

新型特效 Na 离子吸附剂 $\text{Li}_{1-x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ 的光谱研究

孙建之^{1, 2}, 邓小川¹, 宋士涛^{1, 2}, 魏述彬^{1, 2}, 马培华¹

1 中国科学院青海盐湖研究所, 青海 西宁 810008

2 中国科学院研究生院, 北京 100039

摘 要 采用高温固相法合成了新型特效 Na 离子吸附剂 $\text{Li}_{1-x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ 。用 XRD, FTIR, Raman 等手段研究了其结构形态; 对材料的激光拉曼光谱和红外光谱进行了研究和指认; 并对其吸附性能进行了研究。结果表明少量 Al 的加入未影响到 $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 的晶体结构, 但使 $\text{Li}_{1-x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ 对 Na 离子产生了特效吸附作用, 可用于高纯锂盐制备过程中微量杂质钠离子的分离。其最佳吸附条件为: 当 $x = 0.4$ 时, 在 pH 值为 10.0~11.0 条件下, $\text{Li}_{1-x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ 的吸附容量达到 $11.76 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

主题词 吸附剂; 含锂磷酸盐; X 射线衍射; 红外光谱; 拉曼光谱

中图分类号: O657.3; O647.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-0593(2006)10-1943-05

引 言

高纯锂盐产品广泛应用于二次电池、冶金、光通信材料、生物医药等领域, 杂质钠离子的含量对高纯锂盐的品质有着重要的影响, 使其无法达到更高的应用要求^[1, 2]。目前, 在锂盐生产过程中除去微量钠离子的难度很大, 常用的方法有溶剂萃取法^[1]、盐析法^[2]等, 其中溶剂萃取法需要消耗大量的有机溶剂, 易造成环境污染, 而且操作复杂。盐析法不能有效的去除微量钠离子。采用吸附剂吸附杂质钠离子在理论上是一个比较简捷且十分可行的方法, 但寻找合适的吸附剂一直是一个难题。国外对复合铈酸吸附剂进行了研究^[3], 可有效分离钠离子, 但其价格昂贵, 限制了其实际应用。我国具有丰富的锂资源, 尤其是近年盐湖锂资源的大规模开发, 迫切需要高效、方便、快捷的去除在锂盐生产过程中存在的杂质钠离子这一难题。因此研制质优、价廉的特效钠离子吸附剂具有十分重要的现实意义。本文针对这一问题进行了探讨, 利用固相反应法合成出了新型钠离子特效吸附剂, 该吸附剂能有效地吸附溶液中存在的微量钠离子, 解决了高纯锂盐制备过程中微量杂质钠离子的分离难题, 显示出较好的应用前景。

物质的光谱特性与本身的结构有着密切的关系, 由于 TiO_6 八面体和 PO_4 四面体相互之间的连接方式多种多样, 使磷酸钛盐具有十分丰富的结构特征, 使之具有不同的性能。本文通过多种光谱手段对不同 Al 离子含量的 $\text{Li}_{1-x}\text{Al}_x$

$\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ 进行了研究和探讨, 进一步揭示了其光谱性能和结构及吸附性能的关系。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

用美国 Thermo Nicolet Nexus 型 FTIR 红外光谱仪测定 IR 谱, KBr 压片; 用日本理学 D/max-3B 型 X 射线粉末衍射仪确定物相组成, Cu 靶, $K\alpha_1 = 0.15406 \text{ nm}$, 加速电压 40 kV, 工作电流 30 mA; 用 Nicolet Raman950 型激光拉曼光谱仪测定 Raman 光谱, 激发光波长 1064 nm, 激光功率 400 mW; 用日本 JEOL 公司 JSM-5600LV 型扫描电子显微镜观测样品形貌和粒子大小; 用澳大利亚 GBC 公司生产的 GBC-932 火焰原子吸收光谱仪测定吸附前后溶液中 Li^+ 和 Na^+ 的含量(Na 灯波长 589.6 nm; Li 灯波长 670.8 nm)。所用试剂 Li_2CO_3 , Al_2O_3 , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, 正己烷均为分析纯, TiO_2 为化学纯。

