正交相一水六硼酸二钙的水热合成、表征 和非线性光学效应

郭范^① 傅佩珍^② 王俊新^① 刘峰^② 杨治平^② 吴以成^②

(中国科学技术大学^①地球与空间科学系; ^②化学系, 合肥 230026. Email: gof@ustc.edu.cn)

摘要 以硼酸和氧化钙为原料, 采用水热法在 234~300℃合成无色透明正交相一水六硼酸二钙. 该化合物阴离子基团是非平面(B_3O_8)⁷⁻基团, 是含(B_3O_8)⁷⁻基团中的已知 7 种含水六硼酸二钙中唯一有非线性光学效应的化合物. 其晶体的粉末倍频效应超过 KDP, 反射光谱显示该化合物在所测定波长(800~240 nm)范围内基本不发生吸收. 该化合物晶体结构有利于产生非线性光学效应.

关键词 非线性光学晶体 水热合成 $Ca_2B_6O_{11} \cdot H_2O$ 硼酸钙 (B_3O_8)⁷⁻

近 20 年来, 成功地寻找到 β -BaB₂O₄(BBO), LiB₃O₅(LBO), KBeBO₃F₂(KBBF), SrBe₂B₂O₇(SBBO)等一系列有应用价值的无水硼酸盐新型非线性光学晶体^[1], 硼酸盐中有很大部分是含水化合物, 其中一部分是硼氧基团中的部分终端氧原子与 H⁺结合, 硼氧阴离子基团中(OH)取代氧原子对晶体的非线性系数不产生太大的影响, 因而近年来开始利用水热法寻找含水硼酸盐中的非线性光学晶体^[2], 这在理论上和应用上都有意义.

化合物一水六硼酸二钙($Ca_2B_6O_{11} \cdot H_2O$ 或 $2CaO \cdot 3B_2O_3 \cdot H_2O$ 或 $Ca[B_3O_5(OH)]$) 有两种结构: 单斜相(点群 C_{2h} , 空间群 $P2_1/c$)和正交相(点群 C_{2v} , 空间群 $Pbn2_1$), 前者是自然界存在的矿物法硼钙石(fabianite), 后者由人工合成. 两者的阴离子基团均是非平面(B_3O_8)⁷⁻基团.

Clark 实验室^[3,4]首先合成正交相一水六硼酸二钙, 他们将矿物板硼钙石($2CaO \cdot 3B_2O_3 \cdot 13H_2O$) 在 400℃, $2\,000 \times 10^5$ Pa 水压下合成该化合物, Parkerson 分别用矿物三斜硼钙石($2CaO \cdot 3B_2O_3 \cdot 7H_2O$)、五水硼钙石($CaO \cdot 3B_2O_3 \cdot 5H_2O$)、基性硼钙石($2CaO \cdot 7B_2O_3 \cdot 8H_2O$)与硼酸水溶液作用得到正交相一水六硼酸二钙^[5]. 上述方法均得到两种以上的硼酸盐. 本文以氧化钙和硼酸为原料, 在 $((234 \sim 300) \pm 2)^\circ\text{C}$ (对应压力约 $25 \times 10^5 \sim 70 \times 10^5$ Pa^[6])获得正交相一水六硼酸二钙的纯相.

1 实验

水热合成在小型高压釜中进行, 用聚四氟乙烯垫圈密封. 将分析纯的 $CaCO_3$ 在高于 900℃热解成 CaO , 然后将分析纯硼酸和新热解的 CaO 按 B_2O_3 与 CaO 摩尔比为 1.5~2 混合均匀, 放入高压釜中, 加蒸馏水至充满度 30%~70%, 在 $(234 \sim 300 \pm 2)^\circ\text{C}$ (高压釜外侧温度, 下同)加热 48~96 h. 停止加热待高压釜降至室温, 打开高压釜, 将产物移到 250 mL 烧杯中, 加蒸馏水 100~150 mL, 煮沸 1~2 min 后倒去上部溶液, 如此反复 2~4 次, 以除去过量的硼酸, 过滤后在 40℃下烘干.

在室温下, 用调 Q Nd³⁺: YAG 激光器产生的激光照射上述晶体粉末, 观察到所产生的绿色倍频光强度信号是同等粒度大小的 KDP (KH₂PO₄) 所产生绿色激光强度信号的 2~3 倍.

2 结果与讨论

2.1 合成温度和过程

Schäfer^[6]提出 $\text{CaO-B}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ 水热系统中形成正交相一水六硼酸二钙的最低温度为 $(213 \pm 5)^\circ\text{C}$, 对应压力为 $18 \times 10^5 \text{ Pa}$ 左右, 我们在上节原料配比和充满度的条件下, 当温度超过 $(234 \pm 2)^\circ\text{C}$ 时才能得到纯净的正交相一水六硼酸二钙(对应压力约为 $25 \times 10^5 \text{ Pa}$), 在温度接近但未达到 $(234 \pm 2)^\circ\text{C}$ 时, 形成 $2\text{CaO} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和 $4\text{CaO} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 混合物.

