

Na₂MoO₄·2H₂O 晶体及其熔体结构的温致拉曼光谱

丁雅妮¹ 尤静林^{*1} 王 敏¹ Lu Liming² 王 建¹ 曹培明¹ 徐琰东¹
(¹上海大学材料科学与工程学院, 省部共建高品质特殊钢冶金与制备国家重点实验室,
上海市钢铁冶金新技术开发应用重点实验室, 上海 200444)
(²CSIRO Mineral Resources, Technology Court, Pullenvale, Queensland 4069, Australia)

摘要: 利用原位高温拉曼光谱技术对 Na₂MoO₄·2H₂O(NMHO)晶体的脱水、相变以及熔融过程中微结构变化和分子振动特性进行了研究。结果显示在 363 K, 正交 NMHO 晶体脱水形成对称性更高的立方 α -NMO(Na₂MoO₄)晶体; 随着温度升高至熔点, α -NMO 晶体经历了如下相变: $\alpha \rightarrow \beta \rightarrow \gamma \rightarrow \delta$, 分析了相变过程中温度对孤立的 [MoO₄]²⁻ 中 Mo-O 键的对称伸缩振动波数的作用, 进而获得其平均键长以及对称性的变化过程; 结合密度泛函理论对已知晶型的 NMHO, α -NMO 及 γ -NMO 晶体进行了拉曼光谱的计算模拟, 并对其振动模式进行了归属; 采用量子化学从头计算方法研究了 NMO 熔体中 [MoO₄]²⁻ 的团簇类型。

关键词: Na₂MoO₄·2H₂O; 原位高温拉曼光谱; 熔体结构

中图分类号: O614.61² 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2019)05-0803-09

DOI: 10.11862/CJIC.2019.086

Temperature Dependent Raman Spectra of Na₂MoO₄·2H₂O Crystal and Its Melt Structure

DING Ya-Ni¹ YOU Jing-Lin^{*1} WANG Min¹ LU Liming²
WANG Jian¹ CAO Pei-Ming¹ XU Yan-Dong¹
(¹State Key Laboratory of Advanced Special Steel & Shanghai Key Laboratory of Advanced Ferrometallurgy &
School of Materials Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai 200444, China)
(²CSIRO Mineral Resources, Technology Court, Pullenvale, Queensland 4069, Australia)

Abstract: *In-situ* high temperature Raman spectroscopy was used to study the variations of micro-structure changes and molecular vibrational properties of Na₂MoO₄·2H₂O (NMHO) crystal during dehydration, phase transformation and melting process. The results showed that the orthorhombic NMHO crystal dehydrates to form a more symmetrical cubic α -NMO (Na₂MoO₄) crystal at 363 K. As the temperature increases, α -NMO crystal undergoes the following phase transitions: $\alpha \rightarrow \beta \rightarrow \gamma \rightarrow \delta$ before melting. The effect of temperature on the wavenumber of Mo-O symmetric stretching vibrational mode of the isolated [MoO₄]²⁻ during phase transformation was analyzed. Furthermore, temperature dependent average bond length and symmetry were derived. The simulated Raman spectra of known NMHO, α - and γ -NMO crystals were performed based on DFT and their vibrational modes were then assigned. The configurations of [MoO₄]²⁻ clusters in the NMO melt were studied by the quantum chemical *ab initio* calculation method.

Keywords: Na₂MoO₄·2H₂O; *in-situ* high temperature Raman spectroscopy; melt structure

收稿日期: 2018-11-25。收修稿日期: 2019-01-25。

国家自然科学基金(No.21773152), 111 引智项目(No.D17002), 上海市科学技术委员会项目(No.12520709200), 省部共建高品质特殊钢冶金与制备国家重点实验室开放课题(No.SKCLASS2015-01, SKCLASS2017-02), 省部共建高品质特殊钢冶金与制备国家重点实验室自主课题(No.SKCLASS2016-Z01), 科技部中央引导基金资助项目(No.YDZX20173100001316)资助。

*通信联系人。E-mail: jlyou@staff.shu.edu.cn

0 引言

钼酸盐化合物由于其独特的物理化学性质在拉曼激光晶体、非线性光学材料和闪烁晶体等领域有着广泛的应用^[1-3]。 $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (NMHO) 晶体常被用作微量元素肥料、生物碱、颜料^[4]、电容材料^[5]、非均相催化剂^[6]以及合成复杂的钼酸盐-磷酸盐发光材料^[7]；NMHO 晶体本身还是一种环境友好型缓蚀剂，可以有效保护黑色金属和有色金属，毒性极低而且可以显著降低金属的腐蚀敏感性^[8]；近年来，研究发现，在 NMHO 熔体或与其 $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ 熔体的混合物等富含挥发性元素的组分中可以长出优质 $\text{Yb}:\text{NaY}(\text{MoO}_4)_2$ 激光晶体^[9]。微观结构决定宏观材料的物理化学性能，微结构的调控对其性质有很大影响。微结构对温度变化较敏感，并且在实验及生产过程中，选择合适的温度对于控制晶型、粒径及粒径分布也极为关键，而熔体结构的研究有助于优化熔融法单晶的生长条件^[10]。因此，晶体温度依赖性、结构相变以及熔体微结构的研究具有十分重要的意义。

常温时 NMHO 晶体的振动特性已经采用拉曼光谱进行了测定和研究^[11-15]。Luz-Lima 等^[13]基于立方 $\text{NMO}(\text{Na}_2\text{MoO}_4)$ 晶体的晶格动力学计算^[16]对 NMHO 晶体中 $[\text{MoO}_4]^{2-}$ 的振动模式进行了归属。Fortes^[15]指出在 NMHO 晶体的拉曼光谱中， $1\,684\text{ cm}^{-1}$ 为水的弯曲振动模式并认为与水的伸缩振动模式相对应的包络线应分为 4 个峰 ($3\,103, 3\,288, 3\,379$ 和 $3\,459\text{ cm}^{-1}$)。钼酸盐水合物的振动模式有三部分：内振动、外振动以及 H_2O 的振动。尽管对 NMHO 晶体内、外振动模式的归属已经达成了基本共识，但对 NMHO 晶体中 H_2O 的振动模式尚未有文献进行详细的归属。王敏等^[17]在研究钼酸盐的振动模式时证实采用 DFT (density functional theory) 方法计算出的波数相比 LDC (lattice dynamic calculation) 方法与实验值更为接近。

