅仅可以用于探测 F 与 P 之间的连接关系，还可探测 F 与 Na，F 与 Al 之间的连接情况。用 $^{19}F\{^{27}Al\}$REAPDOR 和 $^{27}Al\{^{19}F\}$REDOR 实验可以判断 F 和 Al 之间的连接情况，包括哪个 F 信号跟 Al 有连接，跟几个 Al 连接以及哪种配位的 Al 连接。

图 13 为 45SiO_2–22Al_2O_3–18Na_2O–5NaF–10LaF_3 玻璃的 $^{19}F\{^{27}Al\}$REAPDOR 结果。图 13a 中 ^{19}F 谱在左边有 1 个宽信号，右边有 1 个窄信号；在加载 $^{19}F\{^{27}Al\}$偶极作用情况下，右边宽信号没有明显的衰减，说明这个信号对应的 F 跟 Al 没有连接，而左边的窄信号有很强的衰减，说明这个信号跟 Al 有连接；因此通过这个实验可以初步推测左边的宽信号来自与 La 连接 F 的(F—La)，右边窄信号来自与 Al 连接的 F。图 13b 部分为通过系统地增加偶极演化时间获得的完整 REAPDOR 曲线。通过 Simpson 软件模拟 $^{19}F\{^{27}Al\}$REAPDOR(图 13b 中虚线)，可以证明每个 F—Al 中的 F 只与 1 个 Al 连接，

而 F—La 中的 F 第 2 配位层没有 Al，进一步证明上面的推测。

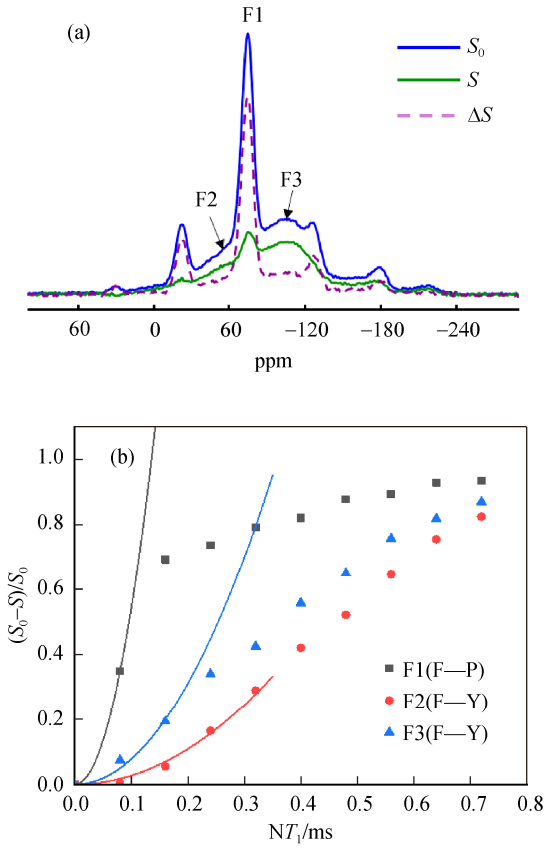


图 12 (a)在固定演化时间 0.32 ms 下，$15YF_3$–10NaF–$75NaPO_3$ 玻璃的 $^{19}F\{^{31}P\}$REDOR 谱与 ^{19}F 自旋回波谱之间的比较；(b) $15YF_3$–10NaF–$75NaPO_3$ 玻璃中不同种类 F 的 $^{19}F\{^{31}P\}$REDOR 结果[55]

Fig. 12 (a) Comparison between the ^{19}F spectra of $15YF_3$–10NaF–$75NaPO_3$ glass obtained with (S), without (S_0) recoupling the ^{31}P–^{19}F dipolar interaction at a fixed mixing time of 0.32 ms and the difference (ΔS) between them; (b) $^{19}F\{^{31}P\}$ REDOR curves for the different F species of $15YF_3$–10NaF–$75NaPO_3$ glass[55]

在固体核磁共振方法中直接准确的判断 2 个不同原子核是否有化学键连接的方法是基于 *J*-耦合作用设计的方法，例如 *J*-HMQC。图 14 为 $^{31}P\{^{19}F\}$ 2D *J*-HMQC。可以明显看到，Q^1 和 Q^2 单元都与 ^{19}F 相关，表明它们都与 F^-存在连接。但是，沿着 ^{31}P 维度的 Q^1 和 Q^2 单元的强度比例并不能代表 Q^1–F 和 Q^2–F 种类的数量比例，因为该强度除了与他们的数量有关之外，还取决于 *J* 耦合强度、T_2 弛豫时间等因素。图 15 为 $^{11}B\{^{19}F\}$ *J*-HMQC 谱，与单脉冲谱相比，一维的 $^{11}B\{^{19}F\}$ *J*-HMQC 谱中，B(III)信号消失了，并且只有化学位移−1.8 附近的 B(IV)信号仍然存在，说明只有 B(IV)与 F 连接相关。从图 15b 中的二维谱中可以直接的观察到只有 B(IV)与化学位移−140 处的 F 相连，再次证实了 B−F 连接。

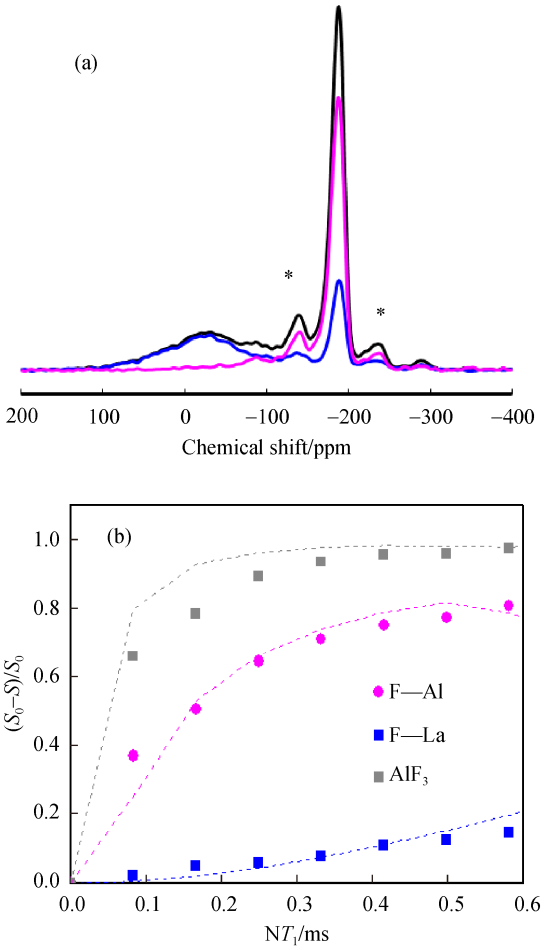


图 13 $45SiO_2$–$22Al_2O_3$–$18Na_2O$–5NaF–$10LaF_3$ 玻璃的 ^{19}F $\{^{27}Al\}$ REAPDOR 结果(a)^{19}F $\{^{27}Al\}$ REAPDOR 在固定偶极演化时间为 0.42 ms 的条件下，加载(S)和不加载(S_0)^{19}F–^{27}Al 偶极相互作用获得的 ^{19}F 谱之间的比较。粉色实线ΔS 表示 S_0 和 S 之间的差值(S_0–S)。星号代表旋转侧带；(b)玻璃和 AlF_3 晶体的 ^{19}F $\{^{27}Al\}$ REAPDOR 去相曲线。通过分别积分每个 F 种类的狭窄区域获得不同位置的结果。对于 AlF_3 晶体，REDOR 去相曲线是整个 ^{19}F 谱积分的结果。虚线代表 SIMPSON 模拟的结果[56]

Fig. 13 ^{19}F $\{^{27}Al\}$ REAPDOR results of $45SiO_2$–$22Al_2O_3$–$18Na_2O$–5NaF–$10LaF_3$ glass. (a) Comparison of ^{19}F spectra of spin echo (S_0) and REAPDOR (S) at a fixed dipolar interaction time of 0.42 ms. ΔS indicates the difference (S_0–S) between S_0 and S. * denote the signal of spinning sidebands. (b) ^{19}F $\{^{27}Al\}$ REAPDOR curves of the glass and AlF_3 crystals. The site−resolved results of F−Al and F−La species are obtained by integrating their narrow regions. The dephasing curve of the AlF_3 standard is obtained by integrating the entire ^{19}F spectrum. The dashed lines show the results of SIMPSON simulations[56]

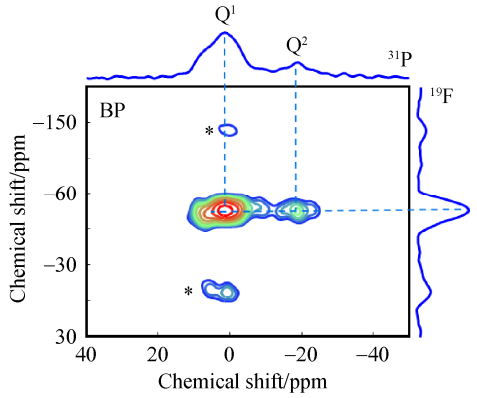


图 14　16BaF_2−84$NaPO_3$ 样品的二维 $^{31}P\{^{19}F\}$*J*-HMQC 谱[48]

