

新化合物—— $\text{Sr}_2\text{CaMoO}_6$ 的相变 与晶体结构

傅正民

中国科学院物理研究所, 北京 100080

李震武

山西大学物理系, 太原 030006

李文秀

中国科学院物理研究所 北京 100080

1990年12月30日收到

本文用差热分析、X射线物相分析及点阵常数的精确测定等方法研究了新化合物 $\text{Sr}_2\text{CaMoO}_6$ 的相变, 证明该化合物在 $(767 \pm 5)^\circ\text{C}$ 存在一级位移型相变. 低温相 $\alpha\text{-Sr}_2\text{CaMoO}_6$ 属正交晶系, 空间群为 $Pmm2$, 室温时点阵常数为: $a = 8.1933 \text{ \AA}$, $b = 5.7611 \text{ \AA}$, $c = 5.8410 \text{ \AA}$. 测量密度 $D_m = 4.97 \text{ g/cm}^3$, 单位晶胞内具有2个化学式量. 高温相 $\beta\text{-Sr}_2\text{CaMoO}_6$ 属于立方晶系, 空间群为 $Fm\bar{3}m$, 在 800°C 时的点阵常数为 $a = 8.281 \text{ \AA}$, $Z = 4$, 计算密度 $D_c = 4.76 \text{ g/cm}^3$.

本文还用X射线多晶衍射方法分别测定了上述 $\alpha\text{-Sr}_2\text{CaMoO}_6$ 和 $\beta\text{-Sr}_2\text{CaMoO}_6$ 的晶体结构, 并讨论了结构的特征和影响相变温度的因素.

PACC: 6470K; 6110

一、引言

自从对碱土金属钨酸盐 Sr_2CaWO_6 ^[1] 进行相变和晶体结构的研究并取得成功后, 引起我们对该类化合物的兴趣. 为了探索是否有新的类似化合物出现, 用离子半径十分相近的 Mo^{+6} 离子替代 W^{+6} 离子, 结果得到新化合物 $\text{Sr}_2\text{CaMoO}_6$. 新化合物 $\text{Sr}_2\text{CaMoO}_6$ 是否有与 Sr_2CaWO_6 类似的有趣的结构变化, 是值得深入研究的.

二、实验方法

1. 样品制备

用国产分析纯的 MoO_3 , SrCO_3 和 CaCO_3 为原料, 按 $\text{MoO}_3 : \text{Sr}_2\text{CO}_3 : \text{CaCO}_3 = 1 : 2 : 1$ 的克分子百分比配制, 经固态烧结法^[2] (先在 850°C 恒温 2h, 让 CO_2 缓慢逸出, 后升至 1300°C 恒温 6h), 合成新化合物 $\text{Sr}_2\text{CaMoO}_6$.

2. 晶面间距 d 值和衍射强度的测定

试样是用固态烧结合成的多晶体。 $\text{Sr}_2\text{CaMoO}_6$ 低温相的 X 射线粉末衍射数据是用 Gulnier-de Wolff 单色聚焦透射式照相机摄谱, FeK_α 辐射, 加 Si 作内标校正衍射角 θ 值, 测量 $\theta < 43^\circ$ 的全部衍射线条的位置, 同时用国产 Y-3 型 X 射线衍射仪, CuK_α 辐射, 电压为 40kV, 电流为 20mA, 收集 θ 在 5° 至 60° 内的全部衍射线条的强度和角度数据. 衍射线条的 d 值主要根据照相底片测得的数据, 而衍射强度数据则是根据衍射仪的结

表 1 $\alpha\text{-Sr}_2\text{CaMoO}_6$ 观察的晶面间距 d 值和强度与计算的晶面间距 d 值和强度的比较(室温, FeK_α)

