



Li₄AAl(SO₄)₂F₄ (A=Cs, Rb): 两例具有特殊基元 [AlS₂O₈F₄]⁵⁻ 的深紫外氟铝硫酸盐

江豹¹, 闫玉臣², 刘醒龙¹, 张博宣¹, 陈兆慧^{1*}

1. 石油天然气精细化工教育部暨自治区重点实验室, 新疆大学化工学院, 乌鲁木齐 830017

2. 新疆大学物理与技术学院, 乌鲁木齐830017

*通讯作者, E-mail: chenzhaohui@xju.edu.cn

收稿日期: 2023-03-29; 接受日期: 2023-05-08; 网络版发表日期: 2023-05-16

国家自然科学基金(编号: 51962033)和国家重点实验室新疆高效专项(编号: KF2203)资助项目

摘要 将氟引入含氧酸盐获得结构新颖及性能优异的无机新材料是当前无机功能晶体材料领域的热点。在氟铝硫酸盐体系, 目前只报道了一例天然矿物晶体结构, 因此, 在该体系进行新结构的设计合成, 对于探索硫酸盐晶体材料及丰富结构化学具有重要的意义。本工作中, 通过高温固相法在封闭体系合成了两例氟铝硫酸盐晶体: Li₄CsAl(SO₄)₂F₄ 和 Li₄RbAl(SO₄)₂F₄, 它们是首次通过人工合成的氟铝硫酸盐晶体。通过结构的研究, 我们发现两个化合物属于同构, 均由两个[SO₄]²⁻四面体和一个[AlO₂F₄]⁵⁻八面体连接形成的独特孤立的[AlS₂O₈F₄]⁵⁻阴离子, 这种零维[AlS₂O₈F₄]⁵⁻基元是首次报道。光学性能测试表明, 它们的截止边都低于190 nm, 达到了深紫外区, 表明两种化合物具有深紫外波段应用的潜力, 我们利用第一性原理计算分析了结构和光学性能之间的关系。

关键词 无机功能晶体, 氟铝硫酸盐, 人工合成, 深紫外

1 引言

光电功能晶体材料在众多领域都有重要的应用, 例如: 激光、通信、光电子、新能源开发等方面^[1-5]。近年来, 具有[PO₄]³⁻四面体基本构建单元的磷酸盐作为紫外、深紫外非线性光学功能材料显示出巨大的潜力, 发现了一系列功能优异的磷酸盐, 如: LiM₂PO₄ (M = Rb, Cs)^[6-8]、Rb₂Ba₃(P₂O₇)₂^[9]、Ba₂NaClP₂O₇^[10]、M₄Mg₄(P₂O₇)₃ (M=K, Rb)^[11]、Ba₅P₆O₂₀^[12]、Ba₃P₃O₁₀X (X=Cl, Br)^[13]等。[SO₄]²⁻与[PO₄]³⁻基元构型类似, 性能相似, 因此可以以性能优异的磷酸盐材料为模板, 探索

硫酸盐新材料, [SO₄]²⁻四面体紫外截止边低、折射率色散小, 因此, 基于硫酸盐功能晶体材料的探索也受到越来越多的重视^[14-16]。目前, 硫酸盐的研究仍较少, 已报道的硫酸盐晶体有(NH₄)₂Na₃Li₉(SO₄)₇^[17]、CeSO₄F₂^[18]、CsSbSO₄F₂^[19]等, 因此, 该体系结构化学的丰富性亟待开发, 探索结构新颖、光学性能优异的硫酸盐具有重要意义。

在大多数的化合物中, [SO₄]²⁻基元都是孤立存在, 与结构类型丰富的硼酸盐和磷酸盐相比较, 硫酸盐结构类型单一^[20-24]。为了探索更多结构新颖和光学性能优异的硫酸盐, 科研工作者采取了许多设计策略: (1)

引用格式: Jiang B, Yan Y, Liu X, Zhang B, Chen Z. Li₄AAl(SO₄)₂F₄ (A = Cs, Rb): two deep-UV fluoroaluminosulfates with special motif [AlS₂O₈F₄]. *Sci Sin Chim*, 2023, 53: 1559–1567, doi: [10.1360/SSC-2023-0072](https://doi.org/10.1360/SSC-2023-0072)

在硫酸盐体系引入共价性较强的金属多面体, 开发复合硫酸盐. 如在硫酸盐体系中引入 $[\text{AlO}_n]$ 多面体, $[\text{SO}_4]^{2-}$ 基团与 $[\text{AlO}_n]$ 多面体通过共享角或者边形成复合含铝硫酸盐; (2) 在硫酸盐中引入F元素. 电负性最大的F元素引入不但可以增加结构的多样性, 还有利于紫外截止边蓝移、增加结构的超极化率和极化率各向异性, 进一步影响材料的线性及非线性光学性能^[25,26]. 特别是非线性光学倍频晶体材料, 将氟引入含氧酸盐体系中得到了一系列结构新颖、性能优异的材料, 如 $\text{Ba}_3\text{Mg}_3(\text{BO}_3)_3\text{F}$ ^[27]、 $\text{AB}_4\text{O}_6\text{F}$ ($\text{A}=\text{NH}_4^+$ 、 K^+ 、 Rb^+ 和 Cs^+)^[28,29]、 $\text{SrB}_5\text{O}_7\text{F}_3$ ^[30]和 $\text{NaNH}_4\text{PO}_3\text{F}\cdot\text{H}_2\text{O}$ ^[31]等. 在ICSD无机晶体数据库调研发现, 目前已报道含铝硫酸盐晶体结构一共有20例. 但是截止目前, 仅在天然矿物中发现唯一一例不含羟基/水分子含氟的铝硫酸盐 $\text{K}_2\text{AlSO}_4\text{F}_2$ ^[32], 因此, 探索设计结构新颖的人工氟铝硫酸盐, 对于丰富硫酸盐结构化学具有重要意义.

