

磁几何阻挫材料羟基氯化钴的中红外光谱特征*

刘晓东^{1)2)†} 陶万军¹⁾ 郑旭光²⁾ 萩原雅人²⁾ 孟冬冬¹⁾ 张森林¹⁾ 郭其新³⁾

1) (天津工业大学理学院物理系, 天津 300160)

2) (佐贺大学理工学部物理科学科, 佐贺 840-8502 日本)

3) (佐贺大学理工学部电子与电气工程科和同步辐射光应用研究中心, 佐贺 840-8502 日本)

(2010年5月17日收到; 2010年7月5日收到修改稿)

使用3种光谱仪测量了磁几何阻挫材料羟基氯化钴 $\text{Co}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ 的中红外(4000—400 cm^{-1})吸收光谱, 筛选出确认为 $\text{Co}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ 的本征吸收峰数据, 结合已知的晶体结构参数, 指认了官能团和指纹区相应谱峰的来源. 在指认中着重探讨了羟基伸缩振动基频模 ν_{OH} 的具体实验数据, 根据固体中氢键的特点, 以 $\text{Co}_3\text{—O}$ 平均距离为基准, 推算了本样品 $\text{Co}_3\text{—OH}$ 集团的“自由” ν_{OH} , 并以此为参考数值, 得到了 156 cm^{-1} 的本征红移, 从理论上确认了本质上不可忽略的弱氢键的存在, 继而发现了本物质中存在晶体材料领域极少有人报道的三聚氢键, 即一个 Cl 离子受体与三个独立的羟基给体形成基本对称的3个氢键, 并建议性地指出了该氢键的重要性所在.

关键词: 红外光谱, 几何阻挫, 羟基氯化钴, 三聚氢键

PACS: 78.30.-j, 75.50.-y

1. 引言

均匀结晶系中磁几何阻挫可以引起许多新颖的量子态, 在磁学中受到高度关注^[1,2], 相关的理论和实验工作得到广泛开展. Zheng 等人首先通过实验指出, $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ 的4种异构体在不同的低温下进行反铁磁相变, 并具有明显的几何阻挫特征^[3-7]. 随后的研究表明, 羟基卤化过渡金属系列 $M_2(\text{OH})_3X$ ($M = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$; $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 均不同程度地具有几何阻挫特征^[8-13], 其中关于单斜晶系 $\gamma\text{-Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ 的研究发现了几何阻挫特征引起的在均匀结晶系中铁磁有序和无序的共存^[7], 对 $\text{Co}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ 的研究发现了长程有序和自旋涨落的共存等重要物理现象^[11].

虽然 $\text{Co}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ 是一种化学结构相对简单的配位化合物, 但对它的许多研究并不深入. 在对其磁几何阻挫特性的进一步研究工作中, Zheng 等还发现了它的类似于笼目冰的部分铁磁序和自旋冰

态^[11], 这种特异的基态物理现象引起了相当的关注, 其物理起源的研究工作也已经展开^[14]. 尽管人们公认 $\text{Co}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ 的几何阻挫特征来源于 Co^{2+} 的 3.9—6.6 μ_{B} 磁矩, 但其具体指向却还无法最终确定. 于是, Tokita 等从其 H 核(质子)的核磁共振谱着手进行了研究^[15, 16], 而作者开始从其氧化物的中子衍射和 μ 子散射着手进行研究.

在对所合成的 $\text{Co}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ 进行诸多磁学手段的研究的同时, 作者也开始进行其光谱特征的研究, 以期有助于对相关物理问题的解决. 其中, 中红外光谱特征基本上反映了原子间的各种振动情况和分子结构的某些对称性, 可以验证晶体结构的结论^[17, 18]. 据作者所知, 还没有人报道关于 $\text{Co}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ 的红外光谱学测量结果, 本文将给出它的中红外吸收光谱, 并进行对照分析, 指认它的特征吸收峰及其物理起源. 尽管目前已经通过精密测量确定了 $\text{Co}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ 的晶体结构, 但仍然很难基于晶体结构对振动光谱进行第一原理性的预测, 所以依然根据经验进行定性的或半定量的分析和谱带指认.

* 天津工业大学博士科研启动项目(批准号:20080033), 日本学术振兴会科学研究项目(批准号:Kiban-B 19340100), 日本文部省特定领域科学研究项目(批准号:Tokutei 22014008)资助的课题.

† E-mail: liuxiaodong@tjpu.edu.cn

2. 实验

多晶 $\text{Co}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ 是通过水热反应制备而成的. 先将 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 与 NaOH 放入纯水中, 加热至 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 将产生多晶 $\text{Co}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ 沉淀物, 数小时后用纯水将沉淀物彻底洗净过滤, 即可获得高晶相质量的 $\text{Co}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$. 该样品极少吸收空气中水分, 因而能长期保持干燥.

$\text{Co}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ 的晶体结构是在日本东京原子能研究机构 (JAERI) 使用弹性中子散射装置 HERMES 测定的, 使用的中子波长为 1.8265 \AA [19].

利用标准的 KBr 压片技术测量 $\text{Co}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ 的红外吸收光谱时, 使用了 3 种光谱仪, 即 Tj270-30, Bruker Vector22 (简称 V22) 和 Bruker Sensor37 (简称 S37), 它们的测量范围均为 $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ ($2.5\text{--}25\text{ }\mu\text{m}$). 其中 Tj270-30 的光谱分辨率在 $4000\text{--}2000\text{ cm}^{-1}$ 区域为 4 cm^{-1} , 在 $2000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ 区域为 2 cm^{-1} . V22 和 S37 的光谱分辨率均为 2 cm^{-1} .

3. 实验结果与分析

表 1 汇总了作者用 3 种光谱仪测得 $\text{Co}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ 的光谱数据. 由于每种光谱仪测得的谱图极为相近, 因此只以 V22 测得的归一化中红外吸收/透射光谱为例进行分析, 如图 1 所示. 因为 $\text{Co}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ 的 3549 cm^{-1} 处和 723 cm^{-1} 处的峰属于对分析极为重要的复合峰, 则特别将其放大为图 2 和

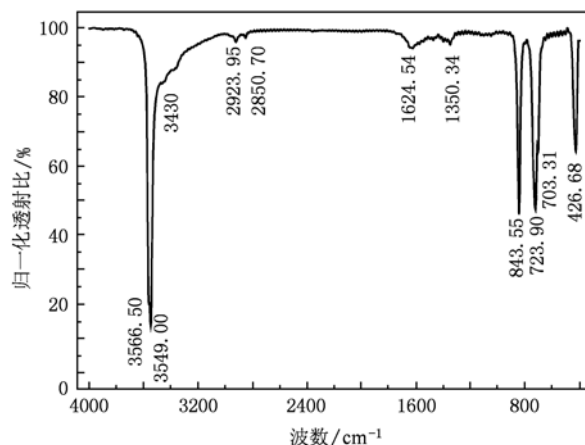


图 1 V22 测得的 $\text{Co}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ 归一化中红外吸收光谱 ($4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$)

图 3, 其中包含拟合过程的直观表示, 也说明了小的复合子峰的不可忽略性.

下一步重要的工作是谱带指认, 即分析、指出样品的特征峰的微观来源及与晶体结构的关系. 理论上, $\text{Co}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ 和 $\text{Co}_2(\text{OD})_3\text{Cl}$ 的晶体结构在弹性中子散射装置的实验精度范围内完全一致, 如图 4 所示. 它们属于六角晶系结构, 原胞参量为 $a = 6.842\text{ \AA}$, $c = 14.504\text{ \AA}$, 空间群为 $R\bar{3}m$ (No. 166), Co^{2+} 离子 (自旋 $S = 3/2$) 形成稍稍偏离正四面体的构造, 接近标准焦绿石晶格 [2], 四面体的三个侧面完全相同, 可视为由三角晶格面和笼目晶格面 (Kagome plane) 交替叠加而成, 其笼目晶格面各边完全均匀对称, 与标准焦绿石晶格稍有不同是因为 Cl 和 O 的原子半径差异使 c 轴方向与笼目晶格面相比缩短了约 10% [1].

表 1 $\text{Co}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ 的光谱数据 (cm^{-1})

区号	波数范围	Tj270-30	V22	S37	建议特征峰值	建议模式
I	> 3000	3568	3566.50	3567.89	3566	ν_{OH}
		3552	3549.00	3550.74	3549	
II	3000—2000		2923.95		2923	$\nu_{\text{OH}} - \pi_{\text{OH}}$
			2850.70		2850	
III	1999—1000	1624	1624.54	1624.49	1624	$\text{H}_2\text{O}/\delta_{\text{OH}}/2\pi_{\text{OH}}/\Sigma$
		1350	1350.34	1348.09	1350	
IV	999—650	844	843.55	841.93	843	$\pi_{\text{Co-O-H}}$
		736	738.73	736.76	738	$\pi_{\text{Co-O-H}}$
		724	723.90	728.72	723	$\pi_{\text{O-H}\cdots 35\text{Cl}}$
		702	703.31	696.26	702	$\pi_{\text{O-H}\cdots 37\text{Cl}}$
V	649—400	424	426.68	426.74	426	$\nu_{\text{Co-(OH)}}$

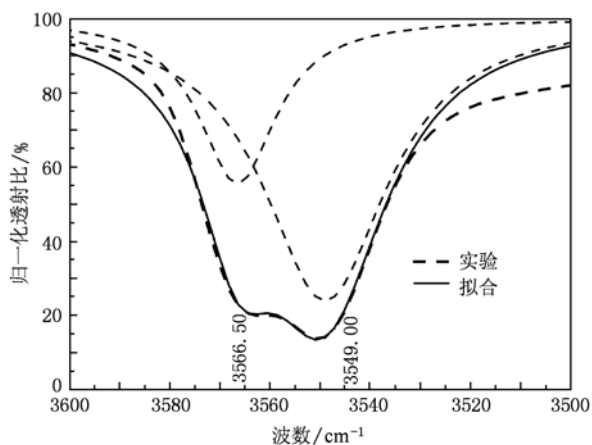


图2 V22测得的 $\text{Co}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ 归一化中红外吸收光谱3500—3600 cm^{-1} 区域内的 Lorentz 拟合

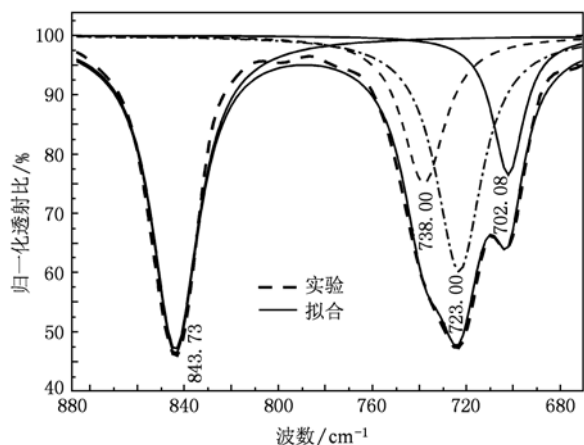


图3 V22测得的 $\text{Co}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ 归一化中红外吸收光谱670—890 cm^{-1} 区域内的 Lorentz 拟合

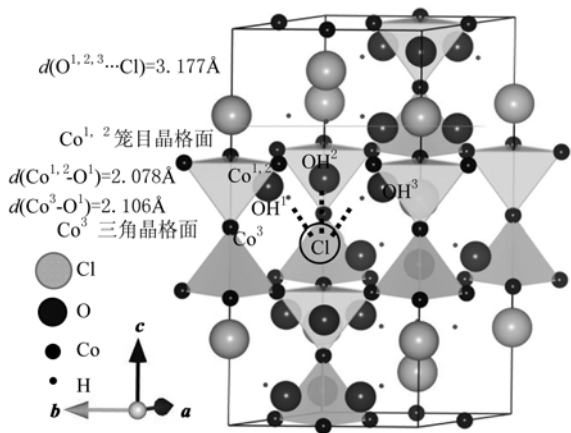


图4 $\text{Co}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ 的晶体结构

为了便于 $\text{Co}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ 的谱带指认,可将光谱区域划分为五个区,4000—3000—2000 cm^{-1} 对应

通常的官能团(羟基)特征频谱区,2000—1000—650—400 cm^{-1} 对应通常的反映化合物复杂精细结构的难辨指纹区,分别对应五种以上的不同来源. 先来指认有强峰的 I, IV 和 V 区,然后再指认只有弱峰的 II 和 III 区.

在 I 区(4000—3000 cm^{-1}),按照惯例,一定要排除实验中可能引入的水峰. 通常,空气中的少量水分和 CO_2 可忽略不计,因为基线扫描后的实验结果均可排除该影响. KBr 中少量水分引起的小吸收峰在 3430 cm^{-1} 附近,但带宽相对很宽. 因此,可以初步认定 3549.00 cm^{-1} 主峰根部的缓慢下降结构来源于残留水峰. 仔细观察 3549.00 cm^{-1} 主峰,发现它应该是由两个峰交叠而成. 如图 2 所示,仔细分解出的 3549.00 cm^{-1} 主峰和 3566.50 cm^{-1} 的子/肩峰间隔很近,只差 17.50 cm^{-1} ,且宽度都非常窄,分别为 15.00 cm^{-1} 和 9.30 cm^{-1} ,验证了中子散射实验关于晶化程度高的结论,同时这两个峰无疑应该指认为羟基伸缩振动基频模 ν_{OH} . 在 $\text{Co}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ 的晶体结构中,确实只有两种 Co—O 距离(Kagome plane 上的 2 个 $\text{Co}^{1,2}$ 与 O 的距离为 2.052 Å,三角晶格面的 Co^3 与 O 的距离为 2.115 Å,相差 2%,平均距离 $\bar{d}_{\text{Co-O}} \approx [\sqrt{(2.052^{-2} + 2.052^{-2} + 2.115^{-2})/3}]^{-1} = 2.0724 \text{ \AA}$),但作者认为, $\text{Co}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ 的 OH 集团的近邻环境既然只有一种 $\text{Co}_3\equiv(\text{OH})-\text{Cl}$,而不管内部其他关联原子间距离有多少种,则其伸缩振动在现有仪器分辨率下只有一个振动基模 ν_{OH} ,其他原子只对其弯曲振动模产生一定的影响. 由于 $\text{Co}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ 的对称程度高,可测得在一个原胞内的 6 对 OH 的距离在仪器分辨率内完全相等,所以对肩峰自洽的解释自然是由于著名的 Davydov 劈裂(也称为为关联场劈裂、原胞群劈裂或因因子群劈裂)^[20, 21].

再来分析主峰的 3549.00 cm^{-1} 这一数值蕴含的物理内涵. 按公认的羟基自由伸缩振动频率 ν_{OH} 为 3555.6 cm^{-1} ,以及长度 $d_{\text{O-H}}$ 为 0.9643 Å 来做参考^[22],则可以得出 $\text{Co}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ 中的羟基没有和任何离子形成氢键的结论. 但是,当考察单原胞(图 4)中 H 周围的环境时发现,尽管实验测得的 $d_{\text{O-H}} = 0.967(3) \text{ \AA}$ 也确实与自由 $d_{\text{O-H}}$ 一致,但 $(\text{OH})^1$ 中的 H^1 与最近 Cl^- 的距离 $d_{\text{H}^1\cdots\text{Cl}} = 2.312(3) \text{ \AA}$, $d_{\text{O}^1\cdots\text{Cl}} = 3.234(3) \text{ \AA}$, $\text{O}^1-\text{H}^1-\text{Cl}$ 的夹角 $\theta_{\text{O}^1-\text{H}^1-\text{Cl}} = 159.1^\circ$,考虑一般 $\text{O}^{2-}/\text{Cl}^-$ 的半径为 1.40/1.81 Å,应该存在典型的氢键,且会造成 ν_{OH} 明显的红移.

那么,下面来解释这表面上的矛盾.实际上,在一般固体,尤其是金属氢氧化物中,由于金属离子 M 与 O 离子的键合,使得 $O-H$ 直接作用力常数增加, d_{O-H} 变小, ${}^0v_{OH}$ 增加. 具体到具有空间群 $P\bar{3}m1$ (No. 164) 层状结构的 $Co(OH)_2$ ^[23], 其每个 O 原子都桥连着 3 个 Co , $O-H$ 轴基本垂直于 Co 原子面, 这种微结构与 $Co_2(OH)_3Cl$ 的 O 离子环境完全一样, 且平均距离 d_{M-O} 也非常接近, 那么完全可以用文献数据得出经验公式来推出 $Co_2(OH)_3Cl$ 的 ${}^0v_{OH}$.

可把文献[23]提供的 3 组实验数据绘成图 5, 理论上按照该文献的方法, 应该根据由几十组 $M^{2+}-OH$ 实验数据统计出的经验规律

$${}^0v_{OH} = A + \frac{B}{\bar{d}_{M-O}^2} + \frac{C}{\bar{d}_{M-O}^3}, \quad (1)$$

正好拟合得到 3 个经验参数为 $A = 4.049 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$, $B = 5.056 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}/\text{\AA}^2$, $C = 7.203 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}/\text{\AA}^3$, 这与文献中给出的参数 $A = 3541 \text{ cm}^{-1}$, $B = 115.6 \text{ cm}^{-1}/\text{\AA}^2$, $C = 905.7 \text{ cm}^{-1}/\text{\AA}^3$ 差别很大.

可认为, 文献中给出的参数是综合了多种碱金属和碱土金属氢氧化物而得出的适合实际距离范围 (1.6—3.2 \AA) 的经验规律, 但在一定误差范围内符合这种小范围变化规律的等价数学表达式有无穷多种, 很多在大范围内对应的参数就明显没有物理意义, 例如刚刚得到的参数, 因为它们是由更小区域仅有的 3 个数据点得到的. 所以, 从已知 $d_{Co-O} = 2.100, 2.092, 2.085 \text{ cm}^{-1}$ 的 3 组实验数据确定 2.072 cm^{-1} 的数值, 可以用符合该小区域变化趋势的多种数学形式来推算, 使用物理意义清晰但形式简洁的数学形式必定允许一定的误差, 而极为精确的推测值并无太大意义. 如果使用文献给出的参数, 则各数据点差别很大, 无法准确推测. 使用表达式(1)和作者的参数, 计算得到 ${}^0v_{OH} = 3702.7 \text{ cm}^{-1}$. 也可以使用

$${}^0v_{OH} = a + \frac{b}{(\bar{d}_{M-O} - c)^2} \quad (2)$$

来拟合, 同样有三组解, 选其中能给出合理结论的 $a = 3500.24 \text{ cm}^{-1}$, $b = 2.096 \text{ cm}^{-1}/\text{\AA}^2$, $c = 1.971 \text{ \AA}$, 可以算得 ${}^0v_{OH} = 3705.75 \text{ cm}^{-1}$, 而另 2 组解则给出 3664 和 3621 cm^{-1} 的值, 显然不合理. 所以, 可选取 ${}^0v_{OH} = 3705.75 \text{ cm}^{-1}$, 那么, 由于 Cl 离子的影响使得羟基伸缩振动频率 v_{OH} 较 ${}^0v_{OH}$ 红移了 $\Delta v_{OH} = {}^0v_{OH} - v_{OH} = 156.75 \text{ cm}^{-1}$, 可以说明 H 与 Cl 之间确实形成了不可忽略的氢键 $O-H \cdots Cl$.

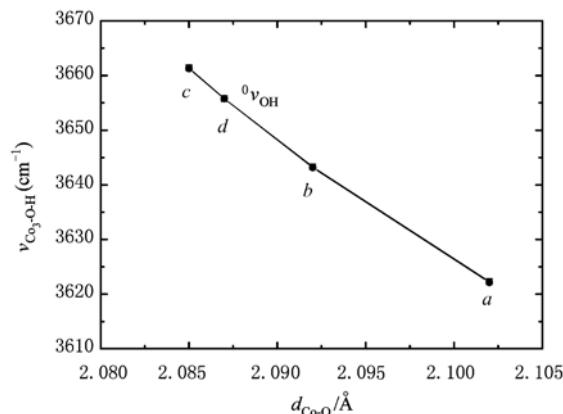


图5 根据(2)式从文献[23]的实验数据点 $a/b/c$ 推测 ${}^0v_{OH} = 3705.75 \text{ cm}^{-1}$ (d 点)

至于对该氢键的强弱评价, 可以参考对 $O-H \cdots O$ 氢键的评价标准^[22]: $\Delta v_{OH} > 500 \text{ cm}^{-1}$ 为中等强度氢键, 那么 $Co_2(OH)_3Cl$ 中的 $O-H \cdots Cl$ 氢键强度弱于中等强度氢键的 $1/3$. 这提示了应打破常规, 考察邻近原胞之间的键合, 尤其是 H 与 Cl 周围的原子配布情况, 如图 4 所示. 于是注意到了在晶体材料中很少有人报道的组合氢键结构: 一个 Cl 离子作为质子受体与三个独立完整的羟基质子给体形成完全对称的 3 个氢键. 考虑到 3 个 Co 离子对质子给体的显著影响, 则将这种组合氢键结构表示为 $Co_3 \equiv (OH)_3 \cdots Cl$, 并称为三聚氢键 (trimeric 或 threefold hydrogen bond), 它的形式完全不同于在有机化学领域被报道过的三岔 (trifurcated) 氢键 $X \equiv H_3 \cdots Y$ ^[24], 因为后者的 3 个质子给体共用着一个阴离子 X . 对这种结构的氢键强度的分析, 完全类似于目前的 $Y^{n-} (H_2O)_n$ 阴离子团簇 (anion cluster) 化学理论中键合强度 k 的分析^[25], 即 n 越大, 则每个键强度 k 越小, 并遵守价键守恒定律^[26]. 那么, 这里的单个 $O-H \cdots Cl$ 氢键“强度弱于中等强度氢键的 $1/3$ ”也得到了定性的说明, 同时也证明 Cl 充分发挥了作为质子受体的潜力, 与相邻 3 个原胞中的 $O-H$ 形成了 3 个完整的氢键, 发挥了如下两个方面的作用, 即形成高度对称的晶体结构, 单原胞中 6 个 OH 集团环境完全一样; 尽管由于它的键合 (对 OH 的整体排斥) 使得 O 与三角层 Co 距离 2.115 \AA 远于笼目层的 Co 距离 2.052 \AA 而降低了局部对称性, 但明显起到了稳定各原子空间结构, 进而稳定了材料的宏观物理化学特性的作用.

在 IV 区 ($1000-650 \text{ cm}^{-1}$), 测得了 2 个明显的

特征主峰,其中 723.90 cm^{-1} 的主峰实际上由 $738.73/723.90/702.08\text{ cm}^{-1}$ 的 3 个近距离峰组成,如图 3 所示.表面上看,相对多原子分子而言的复杂指纹光谱区而言,这是比较简单的而容易指认的光谱微结构/片段,但在没有和其他分析手段,如远红外光谱和拉曼光谱的协助下,仍然是不能单独解析指认的.具体到 $\text{Co}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$,可认为这四个未知特征峰可能有几个来源^[27],即不同的 $\text{Co}-\text{O}-\text{H}$ 基团的面内弯曲(in-plane bending or deformation)模 δ_{OH} , $\text{Co}-\text{O}-\text{H}$ 基团的面外弯曲形变(out-of-plane bending or deformation)模 $\pi_{\text{Co}-\text{O}-\text{H}}$,近直线 $\text{O}-\text{H}\cdots\text{Cl}$ 弯曲形变模 $\pi_{\text{O}-\text{H}\cdots\text{Cl}}$,以及其他弯曲振动和伸缩振动之间发生的相互作用产生的一些倍频振动等都可能在此狭窄范围内反映出来,使这个区域的光谱极为复杂.

鉴于通常包含 $\text{O}-\text{H}$ 基团的面内弯曲形变模频率相对较大,可优先考虑 $\text{Co}-\text{O}-\text{H}$ 集团面内弯曲形变模的可能数量.于是,必须再度考察 OH 基团的周围环境: O^1 与其相近的 3 个 Co (与 $\text{O}-\text{H}$ 不同轴)的距离有 2 种,以及 $\text{H}\cdots\text{Cl}$ (与 $\text{O}-\text{H}$ 不同轴)的距离有 1 种,但 Cl 的同位素有 2 种:³⁵ Cl 自然丰度为 75.5%,³⁷ Cl 自然丰度为 24.5%.由于 $\text{Co}-\text{O}$ 键强 $k_{\text{Co}-\text{O}}$ 明显大于 $\text{H}\cdots\text{Cl}$,所以可以将前 2 个峰指认给 $\text{Co}-\text{O}-\text{H}$,且将高频者 843.74 cm^{-1} 指认给 $d_{\text{Co}-\text{O}} = 2.052\text{ \AA}$ (k 略强)的 $\text{Co}^{1,2}-\text{O}-\text{H}$ 面内弯曲形变,将低频者 738.73 cm^{-1} 指认给 $d_{\text{Co}-\text{O}} = 2.115\text{ \AA}$ (k 略弱)的 $\text{Co}^3-\text{O}-\text{H}$ 面内弯曲形变,这与两者峰强度比约为 2 和两者 $d_{\text{Co}-\text{O}}$ 距离种数比为 2 非常一致.类似地,可以将后 2 个峰指认给 $\text{O}-\text{H}\cdots\text{Cl}$ 弯曲形变模,且将高频者 723.90 cm^{-1} 指认给 $\text{O}-\text{H}\cdots^{35}\text{Cl}$ 弯曲形变,将低频者 702.08 cm^{-1} 指认给 $\text{O}-\text{H}\cdots^{37}\text{Cl}$ 弯曲形变,这与两者峰强度比约为 2 和两者自然丰度比为 3 定性一致.

在 V 区 ($649-400\text{ cm}^{-1}$),只测得 426.68 cm^{-1} 一个峰,且与最小 OH 基团弯曲形变振动模相差 270 cm^{-1} 以上,说明是属于另外的大质量原子集团 $\text{Co}^{2+}-\text{(OH)}^-$ 或 $\text{Co}^{2+}-\text{Cl}^-$ 的振动.鉴于 $\text{Co}^{2+}-\text{(OH)}^-$ 间距较小,力常数较大,且 O 的质量较 Cl 更小,所以应该将其指认为的 $\text{Co}^{2+}-\text{(OH)}^-$ 的伸缩振动 $\nu_{\text{Co}-(\text{OH})}$.至于 $\text{Co}^{2+}-\text{(OH)}^-$ 间距有 2 种,则可以推测应该还有 1 个振动模,则落在了小于 400 cm^{-1} 的仪器测量范围以外.所指认的思路与文献[18]很不相同.至于 $\text{Co}^{2+}-\text{Cl}^-$ 等其他所有可能

出现的低频振动模(含 Cl 的同位素效应)的情况,则需要用拉曼光谱仪或远红外光谱仪进行进一步的测量和分析^[28-32].

在 III 区 ($1999-1000\text{ cm}^{-1}$),该区会出现 IV 区中与羟基的非简谐振动有关的模式的非简谐谐频(overtone, 倍频/泛频记为 $2\pi_{\text{OH}}$)或合频 Σ (combination band)^[26],并可能与残留水峰相重叠.所以,对于该区出现的 1624 和 1350 cm^{-1} 弱峰,一般来讲准确无误地指认具体来源非常困难,目前也无法做到这一点(且意义不太明显).

在 II 区 ($2999-2000\text{ cm}^{-1}$), 2923.95 和 2850.70 cm^{-1} 弱峰只出现在 V22 的谱图中,尽管在 KBr 中含大量水分的情况下也不会出现这两个峰,但也不能轻易舍弃.可建议它们可能来源于羟基伸缩振动基频模和两个面外弯曲形变基频模的非简谐差频,记为 $\nu_{\text{OH}}-\pi_{\text{OH}}$.

另外,小于 1500 cm^{-1} 的本底上出现的锯齿状小峰,为样品压片近垂直于测量光束而造成压片前后面间的光束共振形成的,不属于本样品的特征峰.

到此为止,作者确定或建议了 $4000-400\text{ cm}^{-1}$ 范围内的所有被认为是本样品的特征峰,取 V22 光谱仪测得数据的整数部分(与取各种仪器的平均值取整后基本相同),并列于表中“建议特征峰值”列中.同时,还确定性或建议性地指认了它们的来源,并列于表中“建议模式”列中.

当然,协助指认谱峰(尤其在指纹区)最常用的有效方法是同位素实验,如稀同位素(isotopically dilute)或全同位素替代光谱技术^[22].对于本文中所用的材料,可以通过氢氘交换($\text{H}\rightarrow\text{D}$)反应寻找相应的吸收峰,在其他吸收峰不变的情况下,相对应的吸收峰会红移,以此能更准确地进行谱带/谱峰指认.

4. 结 论

本文制备了磁几何阻挫材料 $\text{Co}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ 并测量了其中红外吸收光谱,结合已经测得的晶体结构参数,明确指认了 $3566/3549\text{ cm}^{-1}$ 特征峰来源于羟基的伸缩振动和相应的 Davydov 劈裂,并以 Co_3-O 平均距离为基准,推算出了本样品 Co_3-OH 集团的“自由”伸缩振动频率,进而以此为参考数值,得到氢键造成的红移的方法.其直接结果是确认了本质上可观的弱氢键的存在,继而发现了本物质中存在晶体材料研究领域极少有人报道的三聚氢键(即一

个 Cl 离子与三个独立完整的羟基形成基本对称的 3 个氢键), 估计是这类氢键明显起到了稳定各原子空间结构, 使其具有高度的对称性, 进而稳定了材料的宏观物理化学特性的作用. 对于其他以指纹光谱区为代表的谱峰, 则根据峰强和峰数等信息, 建

议性地指认了它们的来源: 含 OH 集团面内/外弯曲形变模、 $\text{Co}^{2+}-(\text{OH})^-$ 的伸缩振动模、与羟基的非简谐振动有关的模式的非简谐谐频或合频、以及羟基伸缩振动基频模和两个面外弯曲形变基频模的非简谐差频等.

- [1] Zheng X G 2008 *Prog. Phys.* **28** 314 (in Chinese) [郑旭光 2008 物理学进展 **28** 314]
- [2] Gardner J S, Gingras M J P, Greedan J E 2010 *Rev. Mod. Phys.* **82** 53
- [3] Zheng X G, Otabe E S 2004 *Solid State Commun.* **130** 107
- [4] Zheng X G, Xu C N 2004 *Solid State Commun.* **131** 509
- [5] Zheng X G, Kawae T, Kashitani Y, Li C S, Tateiwa N, Takeda K, Yamada H, Xu C N, Ren Y 2005 *Phys. Rev. B* **71** 052409
- [6] Zheng X G, Mori T, Nishiyama K, Higemoto W, Yamada H, Nishikubo K, Xu C N 2005 *Phys. Rev. B* **71** 174404
- [7] Zheng X G, Kubozono H, Nishiyama K, Higemoto W, Kawae T, Koda A, Xu C N 2005 *Phys. Rev. Lett.* **95** 057201
- [8] Zheng X G, Yamashita T, Hagihala M, Fujihala M, Kawae T 2009 *Physica B* **404** 680
- [9] Hagihala M, Zheng X G, Toriyi T, Kawae T 2007 *J. Phys. : Condens. Matter* **19** 145281
- [10] Zheng X G, Hagihala M, Toriyi T 2007 *J. Magn. Magn. Mater.* **310** 1288
- [11] Zheng X G, Kawae T, Yamada H, Nishiyama K, Xu C N 2006 *Phys. Rev. Lett.* **97** 247204
- [12] Hagihala M, Zheng X G, Kawae T 2009 *Physica B* **404** 671
- [13] Fujihala M, Hagihala M, Zheng X G, Kawae T 2009 *Physica B* **404** 674
- [14] Kubo H, Zenmyo K, Tokita M, Hamasaki T, Hagihala M, Zheng X G 2008 *J. Phys. Soc. Jpn.* **77** 013704
- [15] Tokita M and Zenmyo K 2009 *J. Phys. : Conf. Series* **150** 042208
- [16] Zenmyo K, Tokita M 2009 *J. Magn. Magn. Mater.* **321** 2192
- [17] Bi C Z, Ma J Y, Zhao B R, Tang Z, Yin D, Li C Z, Yao D Z, Shi J, Qiu X G 2005 *J. Phys. : Condens. Matter* **17** 5225
- [18] Martens W, Frost R L, Williams P A 2003 *N. Jb. Miner. Abh.* **178** 197
- [19] Zheng X G, Hagihala M, Fujihala M, Kawae T 2009 *J. Phys. : Conf. Series.* **145** 012034
- [20] Ergun H B, Gehring K A, Gehring G A 1976 *J. Phys. C; Solid State Phys.* **9** 1101
- [21] Jongenelis A P J M, van den Berg T H M, Schmidt J, van der Avoird A 1989 *J. Phys. : Condens. Matter* **1** 5051
- [22] Lutz H D 1995 *Struct. Bond.* **82** 85
- [23] Beckenkamp K, Lutz H D 1992 *J. Mol. Struct.* **270** 393
- [24] Zwier T S 2004 *Science* **304** 1119
- [25] Sun X Z, Li B, Zhou Q B, Zhang H B, Cheng G Z, Zhou X H 2008 *Crystal Growth Design* **8** 2970
- [26] Mohti F 2006 *J. Mol. Struct. THEO* **770** 179
- [27] Nakamoto K 2009 *Infrared and Raman Spectra of inorganic and coordination compounds*, Part A & B 2009 Sixth edition, John Wiley & Sons Inc.
- [28] Chen H J, Shi L H, Yan W B, Chen G F, Shen J, Li Y X 2009 *Chin. Phys. B* **18** 2372
- [29] Yang Y, Liu Y L, Zhu K, Zhang L Y, Ma S Y, Liu J, Jiang Y J 2010 *Chin. Phys. B* **19** 037802
- [30] Hu D W, Wang Z P, Zhang H J, Xu X G, Wang J Y, Shao Z S 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 1714 (in Chinese) [胡大伟、王正平、张怀金、许心光、王继扬、邵宗书 2008 物理学报 **57** 1714]
- [31] Fang Z Q, Hu M, Zhang W, Zhang X R 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 103 (in Chinese) [房振乾、胡明、张伟、张绪瑞 2008 物理学报 **57** 103]
- [32] Zhang X, Wan S M, Yin S T, You J L, Zhang R B 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 373 (in Chinese) [张霞、万松明、殷绍唐、尤静林、张荣波 2009 物理学报 **58** 373]

Mid-infrared spectroscopic properties of geometrically frustrated basic cobalt chlorides *

Liu Xiao-Dong^{1) 2) †} Tao Wan-Jun¹⁾ Zheng Xu-Guang²⁾ Hagihara Masato²⁾ Meng Dong-Dong¹⁾
Zhang Sen-Lin¹⁾ Guo Qi-Xin³⁾

1) (Department of Physics, College of Science, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300360 China)

2) (Department of Physics, Faculty of Science and Engineering, Saga University, Saga 840-8502, Japan)

3) (Synchrotron Light Application Center & Department of Electrical and Electronic Engineering, Saga University, Saga 840-8502, Japan)

(Received 17 May 2010; revised manuscript received 5 July 2010)

Abstract

Three types of FTIR spectrometers were employed to measure the mid-infrared ($4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$) absorption spectra of geometrically frustrated hydroxyl cobalt chloride $\text{Co}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$, and the intrinsic absorption peaks in the functional group region and fingerprint region were selected and assigned to corresponding vibrational modes according to its known crystal structure. In the assigning process, great emphasis was laid on analyzing the exact experimental data of hydroxyl stretching vibration mode ν_{OH} , that is, estimating the free ν_{OH} of the $\text{Co}_3\text{—OH}$ group without any hydrogen bond (H-bond), to obtain the red-shift which reflects the formation of an H-band in $\text{Co}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$. A 156 cm^{-1} red-shift is obtained theoretically which demonstrates the presence of non-negligible weak H-bonds, and eventually result in the discovery of the rarely reported trimeric H-bond in the field of crystalline materials, which consists of three independent hydroxyl donors and only one Cl^- acceptor. We explained the relative weakness of this kind of hydrogen bond which may have a critical effect on the lattice symmetry and magnetic structure.

Keywords: infrared spectrum, geometrical frustration, hydroxyl cobalt chloride, trimeric hydrogen bond

PACS: 78.30.-j, 75.50.-y

* Project supported by the Research Starting Fund of Tianjin Polytechnic University (Grant No. 20080033), Grant-in-Aid for Scientific Research from the Japan Society for the Promotion of Science (Kiban-B 19340100) and Grant-in-Aid for Scientific Research on Priority Areas (Tokutei 22014008) from MEXT, Japan.

† E-mail: liuxiaodong@tjpu.edu.cn