

用中子衍射法测定锡石(SnO_2)的晶体结构*

彭志忠 沈今川 杨继廉 朱家瑄 程玉芬 成之绪

提 要

本文用中子衍射法测量了 SnO_2 单晶[001]晶带的 29 个衍射峰, 用富利叶综合法进行了计算, 得出 SnO_2 在(001)的原子核密度投影, 由此求出了氧原子坐标参数 $x = 0.306 \pm 0.001$.

一、引 言

锡石(SnO_2)是与金红石(TiO_2)结构相同的一种矿物, 它的晶体结构早在 1916 年就被 L. Vegard^[1] 用 X 射线法研究过。后来, H. B. Белов^[2] 和 W. H. Baur^[3] 又进行了研究, 但都是用 X 射线进行的。

已知锡石属于四方晶系, 空间群 $D_{4h}^{19}-P4_2/mmm$, $Z=2$, 晶胞常数: $a=b=4.737 \text{ \AA}$, $c=3.185 \text{ \AA}$, $c/a=0.6724$; 原子位置:

$$\text{Sn } 2(a): 000; \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}.$$

$$O \ 4(f): xx0; \bar{x}\bar{x}0; \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2}; \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2}.$$

各作者求得的氧原子坐标参数 x 有明显的差别: L. Vegard: $x=0.313$; H. B. Белов: $x=0.26$ ^[1]; W. H. Baur: $x=0.307 \pm 0.001$.

虽然锡石与金红石基本构型相同, Sn 和 Ti 配位数都是 6, 形成八面体配位, 八面体以共稜的方式形成沿 c 轴延伸的柱, 柱和柱之间以共角顶的方式相连接。八面体中, 六个 Sn(Ti)-O 的距离, 分为两种情况: 两个 Sn(Ti)-O 的距离相等; 另四个 Sn(Ti)-O 的距离彼此相等。但是两种矿物晶体形态和物理性质有明显的差别: 锡石作短柱状或粒状, 而金红石作长柱状甚至针状; 锡石的解理{110}和{100}皆不完全, 金红石的{110}解理完全, {100}中等; 锡石熔点 1625°C , 未达熔点就挥发了, 而金红石的熔点高达 1850°C ; 此外两种矿物的比重、折射率也相差很远。

因此, 曾有人怀疑在两种晶体中氧的位置有所不同。如 H. B. Белов 根据 X 射线粉晶资料, 用计算原子向量分布函数 $\rho(uu0)$ 的方法分别求出锡石 ($x=0.26$) 和金红石 ($x=0.33$) 中 Sn-O 与 Ti-O 的距离, 得出结论: 锡石结构中 Sn 与两个 O 靠近, Sn-O = 1.74 \AA , 形成 O-Sn-O “分子”, Sn 与另四个 O 相距较远 Sn-O = 2.38 \AA ; 而金红石相反, Ti 与两个 O 距离较远 Ti-O = 2.14 \AA , Ti 与另四个 O 距离较近, Ti-O = 1.85 \AA 。在金红石结构中 Ti-O 形成沿 c 轴延伸的带状构造。H. B. Белов 就以此来解释锡石与金红石在形态、物性上的差异, 并以此来说明两种矿物在成因上的不同。

* 1972 年 8 月 3 日收到。

1) H. B. Белов 根据 $\rho(uu0)$ 求得 $x=0.26$, 根据 $\rho(ux0)$ 求得 $x=0.22$ 。

但是,用X射线法求 SnO_2 中 O 原子的坐标,其精确度是值得怀疑的,在X射线衍射强度中,各原子的贡献与原子序平方成正比, O 与 Sn 的贡献为 2.6:100,因此, O 的位置不易定准。中子衍射强度与各原子的中子散射振幅平方成正比,与原子序无关, O 与 Sn 的贡献差不多相等,为 90:100。我们希望通过中子衍射测量,准确定出 O 的位置。

二、实验测量

SnO_2 单晶样品是北京地质学院提供的。样品沿 c 轴伸长,磨成近似圆柱, $D_1 \sim 1.2$ mm, $D_2 \sim 2$ mm, 高约 7mm。进行中子衍射测量时,采用波长为 1.06 \AA 的单色中子束。收集了 [001] 晶带 $\sin \theta/\lambda = 0.85 (\text{\AA})^{-1}$ 以前的 29 个峰的衍射强度数据。中子衍射强度: 强峰计数约 3×10^4 计数/分, 中等强度的峰约为 3×10^3 计数/分, 弱峰约为 450/分, 本底计数为 150—220/分。测量时间一般 40 秒,对强峰统计误差小于 $\pm 1\%$, 对中强峰统计误差约为 $\pm 3-5\%$, 对弱峰测量时间增加到两分钟,其统计误差为 $\pm 10\%$ 。($hk0$) 衍射峰的积分强度是在 ($hk0$) 位置, 晶体与 BF_3 探测器以 1:2 联转所得到的衍射曲线的面积, 其面积用求积仪测量, 测量误差小于 $\pm 1\%$, 与强度测量误差相比可以忽略不计。

