# $BaBPO_5$ 晶体晶格振动光谱研究与第一性原理计算*

张季[1)2)3)] 王迪[1)] 张德明[1)] 张庆礼[1)†] 万松明[1)] 孙敦陆[1)] 殷绍唐[1)]

1) (中国科学院安徽光学精密机械研究所, 合肥 230031)

2) (中国科学院大学, 北京 100049)

3) (安徽新华学院, 合肥 230088)

(2012 年 7 月 24 日收到; 2012 年 8 月 27 日收到修改稿)

通过偏振拉曼光谱和第一性原理计算对非线性光学晶体 $BaBPO_5$ 的晶格振动模式进行了研究. 实验得到了不同几何配置下、在 100—1600 $cm^{-1}$ 范围内的晶体偏振拉曼光谱与傅里叶变换红外吸收谱, 结合因子群分析方法研究了晶体的外振动与内振动模式特征. 分析表明拉曼振动主要来自于 $PO_4$ 四面体和 $BO_4$ 四面体的振动, 且 $PO_4$ 基团振动具有较强的拉曼与红外活性. 此外, 根据第一性原理对晶体拉曼振动进行了数值模拟, 进一步明确了拉曼峰与晶体中原子振动的对应关系, 计算表明拉曼光谱中位于 672 $cm^{-1}$ 峰位来自晶体中 B—O—P 键的伸缩振动, 这是晶体中 $PO_4$ 四面体和 $BO_4$ 四面体共顶点连接的特征结构在光谱中的体现.

**关键词**: $BaBPO_5$ 晶体, 拉曼光谱, 第一性原理, 振动模式

**PACS:** 78.30.Er, 61.50.Ah, 63.20.Dj **DOI:** 10.7498/aps.62.037802

## 1 引 言

磷酸盐晶体 (如 $KTiOPO_4$, $NdP_5O_{14}$ 等) 以其结构稳定性和良好的非线性效应被广泛地应用于激光、非线性光学等领域 [1,2]. $BaBPO_5$ 是以硼氧基团和磷氧基团为基本结构基元的又一新型功能晶体. 其化合物由 Bauer 等 [3] 首次合成, 由潘世烈等 [4] 利用助溶剂法生长出 $BaBPO_5$ 单晶. 该晶体除了具有良好的非线性外, 由于其晶格结构的特殊性, 作为稀土离子的掺杂基质对能级的 f-d 转换得到了广泛的研究 [5], 并在闪烁晶体方面也具有潜在的应用价值 [6].

晶体的非线性效应可由阴离子基团理论得到解释, 非线性光学晶体的二倍频系数与晶体内离子基团的结构密切相关; 而且, 晶格结构也对稀土离子的光谱特性有很大影响. 因此深入研究晶体的微观结构及离子基团的运动规律, 对认识硼磷酸盐晶体特性有着重要的意义. 很多作者对 $BaBPO_5$ 晶体的 X 射线衍射谱进行了研究, 得到了晶体的空间结构 [3,7]. 但对于晶体的红外和拉曼光谱的研究报道很少, 它们是认识晶格结构和离子基团振动特征的重要手段. 我们在常温下测量了 $BaBPO_5$ 晶体的红外吸收谱和不同几何配置下的偏振拉曼光谱, 并对振动模进行了初步指认.

在晶体拉曼振动光谱的研究中, 拉曼峰的强度和频率既体现了晶体中原子间的键链特征, 也为离子基团的结构识别提供了重要依据. 拉曼峰的指认通常把晶体的拉曼光谱与自由离子基团内振动的特征峰加以比较而得到, 但自由离子基团进入晶格后, 由于对称性的降低使得振动模式发生分裂, 而且晶体场的作用也会对振动模式产生影响. 这些都对拉曼峰的指认带来困难. 基于密度泛函理论的第一性原理计算应用在晶体拉曼光谱的研究上, 可以直观地了解晶体中各个原子的振动形式, 更加有助于拉曼峰的指认. 本文对 $BaBPO_5$ 晶体的拉曼振动进行了第一性原理计算, 得到了晶体计算拉曼振动光谱, 并根据计算结果对拉曼峰进行了进一步指认, 得出拉曼振动峰与原子振动间清晰的对应关系. 这将更有利于认识晶体中离子基团的微观结构和振

* 国家自然科学重点基金 (批准号: 50932005, 90922003, 51172236) 和国家自然科学青年基金 (批准号: 51102239) 资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: zql@aiofm.ac.cn

© 2013 中国物理学会 Chinese Physical Society 

动特征.

## 2 晶体结构与因子群分析

关于 $BaBPO_5$ 晶体空间结构的研究, Shi 等 [8] 通过 X 射线衍射得到晶体的空间群为 $P3_121$, 而潘世烈等 [9] 的研究则倾向于 $P3_221$ 空间群的对称性, 二者差别不大. 我们把用于拉曼散射的实验样品进行 X 射线衍射研究得到与后者相同的结构, 因此选择 $P3_221$ 空间群结构对晶体进行因子群分析. 晶体沿 $c$ 轴方向由 $BO_4$ 四面体共点连接成螺旋链, 每个 $PO_4$ 四面体与相互连接的相邻 $BO_4$ 四面体共点相连加固硼氧链, $Ba^{2+}$ 离子处于四面体的间隙中, 如图 1 所示.