Fig. 14　2D $^{31}P\{^{19}F\}$*J*-HMQCspectrum of 16BaF_2−84$NaPO_3$ glass

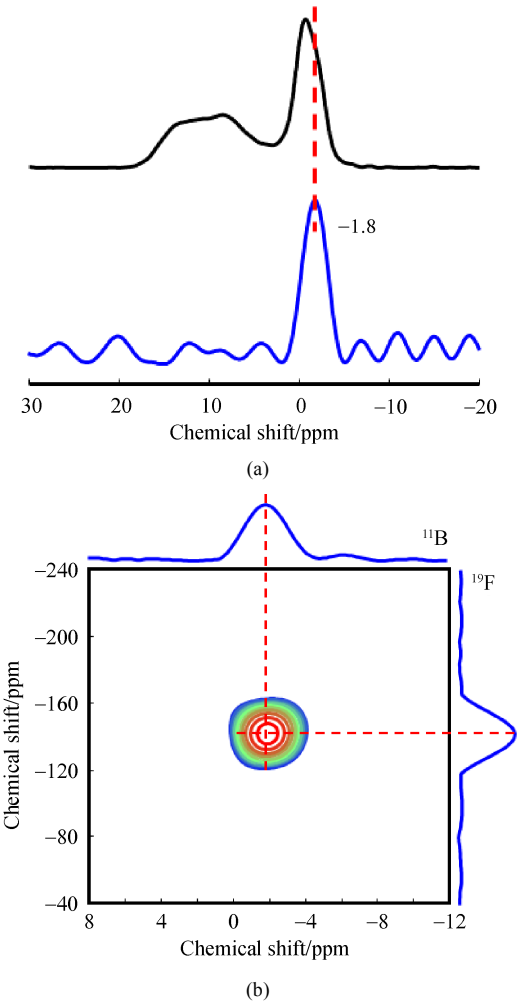


图 15　(a) 50SiO_2–20B_2O_3–10Na_2O–10NaF–10YF_3 玻璃的单脉冲谱(上)与一维 $^{11}B\{^{19}F\}$ *J*-HMQC 谱(下)之间的比较；(b) 50SiO_2–20B_2O_3–10Na_2O–10NaF–10YF_3 玻璃的二维 $^{11}B\{^{19}F\}$ *J*-HMQC 谱[57]

Fig. 15　(a) Comparison between the single-pulse spectrum and 1D $^{11}B\{^{19}F\}$ *J*-HMQC spectrum of 50SiO_2–20B_2O_3–10Na_2O–10NaF–10YF_3 glass; (b) 2D $^{11}B\{^{19}F\}$ *J*-HMQC spectrum of 50SiO_2–20B_2O_3–10Na_2O–10NaF–10YF_3 glass[57]

2.3　阳离子夺氟能力计算

稀土掺杂的氟氧玻璃通过热处理会析出氟化物纳米晶粒。研究发现：氟化物析晶是玻璃中阳离子对 F^-争夺的结果。对 F 争夺能力强的阳离子优先跟 F 结合析出氟化物晶体[48, 55–58]。阳离子夺氟能力可以用它们捕获的F^-数量与阳离子总电荷的比例进行了评估：

$$R_{F-M}=\frac{[F]}{Q[M]} \tag{14}$$

其中：下标 M 为阳离子；[F]为与阳离子 M 连接的F^-的数量，可以根据 ^{19}F 谱的去卷积结果计算：[F]=$M_F \times f$(F–M)，其中：M_F 代表 F 的总含量；f(F–M)表示从 ^{19}F 谱的去卷积中获得的 F–M 键的含量。Q 为阳离子所带电荷，如 La^{3+}的 Q 为 3；[M]代表阳离子的摩尔含量。

在 (55–x)SiO_2–(15+x)Al_2O_3–10CaO–20CaF_2–$z$$La_2O_3$ (x=0、5、10、15，z=2、5)系列玻璃中，研究了 Ca^{2+}、Al^{3+}和 La^{3+}的夺氟能力[59]。计算的 R_F 结果如表 1。尽管 F^-与所有阳离子都存在化学键连接，但是 Ca^{2+}和 La^{3+}的夺 F^-能力比 Al^{3+}强。由于 Ca^{2+}的浓度高以及夺 F^-能力强，因此 F^-聚集在 Ca^{2+}周围，形成了富含 F–Ca 连接的微区，加热后优先析出 CaF_2 晶体。而 Al^{3+}也能吸引 F 离子，它对 F 离子有分散作用，因此可以抑制 CaF_2 的析晶。只有当 Al_2O_3 含量相对较少时，如 x=0，才能形成局部高浓度 F—Ca 微区，并在析晶温度加热后析出 CaF_2 晶体。在掺杂 La_2O_3 的玻璃样品中，La^{3+}具有与 Ca^{2+}相当的捕获 F^-的能力，但比 Al^{3+}强，所以在析晶过程中，La^{3+}既不像 Al^{3+}一样释放 F^-，又由于 La^{3+}的含量没有 Ca^{2+}高，不能形成局部 La—F 高浓度区域，因此不能析出 LaF_3 晶体。但是由于 La^{3+}捕获 F^-的能力更强，因此表现出比 Al^{3+}更强的抑制 CaF_2 析晶的作用，如 z=5 的样品不能单一析出 CaF_2。

表 1　各个阳离子捕获的 F^-与其总电荷的比率[59]

Table 1　Ratio of F^- captured by each cation to its total charge[59]

Composition	R_{F-M} (±0.02)		
	F—Ca	F—Al	F—La
x=0	0.20	0.09	
x=5	0.13	0.08	
x=10	0.11	0.07	
x=15	0.13	0.08	
x=0，z=2	0.21	0.08	0.24
x=0，z=5	0.17	0.07	0.16

2.4 F 离子的聚集

在氟氧玻璃中，F^-会围绕某些夺氟能力强的离子聚集，形成局部氟离子团簇区，当这些区域 F^-浓度足够高时，就可以形成局部区域过饱和，并在加热的情况下析晶。对 F^-局部团簇的测量有助于对氟化物析晶的认识。在固体核磁共振方法中，可以通过测量 F 原子之间的偶极作用来定性的判断 F^-局部聚集情况。$M_{2\,\mathrm{home(F-F)}}$代表 F^-之间二阶偶极矩，可以表征 F 在玻璃中的分散性。通过 ^{19}F 静态自旋回波实验获得氟谱积分强度的衰减曲线(如图 16 所示)，根据公式(3)，可以通过 Gaussian 函数拟合这些曲线来得到 $M_{2\,\mathrm{home}}$ 的大小[26]。曲线衰减速度越快 $M_{2\,\mathrm{home(F-F)}}$值就越大，说明 ^{19}F–^{19}F 偶极–偶极相互作用就越强，F^-局部浓度越高。因此可以根据 $M_{2\,\mathrm{home(F-F)}}$值来判断 F^-局部聚集程度。

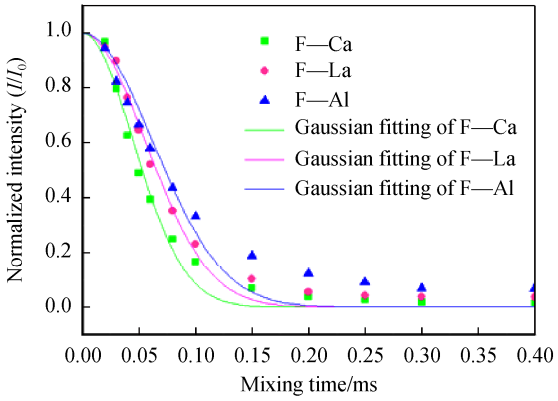


图 16 5La 玻璃中 3 种 F (F—Ca，F—La 和 F—Al)的静态 ^{19}F 自旋回波幅值与演化时间的关系[59]

Fig. 16 ^{19}F static spin echo amplitudes of three F species in F—Ca, F—La, and F—Al linkages of 5La glass as a function of dipolar mixing time[59]

通过 ^{19}F 静态自旋回波实验测量了硅铝镧体系玻璃的 $M_{2\,\mathrm{home(F-F)}}$值[59]，结果如表 2。静态 ^{19}F 自旋回波谱去卷积为 3 个 Gaussian 分量(F—La，F—Ca 和 F—Al)，以获得 3 个不同信号的 Gaussian 衰减曲线，如图 16 所示，并用式(3)拟合得到 $M_{2\,\mathrm{home(F-F)}}$值。F—Ca 衰减最快，说明 F^-在 Ca^{2+}周围的浓度最高。

表 2 为测量得到的 $M_{2\,\mathrm{home(F-F)}}$值。当玻璃中 Al 的含量增加，F—Ca 的 $M_{2\,\mathrm{home(F-F)}}$值减小，说明 Al 对 Ca^{2+}周围的 F^-有分散作用。La 取代 Al 时，$M_{2\,\mathrm{home(F-F)}}$值减小得更多，说明 La 对 Ca^{2+}周围的 F^-分散作用更强。

通过 ^{19}F 静态自旋回波实验研究 $50SiO_2$–$40PbO$–$10PbF_2$–$1La_2O_3$(G10–1La) 玻璃及其微晶玻璃(GC10–1La)的 F^-团聚情况[58]，结果如图 17。图 17a 和图 17b 中不同颜色的谱是在不同演化时间下获得，左边橙色区域代表跟 La 连接的 F (F—La)信号，右边橙色区域为跟 Pb 连接的 F(F—Pb)信号。通过对橙色区域积分，得到图 17c 和图 17d 中的信号强度随偶极演化时间衰减的散点图。由于 La^{3+}比 Pb^{2+}离子对 F^-的争夺能力更强，并且通过强度衰减速度判断，F—La 的 ^{19}F—^{19}F 偶极作用远大于 F—Pb，所以 F—La 浓度远高于 F—Pb。因此在玻璃中首先形成的是 F—La 团簇，这些团簇起到成核作用。析晶后，F—La 信号衰减速率大幅度增加，而相应 F—Pb 信号衰减变慢，这是因为析出了 LaF_3 晶体，同时 La^{3+}抢夺 Pb^{2+}周围的 F^-，导致 Pb^{2+}周围的 F^-含量降低所致。

表 2 不同连接 F 的同核二阶偶极矩值[59]

Table 2 Homonuclear second-order dipole moments $M_{2\,\mathrm{home(F-F)}}$ of F with different connections[59]

Samples	$M_{2\,\mathrm{home(F-F)}}\times10^6\cdot(180°/\pi)^2\cdot s^{-2}$ (±10%)		
	F—La	F—Ca	F—Al
CaF_2	1045.0[a] (1777.8[b])		
45Si–25Al		418.6	225.1
50Si–20Al		598.1	306.0
55Si–15Al		717.9	349.3
2La	294.4	687.9	326.4
5La	320.5	489.6	258.0

2.5 稀土离子的结构研究

稀土离子在玻璃的局部结构以及分布直接影响稀土的发光性能，因此测量稀土离子的微观结构非常重要。发光稀土离子由于有未配对电子产生的强大顺磁性导致不能测量核磁共振信号。因此一般通过核磁共振测量 Sc^{3+}、La^{3+}与 Y^{3+}这 3 种没有顺磁性的稀土离子来模拟发光稀土离子的微观结构。

