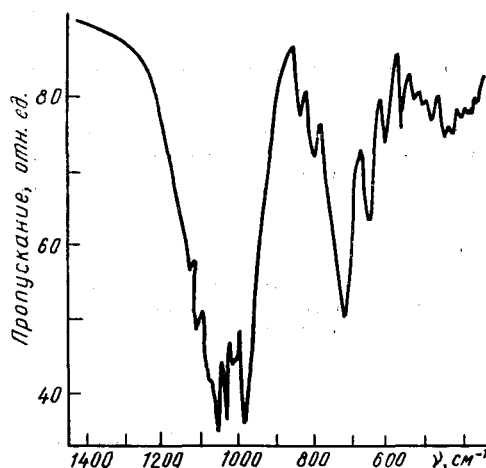


ИК-СПЕКТРЫ И СТРОЕНИЕ ОРТОФОСФАТА ТИТАНАТА КАЛИЯ

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

Кристаллы ортофосфата титаната калия состава KTiOPO_4 (КТР) обладают высокой оптической нелинейностью, лучевой стойкостью, хорошей прозрачностью и малой критичностью к условиям синхронизма [1]. Однако эти свойства изучены недостаточно. Для получения более подробных характеристик этого перспективного для квантовой электроники соединения были исследованы его ИК-спектры поглощения. По рентгеноструктурным данным [2], соединение KTiOPO_4 относится к пространственной группе C_{2v}^9 и содержит 8 формульных единиц в элементарной ячейке. В этом случае частные положения PO_4 -групп определяются самой низкой симметрией C_1 , что приводит к оптической активности всех $(3N-6)=9$ колебаний тетраэдра PO_4 (A_1+E+2F).

ИК-спектр поглощения KTiOPO_4 (таблетка с бромидом калия, 0,08 вес. %).



Спектры снимали на спектрофотометре «Спекорд ИР-75» в области $4000\text{—}350\text{ см}^{-1}$. Исследовали таблетированные с бромидом калия образцы монокристалла KTiOPO_4 , выращенного методом из раствора в расплаве. Полученный спектр содержит около 25 полос колебаний молекулярной PO_4 -группы и оксохромофора $[\text{TiO}_6]$ в области $1200\text{—}350\text{ см}^{-1}$ (рисунок). На основании теоретико-группового анализа проведено отнесение полос к фрагментарным группировкам $[\text{PO}_4]$ и $[\text{TiO}_6]$. Результаты анализа представлены в табл. 1, 2.

Отнесение полос спектра к оксохромофору титана сделано в предположении его сильного искажения. Согласно структурным данным [2], монокристаллы исследуемого состава имеют 6 атомов кислорода на расстояниях 1,718; 1,900—2,161 и 1,738; 1,966—2,101 Å от центрального атома. Наши спектральные данные также подтверждают искажение октаэдрической симметрии $[\text{TiO}_6]$ -группировки. Характерные для этой симметрии оптически активные колебания F_{1u} -типа, которые проявляются в метатитанате бария [3] в области $490\text{—}545\text{ см}^{-1}$ (валентное колебание связи Ti—O) и $340\text{—}400\text{ см}^{-1}$ (деформационное колебание мостика O—Ti—O), в спектре исследуемого хромофора не обнаружены. Учитывая экспериментальные данные, а также возможность понижения октаэдрической симметрии метатитанатов двухвалентных металлов при тетрагональном, орторомбическом и ромбоэдрическом искажениях соответственно до симметрии C_{4v} , C_{2v} и C_{3v} [3] можно предположить, что в поле ромбической сингонии [2] исследуемого кристалла для $[\text{TiO}_6]$ -группировки наиболее вероятна симметрия C_{2v} . В таблице показано отнесение полос этой группировки. При их классификации по формам колебаний учитывали расчетные и экспериментальные данные [4, 5] колебательных спектров рутила TiO_2 , имеющего пространственную группу D_{4h}^{14} . Четыре полосы в области $635\text{—}665\text{ см}^{-1}$ отнесены к смешанным колебаниям деформаций фосфатной группы и связей Ti—O на основании расчетных данных [6] нормальных колебаний ортофосфата иттрия. Слабые полосы и плечи коррелируют с оп-

