

LAP 及 DLAP 单晶的晶格振动光谱

陈 亭 郑丽羽

(南开大学物理系)

许 东

(山东大学晶体研究所)

提 要

本文对新型有机光学非线性晶体 LAP 的晶格振动进行了群论分析。并记录了各种几何配置下 LAP 单晶及其氘化物 DLAP 单晶在 $50\sim 3700\text{ cm}^{-1}$ 范围的偏振喇曼光谱及偏振红外反射光谱。对谱图进行了识别。对 LAP 和 DLAP 单晶中 NH_3^+ , PO_4^- , COO^- 基团的内振动进行了比较。实验结果表明 DLAP 单晶和 LAP 单晶具有相同的对称性。氘化使晶体的通光范围向红外方向扩展。

关键词: LAP, DLAP, 喇曼光谱, 红外光谱。

一、引 言

L-精氨酸磷酸盐 LAP($\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_3\cdot\text{H}_3\text{PO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$)及其氘化物 DLAP 晶体是新型的有机光学非线性晶体。据报道^[1], LAP 晶体的非线性效率是相同条件下 KDP 晶体的 3~9 倍。在 112°C 以下, 晶体具有较好的稳定性, 长时间放置在相对湿度为 70% 的环境中, 不易潮解。这种晶体容易大块生长, 并且光损伤阈值高, 通光范围宽。作为和频及倍频材料, 特别是在大功率的核聚变反应中有很大的应用价值。因此引起人们的极大关注。

我们对 LAP 单晶的晶格振动进行了群论分析, 并记录了各种几何配置下 LAP 及 DLAP 单晶的偏振喇曼光谱及偏振红外反射光谱。对谱图进行了识别。讨论了氘化对基团内振动频率及晶体对称性的影响。

二、晶体简介及群论分析

LAP $[(\text{NH}_2)_2\text{CNH}(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{NH}_3)^+\text{COO}^-\cdot\text{H}_2\text{PO}_4^-\cdot\text{H}_2\text{O}]$ 单晶是双轴晶体^[2], 属于单斜晶系, 空间群为 P_2 , 晶胞参数 $a=10.85\text{ \AA}$, $b=7.91\text{ \AA}$, $c=7.32\text{ \AA}$, $\beta=90^\circ$ 。初级原胞中有两个化学式, 共 74 个原子, 全部原子或原子基团所处的晶场的位对称性都是 c_1 。

DLAP($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{D}_2\text{N}_4\text{O}_3\cdot\text{HD}_2\text{PO}_4\cdot\text{D}_2\text{O}$)是 LAP 单晶中胍基、氨基、磷酸及水分子基团中的部分氢原子被氘原子取代了。有关 DLAP 晶体结构的详细研究尚未见报道。

LAP 分子是由磷酸根基团和精氨酸分子组成, 其键长、键角如图 1^[2] 所示。

LAP 晶体结构如图 2 所示。晶体中磷酸根和水分子相间地排列在二次轴附近, 磷酸根之间通过氢键形成大致沿 b 轴方向延伸的磷酸根链。精氨酸分子通过 $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ 和

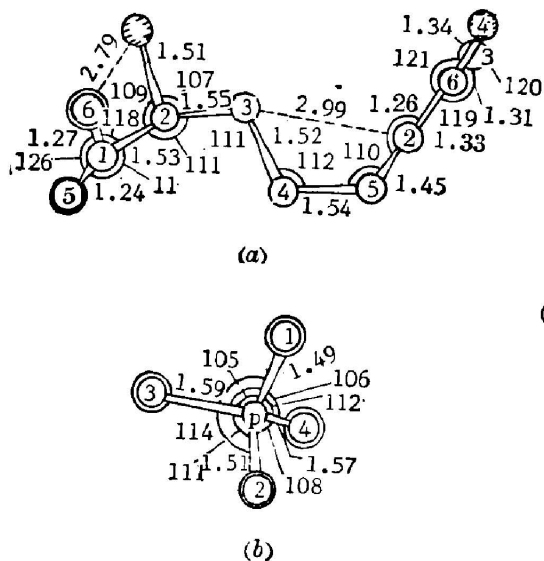


Fig. 1 Perspective drawing of (a) L-arginine molecule and (b) the phosphate group in LAP crystal