1.2 吸附剂的制备

按照 $\text{Li}_{1-x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ($x = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0$) 的化学计量比进行配料, 配料前再加总原料质量比 2% 的正己烷充分混合。在管式反应炉 450~500 °C 温度间加热反应 6~10 h, 冷至室温后在玛瑙研钵中研磨 1 h, 在 20 MPa 压力下压片, 再将压片在 1000~1100 °C 温度下煅烧 20~30 h, 冷至室温即得 $\text{Li}_{1-x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ 样品。粉末颗粒的粒径为 70~90 μm 。

收稿日期: 2005-08-10, 修订日期: 2005-10-29

基金项目: 国家“十五”重点科技攻关计划滚动项目课题(2004BA602B-01)和中国科学院知识创新工程重要方向项目(KZCX3-SW-322)资助

作者简介: 孙建之, 1976 年生, 中国科学院青海盐湖研究所博士研究生

2 结果与讨论

2.1 IR 光谱

磷酸盐的光谱活性主要由 PO_4^{3-} 基团引起。 PO_4^{3-} 自由离子的基本振动模式有四种^[4], 即 $\nu_1(A_1)$, $\nu_2(E)$, $\nu_3(F_2)$ 和 $\nu_4(F_2)$, 分别对应于 PO 对称伸缩振动、 PO_2 对称弯曲振动、PO 反对称伸缩振动和 PO_2 反对称弯曲振动。但在晶体结构中, 由于局部点对称和金属-氧基团的影响, PO_4^{3-} 的振动会发生变化^[4]。

$\text{Li}_{1-x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ 的红外吸收主要是由 PO_4^{3-} 引起的, 但其红外活性较弱。图 1(a) 为 $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 的红外光谱, 在 642.19 和 584.39 cm^{-1} 出现了强吸收峰, PO 对称伸缩振动 $\nu_1(\text{PO}_4)$ 出现于 642.19 cm^{-1} ; PO_2 反对称弯曲振动 $\nu_4(\text{PO}_4)$ 出现于 584.39 cm^{-1} ; 677.05 cm^{-1} 中强吸收归属为 TiO_4 四面体中 Ti—O 对称伸缩振动。

图 1(b) 是 $\text{Li}_2\text{AlTi}(\text{PO}_4)_3$ 的红外光谱。其谱峰的变化显示了两种化合物在结构上的差别。各峰具体确认为 $\nu_1(\text{PO}_4)$ 出现于 645.79 cm^{-1} , 较 $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 出现了蓝移^[7]; 497.15 cm^{-1} 为 PO_2 摇摆振动。 706.31 cm^{-1} 中强吸收归属为 AlO_4 四面体中 Al—O 对称伸缩振动^[8]。

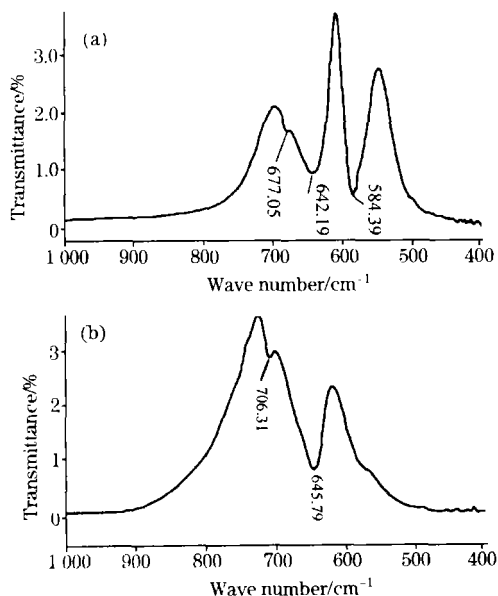


Fig 1 Infrared transmission spectra of $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ (a) and $\text{Li}_2\text{AlTi}(\text{PO}_4)_3$ (b)

图 2 是 $\text{Li}_{1-x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ 系统部分合成物的红外光谱。其谱峰的变化显示了六种化合物在结构上的改变。随着 x 值的增加, 出现了新峰, $\nu_1(\text{PO}_4)$ 的峰出现了蓝移。