本文首次报道了两例人工合成的同构氟铝硫酸盐 $\text{Li}_4\text{CsAl}(\text{SO}_4)_2\text{F}_4$ 和 $\text{Li}_4\text{RbAl}(\text{SO}_4)_2\text{F}_4$. 在结构中, 两个 $[\text{SO}_4]^{2-}$ 基元与一个 $[\text{AlO}_2\text{F}_4]^{5-}$ 八面体通过共享两个氧原子形成一个孤立团簇— $[\text{AlS}_2\text{O}_8\text{F}_4]^{5-}$, 该基团与 $[\text{LiO}_3\text{F}_3]$ 和 $[\text{LiO}_3\text{F}]$ 多面体连结形成三维网状结构, Rb^+/Cs^+ 离子填充在孔洞中保持电荷的平衡. 光学性能测试表明, 这两例化合物的紫外截止边都低于190 nm, 达到了深紫外区域, 表明了它们具有深紫外波段的应用潜力. 我们借助第一性原理计算, 分析了结构与性能之间的关系.

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

硫酸锂(Li_2SO_4 , 99.0%)、氟化铝(AlF_3 , 99.0%)、氟化铯(CsF , 99.5%)和氟化铷(RbF , 99.5%)均购自阿拉丁化学工业有限公司.

2.2 合成方法

在封闭体系下, 利用高温固相反应合成了 $\text{Li}_4\text{AAl}(\text{SO}_4)_2\text{F}_4$ ($\text{A}=\text{Cs}, \text{Rb}$)的多晶样品. 将 Li_2SO_4 、 AlF_3 和 RbF/CsF 按照化学计量比称量、研磨均匀, 放进石英管, 然后将石英管熔断封闭. 密封后的石英管放入程序控温的马弗炉内, 马弗炉温度自室温升至490℃, 保持48小时, 即可获得目标化合物多晶粉末. 采用粉末X

射线衍射(PXRD)测试了 $\text{Li}_4\text{AAl}(\text{SO}_4)_2\text{F}_4$ ($\text{A} = \text{Cs}, \text{Rb}$)的物相, 结果如图1所示, 实验与计算的XRD图谱结果完全吻合, 表明样品是目标产物的纯相.

在封闭体系下, 采用高温熔融-自发结晶的方法, 对化合物 $\text{Li}_4\text{AAl}(\text{SO}_4)_2\text{F}_4$ ($\text{A} = \text{Cs}, \text{Rb}$)进行晶体生长. 分别称取 Li_2SO_4 (3 mmol)、 CsF/RbF (2 mmol)和 AlF_3 (2 mmol), 混合研磨后将混合物装入尺寸为 $\phi 10 \text{ mm} \times \phi 100 \text{ mm}$ 的石英管中, 在高压真空(10^{-3} Pa)环境下用火焰密封, 然后将石英管放入马弗炉. 温度设置如下: 用48 h将反应混合物加热到600℃, 在此温度下保持12 h后, 然后在72 h内冷却到300℃, 关闭电源自然冷却至室温.

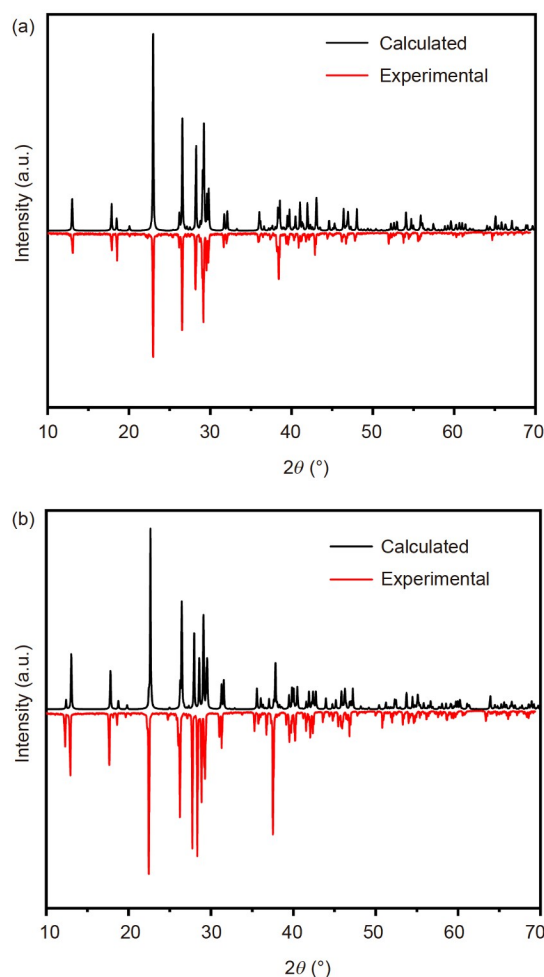


图1 两种化合物的XRD图谱: (a) $\text{Li}_4\text{CsAl}(\text{SO}_4)_2\text{F}_4$, (b) $\text{Li}_4\text{RbAl}(\text{SO}_4)_2\text{F}_4$ (网络版彩图)

Figure 1 XRD patterns of the two compounds: (a) $\text{Li}_4\text{CsAl}(\text{SO}_4)_2\text{F}_4$, (b) $\text{Li}_4\text{RbAl}(\text{SO}_4)_2\text{F}_4$ (color online).

2.3 单晶结构测定

在高倍偏光显微镜下挑选形状规则、颜色均一、无色透明的 $\text{Li}_4\text{CsAl}(\text{SO}_4)_2\text{F}_4$ 和 $\text{Li}_4\text{RbAl}(\text{SO}_4)_2\text{F}_4$ 单晶,在常温下使用Bruker SMART APEX II X-射线单晶衍射仪收集晶体数据^[33]. 衍射仪配有CCD面探测器,光源为石墨单色化的Mo靶 K_α 射线,波长为 $\lambda=0.71073\text{ \AA}$,以 ω 扫描方式收集衍射数据. 使用SAINT程序进行衍射数据的收集和整合,使用SADABS程序自带的晶面指标化方法进行数字吸收校正,然后使用SHELXTL程序包进行单晶结构解析和精修^[34]. 通过SHELXS直接法和SHELXL的差值傅里叶合成法确定晶体结构和原子位置,最后用基于 F^2 的全矩阵最小二乘法对所有原子的坐标和各向异性热振动参数进行精修直至收敛^[35]. 为了验证晶体结构的合理性,首先使用PLATON软件检查晶体结构的对称性,确定结构中没有更高的对称性存在,然后登录国际晶体学会的在线检测网站

(IUCr) checkCIF(<http://checkcif.iucr.org>),上传单晶数据文件(cif格式)验证结构的正确性,最后通过键价计算、全局不稳定因子(global instability index, GII)计算、元素能谱以及红外光谱分析等辅助手段进一步验证晶体结构解析的合理性和正确性^[36]. 晶体数据和结构精修结果见表1,原子坐标、键距和键角以及各向同性位移参数见附表S1–S6.

