

Колебательные спектры и особенности строения ортофосфатов элементов I–III групп

М.Э.Полозникова, В.В.Фомичев

Московская государственная академия тонкой химической технологии им. М.В.Ломоносова
117571 Москва, пр. Вернадского, 86, факс (095)430–7983

Представлены результаты спектроскопических (ИК-поглощение, спонтанное КР) исследований ортофосфатов элементов I–III групп Периодической системы. Обсуждены закономерности в колебательных спектрах и влияние на них особенностей кристаллического строения. Библиография – 58 ссылок.

Оглавление

I. Введение	419
II. Ортофосфаты щелочных элементов	420
III. Ортофосфаты щелочноземельных элементов	420
IV. Ортофосфаты редкоземельных элементов	421
V. Двойные ортофосфаты	425

I. Введение

Ортофосфаты различных элементов и материалы на их основе находят широкое применение во многих областях современной техники и технологии. Это является естественным стимулом поиска новых соединений и исследования их физико-химических свойств. Не удивительно, что в последние годы появился ряд монографий и обзоров, содержащих обширную информацию, касающуюся кристаллического строения ортофосфатов. Так, номенклатура и некоторые особенности строения фосфатов элементов первой и второй групп Периодической системы приведены в обзоре¹, многочисленные данные по фосфатам двухвалентных элементов собраны в монографии², а классификация фосфатов и рентгенографические данные для них приведены в книге³. Применению рентгеновского и спектроскопического методов при исследовании материалов на основе неорганических фосфатов посвящен обзор⁴. Инфракрасные спектры поглощения большого числа ортофосфатов представлены в атласе⁵, а двойных фосфатов — в атласе⁶.

Однако, несмотря на то, что колебательная спектроскопия (ИК-поглощение и спонтанное КР) представляет собой мощный метод изучения деталей строения и природы химической связи соединений, а ортофосфаты, в силу особенностей их строения (наличие в структуре дискретных тетраэдрических групп PO_4), соотношения масс атомов и энергий связей, являются удобными объектами для этого метода, известные спектроскопические исследования не носят углубленного систематического характера. Для интерпретации

полученных экспериментальных результатов, как правило, используются качественные подходы.

Во всех известных работах описание колебательных спектров вполне обоснованно проводят в предположении о разделении колебаний на внутренние – валентные и деформационные колебания групп PO_4 , и внешние – трансляционные колебания катионов и либрационные колебания групп PO_4 . В свою очередь, отнесение частот внутренних колебаний, как это принято в случае соединений с тетраэдрическими анионами, такими как $[\text{SO}_4]^{2-}$, $[\text{CrO}_4]^{2-}$, $[\text{MoO}_4]^{2-}$, $[\text{ReO}_4]^-$ и др., базируется на значениях частот колебаний "свободного" иона. Теоретико-групповой анализ дает следующее распределение колебаний свободного иона по неприводимым представлениям точечной группы симметрии T_d и их активности в спектрах ИК-поглощения и КР:

$$\Gamma_{\text{кол}} = A_1(\text{КР}) + E(\text{КР}) + 2F_2(\text{ИК, КР}).$$

Для полносимметричного валентного колебания $\nu_1(A_1)$ свободного иона $[\text{PO}_4]^{3-}$ найдено⁷ значение частоты 980 см^{-1} , для трижды вырожденного валентного колебания $\nu_3(F_2)$ — 1082 см^{-1} . Деформационные колебания характеризуются более низкими частотами: дважды вырожденное $\nu_2(E)$ — 363 см^{-1} и трижды вырожденное $\nu_4(F_2)$ — 515 см^{-1} .

Естественно, в колебательных спектрах кристаллических веществ, содержащих фосфат-анионы, значения частот соответствующих колебаний меняются в зависимости от природы катионов и кристаллического строения. Последнее определяет симметрию групп PO_4 в кристаллической решетке, возможность расщепления вырожденных мод и резонансного взаимодействия колебаний, что увеличивает число полос в спектрах и создает значительные трудности при их интерпретации. К сожалению, наличие такого взаимодействия, приводящего к фактор-групповому (давидовскому) расщеплению, далеко не всегда учитывается авторами исследований. Корректный анализ проявлений этого эффекта возможен только при проведении исследований монокристаллических образцов в поляризованном свете.

В настоящей работе авторы ставили целью дать по возможности полный обзор результатов изучения методами

М.Э.Полозникова. Кандидат химических наук, научный сотрудник сектора спектрального анализа МГАТХТ. Спектроскопические исследования.

В.В.Фомичев. Кандидат химических наук, заведующий этого же сектора. Спектроскопические исследования широкого круга соединений. Телефон 247–1600.

Дата поступления 1 апреля 1994 г.

колебательной спектроскопии ортофосфатов элементов I–III групп Периодической системы, способствуя тем самым дальнейшим исследованиям в этом направлении.

II. Ортофосфаты щелочных элементов

Колебательные спектры ортофосфатов щелочных элементов изучены как для растворов,⁸ так для расплавов⁹ и кристаллического состояния.^{9,10} В водных растворах K_3PO_4 и Na_3PO_4 сохраняется тетраэдрическая симметрия анионов $[PO_4]^{3-}$. Это следует из соблюдения правил отбора, определенных для свободного иона. В ИК-спектрах поглощения зарегистрирована интенсивная полоса поглощения при 1004 см^{-1} , отвечающая трижды вырожденному валентному колебанию F_2 , которому в спектре КР соответствует линия с частотой $1014–1026\text{ см}^{-1}$. Полносимметричное валентное колебание проявляется только в КР линией при 936 см^{-1} .

Несмотря на то, что в состав фосфатного аниона не входят атомы водорода, в водных растворах возможно образование водородных связей за счет взаимодействия кислородных атомов анионов с протонами молекул воды. Эти достаточно прочные связи влияют на характер спектра анионов $(PO_4)^{3-}$ и проявляются существенным образом в области частот валентных колебаний молекул воды. В частности, наблюдается интенсивное широкое плечо⁸ на низкочастотном склоне ИК-полосы поглощения валентного колебания $\nu(OH)$ при $2900–3000\text{ см}^{-1}$ (в растворах D_2O — при $2200–2300\text{ см}^{-1}$).

Отмечено, что образующиеся водородные связи с участием фосфатных анионов значительно сильнее существующих между молекулами воды. При частичном дейтерировании воды вследствие понижения симметрии водородно-связанного фосфат-иона полносимметричное валентное колебание становится активным в ИК-спектре поглощения с частотой 936 см^{-1} . Прочность ковалентных связей фосфор—кислород в тетраэдрах $(PO_4)^{3-}$ обеспечивает стабильность последних как структурных ансамблей и в расплавах фосфатов щелочных элементов.⁹ Если колебательные спектры фосфатов лития и натрия в конденсированном состоянии⁵ имеют достаточно сложный характер и заметно отличаются из-за различий их кристаллического строения, то в спектрах КР их расплавов остаются только четыре линии, соответствующие внутренним колебаниям свободного фосфатного аниона: Li_3PO_4 — $1012, 930, 587, 442\text{ см}^{-1}$; Na_3PO_4 — $1017, 907, 571, 412\text{ см}^{-1}$.

Зарегистрированные частоты несколько отличаются от значений, полученных для растворов ортофосфатов,⁸ что объясняется уже отмечавшимся влиянием растворителя. В то же время спектры КР расплавов фосфатов $M_3^I PO_4$ различаются по положению линий, что представляется следствием влияния щелочного катиона на колебания анионов. Существование области предплавления при $100–200^\circ\text{C}$ для ортофосфатов щелочных элементов характеризуется плавным уменьшением интенсивности некоторых линий КР, отвечающих внешним колебаниям анионов, вплоть до их полного исчезновения, и связывается авторами исследований с ориентационным разупорядочением PO_4 -тетраэдров. К сожалению, изучение колебательных спектров фосфатов щелочных элементов проведено на недостаточно высоком уровне¹¹ и не может быть предметом обсуждения в настоящей работе. В последнее время кристаллическая структура этих солей стала объектом внимания исследователей.^{12,14}

III. Ортофосфаты щелочноземельных элементов

Более детальный анализ колебательных спектров выполнен для ортофосфатов щелочноземельных элементов состава $M_3^{II}(PO_4)_2$, в частности стронция и бария, на основе экспери-

ментальных данных¹⁴ по ИК-спектрам поглощения в области до 50 см^{-1} и спектрам КР поликристаллических образцов с привлечением результатов расчета частот и форм нормальных колебаний кристаллов.¹⁵

Для кристаллической решетки изоструктурных $Sr_3(PO_4)_2$ и $Ba_3(PO_4)_2$ (пр.гр. $R3m = D_{3d}^5$) представление колебаний кристаллов имеет вид

$$\Gamma_{\text{кол}} = 5A_{1g} + A_{2g} + 6E_g + A_{1u} + 5A_{2u} + 6E_u,$$

из которых решеточным колебаниям отвечают:

- либрационные моды $A_{2g} + E_g + E_u + A_{1u}$,
- трансляционные моды $2A_{1g} + 2E_g + 2E_u + 2A_{2u}$.

Две трансляционно-неэквивалентные PO_4 -группы в примитивной ячейке занимают позиции с локальной симметрией C_{3v} . В табл. 1 дана схема корреляций между неприводимыми представлениями колебаний свободного иона и PO_4 -групп в структуре $Sr_3(PO_4)_2$ или $Ba_3(PO_4)_2$. Согласно результатам теоретико-группового анализа в спектрах соблюдается правило альтернативного запрета, и из 12 внутренних колебаний групп PO_4 каждого набора 6 должны быть активны в ИК-поглощении, а 6 — в спектре КР.