序 号	$h\ k\ l$	$d_{\text{calc.}}$	$d_{\text{obs.}}$	$I_{\text{calc.}}$	$I_{\text{obs.}}$
1	1 0 0	8.1933		0.1	—
2	0 0 1	5.8410		0.2	—
3	0 1 0	5.7611		0	—
4	1 0 1	4.7561	4.7606	20	19
5	1 1 0	4.7127	4.7129	8.7	13
6	0 1 1	4.1017		1.7	—
7	2 0 0	4.0967		0	—
8	1 1 1	3.6677	3.6707	1.3	2
9	2 0 1	3.3540		0.1	—
10	2 1 0	3.3386		0	—
11	0 0 2	2.9205	2.9234	32	33
12	2 1 1	2.8985	2.8982	100	100
13	0 2 0	2.8805	2.8821	29	30
14	1 0 2	2.7510	2.7522	0.7	1
15	3 0 0	2.7311		0	—
16	1 2 0	2.7175		0	—
17	0 1 2	2.6049		0.6	—
18	0 2 1	2.5835		0	—
19	1 1 2	2.4825	2.4805	1.8	3
20	3 0 1	2.4740		0.5	
21	3 1 0	2.4678	} 2.4644	1.9	8
22	1 2 1	2.4639		2.6	
23	2 0 2	2.3781	2.3765	6.8	4
24	2 2 0	2.3563	2.3555	6.0	4
25	3 1 1	2.2733	2.2707	0.7	1
26	2 1 2	2.1982		0	—
27	2 2 1	2.1852		0	—
28	0 2 2	2.0508		35.8	
29	4 0 0	2.0483	} 2.0488	20.2	58
30	3 0 2	1.9948		0.1	
31	1 2 2	1.9895	} 1.9913	1.7	4
32	3 2 0	1.9819		0.1	
33	0 0 3	1.9470		0	—
34	4 0 1	1.9329		0	—
35	4 1 0	1.9300		0	—
36	0 3 0	1.9204		0	—

(续表 1)

序 号	$h\ k\ l$	$d_{\text{calc.}}$	$d_{\text{obs.}}$	$I_{\text{calc.}}$	$I_{\text{obs.}}$
37	1 0 3	1.8942	} 1.8828	0.3	2
38	3 1 2	1.8850		1.0	
39	3 2 1	1.8768		0.2	
40	1 3 0	1.8697		0.2	
41	0 1 3	1.8445	1.8454	1.4	1
42	2 2 2	1.8339	} 1.8020	1.3	—
43	4 1 1	1.8325		0.4	—
44	0 3 1	1.8243		0.2	—
45	1 1 3	1.7995		1.1	2
46	1 3 1	1.7807	} 1.6835	0.2	—
47	2 0 3	1.7585		0	—
48	2 3 0	1.7388		0	—
49	2 1 3	1.6819		15.9	12
50	4 0 2	1.6770	1.6775	8.5	10
51	4 2 0	1.6693	} 1.6665	11.1	31
52	2 3 1	1.6665		19.9	
53	3 2 2	1.6399		0.6	
54	5 0 0	1.6387		0	
55	0 2 3	1.6131	} 1.5811	0.1	—
56	4 1 2	1.6102		0.2	—
57	4 2 1	1.6051		0	—
58	0 3 2	1.6046		0.2	—
59	3 0 3	1.5854	} 1.5743	0.1	1
60	1 2 3	1.5827		1.1	
61	5 0 1	1.5777		1.0	
62	5 1 0	1.5761		0.3	
63	1 3 2	1.5747	} 1.5287	1.0	2
64	3 3 0	1.5709		0.2	
65	3 1 3	1.5286		0.8	
66	5 1 1	1.5217		0.2	
67	3 3 1	1.5170	} 1.4377	0.1	—
68	2 2 3	1.5009		0.2	—
69	2 3 2	1.4940		0.1	—
70	0 0 4	1.4602		3.6	2
71	4 2 2	1.4493	1.4484	18.3	17
72	0 4 0	1.4403	} 1.4377	5.0	3
73	1 0 4	1.4376		5.0	
74	5 0 2	1.4291		0.3	
75	5 2 0	1.4243		0.2	

果(列于表 1 中)。衍射仪的数据除个别重迭严重和极少数几条弱线(相对强度小于 3)不能分辨外,其余所有衍射线均与照片测量的数据十分一致。

$\text{Sr}_2\text{CaMoO}_6$ 高温相的研究是在国产 Y-3 型高温 X 射线衍射仪上进行的。铂片为加热体, CuK_α 辐射, Ni 滤波, 用标准 Si 校正。晶面间距 d 值和衍射强度数据都是根据高温衍射仪的结果(列于表 2 中)。

表 2 β - $\text{Sr}_2\text{CaMoO}_6$ 观察的晶面间距 d 值和强度与计算的晶面间距 d 值和强度的比较 (800°C, CuK_α)

