

**ВЕДУЩИЙ СТРУКТУРНЫЙ ПАРАМЕТР И ПРОГНОЗ СИНТЕЗА  
ПЕРСПЕКТИВНЫХ МАТЕРИАЛОВ ИЗ РЯДА ДВОЙНЫХ МОЛИБДАТОВ  
 $A\text{Ln}(\text{MoO}_4)_2$ . ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТРУКТУРЫ  $\beta$  – ФАЗЫ  $\text{RbSm}(\text{MoO}_4)_2$**

**Тачеева Н.Н.**

**научные руководители д-р.физ.-мат. наук, проф. Мисюль С.В., канд.физ.-мат.наук,  
ст.науч. сотр. Молокеев М.С.**

*Институт инженерной физики и радиоэлектроники Сибирского Федерального  
Университета*

Рассмотрены структуры двойных молибдатов с общей формулой  $A\text{Ln}(\text{MoO}_4)_2$  ( $A = \text{Li} - \text{Cs}, \text{Cu}, \text{Ag}; \text{Ln} = \text{La} - \text{Lu}$ ). Показано, что отношение радиусов  $R_{\text{Ln}}/R_A$  ионов Ln и A является ключевым фактором, определяющим симметрию и структуру перспективных кристаллов двойных молибдатов  $A\text{Ln}(\text{MoO}_4)_2$ . По данным рентгеновского эксперимента от порошковых образцов определена структура  $\beta$ - фазы  $\text{RbSm}(\text{MoO}_4)_2$ . Уточнение профильных и структурных параметров проводилось по методике, реализованной в программе TOPAS 4.2, ориентированной на минимизацию по всему профилю рентгенограммы разности между значениями производной от рассчитанной и экспериментальной интенсивностей рентгеновского излучения.

### **Введение**

Кристаллы молибдатов представляют обширный класс материалов, имеющих широкое применение в лазерной физике и акустооптике. Среди таких соединений выделяются двойные молибдаты с общей формулой  $A\text{Ln}(\text{MoO}_4)_2$  ( $A = \text{Li} - \text{Cs}, \text{Cu}, \text{Ag}; \text{Ln} = \text{La} - \text{Lu}$ ), которые получили применение как нелинейно-оптические среды, используемые для управления пространственными, временными и спектральными характеристиками лазерного излучения.

Однако кристаллические структуры большинства двойных молибдатов попрежнему неизвестны или слабо изучены. Можно говорить только о некоторых из двойных молибдатов, чьи структуры определены с достаточной для современного приложения точностью. Поэтому паспортизация и определение структур соединений из этого ряда в настоящее время актуальны.

Цель настоящего исследования заключалась в выявлении основного (ведущего) параметра, определяющего структурные характеристики (симметрию, параметры кристаллической ячейки) ранее синтезированных и известных двойных молибдатов и определению структуры низкотемпературной (при 293 К)  $\beta$ - фазы кристалла  $\text{RbSm}(\text{MoO}_4)_2$ .

### **1.Определение структуры $\beta$ - фазы кристалла $\text{RbSm}(\text{MoO}_4)_2$**

Кристаллы  $\beta$  - фазы  $\text{RbSm}(\text{MoO}_4)_2$  выращены и любезно предоставлены для исследований сотрудником Байкальского института природопользования СО РАН (г.Улан-Удэ) Чимитовой О.Д.

Рентгенограммы (рис.1)  $\beta$ -фазы  $\text{RbSm}(\text{MoO}_4)_2$  получены на порошковом дифрактометре, Bruker D8 Advance, в геометрии Брэгга-Брентано с установленным на гониометре линейным детектором Vantec ( $\text{CuK}\alpha$  - излучение). Для индирования рентгенограммы использовалась широко распространённая математическая программа ITO. По результатам, полученным в ходе индирования рентгенограммы  $\beta$ -фазы  $\text{RbSm}(\text{MoO}_4)_2$ , и, следуя погасаниям рентгеновских рефлексов, определена

пространственная группа –  $Pbcn$  ( $Z=4$ ) с параметрами примитивной кристаллической ячейки:  $a=5,142 \text{ \AA}$ ,  $b=18,817 \text{ \AA}$   $c=8,162 \text{ \AA}$ .