2.4 粉末X射线衍射测试

在 Bruker D2 PHASER 衍射仪上进行粉末XRD数据收集,其光源为Cu靶 K_α 射线,波长 $\lambda=1.5418\text{ \AA}$. 在室温下收集,角度范围为 $2\theta=10^\circ\text{--}70^\circ$,扫描步长为 0.02° ,步速为1秒/步.

2.5 热重-差热分析

对于光学晶体而言,晶体自身的热力学稳定性具

表 1 $\text{Li}_4\text{AAI}(\text{SO}_4)_2\text{F}_4$ (A = Cs, Rb)的晶体数据及结构精修

Table 1 Crystal data and structure refinements of $\text{Li}_4\text{AAI}(\text{SO}_4)_2\text{F}_4$ (A = Cs, Rb).

分子式	$\text{Li}_4\text{RbAl}(\text{SO}_4)_2\text{F}_4$	$\text{Li}_4\text{CsAl}(\text{SO}_4)_2\text{F}_4$
分子量 (g mol^{-1})	408.33	455.77
温度 (K)	273.15	298.0
晶系, 空间群	Monoclinic, C2/c	Monoclinic, C2/c
a ($\text{\AA}$)	13.6053(4)	13.5740(11)
b ($\text{\AA}$)	4.9814(2)	5.0427(3)
c ($\text{\AA}$)	14.0081(5)	14.2581(11)
β ($^\circ$)	91.509	91.961
Z	4	4
体积 ($\text{\AA}^3$)	948.82(6)	975.66(12)
密度 (calc.) (g cm^{-3})	2.858	3.103
吸收系数 (mm^{-1})	5.846	4.407
$F(000)$	776	848
晶体尺寸 (mm^3)	$0.111\times0.106\times0.098$	$0.983\times0.109\times0.103$
角度采集范围	2.910 to 27.559	2.858 to 27.479
限制指数	$-17\leq h\leq 17, -6\leq k\leq 5, -18\leq l\leq 18$	$-17\leq h\leq 16, -6\leq k\leq 6, -18\leq l\leq 18$
衍射点收集/独立衍射点	7665/1087	3220/1050
完整度	98.4%	92.3%
基于 F^2 的GOOF值	1.099	1.173
可观衍射点残差因子 R 值 [$I>2\sigma(I)$] ^{a)}	$R_1=0.0200, wR_2=0.0517$	$R_1=0.0258, wR_2=0.0632$
全部衍射点残差因子 R 值	$R_1=0.0212, wR_2=0.0524$	$R_1=0.0274, wR_2=0.0639$
精细残余电子密度的峰、谷值 ($\text{e \AA}^{-3}$)	0.464 和 $-0.523\text{ e \AA}^{-3}$	0.589 和 $-0.630\text{ e \AA}^{-3}$

a) $R_1=\Sigma||F_o|-|F_c||/\Sigma|F_o|$; $wR_2=[\Sigma w(F_o^2-F_c^2)^2/\Sigma wF_o^4]^{1/2}$ ($F_o^2>2\sigma(F_o^2)$)

有非常重要的意义, 可以判断这个晶体是否具有热稳定性; 在不同温度下的变化, 通过热重可以分析出很多信息: 比如, 该化合物是否易分解, 分解温度是多少; 结合化合物的熔融温度, 结晶温度, 从而初步判断一个化合物是否是同成分熔融化合物, 是否有相变等, 用来指导后期大尺寸晶体的生长. 本文中的热重-差热分析在 NETZSCH STA 449C同步热分析仪上进行测试. 具体步骤为: 取适量的样品, 研磨后进行测试, 以 N_2 为保护气, 测试温度为 $40^\circ\text{C}\sim 600^\circ\text{C}$, 升降温速率为 5°C min^{-1} , 最终得到TG-DSC曲线.

2.6 红外吸收光谱测试

红外光谱利用Shimadzu IR Affinity傅里叶变换红外光谱仪进行测试, 通过记录分子的偶极矩变化确定样品的配位方式. 其测试范围为 $400\sim 4000\text{ cm}^{-1}$, 分辨率为 2 cm^{-1} . 根据分子内部原子的相对振动和旋转的偶极矩变化, 可以有效确定化合物和分子的组成. 基于这一原理, 通过记录红外光的透射率与波数之间的关系获得红外光谱, 用来定性分析样品的结构基元. 样品和干燥的KBr按质量比1:100比例充分混合, 研磨后压制成透明薄片.

2.7 紫外-可见光-近红外漫反射光谱测试

紫外-可见光-红外漫反射光谱测试用来确定化合物紫外截止边、透光范围和光学带隙. 在室温下, 利用Shimadzu SolideSpec-3700 DUV分光光度计进行测试, 波长范围为 $170\sim 2600\text{ nm}$. 其实验带隙可以根据Kubelka-Munk公式计算得到, $F(R)=(1-R)^2/(2R)=K/S$, 其中 R 为反射率, K 为吸收率, S 为散射率.

2.8 理论计算

基于第一性原理, 通过CASTEP软件包计算研究了两个化合物的电子结构和光学特性. 计算中采用非局域化广义梯度近似(GGA)中的Perdew-Burke-Ernzerh(PBE)方法来处理电子相互作用中的交换和关联效应^[37]. 同时, 原子赝势选择的是 Norm-conserving, 能量的截止值和精密密度都设置为 940 eV 和 5.0×10^{-6} /原子. 参与计算的原子轨道分别为: $\text{Li } 2s^1$ 、 $\text{Al } 3s^2 3p^1$ 、 $\text{Rb } 5s^1$ 、 $\text{Cs } 6s^1$ 、 $\text{S } 3s^2 3p^4$ 、 $\text{O } 2s^2 2p^4$ 、 $\text{F } 2s^2 2p^5$, 第一布里渊区的 k 点数设置为 $3\times 2\times 2$.

