

祝賀 盧嘉錫 蔡启瑞 教授从事化学工作五十年学术讨论会

论文集

第三册

(共五册)



福建·厦 门
1986年11月12日—15日

结构化学的概念和方法在激光晶

体物理学研究中的应用

罗遵度

(中国科学院福建物质结构研究所)

摘 要

一、自激活激光晶体发光浓度猝灭效应与晶体的结构、化学组成关系的研究

要增加单位体积中的发光中心数目—激活离子数—而又不受发光浓度猝灭的影响而减低单位体积的实际发光强度,要求激活离子之间在结构上有较大的隔离,它又对应于晶体结构不能很紧凑——其熔点低些或最多等于1200°C。另一方面,作为一种激光材料却要求晶体有尽可能紧凑的结构,以便有器件所要求的足够大的硬度、热导和物理化学稳定性。本文从离子间能量传递微观过程的分析中,引进了一个可以计及激活离子之间隔离基团化学键特性的参数 $I = \Delta X \cdot \frac{R_+}{R_-}$, 说明了I值最小的晶体中,激活离子有最小的发光浓度猝灭效应,是可以把上述两种相互矛盾的要求统一于一体的材料(参数I的表达式中 ΔX 是基团中阴阳离子电负性差, R_+ 是其阳离子的半径, R_- 是其阴离子的半径)。I值与激活离子发光浓度猝灭效应关系的这种理论为后来的实验数据所证实。(见表一)

我们从众多的自激活晶体中选择了硼酸铝钕作为材料研制对象,多年来国内外学术界普遍认为这种晶体难生长,对其优良性能也曾

产生一些怀疑。基于对它的上述本质认识，我们坚信只要克服了晶体生长难关，它必能成为一种有实用价值的优良激光晶体材料。研究工作已取得突破性进展，被确认为居国际领先水平。本文介绍了我们所研制成的晶体的尺寸、光学质量和脉冲激光输出特性。

表一、单位猝灭比下的铷离子浓度 N_{ug} 与参数 I 的大小之间的关系

晶体化学式	空间群	I	N_{ug} ($\times 10^{21}/\text{cm}^3$)
$\text{NdAl}_3(\text{BO}_3)_4$	$D_{3d}^7 - R32$ $C_{2h}^6 - C2/c$	0.23	2.17
$\text{LiNdP}_4\text{O}_{12}$	$C_{2h}^3 - P21/c$	0.37	1.62
$\text{NaNdP}_4\text{O}_{12}$	$C_{2h}^3 - P21/c$	0.37	1.55
$\text{NdP}_5\text{O}_{14}$	$C_{2h}^3 - P21/c$	0.37	1.56
$\text{Na}_5(\text{WO}_4)_4$	$C_{4h}^6 - I41/a$	0.67	0.95
$\text{K}_5(\text{MoO}_4)_4$	$D_{3d}^5 - R3m$	0.67	0.75
$\text{NdMgAl}_{11}\text{O}_{19}$	$P63/mmc$	0.86	0.25

二、晶体的结构特征与可调谐激光晶体探索

在以过渡族离子（如铬离子）为激活剂的可调谐激光晶体研究中，国外学者认为应寻找晶胞参数大的晶体作为基质。其目的是获得铬离子位置的弱晶场。我们综合分析了发射强度、量子效率、调谐波长、调谐宽度各方面的要求，提出应想法找到黄昆—里斯数大而铬离子位置晶场强度又小的晶体，简单地拉大激活离子与配位阴离子（如 O^{2-} 、 Cl^- 等）的距离不能同时达到上述两方面的要求。提出高电价阳离子对阴离子的极化是达到上述要求的好方法。另外还指出在某种结构条件下次近邻阳离子与配位阴离子形成较强的 σ 键有利于这种极化效应。把结构化学的这种基本概念与晶格动力学—晶体光谱学的分析结合起来，开辟了掺铬可调谐激光晶体研究的一条新途径。本文报告了我们在几种钨酸盐、铌酸盐、钽酸盐、钼酸盐中所获得的实验结果。我们的这一新设想引起国际同行的广泛注意。西德学者Hube，在我们之后研究了 $Cr^{3+} : Al_2(WO_4)_3$ 这一体系。

质谱同位素丰度计算的通用方法

蔡元坝 陈振涛

(中国科学院福建物质结构研究所)

摘 要

质谱同位素丰度计算程序最重要应用之一是提供含有多种同位素的过渡金属原子簇化合物、有机金属、配位化合物及中等质量分子和高分子材料的鉴定和识别。本程序运用直接对数法与对比法(改进对数法)进行设计。程序具有通用灵活快速特点,只要输入化学式元素数数目、方案参数和阈值,即可快速输出丰富而复杂的质谱簇峰图。本程序运用 FORTRAN IV 语言编写,在 PDP-11/70 电子计算机上运行。

