

LiNdP₄O₁₂ 的 晶 体 结 构

刘 建 成

(中国科学院上海硅酸盐研究所)

1981 年 5 月 5 日收到

提 要

对于盐熔法合成的 LiNdP₄O₁₂ 单晶进行了 X 射线衍射分析. 该晶体属于单斜晶系, 空间群为 $C2/c$, $z = 4$, 晶胞参数为: $a = 16.486 \text{ \AA}$, $b = 7.073 \text{ \AA}$, $c = 9.775 \text{ \AA}$, $\beta = 126.23^\circ$. 全矩阵最小二乘法修正给出 1251 个独立反射的 $R = 0.054$, $R_w = 0.050$. 经吸收和次级消光校正后, $R = 0.048$, $R_w = 0.043$. 基本的结构单位是 $(\text{PO}_3)_n$ 的螺旋带, 它们由共角的四面体构成. 十二面体 NdO_4 不共有任何 O 原子, 从这意义来说是相互分立的.

一、引 言

精确测定以 Nd^{3+} 或 Er^{3+} 为基质的激光晶体的结构, 对于探索适于制造小型激光器的高效率激光晶体有一定的指导意义. 本文为一系列结构测定工作中的一项. 为了提高结构测定精度, 我们扩大了衍射强度收集范围. 另外, 结构修正不仅限于坐标和各向异性温度因子修正, 还进行了吸收和次级消光修正. 经这样处理后, 便由 Hong^[1] 的 $R = 0.077$ (590 个衍射点) 提高到 $R = 0.048$ (1251 个衍射点). 本文还描述 LiNdP₄O₁₂ 三种单胞的变换关系, 讨论自激活激光晶体的结构因素.

二、步骤和结果

以盐熔法合成的 LiNdP₄O₁₂ 淡红透明晶体小片 ($\phi \simeq 0.1 \text{ mm}$), 用 PW-1100 四圆衍射仪, Mo 靶 K_α 辐射 ($\lambda = 0.7107 \text{ \AA}$), 按面心单斜晶胞: $a_I = 15.050 \text{ \AA}$, $b_I = 9.779 \text{ \AA}$, $c_I = 7.070 \text{ \AA}$, $\beta = 111.96^\circ$, 收集强度数据, $(\sin \theta / \lambda)_{\max} = 0.70$. 本工作取单斜晶胞: $a_{III} = 16.486 \text{ \AA}$, $b_{III} = 7.073 \text{ \AA}$, $c_{III} = 9.775 \text{ \AA}$, $\beta = 126.23^\circ$, 空间群为 $C2/c$ 进行计算. 另外, 亦可取作假正交 $Ibmm$ 群, $a_{II} = 7.075 \text{ \AA}$, $b_{II} = 13.266 \text{ \AA}$, $c_{II} = 9.763 \text{ \AA}$. 三者关系如图 1 所示, 其变换如下:

$$\begin{pmatrix} a \\ b \\ c \end{pmatrix}_{III} = \begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & \bar{1} & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a \\ b \\ c \end{pmatrix}_I = T_I \begin{pmatrix} a \\ b \\ c \end{pmatrix}_I$$

及

$$\begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}_{III} = \tilde{T}_I^{-1} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}_I = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ \bar{1} & 0 & 1 \\ 1 & \bar{1} & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}_I. \quad (1)$$

$$\begin{pmatrix} a \\ b \\ c \end{pmatrix}_{II} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a \\ b \\ c \end{pmatrix}_I = T_2 \begin{pmatrix} a \\ b \\ c \end{pmatrix}_I$$

及

$$\begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}_{II} = \tilde{T}_2^{-1} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}_I = \begin{pmatrix} \bar{1} & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}_I \quad (2)$$

$$\begin{pmatrix} a \\ b \\ c \end{pmatrix}_{II} = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & \bar{1} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a \\ b \\ c \end{pmatrix}_{III} = T_3 \begin{pmatrix} a \\ b \\ c \end{pmatrix}_{III}$$

及

$$\begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}_{II} = \tilde{T}_3^{-1} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}_{III} = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & \bar{1} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}_{III} \quad (3)$$

进行二维和三维帕特逊函数计算, Nd-Nd 峰在 (0, 0.4, 1/2), 即 Nd 位置是 $4c(0, 0.2, 1/4)$. 根据 Nd 原子位置, 采用逐步逼近方法计算三维电子密度. 并用全矩阵最小

二乘法修正坐标和各向异性温度因子^[2]. 最后进行吸收和各向同性次级消光校正^[3,4]. 表 1 列出帕特逊函数和电子密度计算结果, 表 2 列出不同修正方式所得结果, 表 3 和表 4 列出原子坐标及各向异性温度因子修正最后值, 表 5 列出键长和键角.

