

α 磷酸锂的生长机制和绝对构型*

李蔭远 范海福 賈寿泉**

(中国科学院物理研究所)

提 要

在过饱和溶液中生长的 α -LiIO₃ 单晶沿 c 轴方向两端生长率的显著差异来自晶体的电极性。用对碘原子有反常散射的 X 射线衍射分析方法测定了我们生长的单晶的绝对构型,并由正负离子分布的偏向,推知其快生长端是正电极。实验显示出籽晶片负极面周缘上长出的寄生晶体是由过饱和溶液中的微晶以正极向上的方位落在负极面上发育而成的。我们观察到寄生晶体与主晶体的旋光方向相反。因之,寄生晶体和主晶体的关系既是电孪生又是反构型孪生。从化学物理的一般认识,可以认为 α -LiIO₃ 的生长机制由以下几个因素所决定:(1)靠近正电极表面的溶液中 IO₃⁻ 的浓度局部地高于 Li⁺,而在负极表面则与此相反。(2) Li⁺ 在溶液中热骚动速度比 IO₃⁻ 约大 8 倍,而 IO₃⁻ 在进入点阵时必须逐渐调整其方位。前者对进入点阵的阻碍可能大于后者。(3)生长的过程是正电极表面先吸附 IO₃⁻,然后因电荷不平衡再促使 Li⁺ 进入点阵位。这两个步骤循环往复形成晶体的生长。负极表面的生长过程恰好是相反的次序。这一设想的机制曾经预见到快生长端为正电极并可以说明负极上的寄生晶体大多数在其周缘长出的事实。最后,从孪生边界应变大小的差别解释了反构型电孪生较之同构型电孪生占优势和电孪生不自发成核的实验事实。

一、引 言

α 磷酸锂是一种特性很显著的极性晶体。其晶体结构属于 C₂ 空间群,各原子在单胞中的位置已被测出^[1,2]。由于它在激光倍频技术上的应用^[3],并且能够从水溶液中生长出大块的宏观完整晶体而引起人们的重视。在《物理》1972年第一期中我们报导了生长 α -LiIO₃ 的工作^[4]。其生长习性中有一突出现象: z 轴相反两端的生长率有明显的差异。 α -LiIO₃ 既然是极性晶体,其一端为电正极而另一端为电负极,则两端生长率不等是很自然的。但过去在水溶液生长晶体的工作中,很少有这样明确地观察到生长率极化现象的事例。如在水溶液中,KDP型晶体的生长温度在极性转变点(铁电-顺电态的居里温度)以上,籽晶两端本身就是对称的,不可能有生长率极化现象。

人们必然要问, α -LiIO₃ 的快生长端是正电极,还是负电极?这是从生长晶体的实践中提出的一个物理学问题。它的判定,对我们理解 α -LiIO₃ 从水溶液中生长的微观过程是十分必要的。我们曾在观察到生长率极化的当时,即根据一般物理学知识推论出,快生长端是晶体的正电极^[4]。其理由如下:LiIO₃ 分子在其过饱和溶液中,部分地电离为 Li⁺

