

五硼酸钾晶体喇曼谱的研究*

李丽霞 王继扬 袁多荣 魏景谦
(山东大学)

提要: 本文报道了紫外倍频晶体五硼酸钾的激光喇曼光谱, 给出了各配置下的各振动模, 并讨论了喇曼谱与结构的关系。

关键词: 五硼酸钾, 激光喇曼光谱

Study on Raman spectra of potassium pentaborate crystals

Li Lixia, Wang Jiyang, Yuan Duorong, Wei Jinqian
(Shandong University, Jinan)

Abstract: Raman spectra of ultraviolet SHG crystal potassium pentaborate are reported. Various vibration models for different arrangements are given and the relationship between the spectra and the structure of crystal is discussed.

Key words: Potassium pentaborate, laser Raman spectrum.

一、引言

五硼酸钾($\text{KB}_5\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 简称 KPB 或 KB_5)晶体, 属正交晶系, 点群 $mm2$, 空间群 $C_{2v}^{11}-Aba2$, 正双轴晶; 透光波段为 170–1200 nm。作为一种良好的紫外倍频材料, 通过高效匹配, 可获得 200 nm 以下的连续可调紫外激光。有关该晶体结构^[1]、生长^[2]和性质^[3]已有报道。本文报道了五硼酸钾晶体的喇曼谱, 意在应用与排列有关的偏振数据, 用简正坐标和群论对称性分类, 计算振动频率的归属, 对照喇曼图谱, 确定各类型振动模位置, 进一步了解光谱与结构关系和特点。

二、实验和样品制备

本实验在 Spex 1403 型激光喇曼谱仪上进行。用 Ar^+ 激光器的 514.5 nm 激发, 其出射功率为 200 mW。

所用样品采用缓慢降温法^[2]自水溶液生长的优质单晶。KPB 晶体结晶学轴 a 、 b 、 c 分别对应于折射率主轴 n_γ 、 n_β 和 n_α , 而 $n_\alpha = 1.422$, $n_\beta = 1.436$, $n_\gamma = 1.480$, ($\lambda = 589.3$ nm)。取晶体加工成平行六面体样品, 三对表面分别平行于晶体光折射率椭球的主平面, 方向偏差小于

收稿日期: 1988年4月18日。

*国家重点实验室——晶体材料实验室资助课题。

1°, 透光面抛光后做散射实验。样品 x, y, z 轴对应结晶学 a, b, c 轴, 尺寸为 $10 \times 6 \times 8 \text{ mm}^3$ 。

本实验中样品在各方向散射强度均很弱, 约为相同条件下 KTiOPO_4 (KTP) 晶体强度的十分之一以下, 但重复性很好。本工作采用同一配置二次扫描累加强度记录收集。

三、结果和讨论

按 KPB 晶体所在空间群, 其喇曼张量具有

$$\begin{bmatrix} a & & \\ & b & \\ & & c \end{bmatrix}, \begin{bmatrix} d & \\ & d \end{bmatrix}, \begin{bmatrix} e & \\ & e \end{bmatrix} \text{ 和 } \begin{bmatrix} f & \\ & f \end{bmatrix}$$

$A_1(z) \quad A_2 \quad B_1(x) \quad B_2(y)$

的形式。故在 (xx) 、 (yy) 和 (zz) 配置下可获得 A_1 振动模, 在 (xy) 或 (yx) 配置下可获得 A_2 振动模, 在 (xz) 配置下获得 B_1 声子振动模, (yz) 配置下可获得 B_2 声子振动模。其中 $A_1 B_1$ 和 B_2 为极性模, A_2 为非极性模。除 A_2 为红外非活性模外, 其余均同时为红外活性模。根据 KPB 晶体的结构^[1], 每个初基晶胞含有 4 个分子, 由于 H_2O 的散射很弱, 不计 H_2O , 含有 56 个原子, 168 个振动模。根据 O_{2v} 点群的特征标表, KPB 晶体在点群 O_{2v} 中的可约特征标可见表 1。

