

Zn(SCN)₂·2H₂O 晶体结构和喇曼光谱的研究

李丽霞 于文涛 陶绪堂 王继扬
(山东大学)

提要: 本文报道了一种新的非线性光学晶体 Zn(SCN)₂·2H₂O 的结构和喇曼光谱。对结构和喇曼光谱的关系进行了讨论。

关键词 Zn(SCN)₂·2H₂O 晶体, 晶体结构, 喇曼光谱

Study on crystal structure and Raman spectra of Zn(SCN)₂·2H₂O crystal

Li Lixia, Yu Wentao, Tao Xutang, Wang Jiyang
(Shandong University, Jinan)

Abstract: The structure and Raman spectra of a new nonlinear optical crystal Zn(SCN)₂·2H₂O are reported and the relationship between the crystal structure and Raman spectra is discussed.

Key words: Zn(SCN)₂·2H₂O crystal, crystal structure, Raman spectra

一、引 言

从金属离子和一些有机基团结合形成的化合物中寻找新的有实用意义的非线性晶体, 是一个具有广阔前景的研究领域^[1]。有一些新的有机非线性晶体(如 LAP^[2])和有机金属络合物晶体(如 TSCCC^[3] 系列晶体)等先后被发现。二水异硫氰酸锌晶体是这一系列工作中发现的又一种非线性光学材料, 它具有较强的非线性性能、抗潮解、抗风化, 加工性能较好, 又易获得大尺寸单晶。本文报道了它的结构和在室温和脱水分解前各种配置的喇曼光谱。

二、晶体结构的测定

1. 衍射数据收集和晶体学数据: 在 NICOLET 的 R3M/E 四圆衍射仪上收集衍射强度数据, 所用单晶线度为 0.2×0.2×0.3 mm。晶体预先以原子吸收光谱、扫描电镜 X 射线能谱仪等方法测定成份, 符合分子式比例。数据收集条件为 MOK α 射线, θ - 2θ 扫描方式, 采用可变扫描速度 4~29.3°/min, 扫描范围 1.0°。衍射强度相对参考反射作比例校正, 并用 ψ 扫描方

收稿日期: 1988年7月13日。

* 山东大学晶体材料实验室资助课题。

式作经验吸收校正,在 $3^\circ < 2\theta < 50^\circ$ 范围内收集独立衍射点 926 个,其中 $I > 3\sigma(I)$ 的可观察点为 832 个。

化合物分子式为 Zn(SCN)₂·2H₂O, 属正交晶系, 晶胞参数 $a=7.5328(14)$, $b=8.5472(21)$, $c=12.8435(21)$ Å; 晶胞体积 $V=826.98(0.28)$ Å³, $Z=4$; 计算密度 $D_c=1.60$ g/cm³, 用大块晶体测得密度 $D_m=1.61$ g/cm³。二者相符。衍射数据消光规律为: $h00$ 型 $h=$ 奇数, 消光; $0k0$ 型 $k=$ 奇数, 消光; $00l$ 型, $l=$ 奇数, 消光。故空间群为 $P2_12_12_1$ 。

2. 结构测定和描述: 晶体结构借助于重原子法和差值 Fourier 法解出。首先用 Patterson 法得到 Zn 原子座标, 然后从 Fourier 合成和差值 Fourier 法导出其它非氢原子。全部非氢原子经各向异性温度因子最小二乘修正, $R=0.046$ 。所有非氢原子的座标参数和等效各向同性热参数列于表 1; 键长和键角列于表 2、表 3。

表 1 原子座标($\times 10^4$)和各向异性热参数(Å² $\times 10^3$)

	X	Y	Z	U
Zn	1428(1)	5906(1)	2610(1)	39(1)
S(1)	-3934(4)	6439(2)	823(2)	61(1)
S(2)	6374(3)	7224(3)	4541(2)	57(1)
N(1)	2626(11)	4104(9)	3229(5)	57(2)
N(2)	-853(10)	6136(9)	3314(5)	52(2)
C(1)	3163(10)	2990(9)	3622(5)	39(2)
C(2)	-2023(11)	6569(10)	3824(6)	43(2)
O(1)	2875(11)	7865(10)	2779(6)	75(2)
O(2)	1051(11)	5611(8)	1065(5)	74(3)