* 1972年8月31日收到。

** 署名者为集体工作的执笔人。

与 IO_3^- 离子。在溶液中接近晶体正极表面的小范围内, IO_3^- 的浓度高于 Li^+ , 而在接近晶体负极表面的小范围内则与此相反。在正极表面必然是 IO_3^- 离子优先进入点阵, 这是第一步; 然后由于电荷的不平衡, 又迫使 Li^+ 进入相应的点阵位, 这是第二步。这两个步骤反复循环, 晶体乃得不断生长。在负极表面, 两种离子进入点阵的次序刚好相反。显然可见, 基于静电价的电荷不平衡所产生的效果, 远大于晶体的电极性所产生的作用。因此对于两极生长中的第二步来说, Li^+ 和 IO_3^- 的沉积都是容易完成的; 而两极生长的快慢主要决定于第一步的难易。必须注意到, IO_3^- 的质量为 Li^+ 的 60 倍, 故在同一温度下 Li^+ 的运动(热骚动)速度约为 IO_3^- 的 8 倍, 从而使 IO_3^- 进入正极表面的机会比 Li^+ 进入负极表面的机会大得多。虽然, IO_3^- 进入其点阵位置之前必须调整其方位以适应点阵的要求(即所谓需要冻结其转动自由度); 但由此因素引起的阻碍作用与热骚动速度差 8 倍的影响相比是较小的, 因为 IO_3^- 在进入点阵位之前, 它的取向应该逐渐调整到基本上适合于点阵的要求了。因此, 我们认为, 在关键的第一步中, IO_3^- 在正极表面比 Li^+ 在负极表面更容易进入点阵位置, 其结果必然是正极的一端显著地比负极生长得快。换言之, 快生长端应该是晶体的正电极。

“只要自然科学在思维着, 它的发展形式就是假说。”(恩格斯:《自然辩证法》)当然, 上面的假说有待于实验来判断其正确与否。测定极化晶体正负极的实验方法历来采用晶体的热电效应, 即当温度改变时, 观察极化强度的变化来定出正负电极。但是我们在工作中, 决定采用对碘原子有反常散射的 X 射线衍射分析的方法, 测定我们生长出的单晶的绝对构型。使用这一方法有如下的优点: 第一, 它避免了当温度改变时未能达到晶体温度均匀一致而产生的赝热电效应所引起的干扰; 第二, 实验结果可以得到比辨认正负极方向更为丰富的有关晶体物理的认识。实验结果证实了上述假说的推测是正确的, 这已在前一篇文章^[4]中简单提到。 $\alpha\text{-LiIO}_3$ 的两种绝对构型如图 1 所示¹⁾。直至目前为止, 我们培养出的大单晶属于该图中的(b)即 L 型。图 2 是 L 型结构的立体示意图。

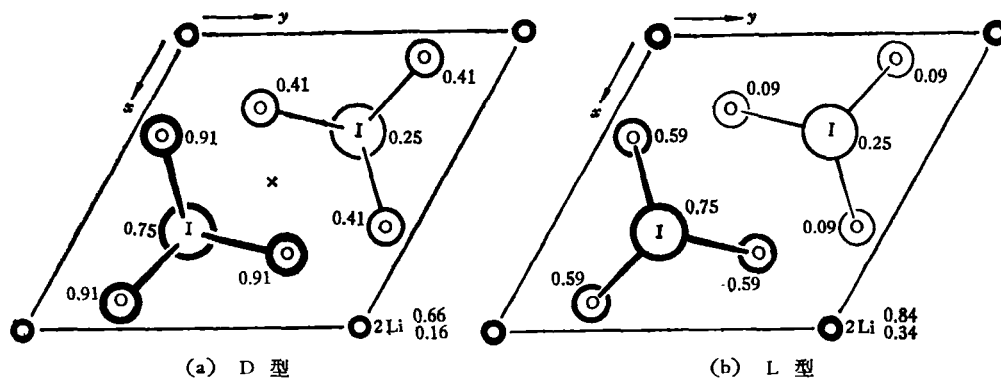
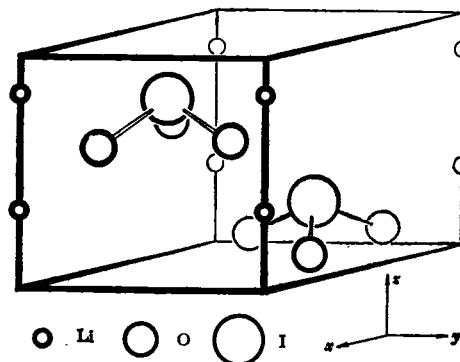


图 1 $\alpha\text{-LiIO}_3$ 晶体两种绝对构型的 xy 面投影

以下较详细地叙述为测定 $\alpha\text{-LiIO}_3$ 的绝对构型而进行的衍射分析。然后依次讨论旋光性的测定及两种构型与左右旋光性的对应、寄生晶体(慢生长端出现的电孪生晶体)与主晶体间在构型上的关联。