温度变化影响材料结构的稳定性，它会影响键长键角的变化。Zhang 等^[18]利用热重分析法确定了 NMHO 晶体脱水的温度范围以及脱水过程中的动力学参数，然而没有对脱水过程中的微结构演变进行研究。Mudher 等^[19]对 α -NMO 晶体的温致相变进行的差热分析和高温 X 射线研究结果表明在 773 K 其结构为正交 β 相，另一正交相 γ 在 873 K 被观察到并在 930 K 转变为高温四方相 δ 。而 Bramnik 等^[20]在对 α -NMO 晶体的高温 X 射线实验中指出 β 相与

γ 相相似。Mudher 等^[19]所确定的 β 相的晶格参数与 Pistorius 等^[21]的结果不同。因此，对于 β 相的结构研究尚存争议。Saraiva 等^[19]对 α -NMO 晶体在 $15\sim 803\text{ K}$ 的拉曼光谱进行了研究，基于 LDC 方法对 α -NMO 晶体的振动模式进行了归属并指出 α -NMO 晶体在 783 K 由立方结构转变为正交结构，导致 $[\text{MoO}_4]^{2-}$ 四面体对称性的降低， Mo-O 平均键长变短，但对于更高温度的相变、 γ 相和 δ 相以及熔体结构没有进行相关研究。Luz-Lima 等^[22]研究了 NMO 晶体在 $15\sim 943\text{ K}$ 的温度诱导相转变并认为温度导致 $[\text{MoO}_4]^{2-}$ 发生倾斜或旋转，之间的排列也更加无序。

原位高温拉曼光谱已被证实是研究熔融无机物微结构的重要手段^[23-25]，对 NMO 熔体的高温拉曼光谱特性的研究将有助于更好地了解和研究钼酸盐系列的结构和特性。Sobol 等^[26]提出钼酸盐熔体中的主要构成为 $[\text{MoO}_4]^{2-}$ 四面体。王敏等^[27]通过量子化学从头计算方法模拟了 K_2MoO_4 熔体拉曼光谱，并对其振动模式进行归属。

本文在前人研究的基础上，采用 DFT 方法对 NMHO 晶体内部以及 H_2O 的振动模式进行详细归属。结合 DFT 和原位高温拉曼光谱对 NMHO 晶体的脱水、NMO 晶体相变以及微结构转变进行研究，并利用量子化学从头计算方法研究 NMO 晶体熔化过程中微观结构和熔体中 $[\text{MoO}_4]^{2-}$ 团簇类型。

1 实验与计算

1.1 实验方法

实验所用样品为 NMHO 晶体 (分析纯，国药集团化学试剂有限公司)。试样充分研磨均匀后进行测试。NMHO 晶体的高温拉曼光谱采用配备有显微高温热台 (TMS94/TS1500，温度精度为 $\pm 1\text{ K}$) 的 Horiba Jobin Y'von LabRAM HR800 型激光共焦拉曼光谱仪器进行测定。激发光源选用波长为 355 nm 的紫外脉冲激光 (平均功率约为 10 mW)，探测器为 CCD (charge coupled device)，积分时间为 20 s ，积分次数 20 ，光谱分辨率为 1 cm^{-1} 。样品以 $3\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ 从室温加热到 473 K ，然后以 $5\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ 从 473 K 升温到 $1\,053\text{ K}$ ，为了使样品达到热平衡，样品在每个温度梯度保持 10 min 以上，然后记录拉曼光谱。

1.2 计算方法

NMHO、 α -NMO、 γ -NMO 晶体的拉曼振动波数及散射活性采用商业软件 Materials Studio 中的 CASTEP (Cambridge serial total energy package) 模块^[28]

进行模拟,利用广义梯度近似(GGA)的 Wu-Cohen (WC)交换关联函数^[29]近似交换关联能,平面波截断能为 770.0 eV,采用 Norm-conserving 赝势^[30],K 点为 $2 \times 2 \times 2$ ^[31],自洽场收敛域值为 $10^{-7} \text{ eV} \cdot \text{atom}^{-1}$ 。

构建了一系列具有典型特征结构的钼酸盐团簇模型,并基于量子化学从头计算模拟软件 Gaussian09 对其拉曼光谱进行了模拟。采用 Restricted Hartree-Fock (RHF) 自洽场方法,基组为 LanL2DZ^[32-34],最后对计算拉曼振动波数和强度进行了校正。

2 结果与讨论

2.1 NMHO 晶体结构及其常温拉曼光谱

NMHO 的晶体结构^[4]如图 1 所示,部分晶胞参数见表 1,空间群为 $D_{2h}^{15}(\text{Pbc}a)$,晶体结构由 $[\text{MoO}_4]^{2-}$ 四面体和 H_2O 交替层组成,层间通过 Na 原子和氢键相互连接。 $[\text{MoO}_4]^{2-}$ 四面体朝着氢键的 Mo-O 键较长。晶胞中含有 2 种 Na 原子即 Na(1)和 Na(2)。Na(1)周围 2 个氧原子来自 H_2O ,4 个氧原子来自 $[\text{MoO}_4]^{2-}$ 阴离子,因此 Na(1)形成的是扭曲的 $[\text{Na(1)O}_6]^{11-}$ 八面体结构。Na(2)周围有 2 个 H_2O 提供的氧原子和 3 个 $[\text{MoO}_4]^{2-}$ 单元提供的氧原子从而形成扭曲的 $[\text{Na(2)O}_5]^{9-}$ 三角双锥体。Na(1)-O 的平均键长为 0.243 9 nm,Na(2)-O 的平均键长为 0.233 5 nm^[35]。

根据群论分析,NMHO 晶体振动模式的不可约表示为: $39A_g + 39B_{1g} + 39B_{2g} + 39B_{3g} + 39A_u + 38B_{1u} + 38B_{2u} +$

