

偏硼酸钡晶体晶格振动的 群论分析与喇曼光谱

张光寅 杨延勇
(南开大学物理系)

吴 柏 昌
(中国科学院福建物质结构研究所)

提 要

本文对新型紫外倍频晶体偏硼酸钡 (β -BaB₂O₄) 的晶格振动进行了群论分析。该晶体的空间群为 $C_3^2(R3)$ 。用位置对称性方法对它的振动模的对称性进行分类, 得到: $\Gamma=126 A+126 B$, 全部振动模均为极性晶格振动模。我们还计算了各种几何配置下晶体的喇曼散射效率。同时, 本工作首次获得偏硼酸钡晶体在各种不同几何配置下的喇曼散射光谱。运用群论分析的结果, 利用“层状分子性结构”模型, 对谱图给出了初步识别。

一、引 言

由中国科学院福建物质结构研究所陈创天等同志首先发现的偏硼酸钡 (β -BaB₂O₄) 晶体是一种性能优良的新型紫外倍频晶体^[1]。该晶体的有效倍频系数约为‘KDP’的6倍; 并有良好的相匹配性能和很宽的透光波段; 与尿素及其它非线性性能较好的有机晶体相比, 它还具有抗潮解性强及机械性能好等优点; 因而将有很高的应用价值。

作为一种新型晶体, 为全面了解其结构与性能, 深入研究其晶格振动是非常必要的。但有关偏硼酸钡晶体的晶格振动与喇曼光谱的研究迄今尚未见报道, 本文用群论的方法对该晶体的晶格振动进行了分析; 对全部基本晶格振动模给出了对称性分类; 并计算了各种几何配置下的喇曼散射效率。同时, 我们还首次获得了偏硼酸钡晶体在各种不同几何配置下的喇曼散射光谱; 对谱图给予初步识别。指出这种晶体具有典型的“层状分子性结构”特点。

二、晶格振动的群论分析

1. 晶体结构描述

β -BaB₂O₄ 是一种单轴晶体, 属于三角晶系, 空间群为 $C_3^2(R3)$ ^[2]。晶体点群为 C_3 。它以 (B₃O₆)³⁻ 平面环状基团为基本结构单元, 环平面与晶体三次轴垂直, 并且与阳离子 Ba²⁺ 交错排列形成层状阶梯式结构, 见图 1^[2]。每个原胞中有 6 个分子 [Ba₃(B₃O₆)₂], 共 126 个原

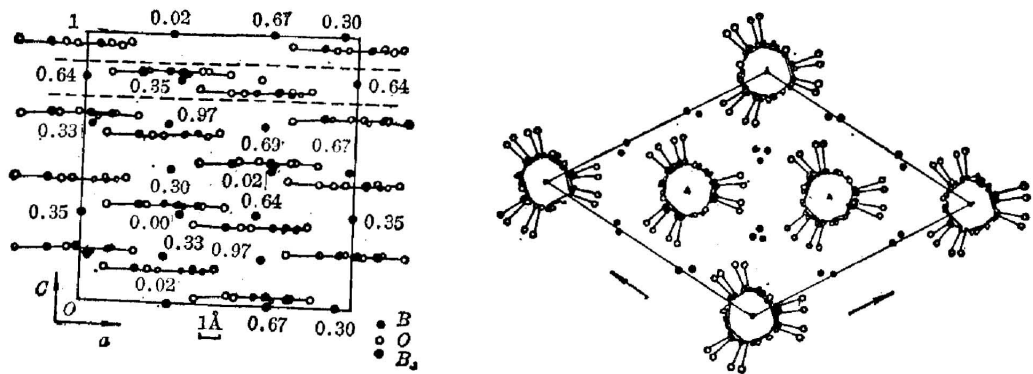


图 1 β -BaB₂O₄ 晶体原胞

Fig. 1 Structure of a unit cell of β -BaB₂O₄ crystal

子, 378 个自由度。由晶格动力学理论可知, 在波矢 $k=0$ 点, 应有 378 个基本晶格振动态。其中, 有些是简并态。

2. 对称性分类

由于这种晶体的 (B₃O₆)³⁻ 基团效应很强, 我们采用位置对称性分析方法^[3]加以讨论。

(1) 自由离子基团 (B₃O₆)³⁻ 的振动分析:

此基团是由硼氧 6 元环和环外非桥氧离子组成, 呈平面构形 (如图 2(a) 所示); 属于点群 D_{3h} (对称操作如图 2(b) 所示)。(B₃O₆)³⁻ 基团含有 9 个原子, 共 27 个自由度。若取原子的振动位移 $x_i, y_i, z_i (i=1, 2, \dots, 9)$ 为基矢, 构成 D_{3h} 群的一个可约表示 ' T_M '^[4], 按下式可求得它的特征标 $\chi(R)$:

$$\chi(R) = u_R \cdot (2 \cos \theta_R \pm 1), \tag{1}$$

式中 u_R 为 \hat{R} 对称操作下位置不变的原子个数。按 (1) 式计算而得到的 $\chi(R)$ 和 D_{3h} 群不可约表示的特征标列于表 1 中。



图 2 (a) (B₃O₆)³⁻ 基团构形; (b) D_{3h} 点群对称操作

Fig. 2 (a) Form of (B₃O₆)³⁻ group; (b) Operations of D_{3h} group

表 1 点群 D_{3h} 的特征标表

Table 1 Characters of the reducible and irreducible representations of D_{3h}

D_{3h}	E	$2C_3$	$3C_2$	σ_h	$2S_3$	$3\sigma_v$	
A_1'	1	1	1	1	1	1	R_z $X, Y,$ $Z^2 + Y^2, Z^2$
A_2'	1	1	-1	1	1	-1	
E'	2	-1	0	2	-1	0	
A_1''	1	1	1	-1	-1	-1	Z R_x, R_y $X \cdot Z, Y \cdot Z$
A_2''	1	1	-1	-1	-1	1	
E''	2	-1	0	-2	1	0	
u_R	9	0	3	9	0	3	
$2 \cos \theta_R \pm 1$	3	0	-1	1	-2	1	
$\chi(R)$	27	0	-3	9	0	+3	

由约化公式^[6]:

$$n_{\mu} = \frac{1}{g} \sum_{R} x^{(\mu)*}(R) \cdot x(R), \quad (2)$$

其中 g 为点群阶数; μ 表示第 μ 个不可约表示。计算得到:

$$\Gamma_M = 3 A'_1 + 3 A'_2 + 6 E' + 3 A''_2 + 3 E'', \quad (3)$$

其中又可分为

$$\begin{aligned} \text{外振动} & \begin{cases} \text{平移}(T) & A''_2 + E', \\ \text{转动}(R) & A'_2 + E'', \end{cases} \\ \text{内振动} & 3 A'_1 + 2 A'_2 + 5 E' + 2 A''_2 + 2 E''. \end{aligned}$$

共 4 个外振动模和 14 个内振动模。

按照对称性所决定的选择定则得到: 喇曼活性模(R modes): A'_1, E', E'' ; 红外活性模(IR modes): A'_2, E' 。

(2) 位置群与因子群及相关关系;

由晶体结构可知^[9], $(B_3O_6)^{3-}$ 基团在晶体中处于 C_3 对称位置, 故其位置群为 $G_s = C_3$; Ba^{2+} 离子完全处于一般点, 故有 $G_s = C_1$ 。与晶体空间群的因子群同构的点群也是 C_3 。根据相关定理^[6]将振动模按对称性分类, 结果列于表 2。

表 2 β -BaB₂O₄ 晶体振动模相关分类表

Table 2 Symmetry species and correlation of the vibration modes of β -BaB₂O₄ crystal with $(B_3O_6)^{3-}$ group

离子或离子基团	离子(基团)振动模数目		自由离子群 位置群 因子群			晶体振动模分类	
	外振动 $n(T)$	内振动 $n(R)$	G_M	G_s	G_f	外振动	内振动
$(B_3O_6)^{3-} \times 12$		3	(D_{3h})	(C_3)	(C_3)		
	1	1	A'_1	A	A	42 A	84 A
	1	5	A'_2 E'				
	1	2	E''_2	E	E	42 E	84 E
	1	E''					
$Ba^{2+} \times 18$	3		(C_1)	(C_1)			
总 计			A	A		42 A + 42 E	84 E + 84 A

$$\therefore \Gamma = 126 A + 126 E. \quad (4)$$

由于一个 $(B_3O_6)^{3-}$ 基团有 21 个内振动态, 每个原胞中有 12 个这样的基团, 所以共有 252 个内振动状态, 振动模分为 $84 A + 84 E$; 其余 126 个为外振动态, 其中包括钡离子的平移 54 个, 振动模分为 $42 A + 42 E$ 。

根据选择定则, 在因子群 C_3 中, A 模和 E 模均为喇曼、红的外同时激活的振动模, 即同为极性晶格振动模。这是不具备对称中心的极性晶体才能出现的一个特性。