В экспериментальных спектрах КР кристаллов $Sr_3(PO_4)_2$ и $Ba_3(PO_4)_2$ зарегистрированы все предсказанные моды.¹⁵ Значения частот и отнесение приведены в табл. 2. Самые интенсивные линии соответствуют полносимметричному колебанию $\nu_1(A_{1g})$, их частоты (955 см^{-1} — $Sr_3(PO_4)_2$, 931 см^{-1} — $Ba_3(PO_4)_2$) хорошо согласуются с величинами, полученными для иона $(PO_4)^{3-}$ в растворе. Следующие по интенсивности линии по аналогии с данными для свободного иона отнесены к колебанию $\nu_2(E)$. Критериями отнесения компонентов $\nu_3(A_{1g} + E_g)$ явились высокие значения колебательных частот (наряду с ν_1) и относительно невысокая интенсивность линий КР. Однако отсутствие данных для монокристаллических образцов не позволяет выполнить корректного отнесения компонентов как валентных, так и деформационных трижды вырожденных колебаний. При этом, как и в случае фосфатов щелочных элементов в кристаллическом состоянии, не прослеживается зависимости значений частот внутренних колебаний от природы катиона. Помимо перечисленных, в спектрах КР зарегистрировано три линии¹⁴ внешних колебаний кристаллической решетки, которые оказались достаточно чувствительны к замене катиона.

Аналогичным образом постулируется и отнесение полос спектров ИК-поглощения. Две интенсивные полосы поглощения в высокочастотной области спектров отнесены к компонентам A_{2u} и E_u моды ν_3 . При этом предполагается, что более высокочастотная полоса средней интенсивности соответствует колебанию типа симметрии A_{2u} , а самая интенсивная — E_u . Слабая по интенсивности ИК-полоса в спектрах рассматриваемых фосфатов отнесена к $\nu_1(A_{2u})$. Отсутствие указаний на эту моду в исследованиях спектров других фосфатов обусловлено, по-видимому, слишком

Таблица 1. Схема корреляций между неприводимыми представлениями колебаний групп PO_4 для $Ba_3(PO_4)_2$

Колебание	«Свободный» ион (точечная группа T_d)	Симметрия положения C_{3v}	Фактор-группа пространственной группы кристалла D_{3d}
ν_1	A_1	A_1	$A_{1g}(\text{КР}) + A_{2u}(\text{ИК})$
ν_2	E	E	$E_g(\text{КР}) + E_u(\text{ИК})$
ν_3	F_2	$A_1 + E$	$A_{1g}(\text{КР}) + E_g(\text{КР}) + A_{2u}(\text{ИК}) + E_u(\text{ИК})$
ν_4	F_2	$A_1 + E$	$A_{1g}(\text{КР}) + E_g(\text{КР}) + A_{2u}(\text{ИК}) + E_u(\text{ИК})$

Таблица 2. Колебательные частоты (см^{-1}) в спектрах $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$ и $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$ и их отнесение¹⁴

КР		Отнесе- ние	ИК-поглощение		Отнесе- ние
$\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$	$\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$		$\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$	$\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$	
142	108	Внешние моды (E_g)	166 232	146 220	Внешние моды
163	163				
242	203				
416	412				
572	564	$\nu_4^1(E_g)$	450	450	$\nu_2(E_u)$
621	602	$\nu_4(A_{1g})$	570	561	$\nu_4^1(E_u)$
998	982	$\nu_3^1(E_g)$	951	928	$\nu_4(A_{2u})$
1072	1046	$\nu_3(A_{1g})$	1029	1007	$\nu_3^1(E_u)$
955	931	$\nu_1(A_{1g})$	1099	1053	$\nu_3(A_{2u})$

малой ее интенсивностью и маскировкой двумя компонентами ν_3 значительно большей интенсивности. Однако подобное отнесение основано на общих соображениях и не имеет достаточных оснований.

Отнесение полос деформационных колебаний $\nu_4(A_{2u} + E_u)$ и $\nu_2(E_u)$ выполнено весьма условно. Обычно в области проявления этих мод регистрируются по две полосы вместо трех, предусмотренных теоретико-групповым рассмотрением колебаний кристаллов. Именно такая ситуация наблюдается для $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$: полоса поглощения при 570 см^{-1} отнесена к ν_4 (без разрешения на компоненты), а полоса при 450 см^{-1} — к $\nu_2(E_u)$. В случае $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$ получена более полная экспериментальная картина. Компоненты моды ν_4 проявляются в виде двух ИК-полос различной интенсивности при 580 и 561 см^{-1} , а ν_2 — как слабая полоса при 450 см^{-1} .

Как правило, частоты деформационных колебаний оксоанионов EO_4 зависят от природы как центрального атома, так и внешнего катиона. Измеренные значения частот незначительно изменяются при переходе от стронция к барию, демонстрируя характеристичность деформационных колебаний групп PO_4 .

В условиях отсутствия данных поляризационных измерений весьма существенным обстоятельством, обеспечивающим некоторую обоснованность отнесения частот, является реализация правила альтернативного запрета для колебаний centrosymmetricheskikh кристаллов $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$ и $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$. Поскольку операция инверсии переводит одну из групп PO_4 , в рамках примитивной ячейки, в другую, ни для одного из резонансных дублетов оба компонента не наблюдаются одновременно в спектрах ИК-поглощения или КР. Это обстоятельство было учтено авторами предложенного отнесения.

Изложенные выше заключения нашли подтверждение в результатах расчета частот и форм нормальных колебаний¹⁶ этих типичных представителей ортофосфатов.

Нулевое приближение силовых постоянных PO_4 -групп составлено путем переноса соответствующих величин, полученных при исследовании водных растворов фосфорной кислоты.⁷ Результаты расчета показывают незначительность взаимодействия внутренних колебаний групп PO_4 и колебаний кристаллической решетки. Это позволяет рассматривать комплексные анионы как жесткие фрагменты, участвующие в решеточных колебаниях и характеризующиеся массой, моментами инерции и силами, связывающими концевые атомы кислорода с катионами.

Анализ рассчитанных форм колебаний решетки подтвердил правомерность четкого разделения ориентационных и трансляционных мод не только в тех случаях, когда они различаются по симметрии, но и в рамках одних и тех же неприводимых представлений. Авторам удалось сравни-

тельно надежно подразделить трансляционные решеточные колебания на вызванные преимущественно смещениями анионов PO_4^{3-} и катионов щелочноземельных элементов.

Описаны¹⁷ двойные ортофосфаты $\text{Ca}_{3-x}\text{M}_x^{II}(\text{PO}_4)_2$, где M — Sr, Ba. При нормальном давлении для них сосуществуют обычно две фазы, которые переходят при 50 кбар в новую фазу ромбической симметрии. Известен также двойной фосфат $\text{BaZn}_2(\text{PO}_4)_2$, кристаллизующийся в моноклинной сингонии (пр.гр. $P2_1/c$, $Z = 4$). Тетраэдры ZnO_4 и PO_4 связаны общими вершинами в трехмерный каркас. Кристаллическая структура $\beta\text{-Cd}_3(\text{PO}_4)_2$ описана авторами работы¹⁷. В моноклинной кристаллической решетке (пр.гр. $P2_1/c$, $Z = 12$) атомы кадмия, распределенные по девяти неэквивалентным позициям, окружены пятью атомами кислорода PO_4 -групп по типу тригональной бипирамиды. Спектроскопические исследования этих соединений нам не известны.

IV. Ортофосфаты редкоземельных элементов

Колебательные спектры ортофосфатов РЗЭ исследованы довольно подробно.^{18–21} Интерпретацию спектральных данных для LnPO_4 предложено проводить²² в соответствии с их разделением на следующие три группы:

- ортофосфаты La — Tb, обладающие структурой монацита,
- ортофосфаты Sc, Y, Er, Tm, Yb, Lu, кристаллизующиеся в структуре ксенотима,
- ортофосфаты Dy и Ho, симметрия кристаллической решетки которых понижена в сравнении со второй группой соединений.

Фосфаты РЗЭ, кристаллизующиеся в структуре типа монацита, характеризуются моноклинной сингонией, пр.гр. $P/2_1n = C_{2h}^5$ с четырьмя формульными единицами в примитивной ячейке.^{19–21} Модель кристаллической структуры составлена из координационных девятивершинников редкоземельных катионов, связанных между собой искаженными фосфатными группировками.

Кристаллическая решетка ортофосфатов со структурой ксенотима обладает тетрагональной симметрией,¹⁸ пр.гр. $I4_1/amd = D_{4h}^{18}$ ($Z = 4$). Катионы редкоземельных элементов в кристаллах такого типа координированы восемью кислородными атомами с двумя наборами межатомных расстояний. Фосфатные группы в соединениях этого типа представляют собой искаженные тетраэдры. Изучение спектров ЭПР примесных ионов²³ в монокристаллах YPO_4 позволило получить информацию о параметрах кристаллического поля для катионов в этой структуре.

В кристаллах со структурой монацита анионы могут занимать лишь общие позиции, так как группа симметрии возможных частных положений C_i пространственной группы $P2_1/c$ не является подгруппой собственной группы симметрии тетраэдрического иона. Отмеченное обстоятельство предполагает полное снятие вырождения внутренних колебаний групп PO_4 и активность всех мод в спектрах ИК-поглощения и КР. Детальный анализ ИК-спектров поглощения соединений этого типа^{24,25} подтверждает последнее предположение. Тем не менее все три компонента валентного трижды вырожденного колебания ν_3 тетраэдра ортофосфат-аниона удалось разрешить лишь в спектре EuPO_4 . Величина расщепления этих компонентов и интенсивность полосы полносимметричного колебания ν_1 , не активного в спектре свободного иона, представляют собой некоторую количественную характеристику искажения тетраэдра ортофосфат-аниона во внутреннем поле кристалла. Сила и анизотропность кристаллического поля определяется взаимодействием между катионами и анионами. В ряду редкоземельных элементов от La до Eu интенсивность полосы ν_1 и расщепление ν_3 на компоненты возрастает, что связывается с усилением внутреннего поля при уменьшении размера редкозе-

Таблица 3. Частоты колебаний (см^{-1}) в ИК-спектрах поглощения ²³ ортофосфатов РЗЭ

Соединение		Частоты колебаний											
LaPO ₄	1087	1075	1053	1025	1010	980	946	621	575	559	532	487	
CePO ₄	1107	1092	1058	1014	994		953	623	576	564	538	490–460	
PrPO ₄	1111	1093	1058	1015	995		955	625	578	565	538	486	
NdPO ₄	1111	1095	1055	1017	999		958	626	578	567	539	493	
SmPO ₄	1099	1062	1040	1018	1000		962	635	580	568	539	488	
EuPO ₄	1104	1050	1031	1015	1000		963	629	581	570	542	485	
GdPO ₄	1105	1070	1042	1028	1007		967	629	583	575	545	488	
TbPO ₄	1124	1105	1070	1044	1026	1010	969	635	583	575	542	490	
YPO ₄		1058	990					641	521				
LuPO ₄		1068	1010					644	518				
YbPO ₄		1081	1020					649	521				
TmPO ₄		1075	1020					646	519				
ErPO ₄		1058	995					645	521				
DyPO ₄		1053	1020					635	524				
HoPO ₄		1058	1020					639	523				

мельного катиона. Вместе с тем наблюдается рост частот рассматриваемых колебаний.

