

7. Барвинок М. С., Бухарева И. С. Инфракрасные спектры гидразиновых комплексов с некоторыми солями переходных металлов.— Журн физ. химии, 1967, 41, № 3, с. 525—528.

8. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений.— М.: Мир, 1966.—411 с.

Институт общей и неорганической химии  
АН УССР, Киев

Поступила  
01.11.82

УДК 513.421:546.185.34.657:541.49

## ИК-СПЕКТРЫ И СТРОЕНИЕ ДВОЙНОГО ПОЛИФОСФАТА ЛИТИЯ — НЕОДИМА

М. К. Родионов, Н. П. Евтушенко, И. С. Рез, В. И. Петренко

Кристаллы двойного полифосфата лития — неодима  $\text{LiNdP}_4\text{O}_{12}$  (LNP) вследствие большой длительности свечения (135 мкс) при высокой концентрации активатора ( $\text{Nd} \sim 4,42 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$ ) и низкого порога возбуждения перспективны для создания минилазеров [1—4]. Однако исследованы эти материалы недостаточно полно. Необходимость детального изучения их очевидна, поскольку эксплуатационные характеристики лазерных материалов зависят от природы и симметрии центрального атома, структуры кристаллической решетки, а также наличия примесей и дефектов в ней.

Монокристаллы исследуемого состава  $\text{LiNdP}_4\text{O}_{12}$  получают вытягиванием по методу Киропулоса из расплава [1, 5] и раствора в расплаве на затравку [6], а также сплавлением смеси соответствующих окислов [7, 8] при высокой температуре (600—950°). Рентгеноструктурным анализом установлено, что кристаллы LNP, полученные вытягиванием из расплава, относятся к орторомбической сингонии с пространственной группой  $Imma(D_{2h}^{28})$  [1], а методом сплавления окислов — к моноклиной, пространственная группа  $C_{2/c}(C_{2h}^6)$  [2, 7].

В данной работе представлены результаты исследования ИК-спектров поглощения синтезированного комплекса состава  $\text{LiNdP}_4\text{O}_{12}$  с целью уточнения локальной симметрии центрального атома, отнесения полос спектра по формам колебаний и выявления примеси молекул воды в решетке кристалла. Исследовали спектры поликристаллических образцов в виде таблеток с KBr, а также суспензии в вазелиновом масле. Монокристаллы LNP синтезировали по методике сплавления окислов лития, неодима, фосфора при высокой температуре [8]. Спектры снимали на спектрофотометре «Спекорд 75-ИР» в области 4000—350  $\text{см}^{-1}$ .

В полученном спектре обнаружено около 50 полос в области 1400—320  $\text{см}^{-1}$  (рис. 1), которые нами отнесены к внутренним колебаниям полифосфатной цепочки  $[(\text{PO}_3)_4]_{\infty}$  и оксохромофора  $[\text{NdO}_8]$ . Полосы спектра классифицировали на основании результатов теоретико-группового анализа спектра полифосфатной цепочки, проведенного в приближении  $C_1$  локальной симметрии тетраэдрической группы  $[\text{PO}_4]$ , и спектра додекаэдрической группы  $[\text{NdO}_8]$ , проведенного в приближении  $C_2$  ее позиционной симметрии.

Применение операций симметрии к додекаэдру  $[\text{NdO}_8]$ , у которого три оси второго порядка  $C_2$  и две плоскости отражения  $\sigma_d$  (рис. 2), приводит к следующим нормальным колебаниям:  $\Gamma = 4A_1 + A_2 + 2B_1 + 4B_2 + 5E$ . Количество колебаний  $3N - 6 = 21$  изолированной группы  $[\text{NdO}_8]$  совпадает с числом колебаний полученного неприводимого представления  $\Gamma$  для додекаэдра  $D_{2d}$ . Корреляция колебаний додекаэдрической группы  $[\text{NdO}_8]$  с ее позиционной симметрией  $C_2$  в кристаллической решетке LNP [2] приводит к снятию вырождения колебаний E-типа и оптической активности всех колебаний. Спектраль-