图 18 为 $25BaF_2$–$25SrF_2$–$(30-x)Al(PO_3)_3$–$xAlF_3$–$20ScF_3$ 玻璃和 ScF_3 晶体的 ^{45}Sc MAS NMR 谱，将 x=25，20，15 的样品分别记为 A，B，C。根据 ^{45}Sc 的信号位置可以判断 Sc 在这些氟氧玻璃中是以六配位形式存在。同时通过 $^{45}Sc\{^{31}P\}$REDOR 和 $^{45}Sc\{^{19}F\}$ CT(Constant Time)REDOR 定量分析可以判断 Sc^{3+}周围$[PO_4]^{3-}$/F^-配位情况(如图 19)。其周围$[PO_4]^{3-}$和 F^-的平均数目可以通过比较二阶偶极矩获得：$\frac{M_{2(\mathrm{glass,\,Sc-P})}}{M_{2(\mathrm{Sc(PO_3)_3,\,Sc-P})}}$，$\frac{M_{2(\mathrm{glass,\,Sc-F})}}{M_{2(\mathrm{ScF_3,\,Sc-F})}}$。因此可以从 REDOR 实验中得到 Sc^{3+}配位层中$[PO_4]^{3-}$/F^-数量比值(A=0.43，B=1.03，C=1.86)。通过这个比值与样

品中理论 P/F 比值相比较，可以得知，样品 C 中 Sc^{3+} 与 Al^{3+}类似，优先与$[PO_4]^{3-}$配位而不是 F^-。只有当玻璃中$[PO_4]^{3-}/F^-$值非常低的情况下，Sc^{3+}才能形成以 F^-主导的配位环境，如样品 A 和样品 B。

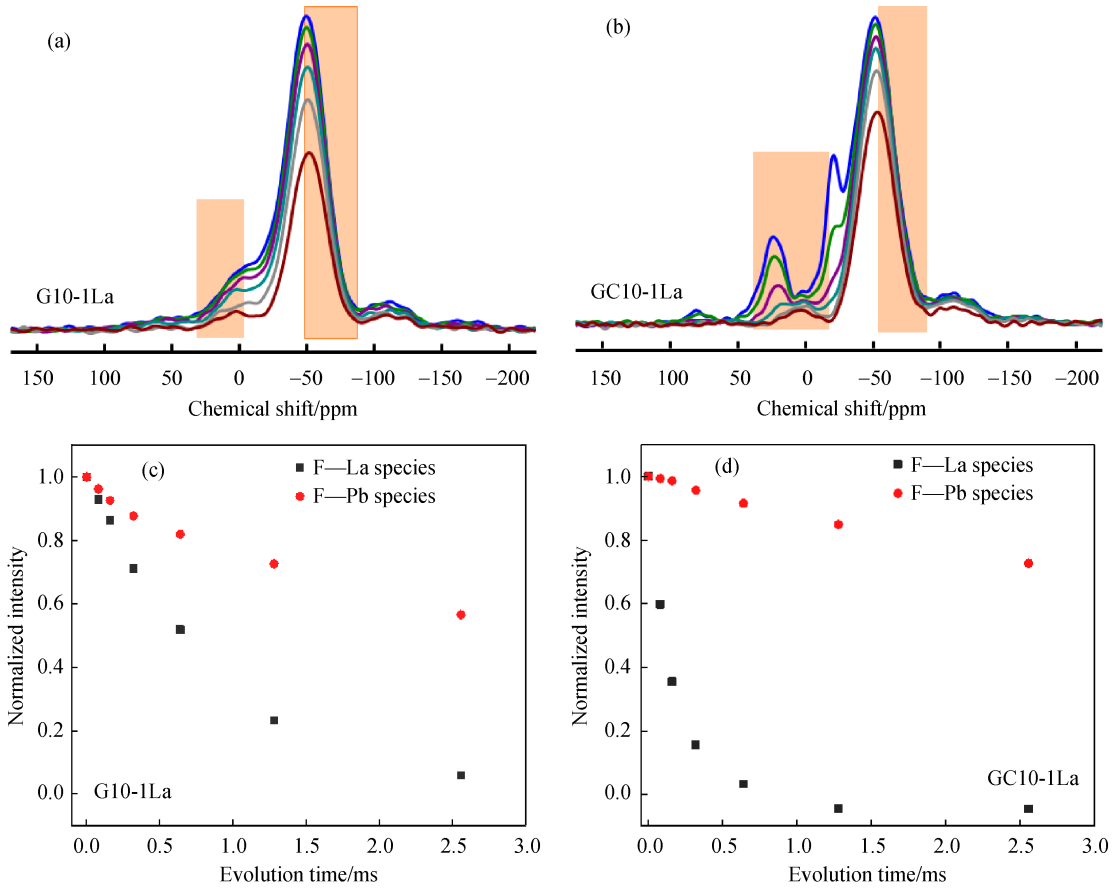


图 17　^{19}F 旋转周期同步 Hahn 自旋回波实验中，观察了 G10−1La 玻璃(a)和微晶玻璃(b)的 ^{19}F 信号振幅随偶极演化时间的变化。左右橙色区域分别对应 Pb−F，La−F 信号。(c) (d)通过对橙色区域中的信号进行有选择的积分，得到了去相位数据[58]

Fig. 17　^{19}F signal amplitudes of G10−1La glasses (a) and glass ceramics (b) observed with the evolution of dipolar mixing time in ^{19}F rotor-synchronized Hahn spin echo experiments. The left and right orange areas correspond to Pb−F and La−F signals respectively. (c−d) The dephasing data are obtained by selectively integrating the signals in the orange regions[58]

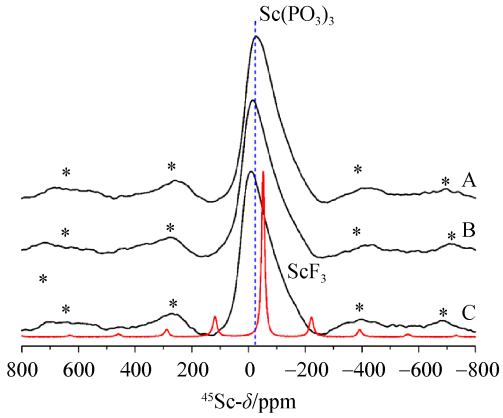


图 18　A、B、C 样品以及 ScF_3 晶体的 ^{45}Sc MAS NMR 谱

Fig. 18　^{45}Sc MAS NMR spectra of A, B and C samples and ScF_3 crystals

由于 Sc^{3+}的半径比发光稀土离子要小很多，因此用 Sc^{3+}来模拟发光稀土离子的局部结构不可避免会带来较大的误差。La^{3+}和 Y^{3+}的离子半径与发光稀土离子的半径很接近，用其来模拟发光稀土离子的半径更准确。但是，^{139}La 由于强大四偶极作用与各向异性化学位移作用导致谱宽化严重，以至于在玻璃中无法通过 MAS 方法获得好的 ^{139}La 谱。因此，一般用静态的 WURST−CPMG 方法测量 ^{139}La 的核磁共振信号。

图 20 为 $55SiO_2$−$10Al_2O_3$−$5La_2O_3$−$10CaO$−$20CaF_2$ (5La)，$55SiO_2$−$10Al_2O_3$−$5La_2O_3$−$30CaO$ (5La−F free) 玻璃，全氟 ZrF_4−BaF_2−LaF_3−AlF_3−NaF 玻璃(ZBLAN)和加热(5La)玻璃析出 CaF_2 晶体的微晶玻璃(5La 850 ℃ 5 h)，以及 La_2O_3 与 LaF_3 晶体的 ^{139}La WURST−CPMG 图谱。通过对比 ^{139}La 谱发现，^{139}La 在纯氟玻璃中的谱比在氧化物玻璃中的谱要窄很多，而 ^{139}La 在纯氧与在氟氧玻璃中的图谱几乎一

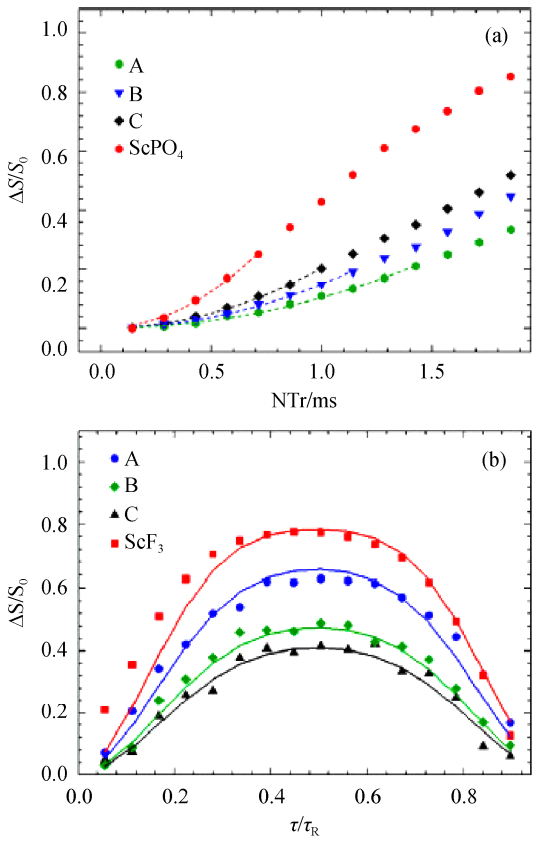


图 19 (a) 样品 A、样品 B、样品 C 以及晶体 $ScPO_4$ 的 $^{45}Sc\{^{31}P\}$ REDOR 曲线；(b)样品 A、样品 B、样品 C 以及晶体 ScF_3 的 $^{45}Sc\{^{19}F\}$ CT REDOR 曲线[60]

Fig. 19 (a) $^{45}Sc\{^{31}P\}$ REDOR dephasing curves of A, B and C samples and of crystalline $ScPO_4$. (b) $^{45}Sc\{^{19}F\}$ CT REDOR curves of samples A, B and C and of ScF_3 crystal[60]

