

УДК 535.375.54

## КОМБИНАЦИОННОЕ РАССЕЯНИЕ СВЕТА В ПОЛИКРИСТАЛЛАХ LiOH И LiOD

© 2019 г. В. С. Горелик<sup>1,2,\*</sup>, А. И. Водчиц<sup>3</sup>, Dongxue Bi<sup>2</sup>, В. В. Колташев<sup>4</sup>, В. Г. Плотниченко<sup>4,5</sup>

<sup>1</sup>Физический институт им. П.Н. Лебедева Российской академии наук, Россия, 119991 Москва, Ленинский пр., 53

<sup>2</sup>Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана,  
Россия, 105005 Москва, 2-я Бауманская ул., 5, стр. 1

<sup>3</sup>Институт физики им. Б.И. Степанова Национальная академия наук Беларуси,  
Беларусь, 220072 Минск, пр. Независимости, 68

<sup>4</sup>Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук, Россия, 119991 Москва, ул. Вавилова, 38

<sup>5</sup>Московский физико-технический институт, Россия, 141700 Московская обл., Долгопрудный, Институтский пер., 9  
\*e-mail: gorelik@sci.lebedev.ru

Поступила в редакцию 04.09.2018 г.

После доработки 04.10.2018 г.

Принята к публикации 15.10.2018 г.

Исследованы спектры спонтанного и вынужденного комбинационного рассеяния света в поликристаллах LiOH и LiOD. В зарегистрированных спектрах спонтанного комбинационного рассеяния присутствуют низкочастотные высокочастотные решеточные моды, соответствующие трансляционным и либрационным осцилляциям ионов. В спектре вынужденного комбинационного рассеяния обнаружено несколько стоксовых и антистоксовых спутников с большим частотным сдвигом.

**Ключевые слова:** спектроскопия, литий, гидроксиды, рассеяние, теория групп, кристаллическая решетка, колебания, частоты