3. 喇曼散射效率计算

对因子群 C_3 来说, 喇曼张量给出如下^[8]:

$$A(z) = \begin{pmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & b \end{pmatrix}; \quad E(x) = \begin{pmatrix} c & d & e \\ d & -c & f \\ e & f & 0 \end{pmatrix}; \quad E(y) = \begin{pmatrix} d & -c & -f \\ -c & -d & e \\ -f & e & 0 \end{pmatrix}.$$

括号中, x, y, z 表示极化声子的极化方向。

根据 Loudon 推导的单轴晶体极性晶格振动模的喇曼散射效率公式^[8]:

$$S = A \cdot \left[\sum_{\sigma, \rho, \tau} e_i^\sigma \cdot R_{\sigma\rho} \cdot (\alpha \xi^\tau + \beta k^\tau) \cdot e_s^\rho \right]^2, \quad (5)$$

其中, A 为常系数; $e_i^\sigma (e_s^\rho)$ 分别为入(散)射光偏振方向单位矢量在主轴 $\sigma (\rho) = x, y, z$ 上的投影; $R_{\sigma\rho}$ 是喇曼张量元, (τ 表示声子极化方向), 由上面矩阵给出; α 是常系数; ξ^τ 是声子单位矢量在 τ 方向上的投影 β 与极化电场 \bar{E} 成正比; k 是单位波矢。我们计算了各种可能的几何配置下的散射效率, 主要结果列于表 3。

表 3 β -BaB₂O₄ 在以下各种几何配置下的喇曼散射效率

Table 3 Scattering efficiencies of β -BaB₂O₄ crystals in different geometrical configurations

几何配置	异常声子 A^e		寻常声子	异常声子 E^e	
	$A(\text{TO})$	$A(\text{LO})$	$E^e(\text{TO})$	$E^e(\text{TO})$	$E^e(\text{LO})$
$x(zz)y$	$A\alpha^2b^2$		0		0
$x(yx)y$	0		$\frac{1}{2} A\alpha^2(d-c)^2$		$\frac{1}{2} A(\alpha+\beta)^2(d+c)^2$
$x(zx)z$	0	0	$A\alpha^2f^2$	$\frac{1}{2} A\alpha^2e^2$	$\frac{1}{2} A(\alpha+\beta)^2e^2$
$z'(y'y')x'$		$A(\alpha+\beta)^2a^2$	$A\alpha^2(c^2+d^2)$		
$z'(y'z')x'$		0	$\frac{1}{2} A\alpha^2[(e-c)^2+(d+f)^2]$		
$x'(y'y')-z'$	$A\alpha^2a^2$		$A\alpha^2d^2$		$A(\alpha+\beta)^2c^2$
$x'(y'x')-z'$	0		$\frac{1}{2} A\alpha^2(c+e)^2$		$\frac{1}{2} A(\alpha+\beta)^2(d-f)^2$
$x(zz)\bar{x}$	$A\alpha^2b^2$		0		0
$x(cy)\bar{x}$	0		$A\alpha^2e^2$		$A(\alpha+\beta)^2f^2$
$x(yy)\bar{x}$	$A\alpha^2a^2$		$A\alpha^2d^2$		$A(\alpha+\beta)^2c^2$
$z(xy)\bar{z}$		0	$A\alpha^2(c^2+d^2)$		
$z(xx)\bar{z}$		$A(\alpha+\beta)^2a^2$	$A\alpha^2(c^2+d^2)$		

注: 表中 x, y, z 表示分别与晶体 a, b, c 轴重合的实验室坐标系。 x', y', z' 是坐标系绕 y 轴顺时针转 45° 后所得新坐标系。

三、喇曼光谱

1. 实验描述

低温相偏硼酸钡晶体是由福建物质结构研究所新材料室用高温提拉法培养出来的。本

实验所用晶体样品为 $4 \times 5 \times 3 \text{ mm}$ 的平行六面体。经过光学加工, 光轴定向偏差在 1° 以内, 六个表面均抛光。实验是在 Spex. Ramanlog-1401 型喇曼光谱仪上进行的。使用 165 型氩离子激光器作为激发光源, 激光波长为 5145 \AA , 输出功率为 500 mW , 单色仪狭缝宽度为 $280 \mu\text{m}$ 。频移误差 $\leq 4 \text{ cm}^{-1}$ 。实验是在室温条件下进行的。采用了直角和背向两种散射方式。根据散射效率计算结果, 若取如下两组几何配置, 便可获得并识别出全部振动模。

