

LnPS₄ 系列化合物的拉曼光谱

黄种乐

(厦门大学化学系, 厦门 361005)

Cajipe Victoria Molinie Philippe

(Institute of Materials of Nantes, 44322 Nantes Cedex 3, France)

摘要 对四方磷钇矿型结构的 LnPS₄ 系列化合物 Raman 光谱的研究表明 PS₄³⁻ 阴离子的对称伸缩振动频率 ν_1 随镧系收缩呈线性有规则增大, 非四方晶系 LuPS₄ 的 ν_1 值明显偏离该直线, 这种变化趋势与相应结构的变化一致。

关键词: 稀土, 稀土硫代磷酸盐, Raman 光谱, 对称伸缩振动频率

对稀土硫代磷酸盐 LnPS₄ 系列化合物的结构化学研究表明, LnPS₄ (Ln = Y, La ~ Yb, 除 Eu 外) 系列化合物的结构均属四方晶系^[1-6], 其空间群为 $I4_1acd$, $a \approx 1.1$ nm, $c \approx 1.9$ nm, $Z = 16$ 。该四方结构中的三价稀土离子为反四面棱柱配位, 而且该结构具有较大的孔洞空间, 孔洞直径沿 c 轴方向为 0.625 nm, 沿 a 、 b 轴方向为 0.35 nm。其中 LuPS₄ 的结构是个例外, 其晶体属单斜晶系, 很可能是层状结构。本文系统地收录了该系列化合物的 Raman 图谱并对其进行归属, 以考察镧系收缩效应对 PS₄³⁻ 阴离子对称伸缩振动的影响。

1 实验方法

1.1 LnPS₄ 系列化合物的合成

化合物的合成由稀土粉末 (99.9%, Cerac), 硫 (99.999%, Fluka) 和磷 (99.999%, Aldrich) 按照相应的化学反应计量比在真空密封的石英管里进行。石英管置于管式电阻炉里加热, 升温速度为 20 °C/h, 当升至 800 °C 时, 在此温度恒温一周, 尔后以 50 °C/h 的速度降至室温。这些化合物对空气和湿气比较敏感, 所有操作都应在氩气气氛操作箱中进行 (惰性气氛操作箱中 H₂O 和 O₂ 的浓度均少于 10 μg/L)。类似的合成方法曾多次用于制备 EuPS₄, 但得到的却是 Eu₂P₂S₆ 相, 这是因为高温下二价钕比三价钕稳定。

1.2 LnPS₄ 系列化合物的 Raman 光谱测定

所有被测样品都密封在充有氩气的 Lindemann 毛细管里。非极化的 Raman 光谱测定在 Dilor Microdil 28 型光谱仪上完成。激发样品所作用的氩离子激光波长为 514.23 nm。仪器的光谱分辨率为 4 cm⁻¹, 样品接收激光的平均功率为 15 mW。

2 实验结果和讨论

LnPS₄ 系列化合物的 Raman 图谱如图 1 所示, 相应的振动频率、强度和归属如表 1 所示。记录 LnPS₄ 系列化合物的 Raman 图谱时, 采用相同的实验条件以增加对实验结果诠释的可信度, 但化合物的发光行为还是干扰了这种理想的测量条件。例如, 当用 514.53 nm 的 Ar⁺ 离子激光对样品进行激发时, CePS₄ 中的 4f → 5d 跃迁使图谱出现很强很高的背景。