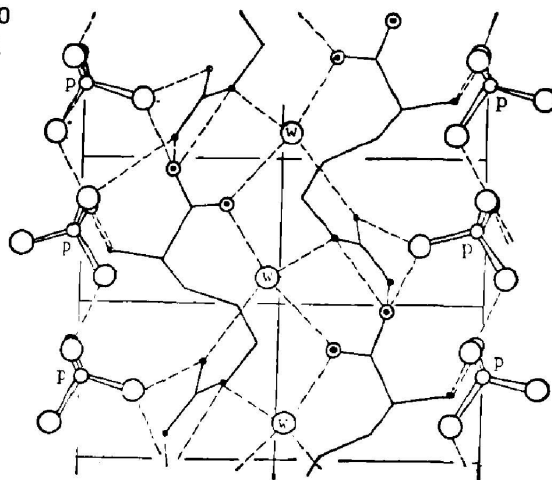


Fig. 2 Projection of LAP crystal structure on (001) plane. Hydrogen bonds are shown by broken lines

N—H...O 键和相邻的磷酸根相连，水分子则通过氢键 O—H...O 和精氨酸分子的羧基连接。

LAP 晶体中，每个初级原胞中有 74 个原子，共有 222 个简正振动。晶体中原子以基团形式存在，初级原胞中的原子可以分成 6 个基团(两个水分子基团、两个磷酸根基团、两个精氨酸分子基团)。这些基团之间的相互作用远小于基团内部原子之间相互作用，因此可将 222 个简正振动分为磷酸根基团、水分子基团、精氨酸分子基团的内振动及这些基团之间的相对运动——外振动。其中精氨酸分子基团的振动又可进一步分为 OH₂—、NH₃⁺—、

NH₂— 基团的振团及骨架(C—C—C—C—C—N—N)振动。晶格振动的群论分析列于表 1。

Table 1 Group-theory analysis of Lattice vibration of LAP crystal.

	External vibration		Internal vibration							Total		
	Optic		L-arginine molecule				PO ₄	H ₂ O	O—H...O		N—H...O	
	T ₀	R	CH ₂	NH ₃	NH ₂	Skeleton						
A	8	9	1	18	9	12	30	9	3	6	6	111
B	7	9	2	18	9	12	30	9	3	6	6	111

三、实验部分

实验中所用的 LAP 及 DLAP 单晶是用降温法和蒸发法生长。对于双轴负光性晶, Y

轴方向和结晶学 b 轴方向一致, X 轴是光轴角的锐角等分线, 如图 3 所示。

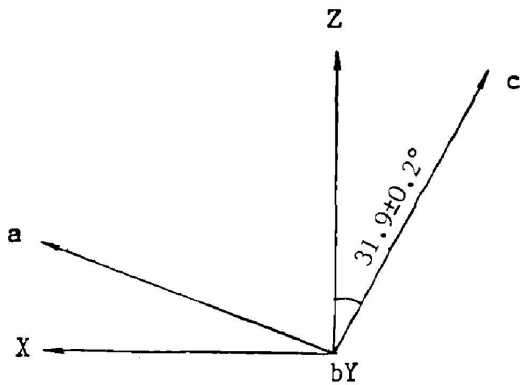


Fig. 3 Indicatrix orientation of LAP crystal

喇曼光谱实验中, 晶体沿 X 、 Y 、 Z 方向切割, 每个通光面都进行了光学抛光。实验是在 spex 1403 喇曼光谱仪上进行的。以 360 型氩离子激光器为激发光源, 激发波长为 5145 \AA , 输出功率约为 200 mW , 狭缝宽度 $250 \mu\text{m}$, 频率误差小于 2 cm^{-1} 。为了解晶体各向异性对振动谱的影响, 我们记录了各种几何配置下的偏振喇曼光谱及偏振红外反射光谱。图 4 和图 5 分别是 LAP 和 DLAP 单晶在 $50 \sim 3700 \text{ cm}^{-1}$ 范围的 ZZ 、 XX 、 XZ 、 XY 、 YZ 偏振喇曼

