

Caractérisation et étude structurale de $\text{NaHo}(\text{PO}_3)_4$

J. Amami¹, K. Horchani¹, D. Merle² et M. Férid¹

¹ *Laboratoire des Procédés Chimiques, Institut National de Recherche Scientifique et Technique, BP. 95, 2050 Hammam-Lif, Tunisie*

² *Centre de Diffractométrie UCB Lyon 1, Bâtiment Jules Raulin, 43 Bd. 11 novembre 1918, Villeurbanne 69622, France*

Abstract. Crystals of $\text{NaHo}(\text{PO}_3)_4$ have been grown by the flux technique and characterized by X-ray diffraction and infrared spectroscopy. Single crystal structure of $\text{NaHo}(\text{PO}_3)_4$ has been solved, it crystallizes in the monoclinic $P2_1/n$ space group with lattice parameters : $a = 9,699(4)$, $b = 13,0441(5)$, $c = 7,1614(3)$ Å , $\beta = 89,314(1)^\circ$, $Z = 4$. The crystal structure has been refined yielding a final $R(F^2) = 0.033$ for 2064 independent reflections ($F_o^2 \geq 2\sigma(F_o^2)$). The $\text{NaHo}(\text{PO}_3)_4$ structure is characterized by helical ribbons $(\text{PO}_3)_\infty$ running along the c -axis. The HoO_8 and NaO_7 polyhedra form zigzag chains with common faces and surrounded by four $(\text{PO}_3)_\infty$ chains

Résumé. Le polyphosphate $\text{NaHo}(\text{PO}_3)_4$ est synthétisé, sous forme de monocristaux, par la méthode de flux; ce composé est caractérisé par diffraction RX et spectroscopie de vibration IR. L'étude structurale de $\text{NaHo}(\text{PO}_3)_4$ a montré que ce polyphosphate cristallise dans le système monoclinique, de groupe d'espace $P2_1/n$, les paramètres de maille sont : $a = 9,699(4)$, $b = 13,0441(5)$, $c = 7,1614(3)$ Å , $\beta = 89,314(1)^\circ$, $Z = 4$. L'affinement conduit à un facteur de confiance $R_1 = 3,3$ % pour 2064 réflexions indépendantes. La structure de $\text{NaHo}(\text{PO}_3)_4$ est caractérisée par une chaîne hélicoïdale $(\text{PO}_3)_\infty$ se développant le long de l'axe c . Les polyèdres HoO_8 et NaO_7 forment des chaînes en zigzag possédant des faces en commun et entourés par quatre chaînes $(\text{PO}_3)_\infty$.

1 INTRODUCTION

L'étude systématique des phosphates condensés d'éléments monovalents et de lanthanides [1-2] permet de mettre en évidence des composés dont l'intérêt croissant réside dans leurs applications optiques [3-5]. Un intérêt important est porté sur l'holmium pour lequel les processus d'up-conversion, d'avalanche et des propriétés laser ont été observés [6].

Le présent travail porte sur la caractérisation et la détermination structurale du polyphosphate d'holmium $\text{NaHo}(\text{PO}_3)_4$.

2 PARTIE EXPÉRIMENTALE

Le polyphosphate $\text{NaHo}(\text{PO}_3)_4$ est synthétisé, sous forme monocristalline à partir d'un mélange de Na_2CO_3 , Ho_2O_3 et H_3PO_4 comme flux. Ce phosphate est caractérisé par diffraction RX sur poudre et

spectroscopie de vibration IR. Le spectre d'absorption infrarouge a été enregistré à l'aide d'un spectromètre FTIR 2000 (Perkin-Elmer), sur un échantillon pastillé dans du KBr à l'aide d'une presse. La collecte des intensités a été effectuée à l'aide d'un diffractomètre automatique à quatre cercles de type Nonius Kappa CCD utilisant la radiation K_{α} du molybdène ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$). La structure a été résolue, par exploitation de la fonction tridimensionnelle de Patterson au moyen du programme WinGX [7] utilisant SHELXS 97 [8] puis affinée par SHELXL 97 [9].