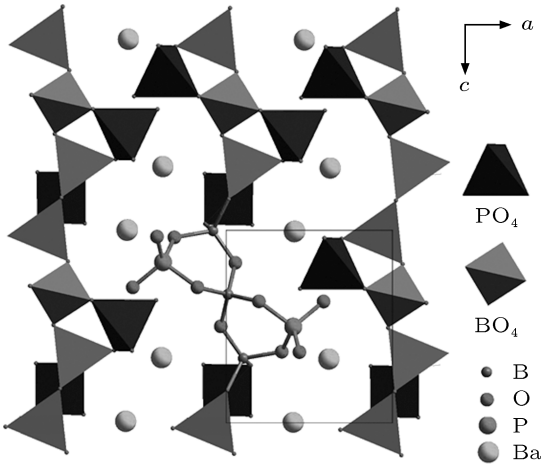


图 1 $BaBPO_5$ 晶体结构

晶体属于三方晶系, $D_3$ 点群, 每个晶胞含有 3 个 $BaBPO_5$ 分子, 共 24 个原子, 共 72 个晶格振动模. 根据因子群分析 [11], 可以得到晶体在 $D_3$ 点群下不可约表示分类为

$$\Gamma = 12\boldsymbol{A}_1(R) + 12\boldsymbol{A}_2(IR) + 24\boldsymbol{E}(IR,R), \quad (1)$$

其中属于 $\boldsymbol{A}_1$ 表示的振动模为拉曼活性的, 属于 $\boldsymbol{A}_2$ 表示的振动模为红外活性的, 属于 $\boldsymbol{E}$ 表示为红外和拉曼活性的. 在晶体的 72 个振动模中, 3 个为声学模, 其余为光学模. 根据 $D_3$ 点群的特征标表可知, $\boldsymbol{A}_2+\boldsymbol{E}$ 为声学模, $11\boldsymbol{A}_2+23\boldsymbol{E}$ 为红外活性光学模. $12\boldsymbol{A}_1+23\boldsymbol{E}$ 为拉曼活性光学模. 由此, 在 $BaBPO_5$ 晶体的拉曼散射试验中最多可把 58 个拉曼振动模式激发出来. 把 z 轴取向平行于三次轴, 各个振动模式所对应的的拉曼散射张量为 [11]

$$\boldsymbol{A}_1 = \begin{bmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & b \end{bmatrix},$$

$$\boldsymbol{E}(x) = \begin{bmatrix} c & 0 & 0 \\ 0 & -c & d \\ 0 & d & 0 \end{bmatrix},$$

$$\boldsymbol{E}(y) = \begin{bmatrix} 0 & -c & -d \\ -c & 0 & 0 \\ -d & 0 & 0 \end{bmatrix},$$

根据拉曼张量可以对晶体的拉曼振动进行选择性激发, 从而得到晶体的偏振拉曼光谱.

## 3 实验与计算

实验所用的 $BaBPO_5$ 单晶由北京理化所提供. 晶体经切割、定向、抛光后加工成 14 mm × 14 mm × 13 mm 的平行六面体块状样品, 取 $X$, $Y$, $Z$ 轴分别平行于伪正交轴 $a'$ (与 $b$ 轴垂直), $b$, $c$ 轴, 方向偏差小于 1°. 实验采用 Jobin Y'von LABRAM HR800 型拉曼光谱仪, 激发光源为 532 nm, 脉冲频率 10 kHz, 光源输出功率 800 mW, 单色仪最大分辨率 0.2 $cm^{-1}$, 扫描范围 100—1600 $cm^{-1}$. 光路采用背散射共聚焦收集系统, 聚焦于单色仪狭缝上, 狭缝宽度 300 μm. 根据拉曼散射张量实验采用采用 $Y(ZZ)\bar{Y}$, $X(YZ)\bar{X}$ 与 $Z(YX)\bar{Z}$ 三种几何配置分别对模式 $\boldsymbol{A}_1$, $\boldsymbol{E}(x)$ 和 $\boldsymbol{E}(y)$ 进行选择激发, 得到偏振拉曼散射光谱.

晶体经研磨成粉末状, 烘烤后按照 1:100 重量比与经烘烤过的 KBr 粉充分混好, 将混合物置于真空盒中, 在 10 t 压力下压制 5 min, 制作成红外吸收谱的样品. 实验使用 NICOLET 公司的 NEXUS 470 型傅里叶变换红外光谱仪记录了 400—4000 $cm^{-1}$ 范围的红外光谱.

基于密度泛函理论的第一性原理计算提供了晶格振动的详细信息. 本文使用 Quantum ESPRESSO 软件, 利用平面波赝势方法对 $BaBPO_5$ 晶体对拉曼散射进行了数值计算 [12,13]. 原包建模取用参考文献 [9] 提供的晶体学数据, 采用平面波截止能为 75 Ry, $K$ 点网格为 $5\times5\times5$, 对原胞进行结构优化, 在此基础上计算晶体的声子谱, 利用

二次微扰理论得到拉曼振动频率与强度数据, 并给予谱线 5 $cm^{-1}$ 的展宽, 最终得到晶体的计算拉曼光谱.