光谱图。在 170SX 傅里叶变换红外光谱仪上, 我们记录了偏振红外反射光谱。图 6 和图 7 分别给出了 LAP 及 DLAP 单晶的 X 、 Y 、 Z 偏振红外反射谱。

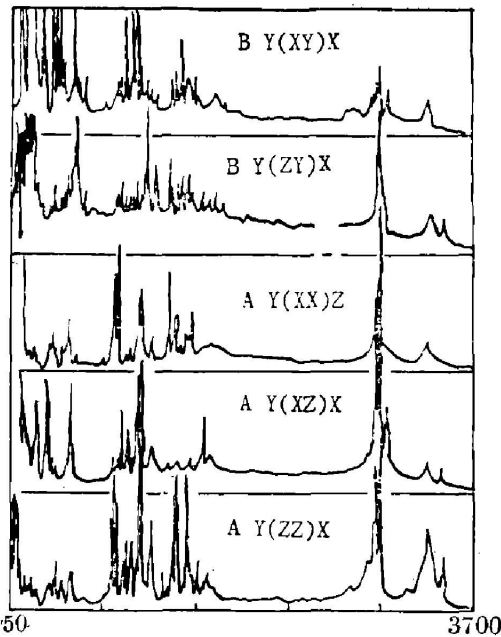


Fig. 4 Polarized Raman spectra of LAP

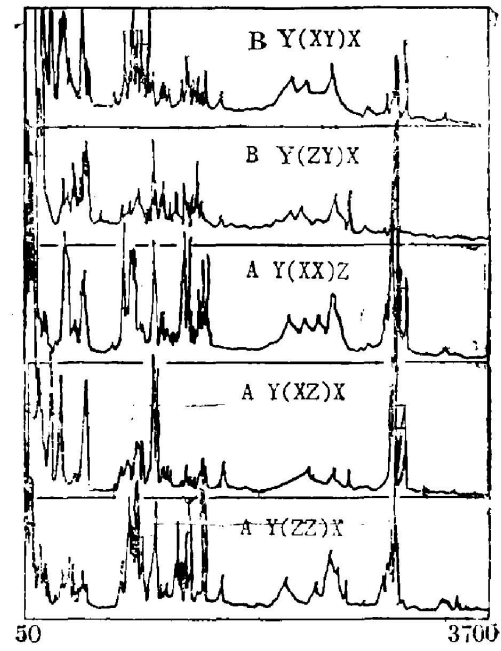


Fig. 5 Polarized Raman spectra of DLAP

四、结果与讨论

群论分析预期 LAP 单晶有 $111A + 111B$ 个喇曼及红外活性的光学模。从谱图中只观察到了近 90 条谱线, 远小于理论预期数。如前所述, LAP 晶体中原子是以水分子, 磷酸根及精氨酸分子的基团形式存在。由于这些基团之间相互作用很弱, 因而引起振动频率的 Davydov 分裂在实验装置的精度内分辨不出。这种现象在有机分子晶体中经常出现。例

