

偏硼酸钡低温相的晶体结构

卢绍芳 何美云 黄金陵

(中国科学院福建物质结构研究所)

1981年8月21日收到

提 要

本文报道了新型倍频材料——偏硼酸钡 $[\text{Ba}_3(\text{B}_3\text{O}_6)_2]$ 低温相的晶体结构。晶体属三方晶系,空间群为 C_3^2-R3 ,取六方坐标系,晶胞参数为 $a = b = 12.532 \text{ \AA}$, $c = 12.717 \text{ \AA}$, $z = 6$ 。在 Philips PW-1100 四圆衍射仪上收集到独立衍射 693 个。采用重原子法通过三维帕特逊和三维傅里叶合成测定结构,并用对角矩阵最小二乘法修正至 $R = 0.046$ 。该晶体是一个由 Ba^{2+} 和 $(\text{B}_3\text{O}_6)^{3-}$ 环交错组成的层状阶梯式结构。其阴离子 $(\text{B}_3\text{O}_6)^{3-}$ 环基本上是平面状的。基团平面垂直于三次轴; Ba^{2+} 近邻有 7 个氧原子。将此结构与偏硼酸钡高温相比较表明,由于钡阳离子的非中心对称分布改变了阴离子硼氧环共轭基团的电子云密度,这一结构上的变化对该晶体的倍频效应做了主要贡献。

偏硼酸钡低温相晶体是本所晶体材料室首先发现的新型倍频晶体。早在 1949 年 Levin 和 McMurdie 已经报道, $\text{BaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ 存在两种异构体,即高温相和低温相。 $\text{Ba}_3(\text{B}_3\text{O}_6)_2$ 高温相晶体结构已经在 1966 年由 Mighell 等人发表^[1]。而对偏硼酸钡低温相的物相研究仅在 1969 年 Hübner 的文章^[2]中简单提及,该文中报道了偏硼酸钡低温相的单胞参数和空间群,没有测定结构。

一、实验及结构分析

偏硼酸钡低温相的大块透明单晶是从 $\text{BaB}_2\text{O}_4-\text{Na}_2\text{B}_2\text{O}_4$ 二元体系中 ($\text{Na}_2\text{B}_2\text{O}_4$ 的配比为 13 mol%) 通过高温提拉法生长而成的^[3]。由单晶样品研磨成的粉末拍摄多晶衍射谱,所得的数据与 Hübner 所报道的数据符合,确定其物相为偏硼酸钡低温相。化学分析证实样品不含有 Na。

晶体的背射劳厄照片上呈现三次轴的对称性,同时,沿这一方向将晶体放在偏光显微镜下做了光学性质测试,观察到单轴晶体的特征干涉图样,进一步验证了晶体中存在三次轴以上的高次轴。借助魏森堡及旋进衍射照相图定出了晶胞参数及空间群如下:晶系:三方;可能的空间群: C_3^2-R3 , C_3^2-R3m , D_3^2-R32 ;系统消光规律: $-H + K + L = 3n$;晶胞参数(六方坐标系): $a = b = 12.532 \text{ \AA}$; $c = 12.717 \text{ \AA}$; $z = 6$; ρ_0 —— 3.845 g/cm^3 (采用排量法测量); ρ_c —— 3.852 g/cm^3 。本文测定的偏硼酸钡低温相晶体结构参数及对称性与 Hübner 不同。表 1 列出两种晶胞参数。以 a_H, b_H, c_H 代表 Hübner 晶胞的参数; a, b, c 为本文测定得到的晶胞参数。

表 1

	Hübner 单 胞	本文测定的单胞
晶 系	单 斜	三 方
空 间 群	$C_{2h}^2-C_2/c$	C_3^2-R3 ; C_{3h}^2-R3m ; D_3^2-R32
晶胞参数	$a_H = 11.133 \text{ \AA}$ $b_H = 12.67 \text{ \AA}$ $c_H = 8.381 \text{ \AA}$ $\beta = 100^\circ 2'$ $z = 12$	$a = 12.532 \text{ \AA}$ $b = 12.532 \text{ \AA}$ $c = 12.717 \text{ \AA}$ $\beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$ $z = 6$
计算密度	3.838 g/cm^3	3.852 g/cm^3

