Nd₂O₃·BaO·Al₂O₃·6B₂O₃的晶体结构

李德宇 屠恒勇 徐月英 孔华双 何紫幕

(中国科学院上海硅酸盐研究所)

Nd₂O₃·BaO·Al₂O₃·6B₂O,晶体属六方晶体系,空间群为 $D^{3}h$ -P62m晶胞参数 a = 4.566(2)Å, Z = 24.92(1)Å, Z = 1。由 PW1100 四园衍射仪收集到 1460 个 独立衍射强度,用 SHELX-76 程序中的直接法解得晶体结构,全矩阵最小二乘方法 修正结构参数,最后得到偏离因子R = 8.80%(未校正吸收),全部计算在 SORD CP/M-68K微处理机上完成,晶胞中 2/3 的B原子位于四面体内,形成[B₂O₃]⁴⁻ 闭,另外1/3的B原子,连结33个O原子形成[B₂O₃]⁰中性闭。由 对 称 面 联 系 的 [B₂O₃]⁰团的B与B原子之间借助范德华键键合,结构上的这一特点,与 硼酸铝钡 钕晶体垂直C轴方向有明显解理性质完成一致。这一晶体的结构式可表示为 Nd₂BaAl₂O_{1-x}(B₂O₅)₄(B₄O_{4+x+(2-x)})

关键词: 唱歌业 晶体化学 晶体结构

在研究 BaO-B₂O₃-NAB(NdAl₃(BO₃)) 赝三元系的析晶关系时,发现了组分为 Nd₂O₃·BaO·Al₂O₃·GB₂O₃的新晶体⁽¹⁾。研究这一新晶体的晶体结构,对于了解以 Nd 为基质的化合物的晶体化学及其与晶体荧光光谱特性的关系、探索新的微型激光型 工作介质均有实际意义。

实 验

Nd₂O₃·BaO·Al₂O₃·6B₂O₃晶体呈乳白色,有云母状光泽,解理明显。在PW1100 四园衍射仪上收集X-射线衍射强度数据,MoK。(石墨单色器) λ =0.71069Å, θ 角范 围:2.50—30.00(°)。独立区的衍射点数为1460,其中可观察点($|F^2| \ge 3\sigma(F^2)$)数为 1074,未校正吸收。由a方向的零层Weissenberg照片,可以看出晶体属6/mmm点群。 衍射无系统消光,可能的空间群为P6mm,P62m,P6m2,P622或P6/mmm。由Wilson 统计法得到比例因子K=1.86,晶体的各向同性温度因子 B=0.95(Å²),将经过 PL-因子校正的强度处理为近似绝对标度,从而得到适合结构分析用的F₀, $\sigma(F)$ 以及规一 化结构因子E。

本文于1987年1月7日收到。

根据实验规一化结构因子的分布,结构为非中心对称^{〔2〕}。由于a、 b轴较短,估计 与c轴垂直方向具有 2 次轴的P6mm及P622空间群的可能性不大^{〔3〕},这一推测为以后的 结构分析所证实,并确定了这一晶体的空间群为 D³st→P62m,结晶学数据列于表 1。

 表1 结晶学数据 Table1 Crystallographic Data
chemical formula $Nd_2O_3 \cdot BaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6B_2O_3$
space-group $D_{3h}^{3} - P \overline{b}^{2} m$
a = 4.566(2)Å, $c = 24.92(1)$ Å
V=449.91Å ³ , cellmass 1009.5
$dm = 3.778/cm^3$, $dc = 3.72g/cm^3$
 $Z=1, F(000) = 162, \mu(Mo, K_{\alpha}) = 79.51 \text{ cm}^{-1}$

结构分析和修正

使用 SHELX-76 程序系统中的直接法 解得结构。6个E图中以R(a)为0.058的最 合理,它给出了明显可辨的 Nd, Ba 及 A1 的位置,在上述E图的等效点系(1b)位置上 均有重峰出现,由于单位晶胞内Ba原子数为 1,在结构分析的最初阶段,它曾作为Ba原 子占据的位置,但在以后的分析中被证实为 O原子。其余原子的位置由差值Fourier合成 确定,结合晶体化学上的合理性导出了B₃及 O₄原子的位置。用全矩阵最小二乘 方 修正 全部原子的生标参数、各向异性热参数及部 分原子的占有率。对于1074个反射得偏离因 子

$$\begin{split} R &= \sum ||F_0 - F_c|| / \sum |F_0| = 8.80\%, R_{\star} = \\ \sum W^{1/2} ||F_0| - |F_c|| / \sum W^{1/2} |F_0| = 8.85\%, \\ W &= 0.2087 / V^2 (F_0)_0 \end{split}$$