**DOI:** 10.1134/S0002337X19030084

### ВВЕДЕНИЕ

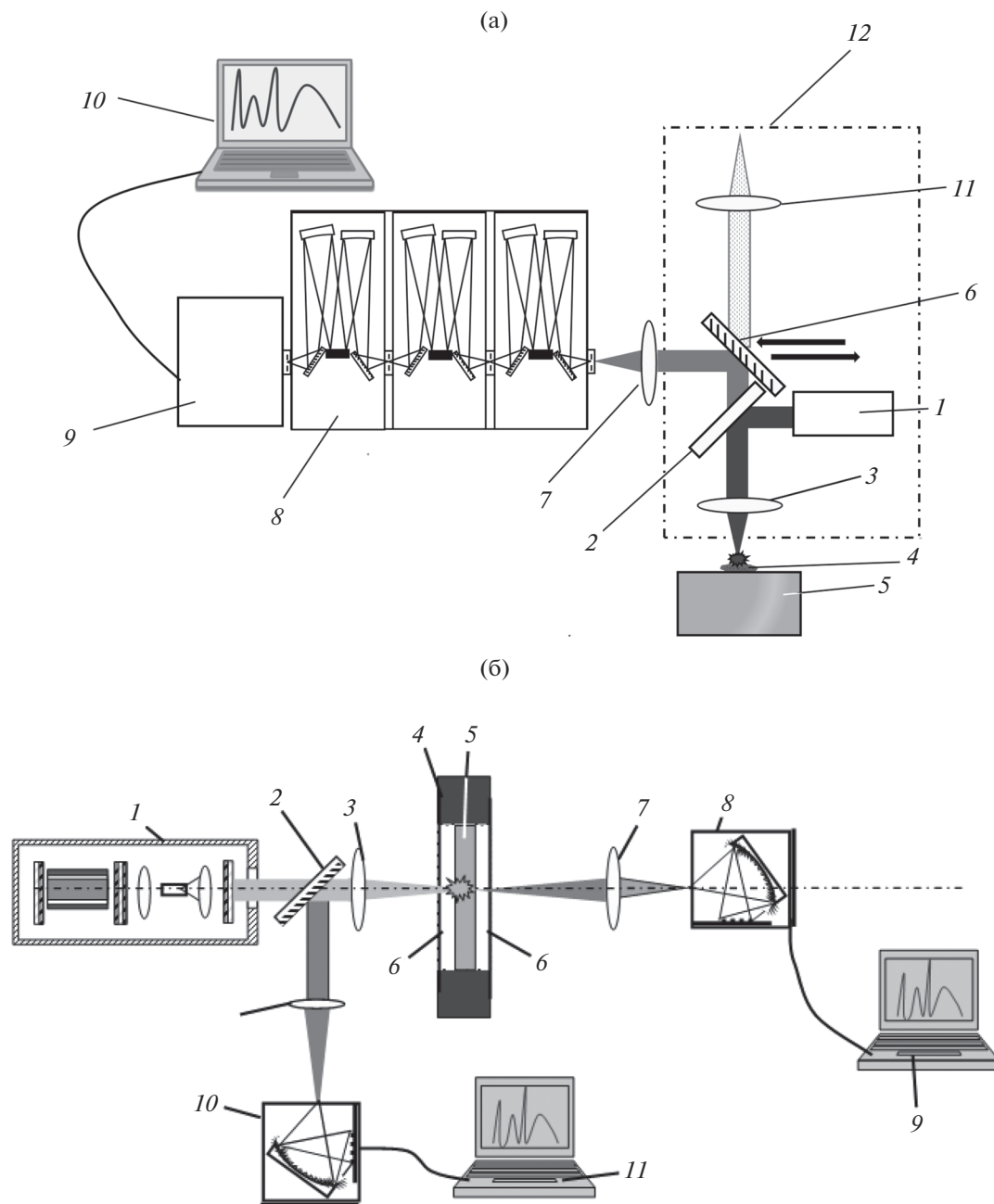
Одним из простейших кристаллов, содержащих лития, является гидроксид лития, который находит широкое применение в водородной энергетике и других областях [1–3]. Анализ кристаллической структуры кристалла LiOH был выполнен в первой половине прошлого века [4]. Спектры комбинационного рассеяния (КР) в этом кристалле изучались рядом авторов [5–8]. В работах [5, 6] установлено, что частота валентных колебаний гидроксильной группы в кристалле гидроксида лития равна  $3664\text{ см}^{-1}$ . В [7] исследован спектр КР кристалла LiOH в области частот, больших  $650\text{ см}^{-1}$ . В работе [8] изучался спектр КР валентных колебаний гидроксильной группы обсуждаемого кристалла в зависимости от присутствия воды.

В данной работе ставилась задача получения более полной информации о колебательном спектре кристалла гидроксида лития методами спектроскопии спонтанного и вынужденного КР и проведения теоретико-группового анализа, включая отнесение типов оптических колебаний и установление правил отбора в спектрах КР и инфракрасного (ИК) поглощения.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры спонтанного КР кристаллического порошка LiOH были зарегистрированы на экспериментальной установке, схема которой представлена на рис. 1а. При этом в качестве источника излучения использовался непрерывный гелий-неоновый лазер (1) с длиной волны генерации  $632.8\text{ нм}$  и с мощностью  $20\text{ мВт}$ . Лазерное излучение (1) при помощи полупрозрачной пластины (2) и линзы (3) направлялось на образец (4). Излучение КР отражалось зеркалом (6) и фокусировалось с помощью линзы (7). Спектры спонтанного КР были зарегистрированы с помощью тройного монохроматора (8), обеспечивающего возможность регистрации спектра в широкой области, включая как низкочастотный диапазон ( $5\text{--}10\text{ см}^{-1}$ ), так и область высоких частот. В качестве приемника вторичного излучения применялась ССД-матрица (9), сигнал от которой передавался на компьютер (10). При выведении из оптической схемы зеркала (6) элементы (12) (пунктир) использовались в качестве микроскопа. Спектральное разрешение при регистрации спектров КР составляло  $1\text{ см}^{-1}$ .