- a) $x(zz)\bar{x}$; $x(zy)\bar{x}$; $z(xx)\bar{z}$; $z(xy)\bar{z}$;
 b) $x(zz)y$; $z'(y'z')x'$; $x(yx)y$; $z'(y'y')x'$ 。

2. 实验结果

为了使测试准确可靠, 我们对上面给出的两套几何配置都进行测试, 结果基本一致。所得到的典型的喇曼光谱在图 3 中给出。喇曼散射频率、强度及喇曼活性的振动模的初步识别列于表 4 中。因为本文主要讨论晶格振动的对称性及模式识别, 所以在表 4 中只列出了横光学模(TO)的喇曼频率。从图 3(c)、(d)中也不难看出, 纵光学模(LO)出现的个数极少, 关于它的进一步讨论将在另一篇文章中报道。此外, A(TO)模 637 cm^{-1} 在图 3(b)中泄漏出来, 主要是由于晶体方位略有偏差造成的。

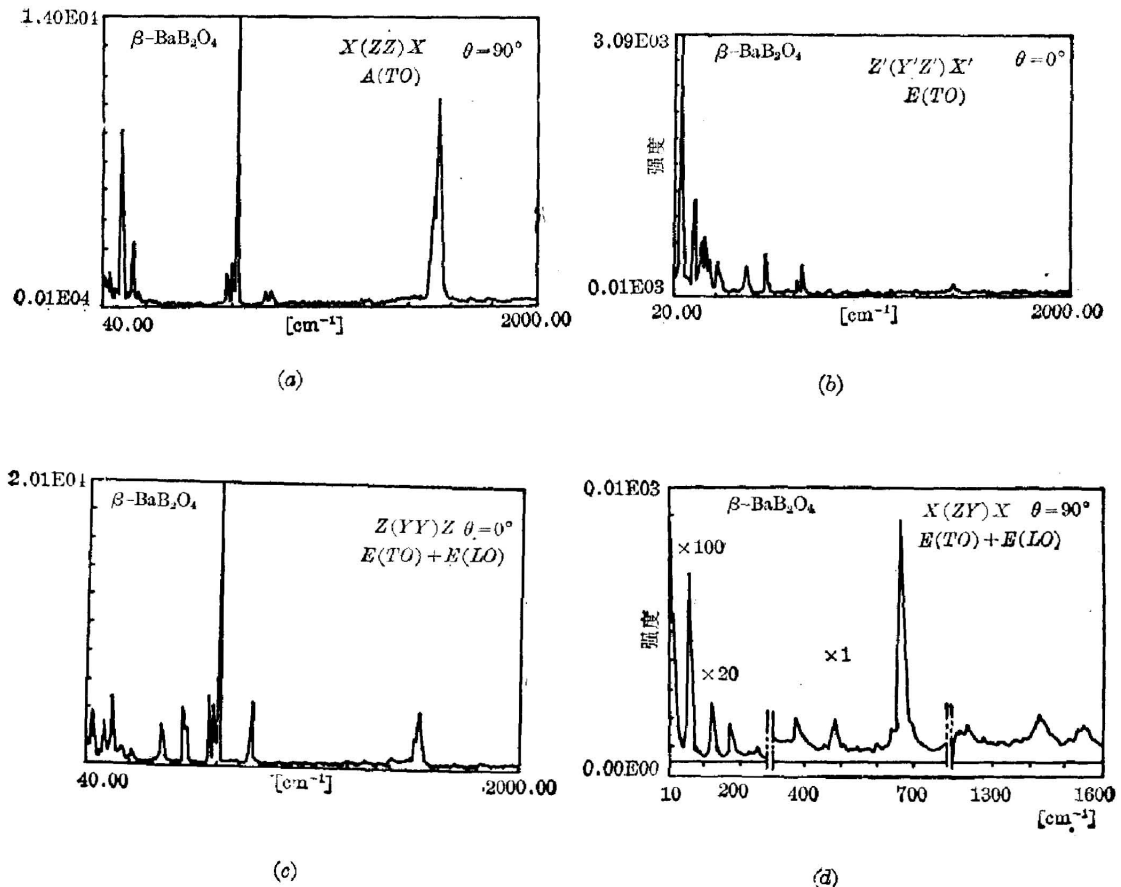


图 3 $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ 单晶在不同几何配置下的喇曼散射光谱

Fig. 3 Raman spectra of $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ single crystal in different geometrical configurations