表 2 键长(Å)

Zn—N(1)	1.955(8)	Zn—N(2)	1.952(8)
Zn—O(1)	2.010(8)	Zn—O(2)	2.020(6)
S(1)—C(1a)	1.614(8)	S(2)—C(2a)	1.619(8)
N(1)—C(1)	1.151(11)	N(2)—C(2)	1.159(11)
C(1)—S(1a)	1.614(8)	C(2)—S(2a)	1.619(8)

表 3 键角(°)

N(1)—Zn—N(2)	107.3(3)	N(1)—Zn—C(1)	111.2(3)
N(2)—Zn—O(1)	110.1(3)	N(1)—Zn—O(2)	111.5(3)
N(2)—Zn—O(2)	110.1(3)	O(1)—Zn—O(2)	106.7(3)
Zn—N(1)—C(1)	173.1(8)	Zn—N(2)—C(2)	164.5(7)
N(1)—C(1)—S(1a)	179.4(8)	N(2)—C(2)—S(2a)	178.2(8)

由于 Zn²⁺ 具有填满的 d 电子层, 故没有配位场稳定化效应, 其配位物一般由阴离子大小、静电力和共价键力来确定, 通常有 4、5 或 6 三种配位数, 大多数 Zn²⁺ 的配位物以四配位存在。由结构测定结果可知, 在标题化合物中, Zn²⁺ 的配位数为 4, 由二个硫氰酸根中的 N 原子和二个水分子中的 O 原子配位, 形成一个配位四面体。从键长键角可以看出, 该四面体有一些扭曲, 硫氰酸根在结构中保持直线构型(图 1)。

三、晶体喇曼光谱的研究

3.1. 晶体结构和简正模分析

根据上述结构, $Zn(SCN)_2 \cdot 2H_2O$ 晶体室温下属于正交晶系, $D_2^1-P2_12_12_1$ 空间群, 每个初基晶胞中含 4 个化学式单元, 共 52 个原子, 156 个振动自由度。根据点群 D_2 不可约表示分类为 $\Gamma \equiv 39A + 39B_1 + 39B_2 + 39B_3$; 其中 $1B_1 + 1B_2 + 1B_3$ 为声学模, 其余 B_1, B_2 和 B_3 表示的振动模为喇曼和红外活性的, A 表示的振动模仅为喇曼活性的光学模。 D_2 点群具有以下喇曼张量:

$$\begin{matrix} \begin{bmatrix} a & & \\ & b & \\ & & c \end{bmatrix}, & \begin{bmatrix} d & & \\ & d & \\ & & \end{bmatrix}, & \begin{bmatrix} e & & \\ & e & \\ & & \end{bmatrix}, & \begin{bmatrix} f & & \\ & f & \\ & & \end{bmatrix}. \\ A & B_1(z) & B_2(y) & B_3(x) \end{matrix}$$

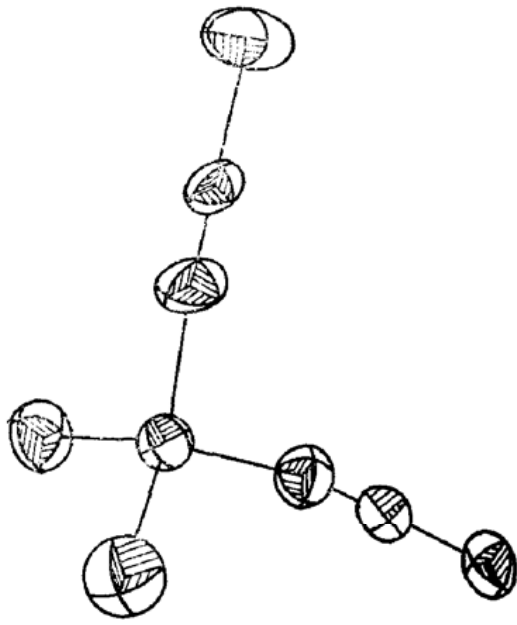


图1 $Zn(SCN)_2 \cdot 2H_2O$ 晶体分子构型图

由此可见在 (xx) 、 (yy) 和 (zz) 配置下可得 A 模, 在 (xy) 配置下可得 B_1 模, 在 (xz) 配置下可得 B_2 模和在 (zy) 配置下可得 B_3 模。