表 1 KPB 晶体可约特征标表

R	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v'(yz)$
U_R	56	4	0	0
$\pm 1 + 2 \cos \theta$	3	-1	1	1
$X_B(R)$	168	-4	0	0

根据群论对称性分类, 168 个振动模可分类

为

$$\Gamma = 41 A_1 + 41 A_2 + 43 B_1 + 43 B_2,$$

其中 $1A_1 + 1B_1 + 1B_2$ 为声学模, 其余 $40A_1 + 41A_2 + 42B_1 + 42B_2$ 为喇曼活性光学模。喇曼

活性光学模中, 内模不可约表示为 $\Gamma(\nu_1) = 2 A_1 + 2A_2 + 2B_1 + 3B_2$, $\Gamma(\nu_2) = 4A_1 + 4A_2 + 4B_1 + 4B_2$, $\Gamma(\nu_3) = 6A_1 + 6A_2 + 6B_1 + 6B_2$ 。根据以上分析, 在不同配置下获得 KPB 晶体喇曼谱。图 1、图 2 分别给出其 A_1 、 A_2 和 B_1 、 B_2 振动模。从图中可区分氧四面体振动内模和由于晶格

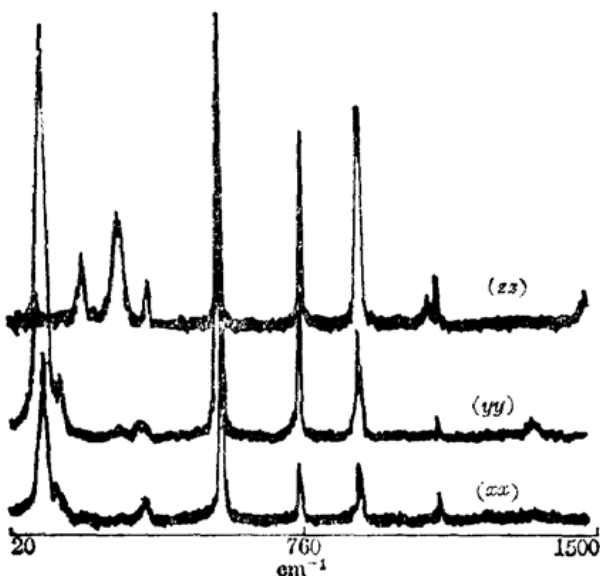


图 1 A_1 振动模

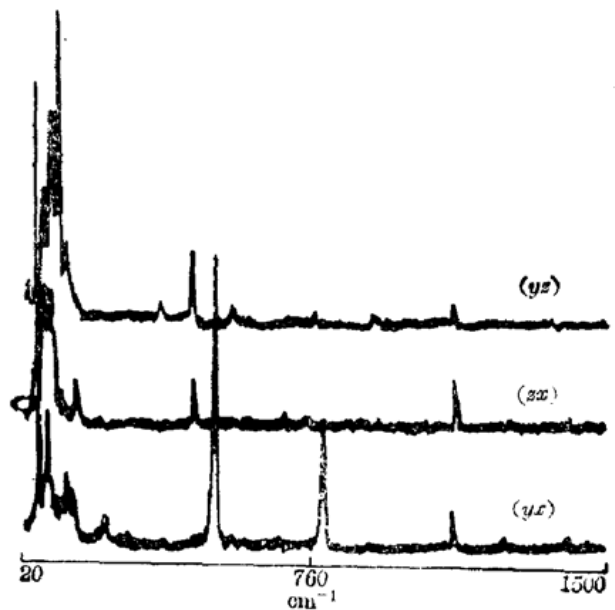


图 2 A_2, B 振动模

振动、包括阳离子运动等产生的外模。

各种硼酸盐具有非常丰富种类的结构。这是由于硼原子既可按平面三角形的 sp^2 杂化轨道和三个氧原子结合,又可按四面体形的 sp^3 杂化轨道和四个氧原子结合。在 KPB 晶体中,结构组成为 K^+ 、 $[B_5O_6(OH)_4]^-$ 和 H_2O , K^+ 由八个氧原子配位, $K-O$ 距离平均为 $0.292 \text{ nm}^{[4]}$ 。 $[B_5O_6(OH)_4]^-$ 结构可见图 3(a), 在其中存在着二个相连的六元环, 环平面互相垂直, 键长数据见图 3(b)。 BO_4 四面体中 $B-O$ 键长分别为 0.1481 nm 和 0.1474 nm , 接近配位数为 4 的 $[BO_4]$ 中 $B-O$ 平均键长 0.148 nm , 自身相差不大; BO_3 处于同一平面, $B-O$ 键长间相差也不大。