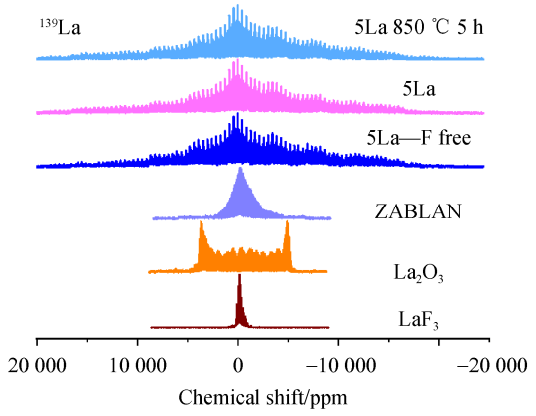


图 20 玻璃、微晶玻璃以及 LaF_3，La_2O_3 晶体的静态 ^{139}La WURST−QCPMG NMR 谱[59]

Fig. 20 Static ^{139}La WURST−QCPMG NMR spectra of glasses, glass ceramic, crystalline LaF_3 and La_2O_3

样，这说明 La 在这个氟氧玻璃中主要是跟氧连接，跟氟连接的 La 很少。而且加热析晶后，^{139}La 谱没有变化，说明 CaF_2 的析晶没有影响 La 的局部结构，La^{3+}主要还是分布在玻璃中并且主要跟氧连接，几乎没有进入 CaF_2 晶体中。与析出氟化物晶体后，稀土离子选择性的富集于氟化物晶体中的结论完全不一样。

在玻璃中掺杂少量的发光离子如 Er^{3+}，通过 Er^{3+} 的顺磁性效应对其它核的影响可以间接判断稀土离子在微晶玻璃中的分布。由于 Er^{3+}未配对电子的磁场会干扰相邻核的磁场，产生强烈的顺磁效应，导致 NMR 信号展宽甚至消失。如图 21 为 $50SiO_2$−

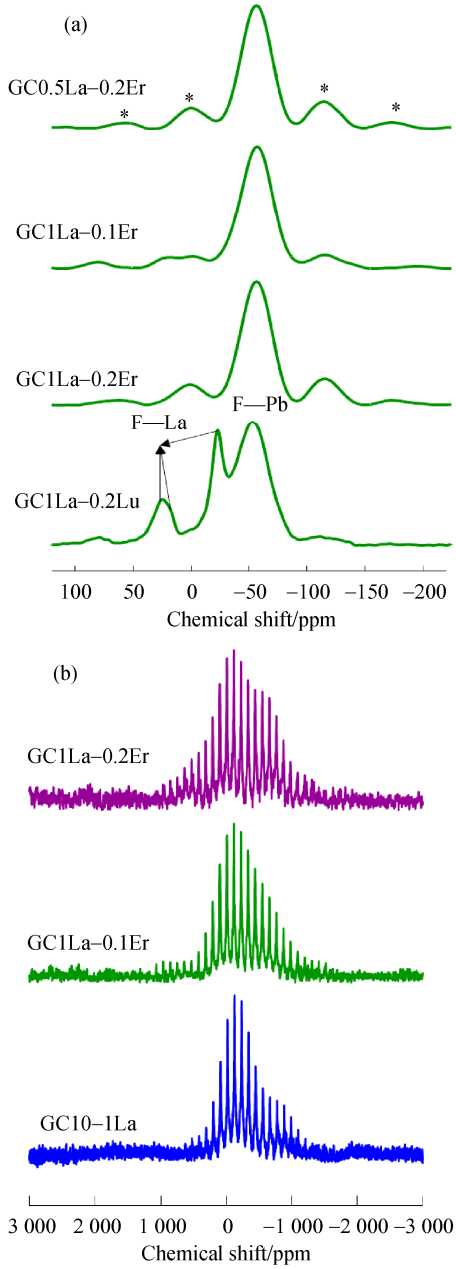


图 21 稀土掺杂微晶玻璃(a)的 ^{19}F MAS NMR 谱与(b) ^{139}La WURST CPMG 谱[58]

Fig. 21 (a) ^{19}F MAS NMR spectra of Er^{3+} and Lu^{3+} ion-doped G10−La series of glass ceramics; Spinning sidebands are indicated by the asterisks. (b) Static ^{139}La WURST−CPMG spectra of the samples[58]

40PbO−10PbF_2−xLa_2O_3−yRe_2O_3微晶玻璃(GCxLa−yRe, Re 为 Er^{3+}或 Lu^{3+})的 ^{19}F 谱和 ^{139}La 谱。用无磁性 Lu^{3+} 取代玻璃组分中的 Er^{3+}，作为对照组证明 Er^{3+}在玻璃中的顺磁性效应。图 21a 中左侧 2 个窄信号来自 LaF_3 晶体，右侧信号来自玻璃中与 Pb 连接的 F(Pb−F)。在 GC0.5La−0.2Er 和 GC1La−0.1Er 微晶玻璃中，旋转侧带信号强度明显增加，但是 LaF_3 晶体的 ^{19}F 信号直接消失，说明 LaF_3 晶体中的 ^{19}F 受到的顺磁作用要比玻璃中的 ^{19}F 强很多，间接证明微晶玻璃中 Er^{3+}富集在 LaF_3 晶体中。图 21b 为 La—Er 系列微晶玻璃的 ^{139}La WURST−CPMG 谱。从图 21b 可以看出，即使 ^{139}La 非常宽，随着 Er^{3+}含量的增加，^{139}La 信号还能逐渐变宽，再次证明大量的 Er^{3+}进入 LaF_3 晶体内。因此相对于 PbF_2，Er^{3+}更倾向进入 LaF_3 晶体中。

2.6　Al^{3+}, Na^+的结构研究

由于强的二阶四偶极效应和宽的电场梯度分布，^{27}Al 谱向低频区域拖尾形成不对称信号。如果玻璃中同时含有四、五和六配位铝(Al(IV)，Al(V)和 Al(VI))，通常 3 个信号强烈重叠，如图 22a。通过 2D ^{27}Al MQMAS 实验来消除四偶极二阶各项异性作用可获得高分辨率的信号，如图 22b 所示，在 F1 维度上可以看到完全分离的 Al(IV)，Al(V)和 Al(VI)的信号。从 MQMAS 实验中可以提取平均的 ^{27}Al 各向同性化学位移(δCS_{iso})和二阶四极效应(SOQE)值等，从而帮助 ^{27}Al 谱的去卷积拟合，如图 22a。^{27}Al 是四偶极核，由于受到四偶极作用，会形成向低频区域拖尾的不对称信号，因此不能用 Gaussian 线形拟合，通常采用 Czsimple 模型去卷积[61]。通过 ^{27}Al—^{27}Al 的 2Q−1Q 二维核磁共振技术还可以测量各种铝的配位体之间的连接情况[62]。

Na^+的团聚也可以用静态自旋回波实验来测量。通过 Gaussian 函数拟合[式(3)]自旋回波初始衰减来获得 ^{23}Na–^{23}Na 二阶偶极矩 $M_2^{Na—Na}$ 值。通过 $M_2^{Na–Na}$ 值间接地反映局部的 Na^+浓度。

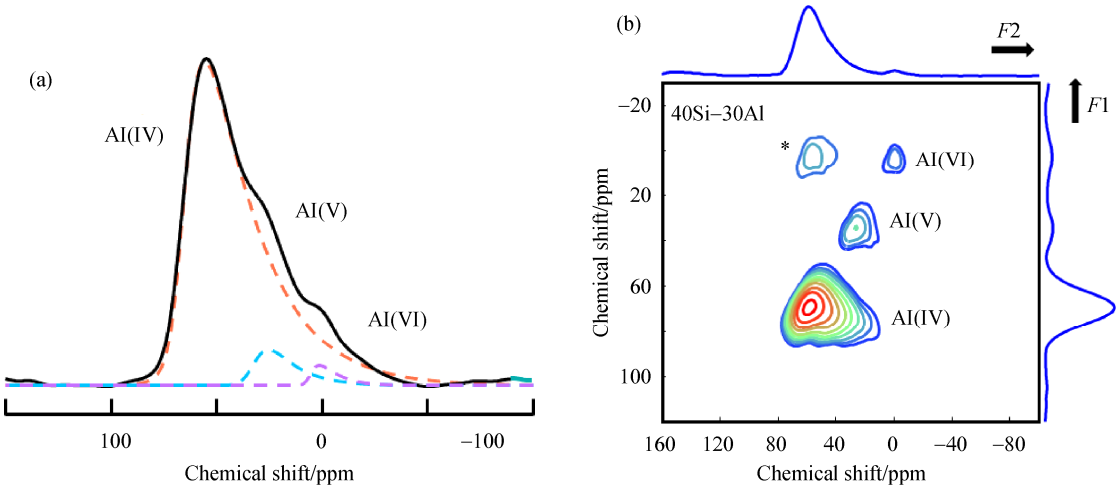


图 22　$40SiO_2$−$30Al_2O_3$−10CaO−$20CaF_2$ 玻璃的 ^{27}Al MAS 谱采用 Czsimple 模型去卷积的结果(a)及其 ^{27}Al MQMAS 谱(b)[59]

Fig. 22　(a) Peak deconvolution of ^{27}Al MAS NMR spectra of $40SiO_2$−$30Al_2O_3$−10CaO−$20CaF_2$ glass using Czsimple model; (b) ^{27}Al MQMAS spectrum of $40SiO_2$−$30Al_2O_3$−10CaO−$20CaF_2$ glass[59]

图 23 为 SiO_2−Al_2O_3−AlF_3−Na_2O−NaF−LaF_3 体系玻璃的 ^{23}Na 自旋回波衰减曲线。衰减速率越快表示 ^{23}Na–^{23}Na 偶极−偶极相互作用越强。在图 23a 中对比 $65SiO_2$−$5Al_2O_3$−$15Na_2O$−5NaF−$10LaF_3$(S10A1)和 $65SiO_2$−5(2AlF_3)−15(2NaF)−5NaF−$10LaF_3$(S10A3)样品，发现 S10A3 玻璃衰减较快，这是因为 S10A3 有更多的 F，Na^+富集于氟相中形成局部高浓度，因而最终导致析出 $NaLaF_4$。S10A1 衰减最慢，氟相中的 Na^+浓度低，因此，最终析出 LaF_3。而加热后偶极衰减变慢(如图 23b)，说明析晶后玻璃中部分 Na^+从氟相中进入玻璃相。