表 4 喇曼散射频率及模式识别(cm^{-1})Table 4 Frequencies and assignments of the vibration modes of $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ single crystal (cm^{-1})

类别	编号	几何配置		对称模式		振动类型				
		$x(zz)\bar{x}$	$z'(y'z')x'$	$G_f=C_3$	$G_M=D_{3h}$					
内 振 动	ν_1 (ν_2)	{ 1541 v. s. 1527 s.		$A(\text{TO})$	—	A'_1	$\nu_{\text{B-O}'}$ (ν_{ring} 反相伸)			
	ν_3							1432 w.	$E(\text{TO})$	≡
	ν_4	1408 m. w.								
	ν_5	1231 v. w.								
	ν_6	789 m. w.		$A(\text{TO})$	≡	A'_2	ν_{ring}^a ($\delta_{\text{B-O}'}$ 同相弯)			
	ν_7	768 m. w.						A'_1	def. (ring)	
	ν_8		667 m. s.	$E(\text{TO})$	—	E'	$\delta_{\text{B-O}'}$			
	ν_9	637 v. s.		$A(\text{TO})$	≡	A'_1	ν_{ring}^s ($\text{B-O}'$ 同相振)			
	ν_{10}	620 s.						A'_2	$\delta_{\text{B-O}'}$	
	ν_{11}	598 s.						A'_2	$\gamma_{\text{B-O}'}$	
	ν_{12} (ν_{13})	{ 488 m. s. 478 m. s.		$E(\text{TO})$	≡	E''	$\gamma_{\text{B-O}'}$			
	ν_{14}							{ 392 m. s.	E'	$\delta_{\text{O-B-O}}$
	ν_{15}							{ 381 m. s.		
	ν_{16}	252 v. w.		$A(\text{TO})$	—	A'_2	γ_{ring} ($\text{B-O}'$ 同相弯)			
	ν_{17}	244 m.		$E(\text{TO})$	—	E''	γ_{ring} ($\text{B-O}'$ 同相弯)			
	外 振 动	ϵ_1		198 m.	$E(\text{TO})$			$\nu_{\text{G-Ba-G}}^a$		
		ϵ_2	195 w.		$A(\text{TO})$					
ϵ_3			178 m. s.	$E(\text{TO})$			$\delta_{\text{G-Ba-G}}^s$ (Ba 运动)			
ϵ_4		170 s.		$A(\text{TO})$						
ϵ_5			158 m. s.	$E(\text{TO})$			$\delta_{\text{G-Ba-G}}^a$			
ϵ_6			144 m.	$E(\text{TO})$						
ϵ_7			120 s.	$E(\text{TO})$						
ϵ_8		117 s.		$A(\text{TO})$			$\nu_{\text{G-Ba-G}}^s$			
ϵ_9		97 w.								
ϵ_{10}			93 w.	$E(\text{TO})$			$\nu_{\text{G-Ba-G}}^a$			
ϵ_{11}			82 w.							
ϵ_{12}		70 m. s.		$A(\text{TO})$			$\nu_{\text{G-Ba-G}}^s$			
ϵ_{13}			62 m. sh.	$E(\text{TO})$			R_m			
ϵ_{14}		57 m.		$A(\text{TO})$						
ϵ_{15}			55 v. s.	$E(\text{TO})$						
ϵ_{16}		48 w.		$A(\text{TO})$			T_m			
ϵ_{17}			17 v. s.	$E(\text{TO})$			层间错动			

注: v. s.—very strong; m.—medium; w.—weak; s.—symmetry a—antisymmetry; R_m —rotational vib.; T_m —translational vib.

3. 分析与讨论

根据二、2 节中的群论分析, 晶格振动应有 168 个内振动模和 84 个外振动模。但实验中只观察到 30 多条谱线, 与理论预言相差甚远。这无疑是由这种晶体的特殊结构决定的。仔细考查图 1, 可以发现: $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ 晶体的每个原胞可以分为 6 层, (图 1 中虚线内为一层), 每层包含具有类似结构的一个 $[\text{Ba}_3(\text{B}_3\text{O}_6)_2]$ 分子, 见图 4。层内两 $(\text{B}_3\text{O}_6)^{3-}$ 环的 z 向间

距为 0.82 \AA , 两层之间最近邻 $(\text{B}_3\text{O}_6)^{3-}$ 环平均距离约为 3.18 \AA ^[9]。层内离子、基团之间的

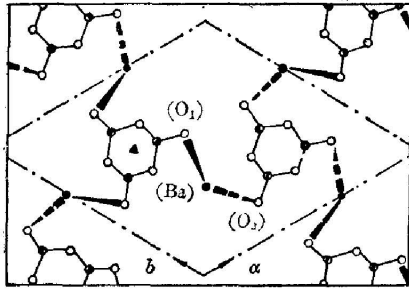


图4 $\text{Ba}_3(\text{B}_3\text{O}_6)_2$ 分子平面构形
Fig. 4 Planar configuration of $\text{Ba}_3(\text{B}_3\text{O}_6)_2$ molecule.

