

四磷酸镧钾的晶体结构

林永华 胡宁海 周清廉 刘书珍¹⁾

(中国科学院长春应用化学研究所)

1982年6月21日收到

提 要

四磷酸镧钾 ($\text{KLa}[\text{PO}_3]_4$) 晶体属单斜晶系, 空间群为 $P2_1$. 晶胞参数 $a = 8.106(3) \text{ \AA}$, $b = 8.551(2) \text{ \AA}$, $c = 7.326(3) \text{ \AA}$, $\beta = 92.18(6)^\circ$, 晶胞内分子数 $z = 2$. 全矩阵最小二乘法修正给出 1026 个独立反射点的 $R = 0.061$, $R_w = 0.062$. 基本的结构单元为 $(\text{PO}_3)_n$ 螺旋带, 它们由共角的四面体构成. 十二面体 LaO_6 是彼此分立, K 原子占据不规则空隙多面体中心. 最短的 $\text{La}-\text{La}$ 距为 7.063 \AA .

前 言

当今, 四磷酸盐 $\text{KTR}[\text{PO}_3]_4$ ($\text{TR} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$ 等稀土元素) 之所以引人注目, 在于它是一类很有希望的新材料. 早在 1975 年, Hong^[1] 就发现 $\text{KNd}[\text{PO}_3]_4$ 是一类似于 $\text{NdP}_3\text{O}_{14}$ 的高铽浓度、低浓度猝灭的化学计量比激光晶体材料. 到 1980 年, Крутик^[2] 指出, $\alpha\text{-KEr}[\text{PO}_3]_4$ 可作工程器件材料. 因此, 系统地探讨 $\text{KTR}[\text{PO}_3]_4$ 结构与性能的变化规律, 这对寻找高效激光晶体及其它新材料都具有一定的指导意义. 本文发表的 $\text{KLa}[\text{PO}_3]_4$ 的晶体结构是作系列研究的一项.

实 验

以高温溶液法生长的 $\text{KLa}[\text{PO}_3]_4$ 晶体, 用 PW-1100 单晶四圆衍射仪收集结晶学数据和强度数据, 衍射 $0k0$ 中 $K = 2n + 1$ 有系统消光现象, 表明空间群可能为 $P2_1$ 或 $P2_1/m$, 晶体属单斜晶系.

结晶学参数: 化学式为 $\text{KLa}[\text{PO}_3]_4$; $a = 8.106(3) \text{ \AA}$; $b = 8.551(2) \text{ \AA}$; $c = 7.326(3) \text{ \AA}$; $\beta = 92.18(6)^\circ$; $v = 507.43 \text{ \AA}^3$; $z = 2$; $D_c = 3.23 \text{ g/cm}^3$; $M = 493.92$; $F(000) = 232$.

用经石墨单晶单色化的 MoK_α 射线, 在 $\theta = 2.5-25^\circ$ 范围内, 共收集到 1026 个独立衍射点 (包括不可观察点), 最大指标 $h_{\max} = 9$, $k_{\max} = 10$, $l_{\max} = 8$; 对收集的强度进行 PL 校正.

1) 参加部分工作的有史恩栋、王明义同志.

用 Willson 统计,并经最小二乘法修正,求得平均温度因子 $B = 0.1594$, 比例因子 $K = 2.59$, 计算归一化结构因子 $|E|$ 的有关统计分布值(表 1), 表明该晶体属无心的空间群 $P2_1-C_2^2$.

表 1

	实 验	理 论	
		(\bar{I})	(I)
$ E $	0.926	0.798	0.886
$\langle E^2 \rangle$	1.052	1.00	1.00
$ E^2 - 1 $	0.690	0.958	0.736

结构测定和修正

应用重原子法测定 $\text{KLa}[\text{PO}_3]_4$ 的晶体结构. 从三维 Patterson 函数中,先导出 La 原子的坐标参数,随后进行 Fourier 逼近,逐渐推演出全部原子,致使 R 因子连续下降: 0.315 (La), 0.306(La + K), 0.196(La + K + 4P), 0.145 (全部原子).

