

СПЕКТРОСКОПИЯ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЙЯНИЯ СВЕТА РАСПЛАВОВ $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5$

Ю.К. Воронько, А.Б. Кудрявцев, В.В. Осико, А.А. Соболев, Е.В. Сорокин

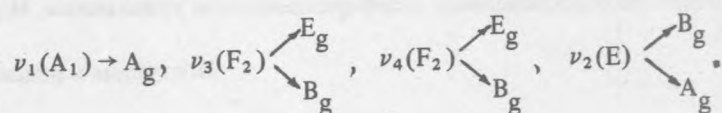
Методом спектроскопии комбинационного рассеяния света исследованы расплавы соединений ряда $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5$. Сделаны выводы об их анионном строении, а также о соответствии анионной структуры кристаллического и расплавленного состояний этих материалов.

Целью настоящей работы являлось исследование методом спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС) структуры Nb–O комплексов расплавов ряда $\text{Li}_2\text{O} - \text{Nb}_2\text{O}_5$, а также изучение взаимосвязи строения анионного мотива этих материалов в кристаллическом и расплавленном состояниях.

Как и в случае расплавов фосфатов и германатов /1/, уменьшение соотношения мольных долей основного окисла Li_2O к Nb_2O_5 (\bar{n}) приводит к усложнению анионной структуры вследствие контакта тетраэдрических групп NbO_4^{3-} через общий атом кислорода. Для изучения этого явления был синтезирован в виде поликристаллических образцов ряд соединений системы $\text{Li}_2\text{O} - \text{Nb}_2\text{O}_5$: Li_3NbO_4 ($\bar{n} = 3$), LiNbO_3 ($\bar{n} = 1$), LiNb_3O_8 ($\bar{n} = 1/3$) и $h-\text{Nb}_2\text{O}_5$ ($\bar{n} = 0$). По аналогии с фосфатами /1/ можно было ожидать, что в структуре расплава Li_3NbO_4 тетраэдры NbO_4^{3-} изолированы, в LiNbO_3 они образуют бесконечную цепь, в LiNb_3O_8 формируют анионный мотив, промежуточный между цепью и слоем, и, наконец, в расплавленной Nb_2O_5 группы NbO_4^{3-} образуют бесконечную ленту или слой.

Вспомогательным объектом для исследований служил ортониобат лантана — LaNbO_4 . Выбор данного материала обусловлен двумя причинами: во-первых, в его структуре, согласно /2/, перед плавлением ионы ниобия, имея координационное число 4, образуют изолированные кислородные комплексы NbO_4^{3-} , которые, как можно ожидать, сохраняются при переходе LaNbO_4 в расплавленное состояние; во-вторых, среди ортониобатов редкоземельных элементов, обладающих островной структурой, именно LaNbO_4 наименее тугоплавкий ($T_{\text{пл}} = 1970 \pm 20$ К). С помощью методики, описанной в /3/, имелась возможность зарегистрировать спектр КРС данного материала в расплавленном состоянии.

На основании результатов работы /2/ в спектре КРС кристаллического LaNbO_4 линии, обусловленные внутренними колебаниями молекулярных групп NbO_4^{3-} , могут быть условно отделены от пиков, соответствующих относительно движению ионов La и групп NbO_4^{3-} (внешние колебания, вращения). Внутренние колебания обычно делят на 4 группы: $\nu_1 - \nu_4$, генетически связанные с колебаниями симметрии A_1 , E, F_2 и F_2 тетраэдрической группировки. В LaNbO_4 в модификации шеелита ($768 \text{ K} < T < 1970 \text{ K}$) тетраэдры имеют позиционную симметрию S_4 . Теоретико-групповой анализ дает для этого случая следующее соответствие колебаний тетраэдра в изотропном пространстве и в кристаллической решетке шеелита:



На рис. 1 представлены спектры КРС ортониобата лантана в кристаллическом состоянии (кривая 2) при температуре, непосредственно предшествующей плавлению, и в расплавленном состоянии (кривая 1). В спектре КРС кристалла LaNbO_4 перед плавлением, согласно данным работы /2/, можно выделить линии, соответствующие колебаниям свободного тетраэдра ν_1 и ν_3 : $787 \text{ см}^{-1}(A_g)$, $635 \text{ см}^{-1}(E_g)$, $678 \text{ см}^{-1}(B_g)$. Из сравнения спектров КРС ортониобата лантана в расплавленном и кристаллическом состояниях (рис.1) следует сохранение тетраэдрических группировок NbO_4^{3-} при переходе LaNbO_4 в расплавленное состояние. Причем, как и в случае плавления CaWO_4 /4/, частота наиболее интенсивного колебания тетраэдра $\nu_1(A_1)$ испытывает при плавлении заметный скачок ($20 - 30 \text{ см}^{-1}$) в высокочастотную сторону.