相互作用(共价键、离子键)明显强于层与层之间的相互作用(主要是范德瓦尔斯力)。因而我们尝试用“层状分子性结构”模型(该模型在结构上与‘X’射线衍射测定的晶体结构是一致的)近似来分析谱线的归属。按此模型,晶格的振动主要是由同一层内各基团的相互作用决定的,其中 $(\text{B}_3\text{O}_6)^{3-}$ 基团的内部作用较之它与 Ba^{2+} 之间的作用更强,而层与层之间的作用仅作为微扰加以考虑。在这种近似下,晶格振动仍可分为内振动和外振动分别加以讨论。

首先讨论内振动模。由于基团内部原子间相互作用大于基团之间的作用,因而内振动频率将明显高于外振动频率。由图3可见,若取 200 cm^{-1} 为界,集中在 200 cm^{-1} 以上区域的谱线约有14条,仅为理论预言的内振动模数的十二分之一。而且这恰好与原胞中一个 $(\text{B}_3\text{O}_6)^{3-}$ 环的振动数相同。说清这一点,就将解决识谱工作的关键问题。我们已知,原胞的每一层中包含一个 $[\text{Ba}_3(\text{B}_3\text{O}_6)_2]$ 分子,其中两 $(\text{B}_3\text{O}_6)^{3-}$ 环通过三个 Ba^{2+} 发生联系。因此当讨论晶体内振动时,应考虑 $[\text{Ba}_3(\text{B}_3\text{O}_6)_2]$ 分子的全部内振动模式。它们是由两 $(\text{B}_3\text{O}_6)^{3-}$ 基团的各相同内振动模式的同相振动组合与反相振动组合的两套模式所组成。因此内振动模数应为一个 $(\text{B}_3\text{O}_6)^{3-}$ 内振动模数的2倍。但某一振动模的喇曼散射效率 I_R 与其引起的感应极化率 (P_i) 的变化率 (ΔP_i) 的平方成正比 $I_R \propto |\Delta P_i|^2$, 当两基团反相振动时, ΔP_i 相互抵消,有 $\Delta P = (\Delta P_1 - \Delta P_2)$, 因而 I_R 很低,无法观测;只有两基团同相振动时,有 $\Delta P = \Delta P_1 + \Delta P_2$, ΔP 增加, I_R 增大,易于在散射光谱中观察到。因此从喇曼光谱中可观察到晶体内振动与一个 $(\text{B}_3\text{O}_6)^{3-}$ 基团的内振动模数相同。并且可按 $(\text{B}_3\text{O}_6)^{3-}$ 自由基团的对称性分类。但在晶体中,由于阳离子 Ba^{2+} 的非对称分布,造成非对称分布晶体场,使整个晶体的对称性下降为 C_3 , 从而使 $(\text{B}_3\text{O}_6)^{3-}$ 基团原非喇曼活性模 (A'_2, A''_2) 也变为喇曼活性的了。故应共有14个喇曼活性内振动模。

进而我们从下面的四点理由出发,对内振动模进行了具体分析:(1)借助于结构相似的苯^[9], $\text{C}_3\text{H}_6\text{S}_3$ 、1-3-5取代甲基苯^[10], $\text{B}_3\text{O}_6(\text{OH})_3$ ^[11] 以及 Na_2OBO_3 , K_2OBO_3 ^[7] 等喇曼光谱及分析结果;(2)一般地有伸展振动比弯曲振动频率高,面内弯曲比面外弯曲振动频率高;(3)对称振动的散射效率大于反对称振动的散射效率;(4)喇曼活性模的增加 (A'_2, A''_2) 。对内振动模的具体指认列于表4的最末一列。在表中我们用“ring”表示 (B_3O_6) 6元环的振动,用 B—O' 表示环外硼氧键的振动。但这仅表示该种振动占据主要成份,并不排除它们的耦合。