仔细分析 Hübner 所报道的晶体学参数,并与本文所得的结果进行比较,我们发现,这两套晶胞参数所反映的实际上是同一个点阵,只是晶胞的选法不同而已. 我们可以通过矩阵变换先把 Hübner 晶胞转换成本文三方晶系的斜方坐标晶胞,并由斜方坐标进一步变换到本文测定的晶胞,即

$$\begin{bmatrix} a \\ b \\ c \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{1}{\sqrt{3}} & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} -1 & 0 & 2 \\ 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a_H \\ b_H \\ c_H \end{bmatrix}.$$

问题在于, Hübner 所给的空间群没有充分表达出晶体的固有对称性,他把晶体的空间群弄错了. 按照 Hübner 的结果,此晶体空间群属于 C_2^2/c , 有对称心. 但倍频实验中所测

表 2

原 子	位 置	x/a	y/b	z/c	$\beta_{11} \times 10^3$	$\beta_{22} \times 10^3$	$\beta_{33} \times 10^3$	$\beta_{12} \times 10^3$	$\beta_{23} \times 10^3$	$\beta_{13} \times 10^3$
Ba (1)	(9b)	0.33004	0.02486	0.00006	583	578	510	-40	123	623
Ba (2)	(9b)	0.33014	0.30632	0.50008	381	558	452	-64	123	563
O (1)	(9b)	0.64450	0.42820	0.03200	595	1170	565	-810	-31	899
O (2)	(9b)	0.57200	0.35501	0.53125	332	1170	513	-91	360	724
O (3)	(9b)	0.41953	0.91340	0.12979	1250	869	974	293	190	750
O (4)	(9b)	0.08577	0.58052	0.63140	439	1040	1190	-4	222	1330
O (5)	(9b)	0.85833	0.57103	0.02440	471	665	727	687	-127	206
O (6)	(9b)	0.86018	0.28979	0.52259	1380	508	415	-552	130	865
O (7)	(9b)	0.25216	0.70754	0.12073	1190	876	287	-380	4	763
O (8)	(9b)	0.29165	0.74946	0.62284	870	1180	770	-490	85	924
B (1)	(9b)	0.76709	0.45495	0.03344	381	275	1470	681	244	1340
B (2)	(9b)	0.54679	0.23537	0.52875	613	360	536	-20	-29	-72
B (3)	(9b)	0.37631	0.79704	0.12229	445	622	347	-388	632	-261
B (4)	(9b)	0.20466	0.62433	0.62586	1010	843	400	65	380	845

得的相当可观的倍频效应证明这个晶体是没有对称心的。而对晶体进行的光学观察也预示着这一晶体存在三次轴的可能性。这些讨论证实我们测得的结构参数是正确的。

在进行偏硼酸钡的X射线结构分析时,由大块单晶取下小颗粒晶体,磨制成半径约为0.1 mm 的球形晶体。在 Philips PW-1100 四圆衍射仪上收集晶体的三维衍射强度数据,独立反射点为 693 个。从录谱所得的三维衍射数据来看,除了满足 R 点阵的消光规律外,似乎还存在着另一消光规律,即在 $H\bar{H}0L$ ($H + L = 3n$) 类型的衍射点中,大多数 $L = 2n + 1$ 的衍射不出现,只有少数强度弱的数据违背这条规律,因此,其空间结构将是相当接近于 C_{3v}^4-R3c 的。结构分析采用重原子法,由三维帕特逊图的高峰分布情况,确定空间群为 C_{3v}^4-R3 ,按此空间群定出的钡原子坐标计算结构因子,所得的结构偏离因子 R 为 0.134。计算电子云密度三维傅里叶合成,定出氧原子和硼原子的坐标;接着用对角矩阵最小二乘法进行修正,偏离因子 R 达到 0.046。所得到的坐标及各向异性温度因子均列于表 2。