前 言

质谱技术,一开始就被物理学家选择作同位素测定的方便而有效的方法。继后,化学家才把它用于分析有机化合物和可挥发的有机金属化合物。近年来,随着新电离技术的发展,因而有可能对中等质量范围(1000—10000 amu)的有机分子,如聚合度为100的聚苯乙烯齐聚物、牛胰岛素、胰高血糖素等有机大分子进行质谱研究。但随着质量数增大,很多化合物的分子离子或碎片离子,不再象质量数低于1000 amu以下时主要以单峰的形式出现,而代之以横跨八个至三十多个质量数范围的复杂的多峰谱。这是由于在大质量范

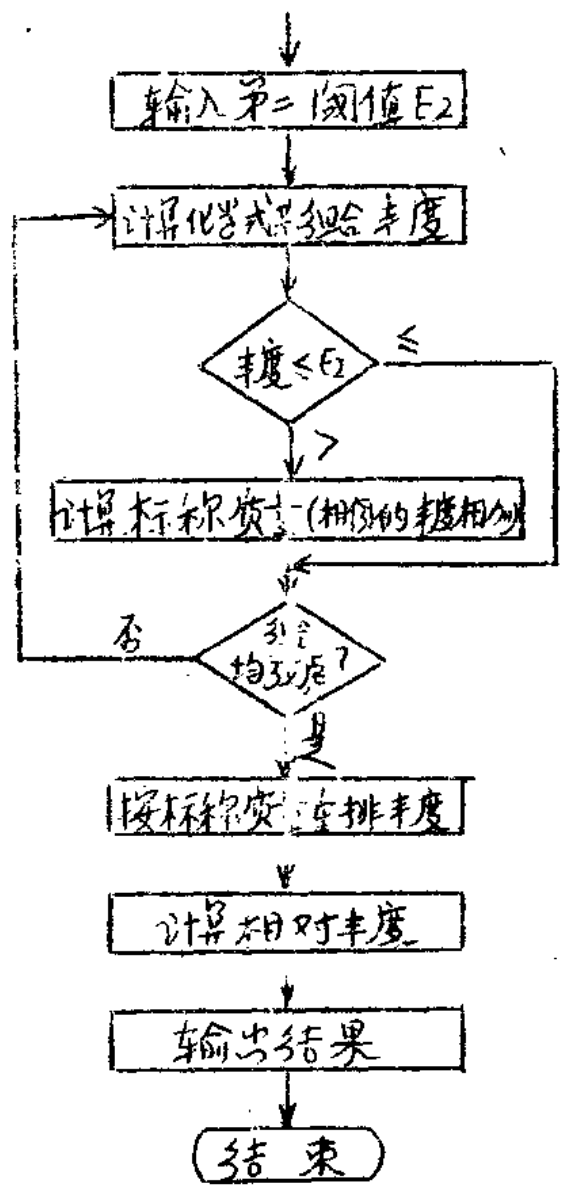
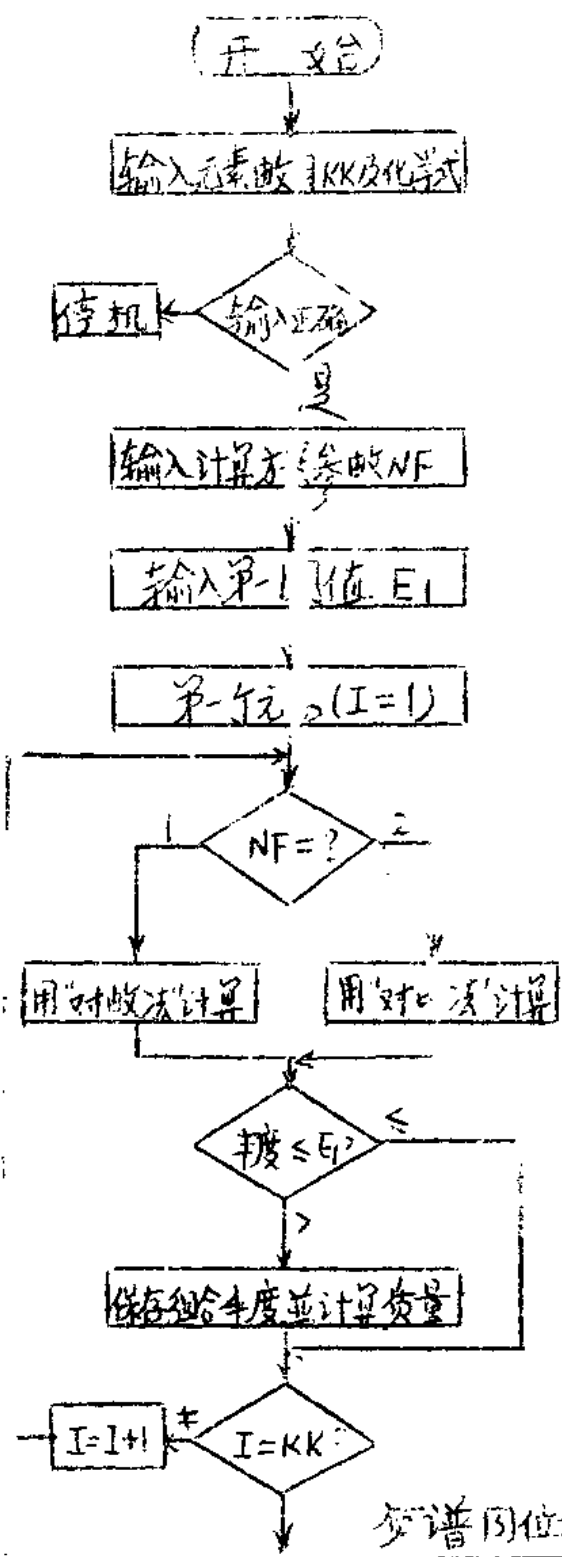
同下的离子，每个元素在化合物中出现的次数很多，因而使原来在低质量时不起重要作用的低丰度的同位素起了重要的贡献。例如， ^{13}C 在自然界中相对于 ^{12}C 仅有1.1%贡献。在苯乙烯小分子离子 C_8H_8 中，其最丰的同位素峰出现在仅含 ^{12}C 原子的 $^{12}\text{C}_8^+\text{H}_8\text{m/z}$ 104处。这时分子中含有一个 ^{13}C 的 $^{13}\text{C}_1^{12}\text{C}_7^+\text{H}_8$ 离子，它的丰度仅为最丰同位素峰的8.8%。然而对聚合度为100的聚苯乙烯($\text{C}_{804}\text{H}_{810}$)则含有一个 ^{13}C 的 $^{13}\text{C}_1^{12}\text{C}_{803}^+\text{H}_{810}$ 的同位素峰约为仅含 ^{12}C 的 $^{12}\text{C}_{804}\text{H}_{810}$ 的同位素峰的九倍。这时出现在分子离子簇峰中最丰的离子种是 $^{12}\text{C}_{795}^{13}\text{C}_9^+\text{H}_{810}$ (1)。