ные полосы этой группы идентифицировали по результатам сопоставления исследуемого спектра  $\text{LiNdP}_4\text{O}_{12}$  со спектрами близких по структуре соединений, в частности: А — модификации оксида неодима  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  (пространственная группа  $D_{3d}^3$  [9]) и полифосфатов неодима  $\text{Nd}(\text{PO}_3)_3$  (додекаэдрическая конфигурация неодима [10]) и натрия  $\text{Na}_3(\text{PO}_3)_3$  [11]. Сравнение ИК-спектров двух последних соединений

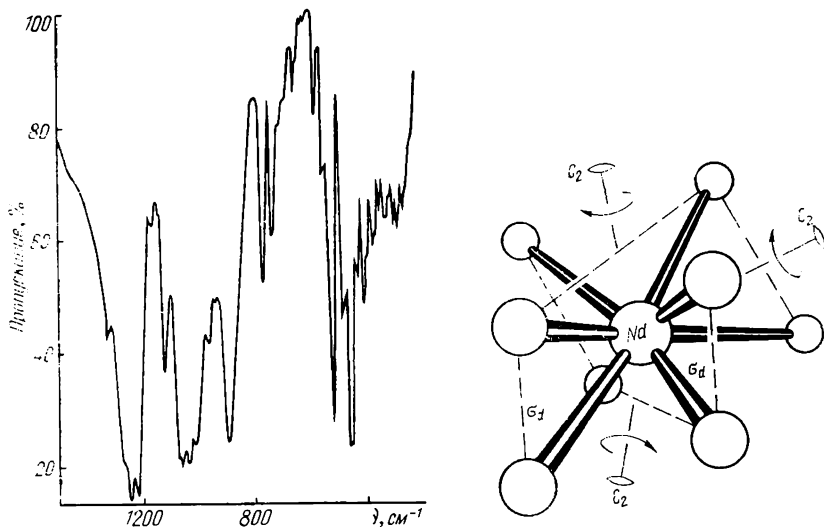


Рис. 1. ИК-спектр комплекса двойного полифосфата лития — неодима  $\text{LiNdP}_4\text{O}_{12}$  (таблетки с КВг 0,1 вес. %).

Рис. 2. Додекаэдрическая  $D_{2h}$  симметрия оксохромофора  $[\text{NdO}_8]$ .

позволило отнести полосы в области  $500\text{--}250\text{ см}^{-1}$  к колебаниям связей  $\text{Nd—O}$ , поскольку в этой области отсутствует поглощение в спектре соли натрия  $\text{Na}_3(\text{PO}_3)_3$ , для которой типичен ионный тип связи катион — анион. Отнесение экспериментальных полос к оксохромофорной группировке  $[\text{NdO}_8]$  представлено в таблице.

Позиционная симметрия  $C_1$  каждого тетраэдра  $[\text{PO}_4]$  в решетке LNP [2] приводит к оптической активности всех его  $3N-6=9$  колебаний. Корреляционное (давыдовское) расщепление двух полифосфатных цепей с периодом повторяемости четыре элементарной ячейки кристалла увеличивает число колебаний фосфатных групп до  $2 \times 4 \times 9 = 72$ . При этом каждый тетраэдр  $[\text{PO}_4]$ -решетки два атома кислорода отдает на образование структурных мостиков  $\text{O—P—O}$ , а два концевых атома кислорода идут на координацию с неодимом [2]. Поэтому в каждой из четырех спектральных областей колебаний тетраэдра  $[\text{PO}_4]$  [12] половину полос можно связать с колебаниями концевых связей  $(\text{P—O})_k$  и половину — с колебаниями мостиковых связей  $(\text{P—O})_m$ . Предлагаемая интерпретация спектра полифосфатной цепочки согласуется с данными расчета нормальных колебаний фосфата иттрия [13, 14]. Результаты анализа спектра приведены в таблице.

В связи с тем, что в литературе имеются данные о влиянии примесей воды на величину квантового выхода люминесцентных центров лазерных материалов [15], мы исследовали наличие  $\text{OH}$ -групп в образцах LNP. Спектры исходных образцов, приготовленных в виде суспензии в вазелиновом масле, а также прокаленных таблеток с КВг в течение 3 ч при температуре  $200^\circ$ , не содержали полос кристаллизационной или сорбированной воды. Был определен также показатель преломления монокристалла LNP. Его величину находили по методу угла Брюстера на длине волны гелий-неонового лазера ( $6328\text{ \AA}$ ) с помощью гониометра СГ-5 с механическим модулятором. Полученное значение  $1,634 \pm 0,002$  несколько отличается от измеренного ранее