3 结果与讨论

3.1 晶体结构

$\text{Li}_4\text{CsAl}(\text{SO}_4)_2\text{F}_4$ 和 $\text{Li}_4\text{RbAl}(\text{SO}_4)_2\text{F}_4$ 属于同构化合物, 均结晶于 $C2/c$ (No.15)空间群, 因此本文以 $\text{Li}_4\text{CsAl}(\text{SO}_4)_2\text{F}_4$ 的结构为例进行结构描述. 在 $\text{Li}_4\text{CsAl}(\text{SO}_4)_2\text{F}_4$ 的最小不对称单元中, 有十一个晶体学位置独立的原子, 分别包括1个Cs和Al原子、2个Li、F和S原子和4个O原子. 从图2可以看到, 两个 $[\text{SO}_4]^{2-}$ 四面体通过共用顶点O(4)原子与 $[\text{AlO}_2\text{F}_4]^{5-}$ 八面体连接形成孤立的一维 $[\text{AlS}_2\text{O}_8\text{F}_4]^{5-}$ 团簇(图2a); $[\text{Li}(1)\text{O}_3\text{F}_3]^{4-}$ 和 $[\text{Li}(2)\text{O}_3\text{F}]^{6-}$ 多面体(图2b和2c)继而与 $[\text{AlS}_2\text{O}_8\text{F}_4]^{5-}$ 基团(图2d)通过共边和共点两种方式相互联结形成三维网络结构(图2e), Cs^+ 离子填充在孔道中维持电荷的平衡. S-O键长范围是 $1.453(15)\sim 1.499(12)\text{ \AA}$, O-S-O角为 $107.02(8)^\circ\sim 111.41(8)^\circ$. Al-O键长为 $1.929(2)\text{ \AA}$; Al-F的键长为 $1.7601(18)\sim 1.7917(118)\text{ \AA}$. Li-O的键长为 $1.914(7)\sim 2.293(6)\text{ \AA}$; Li-F的键长为 $1.871(7)\sim 1.998(6)\text{ \AA}$. Li、Cs、Al、S、O和F原子的键价计算结果分别为1.07、1.00、3.01、6.03、1.96~2.05和1.00~1.04, 与它们的理论化合价+1、+1、+3、+6、-2和-1基本一致, 证实了结构解析的正确性.

本文报道的两例化合物是利用人工方法首次合成的含氟铝硫酸盐, 其结构中零维的 $[\text{AlS}_2\text{O}_8\text{F}_4]^{5-}$ 基元属于首次报道. 形成零维结构的原因主要来自于阳离子对阴离子框架结构调控的结果: 当阳离子占比越高时, Al原子与 $[\text{SO}_4]^{2-}$ 基团的端O原子形成强键, 促使 $[\text{Al-S-O}]$ 基团的聚合, 因此会影响到整体结构的维度. 基于无机晶体结构数据库(4.7.0版)和最近的出版物, 通过调研发现20例(不含水或羟基)含铝硫酸盐(表S7)^[38]. 通过结构对比发现 $[\text{SO}_4]^{2-}$ 基元与 $[\text{AlO}_n]$ 多面体的连接存在多种方式: (1) $[\text{SO}_4]^{2-}$ 基团通过顶点氧原子与 $[\text{AlO}_n]$ 多面体相连形成硫酸铝酸盐; (2) $[\text{SO}_4]^{2-}$ 基团与 $[\text{AlO}_n]$ 多面体不相连形成硫酸铝酸盐. 此外还发现Al/S比对晶体结构具有明显影响. 当Al/S比小于等于1时, $[\text{SO}_4]^{2-}$ 与 $[\text{AlO}/\text{F}]$ 多面体相互连接, 含铝的硫酸盐更倾向于形成硫酸铝酸盐. 本文报道的 $\text{Li}_4\text{AAl}(\text{SO}_4)_2\text{F}_4$ (A=Cs, Rb)是第二例不含水/羟基的氟铝硫酸盐也是首次报道的人工氟铝硫酸盐晶体.

