五磷酸铒的晶体结构

林永华　胡宁海　周清廉　史恩栋

王明义　刘书珍　武士学

（中国科学院长春应用化学研究所）

五磷酸铒（Erbium Pentaphosphate）是一种稀土五磷酸盐 LnP_5O_{14}［简称 LnPP］，该盐在光学尤其激光上有着重要的应用．早在七十年代初 LnPP 化合物就引起人们极大地注视．我们在完成了 TbPP[1]、CePP[2] 等晶体结构的测定后，又测定了 ErPP 的晶体结构．

一、实　验

五磷酸铒（ErP_5O_{14}）晶体系用水热法生长．用 PW-1100 型四圆衍射仪、MoK_α 辐射、闪烁计数器收集衍射强度，共收集到 1945 个独立的强度数据，并进行了 Lorentz 及极化因子校正．由实验数据确定晶体属单斜晶系，空间群 $C2/c$，晶胞参数：$a = 12.835$ Å，$b = 12.705$ Å，$c = 12.363$ Å，$\beta = 88°45'$．晶胞中含 8 个 ErPP．

二、晶体结构的测定及修正

考虑到 ErPP 含重原子，选择重原子法测定它的结构．首先计算三维 Patterson 函数，从 $P\left(OV\frac{1}{2}\right)$ 和 $P\left(\frac{1}{2}V\frac{1}{2}\right)$ 两个 Harker 切面分析，得出两套 Er 原子的坐标参数：0，0.025，0.25 和 0，0.475，0.25．

用这两套 Er 的坐标参数计算电子密度分布函数 $\rho(XYZ)$，不但验证了重原子的位置，而且还推引出 3 个 P 原子和 10 个 O 原子．用它们的坐标计算结构的 R 值（$R = \Sigma(||F_o| - |F_c||)/\Sigma|F_o|$）为0.35．接着进行第二轮计算就导出了全部的 P、O 原子的坐标参数．这样经过 8 轮 Fourier 逼近，R 值降到 0.16．

用全矩阵最小二乘法对诸原子的坐标参数、标度因子、平均温度因子及各向同性温度因子进行修正，接着用方块矩阵最小二乘法对坐标参数及各向异性温度因子进行修正，最终的 R 值为 0.080，加权后 $R_w = 0.086$，此处，$R_w = [\Sigma w(Fo - Fc)^2/\Sigma wFo^2]^{1/2}$，$w = 1/\sigma_F^2$．原子的坐标参数、各向异性温度因子及标准偏差均列于表 1．

三、结构的描述及讨论

五磷酸铒晶体的晶胞中含有八个 ErPP．由诸原子坐标参数导出的键长及键角数据列于表 2 和表 3．图 1 示出晶体结构在（001）平面上的投影．图 2 示出沿 b 方向的投影．

本文 1981 年 2 月 23 日收到．

表 1　原子坐标、各向异性温度因子（$\times 10^4$）及偏差数据

原子	x	y	z	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{23}	β_{13}
Er_1	0	0.0316(5)	0.25	0(0)	−3(0)	−4(0)	0	0	−6(1)
Er_2	0	0.47953(5)	0.25	−1(0)	−1(0)	3(0)	0	0	−8(1)
P_1	0.1778(3)	0.2507(2)	0.2408(3)	1(2)	3(2)	11(3)	6(3)	−2(6)	−12(4)
P_2	0.3509(2)	0.1685(2)	0.1030(2)	−4(1)	2(2)	4(2)	−1(3)	−7(5)	−6(3)
P_3	0.4749(2)	0.3491(2)	0.0330(2)	−1(1)	−1(2)	5(2)	−6(3)	2(5)	−5(3)
P_4	0.3183(2)	0.3625(2)	0.3912(2)	−4(1)	−1(2)	4(2)	−1(3)	−3(5)	−9(3)
P_5	0.1466(2)	0.4659(2)	0.5015(2)	−1(1)	1(2)	4(2)	−2(3)	−3(5)	−7(3)
O_1	0.1153(7)	0.3447(7)	0.2164(7)	10(5)	13(6)	4(7)	−30(10)	8(17)	8(10)
O_2	0.1291(8)	0.1495(6)	0.2696(7)	23(6)	−2(7)	17(8)	−4(10)	−4(16)	−32(11)
O_3	0.2580(7)	0.2728(7)	0.3352(7)	14(5)	10(7)	16(9)	−3(10)	−21(17)	−26(11)
O_4	0.2552(8)	0.2359(7)	0.1353(9)	13(6)	14(8)	20(10)	−10(11)	−7(21)	17(12)
O_5	0.3051(6)	0.0820(6)	0.0269(7)	4(4)	0(5)	16(7)	−5(8)	−18(14)	−24(9)
O_6	0.4104(6)	0.1297(7)	0.1925(7)	5(4)	17(7)	12(7)	−6(9)	−14(16)	−17(9)
O_7	0.4132(8)	0.2389(6)	0.0217(8)	9(5)	2(6)	14(9)	4(9)	−1(17)	2(11)
O_8	0.4088(6)	0.3012(6)	0.4455(7)	−2(4)	0(5)	19(8)	−10(8)	−16(16)	4(9)
O_9	0.3477(7)	0.4508(7)	0.3206(7)	12(5)	10(6)	7(7)	−2(9)	0(16)	−3(10)
O_{10}	0.2508(6)	0.3955(7)	0.4911(7)	7(5)	0(7)	5(8)	16(11)	14(18)	−12(10)
O_{11}	0.3858(7)	0.0372(7)	0.3837(7)	8(5)	21(7)	18(8)	−8(10)	−27(17)	5(11)
O_{12}	0.0767(7)	0.4351(7)	0.4140(7)	18(5)	9(7)	9(7)	13(10)	−7(16)	−47(10)
O_{13}	0.0253(6)	0.1012(6)	0.0735(7)	6(5)	12(7)	13(7)	−8(10)	−7(17)	−4(10)
O_{14}	0.4395(6)	0.4040(6)	0.1328(7)	4(5)	5(6)	8(8)	14(9)	7(17)	−22(10)