另一方面，我们为了配合化学模拟生物固氮模型化合物的质谱研究特别含有Fe—Mo—S原子簇化合物的研究也必须对质谱同位素丰度进行计算以与实验谱比较。我们知道过渡簇元素一般都含有多种同位素。例如Mo、Ru、Os含有7种同位素，Pd、Pt、Hg含有6种同位素，Ti、Ni、Zr、W含有5种同位素，Fe、Cr含有4种同位素等。这使得我们有可能利用这些多同位素所构成的丰富而复杂的簇峰，作为分子离子或碎片离子元素组成的判据。这些簇峰随着离子组成的不同而出现特征的结构。这对含有一种以上多同位素元素的有机金属络合物，如 $\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{MoGeEt}_3$ 、 $(\text{Et}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{Cl})\text{GeMe}_3$ 、 $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Ge})_2\text{Hg}$ 、 $[\text{PtCl}_2(\text{C}_2\text{H}_4)]_2$ 类络合物和过渡金属原子簇化合物尤有意义。例如 $\text{Mo}_4\text{C}_{24}\text{H}_{60}\text{P}_6\text{S}_{16}$ ，在 m/z 1416至 m/z 1447范围内可观察到一簇特征的同位素峰信号。而在

[$\text{Mo}_3(\text{Pt}_2\text{PS}_2)_3(\text{S}_2)_3\text{S}$] 中, 在 m/z 961 至 m/z 983 (最大在 m/z 973), 有一簇强峰出现 [2]。利用这丰富而复杂的同位素簇峰来作为离子组成结构鉴定的另一意义是, 一般过渡金属原子簇化合物都具有难汽化在加热时又易分解的矛盾, 因而造成在精测质量数和亚稳扫描时因峰强较弱难以测量的困难。而离子同位素簇峰谱, 一般则容易获得。但这些由实验获得的同位素丰度分布谱还必须与理论计算谱进行比较方能加以确认。而用手工计算过渡金属原子簇化合物, 尤其含有多个 Mo 的化合物是颇为费时的。这就给我们提出了质谱同位素计算的通用程序设计任务。