1个Ba原子及2个A1原子统计分布在 等效点系(2e)及(3g)位置上,即Ba及A1原 子的位置有统计缺位,占有率<1,通过比 较不同方案的R-因子及晶体化学合理性(原 子间距离,粗模型的构建和电价平衡等因素) 的考虑得出了这一结论。阳离子的这种统计 缺位,是E图解析中的一个困难。因此,无 机材料晶体结构分析过程中常见的对X-射 线的高吸收(μR)>50cm⁻¹、统计缺位、超



晶格、畴对衍射强度的影响以及组分中重原子的比例过高等问题,均有可能严重影响结构分析进程,从解析角度看,无机材料晶体结构的复杂性,不能单纯以独立区原子数来表征。



图 2 Ba-O半立方八面体层沿乙。方向的投影 Fig. 2 Projection of sheet formed by Ba-O hemi-octahedra along Z_u-direction



图 3 B-O四面体形成的六角网面层沿Z。方向的投影 Fig. 3 Projection of hexagonal sheet formed by B-O tetrahedra along Z₀-direction

全部结构计算用SHELX~76程序系统并在SORD CP/M-68K微处理机上完成,最后得到的原子坐标参数列于表(2)。

atom	X	Ŷ	Z
Nd	0.0000(0)	0.0000(0)	0.6853(1)
Ba	0.0000(0)	0.0000(0)	0.8622(2)
A1	0.6126(24)	0.0000(0)	0.5000(0)
B1	0.3333(0)	0.6667(0)	0.2292(8)
B2	0.3333(0)	0.6667(0)	0.3944(10)
B3	0.3333(0)	0.6667(0)	0.0458(40)
01	0.3333(0)	0.6667(0)	0.1718(5)
O2	0.4039(32)	0.0000(0)	0.2497(7)
O 3	0.3333(0)	0.6667(0)	0.4528(5)
04	0.3706(69)	0.0000(0)	0.0424(33)
05	0.4200(25)	0.0000(0)	0.3718(4)
O 6	0.0000(0)	0.0000(0)	0.5000(0)

★2 **原 子 坐 标** Table 2 Atomic Coordinates

结构的描述与讨论

硼酸铝钡钕的结构示于图(1)。Nd 原子位于6 配位的三方柱内,沿 c 轴方向,两 Nd-O层之间以B-O层及Al-O层相嵌。Al 原子位于5 配位的半八面体内,Al-O半八面 体之间共棱,沿(ab)平面方向形成无限延伸的网面,Al-O网面层沿 c 轴方向上、下分别 与 B-O 四面体形成的六角环网面连结。Ba 原子位于九顶点多面体空隙内,为半立方八 面体。每个Ba-O多面体与邻近6个Ba-O多面体共棱,形成连续的 Ba-O多面体层,见 图 2,全部结构图按[8]在SORD PL200绘图上完成,但用多面体方式描述,X。及Z。 为 PLOTO 程序定义的方向。

单位晶胞内12个B原子分布在3 套(4h)等效点系位置上,其中2/3的B原子成四面体 配位,每个 B-O四面体与邻近3 个 B-O四面体共顶点,形成六角环并沿(ab)平面延伸 (见图3),其结构式为(B₂O₅)⁴⁻,晶胞中另外1/3的B原子虽然亦位于等效点系(4h) 位置上,但是它的配位数为3,偏离三角形配位的氧原子平面0.8Å。这种 B-O 团与邻 近的3 个B-O团共顶点,形成沿(ab)平面延伸的六角环面网层,其结构式为(B₂O₃)⁰, 由位于C=O处两个B原子之间的距离为2.28Å,大于平均的B-B键长1.60—2.01Å⁽⁴⁾。 两(B₂O₃)⁰ 面网层之间主要是由范德华力键合,结构上的这一特点,与晶体垂直。轴方 向有明显 解理性质完全一致。对于标号为O₄的氧原子,是4个O分布在等效点系(6i) 位置上,统计来看(6i)位置有2个O缺位,因此,(B₂O₃)⁰团实际是有O统计缺位、带 正电的(B₂O_{2+a})团(口表示(6i)位置上的O缺位)。{Nd₂BaAl₂(B₂O₅)\$⁺}是带负电的 结构层,推测解理应沿(B₂O_{2+a})层之间进行比较容易。晶体的结构式可表示为 Nd₂Ba $\mathrm{Al}_2\mathrm{O}_{1-x}[\mathrm{B}_2\mathrm{O}_5]_4[\mathrm{B}_4\mathrm{O}_{4+x+(2-x)_0}]_o$



图 4 Nd 2O3 • BaO • Al 2O3 • 6B2O3的晶格像 Fig. 4 Lattice image of Nd 2O3 • BaO • Al 2O3 • 6B2O3 by high resolution electromicroscopy