序 号	$h\ k\ l$	$d_{\text{calc.}}$	$d_{\text{obs.}}$	$I_{\text{calc.}}$	$I_{\text{obs.}}$
1	1 1 1	4.781	4.764	11	6
2	2 0 0	4.140		1.0	—
3	2 2 0	2.928	2.913	100	100
4	3 1 1	2.497	2.499	4	5
5	2 2 2	2.390	2.380	10	10
6	4 0 0	2.070	2.058	42	42
7	3 3 1	1.900		1.0	—
8	4 2 0	1.852		0	—
9	4 2 2	1.690	1.684	45	53
10	5 1 1	}1.594	1.597	0.1	1
11	3 3 3			2.7	
12	4 4 0	1.464	1.459	27	30
13	5 3 1	1.400	1.402	2.4	1
14	4 4 2	}1.380		0	—
15	6 0 0			0	
16	6 2 0	1.309	1.307	23	25
17	5 3 3	1.263		0	—
18	6 2 2	1.248	1.249	1.7	1
19	4 4 4	1.195	1.194	9	5
20	5 5 1	}1.160	1.159	1.2	1
21	7 1 1			0.4	
22	6 4 0	1.148		0	—
23	6 4 2	1.107	1.104	33	29
24	5 5 3	}1.078		0	—
25	7 3 1			0	
26	8 0 0	1.035	1.037	5.0	2
27	7 3 3	1.012		0	—
28	8 2 0	}1.004		0	—
29	6 4 4			0	
30	6 6 0	}0.9759	0.9736	8	21
31	8 2 2			11	
32	7 5 1	}0.9562		0	—
33	5 5 5			0	
34	6 6 2	0.9499		0	—
35	8 4 0	0.9258	0.9244	16	18
36	7 5 3	0.9090		0	—

3. 差热分析

在相变的研究中, 差热分析是用国产 CR-G 型高温微差热分析仪。升、降温速率为 10°C/min, 测量精度为 $\pm 5^\circ\text{C}$ 。相变点取开始发生热效应时所对应的温度。

三、相 变

1. 相变的发现

合成的新化合物 $\text{Sr}_2\text{CaMoO}_6$ 经差热分析, 得到升、降温差热分析曲线如图 1.

从图 1 中可以看到, 767°C 有一个热峰, 升温吸热, 降温时放热, 反复升降温重复性很好. 差热分析后, 试样没有熔化, 也没有失重, 差热分析前后的 X 射线物相一致, 因此可以肯定 767°C 的热峰是一个可逆相变热峰. 相变温度为 $(767 \pm 5)^\circ\text{C}$.

2. X 射线物相分析

从表 1 和表 2 可以看到, 高温衍射花样与室温衍射花样不同, 高温的一条衍射线在室温一般劈裂成二条甚至三条线. 除此之外, 在室温衍射花样上还多出一些弱线. 经 X 射线晶体学研究确定:

1) $\text{Sr}_2\text{CaMoO}_6$ 的室温相是属正交晶系, 空间群为 $Pmm2$. 室温下的点阵常数为

$$a_{\text{正}} = 8.1933 \text{ \AA}, b_{\text{正}} = 5.7611 \text{ \AA}, c_{\text{正}} = 5.8410 \text{ \AA}.$$

测量密度 $D_m = 4.97 \text{ g/cm}^3$, $Z = 2$, 计算密度 $D_x = 4.904 \text{ g/cm}^3$ (见第五部分).

2) $\text{Sr}_2\text{CaMoO}_6$ 的高温相是面心立方结构, 空间群为 $Fm3m$. 800°C 时的点阵常数为 $a = 8.281 \text{ \AA}$, $Z = 4$, 计算密度 $D_x = 4.76 \text{ g/cm}^3$ (见第四部分).

说明 $\text{Sr}_2\text{CaMoO}_6$ 在不同温度下具有不同的晶体结构, 即随温度的变化会发生相变.

3. 高温相点阵与低温相点阵的相互关系

由 $\text{Sr}_2\text{CaMoO}_6$ 低温相的点阵常数可知, $b_{\text{正}} \approx c_{\text{正}}$, $a_{\text{正}} \approx \sqrt{b_{\text{正}}^2 + c_{\text{正}}^2}$, 说明这个正交相可能是由 $b_{\text{正}}$ 与 $c_{\text{正}}$ 组成的平行四边形的对角线和 $a_{\text{正}}$ 组成的立方相畸变而成的. 而 $\text{Sr}_2\text{CaMoO}_6$ 的高温相恰好是立方, 而且点阵常数 $a_{\text{立}} \approx a_{\text{正}}$, 但略大于室温的 $a_{\text{正}}$, 这是由于热膨胀所致, 证明了上述论述.