В работе ²² зарегистрировано большее число полос ИК-поглощения в спектрах фосфатов первой группы, чем предполагалось, исходя из результатов теоретико-группового анализа (табл. 3). В частности, в области частот валентного колебания ν_3 наблюдалось по пять полос, а деформационного ν_4 — по четыре. Причину появления дополнительных полос авторы видят в проявлении довольно интенсивных обертонов и составных колебаний. В области ν_3 эти полосы могут отвечать обертону $2\nu_4$ или комбинации $\nu_4 + \nu_2$. Большие затруднения возникают при попытках объяснить характер спектра в области частот деформационных колебаний ν_4 .

Для ортофосфатов второй группы с тетрагональной симметрией ксенотима ¹⁸ распределение групп PO₄ по позициям с симметрией D_{2d} приводит к расщеплению колебания $\nu_3(F_2)$ на два компонента симметрии E и B_2 . Причем обе моды должны быть активны в ИК-спектре поглощения. Что касается моды $\nu_1(A_1)$, то, согласно схеме корреляций между неприводимыми представлениями колебаний (табл. 4), она сохраняет свою симметрию типа A_1 и активность в ИК-спектре поглощения. В экспериментально измеренных ²⁵ ИК-спектрах YPO₄, GdPO₄ и YbPO₄ зарегистрированы дублеты для валентного колебания ν_3 фосфат-аниона (см. табл. 3), но не наблюдается полос поглощения в области частот возможного проявления ν_1 . Значения частот трижды вырожденного колебания групп PO₄ возрастают с уменьшением ионного радиуса РЗЭ аналогично частотам ортофосфатов монацитово-вой группы.

Наличие в примитивной ячейке соединений со структурой ксенотима двух групп PO₄ и возможность резонансного взаимодействия их колебаний приводит к предположению об удвоении числа соответствующих полос ИК-поглощения. Однако авторам исследования ²⁵ не удалось зарегистрировать этого эффекта, по-видимому, по причине небольшой величины расщепления колебательных частот.

Понижение симметрии фосфат-анионов с T_d до D_{2d} приводит также к частичному снятию вырождения мод ν_2 и ν_4 . Мода $\nu_2(E)$ расщепляется на два компонента симметрии A_1 и B_1 , а $\nu_4(F_2)$ — аналогично ν_3 , на B_2 и E . Причем все эти колебания активны в спектре КР, в то время как в ИК-спектре поглощения возможно появление только компонентов типа B_2 и E .

Согласно результатам теоретико-группового анализа, ²⁶ выполненного с учетом общей симметрии кристаллической решетки ксенотима, нормальные колебания распределяются по следующим неприводимым представлениям фактор-группы D_{4h} пространственной группы

$$\Gamma_{\text{мех}} = 2A_{1g} + A_{2g} + 4B_{1g} + B_{2g} + 5E_g + A_{1u} + 4A_{2u} + B_{1u} + 2B_{2u} + 5E_u,$$

в том числе:

$A_{2u} + E_u$ — акустические моды,

$2B_{1g} + B_{2g} + 2E_u + 2E_g + A_{1u} + 2A_{1g} + 2A_{2u} + 2B_{2u}$ — внутренние моды групп PO₄,

$A_{2g} + E_g + B_{1u} + E_u$ — либрационные моды,

$2B_{1g} + 2E_g + A_{2u} + E_u$ — трансляционные моды.

В случае DyPO₄ удалось зарегистрировать ^{26, 27} практически все колебания четной симметрии, активные в КР. Отсутствие в спектре двух мод (B_{1g} и E_g) обусловлено, по-видимому, их небольшой интенсивностью или маскировкой более интенсивными линиями. Результаты ИК-спектроскопического исследования LnPO₄ (Ln — Y, Er, Tm, Yb, Lu) ²² полностью согласуются с теоретическими представлениями. Однако DyPO₄ и HoPO₄ выделены в отдельную подгруппу группы ксенотима, поскольку их ИК-спектры поглощения демонстрируют по три компонента ν_3 и четыре — в области ν_4 , притом что ν_1 остается по-прежнему не активным.

Таблица 4. Схема корреляций неприводимых представлений колебаний групп PO₄ в структуре ксенотима

Колебание	«Свободный» ион T_d	Симметрия положения D_{3d}	Фактор-группа пространственной группы кристалла D_{4d}
ν_1	A_1	A_1	$A_{1g}(\text{КР}) + B_{2u}(\text{н.а.})^a$
ν_2	E	$A_1 + B_1$	$A_{1g}(\text{КР}) + B_{2g}(\text{КР}) + A_{1u}(\text{н.а.})^a + B_{2u}(\text{н.а.})^a$
ν_3	F_2	$B_2 + E$	$B_{1g}(\text{КР}) + E_g(\text{КР}) + A_{2u}(\text{ИК}) + E_u(\text{ИК})$
ν_4	F_2	$B_2 + E$	$B_{1g}(\text{КР}) + E_g(\text{КР}) + A_{2u}(\text{ИК}) + E_u(\text{ИК})$

^a н.а. — данное колебание не активно в спектрах.

Рентгенограммы этих соединений имеют также некоторые отличия. На основе анализа всей совокупности экспериментальных данных авторы исследования²² предполагают реализацию для DyPO_4 и HoPO_4 структуры с симметрией более высокой, чем монацит, но ниже ксенотима.

Помимо зависимости характера спектра от симметрии положения групп PO_4 и кристаллической решетки в целом, авторы²² рассмотрели эффект влияния на связь P—O координации катионов. Поляризующее действие катиона предложено оценивать посредством отношения e/r^2 , где e — формальный заряд катиона, а r — ионный радиус, а также по понижению частот симметричных валентных колебаний фосфат-аниона. Самая сильная связь Ln—OPO_3 предполагается для наиболее поляризованного катиона Tb^{3+} , что согласуется с минимальным значением частоты симметричного валентного колебания групп PO_4 . При этом выявлена устойчивая тенденция повышения частот при уменьшении поляризующей силы катиона.

Авторы не смогли оценить проявление поляризующей силы катионов в спектрах фосфатов второй группы из-за отсутствия в ИК-спектре полос колебаний ν_1 .

Для этих соединений характерно небольшое число полос поглощения по сравнению с зарегистрированными в ИК-спектрах фосфатов со структурой монацита,²² что также обусловлено особенностями симметрии. Так, в областях проявления колебаний ν_3 и ν_4 измерено только по две моды. Появление дополнительных полос, как и при интерпретации спектров фосфатов со структурой монацита, авторы пытаются объяснить активностью обертонов или комбинированных колебаний. Однако правила отбора запрещают активность обертонов и составных частот компонентов ν_4 в ИК-спектрах, хотя при понижении симметрии до общей C_1 они разрешены. Авторам не удалось объяснить появление дополнительных полос и в области частот ν_4 .

В спектрах ортофосфатов группы монацита в области частот ν_4 регистрируются по два дублета. Расщепление высокочастотного дублета составляет $\sim 45 \text{ см}^{-1}$, для низкочастотного $\sim 25 \text{ см}^{-1}$. По ряду РЗЭ соответствующие частоты возрастают. Последнее обстоятельство не допускает отнесения зарегистрированных полос к комбинациям с решеточными модами, поскольку все они должны понижаться по частоте в ряду La—Tb .

В свою очередь, соотношение интенсивностей полос, относящихся к ν_4 и ν_2 , делает невероятным предположение о том, что дополнительная полоса в области частот ν_4 обусловлена комбинациями с участием компонента ν_2 .

Несколько иные результаты получены авторами исследования.²⁷ В частности, ортофосфат TbPO_4 отнесен к соединениям ксенотимового ряда, подвергнута сомнению обоснованность выделения DyPO_4 и HoPO_4 в отдельную группу. Детальный анализ экспериментальных данных (см. табл. 3) позволил выявить ряд спектральных особенностей ортофосфатов РЗЭ типа ксенотима. Теоретически предсказанное расщепление моды ν_3 тетраэдра PO_4 на два компонента в соответствии с симметрией D_{2d} его положения в кристаллической решетке проявилось в спектрах КР. Для ряда соединений в области частот, отнесенных к ν_3 , наряду с линией при $1000\text{--}1030 \text{ см}^{-1}$ наблюдается линия при $1020\text{--}1040 \text{ см}^{-1}$, а в спектрах TbPO_4 , DyPO_4 и LuPO_4 отчетливая асимметрия линий при $990\text{--}1015 \text{ см}^{-1}$. В ИК-спектре им соответствуют полосы $\nu_3(B_2)$ при $1040\text{--}1075 \text{ см}^{-1}$. Линии КР, отвечающих высокочастотному плечу $\nu_3(E)$ при $1135\text{--}1140 \text{ см}^{-1}$ ИК-спектра, не зарегистрировано. Самая интенсивная линия КР при $986\text{--}1015 \text{ см}^{-1}$ с высокой вероятностью отнесена к $\nu_1(A_1)$.

Большие трудности возникли при анализе области деформационных колебаний групп PO_4 . Полосы, относящиеся к колебанию ν_4 , измерены в ИК-спектрах в области $500\text{--}600 \text{ см}^{-1}$ и в спектрах КР TbPO_4 (525 см^{-1}), HoPO_4 (580 см^{-1}) и YbPO_4 (578 см^{-1}). Моды ν_2 зафиксированы в

виде линий КР (A_{1g} , B_{1g}) в области $360\text{--}500 \text{ см}^{-1}$ и отсутствуют в ИК-спектрах поглощения. Хотя частоты ниже 350 см^{-1} и отнесены к $\nu(\text{Ln—O})$, какого-либо обоснованного анализа колебаний этой части спектра не проводилось.

