

$K_2H(IO_3)_2Cl$ 单晶的喇曼光谱研究

杨华光 顾本源 李晨曦
(中国科学院物理研究所)

提 要

本文报道了水溶液生长的 $K_2H(IO_3)_2Cl$ 单晶室温下喇曼光谱, 有几条谱线的喇曼散射效率很高, 说明该晶体可能作为喇曼频移器的材料, 谱图中包含有氢键(O—H...O)的特征振动频率, 在 90° 散射几何配置 $y(xx)z$ 和 $z(yy)x$ 下, 观测到的 $A_1(TO+LO)$ 表示的谱图明显地不相同, 晶体易遭受到光损伤。

寻找和研制新的非线性光学材料一直是人们感兴趣的课题之一。许多碘酸盐的非线性光学效应都很强。所以深入地研究碘酸盐及其复盐系统是很有益的。Lanfredi 等人^[1]用 X 射线衍射方法测定了 $K_2H(IO_3)_2Cl$ 晶体结构, 晶体的空间群为 $P_{632}(C_{2v}^2)$, 每个晶胞含有 4 个化学式。李永津等人用凝胶法随后又用水溶液法生长出较大的 $K_2H(IO_3)_2Cl$ 单晶^[2,3], 王殿勋等^[4]用 X 射线光电子能谱方法研究了 $K_2H(IO_3)_2Cl$ 的结构, 认为该材料的结构式应该为 $2KIO_3 \cdot HCl$; 胡伯清等^[5]详细地研究了该晶体的物理性质。本文报道了 $K_2H(IO_3)_2Cl$ 单晶在室温下的喇曼光谱, 观测了近前向散射谱线的强度与 $\alpha-LiIO_3$ 单晶的强线的强度对照, 说明 $K_2H(IO_3)_2Cl$ 单晶可能作为喇曼频移器的材料, 喇曼谱线中出现 2735cm^{-1} 的宽峰, 它是 O—H—O 氢键的特征峰, 证实了文献[1]的分析。

一、喇曼散射实验

实验所用的两块矩形 $K_2H(IO_3)_2Cl$ 单晶样品*经光学抛光后, 尺寸分别为 $10.2 \times 6.7 \times 9.8\text{mm}^3$ 和 $10.2 \times 7.6 \times 9.8\text{mm}^3$, 其三对通光面经 X 射线衍射定向, 分别平行于晶体的

表 1 散射几何配置和观测的振动模

Table 1 Raman scattering configurations and observed vibration modes

90° 散射几何配置	振 动 模
$y(xx)z$ 或 $z(yy)x$	$A_1(TO+LO)$
$y(zz)x$	$A_1(TO)$
$y(xy)x$	A_2
$y(xz)x$	$B_1(TO+LO)$
$y(zx)z$	$B_1(TO)$
$y(zy)x$	$B_1(TO+LO)$
$x(zy)z$	$B_2(TO)$

收稿日期: 1984年11月15日; 收到修改稿日期: 1985年3月11日

* $K_2H(IO_3)_2Cl$ 样品是用水溶液法生长的, 由李永津等提供。

x 、 y 和 z 轴, 偏差 $\pm 10'$ 。激发喇曼光谱的光源是美国光谱物理公司出产的 171-07 型氩离子激光器。输出波长为 4880 \AA , 功率为 $100 \sim 400 \text{ mW}$ 。使用 Spex 1403 双光栅喇曼谱仪来获得晶体的喇曼谱。

利用群论分析, $\text{K}_2\text{H}(\text{IO}_3)_2\text{Cl}$ 的振动模按 C_{2v} 群的不可约表示分解为 $35A_1 + 36A_2 + 35B_1 + 35B_2$, 除 A_2 仅是喇曼活性外, 其余各模是红外和喇曼二者活性的, 我们采用 90° 散射几何配置, 通过喇曼张量表^[6]不难设计出适当的配置, 以得到全部谱图, 见表 1。

二、结果与分析

$\text{K}_2\text{H}(\text{IO}_3)_2\text{Cl}$ 单晶室温下的振动模频率列于表 2 中, 两块样品得到相同的谱图, 原则上应有 141 条喇曼谱线, 实际上没有全部观测和分辨出来, 由分析所得到的谱图, 我们得到以下结果, 如表 2 所示。

表 2 $\text{K}_2\text{H}(\text{IO}_3)_2\text{Cl}$ 喇曼谱的声子频率

Table 2 Phonon frequencies of the Raman spectrum of $\text{K}_2\text{H}(\text{IO}_3)_2\text{Cl}$