根据强度公式: $I_{hk0} \sim \frac{F^2}{\sin 2\theta_{hk0}}$, 将测量得到的强度乘以 $\sin 2\theta_{hk0}$, 换算为 $|F_{hk0}|$ 的相对值, 然后用 Wilson 的统计方法求温度因子参数 B 及比例因子 K , 进而求得 $|F_{hk0}|$ 的值。

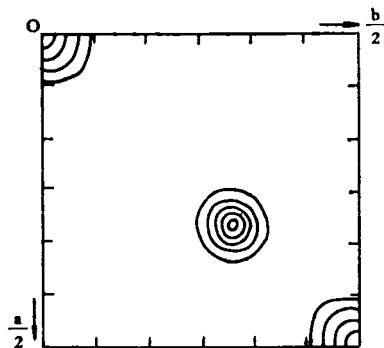


图 1 SnO_2 在(001)上的原子核密度投影

结构因子 F 的正负号是采用 X 射线给出的近似的原子位置计算出来的。

考虑到 O 与 Sn 的中子吸收截面较小, 样品的直径也较小, 且我们所用的 SnO_2 是天然单晶, 其嵌镶角比较大, 因此没有对强度的初级与次级消光进行修正。

结构振幅的计算值 F_c 和实验值 $|F_o|$ 列于表 1 中。

在求 O 的坐标参数时, 先应用前人所得到的近似坐标, 求出结构因子 F 的正负号, 把它加到相应的结构因子的实验值上, 用以计算原子核密度分布函数

表 1 结构因子的计算值与实验值的比较

$hk0$	F_c	$ F_o $	$hk0$	F_c	$ F_o $	$hk0$	F_c	$ F_o $
110	39	39	430	29	32	550	89	98
200	-14	13	510	52	50	710	19	18
210	36	31	520	-7	7	640	36	50
220	66	56	440	33	34	720	30	27
310	14	15	530	-19	18	730	64	73
320	-19	22	600	62	58	650	-10	15
400	41	38	610	48	46	800	-25	12
410	-55	49	620	8	10	740	-46	45
330	76	83	540	11	9	810	-18	19
420	24	28	630	-25	24			

$\rho(xy)$; 再根据 $\rho(xy)$ 上 O 峰的位置求出其坐标参数。原子核密度分布函数投影 $\rho(xy)$ 如图 1 所示。由于能够收集到的强度数据只有 29 个峰, 因此在用修正后的结构因子进行富利叶合成得到的原子核密度投影图上, “断尾”效应较严重。

根据原子核密度分布投影, 用内插法求得的 O 原子坐标参数为 $x = 0.306 \pm 0.001$ 。

根据表 1 的数值计算了偏因子 R 。

$$R = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|} = 11.3\%.$$

三、讨 论

用中子衍射法求 SnO₂ 中 O 原子的坐标参数 $x = 0.306 \pm 0.001$; 这个值与 W. H. Baur 所测的相近, 而与 H. B. Белов 所测的相差甚远。

虽然本工作所收集的点子比较少, 没有考虑温度因子的异向性。但所求得的坐标参数在所提出的精度范围内是可以保证的, 数据比 X 射线求得的可靠。

根据用中子衍射法求得的 O 原子坐标参数求出 SnO₂ 中 Sn-O 距离为: 两个 Sn-O = $2.044 \pm 0.005 \text{ \AA}$, 四个 Sn-O = $2.054 \pm 0.005 \text{ \AA}$ 。可见, Sn-O 八面体中 Sn 与六个 O 原子的距离在误差范围内是相等的。因此, H. B. Белов 所提出的 SnO₂ 中具有“分子”结构的说法是不对的。

但应指出: 仅是 Sn-O 距离是相等的, 在 SnO₂ 中, Sn-O 八面体并不是规则的八面体; 因为其中 O-O 距离比不全相等。造成此种现象主要是几何上的原因。

金红石结构中 O 的位置用 X 射线可以求得比较准确。Cromer 和 Harrington^[4] 求得的数据: 两个 Ti-O 距离为 1.984 \AA , 四个 Ti-O 距离为 1.946 \AA 。Baur^[3] 求得的数值与此相近。即两种 Ti-O 键长相差 2%, 虽然没有 H. B. Белов 所说的那么悬殊, 但有形成沿 c 轴延伸的 Ti-O 带的倾向, 这一点与 H. B. Белов 的意见是一致的。

参 考 文 献

- [1] L. Vegard, *Phil. Mag.*, **32** (1916), 65.
- [2] H. B. Белов и В. И. Мокеева, *Тр. Инст. Крист.*, **вып. 5** (1949), 13.
- [3] W. H. Baur, *Acta Cryst.*, **9** (1956), 515.
- [4] D. T. Cromer and K. Harrington, *J. Am. Chem. Soc.*, **77** (1955), 4708.