3 RÉSULTATS ET DISCUSSION

L'étude structurale de $\text{NaHo}(\text{PO}_3)_4$ a montré que ce polyphosphate cristallise dans le système monoclinique, de groupe d'espace $P2_1/n$; les paramètres de maille sont : $a = 9,699(4)$, $b = 13,0441(5)$, $c = 7,1614(3) \text{ \AA}$, $\beta = 89,314(1)^\circ$, $Z = 4$. L'affinement conduit à un facteur de confiance $R_1 = 3,3 \%$ pour 1746 réflexions indépendantes. Ce composé est isotype au phosphate condensé de sodium néodyme $\text{NaNd}(\text{PO}_3)_4$ [10]. Les conditions de la collecte ainsi que les principaux résultats de l'affinement sont consignés dans le tableau 1. Le tableau 2 donne les principales distances interatomiques dans la structure de $\text{NaHo}(\text{PO}_3)_4$.

Tableau 1. Données cristallographiques, conditions de la collecte et résultats de l'affinement de la structure de $\text{NaHo}(\text{PO}_3)_4$.

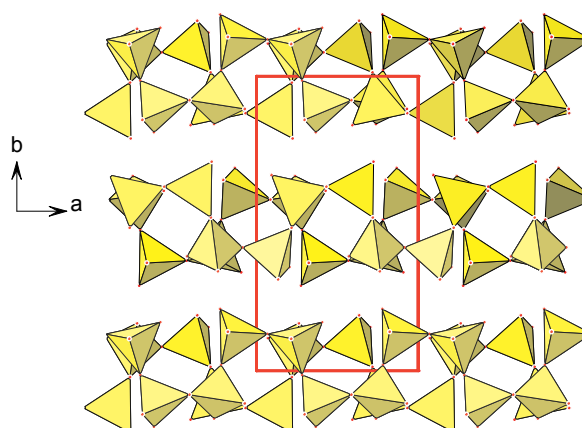
DONNÉES CRISTALLOGRAPHIQUES

| | |
|---|---|
| Formule chimique : | $\text{NaHo}(\text{PO}_3)_4$ |
| Système cristallin : monoclinique | $a = 9,699(4)$, $b = 13,0441(5)$, $c = 7,1614(3) \text{ \AA}$, |
| Groupe d'espace : $P2_1/n$ | $\beta = 89,314(1)^\circ$ |
| | $V = 950,13 \text{ \AA}^3$, $Z = 4$ |
| $F(000) =$ | 936 |
| $\rho_{\text{cal}} (\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$ | 3,694 |
| Masse molaire ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) | 503,8 |
| Coefficient d'absorption (mm^{-1}) | 9,55 |
| Dimensions du cristal (mm^3) | 0,16 x 0,15 x 0,2 |
| Domaine angulaire ($^\circ$) : | $2,62 < \theta < 27,45$ |
| Domaine de mesure : | $-12 < h < 12$, $-16 < k < 15$, $-9 < l < 9$ |
| Nombre de réflexions indépendantes : | 2064 |
| Correction d'absorption : | Intégration |
| Réflexions uniques incluses : | 1746 pour $I > 2\sigma(I)$ |
| Schéma de pondération WGHT = | $1/[\sigma^2(F_o^2) + (0,0424P)^2 + 4,0768P]$ où $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$ |
| Nombre de paramètres affinés | 164 |
| Facteurs de reliabilité | $R = 0,033$, $R_w = 0,078$ |

Tableau 2. Principales distances inter atomiques dans la structure de NaHo(PO₃)₄.