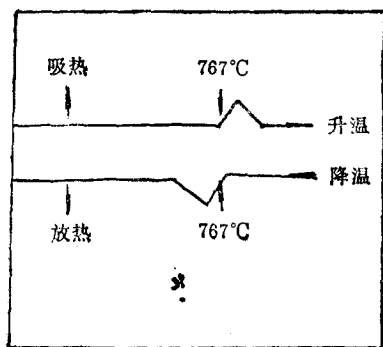


图 1 差热分析曲线

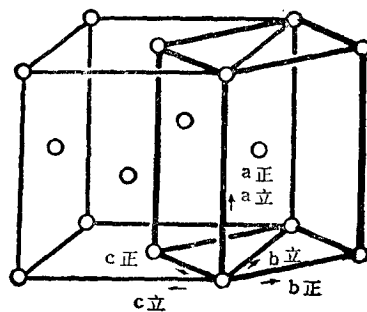


图 2 $\text{Sr}_2\text{CaMoO}_6$ 高温相点阵与低温相点阵的相互关系

从室温至 767°C 是低温相, 属正交晶系, 称它为 $\alpha\text{-Sr}_2\text{CaMoO}_6$. 在 767°C 至熔点之间是高温相, 为面心立方结构, 命名为 $\beta\text{-Sr}_2\text{CaMoO}_6$.

高温相点阵与低温相点阵之间的相互关系如图 2 所示, 它们之间在相变点时的点阵变换如下:

$$a_{\text{立}} = a_{\text{正}}, b_{\text{立}} = b_{\text{正}} + c_{\text{正}}, c_{\text{立}} = -b_{\text{正}} + c_{\text{正}}; \quad (1)$$

$$a_{\text{正}} = a_{\text{立}}, b_{\text{正}} = \frac{1}{2}(b_{\text{立}} - c_{\text{立}}), c_{\text{正}} = \frac{1}{2}(b_{\text{立}} + c_{\text{立}}), \quad (2)$$

其中 $b_{\text{正}} = c_{\text{正}}, a_{\text{立}} = b_{\text{立}} = c_{\text{立}}$.

当由正交相变为立方相时, 晶胞加大一倍, 可由计算密度看到, $\text{Sr}_2\text{CaMoO}_6$ 在 800°C 时的计算密度近似地等于室温时的密度(但略小些, 这是由于体积稍微膨胀所致)。而这时单胞所含化学式量为 4, 正好等于室温时单胞所含化学式量的二倍, 充分证实上面的论述。当低温相是体心正交时, 则可以直接相变成高温相的面心立方, 这可由图 2 看出。这一相变是可逆的且属于一级位移型相变。

四、 $\beta\text{-Sr}_2\text{CaMoO}_6$ 晶体结构的测定

$\beta\text{-Sr}_2\text{CaMoO}_6$ 在 800°C 时的 X 射线粉末衍射线很少, 用 Hess-Lipson 法^[9]很容易地就能判断出它属于立方晶系, 可用修正后的点阵常数 $a = 8.281 \text{ \AA}$ 赋予全部衍射线以面指数 (hkl) (见表 2), 点阵常数的误差小于 $\pm 0.002 \text{ \AA}$ 。从所标定的面指数和消光规律可以看出, $\beta\text{-Sr}_2\text{CaMoO}_6$ 属面心立方, 可能的空间群为 $Fm\bar{3}m$, $F432$ 和 $F43m$ 。先用 $Fm\bar{3}m$ 进行计算。

用下列各原子位置计算的相对强度与观测的相对强度符合得很好(见表 2)。计算强度经 LP 因子、多重因子、比例因子和温度因子 ($B = 0.8 \text{ \AA}^2$) 修正, 偏离因子 $R = \sum |I_{\text{calc.}} - I_{\text{obs.}}| / \sum I_{\text{calc.}} = 10.8\%$ 。