Спектр вынужденного комбинационного рассеяния (ВКР) был исследован с использованием



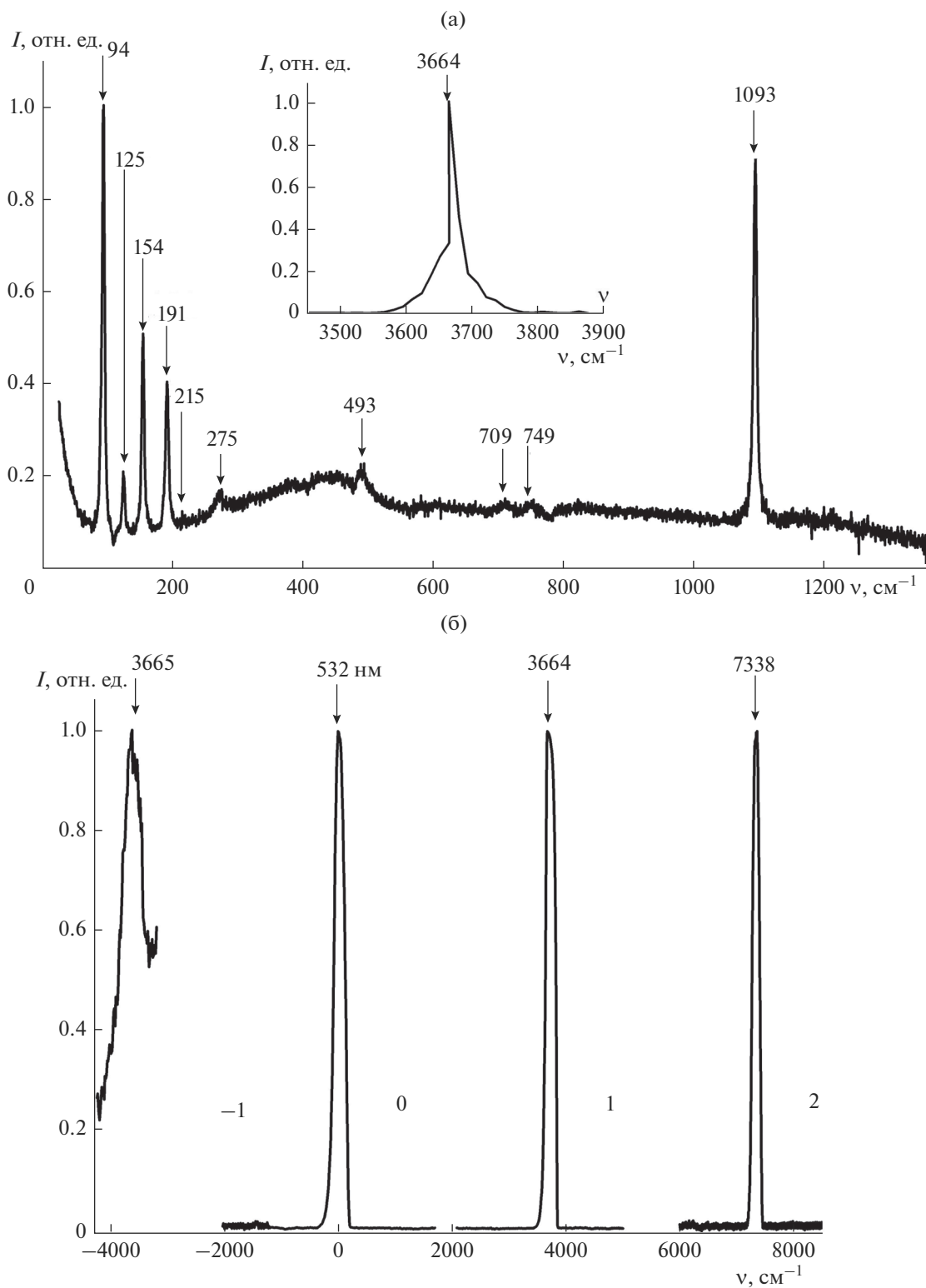
**Рис. 1.** Схемы экспериментальных установок для регистрации спектров спонтанного (а) и вынужденного комбинационного рассеяния (б): 1 – лазер; 2 – полупрозрачная пластина; 3, 7, 11 – линзы; 4 – образец; 5 – подложка; 6 – зеркало; 8 – тройной монохроматор; 9 – приемники; 10 – компьютер; 12 – микроскоп (а), 1 – лазер; 2 – зеркало; 3, 7 – линзы; 4 – держатель; 5 – образец; 6 – кварцевое окно; 8, 10 – миниспектрометры; 9, 11 – компьютеры (б).