Зависимость положения линий КР HoPO_4 от длины волны возбуждающего света и появление ряда дополнительных узких линий флуоресцентной природы создают дополнительные трудности при интерпретации данных эксперимента.²⁶

Спектры КР кристаллов типа ксенотима YPO_4 и YbPO_4 исследованы также авторами работы²⁸. Отнесение колебательных частот было выполнено на основе полуэмпирических данных с использованием результатов фактор-группового анализа колебаний кристаллов.

На более высоком уровне выполнено прецизионное исследование КР изоструктурных монокристаллов YPO_4 , HoPO_4 и ErPO_4 в поляризованном свете, дополненное расчетом частот и форм нормальных колебаний.²⁹ Показано, что в предыдущих исследованиях²⁸ не удалось зарегистрировать все разрешенные линии КР для YPO_4 и YbPO_4 .

Частоты симметричных и антисимметричных валентных колебаний ортофосфат-ионов для изученных соединений несколько повышаются при уменьшении ионного радиуса катиона (т.е. при увеличении плотности упаковки в изоструктурных кристаллических ячейках ксенотимового типа), что соответствует известной тенденции для других солей РЗЭ. Анализ поведения частот деформационных колебаний показывает их симбатное изменение, обусловленное, по-видимому, существенным взаимодействием этих колебаний с внешними решеточными колебаниями, на которые сильно влияет изменение массы катиона по ряду РЗЭ.

Сложная проблема разделения внешних решеточных колебаний на либрационные и трансляционные в случае невозможности их различия по симметрии в поляризационных спектрах решена²⁹ на основе предположения существенной зависимости трансляционных колебаний, в противоположность либрационным, от массы катионов. Такая зависимость отмечена для двух колебаний E_u и единственного колебания типа A_{2u} . Однако отнесение частот E_g (трансляционных и либрационных колебаний) и B_{1g} (трансляционных) на основе тех же посылок оказалось не столь однозначным. Для одного из колебаний B_{1g} отмечено даже некоторое повышение частот при переходе по ряду катионов Y—Ho , Er . Эти данные свидетельствуют об ограниченности использованного квазиизотопического приближения при рассмотрении влияния геометрических характеристик кристаллической решетки на ее динамические параметры.

В отличие от ортофосфатов РЗЭ монацитового ряда, представители ксенотимового ряда характеризуются заметным резонансным взаимодействием колебаний. Так, для дваждывырожденного компонента моды ν_3 свободного иона величина фактор-группового расщепления составляет порядка 30 см^{-1} , а для деформационного колебания ν_4 достигает 60 см^{-1} .

Исследование ИК-спектров отражения²⁹ монокристаллов YPO_4 , HoPO_4 и ErPO_4 продемонстрировало уменьшение интенсивности полос в ряду лантанидов. Поскольку интенсивность полос в спектрах ИК-отражения обусловлена, в частности, величинами эффективных зарядов атомов, авторами высказано предположение, что понижение частот деформационных колебаний групп PO_4 в спектрах ортофосфатов рассматриваемого ряда определяется ослаблением электростатического кислород-кислородного взаимодействия в рамках фосфатного тетраэдра.

В этой же работе²⁹ была предпринята попытка оценить вклад диполь-дипольного механизма в расщепление полос внутренних колебаний групп PO_4 в кристаллах типа ксенотима. В случае его доминирующего влияния на характер спектра наблюдалось бы уменьшение расщепления полос по ряду ортофосфатов YPO_4 , ErPO_4 , LuPO_4 . Однако это не нашло экспериментального подтверждения. Кроме того,

высокие значения расщепления ($\sim 60-80 \text{ см}^{-1}$ для ν_1) также труднообъяснимы, поскольку согласно условиям симметрии это колебание в данной кристаллической решетке не меняет дипольного момента. Влияние квадрупольного момента, обусловленного лишь незначительным искажением фосфат-аниона, для которого в случае идеальной тетраэдрической симметрии полностью симметричное колебание не сопровождается изменением квадрупольного момента, также должно быть небольшим. Таким образом, изложенные соображения привели авторов к заключению о неприменимости модели диполь-дипольных взаимодействий для описания экспериментально регистрируемых как в КР, так и в ИК-спектрах отражения расщеплений внутренних колебаний групп PO_4 в кристаллах со структурой типа ксенотима.

Для YPO_4 выполнен²⁹ расчет нормальных колебаний кристалла. Нулевое приближение валентно-силового поля составлялось путем переноса силовых постоянных, полученных для свободного иона $(\text{PO}_4)^{3-}$ в растворе и силовых постоянных связей $\text{Y}-\text{O}$ для первой координационной сферы катиона. В процессе расчета учитывались взаимодействия между кислородными атомами соседних тетраэдров PO_4 и между атомами иттрия и фосфора ($\text{Y}-\text{Y}$, $\text{P}-\text{P}$, $\text{Y}-\text{P}$). Результаты расчета частот и форм нормальных колебаний и распределения потенциальной энергии позволили детализировать и уточнить отнесение колебательных частот. Существенная корректировка в отнесении колебательных частот по теоретическим данным сделана для мод E_g и E_u трансляционных и либрационных колебаний. Оказалось, что в этих представлениях полностью разделить два вида внешних решеточных колебаний не удастся, и изменение масс катионов определенно влияет на значения частот преимущественно тех трансляционных колебаний, для которых установлены существенные амплитуды смещения атомов. Полученное распределение потенциальной энергии демонстрирует незначительное смещение форм внутренних колебаний фосфат-ионов с решеточными. Последнее подтверждает правомерность используемого при интерпретации колебательных спектров ортофосфатов подхода, основанного на разделении внутренних и внешних колебаний. Среди валентных, симметричное пульсационное колебание групп PO_4 оказалось наиболее сильно перемешано по форме с колебаниями катионной подрешетки.

На основании сравнения частных производных частот по силовым постоянным сделан вывод, что давидовское резонансное расщепление мод одинаковой симметрии в ИК-спектрах может быть предсказано в том случае, если оно обусловлено диполь-дипольными взаимодействиями. Ана-

Таблица 6. Частоты колебаний в спектрах КР (см^{-1}) моноклинных ортофосфатов LnPO_4 ($\text{Ln} = \text{La}-\text{Gd}$)³¹

La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Отнесение
90	88	90	89	88	87	87	B_g
100	100	105	106	107	108	108	A_g
120	118	122	123	123	124	123	A_g, B_g
131	129	133	133	132	132	130	B_g
151	152	158	155	156	158	158	B_g, A_g
170	172	177	164	170	175	178	B_g, A_g
183	188	188	180	185	189	192	B_g, A_g
220	219	224	227	232	233	236	B_g
227	227	230	230	242	244	247	B_g
255	254	251	263	265	265	270	A_g
271	270	282	286	294	310	308	B_g
414	414	417	420	423	423	429	A_g
465	467	469	470	473	471	480	A_g
537	536	538	539	538	538	540	A_g
572	571	572	574	575	576	579	A_g
589	589	592	595	595	597	599	B_g
619	618	623	625	627	629	632	A_g, B_g
					945		
967	970	974	977	982	989	987	A_g
991	990	994	997	999		1004	A_g
1025	1024	1028	1032	1035		1043	B_g
1055	1054	1058	1062	1065	1069	0172	A_g
1065							
1073	1070	1075	1079	1083	1082	1092	B_g
					1093		

Таблица 5. Частоты колебаний (см^{-1}) в спектрах КР тетрагональных ортофосфатов LnPO_4 ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{Tb}-\text{Lu}$) (см^{31})

Y	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Отнесение
96							98	
121	130	132	132	132	132	132	138	$B_{1g}(T)$
157	141	141	141	132	132	138	144	$E_g(T)$
185	183	185	184	185	185	186	191	$B_{1g}(T)$
210								
267	267				266	268		$E_g(T)$
299	293	295	297	300	303	302	302	$E_g(R)$
332	331	331	336	330	330	330	334	B_{2g}
484	484	485	486	477	488	491	493	A_{1g}
581	576	578	578	580	580	582	587	E_g
660	649	654	656	659	660	663	670	B_{1g}
10011	995	998	1001	1004	1006	1009	1014	A_{1g}
1027	1014	1019	1021	1024	1027	1030	1032	E_g
1048	1043					1048		
1058	1049	1054	1055	1061	1064	1068	1069	B_{1g}

лиз полученных данных привел авторов к заключению об ограниченности использованной модели силового поля вследствие ее неприменимости для описания упругих сил, возникающих при реориентации сложных фосфат-анионов.

Согласие с описанными выше результатами было получено при исследовании спектров КР монокристаллов ортофосфатов всех лантанидов (за исключением прометия), иттрия и скандия,³⁰ причем для ортофосфатов РЗЭ группы монацита спектры КР были зарегистрированы впервые. Поляризационные измерения позволили выполнить корректное отнесение фундаментальных частот по типам симметрии (табл. 5). Представленные данные хорошо согласуются с приведенными в работе²⁹ для YPO_4 , HoPO_4 и ErPO_4 и работе²⁷ для DyPO_4 , однако несколько расходятся в значениях частот с найденными ранее²⁶ для других соединений со структурой ксенотима.

Для ортофосфатов со структурой ксенотима удалось зарегистрировать полный набор из двенадцати разрешенных в КР колебаний. Интерпретация спектров оказалась возможной только с учетом резонансного взаимодействия колебаний в рамках примитивной ячейки в представлениях фактор-группы пространственной группы кристалла.

Кристаллы фосфатов со структурой монацита вследствие низкой симметрии обладают гораздо более сложными спектрами. Анализ последних был выполнен с привлечением данных исследования спектров ИК-поглощения.²² Теоретико-групповой анализ колебаний ортофосфатов со структурой монацита предполагает активность в КР 36 мод, а в

спектрах ИК-поглощения — 33, подчиняющихся правилу альтернативного запрета, однако экспериментально зарегистрировано 23 моды в спектрах КР. Авторы работы³¹ предлагают на основании этих данных проводить отнесение колебательных частот в представлениях местной группы симметрии PO_4 -групп C_1 . В этом случае предполагается активность всех внутренних колебаний групп PO_4 в спектрах как ИК-поглощения, так и КР (табл. 6).

