

分子晶体 $\text{RbC}_8\text{H}_5\text{O}_4$ 的振动模对称化 分析和喇曼光谱研究

洪水力

(福州大学物理系)

1987年12月22日收到

本文根据分子晶体的特征,应用空间群商群与点群同形原理,并配合结构分析方法,直接对 $\text{RbC}_8\text{H}_5\text{O}_4$ 晶体中的内振动模按不可约表示相容关系进行对称性分类. 对振动光谱中出现的基频耦合和 Fermi 共振谱线,则按照分子中各功能团的空间相关位置和各基频直积表示的对称化进行分析确定. 通过获得的三种同晶型晶体 RAP, TAP 和 KAP 喇曼散射谱的鉴别比较,从整个光谱中将晶格点阵振动外模式分离出来.

一、引言

分子晶体的主要特征是位于晶格点阵的结构单元(分子或原子基团)基本上保持自

由状态时的形状和性质. 邻苯二甲酸氢铷 $\text{RbC}_8\text{H}_5\text{O}_4$ (简称 RAP), 邻苯二甲酸氢铊 $\text{TlC}_8\text{H}_5\text{O}_4$ (简称 TAP) 和邻苯二甲酸氢钾 $\text{KC}_8\text{H}_5\text{O}_4$ (简称 KAP) 是一种很有前途的 X 射线分光晶体^[1], 也是典型的分子晶体, 已由中国科学院福建物质结构研究所和福州大学分别研制成功, 国内外的电子探针谱仪和 X 射线荧光谱仪已广泛采用这种晶体作为分析器.

RAP, TAP 和 KAP 是同晶型晶体, 晶胞类型属于正交晶系, 空间群为 $P_{21}ab(C_{2v}^2)$, $z = 4$, 其初基单胞结构如图 1 所示^[2-4], 金属离子和邻苯二甲酸基团均完全处于一般位置 $4a$, 它的有关晶格振动和喇曼光谱研究迄今未见有过报道. 本文对这类低对称性晶体采用空间群商群与点群同形的分析方法, 对 $P_{21}ab$

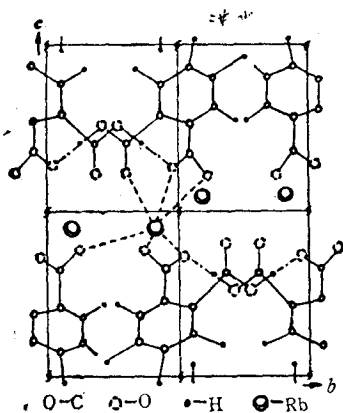


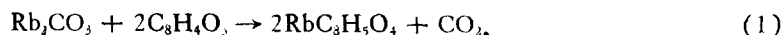
图1 RAP 单胞结构(沿 a 轴观察)

的四个一般等效位置直接进行空间群操作变换, 用点群不可约表示约化商群可约表示, 对全部基频晶格振动模进行对称性分类, 并根据分子价键结构和有关固态效应分析讨论了获得的各种几何配置下 RAP, TAP 和 KAP 喇曼散射光谱, 同时采用同晶型晶体的对比测量方法, 将分子基团和金属离子对晶体内振动模和外振动模的贡献分离开来.

二、晶格振动模的空间群商群分析

本文以 RAP 晶体为主要对象进行讨论, 每一个单胞中有四个 $\text{RbC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ 分子, 即共有 72 个原子, 216 个自由度, 因此应有 216 个长波长 ($k \approx 0$) 非弹性散射的晶格振动模。

RAP 晶体是由碳酸铷和溶解于水中的苯甲酸盐按化学计量比在液相中生成^[1]



酸酐 $2\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4$ 刚水解时生成两个邻苯二甲酸 $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4$, 在与 Rb_2CO_3 进行反应凝聚排列成晶体的过程中, $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4$ 的一个邻位取代羧基 COOH 的 H 原子被 Rb 原子所取代, 另一个 COOH 的 H 原子即与相邻的邻苯二甲酸离子上的羧酸根 COO^- 形成氢键 $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ 桥联。其中决定键长的 $\text{H}\cdots\text{O}$ 是由非电离基团 COOH (简称羧基 I) 中的 H 原子与电离基团 COO^- (简称羧基 II) 中的 O 原子形成的副键, 其键能仅为 COOH 中 $\text{O}-\text{H}$ 主键能的 1/20, 键长也比主键长大一倍以上, 可见副键比主键不牢固得多, 虽然 $\text{O}\cdots\text{H}$ 键力是较强的范德瓦耳斯力, 但仍属于分子间作用力的范围, 因此在讨论 O 与 H 所具有的不同键合强度对晶格振动模的贡献时, 应该将氢键中 $\text{O}-\text{H}$ 上的氢原子当作负离子基团 $(\text{C}_8\text{H}_4 \cdot \text{COOH} \cdot \text{COO})^-$ 内部的一个成员讨论它对内振动模的贡献。正如图 1 所示, RAP 的初基单胞中包含四个 $(\text{C}_8\text{H}_4 \cdot \text{COOH} \cdot \text{COO})^-$ 和四个 Rb^+ , 它们中的每一个均处于完全的一般位置, 其位置群 $G_i = C_1$ 。对于这种低对称性晶体, 只有对等效的一般位置直接进行空间群操作变换, 应用商群分析, 方能对全部基频晶格振动模进行对称性分类。