全部计算采用自编程序在国产 TQ-16 计算机上进行。

二、结构描述

偏硼酸钡低温相是一个由二价钡离子和三价硼氧环阴离子交错分布的离子晶体。沿

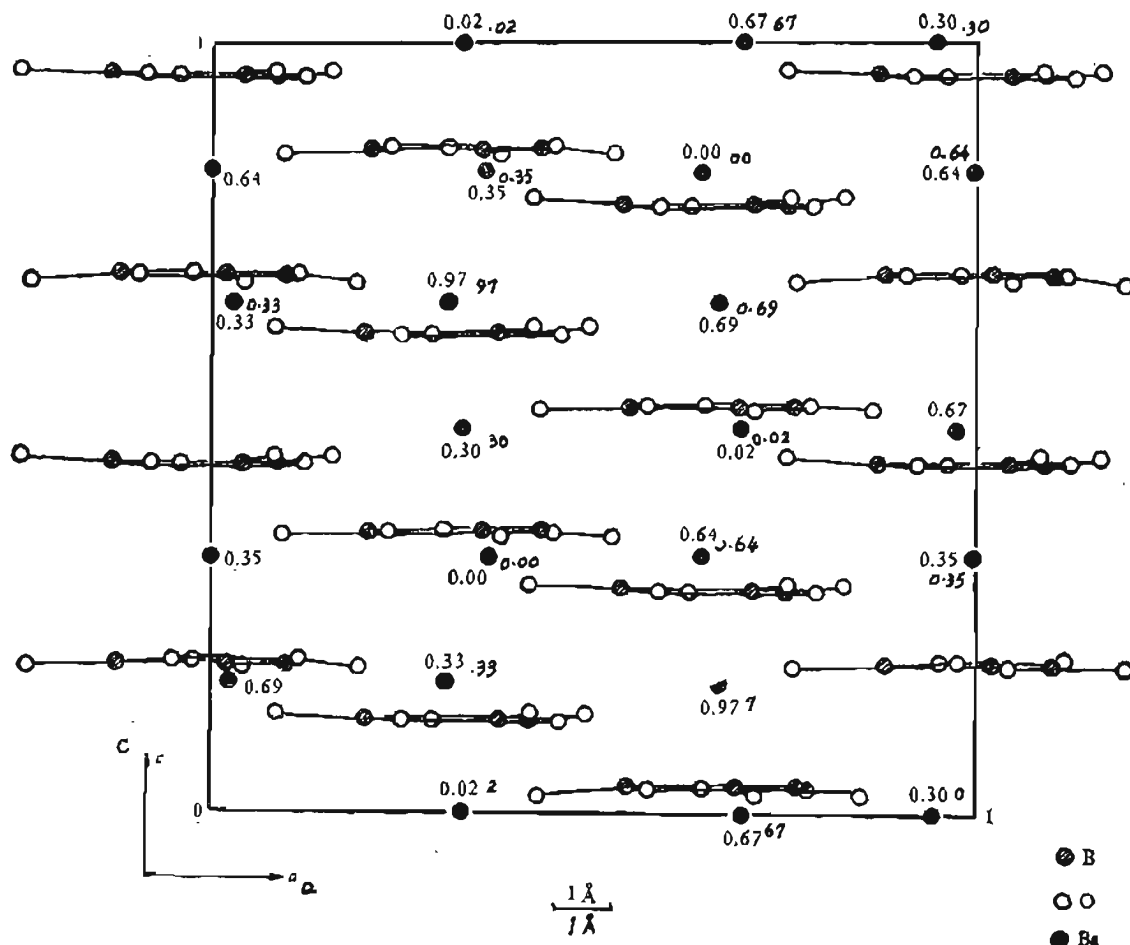
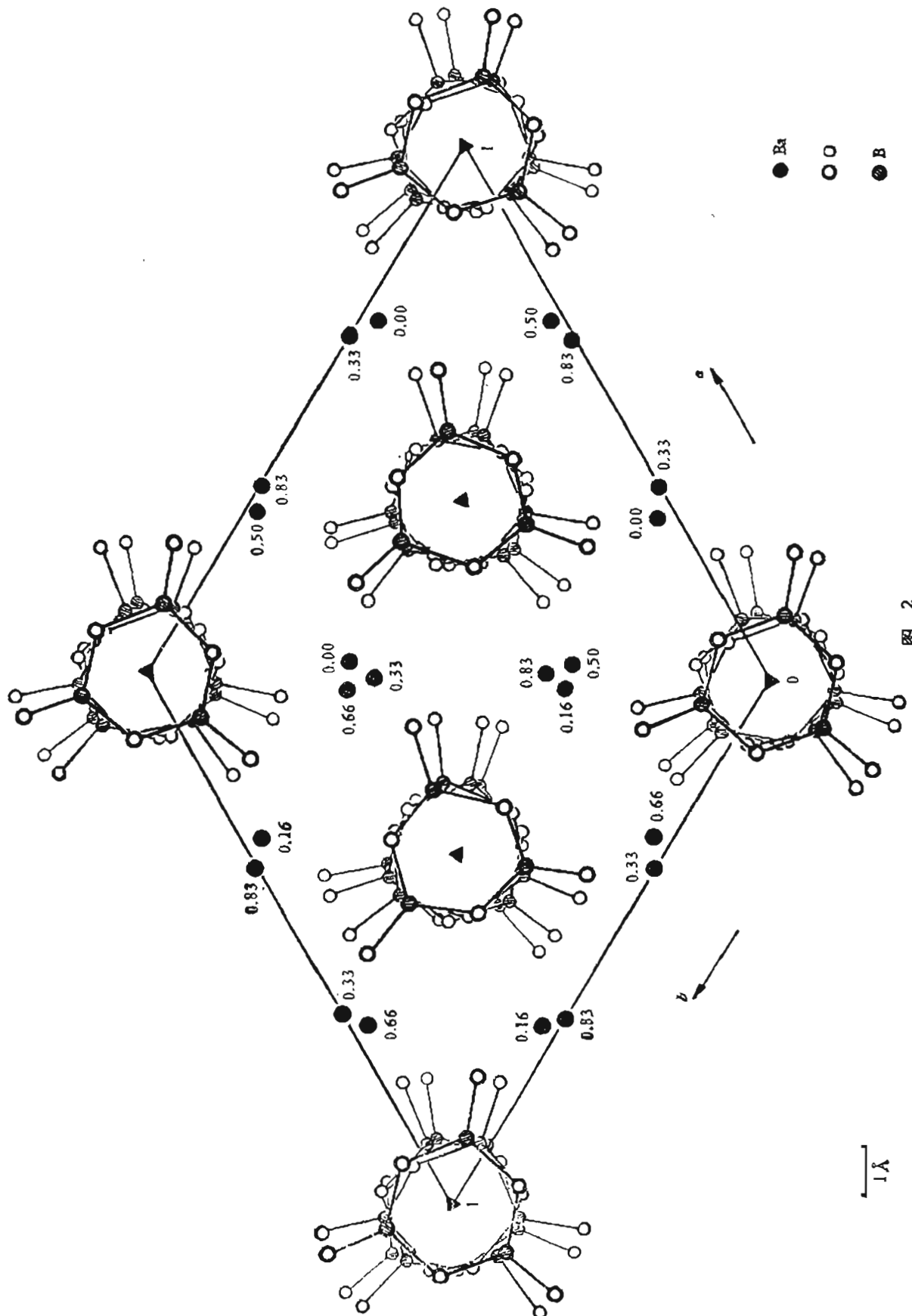


图 1

(原子旁边的数字表示原子的 y 轴坐标)