参 考 文 献

- (1) Matsuo, T et al Anal chem 1979, 51, 1329-1331
- (2) H. Keck et al Inorg chim Acta 1984, 83, L31-32
- (3) James A. Yergey Int J Mass Spectrom Ion phys 1983, 52, 337-349
- (4) Chang S. Hsu Anal chem 1984, 56, 1356-1361
- (5) 陈振涛、蔡元坝, 质谱同位素长度计算的通用程序 待发表。
- (6) 蔡元坝等 结构化学 待发表。
- (7) 向在筠、戴 亮 结构化学 1982, 1, 51-56。



多谱同位素丰度计算程序框图

甲酸钇晶体材料的研究

林景臻 刘苏星

(福州大学化学系)

摘 要

钇的甲酸盐有两种：无水甲酸钇 $Y(HCO_2)_3$ (简称 YFA) 和二水甲酸钇 $Y(HCO_2)_3 \cdot 2H_2O$ (简称为 YFD)。YFA 晶体属三方晶系，空间群为 $R\bar{3}m$ 。据文献报导，YFA 的粉末倍频效率比一水甲酸钇高 20 倍，是 KDP 晶体的几百倍。作为非线性光学材料，YFA 晶体很有前途。至今国内外尚未见到该晶体生长报导。YFD 晶体属正交晶系，空间群为 $P2_12_12_1$ 。1983 年 A. E. AHMPEHMYK 等人在一篇文章中提到可用水溶液降温法或蒸发法生长晶体。本文拟对这两种晶体材料的研制作进一步深入的探讨。

为了探索单晶的生长条件，本文首次给出了 2% 甲酸水溶液中甲酸钇溶解度和过饱和度曲线，以及 $35.0 \cdot 45.0 \cdot 60.0^\circ C$ 的 $Y(HCO_2)_3-HCOOH-H_2O$ 体系等温相图 (图 1)，并对 H. M. ЧАПАМЕТНА 50°C 同体系的等温相图的失误之处作了更正。由甲酸钇溶解度和过饱和度曲线可见： $< 68.0^\circ C$ 的溶液中稳定固相为 YFD， $> 68.0^\circ C$ 为 YFA， $68.0^\circ C$ 为三相点。由图 1 可见，YFA 在高温高酸度区域稳定存在，YFD 则在低温低酸度区域稳定存在。两者的溶解度都随甲酸含量的增加而减少。在 $35.0^\circ C - 60.0^\circ C$ 温度范围内，随着温度的升高，YFD 的溶解度增大，而 YFA 则几乎不变；三相点向低酸度区移动。在略高于 $68.0^\circ C$ 的等温相

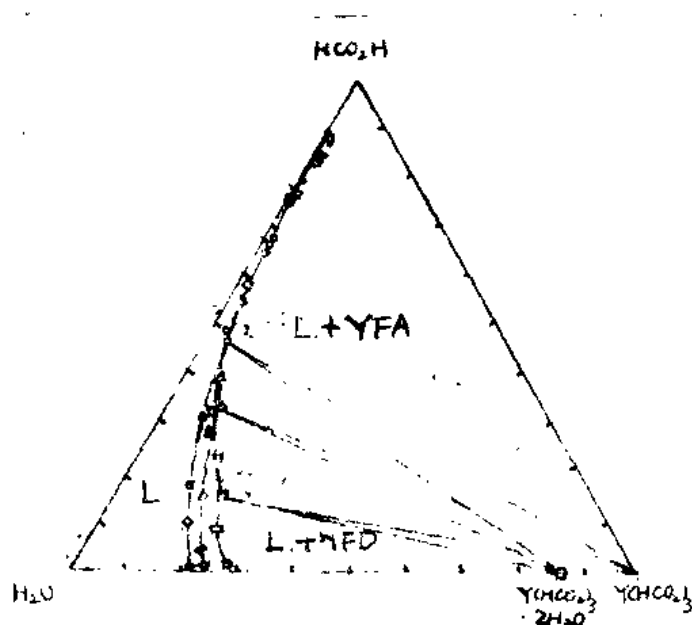


图1 35.0°, 45.0°, 60.0°C $\text{YHCO}_3\text{--HCO}_2\text{H--H}_2\text{O}$ 体系等温相图
○为35.0°C; △为45.0°C; □为60.0°C