接着,用全矩阵最小二乘法,对原子坐标,标度因子及温度因子进行修正. 对原子坐标及全同热参数进行修正时, $R = 0.100$; 当热参数转到各向同性时, $R = 0.086$, 最后,热参数转到各向异性时,得出终值 $R = 0.061$, 加权后 $R_w = 0.062$, 此处 $R_w = [\Sigma W |$

表 2 ($\times 10^4$)

原子	坐标参数			各向异性温度因子参数					
	x	y	z	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{23}	β_{13}
La	2414(0)	2500(0)	2334(1)	18(1)	10(1)	7(1)	1(1)	-10(2)	-24(1)
K	2798(3)	0534(4)	7267(3)	36(3)	140(6)	63(5)	3(6)	-62(13)	-19(6)
P ₁	8923(3)	3236(3)	8952(3)	27(3)	7(4)	22(5)	10(5)	-18(10)	-40(6)
P ₂	9001(3)	1267(3)	5667(3)	36(3)	-2(3)	12(5)	-6(5)	24(10)	-25(6)
P ₃	3935(3)	4949(3)	6248(3)	26(3)	-5(3)	-6(5)	8(5)	27(9)	-27(6)
P ₄	6202(3)	1005(3)	9987(3)	31(3)	13(4)	12(5)	-1(6)	-12(10)	-17(6)
O ₁	8223(9)	4831(9)	9149(10)	62(10)	24(11)	61(17)	12(17)	-20(32)	-30(21)
O ₂	8668(8)	2801(7)	6853(9)	70(9)	21(14)	50(16)	-11(20)	-59(39)	-49(20)
O ₃	7841(9)	2045(8)	0076(10)	61(10)	22(13)	57(15)	14(20)	-9(38)	-8(20)
O ₄	6135(7)	0019(8)	8277(8)	22(8)	10(12)	-28(12)	2(15)	102(30)	-27(16)
O ₅	0759(9)	4830(9)	3150(11)	45(9)	40(12)	80(17)	-16(18)	-28(35)	-30(21)
O ₆	0327(10)	1558(9)	4379(12)	64(11)	63(17)	138(21)	-10(21)	-104(39)	26(26)
O ₇	4747(8)	2043(8)	0285(10)	44(9)	13(12)	70(17)	26(18)	-18(36)	-60(20)
O ₈	6563(8)	9857(8)	1666(7)	61(9)	50(12)	-29(13)	12(18)	-53(27)	-50(19)
O ₉	7302(9)	1273(9)	4534(10)	61(10)	-6(11)	26(15)	6(17)	83(32)	-56(21)
O ₁₀	3499(9)	3410(8)	5410(10)	60(9)	0(10)	41(16)	-37(15)	8(29)	-3(20)
O ₁₁	0673(7)	2954(7)	9567(9)	36(8)	-5(9)	22(13)	67(17)	45(31)	-92(17)
O ₁₂	4347(8)	0520(8)	3901(9)	36(9)	35(11)	26(13)	-6(16)	18(29)	13(18)

$$|F_o| - |F_c| = [\sum W |F_o|^2]^{1/2}, W = 1/\sigma^2(F).$$

以上计算工作是在 Tθ-16 型电子计算机上完成的。结构分析所得原子坐标参数与热参数均列于表 2 中,化学键长与键角分别列于表 3 与表 4 中。

表 3

原子 I—原子 II		键长 (sd)(Å)	原子 I—原子 II		键长 (sd)(Å)
La	O ₁	2.571(7)	P ₁	O ₅	1.593(7)
La	O ₄	2.502(7)	P ₁	O ₁₁	1.492(6)
La	O ₅	2.487(8)	P ₂	O ₂	1.602(7)
La	O ₆	2.439(8)	P ₂	O ₅	1.513(8)
La	O ₇	2.490(7)	P ₂	O ₆	1.479(9)
La	O ₁₀	2.511(7)	P ₂	O ₉	1.580(7)
La	O ₁₁	2.456(6)	P ₃	O ₈	1.597(6)
La	O ₁₂	2.549(7)	P ₃	O ₉	1.604(8)
K	O ₁	2.847(8)	P ₃	O ₁₀	1.490(7)
K	O ₄	2.812(6)	P ₃	O ₁₂	1.484(7)
K	O ₅	2.950(7)	P ₄	O ₃	1.598(7)
K	O ₆	2.989(9)	P ₄	O ₄	1.510(7)
K	O ₇	2.964(8)	P ₄	O ₇	1.499(7)
K	O ₁₀	2.878(7)	P ₄	O ₈	1.592(6)
K	O ₁₁	3.211(7)	P ₁	P ₂	2.940(3)
K	O ₁₂	2.810(7)	P ₁	P ₄	3.034(3)
P ₁	O ₁	1.487(8)	P ₃	P ₂	2.941(3)
P ₁	O ₂	1.588(7)	P ₃	P ₄	2.908(3)