Однако такой подход представляется не обоснованным. Во-первых, экспериментально установлено наличие достаточно сильного резонансного взаимодействия колебаний. Только пять из зарегистрированных линий КР совпадают по частоте с измеренными в ИК-спектрах. В частности, частота симметричного валентного колебания $\nu_1(PO_4)$ в спектрах КР оказалась на 20 см^{-1} выше, чем в ИК-поглощении. Во-вторых, при проведении эксперимента на монокристалле в поляризованном свете совпадение некоторых частот A_g и B_g компонентов не может являться препятствием для их отнесения независимо от того, вызвано ли это недостаточной разрешающей способностью прибора или малой величиной фактор-группового расщепления.

Частоты внутренних колебаний групп PO_4 в спектрах ортофосфатов РЗЭ возрастают линейно в зависимости от атомного номера и ионного радиуса лантанида. Так, частоты симметричного валентного колебания меняются от 967 см^{-1} ($LaPO_4$) до 1011 см^{-1} ($LuPO_4$). Напротив, частоты решеточных колебаний демонстрируют очень небольшую зависимость от атомного номера РЗЭ.

Такие тенденции изменения колебательных частот в ряду ортофосфатов РЗЭ противоречат установленным ранее,²⁹ но согласуются с приведенными для гидроксидов лантанидов.³¹ Уменьшение ионных радиусов от лантана к лютецию обеспечивает более плотную упаковку групп PO_4 . Сжатие последних сопровождается деформацией аниона, уменьшением межатомных расстояний фосфор–кислород и ростом частот валентных и деформационных колебаний.

V. Двойные ортофосфаты

Исследованию строения и свойств двойных ортофосфатов в последние годы уделяется много внимания.^{1,6,32} Наличие структурной информации для представителей этого класса облегчает интерпретацию их колебательных спектров, которые изучены довольно детально. Ряд работ^{33–35} посвящен анализу колебательных спектров двойных фосфатов состава $M^I M^{II} PO_4$ (M^I — Li, Na; M^{II} — Mg, Sr, Ba, Pb, Cd, Mn, Fe, Co, Ni).

Рентгеноструктурные данные³⁶ свидетельствуют, что двойные фосфаты $NaM^{II} PO_4$ (M^{II} — Mn, Fe, Co, Cd) изоструктурны Na_2SO_4 -III и обладают пространственной группой симметрии C_{2h} . Внутренние колебания групп PO_4 лежат в тех же частотных областях спектра, что и в случае индивидуальных фосфатов.³³ Частоты решеточных колебаний при $350–100\text{ см}^{-1}$, как и ожидалось, зависят от природы двухвалентного катиона. С целью уточнения отнесения в этой области спектра выполнено исследование изотопозамещенных по кадмию ($^{106}Cd–^{116}Cd$) образцов $NaCdPO_4$. Однако полученные данные не позволили надежно дифференцировать либрационные и трансляционные моды. Одну из вероятных причин этого авторы видят во взаимодействии решеточных мод одинаковой симметрии. Некоторые отмеченные особенности спектра привели авторов исследования к мысли, что структурный тип Na_2SO_4 -III, несмотря на близость ионных радиусов, модифицирован для рассматриваемой серии соединений. Высказано предположение о более низкой симметрии элементарной решетки рассматриваемых фосфатов (фактор-группа C_{2v}). При этом достигается согласие между числом и активностью в спектрах колебаний, предусмотренными теоретико-групповым анализом и наблюдаемыми в эксперименте. В этой связи

имеет смысл упомянуть рентгенографическое и нейтронографическое исследование $LiCaPO_4$ (см.³⁷), изоструктурного $LiNaSO_4$, показавшее, что это соединение кристаллизуется в тригональной сингонии с пр.гр. $P31c = C_{3v}^4$.

Интерпретация спектров ИК-поглощения и КР ортофосфатов $LiM^{II} PO_4$ ($M^{II} = Mg, Cd, Mn, Fe, Co, Ni$) со структурой оливина, проведенная в работе³⁴, выполнена на основе сравнительного анализа данных для индивидуальных соединений, твердых растворов на их основе и изотопозамещенных по катионам образцов.

Кристаллическая структура оливина описывается пр.гр. $Pnma = D_{2h}^{16}$ ($Z = 4$). В примитивной ячейке реализуются два типа позиций с искаженным октаэдрическим окружением: двухвалентные катионы M^{II} занимают положения с симметрией C_s , а щелочные $M^I–C_i$. Возможно и статистическое распределение катионов по этим позициям. Фосфатные группы занимают позиции с симметрией C_s . Отнесение частот выполнено в приближении разделения колебаний на внутренние и внешние. Наиболее детально исследованы ИК-спектры поглощения изотопозамещенных образцов $LiMgPO_4$ ($^6Li–^7Li$, $^{24}Mg–^{26}Mg$) и $LiNiPO_4$ ($^6Li–^7Li$, $^{62}Ni–^{68}Ni$), а также спектры КР $LiMnPO_4$ и $LiCdPO_4$. Зарегистрированные спектры изоструктурного ряда соединений $LiM^{II} PO_4$ существенно различаются лишь в низкочастотной области,³⁴ что связано с проявлением колебаний катионов различной химической природы. В остальных областях (валентные и деформационные колебания групп PO_4) они подобны.

Четыре интенсивные достаточно широкие ИК-полосы при $1200–960\text{ см}^{-1}$ отнесены к компонентам антисимметричного валентного колебания ν_3 фосфат-аниона, а слабые, узкие, более низкочастотные — симметричного ν_1 . Аргументом в пользу такого заключения явилось согласие полученных значений ν_1 с частотами наиболее интенсивных линий КР и с частотой ν_1 в ИК-спектре поглощения раствора ортофосфата. Однако возможность полного снятия вырождения колебаний и взаимодействия компонентов одинаковой симметрии делает предложенное отнесение не в полной мере корректным. В спектрах разбавленных твердых растворов $LiM^{II}(P_{0.02}As_{0.98})O_4$ фактор-групповое, резонансное взаимодействие не проявляется, а сайт-групповое расщепление моды ν_3 аниона наблюдается в виде трех компонентов, что согласуется с симметрией его положения C_s .

Анализ изменений в спектрах изотопозамещенных образцов $LiM^{II} PO_4$ (табл. 7–9) позволил выделить три типа полос поглощения:

- полосы ИК-поглощения при $700–550\text{ см}^{-1}$, для которых изотопические сдвиги не зафиксированы или незначительны, отнесены к деформационным колебаниям анионов;

- несколько полос в низкочастотной области спектра, также не чувствительные к массе катиона (наиболее характерна в этом отношении полоса при 372 см^{-1}), отнесены, учитывая слишком низкие для деформационных колебаний значения частот, к либрационным колебаниям;

- полосы с заметными изотопическими сдвигами отнесены к внешним трансляционным колебаниям.

Причем для последнего типа полос на основании избирательной чувствительности к определенному изотопу удалось в ряде случаев выполнить отнесение к трансляционным колебаниям различных подрешеток катионов (см. табл. 7–9). Здесь следует отметить довольно высокие значения ($550–350\text{ см}^{-1}$) частот трансляционных колебаний катионов подрешеток лития, демонстрирующих изотопический эффект при замене $^6Li–^7Li$. Эти колебания могут смешиваться с деформационными колебаниями анионов, затрудняя отнесение последних.

В спектрах КР $LiM^{II} PO_4$ самая интенсивная линия при 950 см^{-1} отнесена к симметричному валентному колебанию ν_1 аниона. Линии меньшей интенсивности с более высокими значениями частот ($1100–1000\text{ см}^{-1}$) приписаны компонен-

Таблица 7. Частоты колебаний (см^{-1}) изотопозамещенных образцов 35 в ИК-спектре LiMgPO_4

$^6\text{Li}^{24}\text{MgPO}_4$	$^7\text{Li}^{24}\text{MgPO}_4$	$^7\text{Li}^{26}\text{MgPO}_4$	Отнесение
158	157.5	226 240.5	Преимущественно трансляции катионов Mg
230	229		
245	241.5		
290	280	289 318 371 399	Преимущественно трансляции катионов Li
296	294		
235	322		
374	372		
416	407		
495	479	479 515 534	Трансляции катионов Li и Mg
518	517		
	535		
559	558	592 655 688.5	Преимущественно $\nu_4(\text{PO})_4$
594	593		
659	655		
673	669		

там трижды вырожденного колебания ν_3 (см. табл. 9). Линий КР, чувствительных к изотопозамещению по литию, не зафиксировано. Такое положение вполне согласуется с теоретическими предпосылками. Катионы лития, занимая позиции с симметрией C_i , не могут принимать участия в колебаниях, активных в КР. Это позволило более надежно выполнить отнесение частот деформационных колебаний групп PO_4 . На основе относительных интенсивностей соответствующих линий КР и значений колебательных частот свободного аниона в растворе проведено отнесение частот деформационных колебаний ν_2 и ν_4 . Линии КР с частотами ниже 350 см^{-1} отнесены к либрационным и трансляционным колебаниям без дальнейшей конкретизации. На основании результатов исследования авторы 34 полагают оправданным приближение разделения колебаний на внутренние и внешние. Однако учет фактор-группового расщепления колебаний и последующего взаимодействия их компонентов одинаковой симметрии могут внести коррективы в представленные результаты.