экспериментальной установки [9], схема которой приведена на рис. 1б. Возбуждение ВКР осуществлялось с помощью второй оптической гармоники (532 нм) YAG: Nd<sup>3+</sup>-лазера (1). После полупрозрачного зеркала (2) лазерный луч фокусировался линзой (3) на образце (5). Сигнал ВКР, возникающий в кювете (5), с помощью линзы (7) подводился к миниспектрометру (8). Сигнал

ВКР в геометрии “назад” после отражения от зеркала (2) подводился ко входной щели миниспектрометра (10).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2а представлен зарегистрированный спектр спонтанного КР поликристаллов гидрок-



**Рис. 2.** Спектр КР гидроксида лития, зарегистрированный при комнатной температуре в диапазоне частот 10–1350  $\text{см}^{-1}$  (а) и спектры ВКР в кристаллах гидроксида лития (б) и дейтерида лития (в); на вставке к рис. 2а приведен участок спектра из работы [7] в области высоких частот, на котором присутствует пик КР, соответствующий валентному колебанию гидроксильной группы.

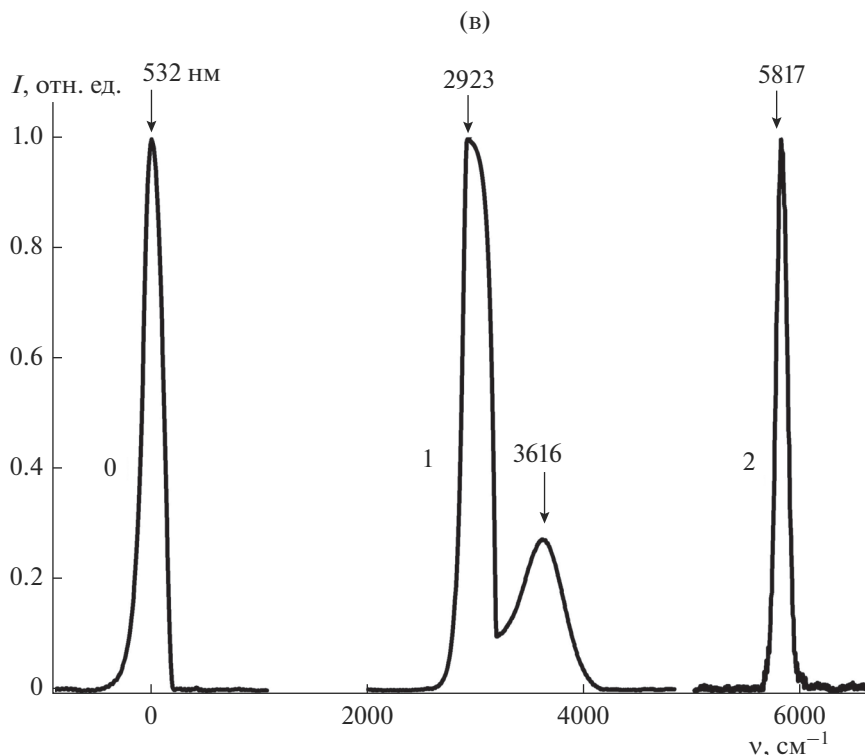


Рис. 2. Окончание.