表 4

原子 I—原子 II—原子 III			键角 (sd)(°)	原子 I—原子 II—原子 III			键角 (sd)(°)
O ₁	P ₁	O ₂	105.8(14)	O ₈	P ₃	O ₁₂	110.0(4)
O ₁	P ₁	O ₃	108.4(4)	O ₉	P ₃	O ₁₀	109.9(4)
O ₁	P ₁	O ₁₁	118.7(4)	O ₉	P ₃	O ₁₂	108.5(4)
O ₂	P ₁	O ₃	107.3(4)	O ₁₀	P ₃	O ₁₂	118.0(4)
O ₂	P ₁	O ₁₁	110.0(4)	O ₃	P ₄	O ₄	110.4(4)
O ₃	P ₁	O ₁₁	106.1(4)	O ₃	P ₄	O ₇	108.8(4)
O ₂	P ₂	O ₅	112.0(4)	O ₃	P ₄	O ₈	100.6(4)
O ₂	P ₂	O ₆	110.5(4)	O ₄	P ₄	O ₇	116.6(4)
O ₂	P ₂	O ₉	96.9(4)	O ₄	P ₄	O ₈	107.2(4)
O ₃	P ₂	O ₆	115.0(4)	O ₇	P ₄	O ₈	112.0(4)
O ₃	P ₂	O ₉	113.2(4)	P ₁	O ₂	P ₂	134.3(3)
O ₆	P ₂	O ₉	107.7(4)	P ₁	O ₃	P ₄	143.9(4)
O ₈	P ₃	O ₉	101.5(4)	P ₂	O ₉	P ₃	134.9(4)
O ₈	P ₃	O ₁₀	106.6(4)	P ₃	O ₈	P ₄	131.5(3)