2.7　玻璃网络结构的研究

2.7.1　氟磷酸盐玻璃网络结构的研究　图 24 是组成为 16BaF_2−(84−x)$NaPO_3$−xYF_3(x = 12, 24, 36, 48，BPYx)玻璃、16BF_2−84$NaPO_3$(BP)、90$NaPO_3$−10YF_3(YP)、$NaPO_3$ 玻璃的 ^{31}P MAS NMR 谱[48]。通过 ^{31}P MAS 谱(如图 24)初步判断在 YF_3 加入量较低时($x \leqslant 24$)，玻璃网络由磷氧四面体 Q^1 和 Q^2 基团构成。然而随着 YF_3 含量增加到 48% (摩尔分数)时，^{31}P 核磁谱明显包含了多个重叠信号，仅仅根据化学位移

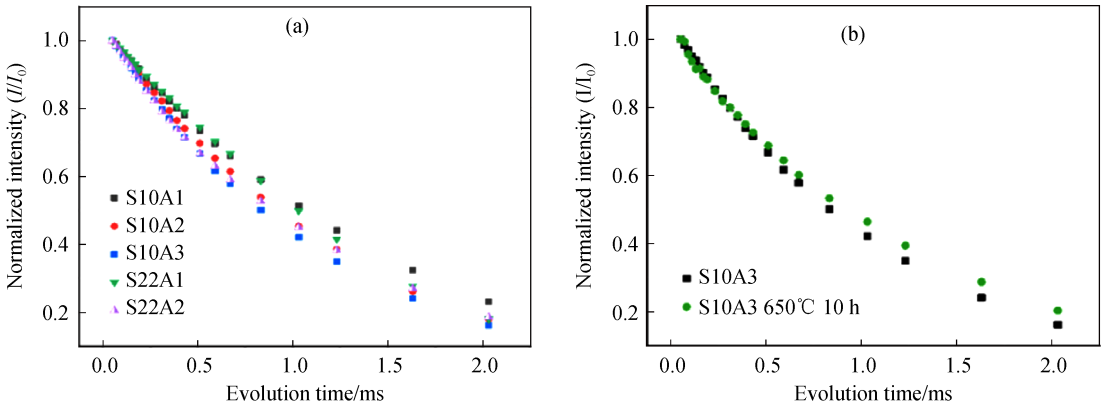


图 23 (a)玻璃的 ^{23}Na 静态自旋回波振幅与偶极演化时间的关系；(b) S10A3 玻璃与相应微晶玻璃的 ^{23}Na 静态自旋回波振幅的比较[56]

Fig. 23 (a) ^{23}Na static spin echo amplitudes of the glasses as a function of dipolar evolution time. (b) Comparison of ^{23}Na static spin echo amplitudes between the S10A3 glass and the corresponding glass ceramics [56]

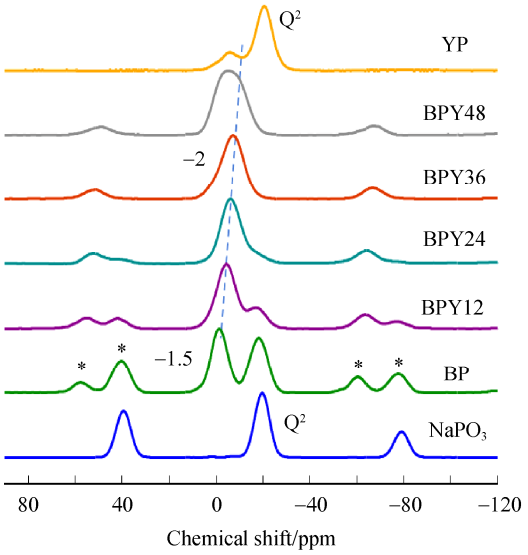


图 24 $16BaF_2$−$(84-x)NaPO_3$−xYF_3(x=12, 24, 36, 48，BPYx)玻璃、$16BF_2$−$84NaPO_3$(BP)、$90NaPO_3$−$10YF_3$(YP)、$NaPO_3$ 玻璃的 ^{31}P MAS NMR 谱[48]

Fig. 24 ^{31}P MAS NMR spectra of BPYx, $NaPO_3$, and YP glasses. Spinning sidebands are indicated by asterisks[48]

不足以判断信号的归属。因此通过 Refocused−INADEQUATE 技术对样品进行测试，与单共振谱相比，发现 ^{31}P Refocused−INADEQUATE 谱的左边被切掉(如图 25)，从而确定左边的信号来源于 Q^0 结构单元，而剩下的信号来源于 Q^1 结构单元。通过 Refocused−INADEQUATE 不仅可以判断 Q^0 结构单元的存在，还可以确定 Q^1 结构单元信号的化学位移与宽度，为图 25 中谱的去卷积提供了可靠的拟合参数。除了 Refocused−INADEQUATE 外，还可通过 2D *J*-resolved 谱从另外一种方式证明各种 P 结构单元(如图 26)。2D 图谱下面的 1D 谱是在对应的 F2 维度上化学位移处抽取出的投影到 F1 上的 *J*-耦合分裂谱。没有分裂、两重分裂与三重分裂信号分别对应于 Q^0、Q^2 与 Q^2 结构单元。在 YP 玻璃中，通过 2D *J*-resolved 发现了 Q^1_{0Y}，Q^1_{1Y}和 Q^1_{2Y} 3 种不同的 Q^1 结构单元。这 3 种 Q^1 基团分别跟 0, 1, 2 个 Y^{3+} 连接，通过 2D *J*-resolved 谱进一步确认了 ^{31}P 谱的归属。最终得到完整的 ^{31}P MAS 谱高斯线形的去卷积结果，如图 27 所示。还可以通过 ^{23}Na{^{31}P}, ^{31}P{^{23}Na} REDOR 实验探测 Na^+在磷基团周围的分布[48]。

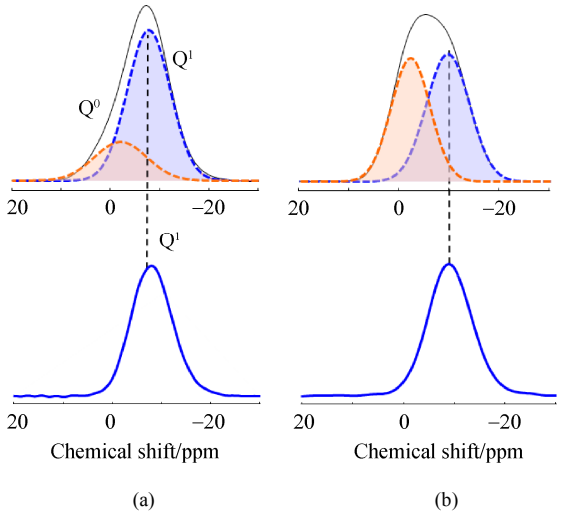
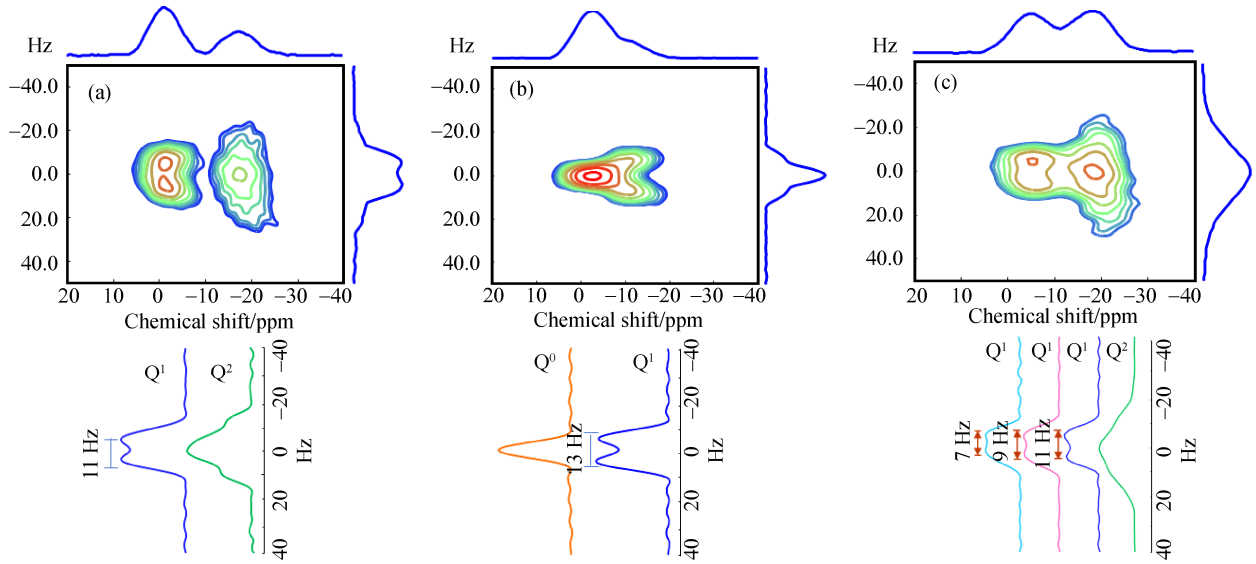


图 25 BPY36 (a)和 BPY48 (b)样品的 ^{31}P 单脉冲谱(上图)和一维 refocused INADEQUATE 谱(下图)之间的比较，包括去卷积的 Gaussian 分量[48]

Fig. 25 Comparison between ^{31}P single pulse spectra (top) and 1D refocused INADEQUATE spectra (bottom) of BPY36 (a) and BPY48 (b) samples, including deconvolutions into Gaussian components[48]



J-coupling multiplets at specific chemical shifts are plotted beneath.