## 4 结果分析

实验记录了在 100—1600 $cm^{-1}$ 频率区间的多晶拉曼散射光谱与不同几何配置下的偏振拉曼光谱, 如图 2 所示.

由于在多晶粉末中, 晶体各个面无规则分布, 而且拉曼散射的激发光未曾选择偏振化方向入射, 在这样的实验条件下可以把所有拉曼振动模式全部激发出来. 但是, 显示在拉曼光谱中的各个拉曼峰强度不同, 使得强度相对弱的振动峰难以显示, 而且振动频率邻近的拉曼峰还会相互交叠使频谱展宽, 这些对于拉曼振动的研究都是不利的. 而在偏振谱中, 由于选择不同的配置, 可以把不同模式的拉曼峰选择性的激发出来, 因此使拉曼峰更容易辨认. 从实验中得到的拉曼散射光谱按照不可约表示分类列于表 1 中. 其中, 拉曼强度的比较在同一拉曼谱图中进行. 通过不同几何配置下晶体偏振拉曼光谱的比较可见, 在 $Y(ZZ)\bar{Y}$ 配置下的 $A_1$ 模, 模式数较少, 可以观察到强度不均的 8 条谱线, 而在其余配置下, 激发出的分别为 $E(x)$ 和 $E(y)$ 的二重简并模式, 由于晶体场的影响二重简并模式部分解除, 谱线数目多于因子群分析的 23 个 $E$ 模.

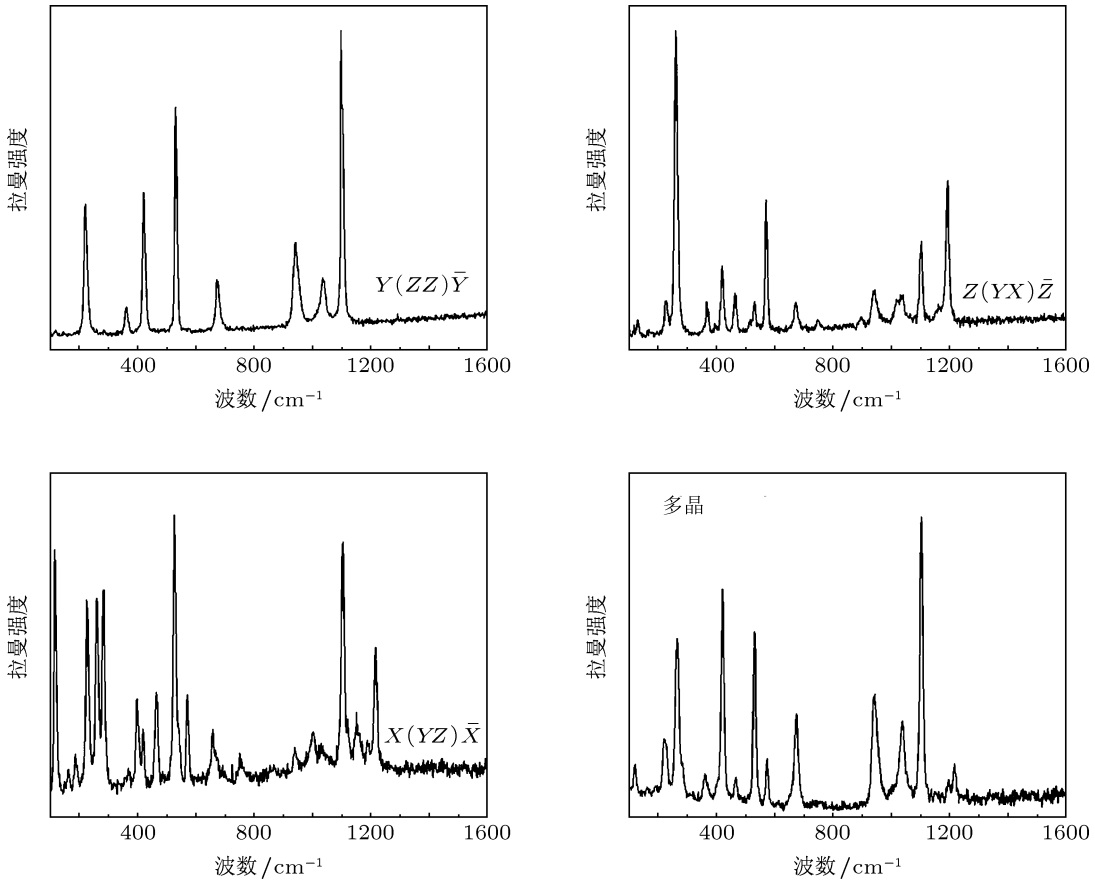


图 2 $BaBPO_5$ 多晶和单晶偏振拉曼光谱

### 4.1 拉曼光谱外振动分析

通常情况下, 晶体的晶格振动可以分成外振动与内振动. 其中外振动模式来自阳离子的平移振动和阴离子基团的平移和旋转振动. 对于 $BaBPO_5$ 晶体而言, 晶体的外振动与 $Ba^{2+}$ 离子的平移振动和 $BO_4$, $PO_4$ 基团的平移和旋转振动有关. $SrBPO_5$ 和 $BaBPO_5$ 晶体都具有 $P3_221$ 空间群的对称性 [14], 二