8 个 Sr^{+2} 离子分布在 $8(c)$ 等效位置; 4 个 Ca^{+2} 离子分布在 $4(b)$ 等效位置; 4 个

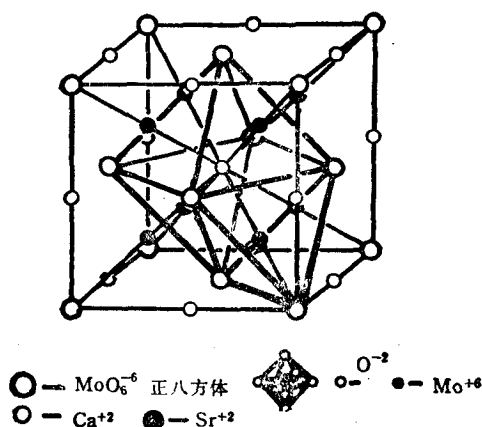


图 3 $\beta\text{-Sr}_2\text{CaMoO}_6$ 的晶体结构

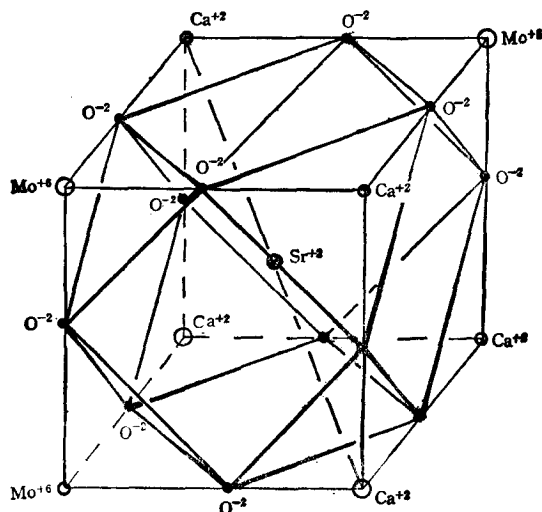


图 4 $1/8$ 个晶胞中, Sr^{+2} 离子的 12 个 O^{2-} 配位

Mo^{+6} 离子分布在 4(a) 等效位置; 24 个 O^{-2} 离子分布在 24(e) 等效位置。其中参数 x 经取各种不同的值进行计算, 以 $x = 0.23$ 强度符合最好, 参数的误差小于 ± 0.01 , 证实空间群为 $Fm3m$ 。

$\beta\text{-Sr}_2\text{CaMoO}_6$ 的晶体结构如图 3。由图 3 可见, $\beta\text{-Sr}_2\text{CaMoO}_6$ 的晶体结构是由 MoO_6^{6-} 基团堆砌成面心立方的框架, Ca^{+2} 离子位于 MoO_6^{6-} 基团堆砌成的正八面体的中心, Sr^{+2} 离子位于 MoO_6^{6-} 基团堆砌成的正四面体的空位中, 更具体地 Sr^{+2} 离子是位于 SrO_{12} 正多面体的中心(见图 4), 正八面体和正四面体相间地紧密堆积。 MoO_6^{6-} 基团是由 6 个 O^{-2} 离子组成正八面体, Mo^{+6} 离子位于其中心。与 $\beta\text{-Sr}_2\text{CaWO}_6$ ^[1] 的晶体结构相同, 只是 W^{+6} 离子的位置为 Mo^{+6} 离子所占据。

图 4 是在 1/8 个晶胞中 Sr^{+2} 离子的 12 个 O^{-2} 配位的情况, 12 个 O^{-2} 离子组成正 14 面体, Sr^{+2} 离子位于其中心。

五、 $\alpha\text{-Sr}_2\text{CaMoO}_6$ 晶体结构的测定

用 Hess-Lipson 分析法, 定出 $\alpha\text{-Sr}_2\text{CaMoO}_6$ 属正交晶系, 点阵常数经修正后为

$$a = 8.1933 \text{ \AA}, b = 5.7611 \text{ \AA}, c = 5.8410 \text{ \AA}.$$

其误差小于 $\pm 0.001 \text{ \AA}$ 。用带温度计的比重瓶测得密度为 $D_m = 4.97 \text{ g/cm}^3$, 误差小于 $\pm 0.05 \text{ g/cm}^3$ 算出每晶胞含化学式量 $Z = 2$, 计算密度 $D_x = 4.904 \text{ g/cm}^3$ 与测量值一致。用上述点阵常数可将 θ 角为 43° (FeK_α 辐射) 内的所有衍射线进行指数标定 (见表 1)。