| Tétraèdres PO₄ | | | |
|------------------------------------|-----------|---|-----------|
| Tétraèdre autour de P ₁ | | | |
| P ₁ - O ₄ | 1,488 (4) | O ₄ - P ₁ - O ₁₂ | 116,0(3) |
| P ₁ - O ₁₂ | 1,493 (5) | O ₄ - P ₁ - O ₃ | 108,2(2) |
| P ₁ - O ₉ | 1,589 (4) | O ₁₂ - P ₁ - O ₉ | 112,3(2) |
| P ₁ - O ₆ | 1,592 (4) | O ₄ - P ₁ - O ₆ | 108,4(3) |
| | | O ₁₂ - P ₁ - O ₆ | 112,0(3) |
| | | O ₉ - P ₁ - O ₆ | 98,3(2) |
| Tétraèdre autour de P ₂ | | | |
| P ₂ - O ₈ | 1,481 (4) | O ₈ - P ₂ - O ₇ | 117,4(3) |
| P ₂ - O ₇ | 1,486 (5) | O ₈ - P ₂ - O ₆ | 106,1(3) |
| P ₂ - O ₆ | 1,571 (4) | O ₇ - P ₂ - O ₆ | 112,4(3) |
| P ₂ - O ₃ | 1,600 (4) | O ₇ - P ₂ - O ₃ | 106,9(2) |
| | | O ₈ - P ₂ - O ₃ | 110,2(2) |
| | | O ₆ - P ₂ - O ₃ | 102,9(2) |
| Tétraèdre autour de P ₃ | | | |
| P ₃ - O ₁₀ | 1,479 (5) | O ₁₀ - P ₃ - O ₂ | 119,3(3) |
| P ₃ - O ₂ | 1,484 (4) | O ₁₀ - P ₃ - O ₁ | 111,1(2) |
| P ₃ - O ₁ | 1,589 (4) | O ₂ - P ₃ - O ₁ | 107,9(2) |
| P ₃ - O ₉ | 1,591 (4) | O ₁₀ - P ₃ - O ₉ | 110,0(2) |
| | | O ₂ - P ₃ - O ₉ | 104,5(2) |
| | | O ₁ - P ₃ - O ₉ | 102,6(2) |
| Tétraèdre autour de P ₄ | | | |
| P ₄ - O ₅ | 1,474 (5) | O ₅ - P ₄ - O ₁₁ | 118,0(3) |
| P ₄ - O ₁₁ | 1,484 (4) | O ₅ - P ₄ - O ₃ | 111,8(2) |
| P ₄ - O ₃ | 1,588 (4) | O ₁₁ - P ₄ - O ₃ | 107,7(3) |
| P ₄ - O ₁ | 1,600 (4) | O ₅ - P ₄ - O ₁ | 105,9(2) |
| | | O ₁₁ - P ₄ - O ₁ | 110,5(2) |
| | | O ₃ - P ₄ - O ₁ | 101,7(2) |
| Polyèdre HoO₈ | | | |
| Ho - O ₈ | 2,302 (4) | Ho - O ₇ | 2,371 (4) |
| Ho - O ₁₁ | 2,337 (4) | Ho - O ₂ | 2,391 (4) |
| Ho - O ₁₀ | 2,354 (4) | Ho - O ₁₂ | 2,458 (4) |
| Ho - O ₄ | 2,371 (4) | Ho - O ₅ | 2,456 (4) |

Dans les tétraèdres PO₄ les distances P-O varient de 1,474(5) à 1,600(4) Å quant aux angles OPO leurs valeurs s'étendent sur l'intervalle 98,3(2)-119,3(3)°. Les polyèdres HoO₈ sont distordus, isolés les uns des autres, les distances Ho-O vont de 2,302(4) à 2,456(4) Å ; La plus courte distance Ho-Ho est de 5,752(4) Å. Dans une sphère de rayon 3 Å, le nombre de coordination de Na est 8 ; les distances Na-O vont de 2,365(5) à 3,001(5) Å. (tableau 2). La structure de NaHo(PO₃)₄ est caractérisée par une chaîne hélicoïdale (PO₃)_∞ se développant le long de l'axe c.(fig.1). Les polyèdres HoO₈ (fig.2) et NaO₈ forment des chaînes en zigzag possédant des faces en commun et entourés par quatre chaînes (PO₃)_∞.

**Figure 1.** Projection, dans le plan (ab), de la structure (tétraèdres PO₄) de NaHo(PO₃)₄.

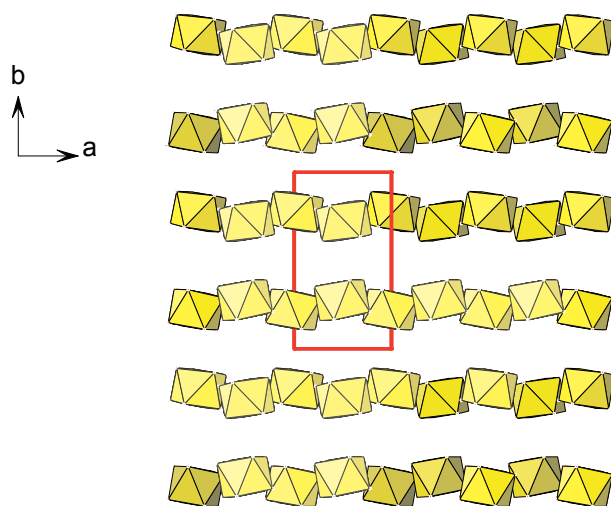


Figure 2. Projection, dans le plan (ab), des polyèdres HoO_8 dans la structure de $\text{NaHo}(\text{PO}_3)_4$.