Частота, $\text{см}^{-1}$	Форма колебания
Тетраэдрическая $[\text{PO}_4]$ -группа	
1080	Валентное асимметричное связи $\nu_3(\text{P—O})$
970	Валентное симметричное связи $\nu_1(\text{P—O})$
500	Деформационное асимметричное колебание мостика $\nu_4(\text{O—P—O})$
360	Деформационное симметричное колебание мостика $\nu_2(\text{O—P—O})$
Полифосфатная цепочка $[(\text{PO}_3)_4]_\infty$	
1320; 1280; 1258; 1235; 1220; 1178; 1174; 1135; 1125	Валентные асимметричные концевых связей $\nu_{as}(\text{P—O})_k$
1085; 1075; 1050; 1040; 1030; 1020; 1010; 995; 975	Валентные асимметричные мостиковых связей $\nu_{as}(\text{P—O})_m$
910; 820; 795	Валентные симметричные концевых связей $\nu_s(\text{P—O})_k$
755; 745; 725; 712	Валентные симметричные мостиковых связей $\nu_s(\text{P—O})_m$
680; 665; 640	Деформационные асимметричные мостиков $\delta_{as}(\text{O—P—O})$
600; 575; 550; 540	Смешанные деформации связей $(\text{P—O})_k$ и $(\text{Nd—O})$
415; 407; 402; 385; 375; 365; 355; 345; 340	Смешанные деформации связей $(\text{P—O})_k$ , $(\text{P—O})_m$ и $(\text{Nd—O})$
Додекаэдрическая $[\text{NdO}_8]$ -группа	
505; 475; 455; 430; 415; 402; 385; 375; 365; 355; 345; 340	Валентные колебания связей $\nu(\text{Nd—O})$

(1,58) [1, 7] для идентичного по составу монокристалла, что может быть связано с технологией и чистотой исследованных образцов.

Таким образом, теоретико-групповой анализ спектров синтезированного материала  $\text{LiNdP}_4\text{O}_{12}$  позволил обосновать присущий этому классу соединений мультиплетный характер колебательных спектров и провести отнесение полос по формам колебаний. Спектральные данные (мультиплетность и контрастность линий) свидетельствуют о наличии в решетке асимметризованных тетраэдров  $[\text{PO}_4]$ , плотной их упаковке и ковалентном характере связей катион—анион. Технология синтеза кристаллов  $\text{LiNdP}_4\text{O}_{12}$  позволяет избежать внедрения в решетку OH-групп, негативно влияющих на длительность люминесцентного свечения.

1. Yamada T., Otsuka K., Nakano J. Fluorescence in lithium neodymium ultraphosphate single crystals. — J. Appl. Phys., 1974, 45, N 11, p. 5096—5097.
2. Hong H. Y.-P. Crystal structure of  $\text{NdLiP}_4\text{O}_{12}$ . — Mat. Res. Bull., 1975, N 10, p. 635—640.
3. Chinn S. R., Hong H. Y.-P., Pierel J. W. Minilaser of neodymium compounds. — Laser Focus, 1976, 12, N 5, p. 64—69.
4. Hong H. Y.-P., Chinn S. R. Influence of local-site symmetry on fluorescence lifetime in high-Nd-concentration laser materials. — Mat. Res. Bull., 1976, N 11, p. 461—468.
5. Lutz F., Huber G. Crystal for high optical gain — В кн.: VI Международная конференция по росту кристаллов. Москва, 1980: Расш. тез., т. 3. Рост из расплавов и высокотемпературных растворов. Методы. Материалы. М., 1980.
6. Nakano J., Sujiik K. Crystal defects in laser material  $\text{LiNdP}_4\text{O}_{12}$ . — J. Cryst. Growth., 1981, 53, N 2, p. 375—381.
7. Spectroscopy and laser oscilation properties of lithium neodymium tetraphosphate, IEEE/K. Otsuka, T. Yamada, M. Saruwatari, T. Kimura. — J. Quantum. Electron., 1975, GE-11, N 7, p. 330—335.
8. Спектральнолюминесцентные исследования кристаллов  $\text{MNd}(\text{PO}_3)_4/\text{A}$ . В. Лавров, В. И. Ральченко, Н. И. Павлова, А. Г. Склзнев. — Изв. АН СССР. Неорган. материалы, 1980, 16, № 8, с. 1462—1465.