$\alpha\text{-Sr}_2\text{CaMoO}_6$ 晶体经测定, 具有压电效应, 因此其结构不具对称中心。从表 1 和文献[1]的表 1, 可以看出, $\alpha\text{-Sr}_2\text{CaMoO}_6$ 与 $\alpha\text{-Sr}_2\text{CaWO}_6$ 的强线基本一致, 只是线条位置有一相对位移, 线条的相对强度相近, 可以初步确定它的空间群亦为 $Pmm2$ 。它也与 $\alpha\text{-Sr}_2\text{CaWO}_6$ 一样具有赓体心格子的特征。因此, 这个正交结构的角顶和体心位置由 MoO_6^{6-} 八面体占据, 即 2 个 Mo^{+6} 分别占据 1(a) 和 1(d) 等效位置; 考虑到 $\alpha\text{-Sr}_2\text{CaMoO}_6$ 是由高温 $\beta\text{-Sr}_2\text{CaMoO}_6$ 畸变而成的, 因此 Ca^{+2} 和 Sr^{+2} 离子应基本上保持位于由 MoO_6^{6-} 所组成的八面体和四面体空位中, 所以 2 个 Ca^{+2} 离子分别占据 1(b) 和 1(c) 等效位置; 4 个 Sr^{+2} 离子分别占据 2(e) 和 2(f) 等效位置; 12 个 O^{-2} 离子则分别占据 2(g), 2(g), 2(h), 2(h), 2(e) 和 2(f) 等效位置。

计算时参考了 $\alpha\text{-Sr}_2\text{CaWO}_6$ ^[1] 的各原子坐标, 各原子坐标参数的误差, 重原子小于 ± 0.01 , O 原子小于 ± 0.015 。计算结果列于表 1 中, 计算强度经过 PL 因子、多重因子、温度因子 ($B = 0.6 \text{ \AA}^2$) 和比例因子修正, 偏离因子 $R = 10.5\%$ 。从表 1 可以看出, 计算强度与观察强度符合得很好, 证明 $\alpha\text{-Sr}_2\text{CaMoO}_6$ 的空间群为 $Pmm2$ 。

$\alpha\text{-Sr}_2\text{CaMoO}_6$ 的各原子坐标列于表 3, 部分键长列于表 4 (只列出最近邻的键长) 中, 键长的误差小于 $\pm 0.1 \text{ \AA}$, 它们基本上符合一般钼酸盐的键长。

$\alpha\text{-Sr}_2\text{CaMoO}_6$ 的晶体结构见图 5。由键长和图 5 可见, MoO_6^{6-} 八面体有微小的畸变, 在 $x = 0$ 的 yz 平面上, MoO_6^{6-} 八面体和 Ca^{+2} 离子沿 z 方向移动了 0.05 周期, 相当于移动了 $0.29 \text{ \AA}$ 。在 $y = 0$ 的 xz 平面上, 两个 Sr^{+2} 离子沿着 x 方向相向地各移动了 0.01 周期, 相当于各移动了 $0.08 \text{ \AA}$ 。而在 $z = 0$ 的 xy 平面上的两个 Sr^{+2} 离子, 则沿

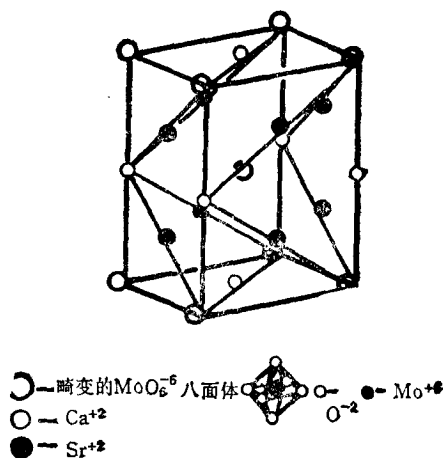
表 3 α - $\text{Sr}_2\text{CaMoO}_6$ 各原子坐标

	x	y	z	x	y	z
2Mo^{+6}	0.00	0.00	0.95	0.50	0.50	0.50
2Ca^{+2}	0.00	0.50	0.45	0.50	0.00	0.00
4Sr^{+2}	0.26	0.00	0.50	0.74	0.00	0.50
12O^{-2}	0.25	0.50	0.01	0.75	0.50	0.01
	0.00	0.23	0.18	0.00	0.77	0.18
	0.00	0.77	0.72	0.00	0.23	0.72
	0.50	0.27	0.73	0.50	0.73	0.27
	0.50	0.27	0.27	0.50	0.73	0.73
	0.23	0.00	0.95	0.77	0.00	0.95
	0.27	0.50	0.50	0.73	0.50	0.50