着 c 轴呈现了层状阶梯式结构. 图 1 是 ac 平面的投影图; 图 2 是 ab 平面的投影图. 从图 2 可以看到, 整个单胞有三簇穿过三次轴的硼氧环带. 结构中的阴离子硼氧环基本上是平面状的, 三次轴通过环的中心并且基本上和环平面垂直. 晶胞中有四种结晶学不等效的硼氧环, 它们的重要参数列于表 3. 和高温相 $Ba_3(B_3O_6)_2$ 及 $K_3(B_3O_6)$, $Na_3(B_3O_6)$ 一样, 非环的 B—O 距离短于环内的 B—O 距离. 按照非环硼氧键长和环内硼氧键长的差别, 可把这四种环分成两类, 其中一类的非环 B—O 距离比环内 B—O 距离短得明显些. 每个硼氧环簇都是由这两类环相间堆积而成的. 簇中环与环的平均距离大约为 $3.18 \text{ \AA}$.

表 3

环	(一)	(二)	(三)	(四)
B—O(2)	$1.36 \text{ \AA}$	$1.37 \text{ \AA}$	$1.40 \text{ \AA}$	$1.39 \text{ \AA}$
B—O(2')	$1.39 \text{ \AA}$	$1.36 \text{ \AA}$	$1.39 \text{ \AA}$	$1.41 \text{ \AA}$
B—O(1)	$1.33 \text{ \AA}$	$1.35 \text{ \AA}$	$1.28 \text{ \AA}$	$1.31 \text{ \AA}$
B—B'	$2.45 \text{ \AA}$	$2.40 \text{ \AA}$	$2.49 \text{ \AA}$	$2.47 \text{ \AA}$
O(1)—O(2)	$2.38 \text{ \AA}$	$2.38 \text{ \AA}$	$2.33 \text{ \AA}$	$2.39 \text{ \AA}$
O(1)—O(2')	$2.37 \text{ \AA}$	$2.37 \text{ \AA}$	$2.38 \text{ \AA}$	$2.34 \text{ \AA}$
O(2)—O(2')	$2.34 \text{ \AA}$	$2.33 \text{ \AA}$	$2.34 \text{ \AA}$	$2.38 \text{ \AA}$
$\angle A_1$	123°	121°	121°	124°
$\angle A_2$	124°	122°	126°	123°
$\angle A_3$	115°	117°	113°	116°
$\angle A_4$	120°	121°	125°	119°
硼氧环各原子的最大 c 轴高度差	$0.115 \text{ \AA}$	$0.11 \text{ \AA}$	$0.115 \text{ \AA}$	$0.11 \text{ \AA}$

两套 Ba 原子的最近邻氧配位都是 7. Ba 的配位情况由图 3 给出, Ba—O 的原子间距列于表 4.

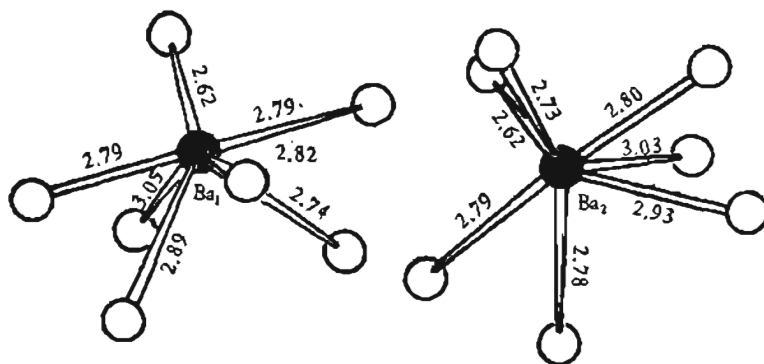


图 3 Ba 原子的氧配位分布

Ba 原子的这种配位情况是与偏硼酸钠及偏硼酸钾中 Na 和 K 原子的配位有一定程度的类似.