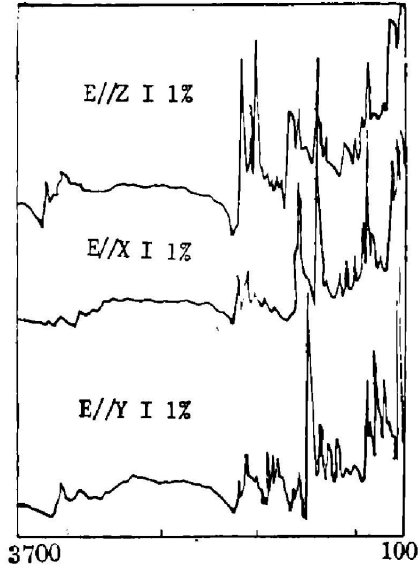


Fig. 6 Reflected infrared spectra of LAP

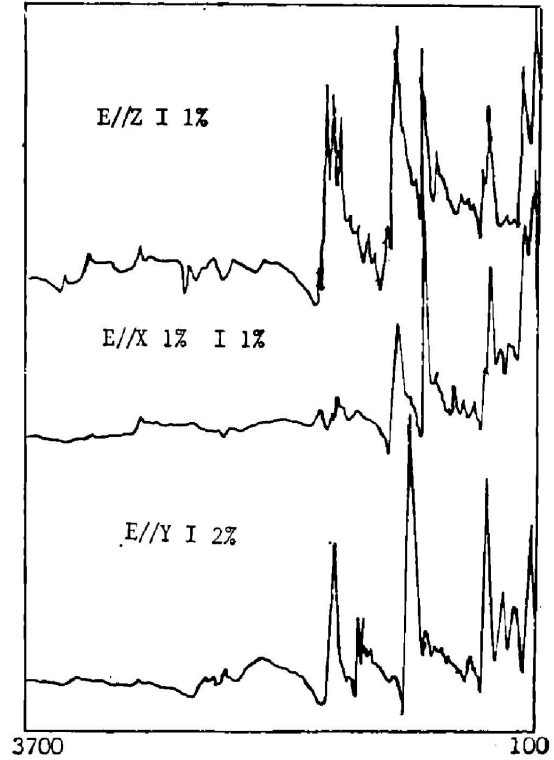


Fig. 7 Reflected infrared spectra of DLAP

如 TGS 单晶的群论预期振动模为 222 个, 室温下只观察到近 50 条谱线。表 2 和表 3 分别给出了 LAP 单晶和 DLAP 单晶的喇曼频移及红外反射谱频率。根据自由基团的振动频率, 基团在晶体中所处的晶场对称性及结构相近分子如 α -glycine、 α -aline 的振动频率, 我们对各简正振动模进行了指认。这些基团在晶体中的振动频率相对于自由情况的振动频率提供了有关基团在晶体中的对称性降低以及基团之间相互作用强弱的信息。

下面分别讨论基团内振动频率的变化, 氧化对基团内振动频率及晶体对称性的影响:

1. 基团内振动

自由磷酸根基团是磷氧正四面体结构, 对应的特征振动频率为: O—P—O 对称伸缩振动 $\nu_1(A_1) = 938 \text{ cm}^{-1}$, $(\text{PO}_4)^{3-}$ 对称变角振动 $\nu_2(E) = 420 \text{ cm}^{-1}$, $(\text{PO}_4)^{3-}$ 反对称变角振动 $\nu_3(F_2) = 567 \text{ cm}^{-1}$, O—P—O 反对称伸缩振动 $\nu_4(F_2) = 1020 \text{ cm}^{-1}$ 。LAP 单晶初级原胞中的两个磷酸根基团都处于晶场 c_1 位置, 振动频率分裂为 $\Gamma' = 9A + 9B$ 。在 LAP 和 DALP 的光谱中, ν_1 、 ν_2 、 ν_3 、 ν_4 分别移到了 950 cm^{-1} 、 410 cm^{-1} 、 530 cm^{-1} 及 1050 cm^{-1} 附近。从图 4 和图 5 可以看到该基团的 ν_1 、 ν_3 、 ν_4 在 A 模中有较明显的分裂。我们认为这是由于磷酸根基团在晶体中失去了严格的正四面体结构, 四个 P—O 键的键长不同引起了伸缩振动的明显分裂。比较图 4 和图 5 可以看出氧化并不改变该基团的振动频率, 这说明氧化不影响该基团的结构。