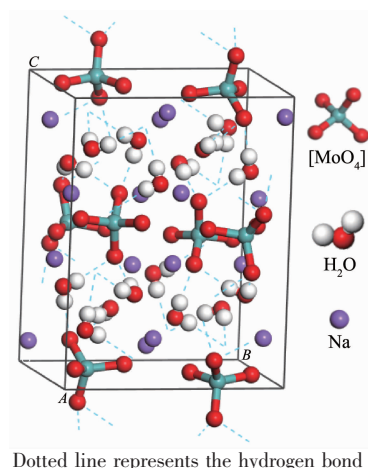
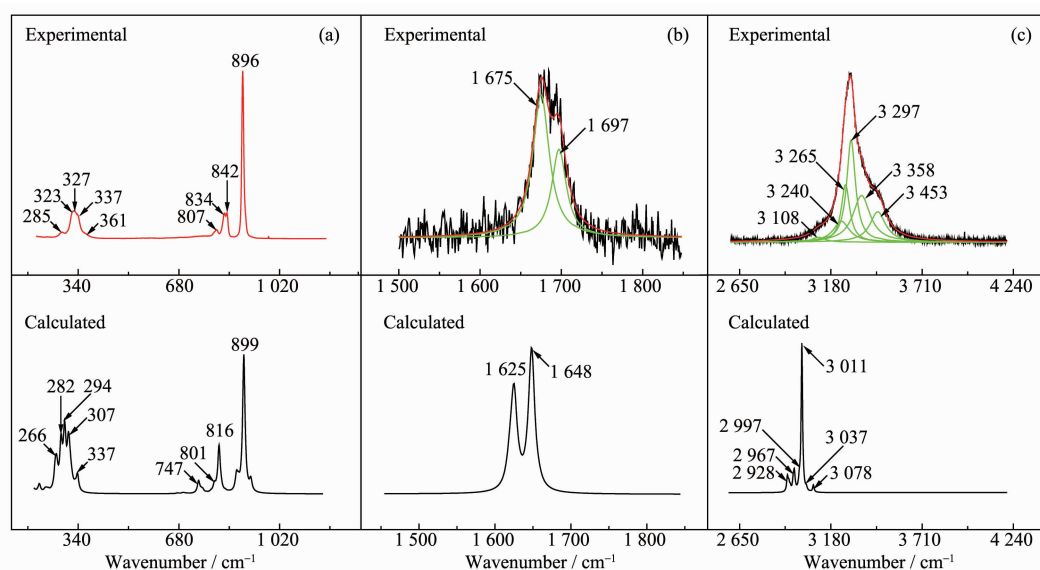


图 1 NMHO 晶胞结构

Fig.1 Unit cell of NMHO crystal

$38B_{3u}$ ^[12],据选律,仅有 A_g 、 B_{1g} 、 B_{2g} 和 B_{3g} 为拉曼活性振动模式。NMHO 晶体的室温实验与计算拉曼光谱的对比见图 2。本文主要关注脱水过程中 $[\text{MoO}_4]^{2-}$ 结构的拉曼谱峰的变化,以 $200 \sim 1\,200 \text{ cm}^{-1}$ 的谱峰校准为主,波数校正因子为 0.970 0。基于计算结果对 $1\,500 \sim 1\,800 \text{ cm}^{-1}$ 和 $2\,650 \sim 4\,240 \text{ cm}^{-1}$ 的拉曼谱峰进行分峰拟合,并对 NMHO 晶体振动模式进行归属(表 2)。NMHO 晶体的振动带中,波数范围在 $200 \sim 1\,200 \text{ cm}^{-1}$ 为 $[\text{MoO}_4]^{2-}$ 的内振动模式波数范围, $1\,500 \sim 1\,800 \text{ cm}^{-1}$ 、 $2\,650 \sim 4\,240 \text{ cm}^{-1}$ 分别为 H_2O 中 H-O 键的弯曲以及伸缩振动模式波数范围。



Spectral regions: (a) $200 \sim 1\,200 \text{ cm}^{-1}$, (b) $1\,500 \sim 1\,800 \text{ cm}^{-1}$, (c) $2\,650 \sim 4\,240 \text{ cm}^{-1}$

图 2 NMHO 晶体室温实验与计算拉曼光谱

Fig.2 Experimental and calculated Raman spectra of NMHO crystal at RT

表 1 NMHO 和两种 NMO 晶型晶体的部分晶胞参数

Table 1 Partial crystallographic data of NMHO and two kinds of NMO crystals

Crystal	Crystal system	<i>a</i> / nm	<i>b</i> / nm	<i>c</i> / nm
NMHO	Orthorhombic	0.846 3 ^[35]	1.055 2 ^[35]	1.382 7 ^[35]
		0.847 8 ^[4]	1.057 9 ^[4]	1.383 0 ^[4]
α -NMO	Cubic	0.910 888 ^[36]	—	—
		0.910 822 ^[20]	—	—
γ -NMO	Orthorhombic	0.644 99 ^[20]	1.278 3 ^[20]	1.085 6 ^[20]

表 2 NMHO 晶体主要拉曼活性振动模式归属

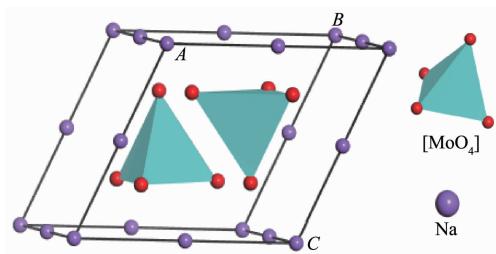
Table 2 Assignment of the major Raman-active vibrational modes for NMHO crystal

Wavenumber / cm ⁻¹			Symmetry	Assignment
ν_{exp}	ν_{cal}	$\nu_{\text{ref}}^{[15]}$		
285	266	279	A_g	δ of Mo-O bonds in $[\text{MoO}_4]^{2-}$
323	282	319	B_{2g}	
327	294	—	A_g	
337	307	335	A_g	
361	337	359	A_g	
807	747	804	A_g	ν_{as} of Mo-O bonds in $[\text{MoO}_4]^{2-}$
834	801	833	A_g	ν_{as} of Mo-O bonds in $[\text{MoO}_4]^{2-}$
842	816	842	A_g	ν_{as} of Mo-O bonds in $[\text{MoO}_4]^{2-}$
896	899	894	A_g	ν_{s} of Mo-O bonds in $[\text{MoO}_4]^{2-}$
1 675	1 625	1 684	A_g	δ of H-O bonds in H_2O
1 697	1 648	—	A_g	δ of H-O bonds in H_2O
3 108	2 928	3 103	A_g	ν_{as} of H-O bonds in H_2O
3 240	2 967	—	B_{3g}	ν_{s} of H-O bonds in H_2O
3 265	2 997	—	A_g	ν_{as} of H-O bonds in H_2O
3 297	3 011	3 288	A_g	ν_{s} of H-O bonds in H_2O
3 358	3 037	3 379	B_{1g}	ν_{as} of H-O bonds in H_2O
3 453	3 078	3 459	B_{3g}	ν_{as} of H-O bonds in H_2O

δ : bending vibration; ν_{as} : asymmetric stretching vibration; ν_{s} : symmetric stretching vibration.