包括把次级消光作为晶体结构参数的最小二乘法所采用极小值函数是 $\Sigma W(F_0 - F_c^*)^2$,

$$F_c^* = \frac{1}{K} F_c [1 + g\beta(2\theta)F_c^2]^{-\frac{1}{2}}, \quad (4)$$

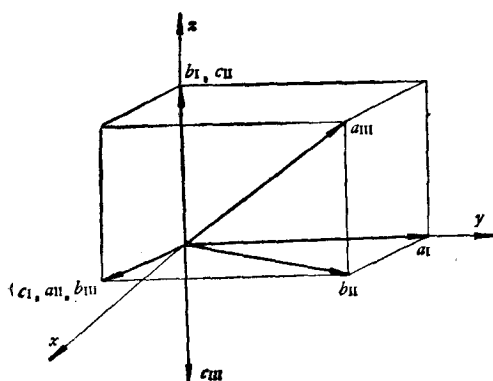


图 1 LiNdP₄O₁₂ 三种取胞方式

式中 g 是次级消光参数, K 是比例因子, 以及

$$\beta(2\theta) = \frac{P_2}{P_1} \cdot \frac{AdA^*/du}{\sin 2\theta}. \quad (5)$$

表 1

编号	计 算 方 式	衍射点数	结 果
1	二维帕特逊函数 b - c 平面投影	86	(0.4, 1/2) 和 (0.6, 1/2) Nd-Nd 峰
2	二维帕特逊函数 a - c 平面投影	113	(0, 1/2) Nd-Nd 峰
3	三维帕特逊函数计算	1255	(0, 0.4, 1/2) Nd-Nd 峰
4	二维电子密度 b - c 平面投影, 输入 1Nd(0.2, 0.25)	86	$R = 0.313$
5	二维电子密度 a - c 平面投影, 输入 1Nd(0, 0.5)	113	$R = 0.396$
6	三维电子密度计算, 输入 1Nd(0, 0.2, 0.25)	1255	$R = 0.370$
7	三维电子密度计算, 输入 1Nd, 4P	1255	$R = 0.251$
8	三维电子密度计算, 输入全部原子	1255	$R = 0.187$

F_c^* 的偏导数为

$$\frac{\partial F_c^*}{\partial g} = -\frac{1}{2K} \beta (1 + g\beta F_c^2)^{-\frac{1}{2}} \cdot F_c^3, \quad (6)$$

$$\frac{\partial F_c^*}{\partial U_i} = \frac{1}{K} (1 + g\beta F_c^2)^{-\frac{1}{2}} \cdot \frac{\partial F_c}{\partial U_i} \quad (i = 3 \sim N), \quad (7)$$

$$\frac{\partial F_c^*}{\partial K} = (1 + g\beta F_c^2)^{-\frac{1}{2}} \cdot F_c, \quad (8)$$

式中 U_i 是结构的位置和热参数.

吸收校正以 0.618 法优选 μR 进行的, μ 为线性吸收系数, 其中的 R 为实际半径, 这里采用球形近似, 并得 $\mu R = 0.7$. 次级消光修正是缓慢而又平坦地收敛. 在国产 709 机, 修正参数为 79, 衍射点 1251 个, 每轮修正需要 35 分钟, R 值仅降低 0.001 到 0.0005.

按合理 Li-O 距离, 本文选取 Li 为 $4c(0, 0, 0)$ 位置, 未作温度修正.