1) 为了同后面的旋光性测定相对应, 此处两种绝对构型就用 D 型与 L 型来表示。

图 2 L 型 α 磷酸锂绝对构型的三维图

二、绝对构型的测定

早在 1931 年 Zachariassen 和 Barta^[5] 将 α -LiIO₃ 的空间群定为 D_6^2 , 根据他们的结构参数, Li 和 I 都处在以 6 个 O 为顶点围成的八面体之中心. 后来观察到六次对称的 LiIO₃ 小晶体生长形态的极性^[1]; 同时, 一些年来从晶体结构数据的积累, 发现在其它碘酸盐晶体中, 存在着 (IO₃) 集团的基本组分, 即 I 不在八面体中心^[1]. 因之, α -LiIO₃ 的结构必须重新测定. 1966 年有两处^[1,2] 独立地用单晶衍射分析定出这一晶体的结构, 其空间群应为 C_6^2 而不是 D_6^2 , 每单胞含有两个分子, $a = 5.48 \text{ \AA}$, $c = 5.17 \text{ \AA}$ (略值), 并给出了各原子的空间位置. 值得注意的是, (IO₃) 集团中的 I-O_I 和集团之间的 I-O_{II} 次近邻的距离各为 1.82 \AA 和 2.87 \AA , 差别很大. (IO₃) 集团的三个在垂直于 c 轴的同一直线上的 O_I 在 z 方向上与 I 只相距 $0.16c$, 而三个次近邻 O_{II} 在 z 方向上与 I 之距离为 $0.34c$.

图 1 是按照 [2] 的数据绘出的 α -LiIO₃ 两种绝对构型在 xy 面的投影, 其中标出了各原子的 z 方向上的坐标 (以 c 为单位). 两种绝对构型来自 C_6 群缺乏对称中心. 如以单胞的几何中心实施一反演操作, 则 D 变成 L, 而 L 变成 D, 但它们二者无论通过何种平移和转动, 都不能使其重合. α -LiIO₃ 的两种绝对构型属于同一个空间群²⁾. 从图 1 中两个 Li⁺ 和两个 IO₃⁻ 的 z 坐标偏离 $z=0.5c$ 的情况, 容易看出 D 型的正电极指向图面的后方, 而 L 型的正电极则朝着读者. 图 2 将 L 构型绘作立体图象, 将正电极方向作为 +z 方向. 应该注意到 IO₃⁻ 的三个 O 构成的等边三角形位于 I 的下方. 如果同样也将 D 构型画成三维的表示, 与图 2 的差别仅在于 IO₃⁻ 的三个 O 处在 I 的上方, 其 xy 坐标与 L 型者相同; 另外, 两个 Li⁺ 往 -z 方向平移 $0.18c$, 因而其正电极为 -z 方向 (参见图 5).

对于非中心对称晶体, 用一般 X 射线衍射方法, 只能测出原子之间的相对位置; 如果使用对晶体中某种原子有反常散射的 X 射线进行衍射分析, 即可以通过 hkl 和 $\bar{h}\bar{k}\bar{l}$ 衍射的强度之差和理论计算相比较, 从而定出绝对构型^[6]. α 磷酸锂在 c 方向上有一偶次轴, 因此可以将 hkl 型衍射和 $\bar{h}\bar{k}\bar{l}$ 型衍射作为比较对, 来确定绝对构型. 文献 [1] 和 [2] 均只测定

2) 有些晶体结构的两种绝对构型属于不同的空间群. 如 α 水晶的左旋型为 $D_6^2(C_3, 2)$, 右旋型为 $D_6^2(C_3, 2)$. 3_2 与 3_1 之间为左右手螺旋的关系: $3_2 = 3_1$. 但是, $6_3 = 6_3$, 故具有 $2_1, 4_2$ 和 6_3 这类螺旋轴的绝对构型属于同一个空间群, 不能以左右手螺旋来描述两种构型之差异.

