

[MnHg(SCN)₄(H₂O)₂] · 2C₄H₉NO(MMTWD) 晶体的光谱分析

朱 阁¹, 卢贵武^{1*}, 张 军¹, 蓝建慧¹, 李英峰¹, 王新强², 许 东², 夏海瑞²

1. 中国石油大学(华东)物理科学与技术学院, 山东 东营 257061

2. 山东大学晶体材料国家重点实验室, 山东 济南 250100

摘 要 根据商群对称性分析法对 MMTWD 晶体的振动模作了理论计算。计算结果显示, 通过实验可观察到的拉曼散射峰和红外反射带应分别不超过 297 和 148 个。运用实验的手段, 分别测定晶体的拉曼光谱和红外光谱, 给出了 MMTWD 晶体在 50~3 000 cm⁻¹ 范围内的拉曼光谱图和 400~4 000 cm⁻¹ 范围里的红外光谱图, 并对光谱中的谱线作了指认。给出了 MMTWD 晶体的分子结构示意图, 最终确定 MMTWD 晶体结构为三维网状结构, 说明在众多新型光功能材料当中 MMTWD 晶体是一种更适合生长成较大尺寸且稳定性较好的非线性光学晶体, 在光电子领域中具有良好的应用前景。

主题词 拉曼与红外光谱; MMTWD 晶体; 商群

中图分类号: O782.5 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-0593(2006)02-0267-04

引 言

随着光电子技术的出现和应用, 对二级非线性光学晶体的研究分析最近获得了更多的关注, 尤其对 ZCTC, MMTC, MMTD, MMTG, MMTWMP 等晶体的性能和光谱都有大量报道^[1-3]。现代材料科学的发展中表面光电子材料特别是非线性光学材料, 需要具有较宽的透光波段、短的紫外截止波长、稳定的物理化学性质、高的非线性光学系数、结构多样性和可裁剪等特点。用不同的中心金属离子以及不同的有机物作为配位体, 可以合成大量结构不同的有机金属配合物, 进而生长出环境稳定性强, 电光性能更为优良的非线性光学晶体材料。自 20 世纪 80 年代中期以来, 金属有机配合物作为一类优良的新型非线性光学材料, 就以其相比于无机材料有较高的非线性系数, 相比有机材料有较强的物理化学稳定性和较小的双折射效应, 逐渐成为人们探索新光功能晶体材料的热点。近来, 在这一领域中, 山东大学晶体材料国家重点实验室又研制成功一种新型金属配位有机非线性光学晶体: 二 N,N-二甲基乙酰胺二水合硫氰酸汞锰^[4]。其分子式为: [MnHg(SCN)₄(H₂O)₂] · 2C₄H₉NO, 简称 MMTWD。关于 MMTWD 单晶的生长和一些基本性质在以前已经有所报道^[5, 6]。作为工作进行中的一部分, 本文将根据商群对称性分析法对 MMTWD 晶体的 Raman 光谱和红外光谱进行理论计算和一一指认, 给出该晶体的分子结构示意图。运用实

验的手段, 根据谱线的数目并结合其结构说明 MMTWD 晶体具有较好的结构稳定性, 作为一种新型的金属配位有机非线性光学晶体, 具有良好的实际应用前景。

1 理论分析

在室温下, MMTWD 晶体属于四角晶系, 点群为 S₄, 空间群为 P₄⁻, 原胞尺寸是: a=1.2082(3)nm, c=0.8097(2)nm, 原胞体积为 1.182 0(5)nm³, 晶体密度为 1.916 g · cm⁻³。每个原胞中含有 2 个 MMTWD(分子式为 MnHg(SCN)₄(H₂O)₂C₄H₉NO)分子, 原子个数为 100 个, 所以一个原胞中总共有 300 个振动自由度。原胞内原子的位置坐标见表 1。

将这 300 个简正振动模式按商群理论进行对称性分类, 利用结晶学国际表中 P₄⁻对称操作的俯视图和相关信息^[6], 可求出第一布里渊区中心点 P₄⁻空间群的可约表示, 结果见表 2。

由商群分析理论, 按照 P₄⁻空间群的乌克兰夫位置, 可将表 2 中的各可约表示约化为点群 S₄ 的不可约表示, 得到 MMTWD 晶体在各个乌克兰夫位置下的不可约表示为:

$$1a: \Gamma_1 = 0.75A + 0.75B + 0.75E$$

$$1c: \Gamma_2 = 0.75A + 0.75B + 0.75E$$

$$2g: \Gamma_3 = 3A + 3B + 3E$$

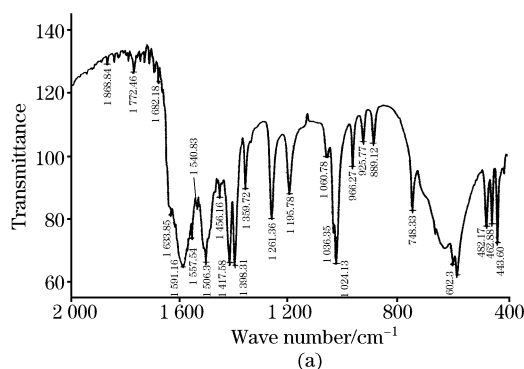
$$4h: \Gamma_3 = 3A + 3B + 3E$$

收稿日期: 2004-11-30, 修订日期: 2005-03-16

基金项目: 山东省自然科学基金(Y2003A01)资助项目

作者简介: 朱 阁, 1978 年生, 中国石油大学(华东)物理学院在读硕士研究生 * 通讯联系人

1 800~2 700 cm^{-1} 波数范围为 CN 伸缩振动; 2 700~3 000 cm^{-1} 波数范围是 CH 伸缩振动; 3 000~3 600 cm^{-1} 波数范围



内为 OH 伸缩振动。MMTWD 晶体可观察到的拉曼光谱与红外光谱的数据和指认见表 3。

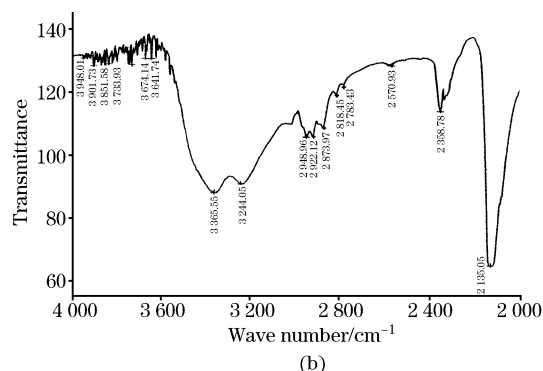


Fig. 2 IR spectrum of MMTWD crystal in the 400-4 000 cm^{-1} region

Table 3 The observed Raman vibrational spectra data and IR spectra data (cm^{-1}) and their assignments of MMTWD crystal

Raman spectrum	IR spectrum	Assignment
195		$\delta(\text{SHgS})$
235		$\delta(\text{NMnN})$
446, 463, 483	444, 463, 482	$\delta(\text{SCN})$
590, 593, 603	590, 602	$\rho(\text{H}_2\text{O})$
748	748	$\nu(\text{CS})$
891, 928, 968	889, 926, 966	$2\delta(\text{SCN})$
1 028, 1 058, 1 103, 1 200	1 024, 1 036, 1 061, 1 196	$\nu'(\text{CN})$
1 266, 1 362	1 261, 1 360, 1 398	$\delta(\text{CH}_3)$
1 423, 1 447	1 418, 1 456	$\delta(\text{OH})$
1 598, 1 689	1 506, 1 541, 1 558, 1 683	$\delta(\text{CH}_2)$
1 753	1 591, 1 634	$\nu(\text{CO})$
2 087, 2 095, 2 135, 2 138	2 135	$\nu(\text{CN})$
2 785, 2 819, 2 926, 2 950	2 818, 2 874, 2 922, 2 949	$\nu(\text{CH})$
	3 244, 3 366	$\nu(\text{OH})$

注: δ 表示弯曲; ρ 表示扭摆; ν 表示伸缩。

由于水分子和 DMA 分子的加入, 晶体中 OH 伸缩振动 (3 244, 3 366 cm^{-1}) 比较水分子中的 OH 伸缩振动^[7] (3 429, 3 475 cm^{-1}) 要小, 这是因为 $\text{O}(\text{H}_2\text{O})$ 与 Mn^{2+} 的配位, 以及 DMA 分子中的 O 与 H_2O 提供的 H 键配位消弱了 OH 伸缩振动, 而且 MMTWD 晶体中碳氮间的伸缩振动比 DMA 分子中的碳氮伸缩振动有所减弱也是因为同样原因。

光谱图中能标注出的拉曼散射峰和红外反射带分别为 33 个和 43 个, 比理论计算得到出的 297 个拉曼散射峰和 148 个红外反射带要少得多, 其原因除了仪器的精度、波长的分辨率等因素外, 主要是大部分振动模的谱线强度比较弱 (例如拉曼光谱中 2 200~2 700 cm^{-1} 范围内的振动模), 数量众多且不易区分统计, 而且有一些还会被出现在同一频率区域内的其他光谱所掩盖^[8]。例如, 与 $\text{MnHg}(\text{SCN})_4$ (MMTC)

晶体比较^[1], 有机的 MMTWD 晶体由于 $\text{O}(\text{H}_2\text{O})$ 与 Mn^{2+} 的配位使得 SHgS 弯曲振动和 CS 伸缩振动在强度上有所变化, 然而由于 Mn—O 键非常弱, 所以在光谱中并不能观察到。

MMTWD 晶体结构是由以 SCN 连结的 MnN_4O_4 八面体和 HgS_4 四面体交替排列构成的三维网状结构。其分子结构模式图见图 3。在这个三维结构中, 金属原子 Mn 和 Hg 通过沿 a 轴方向的 SCN 键连结, 配位于 Mn 原子的两个水分子在层的两边对称排列。网络层沿 c 轴方向叠加, 在层与层之间是由水和 DMA 分子形成的氢键连结, 并且层与层之间被水和 DMA 分子占据。

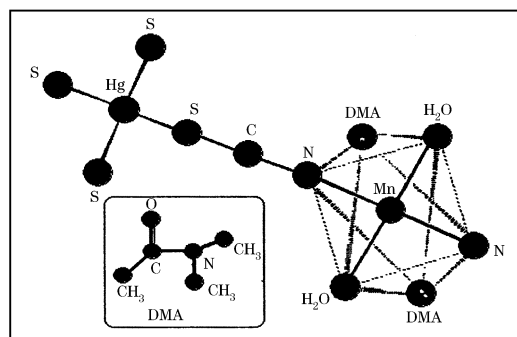


Fig. 3 The molecular structure mode of MMTWD crystal

4 结 论

本文利用商群对称性分析法对 MMTWD 晶体的振动模式作了理论计算, 利用实验设备测定了晶体的拉曼散射光谱和红外光谱, 并把光谱分成了 7 个波段, 对观测到的谱线做了一一指认。通过这些理论和实验工作, 最终可以确定 MMTWD 晶体为三维网络结构。其中正是由于水和 DMA 分子在层之间的填充和配位, 使得这种非线性光学晶体更适于生长和拥有更强的结构稳定性, 因此在光电子领域具有良好的实际应用前景。

参 考 文 献

- [1] Lu G W, Xia H R, Wang X Q, et al. *Materials Science and Engineering. B*, 2001, 87: 117.
- [2] ZHAO Peng, XIA Hai-rui, LU Gui-wu, LI Li-xia, MENG Xian-lin(赵 朋, 夏海瑞, 卢贵武, 李丽霞, 孟宪林). *Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)*, 2004, 24(1): 71.
- [3] Wang X Q, Xu D, Cheng X F, et al. *Cryst. Res. Technol.*, 2002, 37(6): 551.
- [4] Wang X Q, Yu W T, Xu D, et al. *Acta Cryst.*, 2000, 56: 1305.
- [5] Wang X Q, Xu D, Cheng X F, et al. *Phys. Stat. Sol.*, 2003, 198: 43.
- [6] ZHANG Guang-yin, LAN Guo-xiang, WANG Yu-fang(张光寅, 蓝国祥, 王玉芳). *Lattice Vibration Spectroscopy(晶格振动光谱学)*. Beijing: Higher Education Press(北京: 高等教育出版社), 2001. 64.
- [7] Wang X Q, Xu D, Lu M K, et al. *J. Cryst. Growth*, 2002, 234: 469.
- [8] Kazuo Nakmoto, *Trans. HUANG De-ru, WANG Ren-qing(中本一雄(著). 黄得如, 汪仁庆(译)). Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compound(无机和配位化合物的红外和拉曼光谱)*. Beijing: Chemical Industry Press(北京: 化学工业出版社), 1986. 278.

Spectra Analysis of $[\text{MnHg}(\text{SCN})_4(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{C}_4\text{H}_9\text{NO}$ (MMTWD) Crystals

ZHU Ge¹, LU Gui-wu^{1*}, ZHANG Jun¹, LAN Jian-hui¹, LI Ying-feng¹, WANG Xin-qiang², XU Dong², XIA Hai-rui²

1. College of Physics Science and Technology, China University of Petroleum, Dongying 257061, China

2. National Laboratory of Crystal Materials, Shandong University, Jinan 250100, China

Abstract The factor group symmetry analysis method was used to predict lattice vibrational modes of MMTWD single crystal, and it was found that there are no more than 297 and 148 theoretically observable Raman peaks and infrared reflection bands, respectively. The Raman and IR spectra were measured at room temperature. All the Raman and IR spectra peaks were assigned on the basis of the group theory and lattice dynamics theory. According to the Raman and IR spectra, the molecular structure of MMTWD crystal was discussed. From the results of the present theoretical and experimental works, the three-dimensional network structure of MMTWD crystal was identified. This structure provides the crystal with a large interaction force between molecules, which in turn induces high stability and macroscopic nonlinear optical properties.

Keywords Raman and IR spectra; MMTWD crystal; Factor group

(Received Nov. 30, 2004; accepted Mar. 16, 2005)

* Corresponding author