2.2 NMHO 晶体脱水过程的拉曼光谱研究

低温下的 α -NMO 相与尖晶石型 Na_2WO_4 构^[20], 是立方晶系, 空间群为 $O_h(Fd3m)$ 。其晶体结构中 Mo-O 基团是以孤立 $[\text{MoO}_4]^{2-}$ 四面体构型存在, 并呈现 T_d 对称。其晶体结构如图 3 所示, 部分晶体数据见表 1。

图 3 α -NMO 晶胞结构Fig.3 Unit cell of α -NMO crystal

根据图 2(a), 在 285、323、327、337、361、807、834、842、896 cm^{-1} 观察到 9 个拉曼谱峰。根据表 2, 它们属于正交 NMHO 晶体的典型振动带。图 4a、4b 为 NMHO 晶体在 200~720 cm^{-1} 、740~996 cm^{-1} 的从室温到 473 K 的变温拉曼光谱。从室温到 343 K, 光谱整体变化较小, 说明 NMHO 晶体在此温度区间是比较稳定的。当温度逐渐升高到 353 K 时, 807 cm^{-1} 处的谱峰强度增加, 这表明 NMHO 晶体开始脱水。在 363 K 时, 834 和 842 cm^{-1} 处的谱峰消失, 807 cm^{-1} 处的谱峰强度继续增强, 最高波数特征峰从 896 cm^{-1} 红移到 890 cm^{-1} 。同时低波数区 285、323、327、337、361 cm^{-1} 处的谱峰消失, 在 304 和 381 cm^{-1} 处出现新峰, 这些变化说明脱水过程的完成。根据表 2, 807~842 cm^{-1} 对应的是 $[\text{MoO}_4]^{2-}$ 四面体中

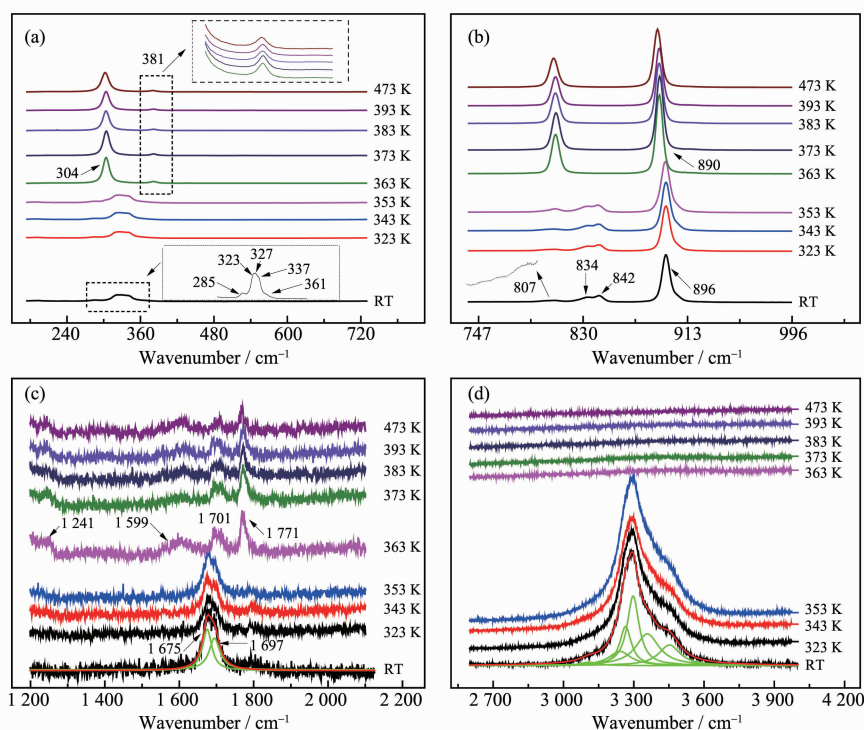


图 4 NMHO 晶体在波数范围 200~720 cm^{-1} (a), 740~996 cm^{-1} (b), 1 200~2 100 cm^{-1} (c) 以及 2 700~4 200 cm^{-1} (d) 从室温到 473 K 的升温拉曼光谱

Fig.4 Temperature dependent Raman spectra of NMHO crystal (RT~473 K) in the spectral regions of 200~720 cm^{-1} (a), 740~996 cm^{-1} (b), 1 200~2 100 cm^{-1} (c) and 2 700~4 200 cm^{-1} (d)

Mo-O 键的反对称伸缩振动,脱水之后该部分谱峰数目发生简并,这反映了 $[\text{MoO}_4]^{2-}$ 四面体对称性的提高。图 4c 为 NMHO 晶体在 1 200~2 100 cm^{-1} 从室温到 473 K 的升温拉曼光谱。根据表 2, 1 675 和 1 697 cm^{-1} 处谱峰对应 H_2O 中 H-O 键的弯曲振动。随温度升高至 353 K, 谱峰变化较小, 与上述现象一致。当温度升高到 363 K 时, 1 675 和 1 697 cm^{-1} 处谱峰消失, 在 1 241、1 599、1 701 和 1 771 cm^{-1} 处出现新的特征峰。实验中发现有一个谱峰, 其峰位几乎不随温度而变化, 为判断其是样品的谱峰还是激光干扰所致, 做了一组铂金坩埚的空白试验。由铂金坩埚的升温拉曼光谱(图 5)可知, 图 4c 中 1 599 cm^{-1} 处的特征峰为激光的干扰。NMHO 晶体波数在 1 200~2 100 cm^{-1} 的从 473~1 053 K 以及从熔体温度降至室温的拉曼光谱如图 6 所示。图 6 显示 1 701 和 1 771 cm^{-1} 处的特征峰随温度升高至熔融依旧存在且在降至室温后消失。因此尽管 1 241、1 701 和 1 771 cm^{-1} 处特征峰振动模式归属尚不清楚, 仍可推断其应为残留于晶格中的以某种形态存在的水分子的振动峰。同时说明该残留的水分子是比较牢固的存在形态, 脱水温度较高。图 4d 为