Таблица 1

Корреляция частот группы $[\text{PO}_4]$ ИК-спектра KTiOPO_4

T_d -симметрия			D_{4h} -симметрия		C_{1v} -симметрия	
Частота, см^{-1} [7, 12]	Тип колебания	Форма колебания	Частота, см^{-1} [6]	Тип колебания	Частота, см^{-1}	Форма колебания
1022; 1080	F_2	Валентное асимметричное связи P—O	1057 1059 997	B_{1g} A_{2u} E_u	1120; 1100 1050; 1025 1010; 995	Валентное асимметричное связей P—O
970	A_1	Валентное симметричное связи P—O	998	A_{1g}	978	Валентное симметричное связей P—O
500; 562	F_2	Деформационное асимметричное мостика O—P—O	667 637 580 523	$B_{1g} + \text{MO}$ $A_{2u} + \text{MO}$ $E_g + \text{MO}$ $E_u + \text{MO}$	635 640 555 545 505 490	Смешанные деформации группы $[\text{PO}_4]$ и связей Ti—O
360; 450	E	Деформационное симметричное мостика O—P—O	485 332	$A_{1g} + \text{MO}$ B_{2g}	465 355	То же Деформации группы $[\text{PO}_4]$

Таблица 2

Корреляция частот группировки $[\text{TiO}_6]$ ИК-спектра KTiOPO_4

D_{4h} -симметрия*			C_{2v} -симметрия		
Частота, см^{-1}	Тип колебания	Форма колебания	Частота, см^{-1}	Тип колебания	Форма колебания
870	B_{2g}	Валентное связи Ti—O	820	A_2	Валентное связи Ti—O
700	E_u	То же	785	—	То же
—	—	—	725	B_1, B_2	» »
—	—	—	705	B_1, B_2	Валентное цепочки —Ti—O—Ti—O—
611	A_{1g}	Деформации мостика O—Ti—O	635	A_1	Смешанные деформации группы $[\text{PO}_4]$ и связей Ti—O
585	A_{2u}	То же	600	A_1	То же
452	A_{2u}	» »	465	A_1	» »
400	A_{2u}	Деформации мостика O—Ti—O	430	A_1	Деформации мостика O—Ti—O
375	E_u	То же	402	B_1, B_2	То же
340	E_u	» »	400	B_1, B_2	» »
			385	B_1, B_2	» »
			375	B_1, B_2	» »

* Данные для рутила TiO_2 по [4, 5].

тически неактивными колебаниями (g -типа). Интенсивную полосу 705 см^{-1} относим к колебанию цепочки —Ti—O—Ti—O—. Таким образом, для принятой симметрии оксохромофора титана в ИК-спектре зафиксированы все 12 нормальных колебаний октаэдра ($A_{1g} + E_{1g} + 2F_{1u} + F_{2g}$) вследствие снятия вырождения и оптической активности всех колебаний при переходе от O_h к C_{2v} .

Интерпретация спектра молекулярной $[\text{PO}_4]$ -группы проведена на основании расчетных [6, 7] и экспериментальных [8—11] данных изучения колебательных спектров ортофосфатов редкоземельных элементов

(РЗЭ). Для них при переходе от лантана к гадолинию зафиксированы [8, 11] неразрешенные спектры сложной структуры монацитового типа (CePO_4 , пр. гр. C_{2h}^5 , локальная симметрия PO_4 -группы C_1), а от тербия к лютецию — 4 интенсивные полосы u -типа [4], типичные для природного ксенотима (YPO_4 , пр. гр. D_{4h}^{19} , локальная симметрия PO_4 -группы D_{2d}). Отличие спектров РЗЭ и исследуемого соединения по количеству, положению и соотношению интенсивностей полос, а также известные структурные данные являются основанием для принятой нами локальной симметрии C_1 молекулярной PO_4 -группы. Отнесение всех оптически активных колебаний (A -типа) этой группы по формам сделано на основании проведенной корреляции полученных и известных спектральных данных свободного PO_4^{3-} -иона симметрии T_d [12] и искаженного до D_{2d} кристаллическим полем ортофосфата иттрия (пр. гр. D_{4h}^{19} с центром инверсии). [6]. Результаты представлены в таблице. К валентным асимметричным колебаниям фосфатной группы отнесены три интенсивных дублета 1120, 1100, 1050, 1025 и 1010, 995 см^{-1} . Интенсивная полоса 978 см^{-1} отнесена к валентному симметричному колебанию связи P—O . Деформационные колебания фосфатной группы в области 635—350 см^{-1} преимущественно смешаны с колебаниями связей Ti—O .