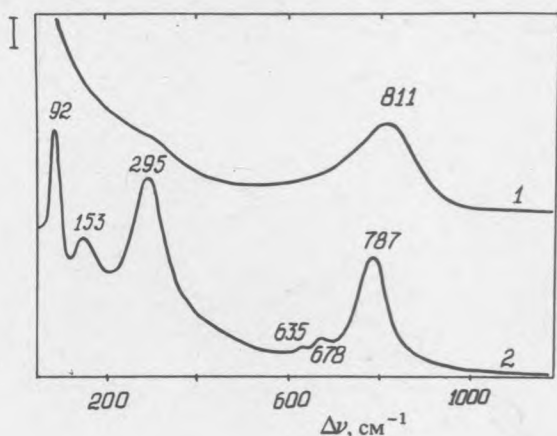
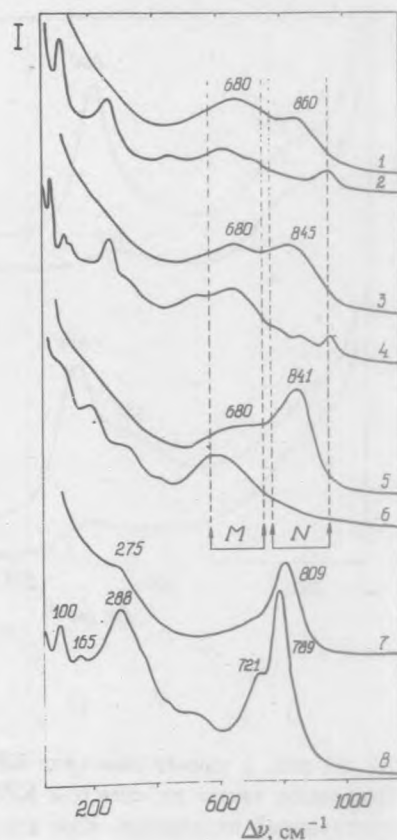


Рис. 1. Спектры КРС ниобата лантана: 1 – в расплавленном состоянии ($T = 2000$ К), 2 – в кристаллическом состоянии перед плавлением ($T = 1965$ К).

Рис. 2. Спектры КРС соединений ряда $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5$ в кристаллическом (2, 4, 6, 8) и расплавленном (1, 3, 5, 7) состояниях: Nb_2O_5 $T = 1790$ К (1), $h-\text{Nb}_2\text{O}_5$ $T = 1750$ К (2); LiNb_3O_8 $T = 1570$ К (3), $T = 1470$ К (4); LiNbO_3 $T = 1530$ К (5), $T = 1500$ К (6); Li_3NbO_4 $T = 1700$ К (7), $T = 1650$ К (8).



На рис. 2 представлены спектры КРС соединений Li_3NbO_4 , LiNbO_3 , LiNb_3O_8 и $h-\text{Nb}_2\text{O}_5$ как в кристаллическом состоянии при температуре, непосредственно предшествующей плавлению, так и в расплавленном состоянии. Из сравнения рис. 1 и 2 (кривые 7, 8) видно, что спектры КРС Li_3NbO_4 и LaNbO_4 подобны как в расплавленном состоянии, так и перед плавлением. Это подтверждает вывод о подобии анионной структуры этих соединений как в твердой (перед плавлением), так и в жидкой фазе. Другими словами, в расплаве, как и в кристаллическом состоянии незадолго до плавления, анионный мотив Li_3NbO_4 представляет собой изолированные тетраэдры NbO_4^{3-} .

Как известно [5], степень деполяризации полностью симметричных колебаний (в спектрах КРС жидкостей) комплексов, принадлежащих к кубическим группам, равна нулю. Это обстоятельство позволяет выделить полностью симметричное колебание тетраэдрической группировки NbO_4 (группа симметрии T_d) в расплавах ниобатов. На рис. 3 представлены спектры КРС расплава Li_3NbO_4 , полученные при параллельных (кривая 1) и скрещенных (кривая 2) поляризаторе и анализаторе. Из сравнения этих спектров следует полностью симметричность колебания 809 см^{-1} , а деполяризованные полосы 275 см^{-1} и 720 см^{-1} , по-видимому, относятся к колебаниям свободного тетраэдра $\nu_2(E)$, $\nu_4(F_2)$ и $\nu_3(F_2)$ соответственно.