表 2

编 号	修 正 方 式	修正参数	衍射点数	R	R_w
1	原子坐标、 K 和 B 修正	27	1255	0.098	
2	原子坐标和各向异性温度因子修正	78	1251	0.054	0.050
3	μR 由 2.5 到 0.5 五个数, 以 0.618 法优选 $\mu R = 0.7$. 修正 K 和 B .	2	1251	0.079	
4	消光系数 $GG = 2.76$, $\mu R = 0.7$ 进行吸收以及包括各向同性消光、坐标和各向异性温度因子修正	79	1251	0.048	0.043
5	Hong 的坐标和各向异性温度因子修正	80	590	0.072	0.077

表 3

$s. g. C2/c$ 晶胞参数: $a = 16.486 \text{ \AA}$, $b = 7.073 \text{ \AA}$, $c = 9.775 \text{ \AA}$, $\beta = 126.23^\circ$
温度因子形式 $\exp [-(\beta_{11}h^2 + \beta_{22}k^2 + \beta_{33}l^2 + \beta_{12}hk + \beta_{13}hl + \beta_{23}kl)]$

	x	y	z	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Nd	0	0.19975(5)	1/4	0.00104(2)	0.00108(7)	0.00232(6)	0	0.00260(6)	0
Li	0	0	0						
P(1)	0.1387(1)	0.4432(2)	0.1133(2)	0.00100(6)	0.0009(3)	0.0022(2)	0.0007(2)	0.0023(2)	0.0011(6)
P(2)	0.3510(1)	0.3423(2)	0.2989(2)	0.00101(6)	0.0008(3)	0.0021(2)	0.0006(2)	0.0023(2)	0.0014(6)
O(1)	0.0659(3)	0.5056(5)	0.4294(5)	0.0013(2)	0.003(1)	0.0023(7)	0.0011(7)	0.0015(7)	0.001(2)
O(2)	0.2439(3)	0.4140(6)	0.1430(5)	0.0011(2)	0.003(1)	0.0028(7)	0.0008(7)	0.0024(6)	0.002(2)
O(3)	0.1141(3)	0.2798(6)	0.1791(5)	0.0018(9)	0.003(1)	0.0065(8)	0.0012(7)	0.0051(7)	-0.001(2)
O(4)	0.3393(3)	0.1197(5)	0.2664(5)	0.0024(2)	0.0009(9)	0.0031(7)	0.0008(7)	0.0036(7)	0.001(2)
O(5)	0.4255(3)	0.4024(5)	0.2686(5)	0.0015(2)	0.0022(9)	0.0070(8)	-0.0001(7)	0.0056(7)	-0.001(2)
O(6)	0.3704(3)	0.3854(6)	0.4650(5)	0.0023(2)	0.003(1)	0.0025(7)	0.0004(8)	0.0038(7)	0.002(2)

* 标准偏差在括号中给出.

** 为了便于与 Hong 对 $\text{LiNdP}_4\text{O}_{12}$ 的结构数据进行比较, 作

$$\begin{pmatrix} \mathbf{A} \\ \mathbf{B} \\ \mathbf{C} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \bar{1} & 0 & 2 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{a} \\ \mathbf{b} \\ \mathbf{c} \end{pmatrix} \quad \text{及} \quad \begin{pmatrix} \mathbf{X} \\ \mathbf{Y} \\ \mathbf{Z} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \bar{1} & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 2 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{x} \\ \mathbf{y} \\ \mathbf{z} \end{pmatrix} \text{ 变换.}$$

并以变换后的原子坐标作 $\text{LiNdP}_4\text{O}_{12}$ 的 $A-C$ 平面投影图. 变换后的原子坐标列于表 4.

表 4

晶胞参数: $a = 16.523 \text{ \AA}$, $b = 7.073 \text{ \AA}$, $c = 9.775 \text{ \AA}$, $\beta = 126.41^\circ$

	X	Y	Z
Nd	0	0.19975(5)	1/4
Li	0	0	0
P(1)	0.3613(1)	0.0568(2)	0.3360(2)
P(2)	0.1490(1)	0.1577(2)	0.0968(2)
O(1)	0.4341(3)	0.0056(5)	0.2976(5)
O(2)	0.2561(3)	0.0860(6)	0.1552(5)
O(3)	0.3859(3)	0.2202(6)	0.4509(5)
O(4)	0.1607(3)	0.3803(5)	0.0877(5)
O(5)	0.4255(3)	0.4024(5)	0.0825(5)
O(6)	0.1296(3)	0.1146(6)	0.2243(5)