我们认为这两种化合物的阴离子基团是含(OH)基的 5 个硼原子的双六元环, 将其阴离子基团的离子化学通式写成 $[\text{B}_5\text{O}_{6+a}(\text{OH})_b]^{(2a+b-3)-}$ (其中 a 和 b 均为大于等于零、小于等于 8 的整数, 并且 $a+b$ 大于等于 4 小于等于 8). 当温度达到或超过 $(234 \pm 2)^\circ\text{C}$ 时, 含硼酸的热水体系先溶解和破坏 $[\text{B}_5\text{O}_{6+a}(\text{OH})_b]^{(2a+b-3)-}$, 其溶解过程为

根据 Clark 聚合规则^[4], 其阴离子基团重新聚合的过程为:

2.2 表征

正交相一水六硼酸二钙在显微镜下观察, 无色透明, 无明显的解理和裂理, 空气中置放月余未见潮解现象.

在 285°C , 原料中 $\text{B}_2\text{O}_3/\text{CaO}$ 摩尔比为 2, 充满度 40% 得到产物的 X 射线衍射图、热失重(DG)和差热(DTA)、红外光谱分别见图 1~3. 图 1 表明, 产物中只有正交相一水六硼酸二钙, 未见其他物相, 其指标化数据与 JCPDS 卡一致. 如果做 X 射线衍射的样品研磨不够细或不够均匀, 衍射图会显示(200)、(040)等面的强度会异常的强, 反映该化合物晶体(200)、(040) 等面的发育.

图 1 正交相一水六硼酸二钙的 X 射线粉末衍射图

$\text{CuK}\alpha$, $1.54056 \times 0.1 \text{ nm}$

正交相一水六硼酸二钙的失重在 $686 \sim 741^\circ\text{C}$ 之间(图 2(a)), 样品失重约 5.31%~5.33%, 这与正交相一水六硼酸二钙含水量的理论值 5.31% 一致. 其脱水吸热峰位于 $657 \sim 688^\circ\text{C}$ (图 2(b)),

<https://engine.scichina.com/doi/10.1360/csb2000-45-10-1042>

图2 正交相一水六硼酸二钙的热失重(a)和差热(b)分析图
升温速率 $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$

这与硬硼钙石($2\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 或 $\text{Ca}(\text{B}_3\text{O}_4(\text{OH})_3) \cdot \text{H}_2\text{O}$)、板硼钙石($2\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 或 $\text{Ca}(\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_5) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)脱去最后一个 H_2O 产生吸热效应的温度基本一致^[7]。样品的放热峰在 774°C 。

正交相一水六硼酸二钙的红外光谱图(图 3)显示出与法硼钙石^[8]的许多类似特征。两者均在 1400 cm^{-1} 左右出现硼的三配位基团(BO_3)的吸收峰,法硼钙石为较为圆滑的单峰,正交相一水六硼酸二钙的吸收峰为两个峰相连,并且 1281 cm^{-1} 的吸收峰增大。硼的四配位基团(BO_4)均在 $830\sim 1180\text{ cm}^{-1}$ 出现。 1640 cm^{-1} 左右两者均未明显显示 HOH 弯曲振动峰,两者的 OH^- 伸缩振动吸收峰出现在 3400 cm^{-1} 左右,但两种 $2\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 中的 OH^- 伸缩振动峰表现出峰顶尖的特征。

2.3 非线性光学效应与结构

正交相一水六硼酸二钙的阴离子基团为 $(\text{B}_3\text{O}_8)^{7-}(\Delta_1\text{T}_2)$, 即一个三配位的硼原子 B(III)和两个四配位的硼原子 B(IV)构成非平面(B-O)六元环,其中一个四配位的硼原子含有一个(OH)。

Chen 等人^[9]通过计算比较了无(OH)基的(B-O)阴离子基团和含(OH)基的(B-O)阴离子基团的微观二级极化率和宏观倍频效应表明二者只有很小的差别,含(OH)基的正交相一水六硼酸

图 3 正交相一水六硼酸二钙的红外光谱图

二钙晶体的粉末倍频效应超过 KDP, 也说明(B-O)阴离子基团中的(OH)对晶体的倍频效应影响不大.

已知的 7 种含水的六硼酸二钙 ($2\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $x=1, 3, 5, 7, 9, 13$) 化合物的阴离子基团属于 $(\text{B}_3\text{O}_8)^{7-}$ 类型($\Delta_1\text{T}_2$), 按阴离子基团内含(OH)基的数量, 又可进一步分成 3 种类型: 单(OH)基型 $(\text{B}_3\text{O}_7(\text{OH}))^{6-}$ 、三(OH)基型 $(\text{B}_3\text{O}_5(\text{OH})_3)^{4-}$ 和五(OH)基型 $(\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_5)^{2-}$.

五(OH)基型((2)式)中的 5 个终端氧原子与 5 个氢原子构成(OH)基, 基团之间只能靠氢键与阳离子钙联结, 是孤立岛状 $(\text{B}_3\text{O}_8)^{7-}$ 结构类型. (3)式表明三(OH)基型由五(OH)基型缩水聚合而成, 其(B-O)六元环通过氧桥 B(Ⅲ)-O-B(Ⅳ)连接成链 $([\text{B}_3\text{O}_4(\text{OH})_3]_n^{2n-})$, 三(OH)基型是链状 $(\text{B}_3\text{O}_8)^{7-}$ 结构类型.