表 1 LnPS₄ 的 Raman 谱带的频率(cm⁻¹)、强度及其归属

YPS ₄	YPS ₄ ^[4]	LaPS ₄	CePS ₄	PrPS ₄	NdPS ₄	SmPS ₄	GdPS ₄	GdPS ₄ ^[4]	振动模式
608 w	600 w						603 w	607 w	ν ₃ (T ₂)
	598 vw	595 w		596 w	595 w	600 w		596 vw	
586 w	588 w						581 w	586 w	ν ₁ (A ₁)
	580 vw sh					577 w		577 vw sh	
	570 vw sh	571 w		572 w	571 w			569 vw sh	
493w *				475 * vw					
436 s	438 s	425 s	426 s	427 s	427 s	431 s	434 s	436 s	ν ₁ (A ₁)
321 m	320 w	317 m		317 m	316 m	319 m	320 m	320 w	
	293 w sh							294 w sh	ν ₄ (T ₂)
287 m	286 w	278 m	278 w	279 m	279 m	282 m	284 m	285 w	
263 m	263 w							261 w	
	253 w sh	255 m	255 w	254 m	254 m	256 m	259 m	251 w sh	ν ₂ (E)
216 m	215 w	214 m	219 w	213 m	213 m	214 m	215 m	216 m	
200 w	197 vw sh	191		193 w	192 w	195 w	197 w	196 vw	
	171 vw	185 vw							包含 Ln ³⁺ 振动模式
	143 w	162 vw		165 vw	162 vw	168 vw	170 vw	169 vw	
131 vw	132 vw							139 w	
	124 vw sh	121 w		119 m	117 m	118 m	117 w	113 vw	包含 Ln ³⁺ 振动模式
	106 vw	111 w sh				103 vw	103 vw		
73 w		60 w		61 w	74 w	59 w	59 w	59 vw	
		46 vw							

TbPS ₄	TbPS ₄ ^[4]	DyPS ₄	HoPS ₄	ErPS ₄	TmPS ₄	YbPS ₄ ^[4]	LuPS ₄	振动模式
604 w	607 w	605 w	606 w	607 w	608 w	610 w	614 w	ν ₃ (T ₂)
	594 w							
583 w	585 w	584 w	585 w	587 w	585 w			ν ₁ (A ₁)
	577 vw sh						554 w	
	568 vw sh							
434 s	434 s	436 s	436 s (371)	437 s (379)	437 s	438 s	424 s	
	368 w							ν ₄ (T ₂)
319 m	320 w	321 m	321 m	321 m	320 m	320 w	314 m	
	308 vw sh							ν ₂ (E)
	292 w sh							
284 m	283 w	286 m	286 m	287 m	286 m	285 w	289 m	
260 m	259 w	262 m	262 m	262 m	266 m	263 w	269 m	ν ₂ (E)
	249 w sh				250 w sh	247 w	245 m	
215 m	214 w	217 m	217 m	217 m	216 m	216 w	213 m	
197 w	192 vw	197 m	197 w	196 w sh	197 w			ν ₂ (E)
171 w	169 vw	171 w	173 w	174 w	173 w		165 w sh	
	141 w						149 w sh	包含 Ln ³⁺ 振动模式
122 vw	118 vw	125 w	125 w	124 m	120 m		137 m	
114 vw	115 vw							
103 vw	102 vw	104 w	103 w	103 m	101 w		105 w	
							90 w	
							77 w	
59 vw	57 vw	60 w	59 m	57 w				

s= 强峰, m= 中等, w= 弱峰, v= 极, sh= 肩峰

* 可能是杂质峰

在 HoPS_4 中, ${}^5F_5 \rightarrow {}^5I_8$ 跃迁在 371 cm^{-1} 处出现一个弱峰; 而在 ErPS_4 中, ${}^4F_7 \rightarrow {}^4I_{15/2}$ 跃迁则在 379 cm^{-1} 处出现一个弱峰。当用 488 和 457.9 nm 的激光时, 得到 CePS_4 的 Raman 图谱与用 514.53 nm 激光时的一样, 而 HoPS_4 和 EuPS_4 的 Raman 图谱中发光行为则变得更加明显。