$(\text{B}_3\text{O}_6)^{3-}$ 有9个伸展型振动态,用 ν' 表示,振动模分为 $(2A'_1 + A'_2 + 3E')$ *。实验中观察到 $\nu_1, \nu_3, \nu_4, \nu_5, \nu_6$ 和 ν_9 峰。其中 $\nu_9(637 \text{ cm}^{-1})$ 强度最大,具有 A'_1 对称性,应为环的全对称呼吸振动。并可以此为界,高频范围为键伸展区。 ν_1 谱线很强,也为 A'_1 对称,故归属为 B—O' 的伸展是比较恰当的。 ν_1 和 ν_9 的归属和文献[7]的结论也是一致的。 ν_1, ν_2 双峰的出

* 具体计算将在 $\langle (\text{B}_3\text{O}_6) \text{ 正则振动分析} \rangle$ 一文中给出,原理参见文献[4]。下同。

现可能是这里的基频与 ν_7 的倍频 ($2 \times 768 = 1536 \text{ cm}^{-1}$) 发生 Fermi 共振所致。因这对双峰的平均值 (1534 cm^{-1}) 与 $2 \times \nu_7$ 很接近, 耦合后, 向高频方向移动, 并分裂为双峰。此外, 由 $A \times A = A$ 可知, 这种解释也满足喇曼活性选择定则。 ν_5 喇曼峰很弱, 但这里对应一个很强的红外吸收带^[12], 因此 ν_5 峰被归为环的反对称伸展。除伸展外, 还有键角弯曲振动态, 共 12 个。其中有 6 个面内角弯曲态用 ‘ δ ’ 表示, 振动模为 $(A_1' + A_2' + 2E')$ 。其系 6 个属于环平面外的键角弯曲用 ‘ γ ’ 表示, 振动模为 $(2A_2'' + 2E'')$ 。实验观察到的 ‘ δ ’ 模有 $\nu_7, \nu_8, \nu_{10}, \nu_{14}$, ‘ γ ’ 模有 $\nu_{11}, \nu_{12}, \nu_{16}$ 和 ν_{17} 。它们主要落在 $635 \sim 200 \text{ cm}^{-1}$ 范围内。其中只有环的形变振动模 ν_7 频率明显高于环的呼吸 ν_9 , 这与苯环情况类似^[9]。 ν_8 属于环外 B—O' 的弯曲, 频率稍高。从图 3 中可以看到在 200 cm^{-1} 以上光谱范围内, A 模与 E 模的数目与理论分析的结果基本相符。另外还可看到有些谱线略有分裂, 呈现相邻多峰, 或多峰叠合展宽谱线的现象, 这可能是由于不同层间的振动耦合造成的 devdouv 分裂, 使 12 个 $(\text{B}_3\text{O}_6)^{3-}$ 基团不全处于简并态。

最后讨论外振动模的识别。如前所述, 实验观测到的外振动谱线比理论预言的少很多, 这同样可用“层状分子性结构”近似给予解释。外振动又可分为层内的和层间的外振动两大类。在原胞的一个层内, 两个 $(\text{B}_3\text{O}_6)^{3-}$ 基团分别作为整体 “G” 参与外振动, 它们各具有 3 个平移和 3 个“转”动自由度, 与 3 个 Ba^{2+} 离子形成 “G—Ba—G” 离子键, 并结合成分子 $[\text{Ba}_3(\text{B}_3\text{O}_6)_2]$ 。因此, 将 $(\text{B}_3\text{O}_6)^{3-}$ 基团作为一个整体时, $[\text{Ba}_3(\text{B}_3\text{O}_6)_2]$ 分子共有 21 个自由度。它在 C_3 点群中振动模分为 $(7A + 7E)$ 。除去分子的整体平动 $(A + E)$ 和整体“转”动 $(A + E)$ 外, 其余 10 个模属于分子内(即层内)的外振动。这些振动是由两个 $(\text{B}_3\text{O}_6)^{3-}$ 基团的同(反)相平移和“转”动以及 3 个 Ba^{2+} 的平动提供的。所以层内的外振动可划分为离子键 G—Ba—G 的伸展模 ‘ ν ’ $(2A + 2E)$; 面内键角弯曲 $(A + E)$ 模 ‘ δ ’; 和面外角弯曲 $(2A + 2E)$ 模 ‘ γ ’。它们位于 $200 \sim 70 \text{ cm}^{-1}$ 区间, 见表 4 和图 3。A 模共有 5 支: $e_2, e_4, e_8, e_9, e_{12}$; E 模出现了 7 支: $e_1, e_3, e_5, e_6, e_7, e_{10}, e_{11}$ 。在 A 模中, 散射峰最强的 e_8 模显然应为离子键 G—Ba—G 的全对称伸展。以此为界, 200 至 110 波段为 G—Ba—G 伸缩区, 117~70 波段为 ‘ γ ’ 区。对称面内角弯曲 e_4 主要是 3 个 Ba^{2+} 在 xOy 面内的平动, G 不动。因 Ba^{2+} 的质量比 G 的转动惯量小, 结果使 e_4 的频率高于对称伸展 e_8 。‘ δ ’ 区落在 ‘ ν ’ 区之内, 介于 ν^a 和 ν^s 之间。在这区域附近, E 模多出现了两个峰 e_3 和 e_6 , 这可能是由于晶体层间的极化电场引起的分裂。