者在常温下的拉曼光谱显示在图 3 中. 通过对比可以看出, 在 200 $cm^{-1}$ 以上光谱结构十分相似, 在 200 $cm^{-1}$ 以下便有了较大差别. 这种差别是由于阳离子 $Ba^{2+}$ 和 $Sr^{2+}$ 相对周围氧离子运动的差异引起的. 因此可以把拉曼光谱中低于 200 $cm^{-1}$ 的振动峰归结于晶体的外振动. 此外, 阳离子 $Ba^{2+}$(或 $Sr^{2+}$) 与周围离子间键强较弱, 所以外振动峰一般出现在低频区.

表 1 $BaBPO_5$ 晶体拉曼 (实验和计算) 与红外光谱振动频率及晶格内、外振动模式指认

| 实验拉曼频移/$cm^{-1}$ | | | | IR/$cm^{-1}$ | 计算拉曼频移/$cm^{-1}$ | 振动模式指认 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 多晶 | ZZ | YZ | YX | | | |
| 122(w) | | 118(vs) | 131(vw) | | 101 | 晶格外振动 |
| | | 165(vw) | | | 146 | |
| | | 188(w) | | | | |
| 222(m) | 221(s) | 227(s) | 228(w) | | 246 | $[BO_4]$ 基团弯曲振动模 |
| 266(s) | | 262(s) | 261(vs) | | 276 | |
| | | 285(s) | | | 284 | |
| 360(w) | 361(w) | 370(vw) | 367(w) | | 347 | $[BO_4]$ 与 $[PO_4]$ 基团对称弯曲振动模 |
| | | 400(m) | 396(vw) | | 394 | |
| 421(vs) | 421(s) | 419(m) | 421(m) | 418 | 421 | |
| 469(w) | | 465(m) | 464(m) | 462 | 487 | |
| | | | | | 502 | $[BO_4]$ 与 $[PO_4]$ 基团反对称弯曲振动模 |
| 531(s) | 530(vs) | 527(vs) | 532(w) | 520 | 521 | |
| 574(m) | | 572(m) | 571(s) | 545 | 556 | |
| | | | | 613 | 642 | $[BPO_7]$ 基团中 B-O-P 伸缩振动模 |
| | | 659(m) | | 655 | 657 | |
| 674(m) | 672(m) | 678(w) | 674(w) | | | |
| | | 751(w) | 747(vw) | 750 | 737 | |
| | | | | 808 | | $[BO_4]$ 与 $[PO_4]$ 基团的对称与反对称伸缩振动模 |
| | | 855(vw) | | 856 | 856 | |
| | | 868(vw) | 894(vw) | 881 | 883 | |
| | | | 938(w) | | 918 | |
| 942(m) | 941(m) | 940(vw) | 943(w) | 970 | 938 | |
| 998(vw) | | 1003(w) | 1018(w) | | 1000 | |
| 1037(m) | 1034(m) | 1036(vw) | 1039(w) | 1024 | 1036 | |
| 1102(vs) | 1098(vs) | 1104(vs) | 1103(m) | 1097 | 1083 | |
| | | 1151(m) | 1161(vw) | | 1143 | |
| 1195(vw) | | 1195(w) | 1192(s) | 1195 | 1179 | |
| | | 1217(m) | | | 1189 | |

注: vs 很强; s 强; m 中; w 弱; vw 很弱

## 4.2 拉曼光谱内振动分析

$BaBPO_5$ 晶体的内振动模式 (大于 200 $cm^{-1}$) 与 $BO_4$ 和 $PO_4$ 基团有关. Tordjman 等 [15] 在结晶学的研究中表明在大多数正磷酸盐化合物中磷氧之间紧密结合, 构成四面体结构, P—O 键长为 1.54 Å. 规则的 $PO_4$ 四面体具有 $Td$ 点群对称性, 其 4 支简正振动模为: $A_1+E+2F_2$. 内振动模式首先由 Herzberg[16] 研究得到: 无简并振动模 $A_1$ 对应振动频率 $v_1$ ($A_1$) 980 $cm^{-1}$, 二重简并振动模 $E$ 对应振动频率 $v_2(E)$ 363 $cm^{-1}$, 三重简并振动模 $F_2$ 对应振动频率 $v_3(F_2)$ 1082 $cm^{-1}$ 和 $v_4(F_2)$ 515 $cm^{-1}$. 对于这四种振动频率 Farmer 得到的结果分别为: $v_1(A_1)$ 938 $cm^{-1}$, $v_2(E)$ 420 $cm^{-1}$, $v_3(F_2)$ 1017 $cm^{-1}$ 和 $v_4(F_2)$ 515 $cm^{-1}$[17]. 在 $BaBPO_5$ 晶体的拉曼振动光谱中, 与 $PO_4$ 四面体内振动相对应的对称伸缩振动模 $v_1(A_1)$ 位于 941 $cm^{-1}$ 峰位; 弯曲振动模 $v_2(E)$ 对应的主要振动频率位于 421 和 465 $cm^{-1}$; 振动频率位于 1098, 1104, 1151 $cm^{-1}$ 对应伸缩振动模 $v_3(F_2)$; 530, 571 $cm^{-1}$ 振动峰则与伸缩振动模 $v_4(F_2)$ 对应. 晶体中与 $PO_4$ 四面体内振动模式有关的拉曼峰的数量多于自由 $PO_4$ 基团内振动, 这是由于 $PO_4$ 基团进入晶格后位置对称性降低 (在晶体中为 $C_2$ 对称), 部分简并被解除. 而且, 受到晶体场的影响, $PO_4$ 四面体略有变形, 也会导致模式分裂. 这种情况在 $KTiOPO_4$ 晶体的拉曼光谱中同样被观察到 [18].