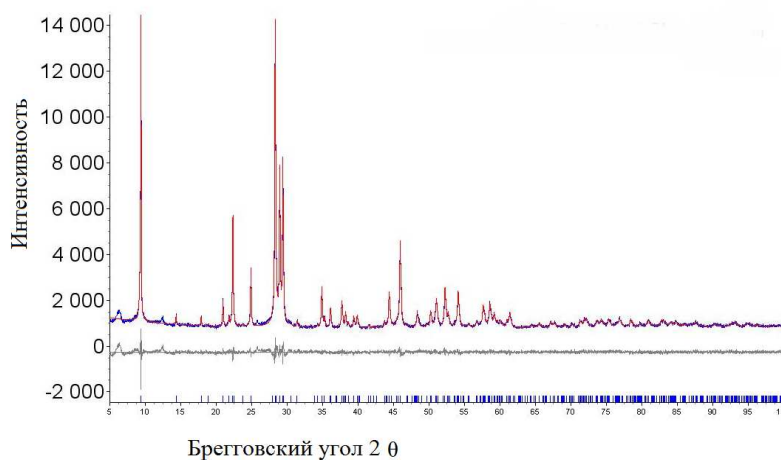


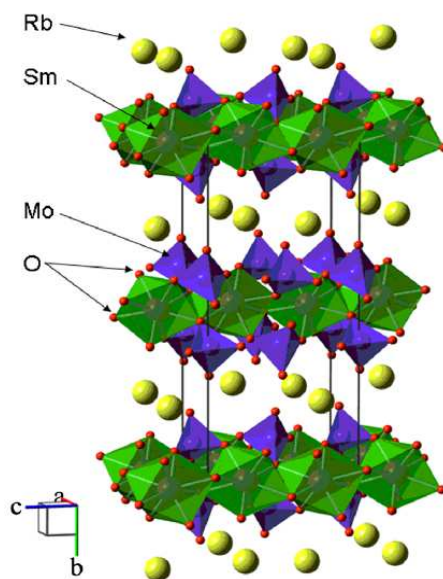
Рис. 1. Экспериментальная (красная линия), теоретическая (синяя линия) и разностная (черная линия) рентгенограммы  $\beta$ -фазы кристалла  $RbSm(MoO_4)_2$  при 293 К ( $CuK\alpha$  - излучение)

Уточнение профильных и структурных параметров проводилось по методике, реализованной в комплексе программ TOPAS 4.2, ориентированной на минимизацию по всему профилю рентгенограммы разности между значениями производной от рассчитанной и экспериментальной интенсивностей рентгеновского излучения. Экспериментальная и теоретическая рентгенограммы (рис.1) показывают хорошее качество проведенного уточнения. На это указывают так же маленькие значения факторов недоверности (табл.1). Координаты и изотропные тепловые параметры атомов структуры приведены в таблице 1.

Кристаллическая структура  $\beta$ -  $RbSm(MoO_4)_2$  состоит из связанных между собой через вершины слоев тетраэдров  $MoO_4$  и квадратных антипризм  $SmO_8$  (рис.2). Атомы рубидия расположены в промежутках между слоями из групп  $MoO_4$  и  $SmO_8$ .

**Таблица 1.** Координаты и изотропные тепловые параметры атомов  $\beta$ -фазы кристалла  $RbSm(MoO_4)_2$  при 293 К. Пространственная группа –  $Pbcn$ ,  $Z=4$ . Параметры ячейки:  $a=5,142 \text{ \AA}$ ,  $b=18,817 \text{ \AA}$   $c=8,162 \text{ \AA}$ . В скобках указаны стандартные отклонения. Профильный фактор недоверности  $R_p = 3,562$ , брегговский интегральный фактор недоверности  $R_B = 2,989$

Атом	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$B_{iso}^*/B_{eq}$
<b>Rb1</b>	0.5	0.2675	0.25	2.7 (3)
<b>Sm1</b>	0	0.0086	0.25	1.0 (3)
<b>Mo1</b>	0.5186 (8)	0.10034 (14)	0.9829 (3)	0.6 (3)
<b>O1</b>	0.736 (3)	0.0972 (15)	0.147 (3)	0.5 (4)
<b>O2</b>	0.742 (3)	0.0864 (12)	0.807 (3)	0.5 (4)
<b>O3</b>	0.249 (4)	0.0373 (11)	-0.014 (4)	0.5 (4)
<b>O4</b>	0.412 (4)	0.1850 (10)	0.978 (2)	0.5 (4)