$z(yx)x$ $A_1(TO+LO)$ $\nu(\text{cm}^{-1})$		$y(zz)x$ $A_1(TO)$ $\nu(\text{cm}^{-1})$		$x(yx)z$ A_2 $\nu(\text{cm}^{-1})$		$y(xz)x$ $B_1(TO+LO)$ $\nu(\text{cm}^{-1})$		$y(xz)z$ $B_1(TO)$ $\nu(\text{cm}^{-1})$		$y(zy)x$ $B_2(TO+LO)$ $\nu(\text{cm}^{-1})$		$x(zy)z$ $B_2(TO)$ $\nu(\text{cm}^{-1})$	
46	386	46		35		39	789	39	812	46	629	46	822
51	493	51		49		44	797	44	818	79	722	79	
58	629	58		64		61	804	61	822	86	729	86	
70	721	70		80		73	812	73		96	756	96	
84	756	84		103		83	818	83		109	783	109	
89	784	89		112		114	822	114		121	797	121	
97	790	97		133		134		134		135	802	135	
113	798	113		139		145		145		151	807	151	
117	803	139		160		190		190		161	811	161	
128	821	176		183		235		235		176	818	225	
132	993	224		196		297		297		196	822	303	
139	1039	305		236		323		323		225		324	
162	1107	334		315		358		358		303		339	
176	1128	361		404		366		385		324		363	
186	1165	629		631		385		629		328		385	
224	1207	784		736		629		725		339		722	
305	1537	790		770		725		736		346		756	
325	2196	803		791		736		756		363		783	
334	2735	1107		805		756		781		385		802	
361				818		781		804		392		811	

(1) $\text{K}_2\text{H}(\text{IO}_3)_2\text{Cl}$ 单晶喇曼谱中有若干条线的强度很大, 例如, 用 400 mW , 4880 \AA 激光激发, 记录到 $A_1(TO)$ 表示的 784 cm^{-1} 和 790 cm^{-1} 线的强度分别为 $6.1 \times 10^5 \text{ photon/sec}$ 和 $7.3 \times 10^5 \text{ photon/sec}$, 这与 $\alpha\text{-LiIO}_3$ (一种好的喇曼频移器材料) 的强线 789 cm^{-1} 在同样条件下记录到的光强 $6.2 \times 10^5 \text{ photon/sec}$ 可以相比较。Amman 曾用 $\alpha\text{-LiIO}_3$ 作为频移器的元件, 得到重复率为 4 kHz , 平均功率为 1.26 W , 波长为 $1.18 \mu\text{m}$ 的输出, 转换效率

达到 55%。我们进一步记录了 K₂H(IO₃)₂Cl 和 α-LiIO₃ 两晶体的近前向散射线的强度, 如图 1 所示, 用 80 mW, 5145 Å 激光激发, 图 1 中实线 (a) 是 $x(yy)x+10^\circ$ 下 K₂H(IO₃)₂Cl 的喇曼谱, 图 1 中虚线 (b) 是 α-LiIO₃ 在 $x(zz)x+10^\circ$ 下强线 789 cm⁻¹ 附近的谱线。可以看到, 在目前, K₂H(IO₃)₂Cl 单晶的光学质量远低于 α-LiIO₃ 单晶的情况下, 其喇曼线的强度可以比较, 这点表明 K₂H(IO₃)₂Cl 单晶有可能作为喇曼频移器的元件。

(2) 对于 K₂H(IO₃)₂Cl 的化学结构式存在着不同看法, Lanfredi 等^[1] 用 X 射线衍射方法测定了 K₂H(IO₃)₂Cl 晶体结构, 认为其结构是由 IO₃⁻ 和 HIO₃ 两种集团通过氢键 [O(2)⋯O(4)=2.633 Å] 和分子间 I—O 相互作用, 形成平行于 *a* 轴的“之”字状的链组成, 晶体中存在着不等价的晶格位的 K 和 I 原子。王殿勋等^[4] 用 X 射线光电子能谱方法研究晶体中 K 原子和 I 原子的 K_{2p} 和 I_{3d} 的光电子峰, 但只观察到单一的 K_{2p} 峰和 I_{3d} 峰, 因此, 他们认为该晶体的化学结构式

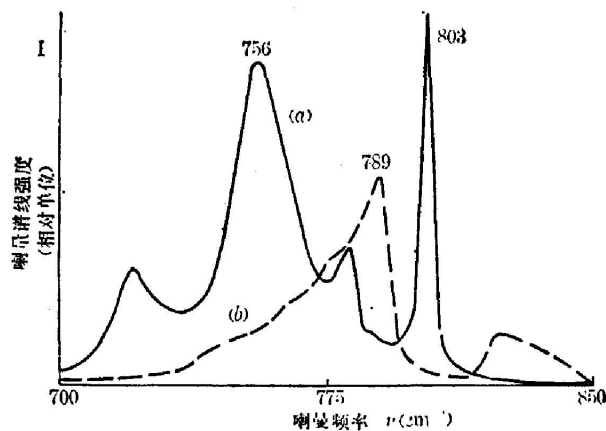


图 1 K₂H(IO₃)₂Cl 晶体 $x(yy)x+10^\circ$ 配置下喇曼谱(实线 a) 强度与 α-LiIO₃ 晶体 $x(zz)x+10^\circ$ 配置下喇曼谱(虚线 b) 强度的对比