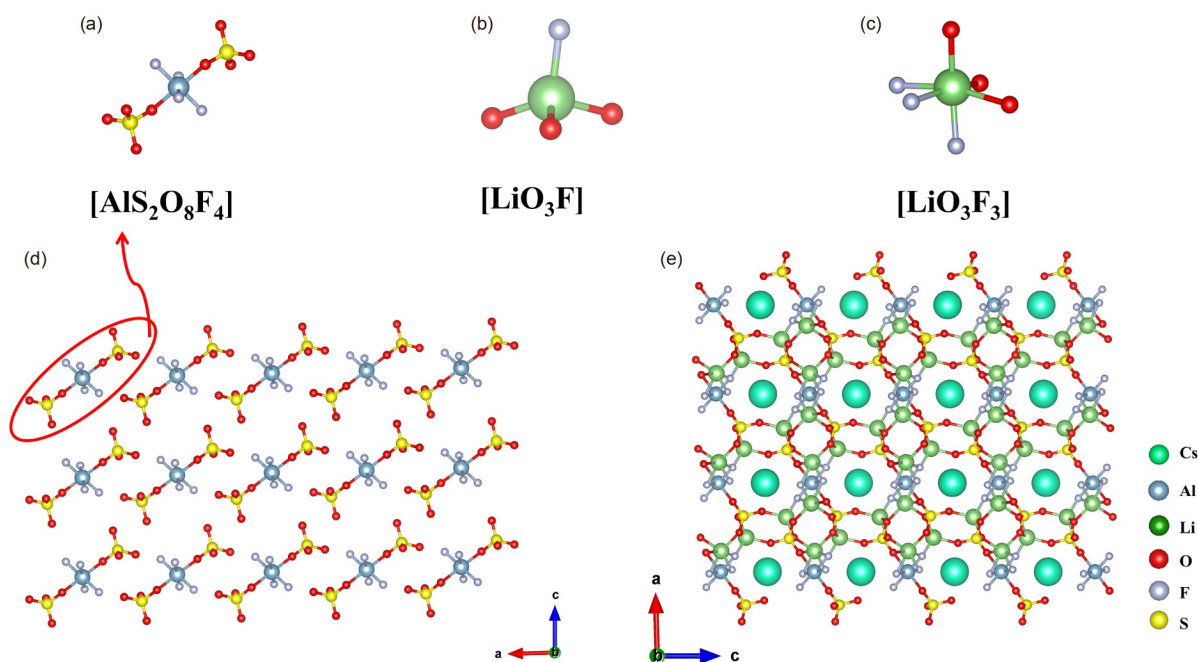


图 2 $\text{Li}_4\text{CsAl}(\text{SO}_4)_2\text{F}_4$ 的晶体结构图. (a) $[\text{AlS}_2\text{O}_8\text{F}_4]^{5-}$ 基元; (b, c) Li 原子的配位; (d) $[\text{AlS}_2\text{O}_8\text{F}_4]^{5-}$ 单元在结构中的排列; (e) 晶体在 ac 面的结构图 (网络版彩图)

Figure 2 Crystal structure of $\text{Li}_4\text{CsAl}(\text{SO}_4)_2\text{F}_4$. (a) $[\text{AlS}_2\text{O}_8\text{F}_4]^{5-}$ unit. (b, c) Coordination of Li atoms. (d) The arrangement of $[\text{AlS}_2\text{O}_8\text{F}_4]^{5-}$ units in the structure. (e) The crystal structure on the ac plane (color online).

3.2 热性能

图3显示了 $\text{Li}_4\text{CsAl}(\text{SO}_4)_2\text{F}_4$ 和 $\text{Li}_4\text{RbAl}(\text{SO}_4)_2\text{F}_4$ 的热重和差热(DSC)曲线. 在两个化合物的DSC曲线上均只有一个吸热峰, $\text{Li}_4\text{RbAl}(\text{SO}_4)_2\text{F}_4$ 为573°C, $\text{Li}_4\text{CsAl}(\text{SO}_4)_2\text{F}_4$ 为572°C, TG曲线上也都没有明显的重量损失. 这一现象初步判断 $\text{Li}_4\text{RbAl}(\text{SO}_4)_2\text{F}_4$ 的熔点为573°C, 结晶温度为530°C, $\text{Li}_4\text{CsAl}(\text{SO}_4)_2\text{F}_4$ 的熔点为572°C, 结晶温度为519°C, 和晶体生长的温度相吻合, 并且在600°C以内两种化合物均能够稳定存在.

3.3 光谱分析

为了验证 $\text{Li}_4\text{AAl}(\text{SO}_4)_2\text{F}_4$ ($\text{A}=\text{Cs}, \text{Rb}$)结构中存在S—O和Al—O/F键, 对化合物进行了红外光谱分析, 如图4a和b所示. 从图可以看出, 在1600 cm^{-1} 以上均没有振动峰, 表明 $\text{Li}_4\text{AAl}(\text{SO}_4)_2\text{F}_4$ ($\text{A}=\text{Cs}, \text{Rb}$)中不存在羟基; 570~590 cm^{-1} 的吸收峰归属于O—S—O拉伸振动; 1080~1280 cm^{-1} 的吸收峰归属于S—O对称拉伸振动和不对称拉伸振动; 600 cm^{-1} 以下区域的吸收峰可归属于Al—O/F拉伸振动的叠加. 红外光谱测试的结果与结构解析的结果相一致, 进一步表明两个化合物结构的正确性. 图

4c, d显示了 $\text{Li}_4\text{AAl}(\text{SO}_4)_2\text{F}_4$ ($\text{A}=\text{Cs}, \text{Rb}$)在170~2600 nm区域的紫外-可见-近红外漫反射光谱. $\text{Li}_4\text{RbAl}(\text{SO}_4)_2\text{F}_4$ 和 $\text{Li}_4\text{CsAl}(\text{SO}_4)_2\text{F}_4$ 的实验紫外截止边分别为188 nm和190 nm, 表明两个化合物在深紫外波段具有潜在应用价值.

3.4 电子结构计算

为了进一步分析 $\text{Li}_4\text{CsAl}(\text{SO}_4)_2\text{F}_4$ 和 $\text{Li}_4\text{RbAl}(\text{SO}_4)_2\text{F}_4$ 的结构-性能关系, 用第一性原理方法计算了两个化合物的电子能带结构、态密度. 众所周知, 费米级附近的占据态和未占据态的电子跃迁是材料光学特性的主要来源, 图5a和5b分析了 $\text{Li}_4\text{CsAl}(\text{SO}_4)_2\text{F}_4$ 和 $\text{Li}_4\text{RbAl}(\text{SO}_4)_2\text{F}_4$ 的偏态密度(PDOS). 从图中可以看出, $\text{Li}_4\text{CsAl}(\text{SO}_4)_2\text{F}_4$ 的价带顶主要由O 2p、F 2p和Cs 6p组成, 还有少量的S 3s和Li 2s轨道; 而导带底主要由S 3p、O 2p和Li 2s组成. $\text{Li}_4\text{RbAl}(\text{SO}_4)_2\text{F}_4$ 的价带顶主要由O 2p、F 2p和Rb 6p组成, 此外, 还有少量的和Li 2s轨道组成; 导带底部主要由S 3p、O 2p和Li 2s组成. 基于以上分析, $\text{Li}_4\text{CsAl}(\text{SO}_4)_2\text{F}_4$ 的光学特性主要由 $[\text{SO}_4]^{2-}$ 基团和 $[\text{CsOF}]$ 多面体决定; $\text{Li}_4\text{RbAl}(\text{SO}_4)_2\text{F}_4$ 的光学特