三(OH)基型进一步缩水聚合形成层状结构的单(OH)基型((4)式). 正交相一水六硼酸二钙是单(OH)基型, 也是已知的 7 种含水的六硼酸二钙中唯一无对称中心, 有倍频效应的化合物. 由图 4 可见该化合物中唯一的(OH)基占据 B(Ⅳ)₍₂₎(下标括号内数字为(B-O)六元环上硼原子或氧原子标号, 下同). (B-O)六元环通过氧桥 B(Ⅲ)₍₁₎-O_(4 或 7)-B(Ⅳ)₍₃₎连接成链, 而链与链之间又通过氧桥 B(Ⅳ)₍₂₎-O_(5 或 8)-B(Ⅳ)₍₃₎连结成层 $([\text{B}_3\text{O}_5(\text{OH})]_n^{2n-})$, 其所含的 $(\text{B}_3\text{O}_8)^{7-}$ 基团的终端不存在“孤氧”原子(图 4). 被 4 个(B-O)六元环上的 5 个氧原子和一个(OH)包围构成不规则八面体的钙离子将层与层紧密联起来. 虽然 $(\text{B}_3\text{O}_8)^{7-}$ 基团的二级极化率比 $(\text{B}_3\text{O}_6)^{3-}$, $(\text{B}_3\text{O}_7)^{5-}$ 基团小^[1,9], 但该化合物的每个 $(\text{B}_3\text{O}_8)^{7-}$ 基团排列的方位一致(图 4), 这有利于二级极化率的叠加, 根据晶胞参数^[3]计算该化合物单位体积内含有阴离子基团 $(\text{B}_3\text{O}_8)^{7-}$ 的个数为 9.7 个/ nm^3 , 其值是 BBO, LBO^[1]的 1.5 倍左右, 又有利于该化合物产生较大的宏观倍频效应.

一般说来 $(\text{BO}_3)^{3-}$ 有利于产生大的倍频效应, $(\text{BO}_4)^{5-}$ 有利于吸收边紫移^[1,9]. 正交相一水六硼酸二钙的(B-O)六元环上有两个 B(Ⅳ)原子, 导致(B-O)六元环的不平整性, 其紫外吸收边

图4 正交相一水六硼酸二钙在(010)面上的投影
○表示氧原子, ⊙表示(OH)基, ●表示硼原子. 钙原子未显示

当紫移较多. 样品的反射光谱(图5)表明, 在所测定的波长(800~240 nm)的范围内, 化合物基本不发生吸收. 同时该化合物阴离子(B_3O_8)⁷⁻基团中的4个终端氧原子与硼原子相连, 而另一个终端氧原子构成(OH)基, 致使该化合物中的(B_3O_8)⁷⁻阴离子基团中无“孤氧”存在, 这又有利于晶体吸收边的紫移.

图5 正交相一水六硼酸二钙的反射光谱
介质为空气

致谢 作者衷心感谢王国富、郭卫福、张国春、刘红军承担了部分工作. 本工作为国家自然科学基金资助项目(批准号: 69678026).

参 考 文 献

- 1 陈创天, 俞琳华. 新型非线性光学晶体. 见: 张克从, 张乐惠主编. 晶体生长科学与技术. 第2版. 北京: 科学出版社, 1997. 374~446
- 2 郭 范, 傅佩珍, 王俊新, 等. $CaO-B_2O_3-H_2O$ 体系晶体水热合成. 人工晶体学报, 1997, 26(3-4): 277
- 3 Clark J R, Christ C L, Applemen D E. Study of borate mineral(X): The crystal structure of $B_3O_5(OH)$. Acta Cryst, 1962, 15: 207~212
- 4 Clark J R, Applement D, Echirst C L. Cristal chemistry and structure refinement of fire hydrated calcium borates. J Inorg Nucl Chem, 1964, 26: 73~95
- 5 Parkerson C R. Hydrothermal synthesis of hydrated calcium borates. US Govt Res Rept, 1963, 38(21): 12~13
- 6 Schäfer U L. Untersuchungen im system $CaO-Al_2O_3-B_2O_3-H_2O$. Neues Jahrb Mineralog Monatsh, 1968, 12: 433~440
- 7 辽宁地质局中心实验室. 矿物差热分析. 北京: 地质出版社, 1975. 41~48
- 8 Kuehn R, Moenker G. Ultrarotspectropische des nerentdeckten bormineralen fabianit $Ca(B_3O_5(OH))$ und seines begleifers howlith. Kuli U Steinsalz, 1963, 3(12): 399~400
- 9 Chen C T, Wu Y C, Li R K. The anionic group theory of the non-linear optical effect and its applications in the development of new high-quality NLO crystal in the borate series. International Review in Physical Chemistry, 1989, 8(1): 65~91

(1999-09-01 收稿, 2000-03-02 收稿)