图 26　(a) BP、(b) BPY48 和(c) YP 样品的 ^{31}P 二维 *J*-resolved 谱[48]

Fig. 26　^{31}P 2D *J*-resolved spectra of BP (a), BPY48 (b) and YP (c) samples[48]

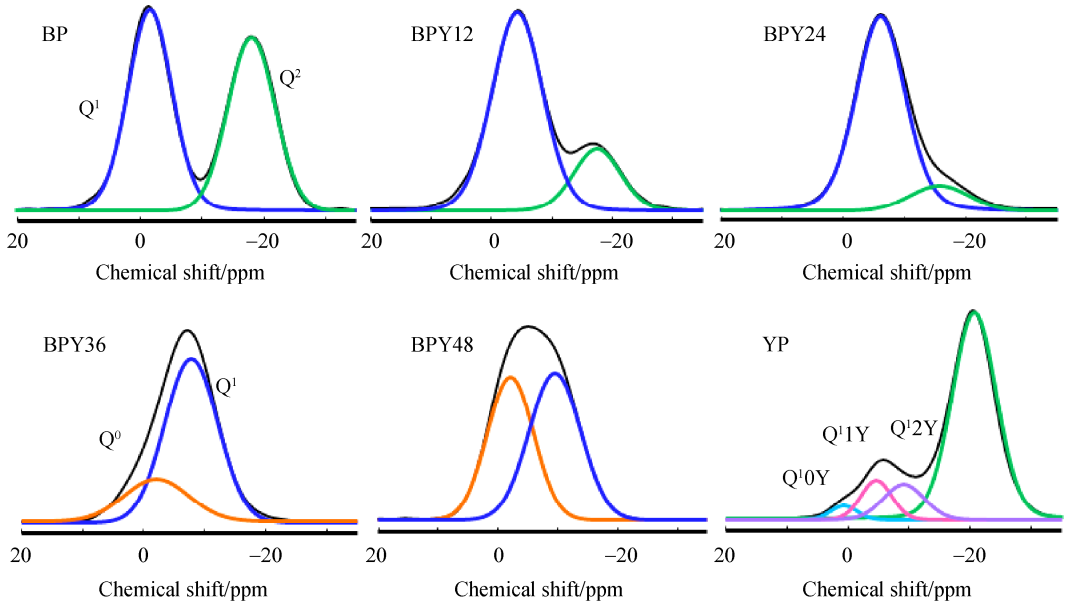


图 27　BPY*x* (*x* = 0、12、24、36、48)系列玻璃以及 YP 玻璃的 ^{31}P MAS NMR 谱的去卷积结果[48]

Fig. 27　Deconvolution of the ^{31}P MAS NMR spectra of BPYx and YP glasses[48]

2.7.2　硅酸盐玻璃的网络结构研究　　硅酸盐玻璃的网络骨架研究主要通过 ^{29}Si MAS 谱[17]。在硅酸盐玻璃中，硅氧四面体有 Q^n (n=0～4) 5 种不同的结构单元，n 表示每个 Q^n 结构单元的桥氧数目。通过 ^{29}Si 的化学位移可以判断硅氧四面体的种类与含量。如图 28，随 Na_2O 含量变化，在 xNa_2O−(1−x)SiO_2 玻璃中，当 x 在 20.0～55.6 范围内变动可以观察到 4 种不同的 SiO_4 基团存在[64]。由于 ^{29}Si 的自然丰度极低(4.68%)及弛豫时间长(不小于 100 s)，一些复杂的二维实验比如 ^{29}Si{^{23}Na}REDOR、^{29}Si{^{19}F}HMQC、Refocused−INADEQUATE 等无法开展，除非用价格昂贵的高丰度的 ^{29}Si 制备玻璃，提高玻璃中 ^{29}Si 的丰度，才能进行复杂的 2D 实验或者谱图编辑实验。

2.7.3　氟硼酸盐玻璃的网络结构研究　　通过 ^{11}B MAS NMR 谱可以定量地解析玻璃中的三配位硼 $B^{(3)}$与四配位硼 $B^{(4)}$的含量，如图 29 所示。由于 ^{11}B 为四偶极核，谱的线型会受到四偶极作用的影响。$B^{(4)}$处于对称性较好的环境中，在高磁场下，受到四偶极作用比较小(Hz～kHz 的范围内)，因此，可以用 Gaussian 线形近似拟合玻璃中的 $B^{(4)}$信号。而 $B^{(3)}$

处于对称性较低的近似面结构中，受到的四偶极作用达到 MHz 级别，中心跃迁受到显著影响，因此，线形呈现马鞍状。

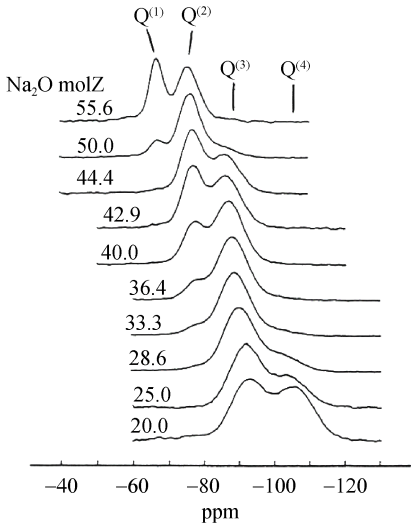


图 28 xNa$_2$O−(1−x)SiO$_2$ 玻璃系统的 ^{29}Si MAS NMR 谱[63]

Fig. 28 ^{29}Si MAS spectra of xNa$_2$O−(1−x)SiO$_2$ glasses[63]

图 29 为 55SiO$_2$−15B$_2$O$_3$−10Na$_2$O−10NaF−10YF$_3$ 玻璃的 ^{11}B MAS NMR 谱。通过在 dmfit 软件选择 Q mas 1/2 模型，去卷积得到 2 种类型的 B$^{(3)}$，根据化学位移，将其分别归属于环状 B$^{(3)}$和非环状 B$^{(3)}$。从线形还可以看出，B$^{(4)}$包含了 2 个信号。通过 MQMAS 实验可以进一步提高信号的分辨率，图 30b 为图 30a 中选择性放大 B$^{(4)}$的 2D ^{11}B MQMAS 谱，2 个 B$^{(4)}$信号，而通过 ^{11}B {^{19}F} J-HMQC 可以证明右边的信号来自于氟氧混合配位体的 B$^{(4)}$(BO$_3$F)，如图 15 所示。

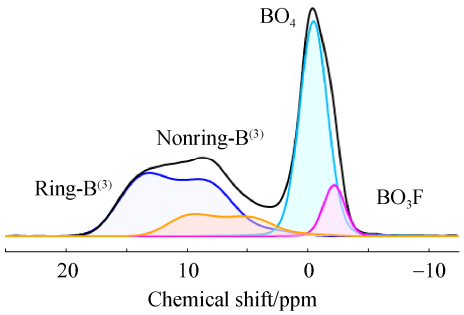


图29 55SiO$_2$−15B$_2$O$_3$−10Na$_2$O−10NaF−10YF$_3$ 玻璃的 ^{11}B MAS NMR 谱[57]

Fig. 29 ^{11}B MAS spectra of 55SiO$_2$−15B$_2$O$_3$−10Na$_2$O−10NaF−0YF$_3$ glass[57]

对于 B 周围阳离子的分布研究可通过 REDOR 方法，比如 ^{11}B{^{23}Na}、^{23}Na{^{11}B}、^{11}B{^{27}Al}REDOR 以及上述的 ^{11}B{^{19}F}HMQC 等。如图 31 为(50+x)SiO$_2$−(20−x)B$_2$O$_3$−10Na$_2$O−10NaF−10YF$_3$ 玻璃的 ^{11}B{^{23}Na} REDOR。玻璃样品随着 B 含量减少，分别标记为 50Si−20B、55Si−15B、60Si−10B、65Si−5B。图 31a 为 50Si−20B 玻璃中不同 B 配位体的 ^{11}B {^{23}Na} REDOR 结果。测得的 ^{11}B$^{(4)}$ {^{23}Na} REDOR 曲线略高于 ^{11}B$^{(3)}$ {^{23}Na}，证明 B$^{(3)}$和 B$^{(4)}$周围均存在 Na$^+$，B$^{(4)}$周围的 Na$^+$比 B$^{(3)}$周围的 Na$^+$稍多。不同玻璃组成的 ^{11}B {^{23}Na} REDOR 结果如图 31b 和图 31c 所示。随着 Na/B 比的增加，B$^{(3)}$和 B$^{(4)}$的 REDOR 曲线几乎保持不变，表明 B$^{(3)}$和 B$^{(4)}$周围的 Na$^+$分布随着玻璃组成的改变而保持不变。通过抛物线拟合初始的数据点得到表观 ^{11}B{^{23}Na}偶极 M_2 值，并且通过与标准物 Na$_2$B$_4$O$_7$ 晶体的表观实验 M_2 值比较，可以近似估算出 1 个 B$^{(3)}$或 B$^{(4)}$与平均约 2 个 Na$^+$连接。

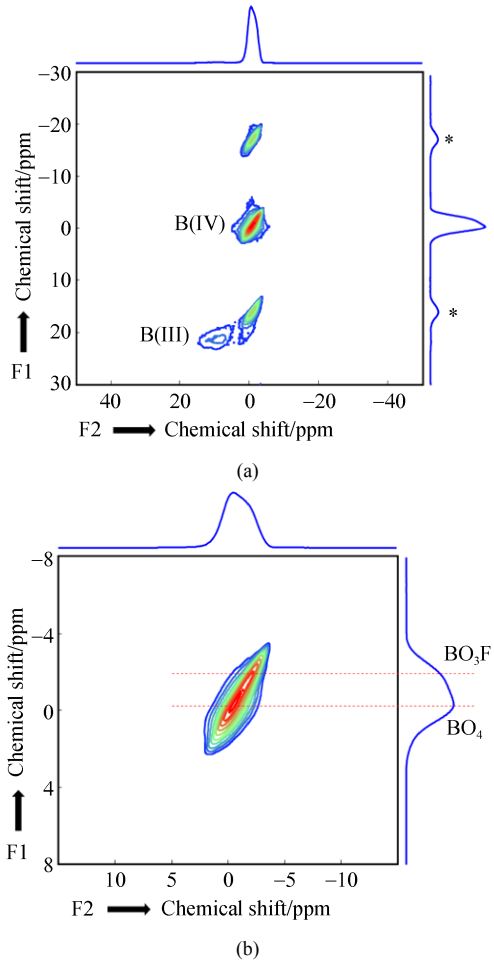


图 30 (a) 55SiO$_2$−15B$_2$O$_3$−10Na$_2$O−10NaF−10YF$_3$ 玻璃的 ^{11}B MQMAS NMR 谱；(b) 55SiO$_2$−15B$_2$O$_3$−10Na$_2$O−10NaF−10YF$_3$ 玻璃中选择性放大 B(IV)部分的 ^{11}B MQMAS NMR 图[57]