Fig. 1 Comparison between intensities of Raman spectra of K₂H(IO₃)₂Cl (real line) recorded in configuration $x(yy)x+10^\circ$ and of α-LiIO₃ (dashed line) recorded in configuration $x(zz)x+10^\circ$

应写成 2KIO₃·HCl, 即 K 和 I 只有一种晶格位, 而且晶体中存在集团。我们在 K₂H(IO₃)₂Cl 晶体的喇曼光谱中观察到振动频率为 2735 cm⁻¹ 的宽峰, 如图 2 所示, 有一种可能性, 这个峰是 HCl 集团的振动特征峰, 因为它与固态纯 HCl 的振动特征频率 2746 cm⁻¹^[7] 很一致; 另一种可能性是 O—H—O 键的伸缩振动特征峰, 因为它的频率落在氢键 O—H—O 的伸缩振动特征频率 2000 cm⁻¹~3500 cm⁻¹ 范围内^[8,9], 而且从振动频率 2735 cm⁻¹, 利用伸缩振动频率对氢键 O—O 距离经验关系曲线^[8,9], 可以推出 K₂H(IO₃)₂Cl 中氢键 O—O 距离为 2.63 Å, 这与文献[1]用 X 射线衍射方法确定的 K₂H(IO₃)₂Cl 晶体中氢键

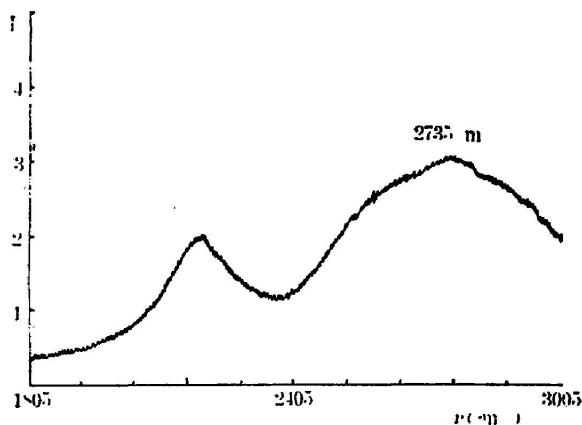


图 2 在 $s(yy)x$ 下记录到 2735 cm⁻¹ 的氢键伸缩振动特征峰

Fig. 2 Characteristic peak at 2735 cm⁻¹ of the stretching mode of hydrogen bond, recorded in $s(yy)x$

O—O 距离 2.633 Å 很一致, 而且根据经验曲线^[8], 还可以估计 O—H 的距离约为 1.0 Å。另外, 李永津等^[9] 曾记录了晶体 K₂H(IO₃)₂Cl 单斜的 KH(IO₃)₂ 和正交的 KH(IO₃)₂ 等三

种碘酸复盐晶体的红外吸收光谱图(参看文献[2]的图6),它们在 2750 cm^{-1} 和 1150 cm^{-1} 附近都有一个宽峰,前者是氢键 $\text{O}-\text{H}-\text{O}$ 的伸缩振动特征峰,后者是氢键的弯曲振动特征峰,我们记录的 $\text{K}_2\text{H}(\text{IO}_3)_2\text{Cl}$ 的喇曼谱中也有这个峰。这三种晶体的结构都已经测定^[1,10,11],氢原子在三种晶体中都形成 $\text{O}-\text{H}-\text{O}$ 键而存在,特别是严启伟小组^[10]基于 X 射线衍射方法测定的结构,采用中子衍射方法定出 $\text{K}_2\text{H}(\text{IO}_3)_2\text{Cl}$ 晶体中 H 的位置,说明了 $\text{O}-\text{H}-\text{O}$ 键的存在,综上所述,我们认为文献[1]的结论是可靠的。

(3) 在 90° 散射配置 $y(xx)z$ 和 $z(yy)x$ 下,对称性为的晶体应当给出同样的 $A_1(\text{TO}+\text{LO})$ 表示的谱图。根据 Loudon 给出的极性声子的喇曼散射效率公式^[6],再结合喇曼张量表,可以得到: $y(xx)z$ 配置下, $A_1(\text{TO}+\text{LO})$ 表示的谱的散射效率为 $(A/2)[\alpha^2+(\alpha+\beta)^2]\alpha^2$,而 $z(yy)x$ 配置下,散射效率是 $(A/2)[\alpha^2+(\alpha+\beta)^2]b^2$,它们两者强度比为 $(a/b)^2$,即两张谱图中对应谱线的强度比应当相同,而实验记录的两张谱图中谱线的强度分布有很大差别,如图3所示,我们认为:喇曼张量元与频率有关是引起差别的一种原因。