由 X 射线晶体学国际表^[2]可知, 同一种晶体空间群 C_{1v}^1 可以有各种国际符号表示。将单胞基矢 $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$ 的方位顺序变为 $\mathbf{c}, \mathbf{a}, \mathbf{b}$, 国际标准符号 P_{ca2_1} 即变换为非标准符号 $P_{1,ab}$, 其空间群的等效位置则由 $A:(x, y, z), B:(\bar{x}, \bar{y}, 1/2+y), C:(1/2-x, y, 1/2+z), D:(1/2+x, \bar{y}, z)$ 变为 $I:(x, y, z), J:(x, 1/2+y, \bar{z}), K:(1/2+x, 1/2-y, z), L:(1/2+x, \bar{y}, \bar{z})$ 。与 C_{1v}^1 同形的四个空间群对称操作 $\{R|\tau\}$ 可由基矢顺序为 $\mathbf{c}, \mathbf{a}, \mathbf{b}$ 的对应生成元 $\{\sigma_y|\tau(1/2, 1/2, 0)\}$ 与 $\{\sigma_z|\tau(0, 1/2, 0)\}$ ^[6] 求得, 它们是

$$\{\varepsilon|0\}, \{\sigma_y|\tau(1/2, 1/2, 0)\}, \{\sigma_z|\tau(0, 1/2, 0)\}, \{C_2(x)|\tau(1/2, 0, 0)\}.$$

将这四个商群操作分别作用于每一个等效位置, 其变换结果如表 1 所示, 四个一般等效位置 $4a$ 只有在恒等操作 $\{\varepsilon|0\}$ 作用下才是不变的, 因此 $\{\varepsilon|0\}$ 作用下四个等效位置的 $(\text{C}_8\text{H}_4 \cdot \text{COOH} \cdot \text{COO})^-$ 基团对特征标的贡献则为 $4 \times 17 \times 3 = 204$ 。

根据空间群 $P_{1,ab}(C_{1v}^1)$ 的商群与所属点群 C_{1v}^1 同形的原理, 用点群不可约表示去约化由商群操作作用于一般等效位置所得到的可约表示。表 2 示出它们的特征标。

根据群表示及其特征标的约化规则

$$a_i = \frac{1}{h} \sum_R x_i^*(R) \cdot x(R), \quad (2)$$

则得

表 1 $P_{21ab}(C_{2v}')$ 的对称操作对等效位置的变换

P_{21ab}	$\{e 0\}$	$\{\sigma_y \tau(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)\}$	$\{\sigma_z \tau(0, \frac{1}{2}, 0)\}$	$\{C_2(x) \tau(\frac{1}{2}, 0, 0)\}$
I	I	K	J	L
J	J	L	I	K
K	K	I	L	J
L	L	J	K	I

表 2 $P_{21ab}(C_{2v}')$ 可约表示和 C_{2v} 不可约表示的特征标

$P_{21ab}(C_{2v}')$ $m m 2(C_{2v})$	$\{e 0\}$	$\{\sigma_y \tau(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)\}$ σ_x	$\{\sigma_z \tau(0, \frac{1}{2}, 0)\}$ σ_y	$\{C_2(x) \tau(\frac{1}{2}, 0, 0)\}$ $C_2(x)$
$C_{2v} \quad \Gamma$	12	0	0	0
A_1	1	1	1	1
A_2	1	-1	-1	1
$C_{2v} \quad B_1$	1	-1	1	-1
B_2	1	1	-1	-1

$$\Gamma = 51A_1 + 51A_2 + 51B_1 + 51B_2. \quad (3)$$

由于平移群在空间群中是阿贝耳群,且是正规子群,用它对点群操作进行共轭变换只能使点群复原,可见点阵平移并不影响点群操作下的坐标轴变换,即对特征标有贡献的是点群操作。因此根据同形原理,在空间群商群操作下 $4a$ 位置上的基团原子振动模式应按同形点群的不可约表示进行对称性分类,这正是求解低对称性晶体振动问题的实质。

根据点群 C_{2v} 的特征标表可将 (3) 式约化表示的 204 个振动模式分为

$$12 \text{ 个平移模} \quad 4A_1 + 4B_1 + 4B_2,$$

$$12 \text{ 个天平动模} \quad 4A_2 + 4B_1 + 4B_2,$$

$$180 \text{ 个内振动模} \quad 47A_1 + 47A_2 + 43B_1 + 43B_2.$$

此外由单胞中的四个 Rb^+ 可得 12 个平移模。

因此,每一个单胞的 216 个晶格振动模中可分为 180 个内振动模和 36 个外振动模,它们都是非简并模。这 180 个内模是由 $(C_6H_4 \cdot COOH \cdot COO)^-$ 中原子之间的内部振动所决定的;另外 36 个外模即包括 $(C_6H_4 \cdot COOH \cdot COO)^-$ 的 12 个转动模和 12 个平移模,以及 Rb^+ 的 12 个平移模,共可分类为 $8A_1 + 4A_2 + 12B_1 + 12B_2$ 。此外,在这 36 个外模中还应考虑减去单胞刚性移动的三个声学模 $A_1 + B_1 + B_2$,由此得出布里渊区中心 $k \approx 0$ 的光学声子模个数为 $3n - 3 = 3 \times 72 - 3 = 213$ 。

由点群 C_{2v} 所决定的选择定则可知:

喇曼活性模 (R modes): A_1, A_2, B_1, B_2 ;