了相对构型,没有研究所用样品的绝对构型问题。

我们利用 X 射线反常散射效应测定了 α -LiIO₃ 晶体的绝对构型。此工作是以文献[1]的结构参数为基础并参考了文献[7]的部分计算结果。

由于碘酸锂晶体对所用 X 射线的吸收系数相当大,要保证测量结果的可靠性,必须在测量 hkl 和 $h\bar{k}l$ 两种类型的衍射时尽可能地使 X 射线在晶体中通过的路程相等。从粗略的估算得知,要使由吸收引起的测量误差小于 5%,光程差就不得超过 5μ 。因此采用自发成核生长出的小颗单晶显然是不合适的。我们采用在大块平板单晶上作对称背反射测量的办法,其原理如下(参见图 3):取晶体表面(粗线)为(100)面,则[001]方向平行于晶体

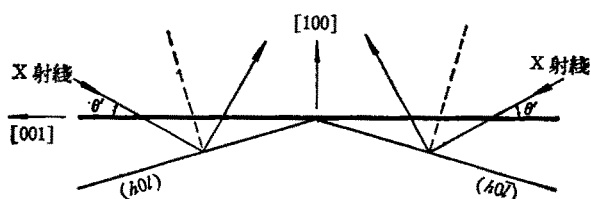


图 3 在选定的单晶平面上作对称背反射测量的示意

表面;令晶体表面垂直于纸面而[001]方向与纸面平行,则所有(h0l)和(h0 \bar{l})晶面均垂直于纸面并左右对称。此时 X 射线若从左边以 θ' 角掠射,可获得(h0l)晶面的反射;从右边以 θ' 角掠射,则可获得(h0 \bar{l})的反射。只要晶体表面准确平行于(100),则产生 h0l 衍射时同产生 h0 \bar{l} 衍射时 X 射线在晶体中的路程就完全相等。在一般实验条件下,当晶体表面同(100)面相差 1° 时,所引起的光程差也只有 5μ 左右。因此,这种方法对晶体加工要求不高,而结果又比较可靠。

我们从一个碘酸锂的大晶体上切下两块作为样品。其中之一磨出一个平整的(100)表面(最大偏差为 0.7°),用前述方法测量了 201-20 $\bar{1}$, 501-50 $\bar{1}$, 502-50 $\bar{2}$, 505-50 $\bar{5}$, 050-5 $\bar{5}$ 0, 220-4 $\bar{2}$ 0 等 6 对衍射的强度,后面两对是作为“空白对照”测量的。另外一块磨出(001)及(00 $\bar{1}$)两个平整的表面,其平行度偏差小于 $1'$,在此晶体上测量了 002-00 $\bar{2}$ 及 004-00 $\bar{4}$ 两对衍射的强度。测量结果见表 1。表中数据表明,由对称元素联系的衍射对 050-

表 1 α -LiIO₃ 的部分衍射强度关系

衍 射 对	根据文章[1]计算出的 ($I_1 - I_2$) 的符号 ³⁾		实 验 测 量 结 果	
	D 型	L 型	$\left(\frac{I_1 - I_2}{I_1}\right) \times 100\%$	所用 x 射线
201-20 $\bar{1}$	-	+	+35	CrK α
501-50 $\bar{1}$	-	+	+13	CoK β
502-50 $\bar{2}$	+	-	-29	CuK α
505-50 $\bar{5}$	+	-	-31	W $L\beta$
002-00 $\bar{2}$	+	-	-12	W $L\beta$
004-00 $\bar{4}$	-	+	+25	W $L\beta$
050-5 $\bar{5}$ 0	0	0	-4	CoK α
220-4 $\bar{2}$ 0	0	0	+7	CoK α