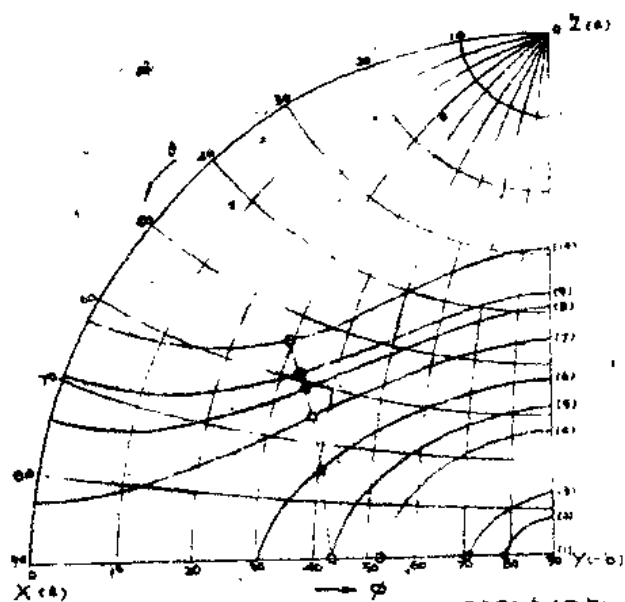


图2 YFD各种基体液生长时的晶型、尺寸、位置、取向和最佳正解角 (见点)

(1) 0.60 μm	(2) 0.70 μm	(3) 0.71 μm	(4) 0.74 μm	(5) 0.76 μm
(6) 0.81 μm	(7) 0.87 μm	(8) 0.96 μm	(9) 0.98 μm	(10) 1.04 μm

图中,只剩一种固相,

YFA。综合分析上述各种情况得出结论:

YFD晶体可用2%甲酸水溶液为溶剂,降温法生长,其生长温度区间可选择在 60.0°C 到室温。YFA晶体生长条件要求较苛刻,只能用恒沸蒸发法生长。

以30%甲酸水溶液为溶剂,在 80°C 恒温蒸发17天得到透明,外型完整的YFA单晶体(约 1 mm^3)。

开展了YFD晶体的生长研究。探讨了不同溶剂、不同甲酸浓度以及精晶取向对YFD晶体生长的影响。在2%甲酸水溶液中,以 $\langle 010 \rangle$ 和 $\langle 101 \rangle$ 锥帽作晶种,生长出了最大尺寸为 $45 \times 25 \times 25\text{ mm}^3$ 的光学质

量的YFD晶体。

利用YFD折射率数据，计算了YFD晶体在基波从 $1.064\mu\text{m}$ 到 $0.674\mu\text{m}$ 的各种波长的I型和II型倍频相位匹配图（图2和图3）以及相应的有效非线性系数，找到了它们的最佳相位匹配角，描述了相对有效非线性系数的最大值随基波长的变化规律（图4和图5）。还计算了和频（ $1.064\mu\text{m}+0.532\mu\text{m}\rightarrow 0.355\mu\text{m}$ ）的最佳相位匹配

角。计算结果说明：

YFD晶体在相位匹配条件下能够实现可见和近红外波段各种波长的转换过程。I型倍频最佳相位匹配角方向与YFD晶体的自然面（101）仅偏离 2.7° ，I型和频器件加工也可利用该晶体的自然面（110）或（101）。

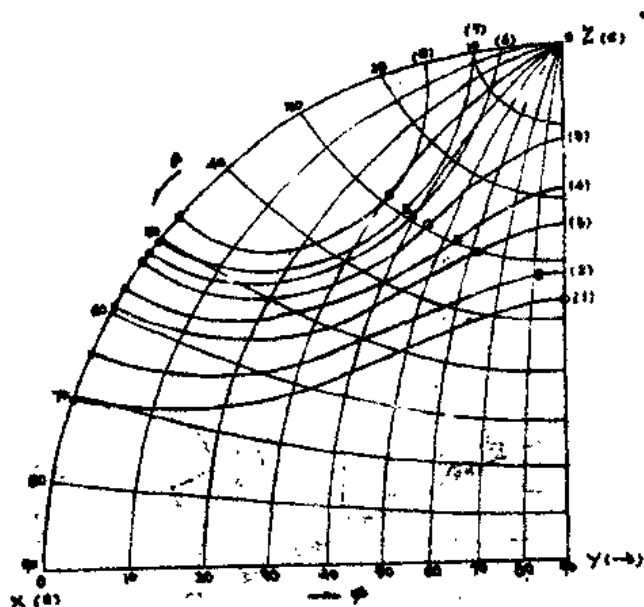


图3 YFD各种基波波长对应的I型相位匹配角随基波长的变化规律（度）

- | | | | |
|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| (1) $0.674\mu\text{m}$ | (2) $0.710\mu\text{m}$ | (3) $0.746\mu\text{m}$ | (4) $0.810\mu\text{m}$ |
| (5) $0.872\mu\text{m}$ | (6) $0.940\mu\text{m}$ | (7) $0.989\mu\text{m}$ | (8) $1.064\mu\text{m}$ |