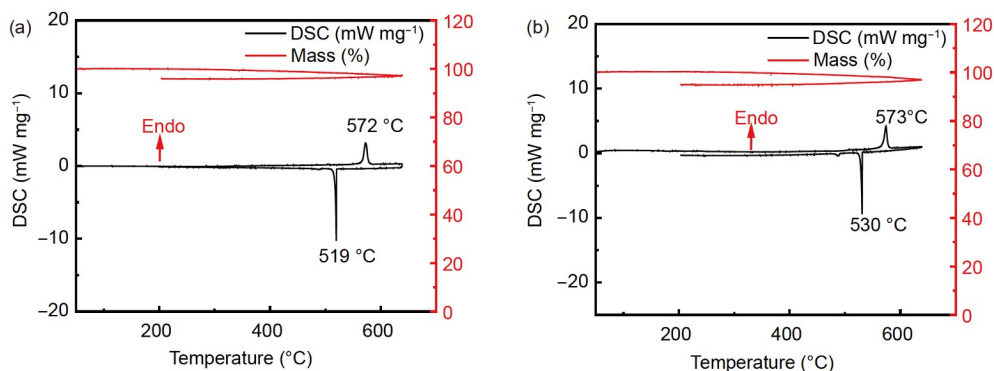


图 3 (a) $\text{Li}_4\text{CsAl}(\text{SO}_4)_2\text{F}_4$ 和(b) $\text{Li}_4\text{RbAl}(\text{SO}_4)_2\text{F}_4$ 的热重-差热曲线 (网络版彩图)

Figure 3 The TG-DSC curves of $\text{Li}_4\text{CsAl}(\text{SO}_4)_2\text{F}_4$ (a) and $\text{Li}_4\text{RbAl}(\text{SO}_4)_2\text{F}_4$ (b) (color online).

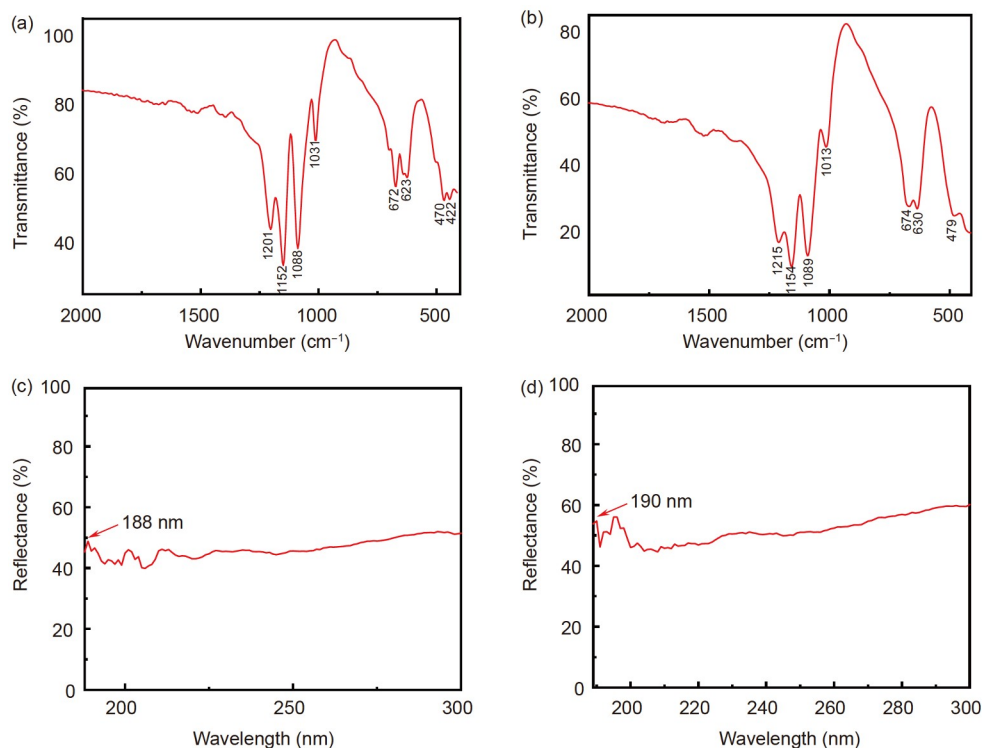


图 4 $\text{Li}_4\text{CsAl}(\text{SO}_4)_2\text{F}_4$ (a)和 $\text{Li}_4\text{RbAl}(\text{SO}_4)_2\text{F}_4$ (b)的红外光谱图; $\text{Li}_4\text{CsAl}(\text{SO}_4)_2\text{F}_4$ (c)和 $\text{Li}_4\text{RbAl}(\text{SO}_4)_2\text{F}_4$ (d)的紫外-可见-近红外漫反射光谱 (网络版彩图)

Figure 4 The IR spectra of $\text{Li}_4\text{CsAl}(\text{SO}_4)_2\text{F}_4$ (a) and $\text{Li}_4\text{RbAl}(\text{SO}_4)_2\text{F}_4$ (b). The UV-Vis-NIR spectra of $\text{Li}_4\text{CsAl}(\text{SO}_4)_2\text{F}_4$ (c) and $\text{Li}_4\text{RbAl}(\text{SO}_4)_2\text{F}_4$ (d) (color online).

性主要由 $[\text{SO}_4]^{2-}$ 基团和 $[\text{RbOF}]$ 多面体决定。 $\text{Li}_4\text{CsAl}(\text{SO}_4)_2\text{F}_4$ 和 $\text{Li}_4\text{RbAl}(\text{SO}_4)_2\text{F}_4$ 两个化合物的电子带结构如图5c、d所示, 从图可以看出, 两种化合物均为间接带隙化合物, 计算带隙分别为6.258和6.097 eV, 该数据也进一步证实了实验结果的正确性。

4 结论

综上所述, 本文通过高温固相法在封闭体系中, 首次利用人工合成的方法生长了氟铝硫酸盐晶体: 化合物 $\text{Li}_4\text{AAl}(\text{SO}_4)_2\text{F}_4$ ($\text{A}=\text{Cs}, \text{Rb}$), 两个化合物中包含新颖的 $[\text{AlS}_2\text{O}_8\text{F}_4]^{5-}$ 基元。性能测试发现这两例化合物透