2.2 Raman 光谱

红外活性取决于分子振动过程中是否发生偶极矩的变化, 而拉曼活性则取决于分子振动时极化率是否发生变化。由于无机物的振动一般出现在 $100\sim 700\text{ cm}^{-1}$, 且多为拉曼活性, 因此拉曼光谱对无机物的研究常常优于红外光谱。图 3 是 $\text{Li}_{1-x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ 的激光拉曼光谱。在某些磷酸

盐中, 存在着 PO_4 四面体形成的完整链状结构。每个 PO_4 四面体中有两个桥氧离子参与成链, 形成 P—O—P 键; 而另两个非桥氧离子则在四面体内部形成 P—O 键。表征这一链状结构的拉曼特征谱带为^[9]: $1\,346\sim 1\,232\text{ cm}^{-1}$, $1\,200\sim 1\,198\text{ cm}^{-1}$ 及 $720\sim 684\text{ cm}^{-1}$ 。在图 3 中, 并没有谱峰出现于这些谱带, 说明 $\text{Li}_{1-x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ 中不存在完整的 PO_4 链状结构。

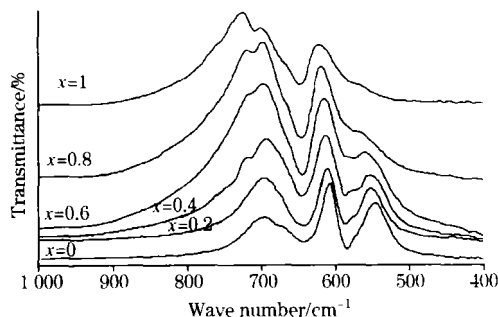


Fig 2 Infrared transmission spectra of $\text{Li}_{1-x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$

图 3(a) 是 $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 的激光拉曼光谱。 PO_4^{3-} 的四种基本振动模式在 $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 拉曼谱图中都有所体现。各谱峰的归属分别是: $1\,097.27$ 和 $1\,070.27\text{ cm}^{-1}$ 为 PO 反对称伸缩振动; 989.28 和 969.99 cm^{-1} 为 PO 对称伸缩振动; 595.86 和 580.44 cm^{-1} 为 PO_2 反对称弯曲振动; 445.44 cm^{-1} 为 PO_2 对称弯曲振动。而在 $1\,004.70\text{ cm}^{-1}$ 还出现了 PO_2 伸缩振动模式, $352.87\sim 183.17\text{ cm}^{-1}$ 的晶格振动模式也很明显。

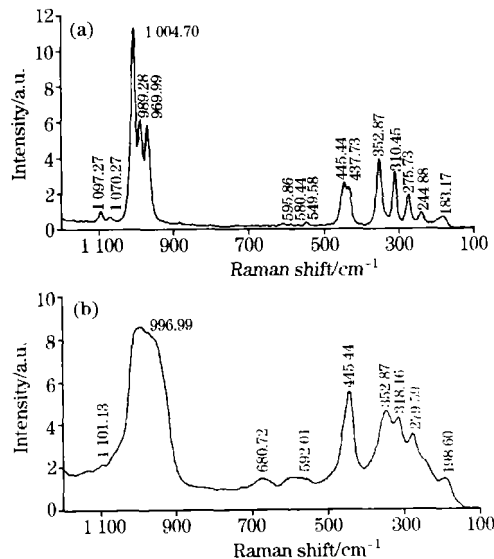


Fig 3 Raman spectra of $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ (a) and $\text{Li}_2\text{AlTi}(\text{PO}_4)_3$ (b)

由于具有相似的结构, $\text{Li}_2\text{AlTi}(\text{PO}_4)_3$ 的拉曼光谱与 $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 的十分近似, 但拉曼活性峰的数目较少, 见图 3

(b)。各谱峰的归属分别是: $1\ 101\ 11\ \text{cm}^{-1}$ 为 PO 反对称伸缩振动; $996\ 99\ \text{cm}^{-1}$ 为 PO 对称伸缩振动; $592\ 01\ \text{cm}^{-1}$ 为 PO_2 反对称弯曲振动; $445\ 44\ \text{cm}^{-1}$ 为 PO_2 对称弯曲振动。 $352\ 87 \sim 198\ 60\ \text{cm}^{-1}$ 区间的晶格振动模式也很明显, 但和 $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 相比, 各峰逐渐变宽。