3) D 型一行下的符号是根据文献[1]的原子参数直接计算的结果;L 型的符号自然是与 D 型者相反。 I_1 和 I_2 分别是衍射对中前者和后者的强度。

550 及 $220\text{-}4\bar{2}0$, 其强度的相对差值为 5% 左右 (此差值主要是由于光程差引起的), 与理论估算相符。而由“附加对称中心”联系的衍射对, 其强度的相对差值多在 20% 以上, 最小的也超过 10%。因此所观察到的反常散射效应是可靠的。故实验结论是, 我们所用样品的绝对构型为图 1 (b) 即 L 型。

此外, 我们注意到晶体样品的原快生长方向刚好就是结构坐标的 $+z$ 方向, 所以晶体的快生长端为正电极。过去对铁电晶体 LiNbO_3 也测定过绝对构型^[9], 但其单晶样品的正负电极方向已先由热电效应测出; 绝对构型的实验结果验证了电极方向决定于离子的分布, 正如一般所预料的那样, 我们第一个使用反常散射的 X 射线衍射作为测定极性晶体的电极方向的实验方法。正电极不仅具有生长率大的特点, 而且也表现为被水浸蚀快。 z 切片用水和金刚砂细磨后, 正电极面显得明亮光滑, 而负电极面灰暗粗糙, 因而很容易分辨切片的哪一端为正电极, 无需再用 X 射线分析或其它的测试方法。

三、旋光性与反构型孪生

C_6 结构应有旋光性, 前人测出过 LiIO_3 对 $1.08 \mu\text{m}$ 的旋光本领^[3]。两种相反的绝对构型其相应的旋光方向相反, 这是一个物理学的普遍规律。如果绝对构型与左、右旋光性的对应关系一经测定, 则此后由旋光性的简单测定即可推知晶体的构型, 而无需再作反常 X 射线的衍射分析了。

我们按照 [9] 所述的实验方法, 使用钠光灯和锥光装置, 测出从 8 个大晶体上得到的 z 切型晶片的旋光性均为左旋光性。这 8 片样品中包括上节中用 X 射线衍射测定了绝对构型的样品。因此可见它们都属于图 1 (b) 的构型。因之, 我们在前面就已经直接称图 1 (b) 的构型为 L 型, 而其反构型图 1 (a) 为 D 型。

从我们测定的晶片全为 L 型的事实, 并不能认为 $\alpha\text{-LiIO}_3$ 只有 L 型而无 D 型存在⁴⁾。首先, 这些大晶体和生长时所用的籽晶片虽然是在不同的条件下生长和扩大的, 但最初的小晶种却几乎是从同一个来源得到的, 因此它们当然继承了初始晶种的构型。再则, 合成化学的大量事实, 特别是有机化合物例如各种氨基酸的合成, 都显示出人工产物总是 L 型和 D 型各半, 虽然在生物界通过酶的作用所合成的化合物在构型上具有明显的选择性。我们相信, D 型的 $\alpha\text{-LiIO}_3$ 一定存在而且可能培养成大晶体。这在下面观察“寄生晶体”的实验中得到了证实。

在生长慢的负极表面上, 主要在晶片周缘局部地往往长出生长较快的笋状晶体 (如图 4 所示), 我们称之为寄生晶体。它们的生长端显然是正电极, 因之寄生晶体与主晶体

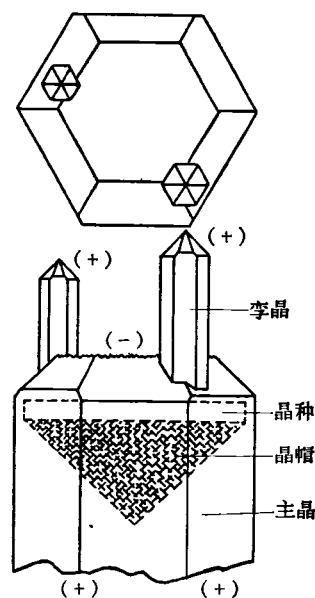


图 4 $\alpha\text{-LiIO}_3$ 晶体负极端出现的寄生晶体 (光、电孪生)