Fig. 30 (a) ^{11}B MQMAS NMR spectrum of 50SiO$_2$−20B$_2$O$_3$−10Na$_2$O−10NaF−10YF$_3$ glass; (b) the amplified B(IV) regions in 2D ^{11}B MQMAS NMR spectra of 55SiO$_2$−15B$_2$O$_3$−10Na$_2$O−10NaF−10YF$_3$ glassare[57]

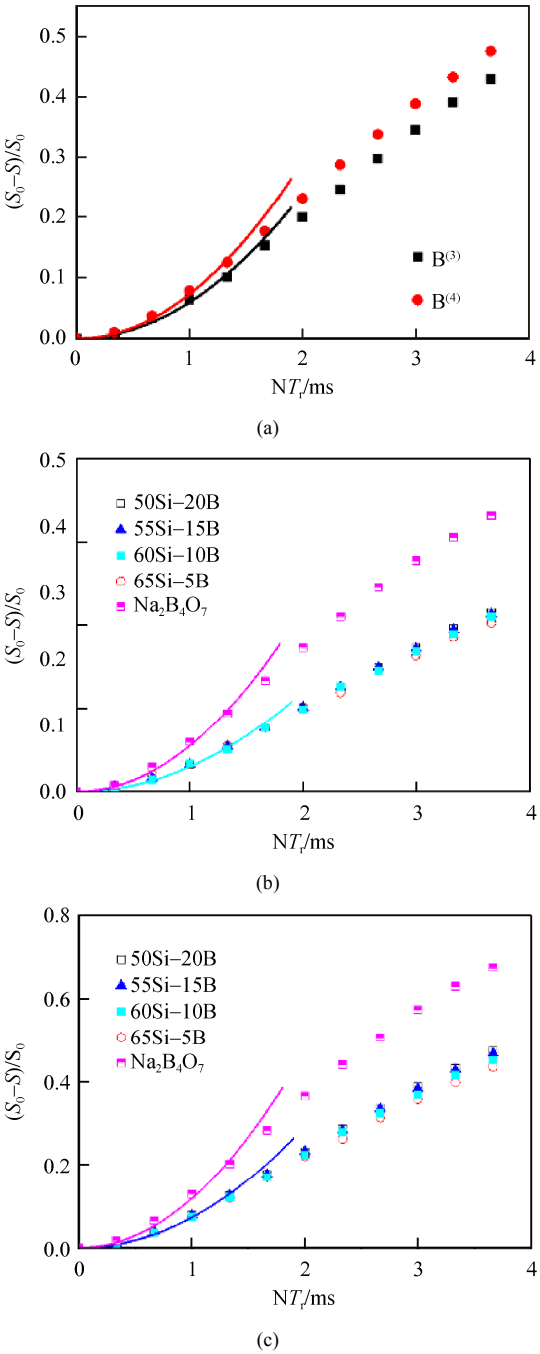


图 31　$(50+x)SiO_2-(20-x)B_2O_3-10Na_2O-10NaF-10YF_3$ (x=0、5、10、15)系列玻璃的 $^{11}B\{^{23}Na\}$REDOR 结果。(a) 通过分别积分 $B^{(3)}$和 $B^{(4)}$基团的狭窄区域获得的 $50SiO_2-20B_2O_3-10Na_2O-10NaF-10YF_3$玻璃 ^{11}B谱的不同位置的 $^{11}B\{^{23}Na\}$REDOR 结果；所有玻璃以及 $Na_2B_4O_7$ 晶体的 $^{11}B(3)\{^{23}Na\}$(b) 和 $^{11}B(4)\{^{23}Na\}$(c) REDOR 曲线[57]

Fig. 31　$^{11}B\{^{23}Na\}$ REDOR results of glasses in the system $(50+x)SiO_2-(20-x)B_2O_3-10Na_2O-10NaF-10YF_3$ (x=0、5、10、15). (a) Site-resolved $^{11}B\{^{23}Na\}$ REDOR results of 50Si–20B glass, obtained by separately integrating the narrow regions of B(3) and B(4) groups; Compositional dependence of $^{11}B(3)\{^{23}Na\}$ (b) and $^{11}B(4)\{^{23}Na\}$ (c) REDOR curves, including the results of $Na_2B_4O_7$ crystal[57]

3　结论与展望

对稀土离子的微观结构解析有 3 种方法：1)由于发光稀土离子的顺磁性，核磁共振不能直接测量发光稀土离子，但是可以通过发光稀土离子的顺磁性对核磁共振谱的影响来判断稀土离子的在晶相与玻璃相中的分布；2)通过核磁共振测量 Sc^{3+}，La^{3+}，Y^{3+}等没有顺磁性的稀土离子来模拟发光稀土离子的微观结构；3)通过解析 ^{19}F，^{31}P 等其它元素的核磁共振谱也可以间接判断稀土离子是否与它们有化学键连接。^{19}F 有非常强的核磁共振信号，通过多种先进的固体核磁共振技术可以定量地解析玻璃中 F^-与各种阳离子的连接情况，可以探测玻璃中 F^-聚集与纳米团簇，还可以测量 F^-在析晶过程中的转移情况。^{31}P 的各种固体核磁共振技术可以定量地解析磷的各种结构基团，以及各种基团与阳离子的连接情况。通过 ^{29}Si 的 MAS NMR 可以解析各种硅氧四面体结构单元。^{11}B，^{27}Al 的各种固体核磁共振技术除了可以定量的解析硼与铝各种配位体的含量外，还可以探测这些配位体与其它阳离子的连接，以及这些配位体之间的连接。

参考文献:

[1] DOWNING E, HESSELINK L, RALSTON J, et al. A three-color, solid-state, three-dimensional display[J]. Science, 1996, 273(5279): 1185–1189.

[2] DENG R R, QIN F, CHEN R F, et al. Temporal full-colour tuning through non-steady-state upconversion[J]. Nat Nanotechnol, 2015, 10(3): 237–242.

[3] WANG F, LIU X G. Recent advances in the chemistry of lanthanide-doped upconversion nanocrystals[J]. Chem Soc Rev, 2009, 38(4): 976–989.

[4] HAO S W, YANG L M, QIU H L, et al. Heterogeneous core/shell fluoride nanocrystals with enhanced upconversion photoluminescence for in vivo bioimaging[J]. Nanoscale, 2015, 7(24): 10775–10780.

[5] WANG Y F, LIU G Y, SUN L D, et al. Nd^{3+}-sensitized upconversion nanophosphors: efficient in vivo bioimaging probes with minimized heating effect[J]. Acs Nano, 2013, 7(8): 7200–7206.

[6] LI R B, JI Z X, DONG J Y, et al. Enhancing the imaging and biosafety of upconversion nanoparticles through phosphonate coating[J]. Acs Nano, 2015, 9(3): 3293–3306.

[7] CAMPBELL J H, HAYDEN J S, MARKER A. High-power solid-state lasers: a laser glass perspective[J]. Int J Appl Glass Sci, 2011, 2(1): 3–29.

[8] DAN H K, LE D N, NGUYEN-TRUONG H T, et al. Effects of Y^{3+} on the enhancement NIR emission of Bi^{+}–Er^{3+} co-doped in transparent silicate glass-ceramics for Erbium-doped fiber amplifier (EDFA)[J]. J Lumin, 2020, 219.

[9] NISHIDA Y, KANAMORI T, SAKAMOTO T, et al. Development of $PbF_2-GaF_3-InF_3-ZnF_2-YF_3-LaF_3$ glass for use as a 1.3 μm Pr^{3+}-doped fiber amplifier host[J]. J Non-Cryst Solids, 1997, 221(2-3):

238–244.

[10] MACIEL G S, BISWAS A, KAPOOR R, et al. Blue cooperative upconversion in Yb^{3+}-doped multicomponent sol−gel-processed silica glass for three-dimensional display[J]. Appl Phys Lett, 2000, 76(15): 1978–1980.

[11] ZHAO G Y, XU L Z, MENG S H, et al. Facile preparation of plasmon enhanced near-infrared photoluminescence of Er^{3+}-doped Bi_2O_3–B_2O_3–SiO_2 glass for optical fiber amplifier[J]. J Lumin, 2019, 206: 164–168.

[12] XU S Q, MA H P, FANG D W, et al. Tm^{3+}/Er^{3+}/Yb^{3+}-codoped oxyhalide tellurite glasses as materials for three-dimensional display[J]. Mater Lett, 2005, 59(24−25): 3066–3068.

[13] HONDA T, DOUMUKI T, AKELLA A, et al. One-color one-beam pumping of Er^{3+}-doped ZBLAN glasses for a three-dimensional two-step excitation display[J]. Opt Lett, 1998, 23(14): 1108–1110.

[14] YONEZAWA S, NISHIBU S, LEBLANC M, et al. Preparation and properties of rare-earth containing oxide fluoride glasses[J]. J Fluorine Chem, 2007, 128(4): 438–447.

[15] YU J B, HU L L, SHEN Y J, et al. Phase change of $NaYF_4$:Er crystals in oxyfluoride phosphate upconversion luminescent glass ceramics: an advanced solid-state nmr study[J]. Inorg Chem, 2021, 60(8): 5868–5881.

[16] FEDOROV P P, LUGININA A A, POPOV A I. Transparent oxyfluoride glass ceramics[J]. J Fluorine Chem, 2015, 172: 22–50.

[17] SHI F, HU L L, REN J J, et al. Structural investigation of alkaline-earth phosphosilicate glasses containing six-coordinated silicon by solid-state nmr[J]. Acta Phys−Chim Sin, 2020, 36(4): 1902018.

[18] ZHANG Z H, REN J J, HU L L. Structure investigations on $100LiO_{1/2}$–$(100–x)PO_{5/2}$–$xTeO_2$ fast ionic conducting glasses using solid-state nuclear magnetic resonance spectroscopy[J]. Acta Phys−Chim Sin, 2020, 36(11): 2001048.