谱图中, 1375 cm^{-1} 强喇曼峰附近有 COO^- 对称伸缩振动频率存在。 1610 cm^{-1} 峰附

Table 2 Raman shift, Reflected Infrared frequencies and assignment of LAP

Raman		Infrared		Assignment	Raman		Infrared		Assignment	
A	B	A	E		A	B	A	B		
70	70			Lattice	139	1038		1031	PO ₄ 4	
82	82							1055 1049		
98	98							1066 1070		
104								1089 1089 1083		
114	113					1107			CH ₂ -wagging	
	127						1120 1125			
134			136							
156	157		154			1139		1135	COO ⁻ sym. stret.	
179						1161 1164	1157			
195	195	186	193			1166 1168	1180 1172	1203		
225	224	228		PO ₄ 1	1266	1263		1263	CH ₂ -wagging	
258	259		261			1285	1289	1282 1282		
327		326	318			1331	1323	1328 1316		
339	338									
360	364	351				1337	1337		COO ⁻ sym. stret.	
370						1363	1359	1352 1354		
394	394					1375	1373		NH ₃ ⁺ wagging CH ₂ sym. def. NH ₂ def.	
413			407			1417	1416	1404 1405		
	428	422				1445	1444	1452 1450		
465	466	457				1468	1469			
491	500	502		PO ₄ 3	1520	1525	1524	1514	NH ₃ ⁺ def.	
518			515			1544		1566 1560		
	528					1574	1578		COO ⁻ asym. stret.	
533		535				1610		1613 1616		
	553	547								
595	595	603	607			1625	1637			
		666			NH ₃ ⁺ tor-wagging COO ⁻	1654	1649	1651	1648	H ₂ O stret.
			675				1697	1691	1691 1687	
		688							2671 2619	N-H...Cstret
		699					2877			
758		757				2902	2905	2893	N-H ⁺ stret.	
787	786	781	777			2923	2923	2926		
854	856			CH ₂ rock	2937	2937			CH ₂ stret.	
881	881	872	869			2948	2948			
		893				2958	2958	2955		
						2964				
931	929			PO ₄ 1	3016	3013			NH ₂ stret.	
953	952	952	945					3134 3141		
973	976					3335	3337	3306 3323		
1007	1007	1002				3452	3450	3442		

Table 3 Raman shift, Reflected Infrared frequencies and assignment of DLAP

Raman		Infrared		assignment	Raman		Infrared		Assignment
A	B	A	B		A	B	A	B	
67	63			Lattice	1124	1124			CH ₂ wagging
80	74				1144	1146	1137	1140	
96	92				1166				
101	106					1192	1189	1190	
109	110	115			1207				
123	124				1239				
136	138				1254	1252			
158	160	152	147		1276		1270		
172					1296	1292	1282	1290	
193	196	184			1329	1325	1319	1320	
212	210			1348	1346	1342	1341	COO ⁻ sym. stret.	
		230		1374	1378		1366		
251	252			1412	1412	1407		NH ₂ ⁺ wagging	
306	300			1445	1442	1451	1453	CH ₂ sym. def.	
326	324	326		1472	1472			NH ₂ def.	
		338							
354	354			PO ₄ 2	1508	1506	1523		NH ₂ D ⁺ def.
364	362					1580	1576	1576	
399	404	386	390		1606	1608	1611		COO ⁻ asym. stret.
448	443	443					1654		H ₂ O stret.
						1682			
494	492	497		PO ₄ 3	2120		2019	2010	N—D ⁺ ...stret
514	514		519			2134			
587	584	530		NH ₂ ⁺ torsion	2230	2260	2288		
			591		2340	2331		2323	
			611	COO ⁻ wagging	2426		2404	2411	N—D ⁺ ...O stret.
			628		2460	2456		2454	
		661			2532	2530	2575		
		695	704		2590	2588			
756	756	747	749		2736	2730			
805	806	783					2848		
840	838		834	CH ₂ rock	2870	2872			N—H ⁺ ...O stret.
856	867	865			2902	2904			
880	875		883		2924	2924	2921		
905	904				2936	2938			
931	930				2950	2946			
950	952	951	944		2962	2962		2955	CH ₂ stret.
970	974			PO ₄ 1	3020	3020			
991	930								
1026	1028	1018		PO ₄ 4			3265		NH ₂ stret.
1058	1058	1056	1056		3320	3332	3340	3316	
1085		1096			3430		3440		