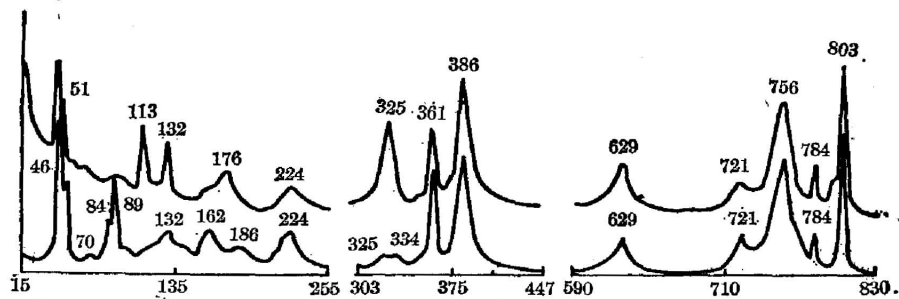


图3 $A_1(\text{TO}+\text{LO})$ 在 $y(xx)z$ (上面的谱)和 $z(yy)x$ (下面的谱)配置下记录的喇曼谱
Fig. 3 $A_1(\text{TO}+\text{LO})$ mode recorded in configurations $y(xx)z$ and $z(yy)x$ respectively.
Upper trace is in $y(xx)z$; lower trace is in $z(yy)x$

(4) 功率大于 400 mW 的 4880 \AA 的激光束强聚焦后照射到 $\text{K}_2\text{H}(\text{IO}_3)_2\text{Cl}$ 晶体上,将引起晶体的光损伤,光损伤阈值是各向异性的,损伤将影响其作为频移器元件的应用,这问题有待于进一步研究。

本工作得到李荫远教授和胡伯清同志的帮助和讨论,对苏阳和成希敏等同志在实验中给予的帮助在此一并致谢。

参 考 文 献

- [1] A. M. Manotti Lanfredi *et al.*; *Acta Cryst.*, 1972, B28, Part 6 (June), 1822.
- [2] 李永津等;《物理》, 1980, 9, No. 4 (Aug), 305.
- [3] 胡伯清等;《物理学报》, 1984, 33, No. 12 (Dec), 1707.
- [4] 王殿勋等;《物理》, 1982, 11, No. 1 (Jan), 36.
- [5] R. Loudon; *Advances in Physics*, 1964, 13, No. 52 (Oct), 423.
- [6] E. O. Ammen; *Appl. Phys. Lett.*, 1978, 32, No. 1 (Jan), 52.
- [7] D. F. Hornig, W. E. Osber; *J. Chem. Phys.*, 1955, 23, No. 4 (Apr), 662;
G. L. Hiebert, D. F. Hornig; *ibid.*, 1958, 28, No. 2 (Feb), 316.
- [8] P. Schuster *et al.*; *The Hydrogen Bond 2. Structure and spectroscopy*, (North-Holland Publishing Company, Amsterdam, 1976), 412, 576;
A. Novak; *Structure and bonding*, (J. D. Dunitz *et al.*, Springer-Verlag, Berlin, 1974), 177.

- [9] W. C. Hamilton, J. A. Ibers; *«Hydrogen Bonding in Solids»*, (W. A. Benjamin Inc., New York 1968); K. Nakamoto *et al.*; *J. Amer. Chem. Soc.*, 1955, **77**, No. 24 (Dec), 6480.
- [10] L. Y. Y. Chan, F. W. B. Einstein; *Canadian J. of Chem.* 1971, **49**, No. 3 (Feb), 468.
- [11] G. Kunze, S. A. Hamid; *Acta Cryst.*, 1977, **B33**, Part 9 (Sep), 2795.
- [12] 严启伟等; 私人通讯.

Raman spectra of K₂H(IO₃)₂Cl crystals

YANG HUAQUANG GU BENYUAN AND LI CHENXI

(Institute of Physics, Academia Sinica, Beijing)

(Received 15 November 1984; revised 11 March 1985)

Abstract

Raman spectra in K₂H(IO₃)₂Cl crystals grown from aqueous solution at room temperature are reported. There are some spectral lines with very high Raman scattering efficiencies. This suggests that the crystal might be a good material as raman frequency shifter. The characteristic vibrational frequency of hydrogen bond (O—H—O) exhibits in the Raman spectra. Spectral patterns corresponding to the same representation $A_1(TO+LO)$ but obtained under different 90° scattering configurations $y(xx)z$ and $z(yy)x$ are obviously different. This kind of crystals is found to be vulnerable to damage by light.