4) 参看本文的 [后记]。

之间是电孪生的关系。主晶的快生长端从未出现快慢不一的现象。为了进一步理解电孪生只在负极面上出现的机制,我们安排了一些生长实验,其结果如表2所示。我们注意到,籽晶片在生长实验前,并无任何电孪生的痕迹,而需在生长一段时间后方始在负极表面上陆

表2 晶种负极表面的生长

负 极 朝 向	晶 种 片 数	晶 种 运 动 方 式	电 孪 生 数 目
朝 上	4	转 动	许多(大多在边缘长出)
侧 向	4	静 止	1(在边缘)
朝 下	5	转 动	0

续出现并逐渐长大。电孪生大多数长在负极面周缘,中间也有,但为数很少并长得较小。其次只是负极朝上的晶片才出现电孪生,朝下的没有这种现象。这说明以下两点: 1. 所有晶片本身并无电孪生区域;为了加强这一结论,还曾经从电孪生较多的晶体上沿晶种负极表面切下一片籽晶作侧向培养实验,结果相应于原曾出现电孪生的部位亦未出现孪晶。 2. 电孪生的成核是由培养液上部落下的微晶⁵⁾,当它们以正极向上的方位落在负极周缘上时,就有可能发展成快生长的小晶体。如果微晶落在负极的中间区域,那么根据我们原来提出的生长过程的阶段论,它将不可能优先地得到 IO_3^- 的营养(在负极面中间, IO_3^- 较强烈地被排斥,其相对浓度较低),因而形成和发展的机会甚小。负极朝下的,不会有微晶落到它上面,同时也不能自发地出现正极朝下的核,当然就不可能有寄生晶体。至于正极面向上的,微晶也落在它上面,但无论是微晶的正极朝上或朝下都不会比主晶体更快地长大,因此必然会局部地重新调整点阵位置而将微晶包入主晶,至多不过留下一些微观的缺陷。

进一步应该弄清,电孪生晶体之间的构型联系。为此,我们将能够切片的寄生晶体都

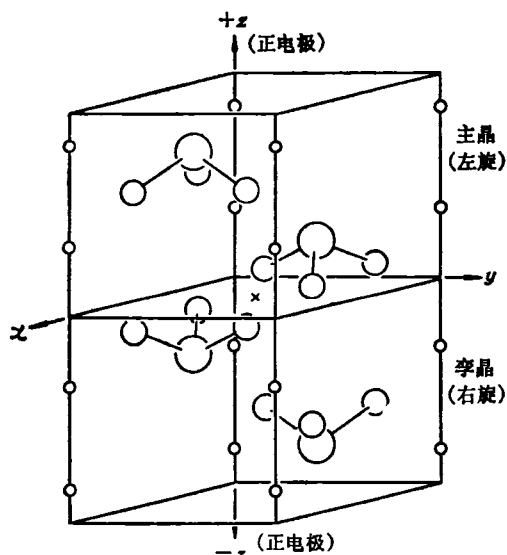


图5 $\alpha\text{-LiIO}_3$ 晶体的光、电孪生结构示意图

作了旋光观测,结果它们全部属于D型,而主晶体则为L型。所以它们既是电孪生又是光孪生。显然,寄生晶体通过文献[4]中所述的扩大籽晶和生长的步骤,无疑地将获得D型的大晶体。

电孪生出现反构型关系的理由可解释如下:图5中绘出两个正极方向相反的单胞,上下两单胞属于相反的两种构型,其分界代表孪生晶体的接触面[图5的上半为图1的(b)L型,下半为(a)D型,它们的 x 、 y 、 z 坐标轴均相重合]。图5中 x 、 y 坐标相同的相邻二I原子仍保持着单晶的特点,即距离为 c 。如将图5的上下两半绕 x 轴相对地旋转 180° ,则分界两边有一对相邻的I原子其间距仅为 $c/2$,同时分界两边