Таблица 8. Частоты колебаний (см^{-1}) изотопозамещенных образцов $^{34} \text{LiNiPO}_4$

$^7\text{LiNiPO}_4$	$^6\text{LiNiPO}_4$	$^7\text{Li}^{62}\text{NiPO}_4$	$^7\text{Li}^{58}\text{NiPO}_4$	Отнесение
163	163	163	163	Либрации
192	192	187		
	203	194	192	Трансляции катионов Li
226	226	224	226	
246.5	250	246	246	
256	257	254.5	256	
304	306	303	304	Преимущественно трансляции катионов Ni
313	313	312.5	313	
327	339	326	328	
360	357	359	361	
396	412	395	395	Преимущественно трансляции катионов Li
477	509	477.5	477	
510				
529		528	528	Преимущественно $\nu_4(\text{PO})_4$
550	553	551	551	
650	650	650	650	
661	661	660.5	661	

Таблица 9. Частоты (см^{-1}) спектра КР $\text{LiM}^{\text{II}}\text{PO}_4$ и их отнесение 35

LiMnPO_4	LiCdPO_4	Отнесение
148	94	Трансляции и либрации M^{II}
203	217	
237	217	
305	297	
410	410	$\nu_2(\text{PO})_4$
442	438	
580	570	$\nu_4(\text{PO})_4$
590	580	
626	622	
948.5	944	$\nu_1(\text{PO})_4$
999		$\nu_3(\text{PO})_4$
1006	988	
1018	1005	
1067	1064	
1080	1073	

Имеющиеся данные для разбавленных твердых растворов ряда соединений $\text{LiM}^{\text{II}}\text{PO}_4$ свидетельствуют о том, что зарегистрированные расщепления вырожденного валентного колебания не связаны с геометрическими искажениями. Исследование кристаллической структуры LiMnPO_4 показало близость величин четырех межатомных расстояний фосфор — кислород в группах PO_4 (различия между ними не превышают ошибки эксперимента). Деформация тетраэдрических анионов, выраженная в дифференциации валентных углов от 106 до 112° , должна скорее всего сказываться на поведении деформационных мод, но не может вызывать существенного расщепления ν_3 .

Поскольку значительные расщепления ν_3 наряду с рассматриваемыми ортофосфатами зафиксированы для соединений различного состава со структурой типа оливина ($\text{M}_2^{\text{II}}\text{SiO}_4$, $\text{M}_2^{\text{II}}\text{GeO}_4$, $\text{M}^{\text{I}}\text{M}^{\text{II}}\text{AsO}_4$, $\text{M}^{\text{I}}\text{M}^{\text{III}}\text{SiO}_4$ и $\text{M}^{\text{I}}\text{M}^{\text{III}}\text{GeO}_4$), авторы 34 пришли к заключению, что этот эффект определяется не только химической природой катионов или анионов, но и кристаллическим строением. Даже при химической идентичности катионов в двух различных октаэдрических позициях структуры оливина для соединений состава $\text{M}_2^{\text{II}}\text{SiO}_4$ предполагается наличие двух наборов неравноценных связей катион — кислород. Каждый кислородный атом тетраэдрического аниона связан с тремя катионами, расположенными в различных позициях, а именно $2\text{M}^{\text{II}}(\text{C}_i) + 1\text{M}^{\text{II}}(\text{C}_s)$ или $1\text{M}^{\text{II}}(\text{C}_i) + 2\text{M}^{\text{II}}(\text{C}_s)$. Различие в энергии связи катион — кислород в этом случае приводит к появлению двух типов связей в тетраэдрических анионах и обуславливает расщепление моды ν_3 . Это естественно предопределяет и зависимость величины расщепления от природы катионов в октаэдрических позициях. Действительно, существует количественная зависимость величины расщепления от второго потенциала ионизации двухвалентного катиона, которая демонстрирует обоснованность предложенного объяснения наблюдаемого эффекта. 34

Структура двойных фосфатов LiSrPO_4 , LiBaPO_4 и LiPbPO_4 не исследована, однако известно, что они не изоморфны. Кристаллическое строение LiBaPO_4 подобно 35 ромбической структуре LiKSO_4 с пространственной группой симметрии $\text{Pna}2_1 = \text{C}_{2v}^9 (Z = 4)$. Несмотря на близость ионных радиусов стронция и свинца, их двойные ортофосфаты с литием кристаллизуются различно. Кристаллы LiPbPO_4 обладают симметрией $\text{Pna}2_1 = \text{C}_{2v}^9$ с восемью формульными единицами в элементарной ячейке, в то время как для LiSrPO_4 предполагается пространственная группа $\text{P}2_1/b = \text{C}_{2h}^5$. Используя методы колебательной спектроскопии, исследователи 35 предприняли попытку установить некоторые детали структуры этих соединений. Зарегистри-

Таблица 10. Частоты колебаний 35 (см^{-1}) $\text{LiM}^{\text{II}}\text{PO}_4$ ($\text{M} = \text{Ba}, \text{Pb}$)

LiBaPO ₄				LiPbPO ₄				Отнесение
ИК		КР		ИК		КР		
⁷ Li	⁶ Li	⁷ Li	⁶ Li	⁷ Li	⁶ Li	⁷ Li	⁶ Li	
64	64	107		71	71			Решеточные моды, включаю- щие преимуще- ственно колеба- ния М–О
82	83	168		75	75	37	37	
154	160	295		93	93	57	57	
		398	405	115	116	71	71	
				135	135	94.5	94.5	
				169	169	137	137	
				202	202	247	247	
				246	246			
				257	257			
				380	385			
	426	424	426	405	410	395	393.5	ν ₂ (PO) ₄
420	445			443	459		408	
						422	433	
463	487	455	473	482	508	433	455	ν ₄ (PO) ₄
482	510					482.5	495.5	
572	573	570	576			560	560	ν ₁ (PO) ₄
587	592	580	585	580	584	582	582	
		600	600					
958	958	930.5		919	919	926		ν ₁ (PO) ₄
		954		964	926			
1037	1039	1021.5		1000	1000	1015		ν ₃ (PO) ₄
		1033.4		1034	1034	1058		
		1108		1062	1062	1078		

рованный ИК-спектр поглощения LiBaPO_4 оказался аналогичен полученным для LiKSO_4 и LiCsSO_4 во всей области (до 50 см^{-1}). Значения колебательных частот и их отнесение для LiBaPO_4 сведены в табл. 10. Помимо частот валентных и деформационных колебаний групп PO_4 ИК-спектры поглощения содержат полосы при $500\text{--}400 \text{ см}^{-1}$, испытывающие значительный изотопный сдвиг при замещении $^6\text{Li} - ^7\text{Li}$, что позволило отнести их к колебаниям катионов подрешетки лития. Относительно высокие значения соответствующих частот предполагают тетраэдрическую координацию для катионов лития и согласуются с рентгеноструктурными данными. Зарегистрированные в низкочастотной области три полосы ИК-поглощения отнесены к решеточным колебаниям с участием тяжелых атомов бария.

Анализ изотопных сдвигов позволил авторам³⁶ сделать вывод об отсутствии заметных взаимодействий внутренних и внешних колебаний кристаллов изученной структуры. Экспериментально удалось зарегистрировать лишь часть теоретически предсказанных колебательных частот. Во многих случаях отмечено не совпадение значений частот в спектрах КР и ИК-поглощения, что согласуется с предполагаемой центросимметричной пространственной группой для LiBaPO_4 .

Наблюдаемый изотопический эффект оказал существенную помощь и при отнесении частот спектра КР. К компонентам симметричного валентного колебания PO_4 -групп отнесены линии 954 и 930 см^{-1} , а три линии в области $1000\text{--}1150 \text{ см}^{-1}$ — компонентам трижды вырожденного колебания. Интенсивная линия при 424 см^{-1} , а также линии 580 и 570 см^{-1} , не испытывающие сдвига при изотопозамещении по литию, отнесены к компонентам деформационного колебания ν_2 . В этой же области ($500\text{--}390 \text{ см}^{-1}$) зарегистрированы линии, отнесенные к колебаниям катионов подрешетки лития. Более сложный колебательный спектр получен³⁵ для LiSrPO_4 , что обусловлено более низкой симметрией кристаллов. Однако область частот валентных колебаний групп PO_4 оказалась аналогична LiBaPO_4 . Наиболее существенные сдвиги при изотопозамещении по литию

($^7\text{Li} - ^6\text{Li}$) зарегистрированы для полос $618(639)$, $516(555)$ и $343(393) \text{ см}^{-1}$, в области частот, соответствующей тетраэдрической координации лития в кристаллической решетке. Компоненты ν_4 колебаний группы PO_4 проявляются при 590 и 576 см^{-1} , а ν_2 — при 428 см^{-1} . Авторы отмечают заметное в сравнении с LiBaPO_4 взаимодействие деформационных колебаний групп PO_4 с колебаниями катионов лития.

В ИК-спектре LiPbPO_4 наличие в области частот валентных колебаний анионов двух полос при 964 и 919 см^{-1} связано авторами³⁵ с реализацией в кристаллической решетке двух наборов неэквивалентных групп PO_4 . В спектре КР чувствительные к изотопозамещению по литию линии зарегистрированы в области частот $600\text{--}500 \text{ см}^{-1}$. Для многих колебаний LiPbPO_4 отмечено совпадение частот поглощения, что согласуется с отсутствием центра симметрии в кристаллической решетке (пр.гр. $\text{Pna}2_1 = C_{2v}^9$). Авторы³⁵ не предлагают каких-либо подходов и детальной интерпретации длинноволновой (ниже 300 см^{-1}) части спектра рассмотренной группы соединений, предполагая проявление здесь колебаний с участием тяжелых катионов. Тем не менее на основе сравнения спектров соединений, сильно различающихся по массе катионов, можно провести анализ и этой спектральной области, выделив, таким образом, и либрационные колебания групп PO_4 .

ИК-Спектры поглощения поликристаллических образцов (суспензии в вазелиновом масле) RbMgPO_4 и CsMgPO_4 измерены³⁷ в ограниченной области $1800\text{--}400 \text{ см}^{-1}$. Очень близкий характер спектров позволил авторам сделать заключение об изоструктурности этих соединений. Расщепление полос валентных и деформационных колебаний групп PO_4 , а также активность в ИК-спектре полносимметричного валентного колебания ν_1 предполагает понижение симметрии аниона в кристаллической решетке. Недостаток экспериментальных данных не позволил получить более полной информации о строении этого фосфата.

Помимо рассмотренных здесь соединений кристаллическая структура описана еще для двух ортофосфатов состава $M^I M^{III} PO_4$. Рентгеноструктурный анализ $RbZnPO_4$ привел к выводу³⁸ о кристаллизации этого соединения в моноклинной сингонии, пр.гр. $P2_1 = C_2^2 (Z = 4)$. Показано, что основу структуры составляет трехмерный каркас тетраэдров ZnO_4 и PO_4 , родственный тридимитовому. Семикоординированные катионы рубидия расположены в каналах каркаса. Кристаллическая структура $KBaPO_4$ ²³ с симметрией $Pnma = D_{2h}^{16} (Z = 4)$ относится³⁹ к типу β - K_2SO_4 (арканита), в которой часть катионов калия замещена на барий. К сожалению, мы не располагаем данными о спектральных исследованиях этих соединений.