Из рис. 2 видно, что при понижении \bar{n} от 3 до 0, то есть при переходе по ряду расплавов от Li_3NbO_4 к Nb_2O_5 , спектры КРС существенно изменяются. Как и в случае фосфатов и германатов [1], в спектрах КРС наблюдаются две сильные линии М и N, интенсивности которых перераспределяются при движении от модели изолированного тетраэдра NbO_4^{3-} ($\bar{n} = 3$) к модели слоя ($\bar{n} = 0$). Эти две полосы по аналогии с [1] можно приписать валентным симметричным колебаниям мостиковой $\text{Nb}-\text{O}-\text{Nb}$ связи (полоса М) и колебаниям срединных $\text{NbO}-$, NbO_2- и концевых NbO_3- групп (полоса N). С ростом степени конденсации тетраэдров NbO_4^{3-} относительная доля $\text{Nb}-\text{O}-\text{Nb}$ связей увеличивается. Этот факт находит отражение в росте относительной интенсивности линии М (по сравнению с линией N) при переходе от расплава Li_3NbO_4 к расплаву Nb_2O_5 (рис. 2, кривые 7, 5, 3, 1). Принадлежность полос М и N к А-типу симметрии подтверждается очень малой их степенью деполяризации, что видно из рис. 3 (кривые 3, 4) для расплава метаниобата лития.

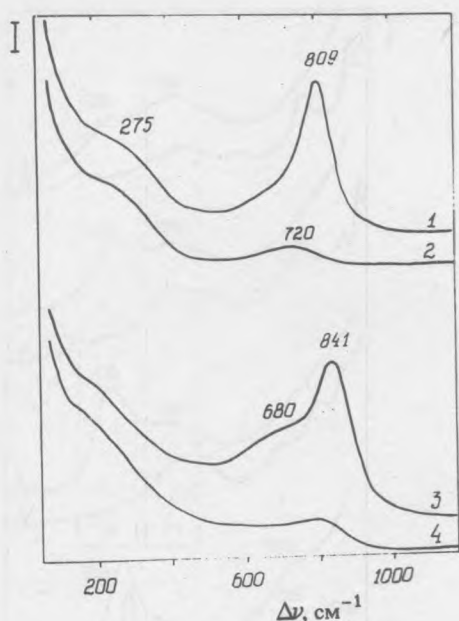


Рис. 3. Поляризованные спектры КРС расплавов: LiNbO_3 , $T = 1530$ К, поляризатор и анализатор параллельны (1), скрещены (2); Li_3NbO_4 , $T = 1700$ К, поляризатор и анализатор параллельны (3), скрещены (4).

На рис. 2 кроме спектров КРС расплавов обсуждаемых четырех соединений системы $\text{Li}_2\text{O} - \text{Nb}_2\text{O}_5$ приведены также их спектры КРС в кристаллическом состоянии при температуре, непосредственно предшествующей плавлению. Как известно [6–8], строительной единицей кристаллических структур LiNbO_3 , LiNb_3O_8 и $h\text{-Nb}_2\text{O}_5$ является октаэдр NbO_6^{7-} . С другой стороны, как мы выяснили, анионный мотив расплавов этих соединений построен из тетраэдрических групп NbO_4 . Последнее обстоятельство свидетельствует о смене координации ионов ниобия с 6 на 4 при переходе этих материалов в расплавленное состояние, что подтверждается коренной перестройкой спектров КРС LiNbO_3 , LiNb_3O_8 и $h\text{-Nb}_2\text{O}_5$ при плавлении (рис. 2, кривые 1–6).

ЛИТЕРАТУРА

1. Банишев А. Ф. и др. В сб. Спектроскопия кристаллов. Л., Наука, 1985, с. 243.
2. Ананьева Г. В. и др. ФТТ, 23, 1079 (1981).
3. Кудрявцев А. Б., Соболев А. А. Краткие сообщения по физике ФИАН, № 1, 17 (1984).
4. Банишев А. Ф. и др. Кристаллография, 27, № 3, 618 (1982).
5. Гилсон Т., Хендра П. В кн. Лазерная спектроскопия КР в химии. М., Мир, 1973, с. 87.
6. Abrahams S. C., Levinstein H. J., Reddy J. M. J. Phys. Chem. Solids, 27, 1019 (1966).
7. Lundberg M. Acta Chem. Scand., 25, 3337 (1971).
8. Gatehouse B. M., Wadsley A. P. Acta Cryst., 18, 6431 (1965).

Институт общей физики АН СССР

Поступила в редакцию 30 октября 1986 г.