

TSCCC晶体的喇曼光谱研究

王继扬 李丽霞 陶绪堂

(山东大学)

Study on Raman spectra of TSCCC crystals

Wang Jiyang, Li Lixia, Tao Xutang

(Shandong University, Jinan)

Abstract: Raman spectra of a metal-organic complex crystal-TSCCC is reported for the first time. Many modes are obtained with different geometric arrangements and some of the modes are preliminarily assigned.

一、引言

从金属-有机络合物中探索新的非线性光学材料是一项有科学意义和实用价值的研究工作。一水二氯硫代氨基脲合镉 $[\text{Cd}(\text{NH}_2\text{CSNH}_2)_2\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$, 简称 TSCCC] 晶体是在这一系列工作中发现的一种全新的、有实用前景的非线性光学晶体材料。它具有很强的非线性效应; 在空气中不潮解、不风化; 易生长出高质量单晶。本文首次报道 TSCCC 晶体的喇曼光谱, 在各种几何配置下获得了该晶体的许多振动模。根据其结构和光谱间的关系, 对其主要模作了初步认定。

二、实验和结果

在室温下, TSCCC 晶体属单斜晶系, 空间群 C_2 。晶胞参数为: $a=10.108(3)$, $b=13.917(1)$, $c=0.6883(1)\text{nm}$, $\beta=124.07(1)^\circ$, 每个单胞含有 4 个分子。从晶体外形看, 存在着一个对称面。我们取对称面的法线为晶体物理轴 Y , 这样以 $e_2 \parallel Y$, $e_3 \parallel Z$, $e_1 \parallel e_2 \times e_3$ 参考座标系^[1], 切割得到三方向分别为 e_1 , e_2 和 e_3 的长方形样品, 磨平抛光, 尺寸为 $4 \times 10 \times 6 \text{mm}$ 。

实验研究在 Spex 1403 型喇曼光谱仪上进行。用出射功率为 100 mW 的 Ar^+ 激光器的 514.5 nm 线作激发源; 用 Spex 1403 型双单色谱仪记录, 光电倍增管为 C31034, -30°C 时暗记数为 12 pps, 四狭

缝宽度均为 $320 \mu\text{m}$ 。

TSCCC 晶体每个单胞含有 4 个分子, 每个分子有 13 个原子, 故共有 156 个振动模。进行对称性分类, 结果见表 1。表中 A' 是以对称面 σ_h 为对称、 A'' 为以 σ_h 为反对称的振动模; 对特征标 $X_r(R)$ 约化: $n^{(i)} = \frac{1}{g} \sum_R X^{(i)}(R) X_r(Z)$ 后得出在 156 个模中, 78 个为 A' 模, 另外 78 个为 A'' 模, 其中声学模为 $2A' + A''$, 喇曼活性模为 $76A' + 77A''$ 。

表 1 C_2 点群和 TSCCC 在其中的可约表示特征标

C_2	E	σ_h	
A'	1	1	X, Y, E_z X^2, Y^2 Z^2, XY
A''	1	-1	Z, R_x, R_y YZ, XZ
$2 \cos \theta \pm 1$	3	1	
U_R	52	0	
$X_r(R)$	156	0	

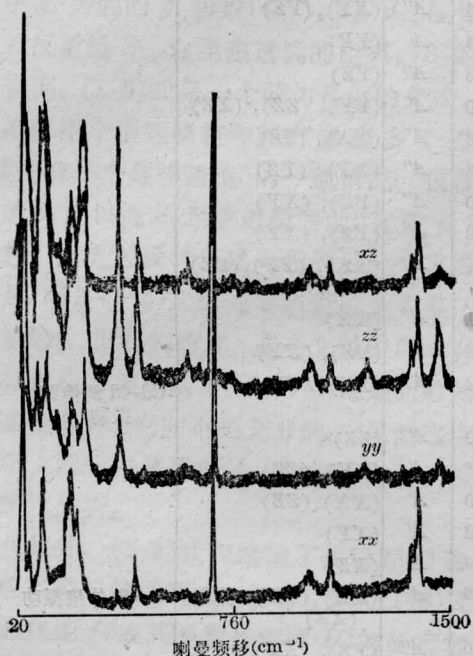
具有 C_2 空间群对称的晶体所具有的各模均为极性模, 156 个振动模全部都是红外活性和喇曼活性的, 其喇曼张量具有以下形式^[2]:

$$A'(X, Z) \begin{bmatrix} a & 0 & d \\ 0 & b & 0 \\ d & 0 & c \end{bmatrix}, A''(Y) \begin{bmatrix} 0 & e & 0 \\ e & 0 & f \\ 0 & f & 0 \end{bmatrix}.$$