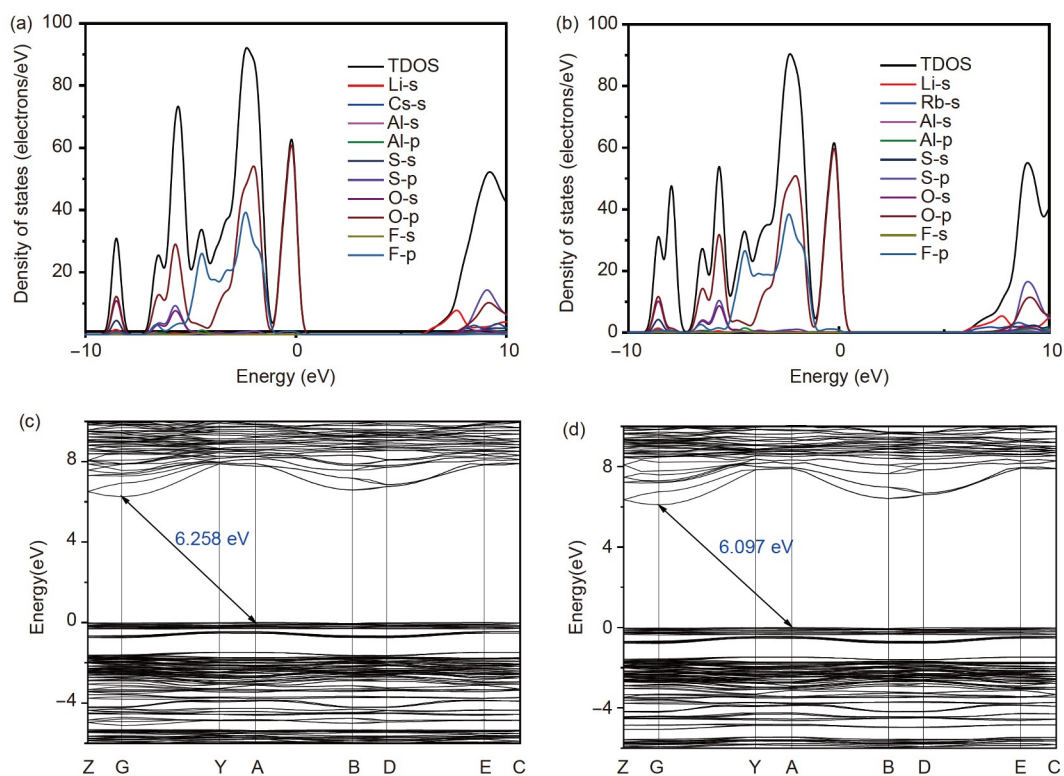


图 5 (a) $\text{Li}_4\text{CsAl}(\text{SO}_4)_2\text{F}_4$ 和(b) $\text{Li}_4\text{RbAl}(\text{SO}_4)_2\text{F}_4$ 的理论能带结构; (c) $\text{Li}_4\text{CsAl}(\text{SO}_4)_2\text{F}_4$ 和(d) $\text{Li}_4\text{RbAl}(\text{SO}_4)_2\text{F}_4$ 态密度 (网络版彩图)

Figure 5 (a) Calculated band structures of $\text{Li}_4\text{CsAl}(\text{SO}_4)_2\text{F}_4$ and (b) $\text{Li}_4\text{RbAl}(\text{SO}_4)_2\text{F}_4$; (c) total and partial density of states of $\text{Li}_4\text{CsAl}(\text{SO}_4)_2\text{F}_4$ and (d) $\text{Li}_4\text{RbAl}(\text{SO}_4)_2\text{F}_4$ (color online).

光范围均达到深紫外区(<200 nm), 具有良好的热稳定性. 我们利用第一性原理计算分析了这两例氟铝硫酸盐的结构和性能之间的关系, 结果表明两种化合物其

光学性质主要来自于 $[\text{SO}_4]^{2-}$ 基团和 $[\text{Cs/RbOF}]$ 多面体. 这些结果丰富了硫酸盐晶体的结构化学, 并为合成新的氟铝硫酸盐提供了非常重要参考依据.

补充材料

本文的补充材料见网络版chemcn.scichina.com. 补充材料为作者提供的原始数据, 作者对其学术质量和内容负责.

参考文献

- Shen D, Zhang S, Chen J, Wang H. *Journal of Artificial Lenses*, 2012, 41(S1): 1–5 (in Chinese) [沈德忠, 张书峰, 陈建荣, 王海丽. 人工晶体学报, 2012, 41(S1): 1–5]
- Li H, Ma Y, Zhou Z, Yan T, Wu Y, Tang L, Liu S, Wu X. *J Mater Sci*, 2019, 54: 6786–6798
- Zhang K. *Modern Crystallography*, 2nd Edition. Science Press, 2011 (in Chinese) [张克从, 近代晶体学第2版, 科学出版社, 2011]
- Chen C, Sasaki T, Li R, Wu Y, Lin Z, Mori Y, Hu Z, Wang J, Uda S, Yoshimura M. *Nonlinear Optical Borate Crystals, Principles and Applications*. Wiley-VCH, 2012, 343–376
- Shanker J, Suresh MB, Rao GN, Babu DS. *J Mater Sci*, 2018, 54: 5595–5604
- Li L, Wang Y, Lei BH, Han S, Yang Z, Poeppelmeier KR, Pan S. *J Am Chem Soc*, 2016, 138: 9101–9104
- Shen Y, Yang Y, Zhao S, Zhao B, Lin Z, Ji C, Li L, Fu P, Hong M, Luo J. *Chem Mater*, 2016, 28: 7110–7116