表 4 α - $\text{Sr}_2\text{CaMoO}_6$ 的原子间距

	键 长 $\text{\AA}$					
$\text{Mo}_1\text{-O}$	1.89	1.89	1.88	1.89	1.89	1.88
$\text{Mo}_2\text{-O}$	1.89	1.89	1.88	1.89	1.89	1.88
$\text{Sr}_1\text{-O}$	3.13	2.82	2.84	2.84	2.64	2.88
$\text{Sr}_2\text{-O}$	3.13	2.82	2.84	2.84	2.64	2.88
	3.13	2.82	2.84	2.84	2.64	2.88
	3.13	2.82	2.84	2.84	2.64	2.88
$\text{Sr}_3\text{-O}$	2.76	3.08	2.87	2.94	2.91	2.87
	2.76	3.08	2.87	2.94	2.91	2.87
	2.76	3.08	2.87	2.94	2.91	2.87
$\text{Sr}_4\text{-O}$	2.76	3.08	2.87	2.94	2.91	2.87
$\text{Ca}_1\text{-O}$	2.22	2.22	2.23	2.22	2.22	2.23
$\text{Ca}_2\text{-O}$	2.22	2.22	2.23	2.22	2.22	2.23
O-O	2.67	2.65	2.69	2.67		
O-O	2.67	2.99	2.69	2.65	2.67	2.99
O-O	2.69	2.67	2.65	2.67		
O-O	2.69	2.99	2.67	2.65	2.99	2.67
O-O	2.67	2.67	2.99	2.67	2.67	2.99
O-O	2.99	2.67	2.67	2.99	2.67	2.67
O-O	2.65	2.69	2.67	2.67		
O-O	2.69	2.65	2.67	2.99	2.67	2.99
O-O	2.65	2.67	2.69	2.67		
O-O	2.65	2.99	2.67	2.69	2.99	2.67
O-O	2.67	2.67	2.99	2.67	2.67	2.99
O-O	2.99	2.67	2.67	2.99	2.67	2.67

着 z 方向同向地移动了 0.01 周期, 相当于移动了 $0.06 \text{\AA}$ 。从上述情况可以看出, b 轴减小, c 轴增大, a 轴变化很小, 即 y, z 方向畸变度大, 而 x 方向畸变度小。 Ca^{+2} 离子位于畸变的 MoO_6^{4-} 八面体堆砌成的畸变的八面体空位中, 而 Sr^{+2} 离子则位于畸变的 MoO_6^{4-} 八面体堆砌成的畸变的四面体空位中, 更具体地是位于畸变的 SrO_{12} 多面体的空位中。

图5 $\alpha\text{-Sr}_2\text{CaMoO}_6$ 的晶体结构

六、讨 论

$\text{Sr}_2\text{CaMoO}_6$ 与 Sr_2CaWO_6 的差别在于: W^{+6} 离子的位置为 Mo^{+6} 离子所占据, 但 Mo^{+6} 离子的离子半径与 W^{+6} 离子的离子半径几乎相等, 只略微小些。 $\text{Sr}_2\text{CaMoO}_6$ 随温度变化也发生由立方相到正交相的相变, 其发生相变的原因与文献[4]所述的一致, 也是因为 Sr^{+2} 离子替代了 Ba^{+2} 离子, 对于 Ba^{+2} 离子适合的空间, 对于 Sr^{+2} 离子则偏大, 由于 Sr^{+2} 离子要求较小的空间, 晶胞体积就要缩小, Ca^{+2} 离子所位于的八面体空位也同时缩小, 这样, Ca^{+2} 离子就受到挤压, 离子虽有一定的压缩率, 当挤压超过 Ca^{+2} 离子的容忍极限时, 则结构不稳定, 或打乱重排; 或发生畸变, 离子产生位移。这时就发生相变。在 $\text{Sr}_2\text{CaMoO}_6$ 中是发生畸变, 发生一级位移型相变。

表5 三个化合物的畸变度和相变温度的比较

化 合 物	畸 变 度			相变温度
	$ a - b' (\text{\AA})$	$ b' - c' (\text{\AA})$	$ a - c' (\text{\AA})$	
Sr_2CaWO_6	0.0467	0.1156	0.0683	860℃
$\text{Sr}_2\text{CaMoO}_6$	0.0459	0.1130	0.0671	767℃
Sr_2CdWO_6	0.0446	0.1063	0.0617	807℃

表5列出 Sr_2CaWO_6 , $\text{Sr}_2\text{CaMoO}_6$ 和 Sr_2CdWO_6 三个化合物的畸变度^[4]与相变温度的比较。从表5可以看出, Sr_2CaWO_6 的畸变度最大, $\text{Sr}_2\text{CaMoO}_6$ 次之(但几乎相等), Sr_2CdWO_6 最小; 但相变温度并不完全是按上述顺序, 而是 $\text{Sr}_2\text{CaMoO}_6$ 最低, Sr_2CdWO_6 次之, Sr_2CaWO_6 最高。