红外活性模 (IR modes): A_1, B_1, B_2 。

RAP 晶体在液相生成过程中,中间生成邻苯二甲酸分子,它是由酸酐水解而成的。酸酐刚水解时的对称性由 D_{2h} 点群描述,如图 2 所示。 D_{2h} 点群具有对称中心 C_i ,以 C_{2v} 为同态核作商群,则

$$D_{2h}/C_{2v} = \{\{C_{2v}\}, C_i\{C_{2v}\}\}.$$

当形成晶体时, C_i 演化为二次螺旋轴 $\{C_2(x)|\tau(1/2, 0, 0)\}$ 。同时从 RAP 晶体单胞结

构图可以看出,由 C_{2v} 点群所描述的 $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_4$ 在晶体中由于羧基平面的偏转以及羧基上氢原子被取代,使得 $(\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{COOH} \cdot \text{COO})^-$ 偏离 C_{2v} 对称性,虽然如此,光谱实验证明,这种偏离只起微扰作用,该负离子基团仍然保持苯环邻位羧基取代结构,并作为结构单元在凝聚排列成晶体时基本上保持自由状态时的形状和性质,显示了分子晶体的特征,这种特征在晶体振动光谱中表现为所有内振动谱峰与多原子分子光谱的一一对应。

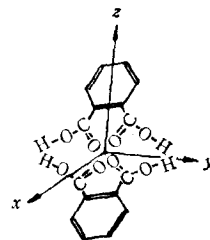


图2 $2\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_4$ 的对称构型

分子晶体中各个相同结构单元振动模式对称性质的一致性,可通过直积群方法从理论上加以证明。 D_{2h} 点群由群的直积可表为 $D_{2h} = C_{2v} \otimes S_2$, C_{2v} 和 S_2 是 D_{2h} 点群的两个因子群,它们都是阿贝耳群,其不可约表示所对应的能级在模式过渡对称变换中不再分裂,是振动跃迁的基态能级。根据直积群表示理论可知, D_{2h} 群表示的基函数 Φ_{mn} 可由 C_{2v} 群的不可约表示基函数 $\varphi_m (m = A_1, A_2, B_1, B_2)$ 和 S_2 群的不可约表示基函数 $\phi_n (n = \text{Ag}, \text{Au})$ 的所有可能乘积得到,即 $\Phi_{mn} = \varphi_m \phi_n$, 且直积群的操作算符 G 作用于 Φ_{mn} 可得

$$G_{pq}\Phi_{mn} = \left[\sum_k \varphi_k \Gamma_k^m(R_p) \right] \left[\sum_l \phi_l \Gamma_l^n(S_q) \right] = (R_p \varphi_m)(S_q \phi_n). \quad (4)$$

可见变换结果是两个因子群的算符 R 和 S 只作用于各自的希耳伯特空间(子空间),彼此线性无关。由于 S_2 群中 Ag 表示的特征标为 1, Au 表示的特征标为 -1, 因此描述 C_{2v} 群变换的 $(R_p \varphi_m)$ 空间以及它的反演空间在 C_i 处观察者看来都应共同具有 A_1, A_2, B_1 和 B_2 的群表示和对称性质。 C_i 在晶体中演化为 $\{C_2(x) | \tau(1/2, 0, 0)\}$, 使活性模的选择定则发生变化,导致在 A_1, A_2, B_1, B_2 对称类的基础上出现一些同时具有喇曼活性和红外活性的晶格振动模,只是有的活性模由于强度太小或被其它谱线掩盖无法在光谱中观测到而已。

此外在 RAP 中, $(\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{COOH} \cdot \text{COO})^-$ 基团以弱的分子间作用力与近邻的酸根基团相互作用,而 Rb^+ 以离子键力与 $(\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{COOH} \cdot \text{COO})^-$ 相互作用,从测得的 RAP 空间结构俯视图看出, Rb^+ 的位置均处在 $(\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{COOH} \cdot \text{COO})^-$ 的外围,没有加入苯环之中,更没有破坏酸根基团的结构,可见 $(\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{COOH} \cdot \text{COO})^-$ 从液相反应到形成晶体的整个过程中始终保持基团结构单元的完整独立,外界条件只是微扰,因此这一分子基团的内振动对于来自晶体周围环境的影响相对地应是不敏感的。

为了证实这种观点,我们采用同晶型晶体 TAP 和 KAP 进行喇曼光谱对比测量,结果除了由于 Ti^+ 或 K^+ 取代点阵位置上的 Rb^+ 而出现对应于该点阵振动谱线的频移之外,由 $(\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{COOH} \cdot \text{COO})^-$ 基团所对应的所有内振动谱峰位置,强度及谱宽在三种晶体的喇曼光谱中均相当一致^[7]。

三、振动光谱和模式识别

1. 实验概述

本实验所采用的 RAP 样品是 $15 \times 10 \times 2 \text{ mm}$ 的矩形片状晶体,切割加工的三对

表平面分别平行于该晶体折射率面椭圆的主轴平面, 其中表面积为 150 mm^2 的一对平面是 (001) 解理面, 也是作为 X 射线光谱仪分析器的工作平面. 在 Spex · Ramanlog-1401 型喇曼光谱仪上进行测试, 用光谱物理公司出产的氩离子激光器的 $5145 \text{ \AA}$ 和 $4880 \text{ \AA}$ 谱线作为激发光源, 输出功率为 400 mW , 单色仪狭缝宽度为 $250 \mu\text{m}$, 频移误差 $\leq 2 \text{ cm}^{-1}$. 根据晶体对称类的喇曼张量, 相应于各个不可约表示采用各种不同的几何偏置记录喇曼散射谱, 并记录了 A_1 表示的横模和纵模的振动频率. 下面列出对应于 C_{2v} 各个不可约表示喇曼张量元所采用的背向散射和直角散射的两组几何配置:

(1) $A_1(LO) \longrightarrow z(xx)\bar{z}$; $A_2 \longrightarrow z(xy)\bar{z}$.

(2) $A_1(TO) \longrightarrow x(zz)y$; $B_1(TO) \longrightarrow z(xz)y$; $B_2(TO) \longrightarrow z(yz)x$.