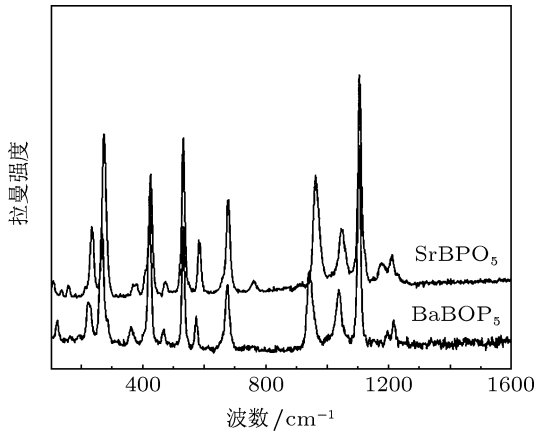


图 3 在 100—1600 $cm^{-1}$ 频率范围内 $BaBPO_5$ 和 $SrBPO_5$ 晶体常温拉曼光谱

在 $BaBPO_5$ 晶体中, 四配位的硼与周围四个氧构成 $BO_4$ 四面体结构. 孤立的 $BO_4$ 四面体也具有 $Td$ 点群对称性, Murray 和 Lockwood[19] 估算出其四个拉曼振动模式所对应的频率为 $v_1$ 400 $cm^{-1}$, $v_2$ 200 $cm^{-1}$, $v_3$ 1100 $cm^{-1}$, $v_4$ 260 $cm^{-1}$. 一般情况下, 晶体中构成 $BO_4$ 四面体的四个氧都是桥氧, 如 $CsB_3O_5$, $LiB_3O_5$, 和 $Li_2B_4O_7$ 等晶体, 因此 $BO_4$ 四面体中的 B—O 振动受到邻近原子基团的影响较大. 在晶体中 $BO_4$ 四面体拉曼振动峰出现在很宽的频率范围内: 338, 482, 552, 919 $cm^{-1}$ ($LiB_3O_5$)[20,21], 380, 402, 992 $cm^{-1}$ ($CsB_3O_5$)[22], 和 425, 495, 1034 $cm^{-1}$($Li_2B_4O_7$)[23]. 把这些振动峰与 $BaBPO_5$ 晶体拉曼光谱相比较可见 $BO_4$ 四面体拉曼振动频率在 300—1100 $cm^{-1}$ 范围与 $PO_4$ 四面体的内振动所对应的频率范围相重合. 在低频区, 227, 261 $cm^{-1}$ 等振动峰则主要来自 $BO_4$ 四面体的弯曲振动, 这些振动峰出现在低频区与 B—O 键强弱于 P—O 键强的晶体键链特征是相符的. 但是, $BO_4$ 四面体的两个氧原子分别与邻近的两个 $PO_4$ 四面体所共有, 振动相互耦合, 因此很难把 $BO_4$ 四面体与 $PO_4$ 四面体的拉曼振动截然分开.

此外, 从配置谱中可以看到, 在 $Y(ZZ)\bar{Y}$ 配置下, 振动峰较少, 且属于内振动的 530 $cm^{-1}$ 峰和 1098 $cm^{-1}$ 峰表现强度大、线宽窄等特点, 这些都说明 $BaBPO_5$ 晶体作为拉曼频移材料是有应用前景的.

## 4.3 红外光谱分析

在晶体的振动模式分析中, 除了拉曼活性的 $A_1$ 和 $E$ 模外, $A_2$ 与 $E$ 模均属于红外活性. 图 4 显示了 $BaBPO_5$ 晶体的红外光谱. 通过和晶体的拉曼偏振谱的比较可以看出, 在 400—1500 $cm^{-1}$ 波段, 418, 462, 520, 655, 750, 856, 1097 和 1195 $cm^{-1}$ 与拉曼偏振峰整齐对应, 可以推测这些振动峰均来自 $E$ 模振动; 二者振动波数差别较大的强吸收峰如 545, 655, 881 和 1024 $cm^{-1}$ 振动峰则与 $A_2$ 模式振动有关. 在红外光谱中, $PO_4$ 基团伸缩振动频率范围在 1150—950 $cm^{-1}$, 弯曲振动频率范围在 400—600 $cm^{-1}$[24]. 对于 $BaBPO_5$ 晶体, 1195, 1024 和 970 $cm^{-1}$ 吸收峰为 $PO_4$ 基团的伸缩振动峰, 520 与 545 $cm^{-1}$ 吸收峰为 $PO_4$ 的弯曲振动峰, 以上两组峰红外活性较强. 此外 600—800 $cm^{-1}$ 之间的吸收峰则与 $BO_4$ 振动有关. 从红外光谱可以看到, 晶格振动中 P—O 振动占优势. 这一点在硼磷酸盐玻璃的拉曼光谱中也与之相似 [25], 由此可以看出 $PO_4$