NMHO 晶体在 2 700~4 200 cm^{-1} 高波数范围的变温拉曼光谱(RT~473 K)。大概位置在 3 300 cm^{-1} 处的一个大的包络线右侧附带一个肩峰, 这主要对应于 H_2O 中 H-O 键的伸缩振动。随着温度升高, 谱峰变化较小, 并在 353~363 K 基本消失, 这也表明脱水过程基本完成, 与上述现象一致。NMHO 晶体的脱水过程主要在 353~363 K 的温度范围内发生, 之后在结构中残留了较少的水分子, 这与 Zhang^[18]指出的

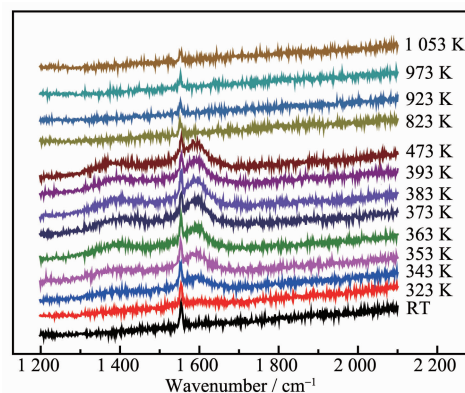
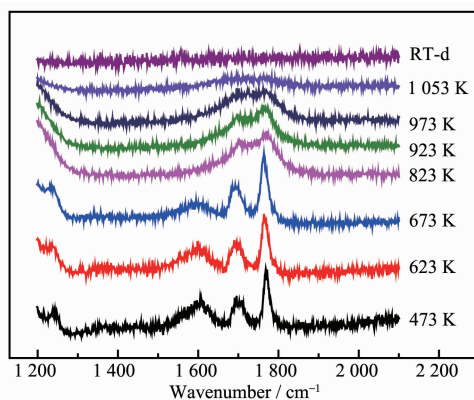


图 5 铂金坩埚的升温拉曼光谱

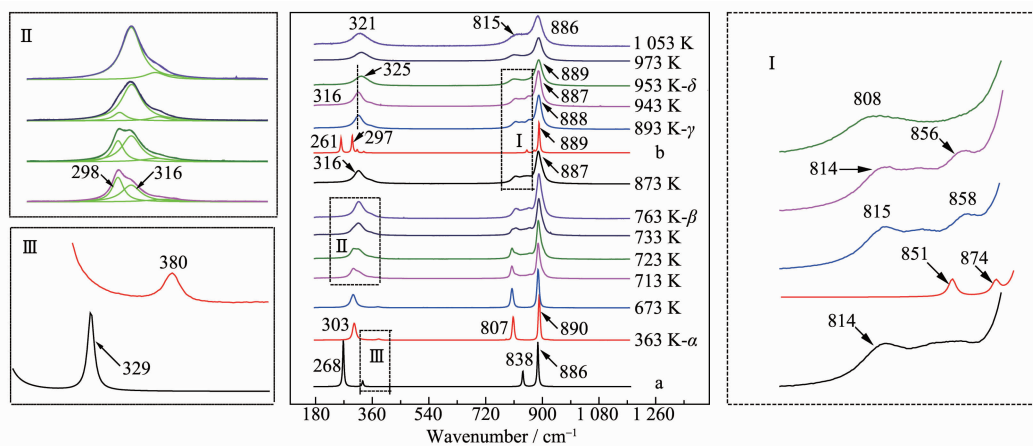
Fig.5 Temperature dependent Raman spectra of platinum crucible



RT-d represents the Raman spectrum of sample from the melting temperature to room temperature

图 6 NMHO 晶体升温拉曼光谱

Fig.6 Temperature dependent Raman spectra of NMHO crystal



a, b refer to the calculated Raman spectra of α -NMO at 363 K, γ -NMO at 893 K, respectively; I, II, III are partial enlargement in the figure

图 7 α -NMO 晶体在 363~1053 K 的温致变化拉曼光谱

Fig.7 Temperature dependent Raman spectra of α -NMO crystal from 363 to 1053 K

表 3 α 和 γ -NMO 晶体及其熔体主要拉曼活性振动模式归属

Table 3 Assignment of the major Raman-active vibrational modes for α -, γ -NMO crystals and their melt

Wavenumber / cm^{-1}						Assignment		
ν_{exp}			ν_{cal}					
α -NMO	γ -NMO	melt	α -NMO	γ -NMO	melt	α -NMO	γ -NMO	melt
303	—	—	268	261	312	$\delta(\text{Mo-O})$	$\delta(\text{Mo-O})$	$\delta(\text{Mo-O})$
—	—	321	—	297	321	—	$\delta(\text{Mo-O})$	—
380	317	—	329	312	—	$\delta(\text{Mo-O})$	$\delta(\text{Mo-O})$	—
—	360	—	—	333	—	—	$\delta(\text{Mo-O})$	—
807	815	—	838	851	797	$\nu_{\text{as}}(\text{Mo-O})$	$\nu_{\text{as}}(\text{Mo-O})$	$\nu_{\text{as}}(\text{Mo-O})$
—	858	815	—	874	816	—	$\nu_{\text{as}}(\text{Mo-O})$	—
890	888	886	886	889	886	$\nu_{\text{s}}(\text{Mo-O})$	$\nu_{\text{s}}(\text{Mo-O})$	$\nu_{\text{s}}(\text{Mo-O})$

δ : bending vibration; ν_{as} : asymmetric stretching vibration; ν_{s} : symmetric stretching vibration.