сида лития при комнатной температуре в диапазоне частот  $10\text{--}1350\text{ см}^{-1}$ . Как видно из рис. 2а, в зарегистрированном спектре КР присутствует большое число низкочастотных линий, наиболее интенсивная из которых имеет частоту  $94\text{ см}^{-1}$ . Наблюдается также резкий интенсивный максимум на частоте  $1093\text{ см}^{-1}$ . На вставке к рис. 2а приведен интенсивный пик КР в области высоких частот ( $3664\text{ см}^{-1}$ ), соответствующий валентному колебанию гидроксильной группы.

Как выяснилось из экспериментов с использованием интенсивных ультракоротких импульсов генерации твердотельного лазера на алюмоиттриевом гранате с длиной волны  $532\text{ нм}$  (вторая оптическая гармоника основной линии генерации —  $1064\text{ нм}$ ), порог разрушения этого вещества при фокусировке лазерного излучения оказался очень высоким (до  $10^9\text{ Вт/см}^2$ ). Это обеспечило возможность наблюдения многочастотного ВКР с генерацией нескольких стоксовых и антистоксовых компонент.

Нормированные спектры ВКР, зарегистрированные в поликристаллических порошках LiOH и LiOD, приведены на рис. 2б, 2в [9]. В случае кристаллов LiOH в спектре ВКР присутствуют два интенсивных стоксовых и один антистоксовый сателлиты. При этом частотный сдвиг ( $3664\text{ см}^{-1}$ ) соответствует возбуждению внутримолекулярной моды гидроксильной группы (см. вставку к

рис. 2а). В спектре ВКР поликристаллов LiOD наблюдаются (рис. 2в) два стоксовых сателлита с частотным сдвигом  $2923\text{ см}^{-1}$ . Кроме того, здесь присутствует также дополнительный пик с частотой  $3616\text{ см}^{-1}$ , возникающий за счет наличия гидроксильных групп ( $\text{OH}^-$ ) в дейтерированном образце. Отметим также, что в низкочастотной области спектра также обнаружилось полосы ВКР, соответствующие возбуждению решеточных колебаний обсуждаемого кристалла.

Вид примитивной ячейки кристаллической решетки LiOH иллюстрирует рис. 3. Пространственная группа симметрии обсуждаемого кристалла —  $D_{4h}^7 (P4/nmm)$ ; решетка Браве относится к тетрагональной сингонии. В примитивной ячейке кристаллической решетки присутствуют две формульные единицы LiOH; таким образом, в колебательном спектре при  $k = 0$  имеются 18 степеней свободы, 3 из которых относятся к акустическим, а 15 — к оптическим ветвям. Ионы  $\text{OH}^-$  расположены в положениях с локальной симметрией  $C_{4v}$  [4].

Анализ свойств симметрии оптических мод обсуждаемого кристалла и правил отбора для оптических процессов кристалла LiOH с использованием неприводимых представлений был выполнен на основе общей теории, изложенной в

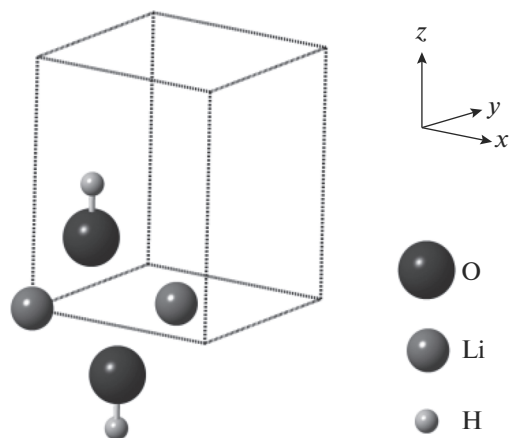


Рис. 3. Вид примитивной ячейки кристаллов гидроксида лития [9].