3.2. 实验和结果

选 $Zn(SCN)_2 \cdot 2H_2O$ 完整单晶, 按 $y \parallel b, x \parallel a$ 和 $z \parallel c$ 的方向切割加工试样, 尺寸为 $x \times y \times z$ 正六面体 $8 \times 10 \times 10 \text{ mm}^3$ 。三对表面分别平行于光折射率椭球主平面, 经 X 射线衍射定向, 方向偏差小于 1° , 通光面经光学抛光, 做散射试验。为作对照, 取三个主轴方向切割晶体片, 磨平抛光, $E \parallel x, E \parallel y$ 和 $E \parallel z$ 分别作红外吸收谱。用美国产 Spex 1403 喇曼谱仪 Ar^+ 激光器 514.5 nm 谱线作激发源, 功率为 100 mW ; 升温实验采用高温装置, 以温度计直接记录温度。红外吸收谱在 NICOLET FT 红外谱仪上进行。图 2 和图 3 分别为 $Zn(SCN)_2 \cdot 2H_2O$ 晶体的 A 模和 B 模。

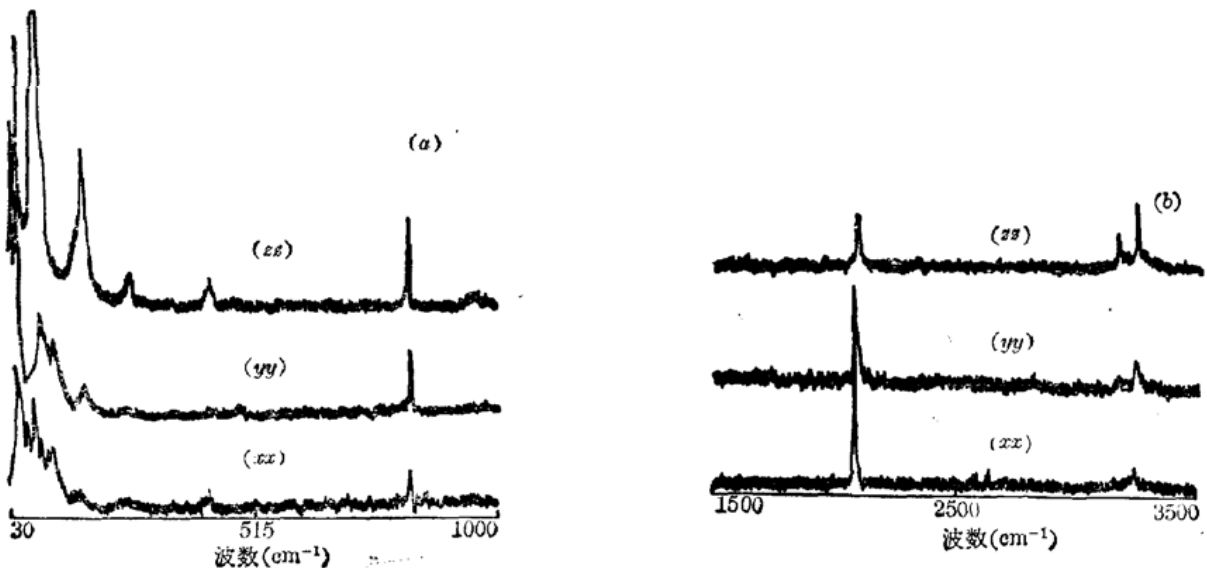


图2 $Zn(SCN)_2 \cdot 2H_2O$ 晶体的 A 模

3.3 讨论

在 Zn(SCN)₂·2H₂O 晶体的喇曼谱中,我们观察到近 50 个振动模峰,从频率看来,低频区的振动模较为丰富,而且位于低频区峰的强度也较高。

根据与红外谱图及一些已知基团峰的位置,我们对喇曼谱中一些主要峰可作识别。如 3242 cm⁻¹ 振动应归于氢键 OH 伸缩振动,一般而言,OH 振动在 3300 cm⁻¹ 附近,谱线弱而宽。在 Zn(SCN)₂·2H₂O 晶体中,由于 N 与 O 形成配位四面体,减小了 OH 基的极性,故喇曼峰强度成为中等,峰形较尖锐,并向低频方向移动; 430 cm⁻¹ 峰属 Zn-N 的伸缩振动,在红外谱中出现于 423 cm⁻¹; 自由 SCN 离子振动峰位于 2068 和 747 cm⁻¹,络合 SCN 振动峰移至 2098