Le spectre d'absorption IR de $\text{NaHo}(\text{PO}_3)_4$ présente les bandes caractéristiques des vibrations des groupements O-P-O et PO_2 des polyphosphates.

Le spectre IR (fig. 3) montre des bandes de vibrations dans les régions $1352\text{-}1215\text{ cm}^{-1}$ et $1213\text{-}1021\text{ cm}^{-1}$ correspondant à $\nu_{\text{as}}(\text{PO}_2)$ et $\nu_{\text{s}}(\text{PO}_2)$, respectivement, une large bande d'absorption entre 970 et 840 cm^{-1} correspondant à $\nu_{\text{as}}(\text{POP})$, le multiplet $\nu_{\text{s}}(\text{POP})$ entre $660\text{-}815\text{ cm}^{-1}$ et le dédoublement des vibrations de déformation des tétraèdres PO_4 entre 420 et 620 cm^{-1} .

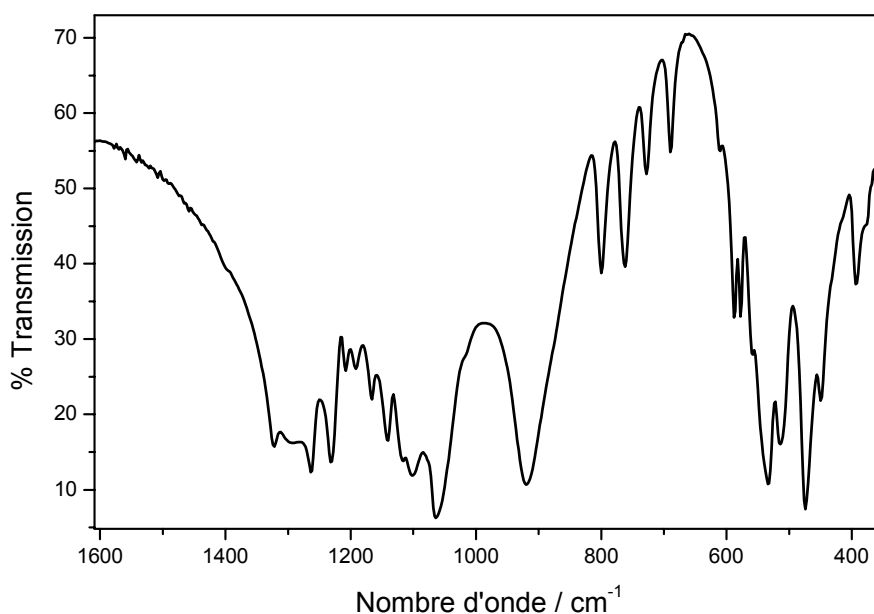


Figure 3. Spectre d'absorption infrarouge de $\text{NaHo}(\text{PO}_3)_4$.

Références

- [1] M. Férid, M. Trabelsi, N.K. Ariguib, *J. Solid State Chem.* **38** (1981)130
- [2] M. Férid, M. Dogguy, M. Trabelsi, N.K. Ariguib, *J. Solid State Chem.* **53** (1984)149
- [3] G. Blasse, B. C. Grabmaier, *Luminescent materials*, Springer-Verlag (1994)
- [4] M. J. Weber, *Handbook of Laser Wavelengths*, CRC Press (1999)
- [5] W. Wolinski, M. Malinowski, R. Wolski, *Proceedings of the 9th International Congress, Laser 89 Optoelektronik* (1990) 173
- [6] G. K. Liu, Y. H. Chen and J. V. Beitz, *J. Luminescence.* **81** (1999) 7
- [7] WinGX - version 1.63, L. J. Farrugia, *J.Appl. Cryst.* **32** (1999) 837
- [8] SHELXS 97, G.M. Sheldrick, Program for Crystal Structure Determination, University of Göttingen, Germany, (1997)
- [9] SHELXL 97, G.M. Sheldrick, Program for Crystal Structure Determination, University of Göttingen, Germany, (1997)
- [10] H. Koizumi, *Acta Cryst.* **B32** (1976) 2254