- 8 Li L, Wang Y, Lei BH, Han S, Yang Z, Li H, Pan S. *J Mater Chem C*, 2017, 5: 269–274
- 9 Zhao S, Gong P, Luo S, Bai L, Lin Z, Ji C, Chen T, Hong M, Luo J. *J Am Chem Soc*, 2014, 136: 8560–8563
- 10 Chen J, Xiong L, Chen L, Wu LM. *J Am Chem Soc*, 2018, 140: 14082–14086
- 11 Yu H, Young J, Wu H, Zhang W, Rondinelli JM, Halasyamani PS. *Chem Mater*, 2017, 29: 1845–1855
- 12 Zhao S, Gong P, Luo S, Bai L, Lin Z, Tang Y, Zhou Y, Hong M, Luo J. *Angew Chem Int Ed*, 2015, 54: 4217–4221
- 13 Yu P, Wu LM, Zhou LJ, Chen L. *J Am Chem Soc*, 2014, 136: 480–487
- 14 Zhao S, Yang X, Yang Y, Kuang X, Lu F, Shan P, Sun Z, Lin Z, Hong M, Luo J. *J Am Chem Soc*, 2018, 140: 1592–1595
- 15 Yu H, Zhang W, Young J, Rondinelli JM, Halasyamani PS. *Adv Mater*, 2015, 27: 7380–7385
- 16 Wu H, Yu H, Pan S, Huang Z, Yang Z, Su X, Poeppelmeier KR. *Angew Chem Int Ed*, 2013, 52: 3406–3410
- 17 He F, Wang L, Hu C, Zhou J, Li Q, Huang L, Gao D, Bi J, Wang X, Zou G. *Dalton Trans*, 2018, 47: 17486–17492
- 18 He F, Deng Y, Zhao X, Huang L, Gao D, Bi J, Wang X, Zou G. *J Mater Chem C*, 2019, 7: 5748–5754
- 19 Dong X, Huang L, Hu C, Zeng H, Lin Z, Wang X, Ok KM, Zou G. *Angew Chem Int Ed*, 2019, 58: 6528–6534
- 20 Li Y, Yu H, Han G, Li H, Yang Z, Pan S. *Chem Commun*, 2019, 55: 8923–8926
- 21 Lu Z, Zhang F, Tudi A, Yang Z, Pan S. *Chem Commun*, 2020, 56: 15333–15336
- 22 Tang C, Jiang XX, Yin W, Liu L, Xia M, Huang Q, Song G, Wang X, Lin Z, Chen C. *Dalton Trans*, 2018, 48: 21–24
- 23 Tao C, Li R. *Chem Eur J*, 2020, 26: 3709–3712
- 24 Yang Z, Tudi A, Lei BH, Pan S. *Sci China Mater*, 2020, 63: 1480–1488
- 25 Zhang B, Shi G, Yang Z, Zhang F, Pan S. *Angew Chem Int Ed*, 2017, 56: 3916–3919
- 26 Wang Y, Zhang B, Yang Z, Pan S. *Angew Chem Int Ed*, 2018, 57: 2150–2154
- 27 Mutailipu M, Zhang M, Wu H, Yang Z, Shen Y, Sun J, Pan S. *Nat Commun*, 2018, 9: 3089
- 28 Shi G, Wang Y, Zhang F, Zhang B, Yang Z, Hou X, Pan S, Poeppelmeier KR. *J Am Chem Soc*, 2017, 139: 10645–10648
- 29 Wang X, Wang Y, Zhang B, Zhang F, Yang Z, Pan S. *Angew Chem Int Ed*, 2017, 56: 14119–14123
- 30 Mutailipu M, Zhang M, Zhang B, Wang L, Yang Z, Zhou X, Pan S. *Angew Chem Int Ed*, 2018, 57: 6353
- 31 Lu J, Yue JN, Xiong L, Zhang WK, Chen L, Wu LM. *J Am Chem Soc*, 2019, 141: 8093–8097
- 32 Demartin F, Gramaccioli CM, Campostrini I, Orlandi P. *Canadian Miner*, 2008, 46: 693–700
- 33 Sheldrick GM. *Acta Crystlogr Found Crystlogr*, 2008, 64: 112–122
- 34 Dolomanov OV, Bourhis LJ, Gildea RJ, Howard JAK, Puschmann H. *J Appl Crystlogr*, 2009, 42: 339–341
- 35 Sheldrick GM. *Acta Crystlogr C Struct Chem*, 2015, 71: 3–8
- 36 Spek AL. *J Appl Crystlogr*, 2003, 36: 7–13
- 37 Segall MD, Lindan PJD, Probert MJ, Pickard CJ, Hasnip PJ, Clark SJ, Payne MC. *J Phys-Condens Matter*, 2002, 14: 2717–2744
- 38 Clark SJ, Segall MD, Pickard CJ, Hasnip PJ, Probert MIJ, Refson K, Payne MC. *Z für Kristallographie-Crystline Mater*, 2005, 220: 567–570

$\text{Li}_4\text{AAl}(\text{SO}_4)_2\text{F}_4$ (A = Cs, Rb): two deep-UV fluoroaluminosulfates with special motif $[\text{AlS}_2\text{O}_8\text{F}_4]$

Bao Jiang¹, Yuchen Yan², Xinglong Liu¹, Boxuan Zhang¹, Zhaohui Chen^{1*}

¹ Key Laboratory of Oil & Gas Fine Chemicals, Ministry of Education and Xinjiang Uyghur Autonomous Region, School of Chemical Engineering and Technology, Xinjiang University, Urumqi 830017, China

² School of Physics and Technology, Xinjiang University, Urumqi 830046, China

*Corresponding author (email: chenzhaohui@xju.edu.cn)

Abstract: The introduction of fluorine into oxysalts to obtain new inorganic materials with novel structures and excellent properties is a current hot topic in the field of inorganic functional crystal materials. In the fluoroaluminosulfates, only one case of natural mineral crystal structure has been reported, so it is extremely significant to be designed and synthesized for sulphates, which is beneficial to exploration and structural diversity of sulphate materials. In this work, two cases of fluoroaluminosulfate crystals, $\text{Li}_4\text{CsAl}(\text{SO}_4)_2\text{F}_4$ and $\text{Li}_4\text{RbAl}(\text{SO}_4)_2\text{F}_4$, are firstly synthesized artificially in a closed system by a high-temperature solid-phase method. Structural investigations manifested that isolated anion $[\text{AlS}_2\text{O}_8\text{F}_4]^{5-}$ is formed by two $[\text{SO}_4]^{2-}$ tetrahedra and an $[\text{AlO}_2\text{F}_4]^{5-}$ octahedron and the zero-dimensional motif $[\text{AlS}_2\text{O}_8\text{F}_4]^{5-}$ is first reported. Their optical characterizations showed that the cut-off edges of both compounds can reach the deep UV region (<190 nm), which indicated that two compounds have the potential for deep UV band applications. Besides, the relationship of the two compounds between structure and optical performance was analyzed by employing first-principle calculations.

Keywords: inorganic functional crystals, fluoroaluminosulfate, artificial synthesis, deep ultraviolet

doi: [10.1360/SSC-2023-0072](https://doi.org/10.1360/SSC-2023-0072)