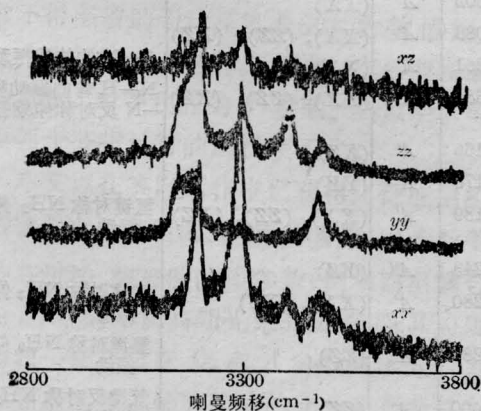
由此可见, 在 (ZZ) 、 (XX) 、 (YY) 和 (XZ) 等几何配置下, 能获 A' 模; 在 (XY) 、 (YZ) 配置下可获 A''

模。为便于比较,我们将各种配置所获图谱合于一张图上。图1和图2分别是在各频率区 A' 和 A'' 振动模图谱。

我们从图中可得到较强的 A' 振动模有 40、54、113、117、152、199、206、230、249、251、360、366、428、433、686、1016、1086、1361、1381 和 1452 cm^{-1} 等; 较强的 A'' 模有 37、52、63、111、230、243、320、630 和 686 cm^{-1} 等。特别令人注意的是,在 $Y(XX)Z$ 、 $X(YY)Z$ 和 $X(ZZ)Y$ 三个配置出现的 A' 模中,最强的峰均在 686 cm^{-1} 处。

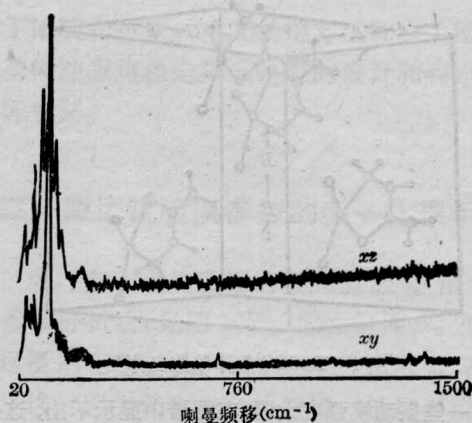


(a) $20\sim 1500\text{ cm}^{-1}$

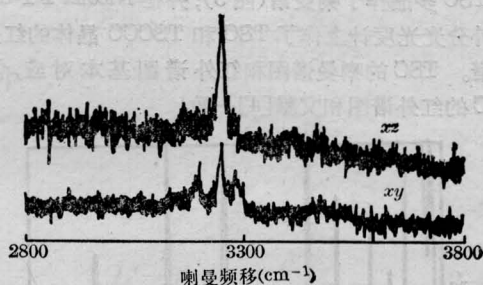


(b) $2800\sim 3800\text{ cm}^{-1}$

图1 TSCCC 晶体 A' 喇曼谱图



(a) $20\sim 1500\text{ cm}^{-1}$



(b) $2800\sim 3800\text{ cm}^{-1}$

图2 TSCCC 晶体 A'' 喇曼谱图

三、讨论

TSCCC 晶体是一种金属-有机络合物,它是由 CdCl_2 和硫代氨基脲 $[\text{NH}_2\text{CSNH}_2]$, 简称 TSC] 络合而成,其分子构型如图3。硫代氨基脲以双齿配位体形式和 Cd^{2+} 配位,形成一个五元杂环。结构分析表明,成环各键均有变化,这一事实表明杂环中存在着电子转移,降低了单双键之间差别,即具有部分共轭的性质。同时,从其结构图(图4)可以看到存在着 C 滑移面,单胞内四个分子对称,使一些振动模兼并,