表 2　键 长 数 据

键	键长（Å）	键	键长（Å）
$P_1—O_1$	1.474(9)	$P_5—O_{11}$	1.471(10)
$P_1—O_2$	1.470(10)	$P_5—O_{12}$	1.474(9)
$P_1—O_3$	1.598(10)	$P_5—O_5'$	1.635(8)
$P_1—O_4$	1.632(11)	$P_1—P_2$	2.960(4)
$P_2—O_4$	1.544(10)	$P_1—P_4$	2.979(4)
$P_2—O_5$	1.569(8)	$P_2—P_3$	2.913(4)
$P_2—O_6$	1.445(9)	$P_2—P_5$	2.880(4)
$P_2—O_7$	1.554(10)	$P_4—P_5'$	2.883(4)
$P_3—O_7$	1.616(9)	$P_3—P_4$	2.839(4)
$P_3—O_{13}$	1.461(9)	$Er_1—O_{13}$	2.370(9)
$P_3—O_{14}$	1.480(9)	$Er_1—O_{14}$	2.320(8)
$P_3—O_8$	1.639(8)	$Er_1—O_9$	2.359(9)
$P_4—O_8$	1.562(8)	$Er_1—O_2$	2.250(9)
$P_4—O_9$	1.466(9)	$Er_2—O_1$	2.295(9)
$P_4—O_{10}$	1.550(8)	$Er_2—O_{12}$	2.343(9)
$P_4—O_3$	1.550(9)	$Er_2—O_{11}$	2.305(9)
$P_5—O_{10}$	1.612(8)	$Er_2—O_6$	2.346(9)

ErPP 晶体的基本结构单元仍是 PO_4 四面体，并由它们相互连结组成环层状结构（图 2）。四面体的平均键角 O—P—O = 109.1°，和 NdPP[3] 完全一样，但平均键长 P—O = 1.540 Å，“边长” O—O = 2.504 Å，都较 NdPP 为小。沿着 [010] 投影（图 2）可看作环状构造，八元

表 3　键 角 数 据

键　　角	键角(度)	键　　角	键角(度)
$O_1—P_1—O_2$	121.9(5)	$O_{11}—P_5—O_{12}$	122.5(5)
$O_2—P_1—O_3$	104.7(5)	$O_{12}—P_5—O_{10}$	108.1(5)
$O_3—P_1—O_1$	116.6(5)	$O_{10}—P_5—O'_5$	100.0(4)
$O_1—P_1—O_4$	104.7(5)	$O'_5—P_5—O_{12}$	108.4(5)
$O_2—P_1—O_4$	110.0(5)	$O_{11}—P_5—O_{10}$	106.2(5)
$O_4—P_1—O_3$	102.3(5)	$P_1—O_4—P_2$	137.5(5)
$O_5—P_2—O_6$	115.5(5)	$P_2—O_7—P_3$	133.5(5)
$O_6—P_2—O_7$	114.7(5)	$P'_3—O_8—P_4$	125.0(4)
$O_7—P_2—O_4$	104.1(5)	$P_3—O_{10}—P_5$	131.4(4)
$O_4—P_2—O_6$	115.0(5)	$P_1—O_3—P_4$	142.4(5)
$O_5—P_2—O_7$	102.1(5)	$P_2—O_5—P'_5$	128.0(4)
$O_5—P_2—O_4$	103.8(5)	$O_2—Er_1—O_9$	73.9(3)
$O_7—P_3—O_{14}$	109.8(5)	$O_2—Er_1—O_{13}$	76.4(3)
$O_{14}—P_3—O_{13}$	122.7(5)	$O_9—Er_1—O_{13}$	74.1(3)
$O_{13}—P_3—O_8$	109.0(5)	$O_9—Er_1—O_{14}$	68.9(3)
$O'_8—P_3—O_7$	98.2(4)	$O_9—Er_1—O'_{14}$	75.5(3)
$O_7—P_3—O_{13}$	106.6(5)	$O_{13}—Er_1—O'_2$	74.9(3)
$O_{14}—P_3—O'_8$	107.7(5)	$O_{14}—Er_1—O'_{13}$	74.1(3)
$O_3—P_4—O_8$	102.1(4)	$O_{14}—Er_1—O'_{14}$	91.3(3)
$O_8—P_4—O_9$	117.0(5)	$O_1—Er_2—O_{12}$	72.3(3)
$O_9—P_4—O_{10}$	113.5(5)	$O_1—Er_2—O_{11}$	73.1(3)
$O_{10}—P_4—O_3$	106.2(5)	$O_1—Er_2—O'_{12}$	86.8(3)
$O_{10}—P_4—O_8$	101.6(4)	$O_{12}—Er_2—O_6$	73.5(3)
$O_3—P_4—O_9$	114.9(5)	$O_{11}—Er_2—O'_{12}$	74.3(3)
$O'_5—P_5—O_{11}$	109.2(5)	$O_6—Er_2—O'_{11}$	80.3(3)
$O'_6—Er_2—O'_{11}$	69.6(3)	$O_6—Er_2—O'_6$	71.2(3)