Дублетное строение полос $[\text{PO}_4]$ -группы может быть объяснено давыдовским расщеплением из-за упаковки нескольких молекулярных единиц ($z=8$) в элементарной ячейке кристалла.

Для описания электрооптических параметров фосфатных кристаллов, многие из которых обладают сегнетоэлектрическими свойствами, необходима также информация о наличии водородных связей (H -связей), играющих существенную роль при сегнетоэлектрических фазовых переходах [13]. В связи с этим было исследовано наличие или отсутствие кристаллизационной и сорбированной воды, а также кислых фосфатных групп в образцах соединения KTiOPO_4 . Спектры образцов, прокаленных в течение 6 ч при температуре 200°, теряли интенсивные полосы сорбированной воды (валентное колебание OH -групп при 3450 см^{-1} , деформационное — при 1640 см^{-1}). Однако слабая единичная полоса в этой области спектра была зафиксирована и после прокаливания образца, что можно объяснить наличием не более одной молекулы H_2O на формульную единицу соединения. Не обнаружено в спектрах полос поглощения в области колебаний кислых фосфатных групп POH : 2900—2300 и 1200—1400 см^{-1} [14].

Таким образом, нами впервые изучен ИК-спектр нового фосфатного соединения четырехвалентного титана состава KTiOPO_4 . Проведен тегоретико-групповой анализ тетраэдрической $[\text{PO}_4]$ -группировки в приближении позиционной симметрии C_1 и октаэдрической $[\text{TiO}_6]$ -группировки локальной симметрии C_{2v} . Сделано отнесение полос по формам и типам колебаний. Дублетное строение полос фосфатной группы классифицируется как давыдовское расщепление и может свидетельствовать о значительном ковалентном вкладе в связи катион — анион. Интенсивная полоса 705 см^{-1} отнесена к цепочке —Ti—O—Ti—O— , которая, вероятно, совпадает с направлением полярной оси кристалла. Исследовано наличие кристаллизационной воды в этом соединении.

1. Zumsteig F. G. News, evaluators of new crystals KTP. Report efficient doubling of Nd: XAG frequency.— *Lasers Focus*, 1978, 14, N 7, p. 18—20.
2. Tordman J., Masse R., Guitel J. C. Structure cristalline du monophosphate KTiPO_5 .— *Z. Kristallogr.*, 1974, 139, N 1/2, S. 103—115.
3. Last J. T. Infrared absorption studies on barium titanate and related materials.— *Phys. Rev.*, 1957, N 6, p. 1740—1750.
4. Юрченко Э. Н., Кустов Г. Н., Бацанов С. С. Колебательные спектры неорганических соединений.— Новосибирск: Наука, 1981.— 140 с.
5. Миргородский А. П., Игнатьев И. С., Лазарев А. Н. Оптические колебания, силовое поле и динамические заряды кристалла тетрагональной модификации двуокиси кремния.— *Физика твердого тела*, 1974, 16, № 9, с. 2589—2604.