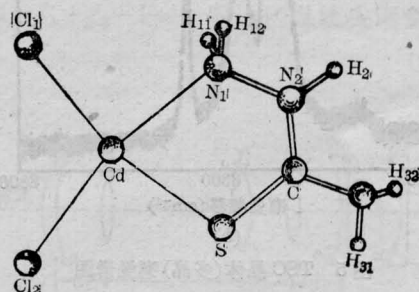


图3 TSCCC 晶体分子结构图

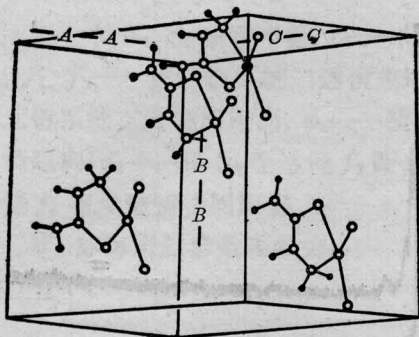


图4 TSCCC 晶体单胞立体图

加以一些振动模强度太弱,在图谱中显示不出,这是观察到的振动模数目大大少于理论数的原因。

为进一步了解喇曼谱中各振动模的性质,我们用 TSC 多晶作了喇曼谱(图 5);并在 Nicolet FT-IR 红外分光光度计上作了 TSC 和 TSCCC 晶体的红外光谱。TSC 的喇曼谱图和红外谱图基本对应,而 TSC 的红外谱图和文献[4]一致。

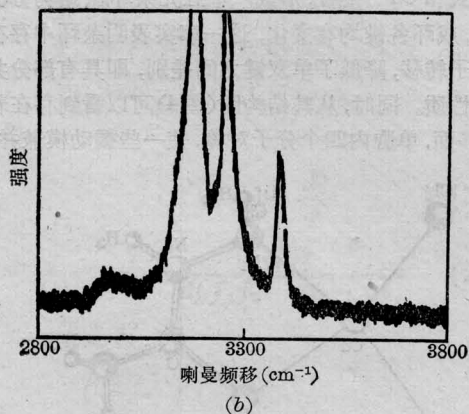
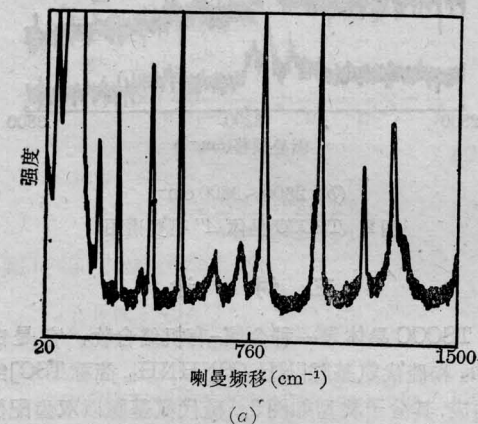


图5 TSC 晶体(多晶)喇曼谱图

从大量含有一个、二个到三个杂原子的五元环杂有机化合物的喇曼光谱^[6]看,在高频区(3000~

表2 长波长声子的 R 振动频率表

频率 (cm ⁻¹)	对称性	配置	备注
38	A'	(YY), (XX)	
39	A''	(XY), (YZ)	
43	A'	(ZZ), (XZ)	
52	A'	(ZZ), (YY)	
55	A''	(XY)	
57	A'	(XZ)	
64	A'	(XX), (YY), (ZZ)	
66	A''	(XY), (YZ)	
83	A'	(YY)	
93	A''	(YZ)	
110	A'	(YY), (ZZ), (XZ)	
113	A'	(XX), (ZZ)	
113	A''	(XY), (YZ)	
140	A''	(YZ), (XY)	
162	A''	(YZ), (XY)	
201	A'	(XX), (YY), (ZZ), (XZ)	
231	A''	(XX)	
236	A''	(YZ), (XY)	
242	A'	(YY)(XZ)	Cd-Cl 的伸缩振动
250	A'	(ZZ)	
368	A'	(YY), (ZZ)	
430	A'	(XX), (ZZ)	
592	A'	(XY)	
599	A'	(XZ)	
686	A'	(XX), (YY), (ZZ), (XZ)	C=S 伸缩振动
686	A''	(YZ), (XY)	
832	A''	(XY)	
896	A'	(ZZ)	
1002	A'	(XX)	
1086	A'	(XX), (ZZ), (XZ)	
1361	A'	(XX)	C-N 的伸缩振动
1384	A'	(XX), (ZZ), (XZ)	N-H 弯曲振动和 C-N 反对称伸缩振动
1466	A'	(XZ)	
3179	A'	(YY)	
3189	A'	(XX), (ZZ), (XZ)	氢键对称 NH ₂ 伸缩振动
3243	A''	(YZ)	
3280	A'	(XX), (XZ)	氢键对称 NH ₃ 伸缩振动
3288	A'	(ZZ)	氢键对称 NH ₂ 伸缩振动
3400	A'	(ZZ)	氢键反对称 NH ₂ 伸缩振动
3469	A'	(YY)	