$\text{Li}_2\text{AlTi}(\text{PO}_4)_3$ 的 Raman 光谱中, 在 $680\ 72\ \text{cm}^{-1}$ 谱带附近也有明显的谱峰。在含有多种金属离子的磷酸盐中, 在较低的波数范围内存在着 MO_6 ($M = \text{metal}$)^[5, 10, 11] 的振动模式, 并且可能与 PO_4^{3-} 的振动模式重叠^[5] 而使谱峰指认发生困难。 $\text{Li}_2\text{AlTi}(\text{PO}_4)_3$ 的 $680\ 72\ \text{cm}^{-1}$ 可能属于 PO 对称伸缩振动, 也可能属于 MO_6 ($M = \text{Ti, Al}$) 的振动模式。对这一谱带的确切归属将由进一步的研究来完成。

图 4 是 $\text{Li}_{1-x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ 部分合成物的拉曼光谱。其峰形的变化显示了六种化合物在结构上的差别。由图可以看出, 随着 x 值的增大, 峰形逐渐变宽, 这说明 Al^{3+} 离子掺杂量增大将导致 $\text{Li}_{1-x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ 晶格发生畸变, 晶化度逐渐降低, 晶态成分减少^[12, 13]。

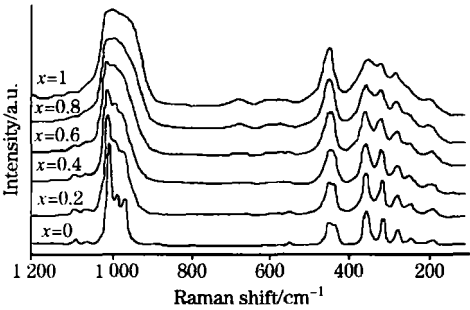


Fig 4 Raman spectra of $\text{Li}_{1-x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$

各种合成物的红外和拉曼光谱在 $700 \sim 900\ \text{cm}^{-1}$ 范围内都没有吸收峰, 因此可以肯定不存在其他聚集状态的磷酸盐(如: 偏磷酸盐和焦磷酸盐)^[14]。

2.3 XRD 分析

2.3.1 不同原料配比时产物的物相分析

图 5 是 $\text{Li}_{1-x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ 部分合成物的 XRD 谱图。如图所示, 随着 Al 离子含量的增加, 对应于 $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 晶

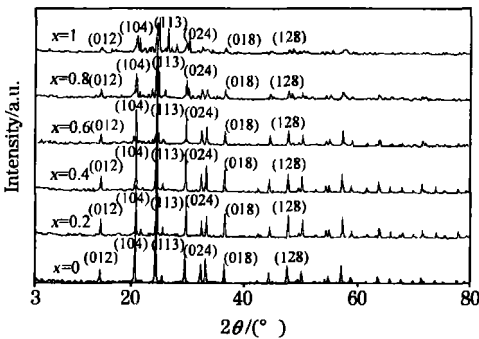


Fig 5 X-ray diffraction patterns of $\text{Li}_{1-x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$

格结构的相面 $\{(012)\ (104)\ (113)\ (024)\ (018)\ (128)\}$ 的强度减小, 当 $x \geq 0.8$ 时, 强度显著减弱, 有些相面最终消失, 并且伴随着未知相面的产生, 这种现象说明 Al 离子在 $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 基质中有掺杂量极限, 这个极限为 $x = 0.6$, 在 $x > 0.6$ 以后基质结构开始出现杂相。从衍射数据可以看出, 当 x 从 0.6 增大到 1.0 时, 相同晶面的面间距(d 值)也逐渐减小, 表明随锂离子及铝离子含量的增大, 单胞逐渐收缩, 晶形变差^[15]。这和前面 Raman 图谱的推断一致。

将合成物的衍射数据与标准的 $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 粉末衍射卡相对照, 发现当 $x = 0 \sim 0.6$ 时两者相符, 都属三方晶系, 晶格为: 体心三方, 空间群为 $R\bar{3}C$, 晶胞参数为 $a = 0.8518\ \text{nm}$, $b = 0.8518\ \text{nm}$, $c = 2.087\ \text{nm}$ 。说明少量 Al^{3+} 的加入未影响 $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 的晶体结构。