表 4

Ba(1)		Ba(2)	
原 子	原子间距(Å)	原 子	原子间距(Å)
Ba(1)—O(3)	3.05	Ba(2)—O(4)	3.04
—O(6)	2.63	—O(5)	2.62
—O(4)	2.80	—O(3)	2.80
—O(8)	2.74	—O(7)	2.78
—O(1)	2.80	—O(2)	2.80
—O(5)	2.89	—O(6)	2.93
—O(4)	2.83	—O(4)	2.73

三、讨 论

1) 偏硼酸钡低温相的晶体结构空间群为 C_3^1-R3 , 相当接近于 C_{3v}^1-R3c . 和偏硼酸钡高温相的空间群 D_{3d}^5-R3c 相比, 对称性降低了. 正由于偏硼酸钡高温相具有对称心, 其 Ba 原子的分布是中心对称的, 其中一套 Ba 原子位于空间群中具有 D_3 对称性的特殊等效点上, 配位数为 6; 另一套 Ba 原子位于具有 C_3 对称性的特殊等效点上, 配位数为 9. 而低温相的两套 Ba 原子都位于一般位置, 配位数均为 7. 两者的阴离子硼氧环基团的三次轴都与空间群三次轴一致. 但是偏硼酸钡高温相结构的硼氧环都是结晶学等效的, 而低温相结构中却有四种结晶学不等效的硼氧环, 其结构参数两两接近, 形成两类结构略有不同的硼氧环, 这可能是造成高温相与低温相红外光谱略有差异的原因. 实验表明^[4], 二者的红外光谱是相当接近的, 只是高温相的红外光谱 E' 系列的 ν_{11} 倍频 956 cm^{-1} 谱线在低温相分裂为 950 cm^{-1} 和 962 cm^{-1} . 从硼氧环的分布情况来看, 偏硼酸钡高温相的硼氧环相当均匀地分布在 c 轴共 12 个层上, 所有硼氧环和 Ba 原子相间分布, 二者不在同一 z 高度上; 而低温相硼氧环则是分布在 c 轴 6 个层上, 每个硼氧环都有三个几乎与之同等 z 高度的 Ba 原子围绕着. 沿着 c 轴硼氧环上下的 Ba 原子分布不同, 因而, 它受到阳离子的作用亦不同; 此外, 如果分别看结构上略有差异的两类硼氧环周围 Ba 原子的分布情况, 则它们之间又不一样, 这可在图 1 中看到. 综上所述, 我们认为, 高温相到低温相相变的根本点在于 Ba 原子分布的改变. 图 4, 图 5 分别表示偏硼酸钡低温相和高温相结构中最邻近的硼氧环和 Ba 原子的堆积示意图.

2) 偏硼酸钡低温相晶体是一种离子晶体, 由 Ba^{2+} 和 $(\text{B}_3\text{O}_6)^{3-}$ 离子组成. $(\text{B}_3\text{O}_6)^{3-}$ 基团的环内为 π_6^4 共轭体系, 加上非环的共轭 p 电子及三个离子电荷, $(\text{B}_3\text{O}_6)^{3-}$ 整体可看成是 π_9^2 共轭体系. 由于硼是缺电子原子, 且氧的电负性很大, 其共同的效应是使这一基团的夺电子能力很强, 因此形成离子晶体. 这一点与偏硼酸钡高温相并无本质的差别, 但是由于偏硼酸钡低温相中 Ba 离子是非中心对称分布的, 硼氧无机共轭环也是非中心对称分布的, Ba 离子的这一分布改变了硼氧环的电子云密度, 这很可能是使这一晶体具有相