结构描述及讨论

四磷酸镧钾单胞中含有两个 $\text{KLa}[\text{PO}_3]_4$ 分子,不对称单位含一个分子。图 1 示出晶

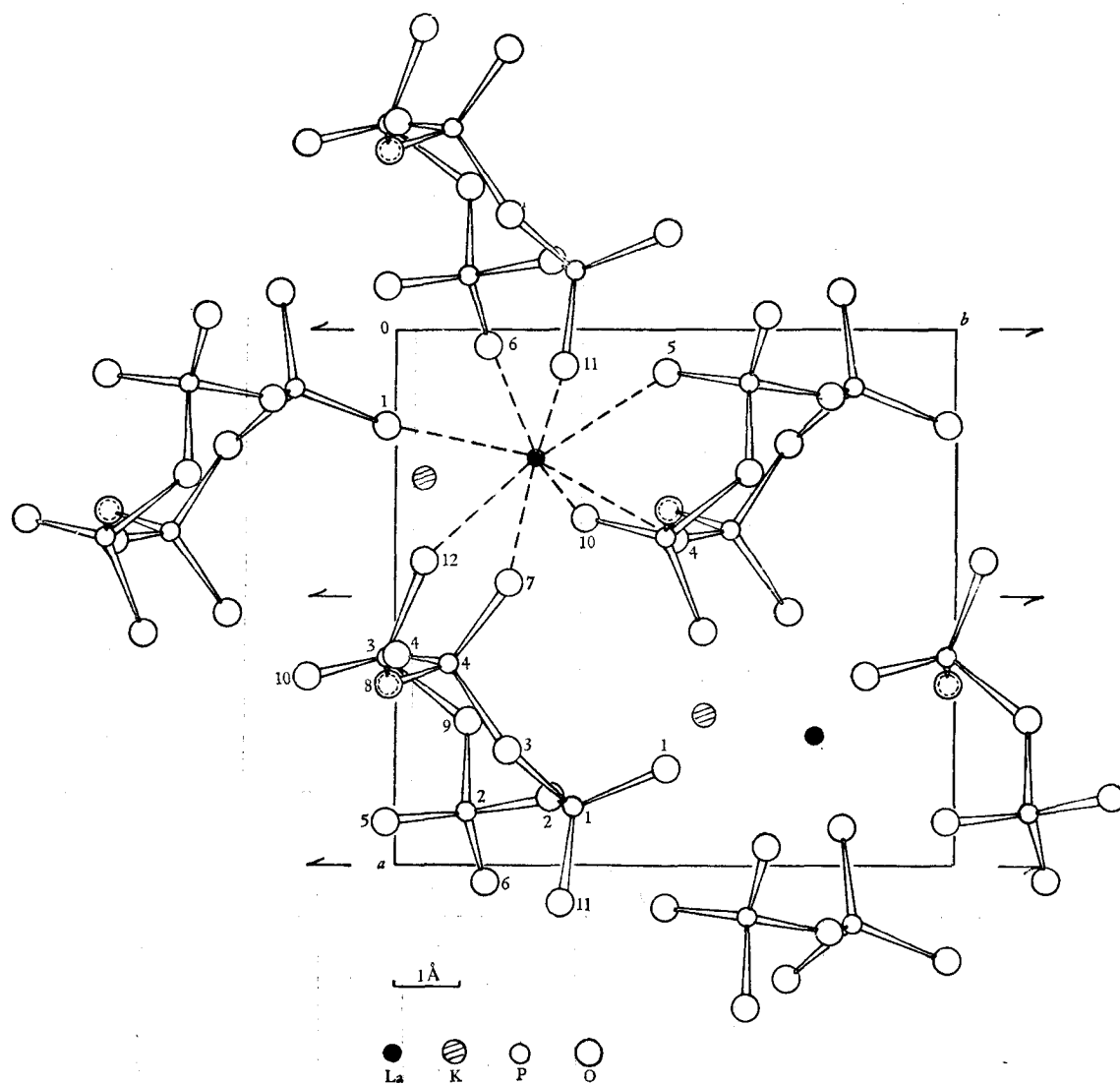


图 1

体结构在(001)平面上的投影.

晶体的基本结构单元是由共角的 PO_4 四面体组成 $(\text{PO}_3)_n$ 螺旋带,并绕着 c 轴无限延伸,其重复单元 $n = 4$,单胞内的两螺旋带在 $b/2$ 处交错(图2).每个四面体与邻近的四面体共享两个O.平均P—O键为 1.545 \AA ,O—P—O键角为 109.28° ,均略高于 $\text{KNd}[\text{PO}_3]_4$.

稀土元素 La 居于两带间,并与周围的氧成键.配位氧来自两带,每带贡献4个围绕着 La 组成三角12面配位多面体,两带借 LaO_8 十二面体相互连结,而每带由四个 LaO_8 所环绕,从整体结构看, LaO_8 彼此分立(图3).K原子占据不规则空隙多面体中.平均键长 $\text{La—O} = 2.501 \text{ \AA}$, $\text{K—O} = 2.933 \text{ \AA}$;在 $\text{KNd}[\text{PO}_3]_4$ 中, $\text{Nd—O} = 2.46 \text{ \AA}$, $\text{K—O} = 2.87 \text{ \AA}$;在 $\alpha\text{-KEr}[\text{PO}_3]_4$ 中, $\text{Er—O} = 2.45 \text{ \AA}$, $\text{K—O} = 2.522 \text{ \AA}$,由此可见, Tr—O