有着较强的分子性.

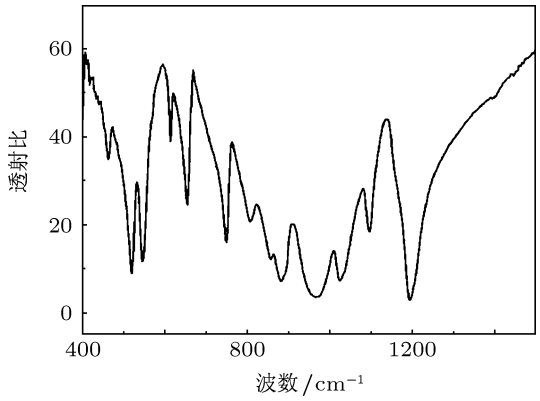


图 4 $BaBPO_5$ 晶体的红外光谱

## 4.4 计算拉曼光谱分析

关于拉曼峰的指认除了参考自由离子基团不同模式的振动频率、结构相似的晶体与组分近似的玻璃体的拉曼光谱谱外, 基于第一性原理的数值模拟, 也为拉曼峰的进一步指认提供了有力的证据. 图 5 给出了实验与计算得到的拉曼光谱, 二者符合得很好, 具体的对应频率和振动类型对应列于表 1 中.

为了清晰地表示原子间的振动关系, 根据晶体结构的特点, 图 6 给出了较完整的结构单元: $PO_4$ 四面体与 $BO_4$ 四面体以共顶的方式连成环形, 与硼相连的四个氧原子皆为桥氧, 其中两个氧原子与磷相连, 另外两个与硼相连; 而连接磷的四个氧原子中, 有两个氧原子与硼相连, 其余两个氧原子为非桥氧, 箭头代表原子振动方向.