结构中CB2O3D团在固态情况下的这个键合方式未见报道,而且B处于两种不同的结 晶化学状态: 2/3的B配位数为4,大于价电子数,有明显离子键性质, CB2O5¹⁴⁻作为 阴离子团与其他阳离子连结; 1/3的B处于3配位的CB2O3D⁹中性基团中,借助范德华力 与其他阳离子键合,这与硅酸盐矿物中发现的Ti具有类似的作用⁽⁵⁾。

由(001)对称面联系的两Ba-O层之间这部分含硼结构,是用 Fourier 技术结合结晶 化学考虑,建立了〔B₂O₃〕⁰。为了时这部分结构模型提供佐证,在高分辨电子显微镜下 拍摄了晶格像照片(图4),照片上可明显辨认出Ba与Ba之间有原子分布的直观证 明,但分辨还不足以辨认出原子层数。

原子间距离列于表 3 。Nd-O距离为2.456及2.388Å,在合理范围内,按 BROWN 的键价(Bond-Valence)理论^(6,7)计算,取 6 配位时Nd 的键价之和 $\frac{1}{1}$ = 2.7,偏离 Nd 的氧化态量(+3)为0.3,按[6]计算,对Nd离子的允许值为0.55,可以认为实际 所得的偏离是满意的。另外,有 6个O与Nd的距离为3.006及 3.166Å,它们对Nd的键 价贡献仅为0.088及0.057,小于键价的极小值Smia(=0.14),因此,可以认为这 6 个O 离子基本不与Nd键合。

表 3 原子间距离(Å)

Table 3 Bond Lengths and Bond Angles of Atoms

$Nd-O_2 = 3 \times 2.456(0)$	$O_2 - O_5$ 3.042(19)
$-O_{5}$ 3×2.388(0)	O 2-O 2' 3.197(25)
	O 5-O 5' 3.322(20)
$Ba - O_1 6 \times 2.769$	O ₁ -O ₄ 3.534(20)
O, 3×2.918	O4-O4' 2.931(55)
	$O_1 - O_1' = 2.637(0)$
$A1-O_{3}$ 4×1.840(9)	$O_{3} - O_{0} = 2.887(6)$
-O, 1.769(11)	O,-O,' 2.354(27)
O_{\circ} - A1 - O_{\circ} 106.2(3)°	Ŭ₃−O₃″ 2.637(0)
$B_1 - O_1 $ 1.430(24)	$O_1 - O_2 = 3 \times 2.386(18)$
$0.0 \times 1.00(10)$	
$-0_2 3 \times 1.480(10)$	$0_2 - 0_2$, $3 \times 2.405(8)$
$O_2 - B_1 - O_1 110.2(9)^\circ$	$0_2 - 0_2 = 3 \times 2.405(8)$
$O_2 - B_1 - O_1 - 110.2(9)^\circ$ $O_2 - B_1 - O_2' - 109.2(1)^\circ$	$O_2 - O_2 = 3 \times 2.405(8)$
$D_{2} - B_{1} - D_{1} - 110.2(9)^{\circ}$ $D_{2} - B_{1} - D_{2}' - 109.2(1)^{\circ}$ $B_{2} - O_{3} - 1.453(29)$	$O_2 - O_2$ $3 \times 2.405(8)$ $O_3 - O_5$ $3 \times 2.438(15)$
$D_{2} = B_{1} - O_{1} = 110.2(9)^{\circ}$ $O_{2} - B_{1} - O_{2}' = 109.2(1)^{\circ}$ $B_{2} - O_{3} = 1.453(29)$ $-O_{5} = 3 \times 1.480(10)$	$O_{2} - O_{2}^{\prime} = 3 \times 2.405(8)$ $O_{3} - O_{5} = 3 \times 2.438(15)$ $O_{5} - O_{5}^{\prime} = 3 \times 2.369(5)$
$D_{2} = B_{1} - O_{1} = 110.2(9)^{\circ}$ $O_{2} - B_{1} - O_{2} = 109.2(1)^{\circ}$ $B_{2} - O_{3} = 1.453(29)$ $- O_{5} = 3 \times 1.480(10)$ $O_{5} - B_{2} - O_{3} = 112.4(9)^{\circ}$	$O_{2} - O_{2}^{\prime} = 3 \times 2.405(8)$ $O_{3} - O_{5} = 3 \times 2.438(15)$ $O_{5} - O_{5}^{\prime} = 3 \times 2.369(5)$
$D_{2} = B_{1} - O_{1} = 110.2(9)^{\circ}$ $O_{2} - B_{1} - O_{2}' = 109.2(1)^{\circ}$ $B_{2} - O_{3} = 1.453(29)$ $-O_{5} = 3 \times 1.480(10)$ $O_{5} - B_{2} - O_{3} = 112.4(9)^{\circ}$ $O_{5} - B_{2} - O_{5}' = 106(0)^{\circ}$	$O_2 - O_2$ $3 \times 2.405(8)$ $O_3 - O_5$ $3 \times 2.438(15)$ $O_5 - O_5$ $3 \times 2.369(5)$
$D_{2} = B_{1} - O_{1} = 110.2(9)^{\circ}$ $O_{2} - B_{1} - O_{2}' = 109.2(1)^{\circ}$ $B_{2} - O_{3} = 1.453(29)$ $- O_{5} = 3 \times 1.480(10)$ $O_{5} - B_{2} - O_{3} = 112.4(9)^{\circ}$ $O_{5} - B_{2} - O_{5}' = 106(0)^{\circ}$ $B_{3} - O_{4} = 3 \times 1.447(14)$	$O_{2} - O_{2}' = 3 \times 2.405(8)$ $O_{3} - O_{5} = 3 \times 2.438(15)$ $O_{5} - O_{5}' = 3 \times 2.369(5)$ $O_{4} - O_{4}' = 3 \times 2.502(22)$
$D_{2} = B_{1} - O_{1} = 110.2(9)^{\circ}$ $O_{2} - B_{1} - O_{2}' = 109.2(1)^{\circ}$ $B_{2} - O_{3} = 1.453(29)$ $-O_{5} = 3 \times 1.480(10)$ $O_{5} - B_{2} - O_{3} = 112.4(9)^{\circ}$ $O_{5} - B_{2} - O_{5}' = 106(0)^{\circ}$ $B_{3} - O_{4} = 3 \times 1.447(14)$ $B_{4} - B_{3} - O_{4}' = 119.7(8)^{\circ}$	$O_2 - O_2' = 3 \times 2.403(8)$ $O_3 - O_5 = 3 \times 2.438(15)$ $O_5 - O_5' = 3 \times 2.369(5)$ $O_4 - O_4' = 3 \times 2.502(22)$

