

$x\text{KPO}_3 \cdot (1-x)\text{MoO}_3$ 晶体的拉曼光谱 特征研究*

李 郁 耿在斌
(上海大学理学院 上海 201800)

方建慧 阎立诚 陈念贻
(上海大学化学与化工学院)

提要 测量了 $\text{KPO}_3\text{-MoO}_3$ 熔盐体系中获得的稳定化合物 $\text{KPO}_3 \cdot \text{MoO}_3$ 和 $3\text{KPO}_3 \cdot \text{MoO}_3$ 的拉曼光谱, 对其主要内振动模的特征进行了研究, 依据拉曼光谱分析结果, 对两种晶体可能的骨架结构进行了定性描述。

关键词 拉曼光谱, KPO_3 , MoO_3

1 引 言

寻找合适的助熔剂, 往往是研制高熔点非线性光学晶体材料的关键问题之一。对 $\text{KPO}_3\text{-MoO}_3$ 熔盐体系的相图研究, 表明该体系能形成两种稳定的新晶态化合物, 这两种化合物可能成为制备钕钇铝硼(NYAB)晶体的助熔剂。熔盐法生长晶体时, 助熔剂的结构将影响熔盐溶液的结构, 并可能影响晶体生长的速度或质量, 因此, 研制助熔剂并了解其结构具有重要意义。

本文测量了不同组分 $\text{KPO}_3\text{-MoO}_3$ 熔盐体系的拉曼光谱, 通过对 PO_4 和 MoO_6 基团特征谱线的分析指认, 讨论了从该体系中获得的两种稳定化合物可能的晶体结构。

2 实 验

2.1 样品制备

KPO_3 由 KH_2PO_4 高温脱水制得, MoO_3 用分析纯样品烘干使用。

不同组分的 $\text{KPO}_3\text{-MoO}_3$ 化合物按化学摩尔计量比投料, 用熔融结晶法制备, 熔融恒温 8 h, 按每天 10°C 的降温速率生长晶体, 粉末样品用 KBr 压片。

2.2 拉曼光谱测量

拉曼光谱在 SPEX1403 型激光拉曼光谱仪上测量, 单色仪狭缝为 $300\ \mu\text{m}$, 测量范围为 $100 \sim 1500\ \text{cm}^{-1}$, 步长为 $2\ \text{cm}^{-1}$, 积分时间为 1 s。用 90° 散射几何配置测量。

用 Ar^+ 激光器的 $514.5\ \text{nm}$ 线激发, 激光功率为 $300\ \text{mW}$ 。

* 山东大学晶体材料研究所国家重点实验室资助项目。

收稿日期: 1997-07-14; 收到修改稿日期: 1997-09-18

3 结果和讨论

对 $\text{KPO}_3\text{-MoO}_3$ 熔盐体系的相图分析中得知, 体系中可得到稳定的化合物 $3\text{KPO}_3 \cdot \text{MoO}_3$ 和 $\text{KPO}_3 \cdot \text{MoO}_3$ ^[1]。从这两种化合物制备的组分看, 晶体中可能存在的基本结构单元是磷氧基团和钼氧基团的不同配位多面体。

对晶体的基本晶格振动模进行分析时, 考虑到晶体中基团内原子间的键合力比基团之间的键合力大得多, 由基团形变产生的内振动谱线, 是该基团的特征谱线, 对这些特征谱线的指认, 可帮助推测晶体的基本骨架结构。由于本文研究的两个化合物的单晶生长困难, 粉末样品的拉曼光谱难以识别全部振动模式, 所以通过分析晶体中骨架结构基团主要内振动谱线的归属, 参考一些有类似结构的磷酸盐、钼酸盐类无机晶体的拉曼光谱特征, 来描述 $\text{KPO}_3 \cdot \text{MoO}_3$ 和 $3\text{KPO}_3 \cdot \text{MoO}_3$ 晶体的结构。

3.1 拉曼光谱的测量结果

图 1 为 KPO_3 , MoO_3 和两种新化合物 $3\text{KPO}_3 \cdot \text{MoO}_3$ 以及 $\text{KPO}_3 \cdot \text{MoO}_3$ 的拉曼光谱。从