Наиболее полно исследованы кристаллическая структура и колебательные спектры двойных ортофосфатов элементов I и III групп. Обширная информация по этим объектам обобщена в ряде обзоров^{32, 40–42}. Рентгеновские и физико-химические исследования фаз типа насикона $Na_3 M_2^{III} (PO_4)_3$, где M — Sc, Cr, Fe, показали^{40, 42} возможность реализации для них высокотемпературной ромбической γ -фазы, обладающей суперионной проводимостью, промежуточной (β) и низкотемпературной α -фазы. Детальный анализ структуры, ионного переноса, фазовых переходов соединений типа насикона проведен авторами исследования⁴³. На основе рентгеновских и спектроскопических исследований^{44, 45} структура насикона $M_3^I M_2^{III} (PO_4)_3$ описана как суперпозиция подрешеток тетраэдров PO_4 и катионов M^I и M^{III} , которые заполняют имеющиеся пустоты. Для соединений широкого круга катионов (M^I — Li, Na, K, Cu, Ag; M^{III} — Fe, Sc) изучено⁴⁴ искажение структуры от первоначального прототипа⁴⁰ $NaZr(PO_4)_3$ с пр.гр. $R3c = C_3^6$, при заполнении пустот каркаса. В ходе исследования колебательных спектров рассмотрены как область частот симметричных и антисимметричных валентных колебаний групп PO_4 , чувствительная к искажениям тетраэдрического аниона, так и длинноволновая ($300–50\text{ см}^{-1}$) область, анализ полос в которой позволяет оценить степень упорядочения катионов. Минимальная энергия активации проводимости найдена для соединений с наибольшим локальным беспорядком в распределении катионов. Проводимость понижается по мере заполнения пустот.

Интерпретация температурных изменений в спектрах ИК-поглощения и КР ортофосфатов типа насикона $M_3^I Sc(PO_4)_3$, где M — Li, Na, K, Ag, в интервале 100–300 K предложена в работе⁴⁵. Выполнено, в частности, отнесение частот внутренних колебаний групп PO_4 и колебаний подрешетки скандия и проводящих катионов M^I , а также либрационных колебаний тетраэдрических анионов. Установлена корреляция между локальным беспорядком, фазовыми переходами и изменениями энергии активации проводимости. Температурные исследования спектра КР $Li_3 Fe_2(PO_4)_3$ продолжены в работе⁴⁶. Изучение фазовых переходов α - β и β - γ показало, что разупорядочение катионной подрешетки ромбической γ -фазы приводит к уширению линий как внутренних валентных колебаний групп PO_4 , так и решеточных мод. Исходя из анализа расчетных и экспериментально установленных значений частот релаксационных мод, авторы²⁸ допускают участие низкочастотных фононов в активационном процессе.

Кристаллы двойных фосфатов щелочных и редкоземельных элементов подразделяются на несколько типов.³² Родоначальником данного структурного семейства является глазуриит $K_3 Na(SO_4)_2$,⁴⁸ обладающий слоистой структурой. Слои образованы тетраэдрическими сульфатными анионами и катионами натрия, межатомное пространство занимают катионы калия.

Наименее изучены из этого ряда соединения лития. Известна⁴⁸ структура моноклинного $Li_3 Sc_2(PO_4)_3$, отвечающая пр.гр. $P2_1/n = C_2^2 (Z = 4)$. Кристаллическая решетка составлена из координационных октаэдров скандия, связан-

ных общими вершинами с PO_4 -тетраэдрами. Катионы лития занимают тетраэдрические и тригонально-бипирамидальные (два типа) позиции. Связанные общими вершинами, литиевые полиэдры формируют бесконечные цепи. Результаты выполненного нейтронографического исследования $Li_3 Sc_2(PO_4)_3$ ⁴⁹ выявили несущественные отличия параметров моноклинной ячейки от полученных при проведении рентгеноструктурного анализа.

Исследование структурных особенностей двойных ортофосфатов натрия и РЗЭ состава $Na_3 Ln(PO_4)_2$ показало,⁴⁷ что в глазеритоподобной решетке характер упорядочения катионов зависит от размера РЗЭ. Большинство из них обладает ромбической симметрией и группируются в структурный тип $Na_3 La(VO_4)_2$.³² Однако имеющиеся в литературе сведения противоречивы.^{32, 47}

Двойные ортофосфаты калия и РЗЭ изучены более подробно,^{32, 50} и в соответствии с их кристаллическим строением могут быть разделены на три группы:

$Ln = Ln$, Sc — соединения с утроенной элементарной ячейкой глазерита,

$Ln = Gd — Yb$ — с моноклинным искажением решетки $K_3 Lu(PO_4)_2$ и увеличением объема решетки в восемь раз,

$Ln = Nd$ — собственный структурный тип $K_3 Nd(PO_4)_2$.

Из недавних исследований двойных ортофосфатов следует отметить работу⁵¹, посвященную, в частности, фазовым отношениям в системе $K_2O — Y_2O_3 — P_2O_5$, где на основе данных физико-химического и рентгеновского анализа и ИК-спектров подтверждено существование фазы $K_3 Y(PO_4)_2$.

Переход к соединениям рубидия аналогичного состава приводит к реализации более симметричной тригональной структуры. Это обеспечивается, во-первых, за счет «раздвигания» слоев тетраэдров PO_4 и октаэдров РЗЭ более крупными катионами рубидия и их выравнивания и, во-вторых, вследствие смещения электронной плотности и повышения ковалентной составляющей связи $Ln — O$ при замене калия на рубидий, что также повышает симметрию слоя. Собственный структурный тип реализуется для $Rb_3 Sc(PO_4)_2$.³² Двойной ортофосфат $Ag_3 Sc(PO_4)_2$, согласно имеющимся данным,³² не имеет структурных аналогов среди описанных выше соединений. Соединения серебра этого состава с лантанидами не известны.

Колебательные спектры $M_3^I M_2^{III} (PO_4)_3$, где $M^I = Li, Na$; $M^{III} = Sc, Cr, Fe, In$ исследованы в работе⁵². Особое внимание при этом уделялось температурным изменениям в спектрах КР и ИК-поглощения $Na_3 Fe_2(PO_4)_3$. Две кристаллические модификации этого фосфата различаются распределением катионов натрия — для моноклинной α -фазы оно полностью упорядочено, для гексагональной β -фазы частично упорядочено. Авторам исследования⁵² удалось выявить некоторые существенные отличия в колебательных спектрах этих двух модификаций $Na_3 Fe_2(PO_4)_3$.

Анализ температурной зависимости поведения полос ИК-поглощения $Na_3 Fe_2(PO_4)_3$ позволил условно разделить спектр на две области:

— область частот $650–300\text{ см}^{-1}$, отнесенная к деформационным колебаниям групп PO_4 и трансляционным колебаниям катионов железа, эта часть спектра в интервале температур практически не меняется;

— область более высоких частот $1250–900\text{ см}^{-1}$, отвечающая валентным колебаниям групп PO_4 , тонкая структура полос поглощения в которой претерпевает изменения (небольшое смещение в длинноволновую область и уширение полос) при 84°C .

Более существенные изменения спектра зарегистрированы в области температур α - β -полиморфного перехода при $95–102^\circ\text{C}$. Полученный спектр β - $Na_3 Fe_2(PO_4)_3$ подобен $NaZr_2(PO_4)_3$ со структурной гексагональной симметрией. Однако на основе лишь соображений симметрии без учета разупорядочения катионов авторам не удалось интерпретировать все зарегистрированные температурные изменения.

Результаты исследований ИК-спектра хорошо согласуются с данными температурных измерений КР. Тонкая структура линий КР в области $1250-400\text{ см}^{-1}$ практически полностью размывается при повышении температуры до 110°C , в то время как в области средних и низких частот существенных изменений не происходит. Исключение составляет линия при 238 см^{-1} , полностью исчезающая с ростом температуры.

В работе⁵³ описан синтез и исследование двойных ортофосфатов $\text{Na}_3\text{Ln}(\text{PO}_4)_2$ и $\text{Na}_3\text{Ln}_2(\text{PO}_4)_3$, где $\text{Ln} = \text{Tb}-\text{Lu}$. Для каждого из изученных соединений характерно образование нескольких полиморфных модификаций различной симметрии, причем впервые авторами получена γ -фаза. Фосфаты рассматриваемого ряда возможно разделить по четырем структурным типам. Рентгенограмма и спектр КР выделенной γ -фазы отличны от известных для каких-либо фосфатов. Значительный интерес представляют температурные изменения в спектре КР двойного фосфата $\text{Na}_3\text{Ho}(\text{PO}_4)_2$. При 465°C три наиболее интенсивные линии спектра КР в области частот валентных колебаний PO_4 -групп расширились и поглощали два плеча на своих склонах. Причем частоты максимумов при этом возросли и оставались затем неизменными вплоть до 940°C . Примерно аналогичное поведение демонстрируют линии спектра КР $\text{Na}_3\text{Dy}(\text{PO}_4)_2$. Единая линия, образовавшаяся при слиянии трех компонентов в области частот валентных колебаний групп PO_4 при 750°C , имеет частоту на 16 см^{-1} ниже, чем наиболее интенсивная исходная линия. Наблюдаемый эффект авторы объясняют реализацией фазового перехода. Проявления фазового перехода отмечены⁵³ и в спектрах КР $\text{Na}_3\text{Yb}_2(\text{PO}_4)_2$. На основе полученных спектральных данных авторы установили температурные пределы стабильности различных полиморфных модификаций исследованных фаз.