一般讲来, 畸变度越大所需要消除畸变的相变温度越高, 这对同一体系的化合物来说是完全正确的^[4,5]。但对于原子基团内元素轻重差别较大的不同化合物来说, 则要稍加修

正。

$\text{Sr}_2\text{CaMoO}_6$ 与 Sr_2CaWO_6 的畸变度基本相同, 但相变温度却低近百度, 甚至比 Sr_2CaWO_6 的相变温度还低, 很明显的原因是 Mo^{+6} 离子比 W^{+6} 离子轻得多。由于 Mo^{+6} 离子轻, 在同样升高的温度下, 可以想到 Mo^{+6} 离子热运动加剧的速度会明显大于 W^{+6} 离子, 热运动加剧的直接结果是导致表观离子半径的增大, 因为热运动加剧不仅是振动频率增加, 而且振幅也会相应增大。晶胞之所以会热胀冷缩, 就是由于各种离子的半径在不同程度上的增大和缩小。由于 Mo^{+6} 离子的半径增大的速度要大于 W^{+6} 离子, 可以预期在某一温度下 (低于 Sr_2CaWO_6 的相变温度), Mo^{+6} 离子的半径会大于相同温度下的 W^{+6} 离子的半径, 同样, MoO_6^{-6} 八面体会大于 WO_6^{-6} 八面体, 那么, 由 MoO_6^{-6} 八面体堆砌成的八面体空位 (Ca^{+2} 离子占据的位置) 会大于 WO_6^{-6} 八面体堆砌成的八面体空位, 并满足 Ca^{+2} 离子的要求, 则畸变会消失 (发生相变), 即 $\text{Sr}_2\text{CaMoO}_6$ 的相变温度会低于 Sr_2CaWO_6 的相变温度。

[1] 傅正民、李文秀、梁栋材, 中国科学 A 辑, (2)(1983), 185; *Scientia Sinica (series A)*, 26(1983), 835.

[2] 傅正民、李文秀、张玉苓、田静华, 硅酸盐学报, 9(1981), 90.

[3] L. V. Azároff, M. J. Buerger, *The Powder Method in X-ray Crystallography*, McGraw-Hill Book Co., New York, (1958).

[4] 傅正民, 中国科学 A 辑, (11)(1990), 1169.

[5] 傅正民、李文秀、徐盘祥、詹静子、祁小贞, 物理学报, 33(1984), 1427.

PHASE TRANSITION AND CRYSTAL STRUCTURE OF A NEW COMPOUND — $\text{Sr}_2\text{CaMoO}_6$

FU ZHENG-MIN

Institute of Physics, Academia Sinica, Beijing 100080

LI ZHEN-WU LI WEN-XIU

Department of Physics, Shanxi University, Taiyuan 030006

(Received 30 December 1990)

ABSTRACT

A new compound $\text{Sr}_2\text{CaMoO}_6$ has been synthesized by solid state sintering. The phase transition of this compound was investigated by means of DTA, X-ray powder diffraction, precise measurement of lattice parameters and other methods. It is discovered that the compound has a displacive phase transition of the first order at $(767 \pm 5)^\circ\text{C}$. The low temperature phase, α - $\text{Sr}_2\text{CaMoO}_6$, belongs to orthorhombic system, with space group $\text{Pmm}2$, its lattice parameters at room temperature are: $a=8.1933\text{\AA}$, $b=5.7611\text{\AA}$ and $c=5.8410\text{\AA}$, the measured density is $D_m=4.97\text{g/cm}^3$, and each unit cell contains two formula weight. The high temperature phase, β - $\text{Sr}_2\text{CaMoO}_6$, belongs to the cubic system, with space group $\text{Fm}3\text{m}$ and the lattice parameter is $a=8.281\text{\AA}$ at 800°C ; $Z=4$. The calculated density is $D_c=4.76\text{g/cm}^3$.

The crystal structures of α - $\text{Sr}_2\text{CaMoO}_6$ and β - $\text{Sr}_2\text{CaMoO}_6$ was also determined by means of the X-ray polycrystal diffraction method. The character of the structure and the factors influencing phase transition temperature are discussed.

PACC: 6470K; 6110