Vol.7,No.4

四磷酸镧系希土钾盐的红外

光谱和拉曼光谱

周宇清*	兰淑琴	席时权
周于闭	三服今	/h nj AX

洪广言 赵国俭 曾广赋

(中国科学院长春应用化学研究所,长春 130022)

观测了十三个四磷酸镧系希土钾盐(KPm(PO₃),和 KLu(PO₃),除外)和四磷酸钇钾的红外和拉曼光 谱、利用基团频率对振动谱带进行了归属。发现了α结构与β结构间的光谱差异,与 X 射线衍射的结果 一致,可用于区分两种晶型。观察到了磷酸根伸缩振动、变角振动和 Ln-O 伸缩振动频率随希土离子原 子序数的增加而增加,及 Ln-O 伸缩频率随希土离子总角动层变化呈类似"斜 W"效应的规率。

关键词: 红外光谱 拉曼光谱 希土磷酸盐

四磷酸镧系希土钾(KLnP₄O₁₂)是一种有希望的高效激光晶体和新型工程器件材料、其晶体结构已有大量研究。但振动光谱只见到四磷酸锂盐的工作⁽¹⁾。四磷酸镧系希土钾的振动光谱尚未见报道。我们测定了十三个四磷酸镧系希土钾和四磷酸钇钾粉末的红外和拉曼光谱, 对其谱带进行了归属,对其结构与振动光谱的关系做了较系统的探讨。

实验部分

四磷酸希土钾晶体由蒸发溶液法生成.试验用样品为多晶粉末.红外吸收光谱(图1)用 Digilab FTS-20E 付里叶变换红外光谱仪测定,分辨率 2cm⁻¹.拉曼光谱(图 2)在 Dilor Z-24 三单色器激光拉曼光谱仪上得到.采用光子计数检测,Apple-II 微机控制.激发光为 Spectra-Physics 2025-05 Ar⁺离子激光器的 4880人和 5145人线,波数精度优于 2cm⁻¹.

结果与讨论

一、晶体结构

四磷酸希土佛共有三种晶型⁽²⁾,均属单斜晶系: α型(空间群 P2₁)β型(空间群 C2/c)及 y 型(空间群 P2₁/c). X射线结果表明我们的样品分两种类型: α型(Ln=La 到 Er 及 Y)和 β型 (Ln=Er^d, Tm). α型的基本结构单元为(PO₃)。螺旋带,由共角的四面体 PO₄组成,每个四面 体有二个氧与近邻的四面体共享,希土元素 Ln 居于两带之间。形成 LnO₈ 三角十二面配位 体。参阅文献[3].β型的基本结构单元为磷氧环。每个四面体与近邻四面体共用二个氧,组成

本文于1989年3月22日收到。

中国科学院科学基金资助课题。

[•] 通讯联系人。

环状磷氧骨架, 成层状排布。希土离子与周围六个磷氧环相连也成三角十二面配位体 LnO₈, 见文献[4]。两种结构中 K 均处于不规则的空隙中。



图 1 α和β两种晶型 KEr(PO₂)₄ 红外光谱 Fig.1 IR spectra of α and β crystalline types of KEr(PO₂)₄



图 2 α和 β 两种晶型 KEr(PO₃)₄ 拉曼光谱 Fig.2 Raman spectra of α and β crystalline types of KEr(PO₃)₄

二、振动光谱带的归属

四磷酸希土钾的振动光谱主要决定于通过公共氧原子联接的 PO₄⁻⁻ 四面体阴离子螺旋带(α 型)或环状(β型)皆架及 LnO₈ 配位多面体,自由 PO₄⁻⁻ 离子具有 T_d 对称性, 示动光谱仅有四条 谱线⁽⁵⁾: v₄-938cm⁻¹(A₁),对称伸缩振动;δ₄-420cm⁻¹(E),对称变角振动; v₄=1070cm⁻¹(F₂),反对称伸缩振动及δ₄=-567cm**-1**F₅,反对称变角振动,Begun⁽⁶⁾等对希土 正磷酸盐 LnPO₄ 晶体做了位置对称性和因子群分析,指出除简并的谱线分裂外,各谱线还发 生兰移,他们还研究了希土三磷酸盐的拉曼光谱⁽⁷⁾.常时权等⁽⁸⁾研究了希土五磷酸盐的红 外和拉曼光谱。可以推断,在四磷酸盐晶体中,PO₄⁻⁻单元的局部对称性降低,简并消除,至 使谱线分裂,同时,无红外活性的 v₄,δ₄也会因固有偶极矩发生变化而被激活。此外,由于单 胞内含有多个 PO₄⁻⁻ 结构单元彼此相连,其间的振动耦合会使非简并的 v₄ 谱线发生多重分裂, 与自由离子相比,PO₄³⁻⁻ 在晶体中被压缩,电子云密度增加,键力场加强,谱线向高波数移 动,表1给出了我们对两种晶型的红外和拉曼谱带的归属。