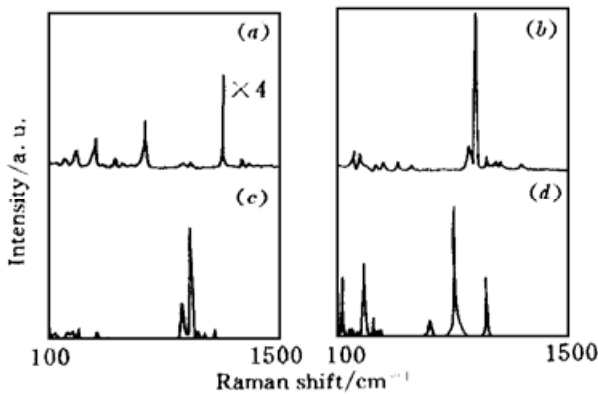


图 1 晶体的拉曼光谱

Fig. 1 Raman spectra of
(a) KPO_3 ; (b) $3\text{KPO}_3 \cdot \text{MoO}_3$;
(c) $\text{KPO}_3 \cdot \text{MoO}_3$; (d) MoO_3

图 1 可见, 两种新化合物的谱线数目、频率和强度明显有别, 说明它们具有不同的结构。相对于 KPO_3 的光谱谱线强度, 在高频区 MoO_3 振动模的散射强度大得多, 由此基本可以区别 P—O 振动和 Mo—O 振动。

3.2 磷氧基团的拉曼光谱特征

结晶学研究表明, 磷酸盐类化合物主要以磷氧四面体 PO_4 为基本结构单元。孤立的磷氧四面体属 T_d 点群, 有四个拉曼活性模, 分别为 A_1 模、双重兼并的 E 模及两个三重兼并的 F_2 模。进入晶体后, 其对称性要从自由基团对称群降低到晶体中的位置对称群, 兼并振动态将发生分裂, 使拉曼光谱中谱线数目大大增加。由于晶体场对晶体中

基团的作用远较基团内相互作用为弱, 所以晶体中基团的内振动能级比较接近于相应孤立基团的振动能级。对 KTP 晶体^[2], $\text{CaFeSn}(\text{PO}_4)_3$ 晶体^[3] 等的拉曼光谱研究表明, 晶体中的 PO_4 四面体结构较稳定, 谱线归属与计算值符合较好。通过比较分析, $3\text{KPO}_3 \cdot \text{MoO}_3$ 和 $\text{KPO}_3 \cdot \text{MoO}_3$ 中存在四面体配位的 PO_4 基团, 表 1 列出 PO_4 基团在不同晶体中的谱线频率、振动模式及归属。

表 1 不同晶体中 PO_4 基团的拉曼频率(cm^{-1})、振动模式及归属

Table 1 Frequencies (cm^{-1}) and assignment of vibrational modes of PO_4 group in various crystals

T_d	isolated ^[2]	KTP ^[2]	$\text{CaFeSn}(\text{PO}_4)_3$ ^[3]	$3\text{KPO}_3 \cdot \text{MoO}_3$ this work	$\text{KPO}_3 \cdot \text{MoO}_3$ this work
$\nu_1(A_1)$	980	834	1012	1000	994
$\nu_2(E)$	363	400, 370	452, 431	408, 392	430, 400
$\nu_3(F_2)$	1082	1099, 1043, 1034, 993, 975	1103, 1054	1214, 1200	1102, 1038
$\nu_4(F_2)$	515	575, 517, 450	646, 632	558, 544, 522	578, 484

最近对新化合物 $\text{KM}_6\text{OP}_2\text{O}_7$ 和 $\text{NaM}_6\text{OP}_2\text{O}_7$ 晶体的 X 射线衍射研究报告, 它们的骨架结构由 P_2O_7 基团和变形的 MoO_6 8 面体组成, 两个 PO_4 4 面体由一个桥氧相连为 P_2O_7 基团, 其 P—O 键长均不相同^[4]。 $3\text{KPO}_3 \cdot \text{MoO}_3$ 晶体结构可与 $\text{KM}_6\text{OP}_2\text{O}_7$ 类比, 其中不仅存在 PO_4 基团, 也可能存在 P_2O_7 基团。因不同基团之间的互作用, 使各个基团均有较大的变形, 表现在拉曼光谱的高频区, 除表 1 列出的 $3\text{KPO}_3 \cdot \text{MoO}_3$ 中 PO_4 4 面体的特征峰外, 另有 1026 cm^{-1} , 1056 cm^{-1} , 1078 cm^{-1} 特征峰, 就可能对应于 P_2O_7 基团中不同的 P—O 伸缩振动模。在低频区, $3\text{KPO}_3 \cdot \text{MoO}_3$ 的光谱中也出现不同于 $\text{KPO}_3 \cdot \text{MoO}_3$ 的新谱线, 如 136 cm^{-1} 和 184 cm^{-1} 谱线, 可能对应于双磷基团的外模。