近则存在着 COO^- 反对称伸缩振动频率。由于从谱图中没有发现 C—O 及 C=O 的特征振动谱线, 可以判断晶体中羧基是以阴离子形式存在的。

自由 CH_2- 基团具有 C_{2v} 对称性。其特征振动频率为: 对称伸缩振动 $\nu_1(B_1) = 2930 \text{ cm}^{-1}$ 、反对称伸缩振动 $\nu_2(A_1) = 2970 \text{ cm}^{-1}$ 、对称变角振动 $\nu_3(A_1) = 1465 \text{ cm}^{-1}$ 摇摆振动 $\nu_4(B_1) = 1300 \text{ cm}^{-1}$ 、扭曲振动 $\nu_5(A_2) = 1300 \text{ cm}^{-1}$ 、摇摆振动 $\nu_6(B_2) = 900 \text{ cm}^{-1}$ 。初级原胞中有 6 个 CH_2- 基团、振动频率分裂为: $\Gamma = 18A + 18B$ 。图 4 和图 5 中对应于伸缩振动 ν_1 、 ν_2 的谱线出现在 2950 cm^{-1} 和 3016 cm^{-1} 附近。对于伸缩振动, 相邻基团之间的相互影响较小, 因而造成的频率分裂在谱图中观察不到。基团的扭曲及摇摆振动对于周围环境的变化比较敏感。谱图 4 和图 5 中, 处于 850 cm^{-1} 和 $1200 \sim 1300 \text{ cm}^{-1}$ 附近的谱线对应于 CH_2- 基团的摇摆和扭曲振动, 这些谱线的明显分裂正说明对于摇摆和扭曲振动基团之间的相互影响很大。实验结果还表明氘化对该基团的振动频率没有影响, 这进一步证明了氘原子不取代该基团中的氢原子。

2. 氘化的影响

LAP 和 DLAP 偏振光谱中, 属于晶格振动的较低波数 ($< 200 \text{ cm}^{-1}$) 的谱基本是一致的, 说明氘化后晶体的对称性没有变化。由此可推断 DLAP 晶体和 LAP 晶体具有相同的对称性。

氘化对 NH_2 基团的 N—H 振动以及 $\text{N—H}\cdots\text{O}$ 伸缩振动影响较大。LAP 光谱中 $3000 \sim 3400 \text{ cm}^{-1}$ 范围的谱线对应于 N—H 、 $\text{N—H}\cdots\text{O}$ 伸缩振动, DLAP 光谱中 $2200 \sim 2600 \text{ cm}^{-1}$ 范围的谱线对应于 N—D 、 $\text{N—D}\cdots\text{O}$ 伸缩振动。如果认为 N—H 和 N—D 的键伸缩力常数近似相等, 由于质量由 M_H 变到了 M_D , 则频率变化为: $\omega_H/\omega_D \sim \sqrt{2}$ 。比较 LAP 和 DLAP 谱中的 N—H 及 N—D 伸缩振动频率, 可以看出谱线的频率变化基本符合上述估算的频率变化关系。DLAP 谱中, 3350 cm^{-1} 和 3410 cm^{-1} 处仍然存在着微小的喇曼峰, 说明氘化对 N—H 键中的氢原子的取代是不完全的。

LAP 晶体中, N—H 伸缩振动为最高振动频率。氘化使这些振动频率向低波数移动。作为光学非线性材料时, 晶格振动的谐波吸收频率也降低了, 使晶体的通光范围向红外方向扩展。由此预期 DLAP 晶体的倍频效率要高于 LAP 的倍频效率。这是 DLAP 晶体较 LAP 晶体的优越之处。这种利用氘化来展晶体通光范围的方法已成为改善光学非线性材料使用范围的常用方法之一。

参 考 文 献

- [1] 许东, 蒋民华, 谭忠格; 《化学学报》, 1983, **41**, No. 6 (Jun), 570~573.
- [2] K. Aoki, K. Nagano and Y. Iitaka; *Acta Cryst.*, 1971, **B27**, 11~22.
- [3] V. Winterfeldt, G. Schaack; *Ferroelectrics*, 1977, **15**, 21~34.

Vibrational spectra of single crystal LAP and DLAP

CHEN TING, ZHENG LIYU

(Physics Department, Nankai University, Tianjin)

XU DONG

(Institute of Crystal Materials, Shandong University, Jinan)

(Received 12 August 1987; revised 3 January 1988)

Abstract

A group-theory analysis of single crystal LAP has been made. LAP belongs to monoclinic system with space group P_2 , its total 222 eigen-modes are classified: $\Gamma = 111A + 111B$. The polarized Raman spectra and reflected in rared spectra of LAP and DLAP have been recorded in the range of $50 \sim 3700 \text{ cm}^{-1}$. The spectra lines have been assigned to different atomic groups and the comparison of PO_4^{3-} , NH_3^+ and COO^- groups in LAP and DLAP have been made. The experimental results confirms that the symmetry of DLAP is the same as that of LAP and deuterium broadens the region of transparent.

Key words: LAP; DLAP; Raman spectra; infrared spectra.