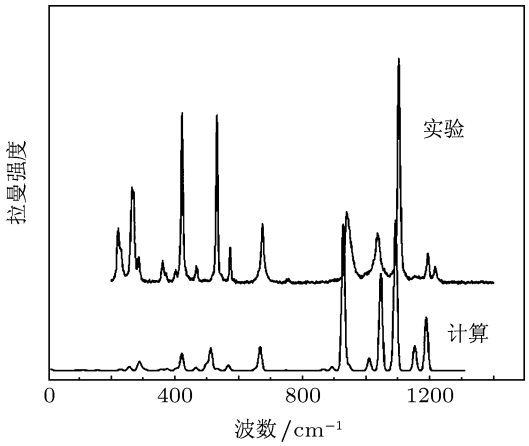


图 5 $BaBPO_5$ 晶体计算与实验拉曼光谱

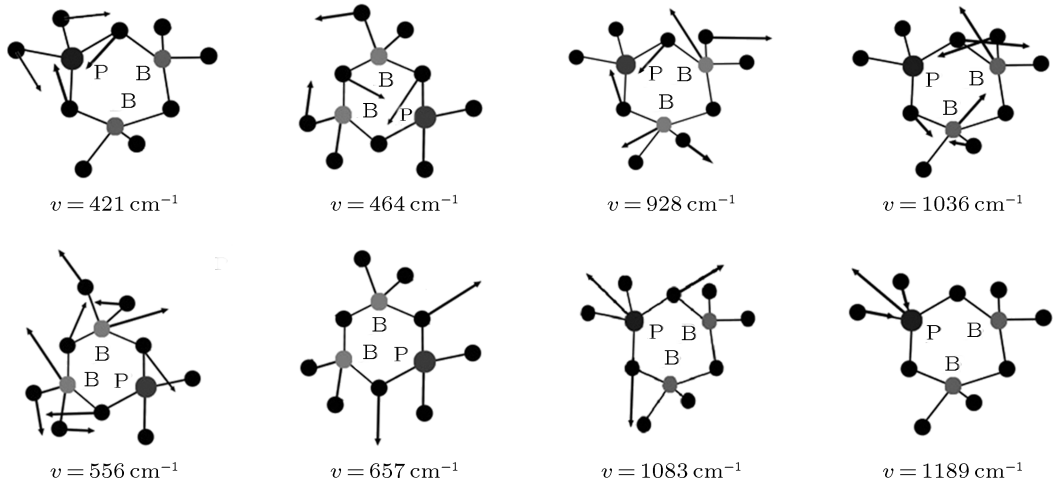


图 6 $BaBPO_5$ 晶体中原子振动示意图

在 $BaBPO_5$ 晶体的拉曼光谱中, 位于高频区的 1194 $cm^{-1}$ 振动峰 (对应计算谱中的 1189 $cm^{-1}$) 归属于 $PO_4$ 四面体中 O—P—O 的非桥氧的对称伸缩振动, 由于键强较强, 出现高频区. 最强峰出现在 1102 $cm^{-1}$(对应计算谱中的 1083 $cm^{-1}$), 它被指认为 $PO_4$ 四面体的对称伸缩振动模 $v_3(F)$, 由 O—P—O 桥氧振动引起, 在锂的硼磷玻璃中, 此峰位于 1090 $cm^{-1}$[26]. 位于 573 和 421 $cm^{-1}$ 两个强峰 (分别对应计算谱中的 556 和 421 $cm^{-1}$) 归属于 $PO_4$ 四面体的 P—O 反对称弯曲振动和对称弯曲振

动. 939 峰 (计算谱中的 938 $cm^{-1}$) 归属于 $PO_4$ 四面体的全对称弯曲振动. 位于 1035 $cm^{-1}$ 的强峰 (计算谱中的 1036 $cm^{-1}$) 来自畸变 $BO_4$ 四面体中的 B—O 弯曲振动, 由于受到近邻磷原子的作用导致形变. 而位于 531 $cm^{-1}$ 的振动峰则归属于 $PO_4$ 四面体中的 O—P—O 弯曲振动与 $BO_4$ 四面体的对称伸缩振动的和振动, 同样的振动曾出现在 $LiGeBO_4$ 晶体中 [27]. 相对弱一些的峰出现在 467 $cm^{-1}$, 来自 $BO_4$ 四面体中的 B—O 对称弯曲振动. 位于 672 $cm^{-1}$ (对应计算谱中的 657 $cm^{-1}$) 的中等强度的拉曼峰归属于 P—O—B 键的伸缩振动, 是 [$PBO_7$] 基团的特征振动峰, 表明了 $PO_4$ 四面体 $BO_4$ 四面体共顶点连接的结构特征, 这与 Saranti 等 [28] 在对硼磷酸盐玻璃的研究中得到的结论相符. 由于 $BO_4$ 四面体与 $PO_4$ 四面体相互连接, 桥氧较多, 很难把某个峰归结为某个四面的单独振动, 但总体而言, P—O 的振动要强于 B—O 的振动. 这也是很多作者在研究硼磷玻璃中特别关注磷氧基团振动的原因 [29]. 可见, $BaBPO_5$ 晶体的拉曼振动可以分为来自 $PO_4$ 四面体和 $BO_4$ 四面体的振动, 由于基团间的相互作用造成 672 $cm^{-1}$ 特征峰的出现, 这有别于基团孤立存在的情况.

## 5 结 论

本文利用因子群对称分析法对非线性光学晶体 $BaBPO_5$ 的晶格振动模式进行了理论分析. 测量得到了不同几何配置下、在 100—1600 $cm^{-1}$ 范围内的晶体偏振拉曼光谱与红外吸收谱. 分析表明拉曼振动中 200 $cm^{-1}$ 以下为晶格外振动, 200 $cm^{-1}$ 以上主要来自于 $PO_4$ 四面体和 $BO_4$ 四面体的内振动, 且 $PO_4$ 基团振动具有较强的拉曼与红外活性. 此外, 基于密度泛函理论的第一性原理应用于对晶体拉曼振动的计算, 得到了与实验符合很好的计算拉曼光谱. 计算结果明确了拉曼峰与晶体中原子振动的对应关系, 其中, 位于 672 $cm^{-1}$ 峰位来自晶体中 B—O—P 键的振动, 这是晶体中 $PO_4$ 四面体和 $BO_4$ 四面体共顶点连接的特征结构在光谱中的体现. 研究结果有助于我们更好的理解 $BaBPO_5$ 晶体的晶格振动特征和微观结构.


[1] Chinn S R, Hong H Y P 1975 *Opt. Commun.* **15** 345

[2] Tordjman I, Masse R, Guifel J C 1974 *Z. Krist.* **129** 103

[3] Bauer H 1966 *Z. Anorg. Allg. Chem.* **345** 225

[4] Pan S, Wu Y, Fu P, et al. 2001 *Chem. Lett.* **7** 628

[5] Liang H B, Shi J, Su Q, Zhang S, Tao Y 2005 *Mater. Chem. Phys.* **92** 180

[6] Li W F, X Q, Duan C J, Zhao J T, Pan S L, Wu Y C 2005 *J. Phys.* D: *Appl. Phys.* **38** 385

[7] Pushcharovsky D Yu, Gobtchia E R, Pasero M, Merlino S, Dimitrova O V 2002 *J. Alloys Compd.* **339** 70

[8] Shi Y, Liang J, Zhang H, 1998 *J. Solid State Chem.* **135** 43

[9] Pan S L, Wu Y C, Fu P Z, Zhang G C, Du C X, Chen C T 2003 *J. Synth. Cryst.* **32** 281 (in Chinese) [潘世烈, 吴以成, 傅佩珍, 张国春, 杜晨霞, 陈创天 2003 人工晶体学报 **32** 281]