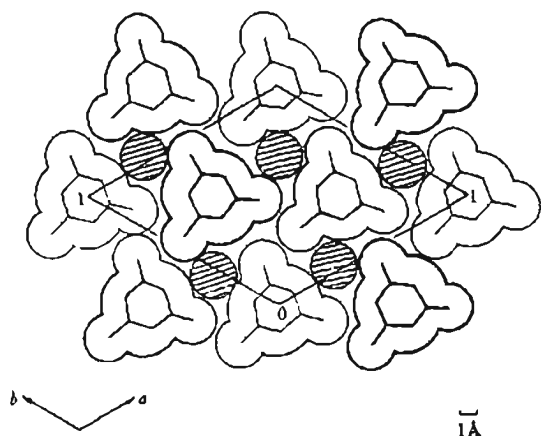


图4 低温相 $\text{Ba}_3(\text{B}_3\text{O}_6)_2$ 中硼氧环和钡原子的近邻排布示意图

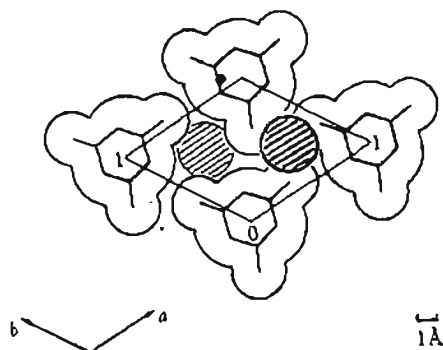


图5 高温相 $\text{Ba}_2(\text{B}_3\text{O}_6)_2$ 中硼氧环和钡原子的近邻排布示意图

当大的倍频效应的主要原因。同样,根据我们进行结构测定的结果,偏硼酸钡低温相的空间群 $C_{2v}-R3$ 表明,这个晶体属于极性晶体,那么很可能也是一种热电晶体。此外,值得指出的是,它的结构是层状的,和具有氧八面体的钙钛矿和钨青铜结构类型差别很大,是一类有前途的倍频材料结构类型,值得进一步做详细的性能研究。

此项研究工作中测定结构的计算程序是郑安同志编写的,大量计算由郑安,吴晓路同志进行;在结构描述中张琳娜同志提出了宝贵意见;并承中国科学院生物物理研究所伍伯牧,窦士琦及本所高冬寿同志帮助录谱,在此一并致谢。

参 考 文 献

- [1] A. D. Mighell, A. Perloff and S. Block *Acta Cryst.*, **20**(1966), 819.
- [2] K. H. Hübner, *Neues Jahrb. Mineral. Monatsh.*, (1969), 335.
- [3] 黄清镇、梁敬魁, *物理学报*, **30** (1981), 559.
- [4] C. E. Weir and R. A. Schroeder, *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, **68A** (1964), 465.

CRYSTAL STRUCTURE OF THE LOW TEMPERATURE FORM OF BARIUM BORATE $\text{Ba}_3(\text{B}_3\text{O}_6)_2$

LU SHAO-FANG HO MEI-YUN HUANG JIN-LING

(*Fujian Institute of Research on the Structure of Matter, Academia Sinica*)

ABSTRACT

In this paper, we report the crystal structure of the low temperature form of barium borate—a new type of SHG material. $\text{Ba}_3(\text{B}_3\text{O}_6)_2$ crystal belongs to trigonal system with space group C_3^4-R3 . There are 6 formula units in one hexagonal cell. The unit cell dimensions referring to hexagonal axes are $a = b = 12.532 \text{ \AA}$, $c = 12.717 \text{ \AA}$. Diffraction data were collected on Philips PW-1100 four-circle diffractometer. The number of independent reflections amounts to 693. The structure was determined by conventional three-dimensional Patterson and Fourier syntheses and refined by “block diagonal” matrix least-squares procedures to $R = 0.046$. This structure can be considered as a layer step type of lattice built up by Ba^{2+} and $(\text{B}_3\text{O}_6)^{3-}$ rings alternatively. The anion $(\text{B}_3\text{O}_6)^{3-}$ group is nearly planar with its plane perpendicular to the threefold axis which passes through the center of the ring. Each barium atom has seven oxygen neighbors. In comparison with the high temperature form of barium borate, it is shown that the acentric symmetry of the barium cations in this structure changes the electron density distribution of the inorganic conjugated boron-oxygen rings, thereby making principal contributions to the SHG effect.