Двойные ортофосфаты $\text{M}_2^{\text{II}}\text{M}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$ рассмотрены в работах.^{54,55} Для соединений ряда $\text{M}^{\text{II}} = \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Pb}$ и $\text{M}^{\text{III}} = \text{Y}, \text{Sc}, \text{Ln}, \text{Bi}$ характерно образование кубических кристаллов с пр.гр. $I43d = T_d^6$. Получены также $\text{Ca}_3\text{Bi}(\text{PO}_4)_3$ и $\text{Ca}_3\text{Eu}(\text{PO}_4)_3$. Результаты рентгеноструктурного анализа и ИК-спектроскопического исследования двойного ортофосфата кальция и европия свидетельствуют⁵⁵ о его изоструктурности $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$.

В последние годы интенсивно изучаются двойные ортофосфаты РЗЭ.⁵⁶⁻⁵⁸ Они изоструктурны монациту или циркону и ортофосфатам РЗЭ. Можно ожидать, что распределение различных по массе лантанидов в катионных позициях приведет к изменениям в длинноволновой области колебательных спектров.

* * *

Изложенное выше демонстрирует возможность получения обширной информации, имеющей и прогнозирующий характер, в том случае, если проведено систематическое спектральное исследование с использованием всех возможностей метода. К сожалению, такие исследования в полном объеме выполнены для очень ограниченного числа фосфатов. Имеющиеся, часто спорные, результаты не подтверждены данными теоретических расчетов колебаний кристаллов. Остаются не изученными колебательные спектры ортофосфатов щелочных элементов. В то же время ведутся интенсивные работы в области синтеза и рентгеновского исследования новых сложных ортофосфатов, а также соединений с системами конденсированных фосфатных анионов. Получение достоверной информации из анализа колебательных спектров последних возможно только на базе детального знания природы колебаний более простых ортофосфатов.

Литература

1. А. А. Факеев. *Высококист. вещества*, 38 (1991)
2. Л. Н. Щегров. *Фосфаты двухвалентных металлов*. Наук.думка, Киев, 1987
3. I. Kostov, V. Breskovska. *Phosphate, Arsenate and Vanadate Minerals. Crystal Chemistry and Classification*. Kliment Ohridski Univ. Press., Sofia, 1989
4. Umegaki Takao. *Mater. Technol.*, **9**, 135 (1991)
5. Р. Я. Мельникова, В. В. Печковский, Е. Д. Дзюба, И. Е. Малашинок. *Атлас инфракрасных спектров фосфатов. Конденсированные фосфаты*. Наука, Москва, 1985
6. *Атлас инфракрасных спектров фосфатов. Двойные моно- и дифосфаты*. (Под ред. В. В. Печковского, Н. И. Чудиновой, Р. Я. Мельниковой, Е. Д. Дзюбы, И. Е. Малашинок, Т. И. Баранниковой, В. А. Люцко) Наука, Москва, 1990
7. E. Steger, K. Herzog. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **331**, 169 (1964)
8. A. C. Chapman, L. E. Thirlwell. *Spectrochim. Acta*, **20**, 937 (1964)
9. А. Ф. Банишев, Ю. К. Воронько, В. В. Осико, А. А. Соболев, *Докл. АН СССР*, **274**, 559 (1984)
10. M. Smaïhi, D. Petit, F. Gourbilleau, F. Chaput, J.P. Boilot, *Sol. St. Ionics*, **48**, 213 (1991)
11. F. A. Miller, G. L. Carlson, F. F. Bentley, W. H. Jones. *Spectrochim. Acta*, **16**, 135 (1960)
12. Landolt-Barnstein. *Phys.-Chem. Tabellen*, **2**, (1951)
13. J. T. S. Irvine, A. R. West. *J. Solid St. Chem.*, **74**, 385 (1988)
14. P. Tarte, J. Thelen. *Spectrochim. Acta*, **28A**, 5 (1972)
15. А. Н. Лазарев, А. П. Миргородский, И. С. Игнатъев. *Колебательные спектры сложных окислов*. Наука, Ленинград, 1975
16. W. H. Zachariasen. *Acta Crystallogr.*, **1**, 263 (1948)
17. P. Rouxm G. Bonel. *Rev. Chim. Miner.*, **22**, 767 (1985)
18. W. O. Milligan, D. F. Mullica, G. W. Beall, L. A. Boatner. *Inorg. Chim. Acta*, **60**, 39 (1982)
19. G. W. Beall, L. A. Boatner, D. F. Mullica, W. O. Milligan. *J. Inorg. Chem.*, **43**, 101 (1981)
20. F. Weigel, V. Scherer, H. Henschel. *J. Am. Chem. Soc.*, **48**, 383 (1965)
21. M. A. Aia. *J. Electrochem. Soc.*, **114**, 367 (1967)
22. A. Hesel, S. R. Ross. *Spectrochim. Acta*, **22**, 1949 (1966)
23. Hinatsu Yukio, Edelstein Norman. *J. Am. Energy Soc. Jpn.*, **33**, 80 (1991)
24. А. Н. Лазарев. *Колебательные спектры и строение силикатов*. Наука, Ленинград, 1968
25. Т. Ф. Тенишева, Т. М. Павлокевич, А. Н. Лазарев. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1771 (1965)
26. Э. Н. Юрченко, Е. Б. Бургина, В. И. Бугаков, Э. Н. Муравьев, В. П. Орловский, Т. В. Беляевская. *Изв. АН СССР. Неорг. материалы*, **14**, 2038 (1978)
27. R. J. Elliott, R. T. Harley, W. Hayes, S. R. P. Smith. *Proc. R. Soc. London, A*, **328**, 217 (1972)
28. I. Richman. *J. Opt. Soc. Am.*, **56**, 1589 (1966)
29. А. Н. Лазарев, Н. А. Махинов, А. П. Миргородский. *Изв. АН СССР. Неорг. материалы*, **14**, 2107 (1978)
30. G. M. Begun, G. W. Beall, L. A. Boatner, W. J. Gregor. *J. Raman Spectrosc.*, **11**, 273 (1981)
31. B. I. Swanson, C. Machell, G. Beall, W. O. Milligan. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **40**, 694 (1978)
32. П. П. Мельников, Л. Н. Комиссарова. *Координац. химия*, **12**, 1299 (1986)
33. M.-Th. Paques-Ledent. *Rev. Chim. Miner.*, **10**, 785 (1973)
34. M.-Th. Paques-Ledent, P. Tarte. *Spectrochim. Acta*, **30A**, 673 (1974)
35. M.-Th. Paques-Ledent, J. Solid St. Chem., **23**, 147 (1978)
36. M.-Th. Paques-Ledent, C.R. Acad. Sci., **274**, 1998 (1972)
37. В. М. Якунина, Т. В. Смурова, И. Ф. Полетаев, В. Е. Плюшев. *Журн. неорг. химии*, **20**, 3198 (1975)
38. L. Elammari, B. Elouadi. *J. Chim. Phys. Phys.-Chim. Biol.*, **88**, 1969 (1991)
39. R. Masse, A. Durif. *J. Solid St. Chem.*, **71**, 574 (1987)
40. В. Б. Калинин. *Изв. АН СССР. Неорг. материалы*, **26**, 2229 (1990)
41. W. A. Dollase, L. H. Merwin, A. Sebal. *J. Solid St. Chem.*, **83**, 140 (1989)

42. M. de la Rochere, F. d'Yvoire, G. Collin, R. Comes, J.P. Boilot. *Sol. St. Ionics*, **9–10**, 825 (1983)
43. F. d'Yvoire, M. Pintard-Scripel, E. Bretly, M. de la Rochere. *Sol. St. Ionics*, **9–10**, 851 (1983)
44. M. Barj, H. Perthuis, Ph. Colomban. *Sol. St. Ionics*, **9–10**, 845 (1983)
45. M. Barj, H. Perthuis, Ph. Colomban. *Sol. St. Ionics*, **11**, 157 (1983)
46. A. Orliukas, R. Taitkus, A. Kezionis, S. Aukselis. *Sol. St. Ionics*, **40/41**, 158 (1990)
47. M. Vlasse, C. Parent, R. Salmon, G. le Flem, P. Hagenmuller. *J. Solid. St. Chem.*, **35**, 318 (1980)
48. Е. А. Генкина, Л. А. Мурадян, Б. А. Максимов. *Кристаллография*, **31**, 595 (1986)
49. Б. А. Максимов, Л. А. Мурадян, Н. Н. Быданов, В. А. Сарин, А. Б. Быков, В. А. Тимофеева, В. И. Симонов. *Кристаллография*, **36**, 1431 (1991)
50. V. A. Efremov, P. P. Melnikov, L. N. Komissarova. *Rev. Chim. Miner.*, **22**, 666 (1985)
51. G. Czupinska. *Pr. Nauk. AE Wroclawiu*, N 589, 1 (1991)
52. P. Tarte, J.-M. Winand, A. Rulmont. *C.R. Acad. Sci., Ser 2*, **302**, 553 (1986)
53. C. E. Bamberger, W. R. Busing, G. M. Begun, R. G. Haire, L. C. Ellingbol. *J. Solid St. Chem.*, **57**, 248 (1985)
54. Von G. Engel. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **387**, 22 (1972)
55. Б. И. Лазорьяк, Б. Н. Витинг, П. Б. Фабричный, Л. Фурнес, Р. Сальмон, П. Хагенмюллер. *Кристаллография*, **35**, 1403 (1990)
56. D. F. Mullica, E. L. Sappenfield, L. A. Boatner. *Inorg. Chim. Acta*, **174**, 155 (1990)
57. D. F. Mullica, E. L. Sappenfield, L. A. Boatner. *J. Solid St. Chem.*, **99**, 313 (1992)
58. D. F. Mullica, D. A. Grossie, L. A. Boatner. *Inorg. Chim. Acta*, **118**, 173 (1986)

VIBRATIONAL SPECTRA AND STRUCTURE PECULIARITIES OF THE I-III GROUPS ELEMENTS ORTOPHOSPHATES

M.E.Poloznikova, V.V.Fomichev

M.V.Lomonosov Moscow State Academy of Fine Chemical Technology

86, Prosp. Vernadskogo, 117571 Moscow, Russian Federation, Fax: +7(095)430–7983

The results of the spectroscopic (IR absorption, Raman scattering) researches of I-III groups Periodic system elements are presented. The regularities in vibrational spectra and influence of the crystal structure on the spectra are discussed.

Bibliography - 58 references.

Received 1st April 1994