NMHO 在 347.06 至 390.33 K 温度范围内质量损失了约 14.61%(理论值为 14.88%)的结果基本一致。

2.3 NMO 晶体的原位高温拉曼光谱

图 7 为 α -NMO 晶体从 363 到 1053 K 的升温拉曼光谱以及 α -和 β -NMO 晶体的计算拉曼光谱(波数校正因子均为 0.9700)。NMHO 晶体在 363 K 时脱水已基本完成,并转变为立方 α -NMO 晶体。 α -NMO 晶体的实验与 CASTEP 计算拉曼光谱对比如图 7 所示。对于 α 相计算结果与实验结果的吻合度做了拟合处理并与 LDC 方法^[10]进行比对(图 8)。可见相比于 LDC 方法,CASTEP 计算与实验结果吻合的更好。基于 CASTEP 计算结果进行归属,见表 3。如图 7 所示,当温度从 363 K 升高至 673 K,整个谱图除谱峰红移之外变化不大;最高波数特征峰从 890 cm^{-1} 红移至 888 cm^{-1} , 中波数谱峰从 807 cm^{-1} 红移至 805

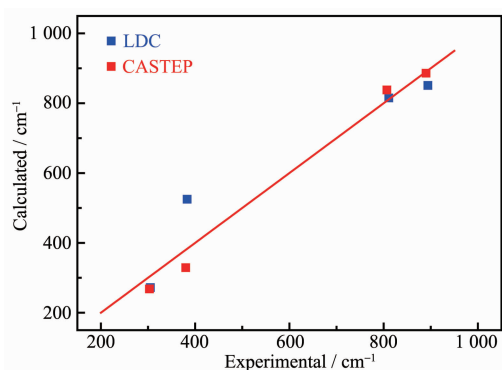


图8 α -NMO 晶体的 CASTEP 与 LDC 计算波数^[16]与实验波数的对比

Fig.8 Experimental and calculated wavenumber of α -NMO crystal by CASTEP and LDC^[16]

cm^{-1} , 低波数谱峰从 303 cm^{-1} 红移至 301 cm^{-1} , 此阶段 α 相晶体结构键长键角分布范围弥散性增加; 当温度从 673 K 升高至 763 K 时, 谱峰有一个比较明显的蓝移趋势且谱峰有比较明显的展宽。将该部分的低波数区域的特征峰进行分峰拟合分析, 如图 7 中 II 所示。随温度增加, 298 cm^{-1} 处的特征峰峰面积逐渐减小且在 763 K 时消失。 316 cm^{-1} 处出现一个新的特征峰, 且峰面积依赖温度逐渐增加并在 763 K 该特征峰占主导地位。此时晶型结构发生显著变化, $[\text{MoO}_4]^{2-}$ 四面体对称性降低且 Mo-O 平均键长减小。拉曼光谱的突变表明 NMO 经历了从立方结构 α 相到 β 相(该相结构未知)的一级相变, 根据之前的 X 射线研究认为其可能属于正交晶系^[19-21]; 当温度由 763 K 升至 873 K , 此时拉曼光谱的特征峰包络线型基本保持不变, 波数差别较小, 该阶段为 β 相晶体结构调整的过渡段。

当温度由 873 K 升高至 893 K , 高波数区 858 cm^{-1} 处出现一个肩峰, 此时晶体再次发生相变, 从正交 β 相转变成正交 γ 相, Mo-O 平均键长变短。该相变前后拉曼光谱变化并不明显, 因此推测 β 相与 γ 相晶体结构相似, 只是四面体发生了一定程度的畸变。通过 DFT 计算, 我们也得出此特征峰归属于 Mo-O 键的反对称伸缩振动。 γ -NMO 晶胞与 $\text{Na}_2\text{SO}_4(\text{V})$ 是同种类型的结构, 属于正交晶系, 空间群为 $Fddd$ ^[20]。其晶体结构如图 9 所示, 部分晶胞参数见表 1。

当温度从 893 K 升至 943 K , 858 cm^{-1} 的肩峰的峰面积逐渐减小。继续升高温度至 953 K , 低波数区 316 cm^{-1} 处的特征峰蓝移至 325 cm^{-1} , Mo-O 平均键长变短, 高波数区 858 cm^{-1} 处的特征峰消失, 此时正

交 γ -NMO 晶体转变为四方 δ -NMO 晶体。高温相 δ -NMO 晶型属于四方晶系, 与 $\text{Na}_2\text{SO}_4(\text{I})$ 同构^[20], 空间群为 $P6_3/mmc$; 当温度升至 1053 K 时, 样品完全熔化, 低波数区 321 cm^{-1} , 中波数区 815 cm^{-1} , 高波数区 886 cm^{-1} 的包络线即为熔体谱的特征峰。图 10 展示了孤立的 $[\text{MoO}_4]^{2-}$ 中 Mo-O 键的对称伸缩振动波数随温度的变化趋势。可以看出脱水、相变以及熔化导致了明显的非线性变化, 从而可获得整个升温阶段所经历的键长的变化。

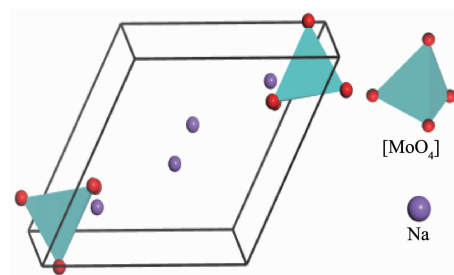


图9 γ -NMO 晶胞结构

Fig.9 Unit cell of γ -NMO crystal

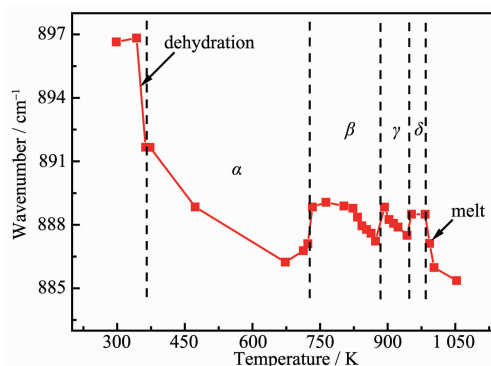
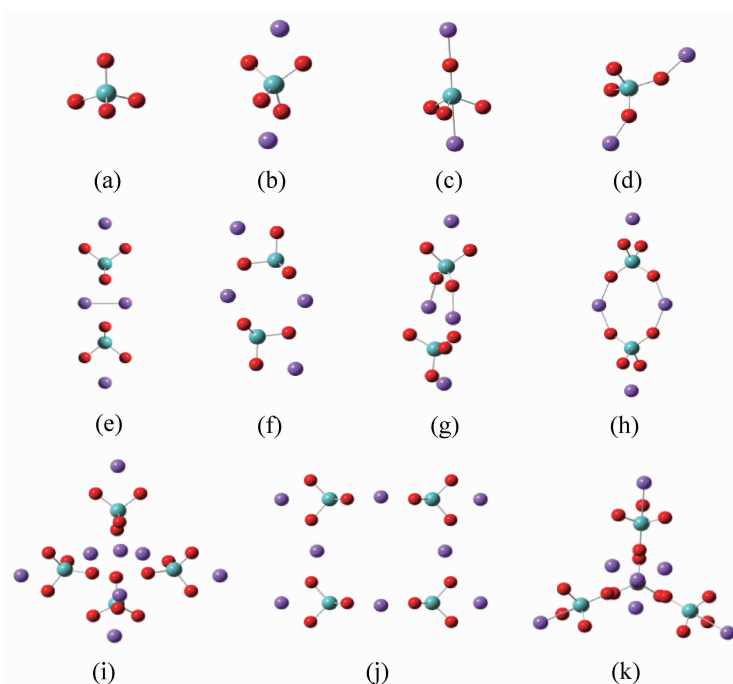