最近邻分子层之间的相对摆动 $R_m(A + E)$ 和平动 $T_m(A + E)$ 共 4 个振动模, 其频率应低于 G—Ba—G 的振动。实验中观察到的相应谱线 e_{13}, e_{14}, e_{15} 和 e_{16} 大约位于 $65 \sim 40 \text{ cm}^{-1}$ 区间。此外, 在这种“层状分子性结构”近似中, 还存在着不同排列形式的层与层之间的相互平移、错动等, 频率一般应在 30 cm^{-1} 以下区间。实验中仅在 17 cm^{-1} 处观察到一条强带 e_{17} , (见图 3(c))。其它因频率甚低, 无法用本实验仪器观察到。

上述分析, 只是振动模的初步识别, 更确切的识别有待于正则振动分析及理论计算给出。

承蒙南开大学蓝国祥、李兵, 北京石油科学院杨先春, 上海硅酸盐所金宜芬及陈祥生等同志提供实验条件, 并提出一些宝贵的参考意见。还得到本系张春平等同志在工作中给予的热情帮助。在此一并表示衷心感谢。

参 考 文 献

- [1] 陈创天, 吴柏昌, 江爱栋, 尤桂铭等; «1983年国际凝聚态物理新年报告会», 会议报告。
 [2] 卢绍芳, 何美云, 黄金陵; «物理学报», 1982, **31**, No. 7 (Jul), 948.
 [3] H. Poulet and J. P. Mathiev; «*Vibration Spectra and Symmetry of Crystal*», (Gordon and Breach, New York, 1976), 156.
 [4] E. B. Wilson, Jr., et. al.; «*Molecular Vibrations*», (McGraw-Hill, New York, 1955), 102.
 [5] 同(3), Page 155.
 [6] 同(3), Page 166.
 [7] W. L. Konijnenijk; *Philips research Reports Supplements*, 1975, **30**, No. 1.
 [8] R. Loudon; *Advan. Phys.*, 1964, **13**, No. 52 (Oct), 423.
 [9] N. B. Colthup, L. H. Daly and S. H. Wiberley; «*Introduction to infrared and Raman Spectroscopy*», (Academic Press, New York, 1964), 220.
 [10] *The Sadtler Standard Spectra, Raman Spectra*, (SADTLER Res. Lab. INC., 1973), 292R; 378R; 388R.
 [11] J. Goubeau and D. Hummel; *Z. Physik. Chem.*, 1959, **20**, No. 1 (Jan), 15.
 [12] C. E. Weir and B. A. Schroeder; *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, 1964, **68A**, No. 5 (Sep-Oct), 465.

Group theory analysis of lattice vibrations and Raman spectra of the single crystal of barium metaborate

ZHANG GUANGYIN AND YANG YINYONG
 (Department of Physics, Nankai University)

WU BOCHANG
 (Fujian Institute of Research on the Structure of Matter, Academia Sinica)

(Received 8 March 1984; revised 27 November 1984)

Abstract

Lattice vibrations of barium metaborate (β -BaB₂O₄) crystal are analysed with the aid of group theory. The β -BaB₂O₄ crystal belongs to space group $O_h^4(R\bar{3})$ with its vibration modes classified by the 'site-symmetry method'. The result is, $\Gamma = 126 A + 126 E$. All of these modes are both Raman active and infrared active. The Raman spectra of β -BaB₂O₄ are observed in different geometric configurations for the first time. Using a model called 'layer-molecular structure', the experimental results can be explained satisfactorily with a preliminary assignment of the internal and external modes of β -BaB₂O₄ crystal.