四方 LnPS_4 化合物的 Raman 光谱是根据 PS_4^{3-} 阴离子的振动模式加以分析和归属^[1]。该 PS_4^{3-} 阴离子具有 T_d 对称性, 根据 T_d 模型对 PS_4^{3-} 的点群分析结果为:

$$\Gamma(T_d) = A_1 + E + F_1 + 3F_2$$

其中, A 为单重简并对称类, E 为双重简并对称类, F 为三重简并对称类。由特征标表得知 F 为转动跃迁, 有一个 F_2 为平台跃迁, 所以剩下的简正振动的对称类型有:

$$\Gamma_{\text{vb}}(T_d) = A_1(\text{R}) + E(\text{R}) + 2F_2$$

(R, IR)

其中 R 为 Raman 活性, IR 为红外活性。

LnPS_4 晶体属四方晶系, 空间群为 $I4_1/acd$ ($Z=16$), 点群为 D_{4h} 。 PS_4^{3-} 阴离子基团处于 $C_2(\gamma)$ 位。由相关对称分析可以建立以下的相关图(见图 2), 其中 R_x, R_y, R_z 分别为绕 x, y, z 轴转动的对称类; T_x, T_y, T_z 分别为沿 x, y, z 轴方向的平动对称类。

从图 2 可以预期的振动模式有:

$$\Gamma_{\text{vb}}(D_{4h}) = 5A_{1g}(\text{R}) + 4A_{2u}(\text{IR}) + 5B_{1g}(\text{R}) + 4B_{2g}(\text{R}) + 9E_g(\text{R}) + 9E_u(\text{IR})$$

从图 2 还可以看到作为自由离子处理的 $\text{PS}_4^{3-}(T_d)$ 具有 Raman 活性的振动模式与 LnPS_4 晶体(D_{4h})中相应的振动模式关联为:

$$\nu_1(A_1) - A_{1g}, B_{1g}, E_g$$

$$\nu_2(E) - 2A_{1g}, 2B_{1g}, 2E_g$$

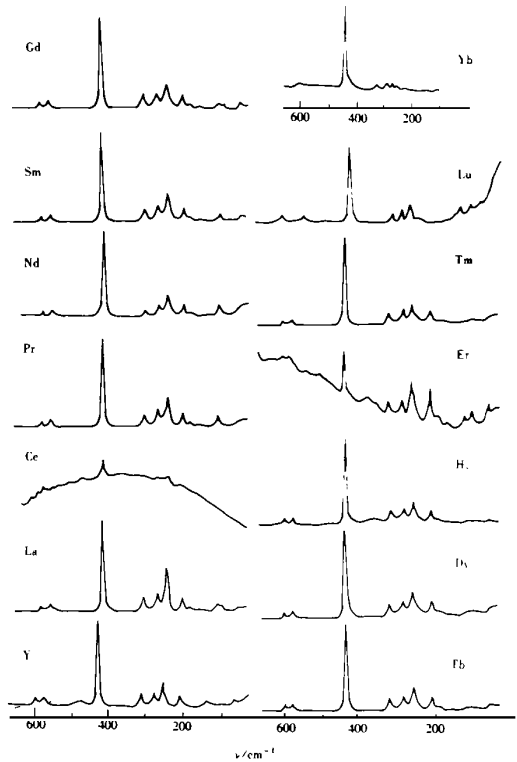


图 1 LnPS_4 的 Raman 光谱图

图谱由 514.53 nm 的氩离子激发获得(YbPS_4 图谱由 488 nm 激发^[4]获得)

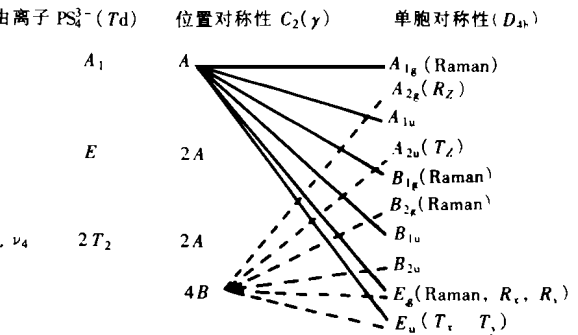


图 2 LnPS_4 Raman 谱带的归属^[1]