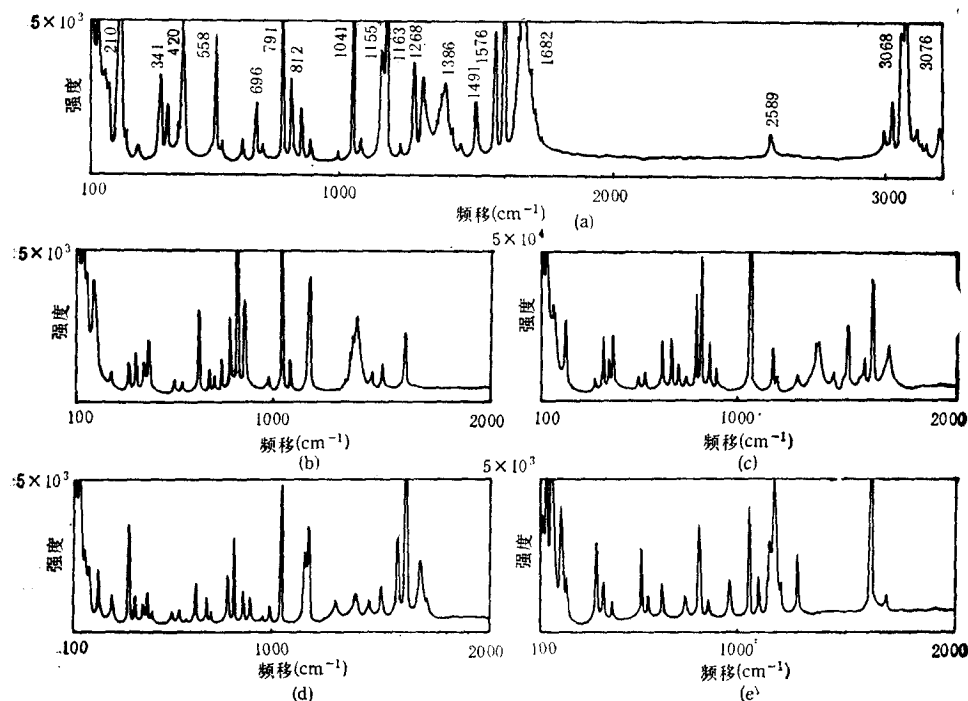


图3 RAP 晶体在 (a) $A_1(TO) x(zz)y$; (b) $A_1(LO) z(xx)\bar{z}$; (c) $A_2 z(xy)\bar{z}$; (d) $B_1(TO) z(xz)y$; (e) $B_2(TO) z(yz)x$ 配置下的喇曼光谱