2.4 SEM 分析

用扫描电子显微镜观察合成材料的表面形貌。图 6 为合成物的扫描电子显微镜照片: (a): $\text{Li}_2\text{AlTi}(\text{PO}_4)_3$; (b): $\text{Li}_{1.8}\text{Al}_{0.8}\text{Ti}_{1.2}(\text{PO}_4)_3$; (c): $\text{Li}_{1.6}\text{Al}_{0.6}\text{Ti}_{1.4}(\text{PO}_4)_3$; (d): $\text{Li}_{1.4}\text{Al}_{0.4}\text{Ti}_{1.6}(\text{PO}_4)_3$; (e): $\text{Li}_{1.2}\text{Al}_{0.2}\text{Ti}_{1.8}(\text{PO}_4)_3$; (f): $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 。由图可以看出, 各样品颗粒大小均匀, 粒径约 $70 \sim 90\ \mu\text{m}$, 分散性好。

2.5 吸附性能表征

2.5.1 溶液的 pH 值对吸附容量的影响

取 6 份 $5.0\ \text{g}\ \text{Li}_{1.4}\text{Al}_{0.4}\text{Ti}_{1.6}(\text{PO}_4)_3$ 分别加到 $100\ \text{g}$ 不同 pH 值的 LiCl 溶液中, LiCl 浓度为 40%, 含 Na^+ $0.060\ 0\%$ 。磁力搅拌 12 h, 测定不同条件下的吸附容量, 结果见表 1。pH < 7.0 时, 吸附剂几乎不能吸附 Na^+ , 这是因为 pH 值过低, Na^+ 容易从吸附剂上脱落; pH > 7.0 时, 随着 pH 值的升高, 吸附容量逐渐增大; 当 pH > 11.0 时, 吸附容量又出现下降。综合考虑, 吸附最好在 pH 值为 $10.0 \sim 11.0$ 范围内进行。

Table 1 Influence of pH on the adsorption capacity of $\text{Li}_{1.4}\text{Al}_{0.4}\text{Ti}_{1.6}(\text{PO}_4)_3$ samples

pH	5	7	9	10	11	12
Adsorption capacity / $\text{mgNa}^+ \cdot \text{g}^{-1}$	0.20	2.37	4.13	11.25	11.76	10.39

2.5.2 吸附容量的测定

取不同组成的 $\text{Li}_{1-x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ 吸附剂 $5.0\ \text{g}$, 分别加入到 $100\ \text{g}$ 氯化锂溶液中(Na^+ 含量为 $0.060\ 0\%$), 调 pH 值为 11.0, 磁力搅拌 12 h, 然后离心分离, 分离后的液相用火焰原子吸收光谱仪测定其中 Na^+ 和 Li^+ 的含量, 根据测定的数据计算吸附剂的吸附容量。吸附前后 Li^+ 浓度基本没有发生变化, Na^+ 测定结果见表 2。由表 2 可以看出, $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 对 Na^+ 基本没有吸附作用, 掺加铝后, 对吸附 Na^+ 有特效, 且不吸附锂。当 $x = 0.4$ 时, 对 Na^+ 的吸附容量较大, 为 $11.76\ \text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。因此, 吸附剂 $\text{Li}_{1-x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ 中的 x 值以 0.4 为最佳。