图 3 P₄O³⁻₁₂ 伸缩、变角及 Ln-O 伸缩振动 频率与原子序数的关系

Fig.3 Relationships between the atomic numbers of rare earth ions and the frequencies of $P_4 O_{12}^{3-}$ stretching, bending and Ln-O stretching

表 1 IR 吸收和 Raman 散射带的平均值及其归属

Table I Average Frequencies and Assi

of IR Absorption and Raman Scattering

α (P2,)		ß	(C2/c)	
IR	Raman	IR	Raman	Assignments
1330				
	1294 w	1292 \$	1	1
1280 sh		1	1272	
1265 vs	1265 w	}	12/2 W	
		1254 8	1258 w	V
1740 -	1249 w	1245 E	1243 8	ł
1240 8	1234 w-m		1240 W	-
	1223 m	1	1224 m	
	1213 w-m		1209 W	
	1190		1105 -	
1134 m	1132 m	1129 VI	1180 \$	V 0-P-0
11 0 4 m				
1086 m	1055 1		1081 m	
1077 m-s	1003 1	•	1001 11	
1051 s-m		10-1	1	VP-0-7
1039 ms	{	1054 VI	ļ	
914 s	912 w		ł	
	•			· +
793 m				
/34 m				
	}	739 W		1
	722 VE	710 w		"M PO2
		700 w	600	-
688 vw			088 18	
	669 VI			
600 vw				
672	649	589 m	592 w	{
312 VW	308 W	545 m	552 w	ð. m.
540 m	539 m		1	1.1.01
		524 m	502 m	
		-+		
		494 m		
482 8	4/8 1	487 m 473 sh	474 -	
457 vw	459 m	453 m		V1.8-0
434 w	432 m			
			490 1	
405 m	}	395 m		{
3/4 8		346 m		ļ
331 🗉			330 m	
313 m	320 1	318 m	311 w	01-0
114 m	172 m	262 ah	} .	lattice modes
			250 m	
235 🛚	241 w	233 m	184	-
177 ve	172 w	154 m	184 W	
161 6	155 W	161 #	153 w	1
136 1		134 m	139 w	

w-weak, m-medium, s-strong, sh-shoulder, vw-very weak,

2

vs-very strong

1400~1100cm⁻¹ 为 O-P-O 伸缩振动区. α 型四磷酸钾盐红外光谱的 1330, 1265, 1240cm⁻¹ 及 1294, 1265, 1249, 1234, 1223, 1213cm⁻¹ 内拉曼谱线归属为与自由 PO³⁻ 相应 的 ν_a 反对称伸缩振动. 红外光谱的 1134cm⁻¹ 为非简并的 O-P-O 对称伸缩振动 ν_a. 对应的拉 曼光谱为 ¶180 和 1132cm⁻¹ 两条谱线,可以认为是 ν_a 向高频位移后与反对称变角振动 δ_{as} 的二 倍频接近而发生 Fermi 共振所致. 1100~900cm⁻¹ 区归之为由于共享氧原子而相连的 PO³⁻ 之 间 P-O-P 伸缩振动,其频率应低于 O-P-O 伸缩振动. 800~600cm⁻¹ 为 PO³⁻ 四面体的反对 称变角振动区. 600~500cm⁻¹ 区红外与拉曼谱带均较弱,可归之为 PO³⁻ 的反对称变角振动, 其强度与反对称伸缩振动之比的数量级类似于自由 PO³⁻.