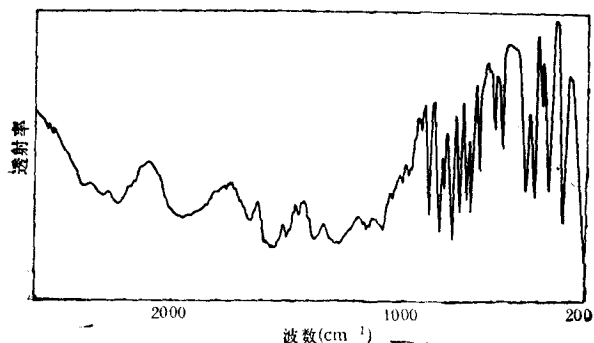


图4 RAP 晶体的红外吸收光谱

表 3 RAP 晶体喇曼-红外光谱振动频率, 谱线强度和振动归属

喇 曼 光 谱 (R) cm^{-1}					红外光谱 (IR) cm^{-1}	振动归属
$A_1(\text{TO})$	$A_1(\text{LO})$	$B_1(\text{TO})$	$B_2(\text{TO})$	A_2		
3197 <i>w</i>	3197 <i>w</i>			3197 <i>w</i>		
3153 <i>vw</i>	3153 <i>w</i>			3153 <i>w</i>		
3104 <i>w</i>	3104 <i>w</i>		3104 <i>w</i>	3108 <i>w</i>	3104 <i>m</i>	
3076 <i>s</i>	3076 <i>s</i>	3076 <i>s</i>	3076 <i>s</i>	3076 <i>vs</i>	3078 <i>m</i>	C—H 与 O—H 的 伸缩振动
3068 <i>s</i>		3068 <i>sh</i>	3068 <i>s</i>	3068 <i>s</i>	3064 <i>m</i>	
3031 <i>m</i>	3031 <i>w</i>	3031 <i>w</i>	3031 <i>w</i>	3031 <i>w</i>	3032 <i>w</i>	
3003 <i>w</i>	3005 <i>w</i>	2997 <i>w</i>	3003 <i>w</i>	3003 <i>w</i>		
2589 <i>w</i>				2597 <i>w</i>	2478 <i>m</i>	
					1952 <i>m</i>	
1682 <i>s</i>		1672 <i>m</i>	1672 <i>vw</i>	1678 <i>m</i>	1673 <i>m</i>	
1601 <i>s</i>	1601 <i>m</i>	1601 <i>vs</i>	1601 <i>s</i>	1601 <i>s</i>	1599 <i>s</i>	
1576 <i>s</i>		1576 <i>s</i>		1576 <i>m</i>		
					1554 <i>s</i>	苯环、羧 基的伸缩 振动
1491 <i>m</i>	1493 <i>w</i>	1491 <i>w</i>		1491 <i>m</i>	1483 <i>vs</i>	
1445 <i>w</i>	1445 <i>w</i>	1445 <i>w</i>		1440 <i>w</i>	1443 <i>m</i>	
1386 <i>m</i>	1386 <i>m</i>	1386 <i>w</i>		1376 <i>m</i>	1384 <i>s</i>	
1291 <i>m</i>		1294 <i>w</i>		1288 <i>w</i>	1283 <i>s</i>	
1268 <i>m</i>			1270 <i>m</i>			
1163 <i>s</i>		1163 <i>m</i>		1167 <i>w</i>		
1155 <i>m</i>	1152 <i>s</i>	1156 <i>m</i>	1154 <i>m</i>	1156 <i>m</i>	1151 <i>vs</i>	苯环、羧 基的面内 弯曲
			1144 <i>w</i>			
1079 <i>w</i>	1079 <i>w</i>		1081 <i>w</i>		1079 <i>s</i>	
1041 <i>vs</i>	1039 <i>vs</i>	1041 <i>s</i>	1041 <i>m</i>	1041 <i>vs</i>	1039 <i>m</i>	
998 <i>vw</i>	994 <i>vw</i>	998 <i>w</i>			993 <i>w</i>	
			960 <i>w</i>		965 <i>w</i>	
891 <i>w</i>		891 <i>w</i>		891 <i>m</i>	889 <i>w</i>	
856 <i>m</i>	856 <i>m</i>	856 <i>w</i>	854 <i>vw</i>	856 <i>m</i>	854 <i>s</i>	
812 <i>m</i>	812 <i>vs</i>	812 <i>m</i>	812 <i>m</i>	812 <i>s</i>	812 <i>vs</i>	
791 <i>vs</i>	791 <i>m</i>	791 <i>m</i>		791 <i>s</i>	792 <i>m</i>	
	761 <i>w</i>		769 <i>w</i>	761 <i>w</i>	761 <i>s</i>	
720 <i>w</i>	720 <i>w</i>	720 <i>vw</i>		720 <i>w</i>	720 <i>m</i>	苯环、羧 基的面外 弯曲
696 <i>m</i>	694 <i>w</i>	696 <i>w</i>		696 <i>m</i>	694 <i>m</i>	
678 <i>w</i>					678 <i>s</i>	
653 <i>w</i>	649 <i>m</i>	653 <i>w</i>	653 <i>w</i>	649 <i>m</i>	650 <i>m</i>	
578 <i>w</i>	582 <i>w</i>	584 <i>vw</i>	584 <i>w</i>	582 <i>w</i>		
558 <i>s</i>	556 <i>w</i>	558 <i>vw</i>	558 <i>m</i>	558 <i>w</i>	552 <i>w</i>	
		442 <i>w</i>			440 <i>m</i>	
420 <i>s</i>	420 <i>m</i>	420 <i>w</i>	416 <i>w</i>	420 <i>m</i>		
408 <i>sh</i>	406 <i>w</i>	408 <i>w</i>		408 <i>w</i>	407 <i>m</i>	
371 <i>m</i>	371 <i>w</i>	371 <i>w</i>	371 <i>w</i>	371 <i>m</i>	364 <i>vw</i>	
341 <i>m</i>	341 <i>w</i>	341 <i>m</i>	343 <i>m</i>	343 <i>vw</i>	340 <i>m</i>	
270 <i>w</i>	268 <i>w</i>	271 <i>w</i>			273 <i>m</i>	
214 <i>sh</i>			214 <i>sh</i>			晶格外振 动
201 <i>vs</i>	203 <i>s</i>	201 <i>m</i>	199 <i>s</i>	201 <i>s</i>		
162 <i>m</i>		164 <i>m</i>	158 <i>vs</i>			
150 <i>sh</i>	144 <i>sh</i>	150 <i>m</i>		146 <i>s</i>		
128 <i>s</i>	130 <i>vs</i>	128 <i>s</i>	125 <i>vs</i>	128 <i>vs</i>		
		112 <i>vs</i>	108 <i>s</i>	106 <i>vs</i>		

s 强, *m* 中强, *w* 弱, *vs* 很强, *vw* 很弱, *sh* 肩峰。

2. 喇曼光谱-红外光谱及其振动归属

根据上面给出的两组几何配置进行测试, 所得到的喇曼散射谱示于图 3。图 3(b), (c), (d) 和 (e) 中给出喇曼频移波数 $\Delta\tilde{\nu} = 100\text{--}2000\text{cm}^{-1}$ 的散射谱线, 在实际测量中均与图 3(a) 一样扫描范围 $\Delta\tilde{\nu} = 100\text{--}3200\text{cm}^{-1}$, 均在 2600cm^{-1} 附近和 3100cm^{-1} 附近

测得与羧基上氢原子振动有关的特征谱线,因篇幅限制, 2000cm^{-1} 以上的谱线频率只在表 3 中给出. 在 PERKIN-ELMER 983 型红外光谱仪上进行红外吸收谱测试. 把 RAP 晶体研磨成粉末,与 C_6I 粉一起压制成片状样品进行测试. 如图 4 所示. 上述实验都是在室温下进行的.

表 3 列出了采用上述五种几何配置测得的喇曼散射频移位置,谱线强度和红外吸收带的频率位置,相对强度,并对其振动类型作了分析识别.

四、振动能态相容性和基团振动耦合特征

1. 低对称性分子晶体中的典型固态效应

苯分子处于自由状态时是一个典型的闭合共轭体系,由于垂直于环平面上 p 轨道电子云的相互重叠而形成离域大 π 键,使 p 电子的共有化程度和活动范围加大, sp^2 杂化轨道将六个碳原子连成平面六角型 σ 键骨架,且相当牢固. 因此碳碳之间的 σ 键和碳氢之间的 σ 键的振动模式,将成为晶体中主要的内振动模式,且由于苯分子的高对称性,使得它的喇曼谱线和红外谱线所对应的振动态绝大多数是双重简并的.