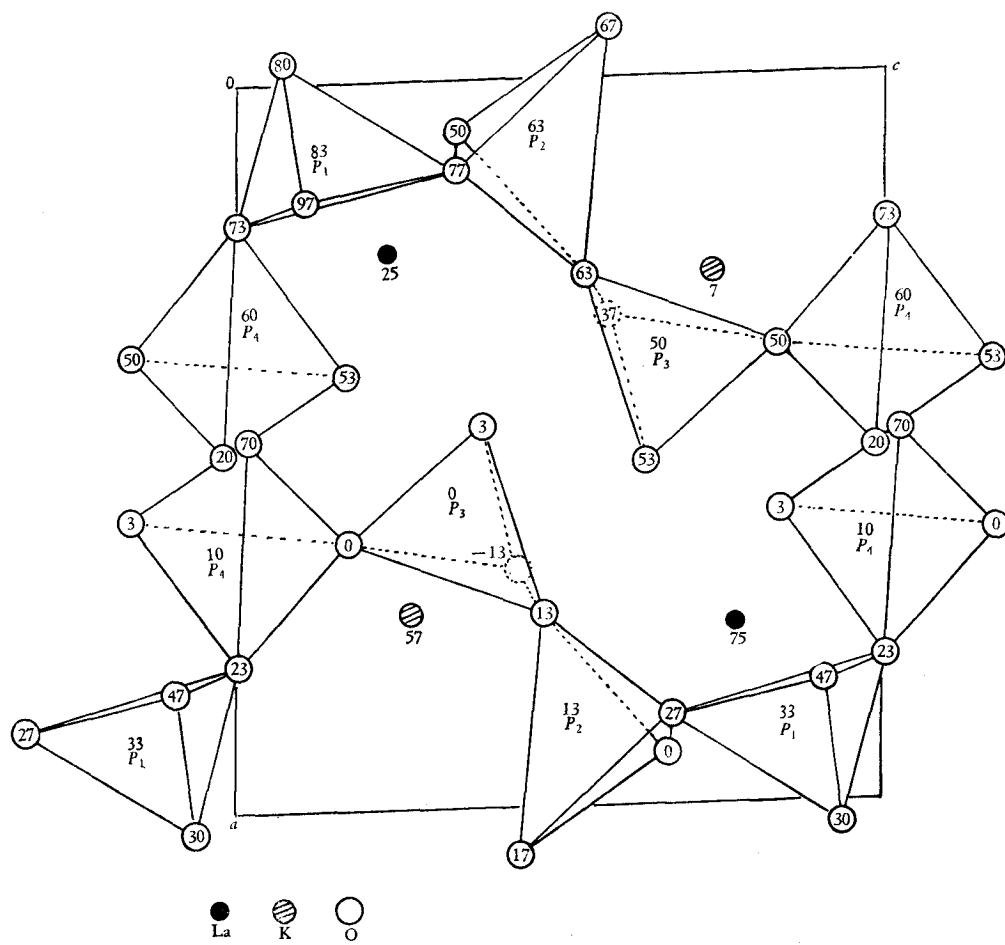


图 2

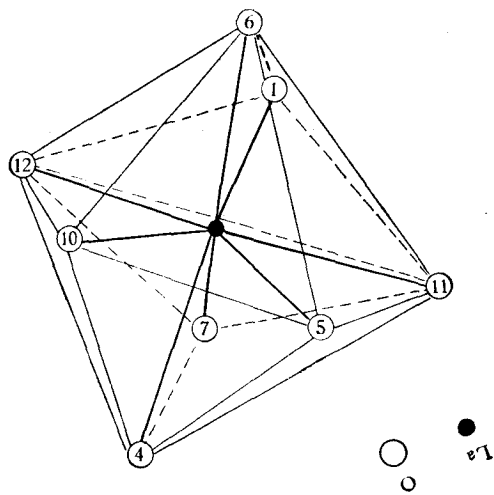


图 3

键的递减是与“镧系收缩”相吻合,有趣的是,相应的K—O键也随着“收缩”。最短La—La距为7.063 Å。

ДАГО^[3]指出, $\text{KTr}[\text{PO}_3]_4$ 晶体可分三类, α 型- $P2_1$, β 型- C_2/c 和 γ 型 $P2_1/c$ 。结构分析表明, $\text{KLa}[\text{PO}_3]_4$ 与 $\text{KNd}[\text{PO}_3]_4$ 一样, 同属 α 型。 $\text{KNd}[\text{PO}_3]_4$ 能作激光晶体材料, 由于其空间群属无心 ($P2_1$), 故可用于二次非线性光学过程和直接在激光晶体中实现线性电光调制。另外, $\text{KEr}[\text{PO}_3]_4$ 具有 α 和 β 两型, 唯独 α - $\text{KEr}[\text{PO}_3]_4$ 可作工程器件材料。可以推想, α 型 $\text{KLa}[\text{PO}_3]_4$ 晶体也将是很有希望的新材料。

洪广言同志提供样品, 伍伯牧、窦士琦同志帮助收集数据, 在此一并致谢。

参 考 文 献

- [1] H. Y-P. Hong, *Mat. Res. Bull.*, **10** (1975), 1105.
 [2] В. М. Крутик и др., *ДАН СССР*, **252** (3) (1980), 607.
 [3] А. М. ДАГО и др., *ДАН СССР*, **251** (6) (1980), 1392.

CRYSTAL STRUCTURE OF POTASSIUM LANTHANUM METAPHOSPHATE

LIN YONG-HUA HU NING-HAI ZHOU QING-LIAN LIU SHU-ZHEN
 (*Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica*)

ABSTRACT

The crystal of potassium lanthanum metaphosphate with composition $\text{KLa}[\text{PO}_3]_4$ belongs to monoclinic system. The space group is $P2_1$ with lattice parameters $a = 8.106(3)\text{Å}$, $b = 8.551(2)\text{Å}$, $c = 7.326(3)\text{Å}$, $\beta = 92.18(6)^\circ$. Two molecules are contained in the unit cell. A fullmatrix, least square refinement gave $R = 0.061$, $R_w = 0.062$ for 1026 independent reflections. The basic structural units are helical ribbons, $(\text{PO}_3)_n$, formed by cornersharing tetrahedra of PO_4 . The LaO_8 dodecahedra are isolated without sharing any O atom with each other, and K atom locate on the center of irregular interstitial polyhedra. The shorhest La—La distance is 7.063 Å.