Ba-O距离为2.769和2.918Å,在合理的范围内。Ba的键价之和为2.16。

Al-O距离为1.769和1.840Å, 其键价和为3.10。硼氧四面体中B-O距离为1.430-1.480Å。其键价和为3.05或3.00。

上述阳离子键价的计算结果,表明了所得结构模型的正确性。

致常: 伍柏牧、窦士奇、王佩玲同志收集了X-射线衍射强度数据, 温树林、冯景伟同志拍摄了高 分辨率电镜晶格像照片并作了解析, 作者一并致谢,

参考文献

- 〔1]孔华双、何崇藩、王佩玲、李德宇,应用科学,4(4),79(1986).
- [2] Sheldrick, G., SHELX-76 Instructions, 17 (1976).
- [3] Д.Ю. Пуцатовски, О. Г. Карпов, Н.И. Пеовюк N Н. В. Бееов, ДАН СССР, 241(1), 71(1978).
- [4] International Table for X-Ray Crystallography I.The Kynoch press, Birmingham, England, 261(1962).
- 〔5]李德字,王佩玲,硅酸盐学报,11(2),181(1983).
- [6] Altermatt, D. and Brown, I.D., Acta Cryst., B41, 240(1985).
- [7] Brovvn, I.D. and Altermatt, D., Acta Cryst., B41, 244(1985).

CRYSTAL STRUCTURE OF Nd,O₃·BaO·A1,O₅·6B,O₅

Li Deyu Tu Hengyong Xu Yueying Kong Huashuang He Chongfan

(Shanghai Institute of Ceramics, Academia Sinica)

The crystal structure of $Nd_2O_3 \cdot BaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6B_2O_3$ is hexagonal system, space group $D_{3h}^3 - P6\bar{2}m$ with Z = 1 and cell parameters a = 4.566(2) Å, c = 24.92(1) Å. The intensity data of 1460 independent reflections were obtained by using PW 1100 four-circle diffractometer. The crystal structure was determined by direct method with SHELX-76 program system and refined by full matrix least-squares technique to *R*-value of 8.80% for 1074 observable reflections. All calculations were carried out on miniprocessor of SORD CP/M-68K. Two-thirds of B atoms in unit cell sat in tetrahedral coordination makes the formula of bornate radical $(B_2O_5)^{4-}$ the other one-third of B atoms makes neutral group of $(B_2O_3)^9$ which links with other cations by Van der Waals bond. The obvious cleavage of $Nd_2O_3 \cdot BaO$. Al₂O₃ $\cdot 6B_2O_3$ crystal perpendicular to *c*-axis can be explained by this structure characteristic. The structure formula of this crystal can be described by $Nd_2BaAl_2O_{1-x}(B_2O_5)_4(B_4O_{4+xx}(2-x)_D)_0$

Keywords borate crystal structurs crystal chemistry