在 RAP 晶体中苯环的羧基取代使得环上电子密度增加,活泼性增强,有利于产生分子间不同性质的相互作用以及离子间的键合作用. 这些作用可以看成是苯分子受到亲电基团的袭击以及周围晶体环境微扰的总效果. 根据键合性质以及作用距离的远近,主要可归纳为几个方面:一是 COOH 基团的邻位取代;二是 $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_4)^-$ 与 Rb^+ 的离子键合;三是氢键桥联;四是分子间的范德瓦耳斯力作用. 这些作用使得苯环上碳原子的正六角形平面结构变为轻微畸变的等边六角平面结构,这种畸变在 RAP, TAP 和 KAP 晶体中完全相似,而且环平面均斜交于晶轴 a, b, c , 例如 KAP 晶体中苯环的最小二乘方平面方程为^[4]

$$-0.8399x - 0.4111y + 0.3543z = 1.7008. \quad (5)$$

即环平面法线与 a, b, c 晶轴分别交于 $147.1^\circ, 114.3^\circ$ 和 69.3° . 同时邻苯二甲酸分子中原先与环平面共面的两个羧酸基团平面,变为与环平面不共面的羧基 I 和羧基 II 平面. 它们与苯环平面的交角在三种同晶型晶体中大致相等,如表 4 所示.

表 4 羧基 I 平面,羧基 II 平面与苯环平面的交角^[2-4]

同 晶 型 晶 体	羧基 I 平面与苯环平面交角($^\circ$)	羧基 II 平面与苯环平面交角($^\circ$)
RAP	71.0	32.0
TAP	69.5	30.4
KAP	75.4	31.7

上述分析说明,由于亲电基团的袭击和周围晶体环境的影响,苯分子失去原有 D_{6h} 对称下的全部选择定则和简并度. 表 5 给出苯分子点群 D_{6h} 与晶体空间群同形点群 C_{2v} 之间的相容关系,并按照这一关系指出由 C_6H_6 分子振动内模在 RAP 晶体中形成的各个内晶格振动模的对称性,根据群与子群的相关定理,同时经过约化计算,证实点群 D_{6h} 不

表5 C_6H_6 分子振动与 KAP 晶格内振动的相容关系及振动活性

D_{6h}^{18}				C_{2v}		
振动类型	振动波数 (cm^{-1})	对 称 类	活 性	振动波数 (cm^{-1})	对 称 类	活 性
ν_{CH} C—H 伸缩	3062 ν_s	$A_{1g}(z^2)$	R—3076 ν_s	$A_1(z^2), (z)$		R, IR
	3047 m	$E_{2g}(x^2 - y^2, xy)$	R < 3031 w 3003 w	$A_1(x^2), (z)$ $A_2(xy)$		R, IR R
	3080 ν_s	$E_{1g}(x, y)$	IR < 3106 w 3069 s	$B_1(x), (xz)$ $B_2(y), (yz)$		R, IR R, IR
$\nu_{\text{C=C}}$ C—C 伸缩	992 ν_s	$A_{1g}(z^2)$	R—1041 ν_s	$A_1(z^2), (z)$		R, IR
	1595 s	$E_{2g}(x^2 - y^2, xy)$	R < 1601 s 1576 m	$A_1(x^2), (z)$ $A_2(xy)$		R, IR R
	1485 ν_s	$E_{1g}(x, y)$	IR < 1483 ν_s 1443 m	$B_1(x), (xz)$ $B_2(y), (yz)$		R, IR R, IR
δ_{HCC} H—C—C 面内弯曲	1178 s	$E_{2g}(x^2 - y^2, xy)$	R < 1152 s 1167 m	$A_1(x^2), (z)$ $A_2(xy)$		R, IR R
	1037 ν_s	$E_{1g}(x, y)$	IR < 1079 m 998 w	$B_1(x), (xz)$ $B_2(y), (yz)$		R, IR R, IR
δ_{CCC} C—C—C 面内弯曲	606 s	$E_{2g}(x^2 - y^2, xy)$	R < 558 s 582 w	$A_1(x^2), (z)$ $A_2(xy)$		R, IR R
γ_{CH} C—H 面外 弯曲	849 m	$E_{1g}(xz, yz)$	R < 791 m 812 m	$B_1(xz), (x)$ $B_2(yz), (y)$		R, IR R, IR
	671 s	$A_{2u}(z)$	IR—678 s	$A_1(z), (x^2)$		R, IR

可约表示的基就是约化的子群 C_{2v} 不可约表示的基, 这一结果均被表中实验测得的喇曼光谱和红外光谱所完全证实。晶体中 C_6H_6 环对称性的下降失去原有的全部选择定则并使简并度全部解除, 则原来具有对称中心的 C_6H_6 分子中由跃迁算符的字称奇偶性所决定的喇曼活性与红外活性的不相容定则在晶体中也完全被破坏了。

2. 氢键桥联作用和基团振动相关效应

羧基团 $\text{R}-\text{C} \begin{smallmatrix} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{O}-\text{H} \end{smallmatrix}$ 用 sp^2 杂化轨道连成平面三角型 σ 键骨架, 垂直于三角

平面的碳原子和氧原子的 P 轨道电子云相互重叠生成离域 π 键, 该 σ 键骨架同样相当牢固。可见 C_1 位置之上的 $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_4)^-$ 分子轨道是由两个 σ 键骨架连接形成的多电子大 π 键。因此 σ 键之间以及分子基团之间的空间效应, 电子共轭效应以及振动对称相关效应必然要对晶体振动光谱产生影响, 主要归纳为两个方面:

(1) 氢键桥联作用 每一个邻苯二甲酸分子在和碳酸铷进行液相反应中可以电离出两个 H^+ 。由于铷的供应量只有一半, 因此只能取代一个 H^+ ; 另一个 H^+ 则起桥联作用, 它使得羧基上的 $\nu_{\text{C=O}}$ 频率比单体的 $\nu_{\text{C=O}}$ 减小约 50cm^{-1} , 加上与苯环共轭, 双键性减

少,最后降至 1672cm^{-1} . 同时 RAP 晶体中所能测得的 ν_{OH} 振动谱线频率比游离状态下羟基的 ν_{OH} 显著减少,在 3000cm^{-1} 附近出现强宽谱带,并与苯环的 ν_{CH} ($3100-2800\text{cm}^{-1}$) 重迭,出现 3076 与 3068cm^{-1} 的双强峰以及分布于两侧的带翼弱峰.