3.3 钼氧基团的拉曼光谱特征

MoO_3 作为催化剂和色心晶体有广泛的应用, 有关的研究也很多, 其中最稳定的结构为: 由变形 8 面体配位的 MoO_6 基团为骨架, 以共边角方式形成层状结构, 结构示意图见图 2。

在 MoO_6 8 面体中, 6 个 Mo—O 键长不等, 其中 Mo—O 伸缩振动的最高频率为 996 cm^{-1} , 相应的键长为 0.167 nm , 具有双键特征^[5]。本文测得 MoO_3 拉曼光谱中最高伸缩振动频率为 996 cm^{-1} 。

在图 1 (b) 和 (c) 中, 由高频区谱线强度可区分出钼氧基团的特征峰, 与 MoO_3 比较均有不同的频移。为了确定两种新化合物中钼氧基团的基本结构, 我们测量了 $\text{KPO}_3\text{-MoO}_3$ 体系系列拉曼光谱图, 其中 Mo—O 最高伸缩振动频率与 MoO_3 组分的关系在表 2 中列出。

表 2 Mo—O 伸缩振动频率(cm^{-1}) 和不同 MoO_3 组分的关系

$\text{MoO}_3(\text{mol-}\%)$	100	70	60	50	40	30	25	20	10
$\nu(\text{Mo—O})$	996	966	958	958	936	936	936	936	936

对 MoO_3 微晶^[6], MoO_3 薄膜^[7] 的拉曼光谱研究表明, MoO_3 的结构与制备条件如压力、温度等密切相关。虽然它们的骨架结构都是 MoO_6 8 面体, 由于属不同的空间群, 8 面体变形程度不同, 即 Mo—O 键长不同, 使伸缩振动频率有明显的差别, 由此可区别不同的结构。在图 1 (b), (c) 中, 指认为 Mo—O—Mo 伸缩振动的 820 cm^{-1} 特征峰已不出现, 说明两种新化合物中 MoO_6 8 面体共边角的层状结构已由于 PO_4 基团的插入而打破, MoO_6 8 面体端键减弱, 结构出现变化。

3.4 $\text{KPO}_3 \cdot \text{MoO}_3$ 晶体和 $3\text{KPO}_3 \cdot \text{MoO}_3$ 晶体结构的描述

对两种晶体的拉曼光谱特征研究表明, 晶体中主要基团是 PO_4 4 面体和变形的 MoO_6 8 面体。类似 KTP 晶体的空间结构, $\text{KPO}_3 \cdot \text{MoO}_3$ 晶体的骨架结构可定性描述为: PO_4 4 面体和变形的 8 面体 MoO_6 基团以顶角交替连接, K^+ 离子定位于晶格空位, 形成层状结构, 晶体的化学式可能为 $\text{K}(\text{MoO}_2)\text{PO}_4$ 。

在 $3\text{KPO}_3 \cdot \text{MoO}_3$ 晶体的拉曼光谱中, 高频区的谱线数目更多, 其中磷氧基团的主要内振动模已作归属。由于晶体中不仅有 PO_4 基团, 还可能存在由桥氧连接的 P_2O_7 基团, 使晶体结构更趋无序, 从而引起 MoO_6 的进一步变形。在图 1 (b) 中, 最强的谱线 936 cm^{-1} 归属于 Mo—