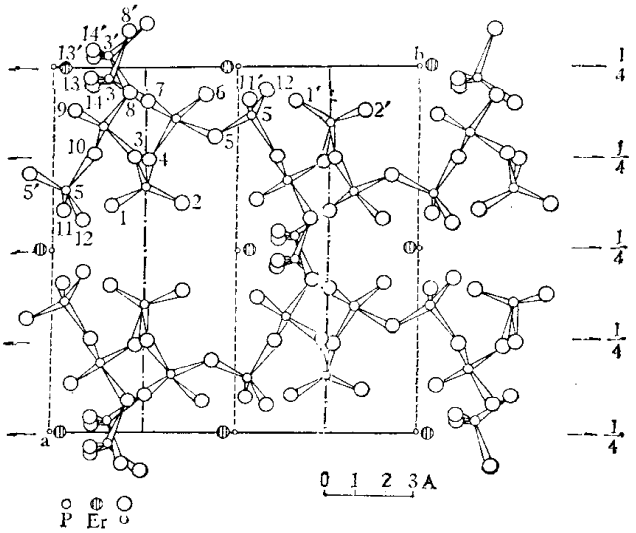

图 1　五磷酸铒晶体结构在(001)平面上的投影

环构成层状，几乎垂直于 b 轴，并位于 $y = \pm 0.25$ 处. 每一环与周围四个环相邻，有两个在上，另两个在下，均由 PO_4 四面体连接，这与 HoPP 相似. 稀土 Er 原子通过环心，并沿 b 方

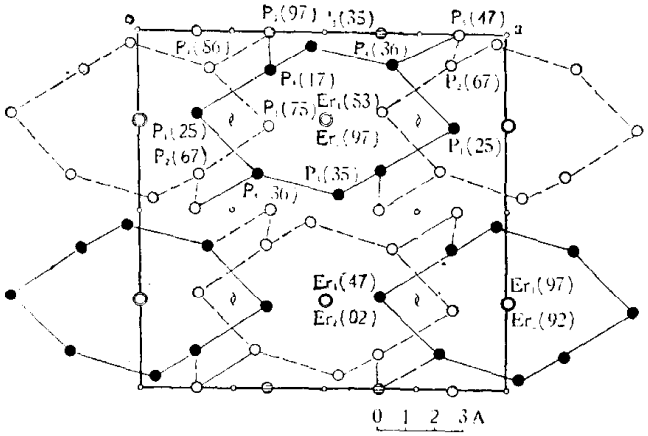

图 2　五磷酸铒晶体结构沿 b 方向的投影(未示出氧原子)

向排布且位于层间，以 d^4SP^3 杂化轨道与氧成键．Er 与周围八个配位氧原子构成稍歪扭的正方反棱柱配位多面体．

Beucher[4] 曾推断 LnPP 晶体结构分三类：单斜 I($P2_1/c$)，单斜 II($C2/c$) 和正交晶系，这与我们用红外吸收光谱分析相一致．结构分析结果表明，ErPP 属单斜 II，具有层状结构，这与 TbPP 的带状结构有明显的不同．

最后应该指出，ErO_8 多面体之间是不直接共用氧原子的．Er—Er 最短距离为 5.690 Å，在 NdPP 中为 5.194 Å，在 TbPP 中为 5.904 Å，在 YbPP 中则为 5.686 Å．更有趣的是，在这些结构中平均稀土—氧距离分别为 2.435 Å，2.392 Å 和 2.317 Å，而在 ErPP 中则为 2.324 Å，这是"镧系收缩"理论的一个反映．

致谢：于亚勤同志提供样品，生物物理研究所伍伯牧、窦士琦同志协助收集强度数据，吉林工业大学 TQ-16 机组同志协助我们计算，特此致谢．

参　考　文　献

[1] 林永华、胡宁海、王明义、史恩栋，化学学报(待发表)．
[2] 林永华、刘书珍、胡宁海、周清廉，物理学报，**30**(1981)，6．
[3] Danielmeger, H. G., Weber, H. P., *IEEE J. Quantum Election*, a, **E-8** (1972), 805.
[4] Beucher, M., *Les Elements des Terres Rares*, Coll No. 180, Vol. **1**, CNRS, Paris, 1970, 331.