(2) 基团振动模的相互作用 羧酸基团的结构对称性应按两种情形加以描述: 羧基 I 的对称性由 C_s 描述,羧基 II 的对称性则由于 C—O 键上 π 电子云的平均化,应由 C_{2v} 描述. 表 6 列出了羧酸基团的振动波数和谱带归属.

表 6 晶体中羧基 I, II 的喇曼-红外频率和谱带归属

羧基基团	振动波数 (cm^{-1})	对称类	活 性	振动类型
R—COOH (C_s)	3300—2500 ν	A	R, IR	ν_{OH} O—H 伸缩
	1682 s	A	R, IR	$\nu_{\text{C=O}}$ C=O 伸缩
	1288 m	A	R, IR	$\nu_{\text{C-O}}$ C—O 伸缩
	1382 m	A	R, IR	δ_{COH} C—O—H 面内弯曲
	891 ν	A'	R, IR	γ_{OH} O—H 面外弯曲
	408 sh	A'	R, IR	γ_{OCO} O—C—O 面外弯曲
R—COO ⁻ (C_{2v})	1599 s	B_1	R, IR	$\nu_{\text{C-O}}^a$ O—C—O 反对称伸缩
	1386 m	A_1	R, IR	$\nu_{\text{C-O}}^s$ O—C—O 对称伸缩
	650 m	A_1	R, IR	δ_{COO} O—C—O 面内弯曲

表 7 苯环与羧基振动模的相互作用和振动活性

基频波数 (cm^{-1})	对 称 类	Fermi 共 振	基频耦合	活 性
苯环 $\begin{cases} \nu_{\text{CC}} & 1044 & \nu_s \\ \delta_{\text{CCC}} & 558 & s \\ \nu_{\text{C=C}} & 1595 & s \end{cases}$	$\begin{matrix} A_{1g} \\ E_{2g} \\ E_{1g} \end{matrix}$	$\nu_{\text{CC}} + \delta_{\text{CCC}} \approx \delta_{\text{C=C}}$ $A_{1g} \otimes E_{1g} = E_{2g}^{(8)}$		R, IR
羧基 $\begin{cases} \nu_{\text{C-O}} & 1288 & m \\ \delta_{\text{COH}} & 1382 & m \\ \nu_{\text{OH}} & 3300 & 2500 & \nu \end{cases}$	$\begin{matrix} A \\ A \\ A \end{matrix}$	$\nu_{\text{C-O}} + \delta_{\text{COH}} \approx 2\delta_{\text{COH}}$ $\delta_{\text{C-O}} + \delta_{\text{COH}} \approx 2\nu_{\text{C-O}}$ $\nu_{\text{C-O}} + \delta_{\text{COH}} \approx \nu_{\text{OH}}$ $A' \otimes A = A$		R, IR
苯环 $\gamma_{\text{CH}} & 849 & m$ 羧基 $\nu_{\text{C=O}} & 1682 & s$	$\begin{matrix} E_{1g} \\ A \end{matrix}$	$\gamma_{\text{CH}} + \gamma_{\text{CH}} \approx \nu_{\text{C=O}}$ $E_{1g} \otimes E_{1g} = A_{1g} + A_{2g} + E_{2g}$ $A_{1g}\{E, \sigma_h\} = A\{E, \sigma_h\}$		R, IR
苯环 $\gamma_{\text{CCC}} & 420 & s$ 羧基 $\gamma_{\text{OCO}} & 408 & sh$	$\begin{matrix} E_{2g} \\ A' \end{matrix}$		$\gamma_{\text{CCC}} \approx \gamma_{\text{OCO}}$ $E_{2g}\{E, \sigma_h\} = 2A'\{E, \sigma_h\}$	R, IR
羧基 $\begin{cases} \delta_{\text{OH}} & 1440-1395 & \nu \\ \nu_{\text{C-O}} & 1288 & m \end{cases}$	$\begin{matrix} A \\ A \end{matrix}$		$(\delta_{\text{OH}})_{\nu_{\text{C-O}}} \approx \delta_{\text{COH}}$ $A = A$	R, IR

RAP 晶体中 C_6H_5 和 COOH 这两个稳定的 σ 键骨架紧密地连接在一起,表 7 列出 COOH 基团内部各个基频简正模的耦合与共振,以及 C_6H_5 基团与 COOH 基团之间基频简正模的耦合与共振. 由于倍频或合频模式与基频模式具有相同对称性而发生强烈的相互作用,能够在喇曼-红外光谱中观察到相应的谱线,且都出现分裂双峰. 同时由于晶体环境的微扰作用,基团产生畸变,各个分裂谱线均同时具有喇曼活性和红外活性. 除

此外, 联接于两个基团之间原子键的振动模式还有苯环与羧基之间 $\text{C}-\text{C}$ 变角振动 $\delta_{\text{C}-\text{C}} = 856\text{cm}^{-1}$; 苯环与羧基之间 $\text{C}-\text{C}$ 扭摆振动 $\gamma_{\text{C}-\text{C}} = 371, 341\text{cm}^{-1}$.