表 5

键 长 ($\text{\AA}$)		键角($^\circ$)	
Nd 的十二面体			
Nd—O(1)	2×2.59		
Nd—O(3)	2×2.42		
Nd—O(5)	2×2.49		
Nd—O(6)	2×2.38		
Li 的矩形			
Li—O(5)	2×1.96	O(5)—Li—O(6)	101.5
Li—O(6)	2×2.11		
P(1) 的四面体			
P(1)—O(1)	1.50	O(1)—P(1)—O(2)	105.1
P(1)—O(2)	1.59	O(1)—P(1)—O(3)	118.3
P(1)—O(3)	1.49	O(1)—P(1)—O(4)	111.3
P(1)—O(4)	1.60	O(2)—P(1)—O(3)	111.2
		O(2)—P(1)—O(4)	102.3
		O(3)—P(1)—O(4)	106.5
P(2) 的四面体			
P(2)—O(2)	1.58	O(2)—P(2)—O(4)	100.6
P(2)—O(4)	1.60	O(2)—P(2)—O(5)	107.1
P(2)—O(5)	1.48	O(2)—P(2)—O(6)	112.4
P(2)—O(6)	1.49	O(4)—P(2)—O(5)	105.1
		O(4)—P(2)—O(6)	109.6
		O(5)—P(2)—O(6)	119.2
正离子间的距离和四面体间的角度			
P(1)—P(2)	2.913	P(2)—O(2)—P(1)	133.3
Nd—Nd	2×6.664	P(2)—O(4)—P(1)	132.2
Nd—Nd	2×6.475		
Nd—Nd	2×5.646		
Nd—Li	2×2.823		

三、讨 论

$\text{LiNdP}_4\text{O}_{12}$ 的结构用图 2 说明, 基本结构单位是由共角的许多 PO_4 四面体构成的 $(\text{PO}_3)_n$ 的螺旋带, 螺旋带的走向与 b 轴平行, 借十二面体 NdO_8 互相联结起来, 每个带由四个 NdO_8 所环绕. 每两个十二面体联结, 一种是通过两个 $\text{P}(1)$ 原子, 另一种是由一个 Li 和两个 $\text{P}(2)$ 原子. 每个四面体与邻近的四面体共享两个 O , 给出的氧磷比 $\text{O}/\text{P} = r = 2\left(\frac{1}{2}\right) + 2 = 3$.