5) 这里系指由若干个分子组成的微观集团,即较大的生长基元,暂简称为微晶,下同。

近邻的 O-O 距离为 $0.18c$ 即 0.93 \AA , 相邻两个 IO_3^- 严重地挤在一起。因此, 我们认为图 5 即反构型电孪生的模型。这一孪生边界两边有一对 O-O 近邻之间的距离约为 1.94 \AA (x 方向相距 $0.18c$, 垂直于 x 方向相距 $0.31a$), 这个距离与单晶内的近邻 O-O 对的距离 3.09 \AA 相比较, 仍然是靠得太近; 同时 x 轴上的近邻 Li^+ 对之间的距离 $0.68c$, 与单晶中的 $0.50c$ 相比却分开得多了一些。这两者使孪生边界存在应变, 内能相应地增加, 因而电孪生不能自发地成核。

另外, 还应该讨论一下同构型电孪生为何不出现。将图 1 中的 D 和 D 或 L 和 L 型的单胞正极方向相反地联在一起, 即得到同构型电孪生的模型。当上半的 x, y 轴分别和下半的 y, x 轴重合时, 上下的 I-I 近邻距离为 c , 而 O-O 近邻相距只有 1.32 \AA (x 方向上距离 $0.18c$, 垂直于 x 方向上距离 $0.16a$), 产生的应变比较反构型电孪生显著地增大; 当上半的 x, y 轴分别同下半的 \bar{y}, \bar{x} 轴一致时, 不仅 O-O 近邻为 1.32 \AA , 且 I-I 为 $\frac{1}{2}c$ 。因之, 相对于图 5 的反构型电孪生来说, 同构型的电孪生必然难于实现, 实验也从未发现过。

人们应该追问, 为什么图 1(a) 的 LiIO_3 构型具有右旋光性而(b)为左旋光。对于这一问题, 目前我们的认识是, 哪一种构型是 L 旋光而相反的一种是 D 旋光, 必须通过细节计算才能阐明其内部联系, 可以说是〈计算物理〉研究的对象。1963 年荷兰的物理工作者^[10]从测定 NaBrO_3 和 NaClO_3 绝对构型的实验发现, 同一空间群 ($P2_13$ 或写作 T^4) 的这两种晶体, 其绝对构型与旋光符号的关系恰好相反, 即具有相同构型的这两种晶体却具有方向相反的旋光性。他们的细节计算也对此现象作出了初步成功的说明。

后 记

1. 本文写成后, 我们对一些较大的自发生长的晶体作了旋光性实验, 发现它们之中既有左旋(L型), 又有右旋(D型)。对于在一定条件下, 出现 D 型和 L 型晶体的百分比, 尚待进一步作出统计性的研究。

2. 我们补作了用红铅(Pb_3O_4)和硫磺细粉作指示剂的热电效应, 获得晶体的快生长端为正电极的旁证。

参 考 文 献

- [1] A. Rosenzweig and B. Morosin, *Acta Cryst.*, **20** (1966), 758.
- [2] J. L. DeBoer et al., *Acta Cryst.*, **21** (1966), 841.
- [3] R. F. Nash et al., *J. Appl. Phys.*, **40** (1969), 5201.
- [4] 磷酸锂单晶的生长, 《物理》, **1** (1972), 28.
- [5] W. H. Zachariasen and F. A. Barta, *Phys. Rev.*, **37** (1931), 1626.
- [6] M. J. Buerger, *Crystal-Structure Analysis*, 1960, pp. 542-550.
- [7] I. D. Campbell and A. McL. Mathieson, *Acta Cryst.*, **25B** (1969), 1214.
- [8] S. C. Abrahams et al., *J. Chem. Phys. Solids*, **27** (1966), 997.
- [9] W. G. Cady, *Piezoelectricity*, 1946, §334.
- [10] G. Beurskens-Kerssen et al., *Crystallography and Crystal Perfection*, ed. by G. N. Ramachandran, 1963, pp. 225-236.