$\nu_3, \nu_4(T_2) - A_{1g}, B_{1g}, 2B_{2g}, 3E_g$

具体分析例子见表 2。

从图 1 可以看出, 这些化合物的 Raman 图谱非常相似。在 430 cm^{-1} 附近的强峰可归属为 PS_4^{3-} 四面体阴离子的对称伸缩振动 ν_1 , 而 $200 \sim 320\text{ cm}^{-1}$ 区域的峰则对应于对称弯曲和不对称弯曲振动 ν_2 和 ν_4 。从 LaPS_4 到 YbPS_4 , 价键对称伸缩振动频率 $\nu_1(A_1)$ 的变化情况分别为 $\text{La } 425, \text{Ce } 426, \text{Pr } 427, \text{Nd } 427, \text{Sm } 431, \text{Gd } 434, \text{Tb } 434, \text{Dy } 436, \text{Ho } 436, \text{Er } 437, \text{Tm } 437, \text{Yb } 438\text{ cm}^{-1}$ 。事实上, 可以对 LnPS_4 化合物中的结构参数^[6] (平均的 P-S 键键长 d_a) 和相应的 Raman 光谱中最强的振动模式(对称伸缩振动 ν_1) 与三价稀土离子半径 $r_{\text{Ln}^{3+}}$ ^[7] 建立一种关系, 如图 3

所示。从图中可以看出, 随着镧系收缩, d_a 也随之变小, 而 Raman 光谱中对称伸缩振动频率 ν_1 的波数则有规律地上升。也就是说, 有效弹性常数或者对称伸缩振动频率随 P-S 键键强的增加而增加, 即随 P-S 键键长的减小而增加, LnPS_4 的结构化学研究^[6] 表明, P-S 键的缩短与镧系收缩相联系, 对于较小的稀土离子, 其 Ln-S 键会变得短而强。

对于非四方的 LuPS_4 (单斜晶系), 其 Raman 光谱也明显显示出 PS_4^{3-} 阴离子的图谱。然而, 该图谱与同一系列的四方 LnPS_4 化合物的图谱有明显的不同, 尤其是两个 $\nu_3(T_2)$ 峰的间隔较大, $\nu_2(E)$ 的谱带相对较弱。图 3 中 LnPS_4 的 ν_1 值明显偏离所有四方相 ν_1 值所形成的直线。因为 LuPS_4 已不再属四方晶系, 而是单斜晶系, 其单胞属于另一点群。

表 2 PrPS₄ 的 Raman 谱带的归属^[1]

Raman 谱带	T_d^{17}/cm^{-1}	D_{4h}/cm^{-1}
伸缩振动:	$\nu_3(T_2): 548$	$A_{1g} 597(w)$
		$B_{1g} 575(w)$
		$2B_{2g} 585(vw)$
		$3E_g 579(vvw), 571(vw)$
	$\nu_1(A_1): 416$	$A_{1g} 426(vs)$
		$B_{1g} 419(vw, sh)$
		$E_g 412 \sim 415(vvw)$
变形振动:	$\nu_4(F_2): 270$	$A_{1g} 313(w-m)$
		$B_{1g} 276(w)$
		$2B_{2g} 285(vw)$
		$3E_g 244(vw)$
	$\nu_2(E): 215$	$2A_{1g} 254(m), 208(w-m)$
		$2B_{1g} 187(vw), 168(vw)$
		$2E_g$