работе [10]. Результаты проведенного теоретико-группового анализа представлены в табл. 1 и 2.

В результате выполненного теоретико-группового анализа установлено, что колебательное представление содержит следующие типы оптических мод:

$$T_{opt} = 2A_{1g}(\text{КР}) + B_{1g}(\text{КР}) + 2A_{2u}(\text{ИК}) + 3E_g(\text{КР}) + 2E_u(\text{ИК}). \quad (1)$$

В скобках приведены сведения о правилах отбора соответствующих мод: КР – активность в спектре комбинационного рассеяния, ИК – активность в инфракрасном поглощении.

В табл. 2 приведена структура приводимых представлений, соответствующих либрационным  $T_{lib}$ , трансляционным  $T_{tr}$ , внешним  $T_{out} = T_{lib} + T_{tr}$  и внутренним  $T_{in} = T_{opt} - T_{out}$  типам колебаний кристаллов гидроксида лития.

Трансляционные решеточные моды соответствуют поступательным осцилляциям гидроксильной группы  $\text{OH}^-$  и ионов лития  $\text{Li}^+$ . Либрационные решеточные моды соответствуют поворотным качаниям гидроксильной группы  $\text{OH}^-$ . Наблюдаемые в низкочастотной области спектра КР полосы с частотами 94, 154, 191, 215  $\text{см}^{-1}$  (см. рис. 2а) относятся к трансляциям, среди которых самая интенсивная линия с частотой 94  $\text{см}^{-1}$  соответствует трансляции ионов лития. Колебание с частотой 1093  $\text{см}^{-1}$  отвечает осцилляциям ионов лития относительно группы  $\text{OH}^-$ . Большое значение этой частоты по сравнению с другими решеточными модами обусловлено малой массой лития – самого легкого металла в Периодической таблице элементов. Внутреннее колебание гидроксильной группы характеризуется частотой 3664  $\text{см}^{-1}$  и проявляется в виде резкого интенсивного спутника КР в высокочастотной области

Таблица 1. Результаты теоретико-группового анализа оптических мод в кристалле гидроксида лития

Мода	$E$	$C_4^{\pm 1}(z)$	$C_2(z)$	$2C_2$	$2C_2'$	$\sigma_h$	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$	$S_4^{\pm 1}$	$I$
$\bar{\alpha}$	0; 0; 0	$\frac{1}{2}; \frac{1}{2}; 0$	0; 0; 0	$\frac{1}{2}; \frac{1}{2}; 0$	0; 0; 0	$\frac{1}{2}; \frac{1}{2}; 0$	0; 0; 0	$\frac{1}{2}; \frac{1}{2}; 0$	0; 0; 0	$\frac{1}{2}; \frac{1}{2}; 0$
$n_0$	6	4	6	0	0	0	6	4	2	0
$n_0 - 1$	5	3	5	-1	-1	-1	5	3	1	-1
$\chi_v$	3	1	-1	-1	1	1	1	1	-1	-3
$\chi_{opt}$	15	3	-5	1	-1	-1	5	3	-1	3

Примечание.  $\bar{\alpha}$  – вектор трансляции пр. гр.  $D_{4h}^7(P4/nmm)$ ;  $n_0$  – число атомов, остающихся на месте при преобразованиях симметрии;  $\chi_v$  – характер векторного представления;  $\chi_{opt}$  – характер оптического представления.