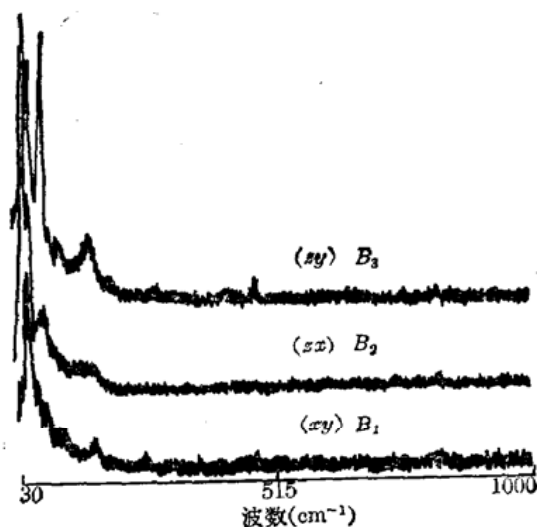


图3 Zn(SCN)₂·2H₂O 晶体的 B 模

和 827 cm⁻¹ 处,分别属于 C≡N 伸缩振动和 C-S 伸缩振动,与红外谱图的 2088 和 826 cm⁻¹ 峰相对应,2068 cm⁻¹ 峰移至 2098 cm⁻¹ 说明了 Zn²⁺ 与 SCN⁻ 之间的络合作用,而原应在 747 cm⁻¹ 出现的峰移至 827 cm⁻¹ 则说明了 SCN⁻ 离子是通过 N 和 Zn²⁺ 相结合的。在 2220~2100 cm⁻¹ 应出现假反对称的 N=C=S 伸缩振动,但 H₂O 中由于强吸电子的 O 与 SCN 相附,使此振动消失,故我们没有观察到 N=C=S 振动。有机分子晶体具有原子间的强键和使分子与分子相结合的弱作用力,因此它们的振动光谱可分为两个不同部分。在 Zn(SCN)₂·2H₂O 分子单晶中,原子间结合作用力比 Zn(SCN)₂ 分子间连结作用力大。故以上分析的各振动频率均为原子与原子间作用力引起的内振动模;而 30~200 cm⁻¹ 范围内则为分子间作用力引起的外模。由于 Zn(SCN)₂·2H₂O 晶体结构的对称,故在低频区的谱峰较为丰富。

对 Zn(SCN)₂·2H₂O 晶体加热,观察其喇曼谱随温度的变化。在整个加热区间内,未发现低频软模。随温度升高,在 47.84 cm⁻¹ 的 A 模略向低频移动,84 cm⁻¹ 模强度高于 47 cm⁻¹ 模,加热至 132°C 为止,此关系维持不变;加热至 140°C,84 cm⁻¹ 振动模消失,47 cm⁻¹ 模移至 40 cm⁻¹ 强度明显增加,同时晶体失去透明。这说明晶体脱水,84 cm⁻¹ 峰与结晶水有关,而高温时氢键削弱、松弛,导致峰的频率变化及消失。在 B 模中,随温度升高各振动模亦向低频方向略作移动,其中 54 cm⁻¹ 峰强度增加,至 140°C,该峰近于消失,说明此峰与结晶水也有关。

参 考 文 献

- 1 蒋民华,许东 *et al.*, 人工晶体,14(3), 1(1985)
- 2 许东,蒋民华 *et al.*, 化学学报,41(6), 570(1983)