图10 温度对孤立的 $[\text{MoO}_4]^{2-}$ 中 Mo-O 键的对称伸缩振动波数的作用

Fig.10 Effect of temperature on the wavenumber of Mo-O symmetric stretching vibrational mode of the isolated $[\text{MoO}_4]^{2-}$

2.4 NMO 熔体原位高温拉曼光谱研究

NMO 熔体中阴离子呈现孤立的 $[\text{MoO}_4]^{2-}$ 构型, 但 $[\text{MoO}_4]^{2-}$ 的团簇类型未知。王敏等^[27]发现熔体中的团簇类型对 Mo-O 键的对称伸缩振动波数和 Mo-O 的平均键长有较大影响。拉曼波数对微环境的变化和多分子中的结构单元的数量敏感。在氟铝酸盐^[37]和二元钠硅酸盐体系中^[38]也报道了多分子簇内的相互作用。因此, 对 NMO 熔体中 $[\text{MoO}_4]^{2-}$ 团簇类型的研究中必须考虑到多分子团簇的影响。本文构建了 $[\text{MoO}_4]^{2-}$ 以及含有阳离子的 $\text{Q}_0, 2\text{Q}_0, 4\text{Q}_0$ (Q_0 表示一个孤立的 $[\text{MoO}_4]^{2-}$ 四面体构型), 如图 11 所示, 并采用量



(a) $[\text{MoO}_4]^{2-}$, (b) $\text{Mo}_2\text{O}_8\text{Na}_2\text{-}D_{2h}$, (c) $\text{Mo}_3\text{O}_{12}\text{Na}_2\text{-}C_{3v}$, (d) $\text{Mo}_4\text{O}_{16}\text{Na}_2\text{-}C_{2v}$, (e) $\text{Mo}_2\text{O}_8\text{Na}_4\text{-}D_{2h}$, (f) $\text{Mo}_2\text{O}_8\text{Na}_4\text{-}C_{2h}$, (g) $\text{Mo}_2\text{O}_8\text{Na}_4\text{-}C_{3v}$, (h) $\text{Mo}_2\text{O}_8\text{Na}_4\text{-}D_{2h}$, (i) $\text{Mo}_4\text{O}_{16}\text{Na}_8\text{-}D_{2h}$, (j) $\text{Mo}_4\text{O}_{16}\text{Na}_8\text{-}D_{2h}$, (k) $\text{Mo}_4\text{O}_{16}\text{Na}_8\text{-}T_d$

图 11 Mo-O 四面体的团簇模型

Fig.11 Cluster models of Mo-O tetrahedron

子化学从头计算方法模拟拉曼光谱。

为了与 NMO 熔体拉曼光谱的实验条件一致,对 $[\text{MoO}_4]^{2-}$, Q_0 , $2Q_0$, $4Q_0$ 团簇的计算拉曼光谱进行激发激光束的波长和实验温度校正^[39],并对波数进行校正,校正因子为 0.872 8^[40],结果见图 12。如图所示, $[\text{MoO}_4]^{2-}$ 的计算拉曼光谱含有 4 个谱峰,835、783、303、283 cm^{-1} 分别对应 Mo-O 键的对称伸缩、反对称伸缩、弯曲振动以及弯曲振动。 $[\text{MoO}_4]^{2-}$ 的计算拉曼光谱与 NMO 熔体的拉曼光谱的轮廓非常相似,这说明 NMO 熔体中 $[\text{MoO}_4]^{2-}$ 是以孤立的形式存在,但是二者波数仍有明显差别,这表明必须考虑 Na^+ 对 $[\text{MoO}_4]^{2-}$ 团簇的影响以及多分子团簇内的相互作用。含有阳离子的 Q_0 , $2Q_0$ 的计算光谱中属于对称伸缩振动的最高波数随着构型的变化出现偏移, $2Q_0$ 的计算光谱相较于 Q_0 更趋于稳定,而在 $4Q_0$ 模型中它倾向固定在确定的位置,聚拢使体系能量最低。如图 11(k)所示,每个孤立的 $[\text{MoO}_4]^{2-}$ 处于完全等效的位置,离子团簇紧密堆积形成 T_d 对称,图 12 中的计算拉曼光谱 k 很好地描述了实验的主要特征。这说明熔体中团簇存在多分子团簇效应,且倾向于对称性较高的团簇构型。基于此归属熔体中特征峰的振动模式,见表 3。

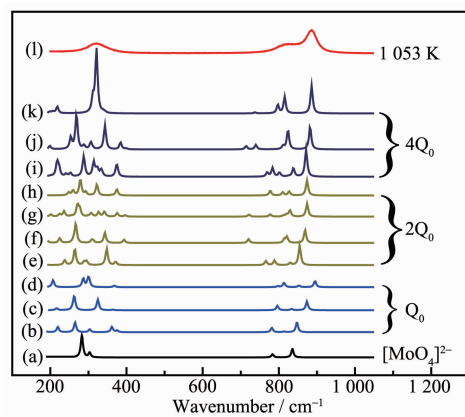


图 12 团簇模型的计算拉曼光谱和 1 053 K 下 NMO 熔体的实验拉曼光谱

Fig.12 Calculated Raman spectra of cluster models and experimental Raman spectrum of NMO melt at 1 053 K

3 结 论

采用 DFT,利用 Materials Studio 软件中 CASTEP 计算模块对 NMHO 晶体以及升温过程中发生的相变晶型 α , γ -NMO 晶体进行计算,并基于计算结果对其主要振动模式进行了归属。采用高温拉曼光谱技术对 NMHO 晶体脱水过程微结构的变化进行了