Таблица 2. Результаты классификации колебательных представлений гидроксида лития

Ион	$\text{Li}^+$	$\text{OH}^-$
$T_{tr}$	$T_{tr}(\text{Li}^+) = B_{1g} + A_{2u}$	$T_{tr}(\text{OH}^-) = A_{1g} + E_g + A_{2u} + E_u$
	$T_{tr} = A_{1g} + B_{1g} + A_{2u} + 2E_g + E_u$	
$T_{lib}$	–	$T_{lib}(\text{OH}^-) = E_g + E_u$
$T_{out}$	$T_{out} = A_{1g} + B_{1g} + A_{2u} + 3E_g + 2E_u$	
$T_{in}$	–	$T_{in}(\text{OH}^-) = A_{1g} + A_{2u}$
$T_{opt}$	$T_{opt} = 2A_{1g} + B_{1g} + 2A_{2u} + 3E_g + 2E_u$	

Примечание.  $T_{tr}$  – трансляционное колебательное представление;  $T_{lib}$  – поворотно-колебательное представление;  $T_{out}$  – внешне-колебательное представление;  $T_{in}$  – внутренне-колебательное представление.

спектра (см. вставку к рис. 2а). Вследствие высокой добротности низкочастотных оптических мод спонтанного КР (рис. 2а) в дальнейшем представляется перспективным исследование возможности наблюдения ВКР на решеточных модах в облучаемом кристаллическом порошке.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе получены данные о характеристиках спонтанного и вынужденного комбинационного рассеяния кристалла в кристаллических порошках гидроксида лития. Выполнено отнесение наблюдаемых комбинационных спутников к трансляционным и либрационным решеточным модам гидроксильных групп и к трансляциям ионов лития относительно гидроксильных групп. Установлена возможность возбуждения многочастотного ВКР в стоксовом и антистоксовом диапазонах с большим частотным сдвигом ( $3664\text{ см}^{-1}$ ) при возбуждении интенсивными ультракороткими импульсами лазера YAG:Nd<sup>3+</sup> с длиной волны генерации 532 нм. Присутствие резкой высокодобротной низкочастотной моды с частотой  $94\text{ см}^{-1}$  открывает возможность для наблюдения стокс-антистоксовых процессов при возбуждении ВКР на низкочастотных решеточных модах в кристалле гидроксида лития.

### БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты 16-02-00488, 16-08-00618 и 18-02-00181) и China Scholarship Council.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Laude T., Kobayashi T., Sato Y.* Electrolysis of LiOH for Hydrogen Supply // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2010. V. 35. № 2. P. 585–588.
2. *Megahed S., Ebner W.* Lithium-Ion Battery for Electronic Applications // *J. Power Sources*. 1995. V. 54. № 1. P. 155–162.
3. *Pasha M.A., Manjula K.* Lithium Hydroxide: A Simple and an Efficient Catalyst for Knoevenagel Condensation under Solvent-Free Grindstone Method // *J. Saudi Chem. Soc.* 2011. V. 15. № 3. P. 283–286.
4. *Ernst T.* Representation and Crystal Structure of Lithium Hydroxide // *J. Phys. Chem. B: Chem. Elementary Processes, Struct. Matter*. 1933. V. 20. P. 65–88.
5. *Phillips B.A., Busing W.R.* Comparison of the Infrared and Raman Spectra of Some Crystalline Hydroxides // *J. Phys. Chem.* 1957. V. 61. № 4. P. 502.
6. *Krishnamurti D.* The Raman and Infrared Spectra of Some Solid Hydroxides // *Proc. Indian Academy Sci. – Section A*. 1959. V. 50. № 4. P. 247–253.
7. *Harbach F., Fischer F.* Raman Spectra of Lithium Hydroxide Single Crystals // *J. Phys. Chem. Solids*. 1975. V. 36. № 6. P. 601–603.
8. *Walrafen G.E., Douglas R.T.* Raman Spectra from Very Concentrated Aqueous NaOH and from Wet and Dry, Solid, and Anhydrous Molten, LiOH, NaOH, and KOH // *J. Chem. Phys.* 2006. V. 124. № 11. P. 114504.
9. *Gorelik V.S., Bi D., Voinov Y.P. et al.* Raman Spectra of Lithium Compounds // *J. Phys.: Conf. Ser.* 2017. P. 012035.
10. *Landau L.D., Lifshitz E.M.* Quantum Mechanics, Non-Relativistic Theory. Oxford: Pergamon press, 1991. 691 p.