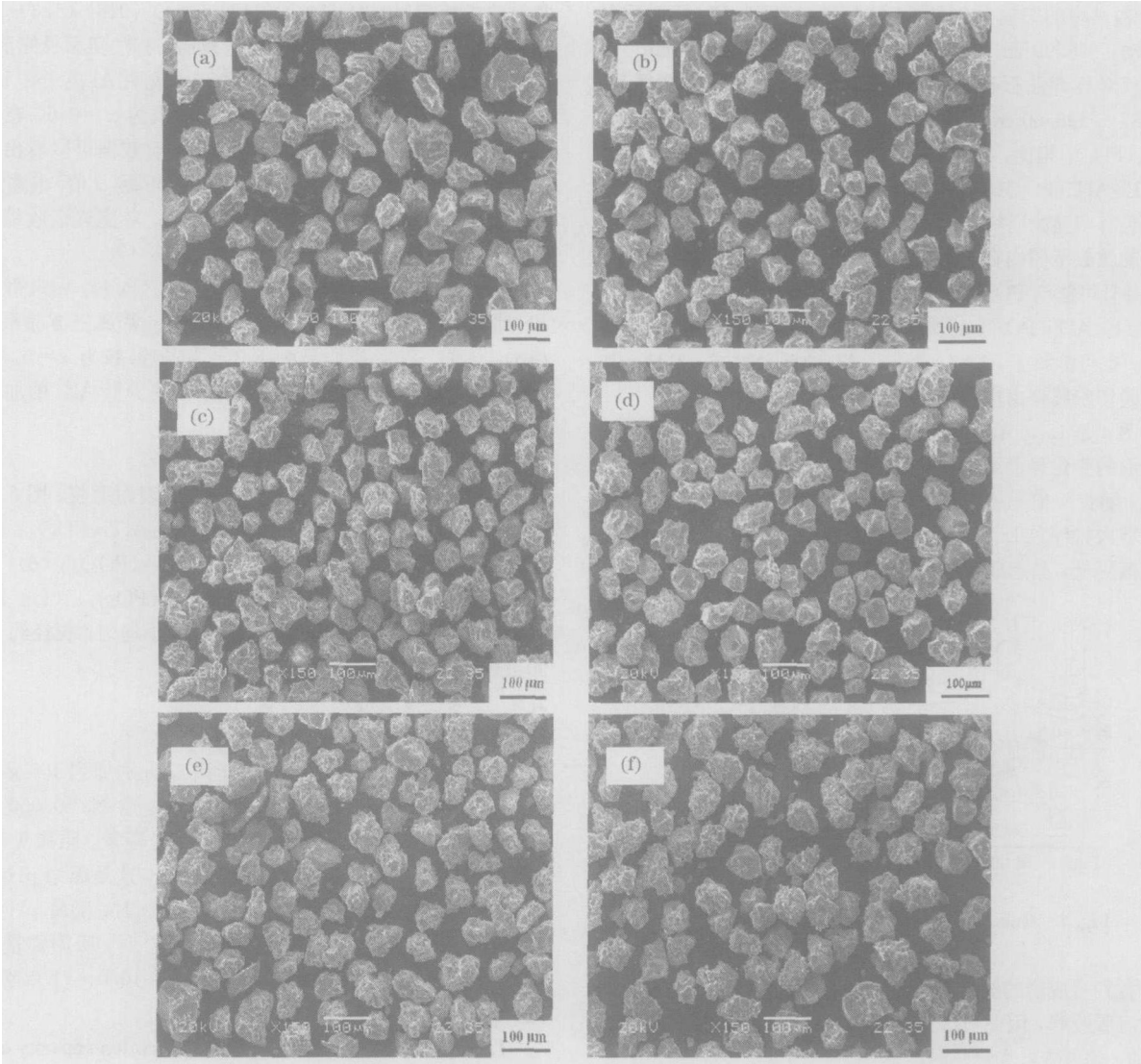


Fig 6 SEM micrograph of diffraction patterns of $\text{Li}_{1-x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$

Table 2 The adsorption capacity of $\text{Li}_{1-x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ samples

x	The concentration of $\text{Na}^+ / \%$					Adsorption capacity/ $\text{mgNa}^+ \cdot \text{g}^{-1}$
	1	2	3	4	Average	
0	0.059 0	0.058 5	0.059 3	0.057 9	0.058 7	0.26
0.2	0.022 6	0.020 5	0.021 3	0.023 7	0.022 0	7.60
0.4	0.001 1	0.001 5	0.001 0	0.001 3	0.001 2	11.76
0.6	0.016 7	0.014 1	0.015 8	0.017 0	0.015 9	8.82
0.8	0.039 1	0.034 5	0.035 4	0.036 9	0.036 5	4.71
1.0	0.042 1	0.043 8	0.046 7	0.045 0	0.044 4	3.12

3 结 论

采用高温固相法合成了新型 Na 离子特效吸附剂 $\text{Li}_{1-x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ 。通过对其光谱和吸附性能进行研究发