比较两种晶型的光谱,可明显看到,红外光谱的 914cm⁻¹ 强带和拉曼光谱中 722、 669cm⁻¹ 双峰都是 α型结构独有的.在螺旋带结构的希土三磷酸盐的拉曼光谱中也有两条对应 的谱线 726、681cm⁻¹,分别被指认为 P-O-P 反对称变角和对称变角振动⁽⁷⁾.在 β型结构中 出现了红外光谱的 1034cm⁻¹ 极强谱带及 1010cm⁻¹ 的伴峰,拉曼光谱中则仅有一孤立的 688cm⁻¹ 诸带,注意到 β型结构的红外光谱也出现了 739、710cm⁻¹ 的二条谱线,应将拉曼光 谱的 688cm⁻¹ 归之为磷氧环结构中 PO₄⁻ 全对称变角振动,而红外光谱的两条线则应为反对称 变角振动这同一模式的劈裂。由于在不同晶型中,通过共享氧而形成螺旋带或环等不同结 构,四面体的畸变也不同,因此 P-O-P 伸缩及 PO₂ 变角振动的模式在不同晶型中明显不同。 在其相应的波数区内,两种结构晶体的红外和拉曼光谱也不同。我们可用该波数区内红外光 谱与拉曼光谱的几个特征峰区别不同的结构类型。

红小光谱中 482cm⁻¹ 的强带及其附近的弱带对应于 Ln-O 伸缩振动。拉曼光谱有一条 479cm⁻¹ 的中等强度谱带及几条弱带相对应。400cm⁻¹ 以下,红外和拉曼谱线都很丰富,难以 进一步区分,主要为 LnO₈ 的变角振动及骨架振动,也包含与 PO₂ 相应的变角振动及部分晶 格振动。至于 K-O 振动,我们认为鉴于 K 原子处于不规则的添隙状态,谱线强度极弱,难 以观测到。

综观全部红外吸收和拉曼散射, 诸带数目比普通磷酸盐多, 是由于 PO³⁻之间的连接产生 了诸如摇摆、剪切等新的振动模式所致。

三、镧系收缩对光谱的影响

与希土五磷酸盐相同⁽⁴⁾,实验结果(图3)也显示了由于镧系收缩,导致磷氧距离缩 短,PO₄-的伸缩振动、变角振动及 Ln-O 的伸缩振动随镧系元素原子序数有向离频移动的趋势。而且 Ln-O 伸缩振动随希土离子总角动量量子数呈现"斜 W"效应,见图 4.这也证明了 归属的正确性。



图 4 Ln-O 伸缩振动频率随总角动量的变化 Fig.4 Variation of Ln-O stretching frequencies with the total angular momentums of Ln ions

· L--the total angular momentum

参 考 文 敷

(1) 谢燕燕等, 激光, 8(3), 7(1981).

(2) Даго, А.М., Пушаровск , Д.Ю., ДАН, СССР, 251, 1392 (1980).

(3) 林永华等,物理学报,32(5),6. (1983),

- (4) 周清廉等, 应用化学, 4(2), 46 (1987).
- (5) Nakamoto, K., Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, 3 ed., Wiley-Interscience Publication, NewYork, 142, (1978).
- (6) Begun, G.M. et al., J. Raman Spectrosc., 11(4), 273 (1981).
- (7) Begun, G.M. et al., J. Raman Spectrosc., 13(3), 284 (1982).

(8) 席时权等,光谱学与光谱分析,《1),8 (1984).

INFRARED AND RAMAN SPECTRA OF POTASSIUM RARE EARTH TETRAPHOSPHATES

Zhou Yuqing Lan Shuqin Hong Guangyan Zhao Guojian Xi Shiquan Zeng Guangfu

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica, Changchun 130022)

The infrared and Raman spectra of crystalline powders of 13 potassium rare earth tetraphosphates (with the exception of KPm(PO₃)₄ and KLu(PO₃)₄) and potassium yttrium tetraphosphate have been obtained. The assignments of the vibrational frequencies have been made in a way based on their structures and group frequencies. The difference between α and β crystalline forms has been found in both IR and Raman spectra, which is in agreement with the X-ray diffraction results. The increase in frequencies of O-P-O stretching, O-P-O bending and Ln-O stretching with increasing atomic numbers of rare earth ions and the "inclined W" effect which is the variation of Ln-O stretching frequencies with the total angular momentums of the ions have been observed.

Keywords:

: IR spectra

Raman spectra rare earth phosphate