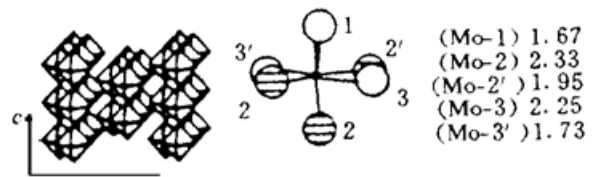


图 2 MoO_3 结构简图

Fig. 2 Schematic structure of MoO_3

O 伸缩振动,同时出现的 894 cm^{-1} 和 904 cm^{-1} 谱线是 MoO_6 8 面体中不同键长的 Mo—O 振动。从双原子近似模型出发,Hardcastle 研究了大量钼氧化合物的钼氧键长 R 和拉曼光谱伸缩振动频率 ν 的关系,导出 $\nu(\text{cm}^{-1}) = 32895 \exp(-2.073R)$ 的经验公式,对尚无明确结构数据的钼氧化物,可从其拉曼伸缩振动频率来预测结构,实验结果与经验公式计算值的标准偏差为 $\pm 0.0016\text{ nm}^{[8]}$ 。据此对 $3\text{KPO}_3 \cdot \text{MoO}_3$ 晶体中 3 个 Mo—O 伸缩振动频率 936 cm^{-1} , 904 cm^{-1} , 894 cm^{-1} , 分别计算其键长,可得 0.1717 nm , 0.1734 nm , 0.1740 nm 。与 MoO_3 晶体中 MoO_6 8 面体结构比较,在 $3\text{KPO}_3 \cdot \text{MoO}_3$ 中,8 面体中 3 个 Mo—O 键的键长趋于相近,成为不同于前者的另一种 8 面体构形。类似 $\text{KM}_6\text{OP}_2\text{O}_7$ 晶体, $3\text{KPO}_3 \cdot \text{MoO}_3$ 晶体的骨架结构可定性描述为:由 PO_4 4 面体、桥氧连接的 P_2O_7 基团和变形 MoO_6 8 面体以顶角交替连接,3 个 K^+ 离子位于多面体的空隙中, MoO_6 的构形因晶体的无序而变化,其 3 个键长可能在 $0.1717 \sim 0.1740\text{ nm}$ 范围。

参 考 文 献

- 1 Fang Jianhui, Tang Yun, Li Yu *et al.*. $\text{KPO}_3\text{-MoO}_3$ phase diagram. *Acta Metallurgica Sinica* (金属学报), 1997, **33**(4) : 395~ 397 (in Chinese)
- 2 G. E. Kugel, F. Brehat, B. Wyncke *et al.*. The vibrational spectrum of a KTiOPO_4 single crystal studied by Raman and infrared reflectivity spectroscopy. *J. Phys. C: Solid State Phys.*, 1988, **21**(32) : 5565 ~ 5583
- 3 E. J. Baran, R. C. Mercader, G. E. Narda *et al.*. Spectroscopic investigation of $\text{CaFeSn}(\text{PO}_4)_3$. *Solid State Commun.*, 1986, **58**(8) : 503~ 506
- 4 S. Ledain, A. Leclaire, M. M. Borel *et al.*. A molybdenum V diphosphate with the $\text{KM}_6\text{OP}_2\text{O}_7$ structure: $\text{NaMoOP}_2\text{O}_7$. *J. Solid State Chem.*, 1996, **124**(1) : 24~ 28
- 5 L. Seguin, M. Figlarz, R. Cavagnal *et al.*. IR and Raman spectra of MoO_3 and $\text{MoO}_3 \cdot X\text{H}_2\text{O}$. *Spectrochimica Acta part A*, 1995, **51**(8) : 1323~ 1344
- 6 H. M. Kim, T. Fukumoto, S. Hayashi *et al.*. Raman study of crystal structure of gas-evaporated MoO_3 microcrystals. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 1994, **63**(6) : 2194~ 2201
- 7 B. H. Loo, J. N. Yao, H. D. Coble *et al.*. A Raman microprobe study of the electrochromic and photochromic thin films of MoO_3 and WO_3 . *Appl. Surf. Sci.*, 1994, **81**(2) : 175~ 181
- 8 F. D. Hardcastle, I. E. Wachs. Determination of Mo O bond distances and bond orders by Raman spectroscopy. *J. Raman Spectr.*, 1990, **21**(10) : 683~ 691

Raman Spectroscopic Study of $x\text{KPO}_3 \cdot (1-x)\text{MoO}_3$ Crystals

Li Yu Geng Zaibin

(School of Science, Shanghai University, Shanghai 201800)

Fang Jianhui Yan Licheng Chen Nianyi

(School of Chemistry & Chemical Engineering, Shanghai University)

Abstract Raman spectra of a $\text{KPO}_3\text{-MoO}_3$ system have been reported. The Raman spectroscopic characters of main internal vibrational modes for stable compounds $\text{KPO}_3 \cdot \text{MoO}_3$ and $3\text{KPO}_3 \cdot \text{MoO}_3$ have been studied. Their framework structures were described qualitatively according to the results of the Raman spectroscopic analysis.

Key words Raman spectra, KPO_3 , MoO_3