6. Лазарев А. Н., Маженов Н. А., Миргородский А. П. Оптические колебания кристалла YPO_4 и его аналогов, резонансные расщепления колебаний сложных анионов.— Изв. АН СССР. Неорг. материалы, 1978, 14, № 11, с. 2107—2118.
7. Ambruster A. Infrared reflection studies on the phosphates arsenates and vanadates of lutetium and ittrium.— J. Phys. Chem. Solids, 1976, 37, N 3, p. 321—327.
8. Тенишев А. Т., Павлюкевич Т. М., Лазарев А. Н. Инфракрасные спектры и строение фосфатов и сульфатов РЗЭ.— Изв. АН СССР. Сер. хим., 1965, 10, с. 1771—1781.
9. ИК- и КР-спектры безводных ортофосфатов Tb—Lu / Э. Н. Юрченко, Е. Б. Бургина, В. И. Бугаков и др.— Изв. АН СССР. Неорг. материалы, 1978, 14, № 11, с. 2038—2040.
10. Колебательные спектры оксофосфатов РЗЭ / В. П. Орловский, А. Н. Цивадзе, Ю. Я. Харитонов и др.— Изв. АН СССР. Неорг. материалы, 1979, 15, № 6, с. 975—979.
11. Инфракрасные спектры фосфатов гадолиния / Е. И. Петров, И. В. Тананаев, В. Г. Первых, С. М. Петушкова.— Журн. неорг. химии, 1967, 12, № 10, с. 2645—2650.
12. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений.— М.: Мир, 1966.— 410 с.
13. Ratajzak H., Baran J. Infrared and raman polarized spectra of monoclinic KD_2PO_4 crystal.— J. Raman Spectrosc., 1978, 7, N 1, p. 54—60.
14. Колебательные спектры тригидратов двузамещенных фосфатов магния и марганца / В. В. Печковский, Р. Я. Мельникова, Е. Д. Дзюба, Т. И. Баранникова.— Изв. АН СССР. Неорг. материалы, 1979, 15, № 6, с. 957—962.

Киевский
политехнический институт

Поступила
30 марта 1982 г.

УДК 546.56:541.486:543.42.062

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ МЕДИ (II) С 1-АМИНО-8-НАФТОЛ-2,4-ДИСУЛЬФОКИСЛОТОЙ В ВОДЕ И ВОДНО-ДИОКСАНОВОЙ СРЕДЕ

И. И. Сейфуллина, Л. С. Скороход, Т. Е. Мазепа

Комплексообразование $Cu(II)$ с сульфокислотами нафталина наиболее широко представлено для различных нитропроизводных [1—3]. Наименее изучены аминопроизводные [4, 5].

В настоящей работе спектрофотометрически исследовано комплексообразование меди (II) с 1-амино-8-нафтол-2,4-дисульфокислотой в воде и водно-диоксановой среде. Выбор среды обусловлен тем, что исследования, описанные в [1—5], проведены в аналогичных условиях. В работе использовали нитрат меди (II) высокой чистоты с содержанием отдельных примесей не более $1 \cdot 10^{-5} \%$ и 1-амино-8-нафтол-2,4-дисульфокислоту марки «х. ч.». Водный раствор лиганда окрашен. Поэтому оптическую плотность растворов измеряли в видимой области (390—800 нм) на спектрофотометре СФ-18 в кюветах толщиной 10 мм со специальными кварцевыми окошками при температуре $18 \pm 0,5^\circ$, спустя 30 мин (время наступления равновесного состояния).

Исследование комплексообразования меди (II) с 1-амино-8-нафтол-2,4-дисульфокислотой проводили при концентрации меди $7 \cdot 10^{-4}$ моль/л, область концентрации лиганда составляла $1 \cdot 10^{-4}$ — $7 \cdot 10^{-3}$ моль/л. рН растворов создавали азотной кислотой и гидроксидом калия и контролировали при помощи рН-метра рН-121 со стеклянным электродом. Постоянство ионной силы ($I=1,0$ и $0,1$) в каждой серии опытов поддерживали нитратом калия.

Исследование комплексообразования в смешанном растворителе проводили в водно-диоксановой среде с 75 %-ным содержанием последнего. Предварительно было проверено соблюдение основного закона светопоглощения; найдены длина волны и оптимальные рН, соответствующие максимуму поглощения растворов. При двух ионных силах ($I=0,1$ и $I=1,0$) и длине волны, соответствующей максимальному поглощению растворов, и оптимальных рН измерена оптическая плотность раствора лиганда в зависимости от его концентрации и смеси