在 $0.200-1.000\mu\text{m}$ 测定范围内测试了YFD晶体的透过特性曲线。透明波段为 $0.250-1.000\mu\text{m}$ ，透过率达90%左右。对YFD晶体进行了 $1.064\mu\text{m}\rightarrow 0.532\mu\text{m}$ I型倍频相位匹配实验。在 $\theta=46.9^\circ$ ， $\phi=0.2^\circ$ 时，获得了输出功率最强的 $0.532\mu\text{m}$ 的激光。并测试到其它各相位匹配

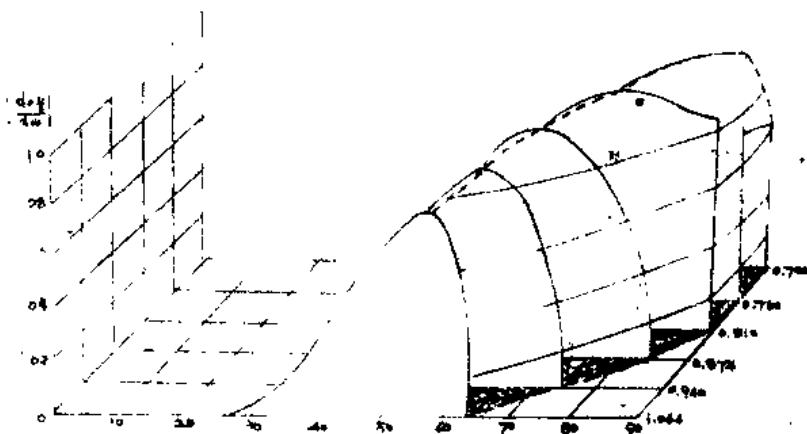


图4 各种基座长度的相对有效非线性系数随分布角 θ 的变化 (II型)

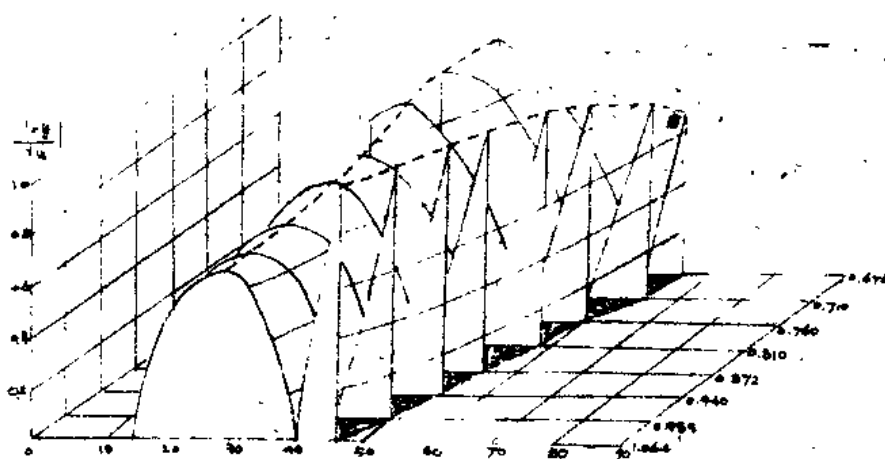


图5 各种基座长度的相对有效非线性系数随分布角 θ 的变化 (I型)

点的 θ 、 ϕ 角度。其实验结果与计算所得的相位匹配曲线相当符合，从而验证了理论计算结果。

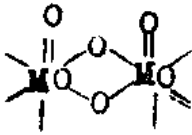
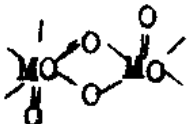
余秀芬 杨融生 李俊葵

(福州大学化学系)

关于含氧桥双核钼(V)原子簇化合物的研究在国际上是很活跃的,特别是双桥型簇合物被认为可能是钼酶的活性中心。本文合成和测定了五个有代表性簇合物的晶体和分子结构,并进一步开展了电子结构的研究。现综述如下