当 $x < 0.6$ 时, 晶体能够保持 $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 的晶体结构。加入少量 Al^{3+} 使 $\text{Li}_{1-x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ 对 Na 离子产生特效吸附作用, 具有较高的吸附容量和高选择性等优点, 可用于高纯锂盐制备过程中少量 Na 离子的分离。当 $x = 0.4$ 时, 吸附剂对 Na^+ 吸附容量较高, 达到 $11.76 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

参 考 文 献

- [1] Brown Patrick M, Beckerman Susan G. U.S. Pat., No. 4, 980, 136, 1990.
- [2] Deberitz Jurgen, Kobele Klaus, et al. U.S. Pat., No. 6, 063, 345. 2000.
- [3] Frianeza Kullberg Teresita C, Barnette Darrish. U. S. Pat., No. 4, 859, 343. 1989.
- [4] Kates A J, Condrate R A. Spectroscopy Letters, 1997, 30(8): 1561.
- [5] Baran E J, Vassallo M B, Liii K H. Vibrational Spectroscopy, 1996, 10: 331.
- [6] ZHANG Han-hui, LIN Zheng-zhong, HUANG Chang-cang, et al(张汉辉, 林郑忠, 黄长沧, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2004, 24(5): 557.
- [7] BAI Ying, WU Feng, WU Chuan(白莹, 吴锋, 吴川). Chinese Journal of Light Scattering(光散射学报), 2003, 15(4): 231.
- [8] ZHAO Ji-shou, LIU Fen-zhen, YAN Li, et al(赵吉寿, 刘粉珍, 颜莉, 等). Journal of Yunnan University for Nationalities(云南民族大学学报), 2003, 12(4): 212.
- [9] Moguš Milankovic A, Pivac B, Furic K, et al. Phys. Chem. Glasses, 1997, 38(2): 74.
- [10] Nyquist R A, Kagel R O. Infrared Spectra of Inorganic Compounds($3\ 800\text{--}45\text{ cm}^{-1}$). New York: Academic Press, 1997.
- [11] WU Xiaoyuan, ZHANG Han-hui, HUANG Chang-cang, et al(吴小园, 张汉辉, 黄长沧, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2004, 24(6): 694.
- [12] YU Xibin, WANG Guohua, LUO Yanqing, et al(余锡宾, 王桂华, 罗衍庆, 等). Acta Chm. Sin.(化学学报), 2000, 58(6): 548.
- [13] LIN Xuan-ying, HUANG Chuang-jun, LIN Kuxun, et al(林璇英, 黄创君, 林揆训, 等). Acta Phy. Sin.(物理学报), 2004, 53(5): 1558.
- [14] WANG Haizeng, XU Hua-wei, PANG Wen-qin, et al(王海增, 徐华伟, 庞文琴, 等). Journal of Salt Lake Research(盐湖研究), 2003, 11(3): 31.
- [15] ZHANG Yitong, WANG Wen-ji(张玉荣, 王文继). Journal of Inorganic Materials(无机材料学报), 2004, 19(2): 349.

Spectral Studies of Novel Na Specific Adsorbent $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$

SUN Jian-zhi^{1, 2}, DENG Xiaochuan¹, SONG Shitao^{1, 2}, WEI Shubin^{1, 2}, MA Peihua¹

1. Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining 810008, China

2. Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China

Abstract A novel Na specific adsorbent $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ was synthesized by high temperature solid state reaction method. The samples were characterized by X-ray diffraction(XRD) and scanning electron microscope(SEM). Raman and FTIR spectroscopic studies of these materials were carried out, and the vibrational bands were assigned. Their adsorption performances were investigated. The results indicate that the low concentration($x < 0.6$) Al dopant does not affect the structure of the material but makes it able to selectively adsorb sodium. The adsorbing test results show that its exchange capacity is high with the maximum value of adsorption capacity of $11.76\text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ at $x = 0.4$ and $\text{pH} = 10\text{--}11.0$. So it can be used to remove the microamounts impurity-sodium in the production of high purity lithium salt.

Keywords Adsorbent; Li-contained phosphates; X-ray diffraction; IR spectrum; Raman spectrum

(Received Aug. 10, 2005; accepted Oct. 29, 2005)