[10] Kamitsos E I, Karakassides M A, Chryssikos G D 1989 *Phys. Chem. Glasses* **30** 229

[11] Zhang G Y 2001 *Lattice Vibrational Spectroscopy* (Higher Education Press) p200 (in Chinese) [张光寅 2001 晶格振动光谱学 (高等教育出版社) 第 200 页]

[12] Giannozzi P 2009 *J. Phys.*: *Condens Matter* **21** 395502

[13] Baroni S, de Gironcoli S, Dal Corso A, Giannozzi P 2001 *Rev. Mod. Phys.* **73** 515

[14] Pan S L, Wu Y C, Fu P Z, Zhang G C, Li Z H, Du C X, Chen C T 2003 *Chem. Mater.* **15** 2218

[15] Tordjman I, Masse Rand Guitel J C 1974 *Z. Kristallogr.* **139** 103

[16] Herzberg G 1945 *Molecular Spectra and Molecular Structure II. Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules* (New York: D. Van Nostrand) p167

[17] Kugel G E, Brehat F, Wyncke B, Fontana M D, Marnier G, Carabatos-Nedelec V, Mangin J 1988 *J. Phys.* C: *Solid State Phys.* **21** 5565

[18] Yang G H, Gu B Y, Wang Y Y, Huang C E, Shen D Z 1986 *Acta Optica Sinica* **6** 1071 (in Chinese) [杨华光, 顾本源, 王彦云, 黄承恩, 沈德忠 1986 光学学报 **6** 1071]

[19] Murray A F, Lockwood D J 1976 *J. Phys.* C: *Solid Stare Phys.* **9** 3691

[20] Xiong G S, Lan G X, Wang H F, Huang C E 1993 *J. Raman Spectrosc.* **24** 785

[21] Shang Q Y, Hudson B S, Huang C 1991 *Spectrochimica Acta Part* A: *Molecular Spectroscopy* **47** 291

[22] Xiong G S, Lan G X, Wang H F, Huang C E 1993 *J. Raman Spectrosc.* **24** 785

[23] Paul G L, Taylor W 1982 *J. Phys.* C: *Solid State Phys.* **15** 1753

[24] [彭文世, 刘高魁 1982 矿物红外光谱图集 (科学出版社) p12]

[25] Sedmale G, Vaivads J, Sedmalis U 1991 *J. Non-Cryst. Solids* **129** 284

[26] Chao K III, Lee S H, Shin D W, Sun Y K 2006 *Electrochimica Acta* **52** 1576

[27] Kaminskii A A, Becker P, Bohat L, Bagaev S N, Eichler H J, Ueda K, Hanuza J, Rhee H, Yoneda H, Takaichi K, Terashima I, Maczka M 2003 *Laser Phys.* **13** p1385

[28] Saranti A, Koutselas I, Karakassides M A 2006 *J. Non-Cryst. Solids* **352** 390

[29] Ville M, Chiodelli G, Scagliotti M 1986 *Sol. St. Ionics* **18** 382

# Vibrational spectra and first principles calculation of $BaBPO_5$ crystal*

Zhang Ji[1)2)3)] Wang Di[1)] Zhang De-Ming[1)] Zhang Qing-Li[1)†]
Wan Song-Ming[1)] Sun Dun-Lu[1)] Yin Shao-Tang[1)]

1) (*Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Hefei* 230031, *China*)

2) (*Chinese Academy University, Beijing* 100049, *China*)

3) (*Anhui Xinhua University, Hefei* 230088, *China*)

(Received 24 July 2012; revised manuscript received 27 August 2012)

**Abstract**

In this paper, the lattice vibrational modes of the nonlinear optical crystal $BaBPO_5$ are studied using polarized Raman spectrum and the first-principles calculation. The polarized Raman spectra are obtained in different configurations and recorded in a range of 100–1600 $cm^{-1}$. Combining the experimental data of the FT-IR spectrum, the lattice vibrational modes of the internal and external vibrations are analyzed by the factor group analysis method. The results indicate that the primary Raman peaks of the $BaBPO_5$ crystal are ascribed to the internal vibrations of the $PO_4$ and $BO_4$ tetrahedrons, and the vibrations of the $PO_4$ tetrahedron show strong Raman- and IR-activity. On the other hand, the first-principles calculation indicates the correlation of the vibrational modes with the atomic activities. Especially, the Raman peak located at 672 $cm^{-1}$ is ascribed to the vibration of the B–O–P bond, which is the connector between the $PO_4$ and $BO_4$ tetrahedron. These results obtained in this work are important for understanding the micro-structures of the $BaBPO_5$ crystal, and the further study on the crystal growth mechanism.

**Keywords:** single crystal $BaBPO_5$, Raman spectroscopy, first-principles theory, vibration mode

**PACS:** 78.30.Er, 61.50.Ah, 63.20.Dj **DOI:** 10.7498/aps.62.037802

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 50932005, 51102239, 90922003, 51172236).

† Corresponding author. E-mail: zql@aiofm.ac.cn