故比较 KTP 中钛氧八面体和磷氧四面体畸变很大而引起喇曼散射很强的结果看, KPB 晶体喇曼散射强度较弱是可以理解的。 BO_4 四面体具 T_d 对称性, 应有四种喇曼活性振动模, 分别标记为 $\nu_1(A)$ 、 $\nu_2(E)$ 、 $\nu_3(F)$ 和 $\nu_4(F)$, 处于不同对称性的晶格中, 这些振动模发生分裂, 氧四面体引起的喇曼振动模比平面硼氧三角形有较高的散射效率, 故可认为喇曼谱图中较强的 $555, 764, 915$ 和 1096 cm^{-1} 处的振动属 BO_4 四面体振动内模, 其中 $\nu_1(A)$ 相应 915 cm^{-1} , 而 $555, 1096$ 和 765 cm^{-1} 振动分别相应于 $\nu_2(E)$ 、 $\nu_3(F)$ 和 $\nu_4(F)$ 振动模。 3000 cm^{-1} 以上高频振动为分子中 H_2O 的 OH^- 的伸缩振动。

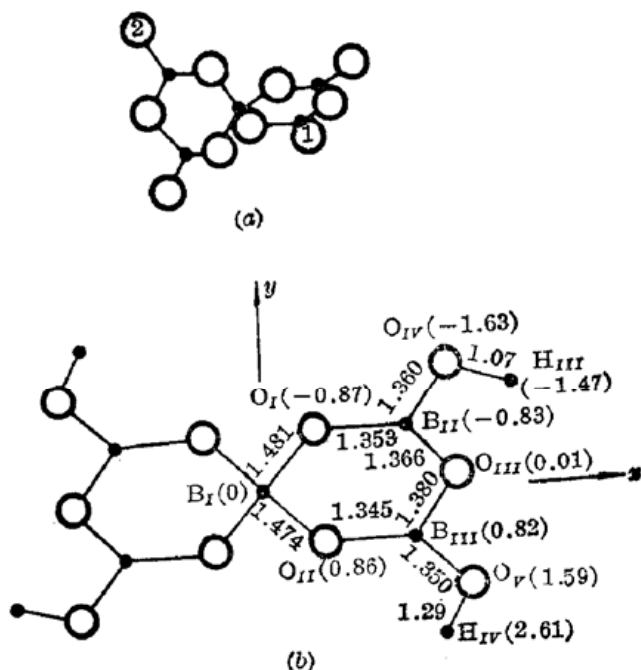


图 3 $[K_5B_6(OH)_4]^-$ 结构图

(a) 环平面图; (b) 结构数据

表 2 KPB 晶体喇曼谱振动频率

A_1 模 (cm^{-1})			A_2 模 (cm^{-1})	B_1 模 (cm^{-1})	B_2 模 (cm^{-1})
(xx)	(yy)	(zz)	(yx)	(zx)	(zy)
—	—	47	56	48	28
—	—	89	80	68	49
—	—	91	134	78	69
103	100	107	147	91	90
—	—	137	227	120	106
147	149	150	231	157	131
203	—	203	506	288	368
303	304	293	782	456	454
363	362	370	789	546	503
556	555	555	1242	557	554
765	764	765	1416	588	688
91	915	914	3366	1092	763
—	—	1096	—	—	914
1361	1361	—	—	—	3423
—	—	1495	—	—	3462
3370	3370	—	—	—	—
3436	—	—	—	—	—