一、簇合物的结构化学研究

本文测定的五个新颖的含氧桥簇合物的晶体结构为 $(\text{QH})_4(\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{NCS})_6)(\text{I})$ (1), $\text{H}(\text{PyH})_3[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{II})$ (2), $(\text{QH})_3[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{O} \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \text{COO} \end{array}) (\text{NCS})_4](\text{III})$ (3), $(\text{PyH})_3[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{CH}_3\text{CH}) (\text{NCS})_5](\text{IV})$ (3) 和 $(\text{PyH})_4[\text{Mo}_2\text{O}_3\text{SO}_4(\text{NCS})_6](\text{V})$ (4), 其簇阴离子构型示于图(1), 其中(I)化

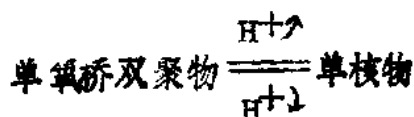
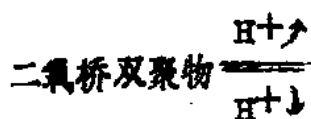
合物的簇核具有  和  顺、反两种异构体, 而反

式构型到目前只报导过一篇[5]。(II)化合物在烯烃环氧化反应中, 具有比羧基钼更为优良的催化性能, (III)和(IV)为双核钼配位环境不对称的簇合物, 这种结构还未见报导过。(V)为 $\mu\text{-O}-\mu\text{-SO}_4$ 双核钼化合物, 人们基于了解钼酶在含氧阴离子的催化反应中的作用

($\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-$, $\text{SO}_4^{2-}/\text{SO}_3^{2-}$) 对无机酸作为整合桥的双核钼化合物特别感兴趣, 通过X射线结构分析已唯一确定其为钼六配位结构[6]。

在测定的五个晶体结构中, 双氧桥双核钼簇合物的 $\text{Mo}-\text{Mo}$ 键长在 $2.56 \sim 2.59 \text{ \AA}$, $\text{Mo}-\text{O}_b$ (桥氧) 之间距离 $1.90 \sim 1.96 \text{ \AA}$ 比正常单键的键长短 $0.2 \text{ \AA}$ 左右。这些键的性质有必要我们进行深入的探究。

另外,在五个晶体的结构中, O_b 与阳离子或结晶水都生成 $O_b \cdots H-N$ 和 $O_b \cdots H-O$ 分子间氢键,说明桥氧比端氧具有较大的电负性。EHMO 的计算也证明 O_b 原子的电荷密度最大。因此也解释了双核物与单核物之间随溶液酸度变化的下列转化规律



这是由于 O_b 原子的电负性最大,最容易受 H^+ 质子攻击的结果。

由此,对文献〔7〕提出的在烯烃环氧化反应中,(II)化合物的配位水为过氧化物 $ROOH$ 取代及过氧化物的 H 与端基氧 O_t 接触的催化机理,而根据上述的桥氧的性质,我们认为氢原子 H 应与 O_b 相联更符合实验事实。

三、簇合物的簇核 $Mo_2O_4^{2+}$ 成键性质的量子研究

我们对模型物 $(Mo_2O_4(OH)_4(NCS)_2)^{4-}$ 进行了 EHMO 研究。计算采用 R. Hoffman 程序,所得出的电子集居分布,部分原子净电荷如图(2)所示, $O_t-MO_1-O_b-MO_2-O_t'$ 键上有较多的电子集

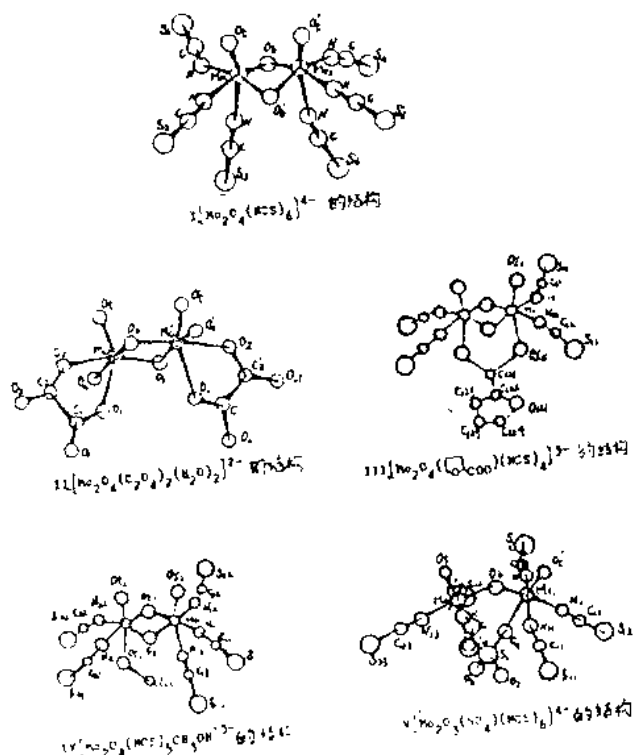


图1. 若干含氧桥双核 $Mo(V)$ 簇阴离子的结构

图1 若干含氧桥双核 $Mo(V)$ 簇阴离子的结构

居, 经分子轨道分析, 可作出 d-P 大 π 键的示意图 (3), 显示了较强的 d-P 大共轭 π 键的存在。Mo-Mo 之间集居数不大, 它们的 d_{xy} 轨道相互重叠, 形成 Mo-Mo 金属键的 σ 部分。而彼此的 d_{xz} 和 d_{yz} 轨道

形成 Mo-Mo 相互作用的 π 和 δ 部分, 从电子集居分布看, Mo-

Mo 直接相互作用较弱, 成簇的稳定性主要是通过五中心 d-P 大 π 键来维持的。

四、电子光谱和电子结构的 CLD-MO 处理

根据双桥型双核钼 (V) 六配位化合物晶体均呈深红色, 表明簇络以外配体的性质对电子光谱影响较小。基于这些事实, 我们采用了 M-L 键与簇核金属的剩余 d 轨道分开处理的 CLP-MO 方法处理以 D_{2d} 为基准, 推导双桥型簇合物的电子吸收谱带与 Mo-Mo 间距 R 的关系, 其计算结果与实验值比较列于表 (1), 符合程度还是比较好的。同时该法对簇合物的金属键、磁性稳定性也能满意地解释。

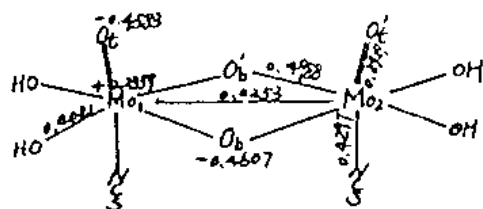


图2 模型物的构型、重叠集居数和部分净电荷

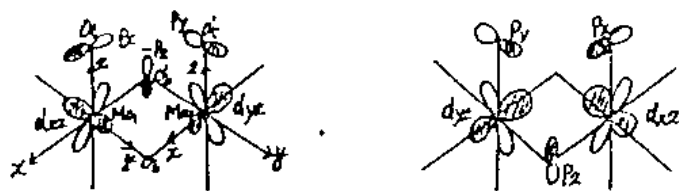


图3 $Mo_2O_4^{2+}$ 簇络中的 d-p 大 π 键示意图

表1 若干双桥型双核Mo(V)簇合物电子谱带与理论值的比较

簇合物	Mo-Mo(A)	项目	电子吸收谱带 (nm)			
			I	II	III	IV
$\{[Mo_2O_3S(C_2O_4)_2]_2(2O_4)\}^{6-}$	2.667	实验值	280	320	/	470
		计算值	283	323	387	468
$[Mo_2O_3S(R-pdta)]^{2-}$	2.656	实验值	283	313	/	463
		计算值	277	317	381	461
$Mo_2O_3S[S_2P(O)Pr]_2$	2.69	实验值	290	335	400	/
		计算值	294	335	402	/
$[Mo_2O_4(C_2O_4)_2(H_2O)_2]^{2-}$	2.565	实验值	215	360	422	489
		计算值	309	357	426	490
$[Mo_2O_4(S-C_4E_4)]^{2-}$	2.569	实验值	309	/	394	476
		计算值	311	359	429	490
$[Mo_2O_4(S-his)_2]^{2-}$	2.552	实验值	303	/	417	474
		计算值	304	352	418	487
$[Mo_2O_4(R-pdta)]^{2-}$	2.533	实验值	298	/	388	461
		计算值	298	345	407	484

* 以上实验值除第四化合物外作者测得外,其他均为文献值。

参 考 文 献

- (1) 余秀芬, 张汉辉, 刘添良, 卢嘉锡, 福州大学学报, No.1, 84(1983)
- (2) Yang Rongsheng, Yu Xiufen, J. Struct. Chem., Vol.4, No. 1(1985)
- (3) Yu Xiufen, Ji Xinghau, Kexue Tongbao, in press
- (4) Yang Rongsheng, Yu Xiufen, J. Struct. Chem. Vol.3, No.2, 101(1984)
- (5) W. Vonkarl; H. Manfred; et. al., Angew.Chem. 95, 499(1983)
- (6) B. Jezowska-Trzebiatowska; M.F.Rudolf, Prog. In Inorg. Chem., 22, 90(1977)
- (7) J. Sobczak and J.J.Ziolkowski, J.Less. Comm. Met., 54, 156(1977)