研究,结果表明正交 NMHO 晶体在 363 K 脱水形成对称性更高的立方 α -NMO 晶体, Mo-O 平均键长增加。随后利用原位高温拉曼光谱研究了 α -NMO 晶体晶型转变过程。结果表明, 673~763 K 的拉曼光谱记录了立方 α 相变为正交 β 相的动态过程, Mo-O 平均键长逐渐变小; 当温度从 763 K 升至 873 K, 此时拉曼光谱的特征峰包络线型基本保持不变, 波数差别较小, 该阶段为 β 相晶体结构调整的过渡段。当温度由 873 K 升高至 893 K, 正交 β 相转变成正交 γ 相, Mo-O 平均键长减小; 继续升高温度至 953 K, 正交 γ 相转变为四方 δ 相, Mo-O 平均键长变短; 当温度升至 1 053 K 时, 样品完全融化。采用量子化学从头计算方法研究了 NMO 熔体中 $[\text{MoO}_4]^{2-}$ 的团簇类型, 结果表明熔体中团簇存在多分子团簇效应, 且倾向于对称性较高的团簇构型。

参考文献:

- [1] Voronko Y K, Subbotin K A, Shukshin V E, et al. *Opt. Mater.*, **2006**, *29*(2/3):246-252
- [2] Zharikov E V, Zaldo C, Díaz F. *MRS Bull.*, **2009**, *34*(4):271-276
- [3] Wang H, Medina F D, Liu D D, et al. *J. Phys.: Condens. Matter*, **1994**, *6*:5373
- [4] Capitelli F, Selim M D, Mukherjee K K, et al. *Asian J. Chem.*, **2006**, *18*(4):2856-2860
- [5] Song Y Q, Wang H, Liu W S, et al. *J. Alloys Compd.*, **2019**, **780**:55-64
- [6] Heravi M M, Zakeri M. *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Nano-Met. Chem.*, **2013**, *43*(2):211-216
- [7] Khoroshilov A V, Sharpataya G A, Gavrichev K S, et al. *Russ. J. Inorg. Chem.*, **2012**, *57*(8):1123-1127
- [8] Panagopoulos C N, Georgiou E P, Markopoulos C. *Corros. Sci.*, **2013**, *70*:62-67
- [9] Schmidt A, Rivier S, Petrov V, et al. *J. Opt. Soc. Am. B*, **2008**, *25*(8):1341-1349
- [10] WANG Yuan-Yuan(王媛媛), YOU Jing-Lin(尤静林), JIANG Guo-Chang(蒋国昌). *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2008**, *24*(5):765-771
- [11] Busey R H, Keller O L. *J. Chem. Phys.*, **1964**, *41*(215):216-225
- [12] Pillai V P M, Pradeep T, Bushiri M J, et al. *Spectrochim. Acta, Part A*, **1997**, *53*:867-876
- [13] Luz-Lima C, Saraiva G D, Filho A G S, et al. *J. Raman Spectrosc.*, **2010**, *41*(5):576-581
- [14] Saraiva G D, Luz-Lima C, Freire P T C, et al. *J. Mol. Struct.*, **2013**, *1033*:154-161
- [15] Fortes A D. *Acta Crystallogr. Sect. E: Crystallogr. Commun.*, **2015**, *71*(7):799-806
- [16] Saraiva G D, Paraguassu W, Maczka M, et al. *J. Raman Spectrosc.*, **2008**, *39*:937-941
- [17] Wang M, You J L, Sobol A A, et al. *Materials*, **2017**, *10*(3):310
- [18] Zhang J J, Zhang X F, Wu K G, et al. *Chin. J. Chem.*, **2004**, *22*:1449-1453
- [19] Mudher K D S, Keskar M, Krishnan K, et al. *J. Alloys Compd.*, **2005**, *396*:275-279
- [20] Bramnik K G, Ehrenberg H. *J. Inorg. Gen. Chem.*, **2004**, *630*(8/9):1336-1341
- [21] Pistorius C W F T. *J. Chem. Phys.*, **1966**, *44*:4532
- [22] Luz-Lima C, Saraiva G D, Freire P T C, et al. *J. Raman Spectrosc.*, **2011**, *42*(4):799-802
- [23] Wang M, Simon P, Lu L M, et al. *Anal. Chem.*, **2018**, *90*(15):9085-9092
- [24] Wang J, You J L, Wang M, et al. *Spectrochim. Acta Part A*, **2017**, *185*:188-196
- [25] You J L, Jiang G C, Hou H Y, et al. *J. Raman Spectrosc.*, **2005**, *36*:237-249
- [26] Voronko Y K, Sobol A A, Shukshin V E. *Inorg. Mater.*, **2014**, *50*(8):844-849
- [27] Wang M, You J L, Sobol A A, et al. *J. Raman Spectrosc.*, **2016**, *47*(10):1259-1265
- [28] Segall M D, Lindan P J D, Probert M J, et al. *J. Phys.: Condens. Matter*, **2002**, *14*:2717-2744
- [29] Wu Z, Cohen R E. *Phys. Rev. B*, **2006**, *73*:235116
- [30] Hamann D R, Schlüter M, Chiang C. *Phys. Rev. Lett.*, **1979**, *43*:1494-1497
- [31] Monkhorst H J, Pack J D. *Phys. Rev. B*, **1976**, *13*:5188-5192
- [32] Hay P J, Wadt W R. *J. Chem. Phys.*, **1985**, *82*:270-283
- [33] Wadt W R, Hay P J. *J. Chem. Phys.*, **1985**, *82*:284-298
- [34] Hay P J, Wadt W R. *J. Chem. Phys.*, **1985**, *82*:299-310
- [35] Matsumoto K, Kobayashi A, Sasaki Y. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1975**, *48*(3):1009-1013
- [36] Fortes A D. *Acta Crystallogr. Sect. E: Crystallogr. Commun.*, **2015**, *71*(6):592-596
- [37] XIAO Li(肖丽), YOU Jing-Lin(尤静林), JIANG Guo-Chang(蒋国昌). *Chinese Journal of Nonferrous Metal*(中国有色金属学报), **2008**, *18*(6):1165-1170
- [38] You J L, Jiang G C, Hou H Y, et al. *Chin. Phys. Lett.*, **2004**, *21*:640-643
- [39] Polavarapu P L. *J. Phys. Chem.*, **1990**, *94*:8106-8112
- [40] NIST Standard Reference Database, Number 101. Johnson III R D Ed. Release 19, April 2018, <http://cccbdb.nist.gov> (accessed 2018.05.25)