从 KPB 结构来看,络合阴离子的中心是 BO_4 四面体,在 z 正方向 K^+ 与 $[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4]^-$ 成键,在 z 负方向, K^+ 和 H_2O 成键。自由的 BO_4 四面体正电中心和负电中心是重合的。而在 KPB 中,由于上述 K^+ 的作用,负电中心和正电中心分别向 K^+ 或离开 K^+ 的方向运动,从而产生了偶极矩。这种不对称,使晶体在一定条件下沿 z 方向极性生长。在该方向上显示出的较现的,电引力,导致喇曼谱异常, (zz) 配置出现的谱线 203 、 293 cm^{-1} 在 (xx) 、 (yy) 配置下未出静强燭可能是 K^+ 和 BO_4 相互作用引起的耦合模。五硼酸钾晶体各主模列于表 2°

参 考 文 献

- 1 W. H. Zachariassen *et al.*, *Acta. Cryst.*, **18**, 376(1963)
- 2 魏景谦 *et al.*, 山东大学学报, **2**, 2(1982)
- 3 H. Hemmati *et al.*, *Opt. Lett.*, **8**(2), 73(1983)
- 4 周公度编,无机结构化学,科学出版社,北京,1982 459

Applied Physics B

Photo- physics and Laser Chemistry

Springer-Verlag
Berlin Heidelberg New York Tokyo

Vol. B49, No. 5, November 1989

Contributed Papers

T. Ogawa

Two Unstable Oscillations in the Multimode Laser with Modulated Inversion **397**

E. Tervonen, J. Turunen, A. T. Friberg

Transverse Laser-Mode Structure Determination from Spatial Coherence Measurements:

Experimental Results **409**

G. Kocsis, J. S. Bakos, p. N. Ignácz

Experimental Comparison of Blow-off Methods for Plasma-Density Measurements **415**

M. Kaschke, C. Koch

Calculation of Nonlinear Optical Polarization and Phase Matching in Biaxial Crystals **419**

J. Etchepare, G. Grillon, J. Arabat

Polarization Effects in Femtosecond Time-Resolved Coherent Scattering from Molecules in Liquids **425**

D. R. Erbeshlos, L. Solymar, J. Takaacs, T. Wilson

Higher Diffracted Orders in a BSO Crystal:

An Experimental Study of Transients **431**

R. K. Al-Dhanir, P. E. Dyer, J. Sidhu,

C. Foulker-Williams, G. A. Oldershaw

Dual Excimer and CO_2 Laser Etching Studies of Polyethylene Terephthalate **435**

S. De Nicola A. E. Kaplan., Martilucci,

P. Mormile, G. Pierattini, J. Quatleri

Stable Hysteretic Reflection of Light at a Nonlinear Interface **441**

S. Kröll M. Aldén, P.-E. Bengtsson, C. Löfström

An Evaluation of Precision and Systematic Errors in Vibrational CARS Thermometry **445**

C. E. Otis

Detection of Neutral Products Formed During Excimer Laser Ablation of Polyimide UV and VUV Laser Photoionization/Mass Spectrometry **455**

W. Husinsky, S. Mitterer, G. Grabner,

I. Baumgartner

Photoablation by UV and Visible Laser Radiation of Native and Doped Biological Tissue **463**

Y. P. Kim, M. H. R. Hutchinson

Intensity-Induced Nonlinear Effects in UV Window Materials **469**

F. Krausz, E. Wintner

Atmospheric Influences in Optical Third-Harmonic General Experiments **479**

V. Yu. Bazhenov, M. V. Vasnetsov, M. S. Soskin,

V. B. Taranenko

Dynamics of Laser-Induced Bubble and Free-Surface Oscillations in an Absorbing Liquid **485**

G. A. Kerr, J. Hough

Coherent Addition of Laser Oscillators for Use in Gravitational Wave Antennas **491**

Forthcoming Papers: Abstracts **A5**

Contents of *Applied Physics A*

Volume 49, Number 5, November 1989 **A5**

Contents of Chinese Journal of Lasers

Volume 16, Number 9, September 1989