[19] ZHANG X Q, WU X L, WU X W. Computer simulation of nuclear magnetic resonance spectra observed in glass and powder samples[J]. Chinese J Magn Reson, 1988, 2: 129–140.

[20] LU C H, NI Y R, XU Z Z. Rare earth doped boroaluminosilicate glass studied by magic angle spinning solid state NMR spectroscopy[J]. Chinese J Magn Reson, 2005, 22(3): 261–267.

[21] LOWE I J. Free induction decays of rotating solids[J]. Phys Rev Lett, 1959, 2(7): 285–287.

[22] ANDREW E R, BRADBURY A, EADES R G. Removal of dipolar broadening of nuclear magnetic resonance spectra of solids by specimen rotation[J]. Nature, 1959, 183(4678): 1802–1803.

[23] HAHN E L. Spin echoes[J]. Phys Rev, 1950, 80(4): 580–594.

[24] FERNANDES R G, REN J J, DE CAMARGO A S S, et al. Incorporation of PbF_2 into heavy metal oxide borate glasses: structural studies by solid state NMR[J]. J Phys Chem C, 2012, 116(10): 6434–6445.

[25] VANVLECK J H. The dipolar broadening of magnetic resonance lines in crystals[J]. Phys Rev, 1948, 74(9): 1168–1183.

[26] LATHROP D, ECKERT H. Structural models for non-oxide chalcogenide glasses. Atomic distribution and local order in the system phosphorus-selenium studied by phosphorus−31 dipolar NMR spectroscopy[J]. J Am Chem Soc, 1989, 111(10): 3536–3541.

[27] VAN VLECK J. The dipolar broadening of magnetic resonance lines in crystals[J]. Phys Rev, 1948, 74(9): 1168.

[28] HAASE J, OLDFIELD E. Spin−echo behavior of nonintegral-spin quadrupolar nuclei in inorganic solids[J]. J Magn Reson, Series A, 1993, 101(1): 30–40.

[29] GEE B, ECKERT H. Na−23 Nuclear-magnetic-resonance spin-echo decay spectroscopy of sodium−silicate glasses and crystalline model compounds[J]. Solid State Nucl Mag, 1995, 5(1): 113–122.

[30] ECKERT H. Short and medium range order in ion-conducting glasses studied by modern solid state nmr techniques[J]. Z Phys Chem, 2010, 224(10−12): 1591–1653.

[31] ECKERT H, ELBERS S, EPPING J D, et al. Dipolar solid state NMR approaches towards medium-range structure in oxide glasses[J]. Top Curr Chem, 2005, 246: 195–233.

[32] GULLION T, SCHAEFER J. Rotational-echo double-resonance nmr[J]. J Magn Reson, 1989, 81(1): 196–200.

[33] CHAN J C C, ECKERT H. Dipolar coupling information in multispin systems: application of a compensated REDOR NMR approach to inorganic phosphates[J]. J Magn Reson, 2000, 147(2): 170–178.

[34] PAN Y, GULLION T, SCHAEFER J. Determination of C−N internuclear distances by rotational-echo double-resonance nmr of solids[J]. J Magn Reson, 1990, 90(2): 330–340.

[35] BERTMER M, ECKERT H. Dephasing of spin echoes by multiple heteronuclear dipolar interactions in rotational echo double resonance NMR experiments[J]. Solid State Nucl Mag, 1999, 15(3): 139–152.

[36] ECKERT H. Structural characterization of bioactive glasses by solid state NMR[J]. J Sol−Gel Sci Techn, 2018, 88(2): 263–295.

[37] STROJEK W, KALWEI M, ECKERT H. Dipolar NMR strategies for multispin systems involving quadrupolar nuclei: $^{31}P\{^{23}Na\}$ rotational echo double resonance (REDOR) of crystalline sodium phosphates and phosphate glasses[J]. J Phys Chem B, 2004, 108(22): 7061–7073.

[38] ECKERT H. Short and medium range order in ion-conducting glasses studied by modern solid state NMR techniques[J]. Zeitschrift für Physikalische Chem, 2010, 224(10−12): 1591–1654.

[39] TEMPLIN M, WIESNER U, SPIESSS H W. Multinuclear solid-state-NMR studies of hybrid organic-inorganic materials[J]. Adv Mater, 1997, 9(10): 814–817.

[40] ECKERT H, ELBERS S, EPPING J D, et al. Dipolar solid state NMR approaches towards medium-range structure in oxide glasses[M]. Top Curr Chem. Berlin, Heidelberg; Springer. 2005: 195–233.

[41] GULLION T. Detecting $^{13}C–^{17}O$ dipolar interactions by rotational-echo, adiabatic-passage, double-resonance NMR[J]. J Magn Reson, 1995, 117: 326–329.

[42] CHOPIN L, VEGA S, GULLION T. A MAS NMR method for measuring $^{13}C–^{17}O$ distances[J]. J Am Chem Soc, 1998, 120(18): 4406–4409.

[43] BA Y, KAO H−M, GREY C P, et al. Optimizing the $^{13}C–^{14}N$ REAPDOR NMR experiment: a theoretical and experimental study[J]. J Magn Reson, 1998, 133(1): 104–114.

[44] GUERRY P, SMITH M E, BROWN S P. P−31 MAS Refocused INADEQUATE spin-echo (reine) nmr spectroscopy: revealing j coupling and chemical shift two-dimensional correlations in disordered solids[J]. J Am Chem Soc, 2009, 131(33): 11861–11874.

[45] LESAGE A, BARDET M, EMSLEY L. Through-bond carbon–carbon connectivities in disordered solids by NMR[J]. J Am Chem Soc, 1999, 121(47): 10987–10993.

[46] FRANKE D, HUDALLA C, ECKERT H. Spectral editing in MAS NMR of aprotic solids $^{31}P–^{113}Cd$ cross-polarization and heteronuclear double-quantum filtering studies in II−IV−V2 semiconductor alloys[J]. Solid State Nucl Mag, 1993, 1(6): 297–306.

[47] FRANKE D, HUDALLA C, ECKERT H. Heteronuclear XY double quantum MAS NMR in crystalline inorganic solids Applications for

indirect detection and spectral editing of rare-spin resonances[J]. Solid State Nucl Mag, 1992, 1(1): 33–40.

[48] ZHANG X Y, ZHANG R L, HU L L, et al. Precipitation of Er^{3+}-doped $Na_5Y_9F_{32}$ crystals from fluoro-phosphate glasses: an advanced solid-state NMR spectroscopic study[J]. J Mater Chem C, 2019, 7(22): 6728–6743.

[49] AMOUREUX J P, FERNANDEZ C, STEUERNAGEL S. Z filtering in MQMAS NMR[J]. J Magn Reson Ser A, 1996, 123(1): 116–118.

[50] MACGREGOR A W, O'DELL L A, SCHURKO R W. New methods for the acquisition of ultra-wideline solid-state NMR spectra of spin−1/2 nuclides[J]. J Magn Reson, 2011, 208(1): 103–113.

[51] O'DELL L A, SCHURKO R W. QCPMG using adiabatic pulses for faster acquisition of ultra-wideline NMR spectra[J]. Chem Phys Lett, 2008, 464(1−3): 97–102.

[52] ZHANG R L, DE OLIVEIRA M, WANG Z Y, et al. Structural studies of fluoroborate laser glasses by solid state nmr and epr spectroscopies[J]. J Phys Chem C, 2017, 121(1): 741–752.

[53] SHI F, HU L L, CUI Y, et al. Revealing the structures in short- and middle-order of lanthanum-doped al_2o_3-$napo_3$ glasses by solid state NMR spectroscopy[J]. J Phys Chem C, 2021, 125(3): 2097–2110.

[54] JIANG Z, ZHAO T, REN J, et al. NMR evidence for the charge-discharge induced structural evolution in a Li-ion battery glass anode and its impact on the electrochemical performances[J]. Nano Energy, 2021, 80: 105589.

[55] ZHAO T Y, ZHANG X Y, REN J J. Structural study of rare earth doped fluoride phosphate glasses by solid-state nuclear magnetic resonance[J]. J Non−Cryst Solids, 2020, 544.

[56] ZHANG X, YU J, HU L, et al. Clarifying a competitive crystallization mechanism of upconversion luminescent oxyfluoride glass ceramics by solid-state NMR spectroscopy[J]. Inorg Chem, 2021.

[57] ZHANG X Y, HU L L, REN J J. Structural studies of rare earth-doped fluoroborosilicate glasses by advanced solid-state NMR[J]. J Phys Chem C, 2020, 124(16): 8919–8929.

[58] YU J B, HU L L, REN J J. Clarifying the different roles of rare earth ions in the crystallization of upconversion oxyfluoride glass ceramics by solid-state nuclear magnetic resonance spectroscopy[J]. Inorg Chem, 2021, 60(5): 3401–3409.

[59] ZHANG X Y, HU L L, REN J J. Transparent aluminosilicate oxyfluoride glass ceramics containing upconversion luminescent CaF_2 nanocrystals: glass-to-crystal structural evolution studied by the advanced solid-state NMR spectroscopy[J]. J Phys Chem C, 2020, 124(2): 1594–1608.

[60] DE OLIVEIRA M, GONCALVES T S, FERRARI C, et al. Structure-property relations in fluorophosphate glasses: an integrated spectroscopic strategy[J]. J Phys Chem C, 2017, 121(5): 2968–2986.

[61] MASSIOT D, FAYON F, CAPRON M, et al. Modelling one- and two-dimensional solid-state NMR spectra[J]. Magn Reson Chem, 2002, 40(1): 70–76.

[62] REN J J, ZHANG L, ECKERT H. Medium-range order in sol−gel prepared Al_2O_3−SiO_2 glasses: new results from solid-state NMR[J]. J Phys Chem C, 2014, 118(9): 4906–4917.

[63] MAEKAWA H, MAEKAWA T, KAWAMURA K, et al. The structural groups of alkali silicate-glasses determined from Si-29 mas−nmr[J]. J Non−Cryst Solids, 1991, 127(1): 53–64.