五、同晶型晶体实验方法对于点阵振动的识别

由于分子基团振动对于周围晶体环境影响的不敏感性, C_i 位置上的 $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_4)^-$ 与 Rb^+ 在离子键力作用下产生各种可能模式的相对振动, 它们将出现在低波数范围, 成为晶格外振动模式, 并且不受对称性约束。

采用同晶型晶体中金属原子(以下用 M 表示)取代技术制备晶体, 我们的实验测试表明, 这种方法可以将晶格点阵上的结构单元之间以及正负离子之间所产生的各种相对振动外模式与基团原子振动内模式严格分离开来。由上述三种同晶型晶体的单胞结构图可以看出, 每一个金属离子 M^+ 均被六个近邻的氧原子包围, 其中有五个氧来自羧基 II, 一个氧来自羧基 I。在 KAP 晶体中 K^+-O 的距离分别为 2.62, 2.77, 2.98, 2.78, 2.80, 2.86 Å^[4]; RAP 晶体中 Rb^+-O 的距离分别为 2.80, 2.95, 2.96, 2.97, 2.98, 3.06 Å^[2]; TAP 晶体中 Tl^+-O 的距离分别为 2.88, 2.76, 3.06, 2.99, 2.88, 2.97 Å^[3]。按平均距离计算, RAP 比 KAP 约大 0.14 Å, 为 K^+-O 距离的 5%; TAP 比 KAP 约大 0.12 Å, 为 K^+-O 距离的 4%。可见三种晶体中平均 M^+-O 距离相差甚小。另外从金属离子的原子量相比较的数值看到, $m_{\text{K}}:m_{\text{Rb}}:m_{\text{Tl}} \approx 1:2:5$ 则相差很大。再者, 决定离子键成份大小的原子电负性, 若均按生成一价正离子计算, 金属原子的电负性 χ 分别为: $\chi_{\text{K}} = 0.8$, $\chi_{\text{Rb}} = 0.8$, $\chi_{\text{Tl}} = 1.5$ ^[9], 它们与氧原子电负性 $\chi_{\text{O}} = 3.5$ 之差决定各种晶体中 M^+-O 键振动力常数 K 的大小。综合考虑电负性差和原子质量的影响, 可以预计 $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_4)^-$ 与 M^+ 之间各种相对振动外模式的相应谱线位置, 将随着取代原子为 K, Rb, Tl 的次序向低频方向位移。表 8 所列出的三种晶体低波数喇曼光谱的实验测量数值与上述讨论结果很好符合。

表 8 RAP, TAP, KAP 晶体外振动模式的喇曼波数

喇 曼 波 数 (cm^{-1})			振 动 类 型
KAP	RAP	TAP	
299 w p 217 m dp	278 m p 214 m dp	268 w p 211 m dp	$\gamma_{\text{M}-\text{O}}$ M-O 面外变角振动
203 m	201 νs	195 s	$\nu_{\text{G}-\text{M}-\text{G}}^a$ G-M-G 反对称伸缩
173 s	164 m	158 s	$\delta_{\text{G}-\text{M}-\text{G}}^i$ G-M-G 对称弯曲
135 s	128 s	123 νs	$\delta_{\text{G}-\text{M}-\text{G}}^a$ G-M-G 反对称弯曲
115 νs	112 νs	104 νs	$\nu_{\text{G}-\text{M}-\text{G}}^i$ G-M-G 对称伸缩

G 为 $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_4)^-$ 基团整体; p 为偏振; dp 为退偏。

本工作的 RAP 和 KAP 晶体由中国科学院福建物质结构研究所提供, TAP 晶体由福州大学化学系提供, 样品测试方面得到厦门大学廖远燊和袁路娃, 福州大学张汉辉和蔡妙庄等同志的大力支持和热情帮助, 作者一并表示衷心感谢。

- [1] G. Bohm and K. Vulnor, *J. Cryst. Growth*, **10**(1971), 157.
- [2] R. A. Smith, *Acta Cryst.*, **B31**(1975), 2347.
- [3] Liu Shixiong and Zhang Zhenke, *JIEGOU HUAXUE (J. Struct. Chem.)*, **4**(1985), 93.
- [4] Y. Okaya, *Acta Cryst.*, **19**(1965), 879.
- [5] International Table for X-ray Crystallography. Vol. I. Birmingham: Kynoch Press. (1952), p. 546.
- [6] C. J. Bradley and A. P. Cracknell, *The Mathematical Theory of Symmetry in Solids*, Clarendon Oxford, (1972), 128.
- [7] 洪水力等, 福州大学学报, **15**(1987), 87.
- [8] E. B. Wilson, Jr., *et al.*, *Molecular Vibrations*, McGraw-Hill, New York, (1955).
- [9] W. Gordy and W. J. O. Thomas, *J. Chem. Phys.*, **24**(1956), 439.

SYMMETRIZATION ANALYSIS OF VIBRATIONAL MODES AND STUDY OF RAMAN SPECTRA FOR MOLECULAR CRYSTAL $\text{RbC}_8\text{H}_5\text{O}_4$

HONG SHUI-LI

(Department of Physics, Fuzhou University)

ABSTRACT

Based on the feature of molecular crystal, we apply the theorem that the factor group of the space group is isomorphic to the point group and combine with the method of structural analysis, to classify the modes of internal vibrations of $\text{RbC}_8\text{H}_5\text{O}_4$ directly according to the compatibility relations of the irreducible representations. For spectra of the fundamental frequency coupling and Fermi resonance in vibration spectra, we have to make determination according to the space relative position of each functional group and symmetrization of each fundamental direct product representation. Raman scattering spectra of three kind of isomorphous crystal (i.e., RAP, TAP and KAP) have been obtained and compared with each other. The modes of external vibrations in crystal lattice was then isolated from the overall spectra.