9. Юрченко Э. Н., Кустова Г. Н., Бацанов С. С. Колебательные спектры неорганических соединений. — Новосибирск : Наука, 1981.—140 с.
10. Hong H. Y.-P. Crystal structures of neodymium meta-phosphate ( $\text{NdP}_3\text{O}_9$ ) and ultra-phosphate ( $\text{NdP}_5\text{O}_{14}$ ). — Acta Cryst., 1974, **V30**, p. 468—474.
11. Физико-химическое исследование двойной системы из метафосфатов натрия и свинца / И. В. Мардиросова, Э. В. Полетаев, В. М. Шпакова, Г. А. Бухалова. — Изв. АН СССР. Неорган. материалы, 1974, **10**, № 4, с. 667—669.
12. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. — М. : Мир, 1966.—410 с.
13. Лазарев А. Н., Маженов Н. А., Миргородский А. П. Оптические колебания кристалла  $\text{YPO}_4$  и его аналогов. Резонансные расщепления колебаний сложных анионов. — Изв. АН СССР. Неорган. материалы, 1978, **14**, № 11, с. 2107—2113.
14. Ambruster A. Infrared reflection studies on the phosphates arsenates and vanadates of lutetium and itterium. — J. Phys. Chem. Solids, 1976, **37**, N 3, p. 321—327.
15. Влияние воды в стекле на тушение люминесценции редкоземельного активатора / Е. Г. Бондаренко, Е. И. Галант, С. Г. Луштер, А. К. Пржеvusкий, М. Н. Толстой. — Оптико-мех. промышленность, 1975, № 6, с. 42—44.

Киевский  
политехнический институт

Поступила  
11.10.82

УДК 667.044.661.862.241.8

## ИК-СПЕКТРЫ И ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ ГИДРОСИЛИКАТОВ КАЛЬЦИЯ, КРИСТАЛЛИЗУЮЩИХСЯ В СИСТЕМЕ $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$

В. В. Руденко, В. Ф. Шабанов, А. С. Костенко

Для теоретического обоснования нового гидрохимического способа [1] нами были изучены взаимодействия в системе  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$  (температура  $320^\circ$ , молярное отношение  $\text{CaO} : \text{SiO}_2 = 2 : 1$ , концентрация щелочи  $40-160$  г/дм<sup>3</sup> по  $\text{Na}_2\text{O}$ ). При этом получены осадки, состав которых определяли методами рентгенофазового и химического анализов. Установлено, что осадки представляют смеси гидросиликатов кальция, по рентгенофазовым характеристикам весьма сходные с соединениями, описанными в работах [2—6].

В названных работах отсутствуют полные кристаллохимические сведения об этих соединениях, а рентгеноструктурные данные (сингония, пространственная группа) часто противоречивы. Приведены в основном формулы соединений в виде общего молярного состава, что не отражает структуру кристалла или хотя бы строение аниона и природу кристаллогидратной воды. Это затрудняет проведение кристаллохимической классификации полученных нами гидросиликатов кальция. Поэтому для более глубокого изучения фазового состава осадков в исследуемой системе нами был выполнен анализ их ИК-спектров поглощения в широком интервале частот — от  $4000$  до  $400$  см<sup>-1</sup>. Образцы осадков, обозначенные в порядке возрастания концентрации исходного раствора по  $\text{Na}_2\text{O}$ , готовили прессованием таблеток смеси КВг с 2 % исследуемого вещества. Для проверки воспроизведения спектрограмм из каждого осадка отбирали несколько проб. ИК-спектры пропускания снимали на двухлучевом инфракрасном спектрофотометре ИКС-14А (рис. 1). Рентгенограммы всех исследуемых осадков были получены на дифрактометре ДРОН-0,5 (рис. 2). Частоты полос поглощения идентифицированных соединений и их отнесение к типам колебаний приведены в таблице. Наличие полос поглощения  $\text{CO}_3^{2-}$  обусловлено адсорбцией некоторого количества атмосферной углекислоты в процессе приготовления исходных растворов. По характеру качественных изменений спектральных и рентгенофазовых данных, а следовательно, по появлению тех или иных фаз в осадках, всю серию исследуемых образцов можно условно разбить на три группы.