3500 cm^{-1}) 出现的峰主要为 N-H 的伸缩振动。和红外谱相对应, 在 3200 cm^{-1} 前后 TSC 晶体的 $\nu(\text{N-H})$ 的三个振动模增加为多个。根据文献[5]~[7]报道, 当 TSC 仅以 S 原子和金属离子配位时, $\nu(\text{N-H})$ 仍为三条, 仅位置发生变化, 喇曼振动模的增加和红外吸收峰的增加一样, 说明了在 TSCCC 晶体中, TSC 是一个双齿配位体。另外, 在 X(ZZ)Y 和 X(YY)Z 配置中从 3136~3185 cm^{-1} 均有一很宽的 R 峰, 这可能是由结晶水引起的氢键的作用, 多重峰是由于分辨率较差而造成的。

从红外谱看 $\nu(\text{C-S})$ 的振动吸收峰, TSC 晶体位于 803 cm^{-1} 处, 而 TSCCC 移至 700 cm^{-1} 处^[5~7]。与此对应, TSC 晶体中位于 803 cm^{-1} 的振动模移至 TSCCC 晶体 686 cm^{-1} , 这是所有谱中最强的峰。这种较大的位移有力地说明了 TSC 和 CdCl_2 络合后键长发生变化生成的五元环具有部分共轭性质。

从类似有机化合物的喇曼光谱还可以初步确定: 1384 cm^{-1} 是 N-H 弯曲振动和 C-N 反对称伸振振动耦合而成^[7], 1361 cm^{-1} 为 C-N 的伸振振

动^[8], 242 cm^{-1} 为 Cd-Cl 的伸振振动^[8], 其它低频振动属 Cd-N 和 Cd-S 的振动模。

参 考 文 献

- 1 Haussuhl S. *Kristallphysik*, Physik-Verlag(D6940 Weinheim 1983), 5
- 2 Claus R *et al.* *Light Scattering by Photopolaritons*, Springer Tracts in Mod. Phys., 1975: 75
- 3 Mitsuo Ma Shima. *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 1964; **37**(7): 974
- 4 Ademola Adejumo J *et al.* *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1977; **39**: 910
- 5 Мурзев Галмов В. *Журнал неорганической химии*, 1982; **27**: 4~6
- 6 Hargreaves M K *et al.* *Chem. Rev.*, 1970; (70): 439
- 7 Rippon W B *et al.* *J. Amer. Chem. Soc.*, 1970; (92): 7455
- 8 Krishnan K. *Inorg. Chem.*, 1967; **6**: 55

(收稿日期: 1987年2月17日)

激光-CCD 微位移传感器的研究

汪良才 刘慕锦 蒋步生 陈继清 鲍健 朱延彬

(中国科学院上海光机所)

Study on laser-CCD sensors for microdisplacement measurements

Wang Liangcai, Liu Mujin, Jiang Busheng, Chen Jiqing, Bao Jian, Zhu Yanbin

(Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Academia Sinica, Shanghai)

Abstract: A laser-CCD sensor for microdisplacement measurement based on the transformation between the object and the image is described. The microdisplacement of cold rolling steel sheets was measured. In 1000 μm range, the absolute maximum error is of $<10 \times 10^{-6} \mu\text{m}$ and root-mean-square of $<3.5 \mu\text{m}$.

利用激光进行微小位移测量的激光-CCD 微位移传感器是近几年发展起来的一种新技术^[1~3]。它具有灵敏度高^[4]、速度快、非接触测量, 并与被测材料性质无关的优点。

一、基本原理

基本原理如图 1 所示, 激光光源通过狭缝 S 沿

着 45° 角方向由透镜 L_1 成像是被测表面 S' 处, 当被测表面沿着法线方向 N 产生一 Δx 位移时, S' 由透镜 L_2 成像是焦平面外的像平面上, 即 CCD 接收面, 在实验中仔细调节 CCD 接收面俯仰角和倾斜角, 使之在整个量程内, 像点 S'' 沿 CCD 2048 个像元移动, 像位置的移动量 Δy , 入射角为 θ 时, Δx 与 Δy 的关系可简单地用下列关系式表示: