

罗謝尔鹽的振动光譜*

張鴻鈞 張志三

(中国科学院物理研究所)

提 要

本文主要討論了罗謝尔鹽的結晶水的振动光帶。把在 $3200-3600\text{ cm}^{-1}$ 範圍內所观察到的四个光帶分別归屬为四个非等效的水分子的振动頻率(ν_1), 从而指出在罗謝尔鹽中并不存在所謂“短”的氫鍵的。

引 言

在研究罗謝尔鹽的联合散射光譜的許多工作中, 对于出現在 $3200-3600\text{ cm}^{-1}$ 頻率範圍內的譜帶一直沒有明确的理解, 虽然許多作者^[1-6]在不同程度上都承認这些光帶的出現与晶体中的水分子的振动有关, 但是进一步来闡明这些頻率与水分子振动之間的具体联系則还没有作到。最近, Baker 与 Webber^[6]对于这些光帶提出了他們的解釋, 但是其論据似嫌不够充分, 因而还不能認為对于这个頻率範圍內的光譜的解釋已达到最后的結論了。

我們知道, 罗謝尔鹽晶体中的水分子之間是由氫鍵联結着, 这些氫鍵的特点必然反映在水分子的振动光譜中, 因之如果能够弄清楚这些頻率的意義时, 就有可能推导出有关氫鍵的某些特征。

在 Beevers 与 Hughes^[7]研究罗謝尔鹽晶体結構的工作中, 認為在这个晶体中的氫鍵之一是十分短的。Mason^[8]就根据这个氫鍵中的氫原子的位移提出了罗謝尔鹽的鉄电效应的理論。看来罗謝尔鹽的电学性質的特殊性似乎完全决定于其結構中的“短”的氫鍵的存在。但是从最近利用單晶中子衍射及 X-射綫方法对罗謝尔鹽晶体結構的初步研究結果来看, 在罗謝尔鹽的結構中并不包括着“短”的氫鍵, 所有的氫鍵都是長的氫鍵^[9]。这样, 罗謝尔鹽的鉄电效应理論中的基础就被破坏了。从本文对于罗謝尔鹽的联合散射光譜的研究中, 我們也能証明在罗謝尔鹽的結構中, 并不包含着“短”的氫鍵。因此罗謝尔鹽的鉄电效应的理論便需要从另外的新的基础上来重新考虑了。

实验设备及实验結果

在观察罗謝尔鹽的联合散射光譜的实验中, 我們利用了 ИСП-51 型的玻璃稜鏡攝譜仪。其照象物鏡的焦距为 27 厘米, 其色散在 4358 Å 附近約为 27 Å/毫米 。激发光源为本实验室自制的低压水銀灯。这种水銀灯比起在研究液体的联合散射光譜中所常用的

* 1959年7月18日收到。

IPK-2 型的水銀灯來說,是綫狀輻射較強而連續背景則較弱,因而适用于研究晶体的联合散射光譜的工作。在實驗中所用的激发綫为水銀綫 $4047\text{\AA}$, 照象時間为七小时。攝譜时样品的温度为 30°C , 这个温度高过于晶体的上居里点,在这个温度时,晶体的对称是正交的。

作为研究的样品是把人工生成的晶体切割成長方形,并使晶体的三个軸 a , b , c 分别垂直于晶体的面。样品的長为 1.5 厘米,寬为 1.2 厘米,厚为 1.0 厘米。这个样品能够使我们沿着不同的軸的方向来观察晶体的散射光譜。在本實驗中,观察的情况有三种:(1) 激发的方向沿着 b 軸,观察的方向沿着 c 軸;(2) 激发的方向沿着 b 軸,观察的方向沿着 a 軸;(3) 激发的方向沿着 a 軸,观察的方向沿着 c 軸。在以上的任一情况中,如果把激发的方向与观察的方向互易,則晶体的联合散射光譜沒有任何改变,正象理論所要求的那样。

在图 1 中,我們把所观察到的頻率及由于观察方向的不同光譜所发生的改变情况表示出来了。其內容可概括的敘述如下:

(1) 在过去研究罗謝尔鹽的联合散射光譜的工作中, Padamanabham^[4] 所給出的数据是最多的,但他所給的譜綫 310 cm^{-1} , 在我們的图中显示出是兩条綫,其頻率分別为 290 cm^{-1} 及 333 cm^{-1} 。在譜綫 380 cm^{-1} 的地方,也是兩条譜綫,其頻率分別为 353 cm^{-1} 及 403 cm^{-1} 。除此之外,在图 1 中还显示出另外兩条新的綫: 1029 cm^{-1} 及 1413 cm^{-1} 。前者可能属于 C-OH 羣的振动,后者可能属于羧基的振动。由于罗謝尔鹽分子的低对称,在光譜中出現更多的譜綫似乎是應該的。

(2) 在取向的观察中, Nedungandi^[5] 認為 2935 cm^{-1} 及 2982 cm^{-1} 的强度随着观察方向的不同是倒过来的。换言之,当激发方向沿着 a 軸,观察方向沿着 c 軸时, 2982 cm^{-1} 很强, 2935 cm^{-1} 很弱。但当激发方向沿着 b 軸而观察方向沿着 c 軸时,譜綫 2935 cm^{-1} 变强,而 2982 cm^{-1} 的强度大大减弱。在本實驗中,情况并不如此。当沿着 b 軸激发、沿着 c 軸观察时,这两条譜綫的强度相等(图 1 中的 3)。如果沿着 a 軸方向激发,沿着 c 軸方向观察,高频譜綫在强度上无甚变化,而低频譜綫的强度則显著的增强(图 1 中的 2)。如果沿着 a 軸来激发,沿着 b 軸观察时,則高频譜綫的强度减低得特別显著。因此,我們可以認為相应于低频譜綫的振动主要的是沿着晶体的 b 軸方向来振动。相应于高频譜綫的振动則主要沿着晶体的 a 方向与 b 方向。这里我們假設:在振动中,鍵的感生极化系数的变化是平行于 C-H 鍵的。

由于这两条綫的强度为取向的函数,所以它們都属于对称的振动。

(3) 在結晶水振动的頻率范圍內,观察到一个寬的帶,其寬度約为 100 cm^{-1} , 其强度最大值的頻率为 3265 cm^{-1} , 此外还有三条扩散的譜綫,它們的頻率分別为 3402 cm^{-1} , 3471 cm^{-1} 及 3534 cm^{-1} 。这和以前的文献中所报导的是一样的。但是在 Nedungandi 研究取向对于譜綫的影响的工作中,并没有去观察这一組譜綫的变化、在以后我們可以看到,研究这一組譜綫随取向的不同所发生的变化,对于說明它們的物理意义是有很大的帮助的。

这一組譜綫的强度,当取向不同时,都有显著的改变,这可由图 1 中看出来:对于寬譜帶 3265 cm^{-1} 來說,当沿着 b 軸激发、沿着 c 軸观察时,則显得很強;当沿着 a 軸激发、沿

着 b 軸觀察時，這條光帶就變得很弱，幾乎消失不見。對於 3402 cm^{-1} 來說，當沿着 a 軸激发、沿着 c 軸觀察，或者沿着 b 軸激发、沿着 c 軸觀察時，都出現得較強；但當沿着 a 軸激发、沿着 b 軸觀察時，則強度變弱得很多。對於頻率 3471 cm^{-1} 來說，當沿着 a 軸激发、沿着 c 軸觀察時出現得較強；但當沿着 b 軸激发、沿着 c 軸觀察時，則出現得較弱；當沿着 a 軸激发、沿着 b 軸觀察時，其強度介於以上兩種強度的中間狀態。對於頻率 3534 cm^{-1} 來說，其強度隨着取向的變化情況與頻率 3471 cm^{-1} 相似。

關於結晶水振動頻率的討論

羅謝爾鹽在 -18°C (下居里點) 與 $+24^\circ\text{C}$ (上居里點) 之間的晶體對稱屬於單斜晶系，其電學性質是鐵電性的；在這個溫度範圍以外，晶體對稱則屬於正交晶系，其電學性質是壓電性的。晶體中的每個晶胞都包括着四個分子。羅謝爾鹽的每個分子是由一個酒石酸離子 ($\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$)，一個鉀原子，一個鈉原子和四個結晶水所組成。其晶體結構首先由 Beavers 與 Hughes 利用 X-射綫方法作了研究。根據他們的結果，在這個構造中有三種氫鍵；如果採用他們的符號，那就是：(i) 氧原子 1 與水分子 10 之間的氫鍵，在這個氫鍵中 O-O 的距離為 2.56Å ；(ii) 水分子 9 與水分子 10 之間的氫鍵，其中 O-O 的距離為 2.86Å ；(iii) 水分子 9 與氧原子 2 之間的氫鍵，其中 O-O 之間的距離為 3.02Å 。這三種氫鍵中的最短的一種為氧原子 1 與水分子 10 之間的氫鍵，其中氧與氧的距離為 2.56Å ，這表示這種氫鍵是十分強的。Beavers 與 Hughes 認為這種氫鍵的偶極子就是使羅謝爾鹽產生鐵電性質的根源。這種氫鍵差不多是沿着晶體的 a 軸的方向的，而這個方向也正是羅謝爾鹽的鐵電軸。

但是從最近對羅謝爾鹽所進行的中子衍射的初步結果看來，Beavers 與 Hughes 的結果並不很正確。中子衍射的結果與 Beavers 等的圖形之間的主要差別之一是關於晶體結構中的氫鍵的問題。中子衍射的實驗證明：在氧原子 1 與水分子 10 之間的氫鍵決不是短鍵，而是長的氫鍵。並且當晶體通過居里點時，這個氫鍵的長度並無變化。另一方面，Beavers 與 Hughes 所求得的 R 因子為 0.40，因之也不能認為他們所測得的重原子之間的距離是可靠的。

圖 2 表示出由中子衍射所得到的在羅謝爾鹽的結構中氫鍵的聯結方式。圖中虛綫表示氫鍵。

從本實驗所得到的羅謝爾鹽結晶水的聯合散射光譜中，也能够證明在羅謝爾鹽的結構中並沒有“短”的氫鍵的存在。

在光譜中表征羅謝爾鹽結晶水分子振動頻率的是出現在 3200 cm^{-1} 到 3600 cm^{-1} 之間的光帶。關於這些光帶的意義，最近 Baker 與 Webber 提出了他們的看法：他們認為在羅謝爾鹽的分子中，四個非等效的水分子的振動頻率在光帶的寬度範圍內是相同的，把光帶 3265 cm^{-1} 認為是起於 $2\nu_2$ 的振動，光帶 3402 cm^{-1} 是起於 ν_1 的振動， 3471 cm^{-1} 起於 ν_8 的振動， 3534 cm^{-1} 起於酒石酸離子中的 OH 羣的振動。

Baker 與 Webber 的這種看法，似乎還可以討論。

(1) 水分子的 ν_8 振動是非對稱的，因之在晶體不同取向的觀察中，其強度似不應有所改變。但是在我們的實驗中，光帶 3471 cm^{-1} 的強度隨着激发與觀察方向的不同而有

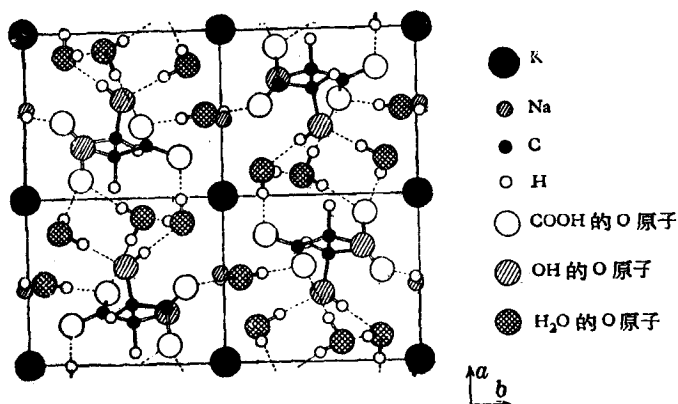


图2. 罗谢尔盐的结构在(001)面上的投影

显著的变化,因此把光带 3471 cm^{-1} 认为是起于 ν_8 的话,直接与我们的实验结果相抵触。

(2) $2\nu_2$ 为一合音,它在联合散射光谱中应不出现,如果出现的话,也应该极为微弱。但在我们的实验中,光带 3265 cm^{-1} 却出现得很强。我们知道,在罗谢尔盐中,联结水分子的氢键并不强,在这种情况下,结晶水分子并不失掉它的主要的分子特征,例如在冰中,水分子之间也存在着不太强的氢键(在冰中,氢键中的两个氧原子之间的距离为 $2.76\text{ \AA}$),但在冰的联合散射光谱中也只观察到一条光带($\sim 3400\text{ cm}^{-1}$)并无合音出现。因此如果认为 3265 cm^{-1} 是属于 $2\nu_1$ 时,还需作进一步的证实。

(3) 酒石酸离子中的 O-H 羧的振动频率在酒石酸铵中为 3378 cm^{-1} 与 3430 cm^{-1} 。在罗谢尔盐中, O-H 的频率很可能比这些数值要低,因为在罗谢尔盐中,酒石酸离子中的 O-H 羧上都有氢键联结着,这种键联对 O-H 羧的微扰的程度因缺乏具体数据不能进行估计,但其振动频率似不应高过 3400 cm^{-1} 的。在罗谢尔盐的情况中, O-H 的振动频率很可能淹没在宽阔的 3265 cm^{-1} 的光带中。

(4) 从 Ландсберг^[10] 对罗谢尔盐联合散射光谱所进行的温度效应的研究中,也可以找到理由来怀疑 Baker 与 Webber 的看法。在 Ландсберг 的实验中,当样品的温度降到 4°K 时,扩散光带 3402 cm^{-1} , 3471 cm^{-1} 与 3534 cm^{-1} 都收缩成为细锐的谱线,这表示这三个光带本质上都相当于单个的振动。在室温下所以变宽是由于热扰而引起的。如果按照 Baker 与 Webber 的看法,每一个光带都包括着四个结晶水的振动频率的话,那么在极低温度下每个光带理应分裂成为不同频率的谱线,因为中子衍射及 X-射线对于罗谢尔盐晶体结构的研究都证明联结不同结晶水的氢键的长度并不相同,也就是不同的水分子所受到的微扰也各不一样。因之,每个结晶水的振动频率比起自由水分子的振动频率,都有不同的位移。如果每一个光带都包括着不同结晶水的振动频率,象 Baker 与 Webber 的看法那样,则在低温下,扩散光带就应该显示出表征不同结晶水振动频率的谱线,而不应象 Ландсберг 在实验中所观察到的光带仅仅转变为细锐的线条而无任何分裂的现象。事实上,如果高温下的表示结晶水振动的宽阔光带为不同结晶水的振动频率的迭加时,到低温时一般都有分裂现象,这样分裂出来的每一条谱线都相应于一个不同长度的氢键,这在 Ландсберг 等人在研究各种包含结晶水的晶体的联合散射光谱的实验中已有了证明。

至于光帶 3265 cm^{-1} 在低温下的变化不甚显著,这或者是由于酒石酸离子中的 O-H 羣振動光帶与之迭加的程度很大,在光譜中不能把它們分裂开来,或者是由于其他未知的原由。

从以上各点看来,我們認為比較合理的看法是應該把上述的四个光帶分別歸屬於四个非等效的水分子的振動。换言之,在羅謝爾鹽中,每个結晶水分子在光譜中都有它自己的光譜帶(ν_1)。我們知道,在羅謝爾鹽中每个水分子上的氫鍵的長度都不相同,因此它們的振動所受的微扰也就各不一样。如果假設水分子振動頻率的改变主要是取决于氫鍵的長度,而晶格中的其他原子的位置与运动在第一級近似中对它的影响可以略而不計时,則氫鍵越短,結晶水振動頻率与自由水分子的頻率的偏离也越大。因此,每个水分子在光譜中應該显示出它独自の振動頻率来。基于此,我們把出現在 $3200\text{--}3600\text{ cm}^{-1}$ 範圍內的四个光帶分別歸屬於四个非等效的水分子的振動頻率。这种看法就消除了上述各点中所提到的矛盾。

根据我們这种看法,可以从 Lord 及 Merrifield^[11] 的鍵長与頻率的关系中,近似地估計出氫鍵的長度,即氫鍵中氧原子間的距离, R_{O-O} 。估計的結果如下:

- (1) 相应于頻率 3265 cm^{-1} 的氫鍵長度, $R_{O-O} \simeq 2.80\text{ \AA}$;
- (2) 相应于頻率 3402 cm^{-1} 的氫鍵長度, $R_{O-O} \simeq 2.83\text{ \AA}$;
- (3) 相应于頻率 3471 cm^{-1} 的氫鍵長度, $R_{O-O} \simeq 2.84\text{ \AA}$;
- (4) 相应于頻率 3534 cm^{-1} 的氫鍵長度 $R_{O-O} \simeq 2.86\text{ \AA}$ 。

从这些結果可以看出:在羅謝爾鹽中的氫鍵的長度都在 $2.8\text{ \AA}$ 以上,并不包括任何短的氫鍵。这与中子衍射的實驗認為在这个結構中不存在短的氫鍵的結論是相符的。这样,在羅謝爾鹽晶体構造中不存在着短的氫鍵的事实,在光譜中也得到了証明。

另一方面,当水分子 O-H 鍵受到微扰而引起頻率发生改变时,也可以推想到原子 O 与 H 之間的平衡距离会发生改变。如果利用 Badger 的經驗公式^[10]:

$$k_0(r_e - d_{ij})^3 = 1.86 \times 10^5,$$

可以估計出这种改变的大小。其中 k_0 为力常数,可以从頻率的数值中求出来; r_e 为原子間的距离,在我們的情况中为 O 与 H 的距离; d_{ij} 为常数,根据 Badger 所給的結果,对于鍵 O-H 來說,它等于 $0.335\text{ \AA}$ 。計算結果如下:

- 与頻率 3265 cm^{-1} 相应的水分子中的 O-H 鍵長約为 $1.01\text{ \AA}$;
- 与頻率 3402 cm^{-1} 相应的水分子中的 O-H 鍵長約为 $1.00\text{ \AA}$;
- 与頻率 3471 cm^{-1} 相应的水分子中的 O-H 鍵長約为 $0.99\text{ \AA}$;
- 与頻率 3534 cm^{-1} 相应的水分子中的 O-H 鍵長約为 $0.98\text{ \AA}$ 。
- 自由的 O-H 鍵長为 $0.97\text{ \AA}$ 。

Badger 的公式虽然是从双原子分子的研究中推导出来的,但証明也可以应用于多原子分子中。

参 考 文 献

- [1] Canals, E. and Peyrot, P., *Compt. rend.* 206 (1938), 1179.
- [2] Nayar, P. G., *Indian Acad. Sci.* 8A (1938), 419.
- [3] Nediungandi, T. M. K., *Indian Acad. Sci.* 11A (1940), 413.
- [4] Padmanabhan, V. M., *Indian Acad. Sci.* 31A (1950), 95.
- [5] Chapelle, J. and Galy., A., *J. Phys. radium* 13 (1952), 111.
- [6] Baker, A. N. and Webber, D. S., *J. Chem. Phys.* 27 (1957), 689.
- [7] Beevers, C. A. and Hughes, W., *Proc. Roy. Soc.* 177 (1941), 251.
- [8] Mason, W. P., *Phys. Rev.* 72 (1947), 854.
- [9] Shirane, G., Jona, F. and Pepinsky, R., *Proc. IRE*, 43 (1955), 1773.
- [10] Мачишвили, Б. И., *У. Ф. Н.* 63 (1957), 323.
- [11] Lord, R. C. and Merrifield, R. E., *J. Chem. Phys.* 21 (1953), 166.

THE VIBRATIONAL SPECTRA OF ROCHELLE SALT

CHANG HUN-CHUN CHANG CHIH-SAN

(Institute of Physics, Academia Sinica)

ABSTRACT

This paper deals primarily with the vibrational bands of crystalline water molecules in Rochelle Salt. The four bands observed in the region 3200—3600 cm^{-1} are attributed respectively to the four nonequivalent water molecules contained in the Rochelle Salt molecule, one water molecule giving rise to one band, and it is shown that the so-called “short” hydrogen band does not exist in Rochelle Salt.