ν 为相应于括号中振动模式的振动频率

d_a 也随之变小, 而 Raman 光谱中对称伸缩振动频率 ν_1 的波数则有规律地上升。

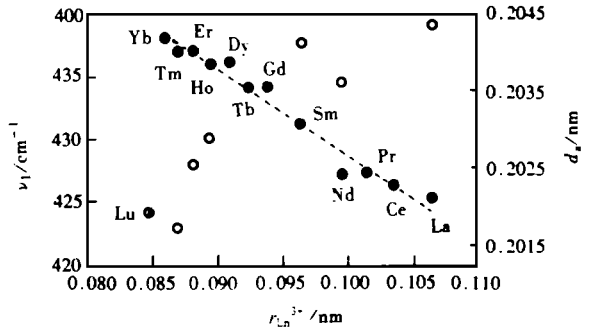


图 3 对称伸缩振动频率 ν_1, d_a 与 $r_{\text{Ln}^{3+}}$ 的关系

● : ν_1 ; ○ : d_a ; ○ : LuPS_4 的 ν_1 值

参考文献

- 1 Wilbelmann C, Brockner W, Eisemann B, et al. Kristallstruktur und schwingungsspektrum des praseodym-orthothiophosphates PrPS_4 . Z. Naturforsch, 1984, 39(A): 190.
- 2 Volonina A N, Kouzbichina T B, Maximova S I, et al. The preparation, structure and optical properties of NdPS_4 . Zh. Neorg. Khim., SSSR, 1987, 32: 2899.

- 3 Palkina K K, Maksimova S I, Chibiskova N T, et al. Synthesis and structure of samarium tetrathiomonophosphate. Zh. Neorg. Mater. SSSR, 1984, 20: 1557.
- 4 Lerolland B, Mcmillan P, Molinie P, et al. Synthesis and characterization of GdPS₄. Eur. J. Solid State Inorg. Chem., 1990, 27: 715.
- 5 Huang Zhongle, Cajipe V B, Lerolland B, et al. Luminescence of Tb³⁺ and Ce³⁺ in LnPS₄. Eur. J. Solid State Inorg. Chem., 1992, 29: 1133.
- 6 Huang Zhongle. Contribution to the study of rare earth thiophosphates: structure and physical properties; [dissertation]. France: University of Nantes, 1994.
- 7 Templeton D H, Danben C H. Lattice parameters of some rare earth compounds and a set of crystal radii. J. Am. Chem. Soc., 1954, 76: 5237.

Raman Spectroscopy of Series Compounds of the Rare Earth Thiophosphate(LnPS₄, Ln=Y, La ~ Lu)

Huang Zhongle(*Department of chemistry, Xiamen University, Xiamen 361005, China*), Cajipe Victoria, Molinie Philippe (*Institute of Materials of Nantes, 44322 Nantes Cedex 3, France*)

The Raman spectroscopy study of LnPS₄ series compounds with tetragonal xenotime structure shows that the symmetrically stretching vibration frequency ν_1 increases linearly with the lanthanide contraction, i. e., the decrease of the effective ionic radius $r_{Ln^{3+}}$. Moreover, the ν_1 frequency for the non-tetragonal LuPS₄ falls off the line running through the corresponding values for the tetragonal phases. This tendency is consistent with their structural modifications.

Keywords: Rare earths, Rare earth thiophosphate, Raman spectroscopy, Lanthanide contraction

收稿日期: 19970709

* * * * *

3050 种期刊联合征订启事

《中国稀土学报》已参加“全国非邮报刊联合征订”，并入编《全国非邮发报刊联合征订目录》。该目录编入了 70% 以上的非邮发报刊，覆盖了自然科学和社会科学的全部领域，分综合版、社科版、科技版和电脑版四种版本出版。需要者向半导体杂志社全国非邮发报刊联订服务部函索即寄(免费)。《目录》中所列期刊均已全权委托该部征订，所有刊物均不破季订阅。本刊特此通告读者，请直接汇款向该部订阅，不必先索取《联订目录》，本刊年订价 60 元，英文版《Journal of Rare Eerths》国内年订价 80 元。该部的地址及银行账号如下：

户头全称：联订服务部

账 号：605248—1—003734

开户银行：工商银行天津市尖山分理处

邮政编码：300220；电话及传真：(022)28345545

地 址：天津市陈塘庄岩峰路电子部 46 所半导体杂志社