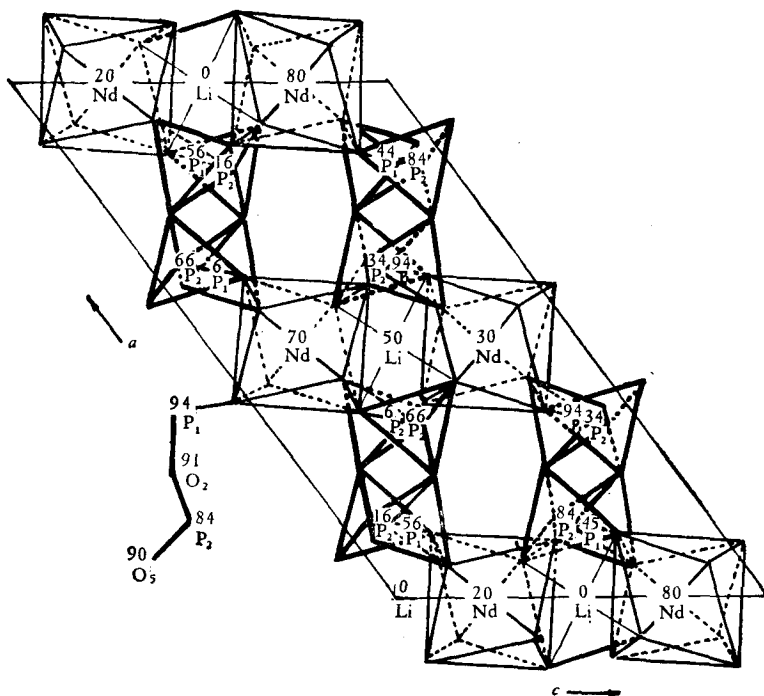


图 2 $\text{LiNdP}_4\text{O}_{12}$ 晶体结构 a - c 平面投影

NdP_3O_9 单胞里四面体 PO_4 通过共角连结, 形成沿 c 轴走向一维的螺旋链, 其 $r = 3$. $\text{NdP}_5\text{O}_{14}$ 里有五个不等价 P 和十四个不等价 O 位置, 四面体 PO_4 共角连结, 形成 $\text{P}_{10}\text{O}_{28}$ 组成的沿 a 轴走向一维交叉链对. 在 $\text{P}_{10}\text{O}_{28}$ 单元里, 60% P 原子共享两个 O , 而 40% P 原子共享三个 O , 故 $\text{O}/\text{P} = r = 14/5 = 2.8$. 由此可见, 几个钕的磷酸盐结构构型是通过 O/P 比率降低形式来判断的 (NdPO_4 的 $r = 4$). NdP_3O_9 ($r = 3$) 向 $\text{NdP}_5\text{O}_{14}$ ($r = 2.8$) 过渡是一维链向交叉链过渡. 如果要向完全交叉链过渡, 那么就共享三个 O , 余下一个不共享, $r = 3\left(\frac{1}{2}\right) + 1 = 2.5^{[5]}$.

从整体结构来看, NdO_8 相互之间分立, 显示了降低浓度淬灭的结构特征, 这是自激活激光材料探索在结构方面的要求.

自由 Nd^{3+} 的 $4f^n$ 态间电偶极跃迁是宇称受禁的,但在晶格场中,由于 NdO_8 多面体里的氧原子偏离中心位置,产生了 $4f5d$ 轨函混杂,使禁戒跃迁得到部分解除. 又由于电偶极跃迁几率大约正比于 $5d$ 轨函混入量平方,所以偏离中心对称性越大,电偶极跃迁几率也越大. $\text{NdP}_3\text{O}_{14}$ 里 NdO_8 多面体具有垂直于 c 轴的赝对称面,八个 O 中四个接近反演对称位置,其荧光寿命 $\tau = 115\mu\text{s}$. $\text{LiNdP}_4\text{O}_{12}$ 里 NdO_8 多面体具有沿 b 轴的二次轴对称性,部分偏离反演对称,其 $\tau = 135\mu\text{s}$. 从局位结构来看,激活离子多面体应具有一定反演对称.

张绶庆、许玉增提供 $\text{LiNdP}_4\text{O}_{12}$ 单晶. 伍伯牧收集衍射强度数据. 高余铭、李德宇开展次级消光校正研究和编写计算程序. 谭浩然对本文提供了宝贵意见,在此一并致谢.

参 考 文 献

- [1] Hong, *Mat. Res. Bull.*, **10**(1975), 635.
- [2] 梁丽、董贻诚、林政炯, *化学通报*, **3**(1979), 23.
- [3] W. H. Zachariasen, *Acta Cryst.*, **16**(1963), 1139.
- [4] H. D. Flack and M. D. Vincent, *Acta Cryst. A*, **34**(1978), 489.
- [5] H. Y-P. Hong, *Acta Cryst. B*, **30**(1974), 468.

CRYSTAL STRUCTURE OF $\text{LiNdP}_4\text{O}_{12}$

LIU JIAN-CHENG

(*Shanghai Institute of Ceramics, Academia Sinica*)

ABSTRACT

A single-crystal X-ray diffraction analysis has been performed on $\text{LiNdP}_4\text{O}_{12}$ synthesized by the flux method. The crystal belongs to monoclinic system, with space group $C2/c$, $z=4$, and cell parameters $a=16.486\text{ \AA}$, $b=7.073\text{ \AA}$, $c=9.775\text{ \AA}$ and $\beta=126.23^\circ$. A full-matrix, least square refinement gave $R=0.054$, $R_w=0.050$ for 1251 independent reflections. An absorption and secondary extinction refinement gives final $R=0.048$, $R_w=0.043$. The basic structural units are helical ribbons, $(\text{PO}_3)_n$, formed by corner-sharing of PO_4 tetrahedra. The NdO_8 dodecahedra are isolated from each other in the sense that they do not share any O atoms.