**Рис. 2.** Кристаллическая структура  $\beta$ -фазы  $\text{RbSm}(\text{MoO}_4)_2$  при 293 К. Показаны слои тетраэдров  $\text{MoO}_4$  (Mo - в центре тетраэдра) и квадратных антипризм  $\text{SmO}_8$  (Sm - в центре антипризмы). Атомы Rb расположены в промежутках между слоями

## 2. Ведущий параметр в двойных молибдатах

Для выявления основного параметра, определяющего структурный тип и основные структурные характеристики рассмотрены 75 представителей двойных молибдатов с общей формулой  $\text{ALn}(\text{MoO}_4)_2$  ( $A = \text{Li} - \text{Cs}, \text{Cu}, \text{Ag}$ ;  $\text{Ln} = \text{La} - \text{Lu}$ ) из Международной базы кристаллографических данных неорганических соединений. Основные представители из этой базы данных приведены в таблице 2.

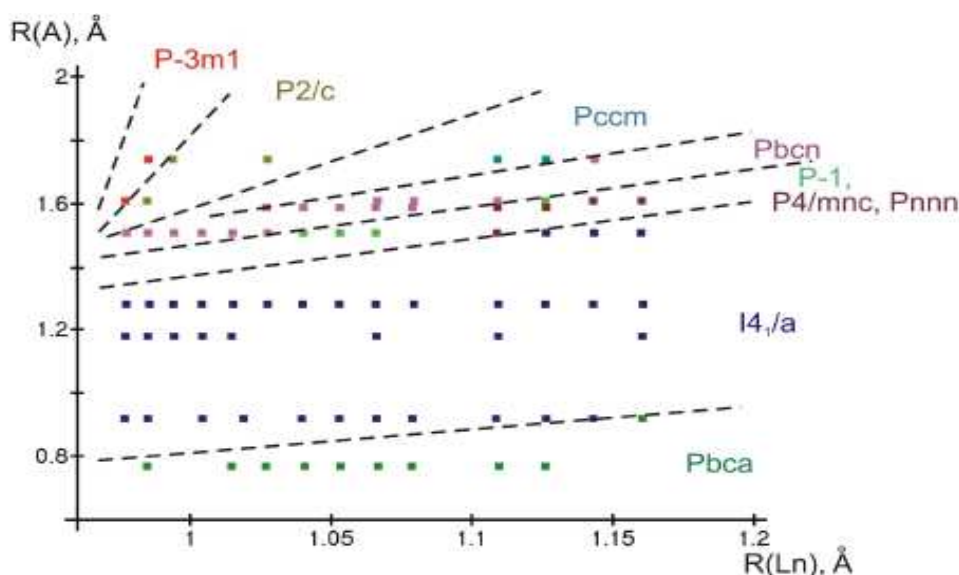
**Таблица 2.** Структурные характеристики основных представителей из двойных молибдатов  $\text{ALn}(\text{MoO}_4)_2$ .  $V$  – объём, приходящийся на одну формульную единицу

Соединение	Симметрия	$V, \text{Å}^3$	$\frac{R}{A} / \frac{R}{\text{Ln}}$
<b>RbNd</b> ( $\text{MoO}_4$ ) <sub>2</sub>	Pbcn	199.93	2.037
<b>CsNd</b> ( $\text{MoO}_4$ ) <sub>2</sub>	Pccm	199.87	1.569
<b>TlNd</b> ( $\text{MoO}_4$ ) <sub>2</sub>	P4/nnc	188.9	1.434
<b>RbPr</b> ( $\text{MoO}_4$ ) <sub>2</sub>	Pnnn	186.95	1.430
<b>KEu</b> ( $\text{MoO}_4$ ) <sub>2</sub>	P-1	174.06	1.417
<b>KPr</b> ( $\text{MoO}_4$ ) <sub>2</sub>	I4 <sub>1</sub> /a	176.02	1.341
<b>RbSm</b> ( $\text{MoO}_4$ ) <sub>2</sub>	Pbcn	197,43	1.260
<b>LiEu</b> ( $\text{MoO}_4$ ) <sub>2</sub>	P-1	153.30	0.863
<b>CuEu</b> ( $\text{MoO}_4$ ) <sub>2</sub>	Pbca	184.40	0.722

Из рассмотрения таблицы 2 можно сделать вывод, что все множество структур двойных молибдатов условно разбивается на восемь областей, имеющих различные симметрии и параметры кристаллических ячеек. При этом основным параметром, определяющим принадлежность того или иного соединения из ряда  $ALn(MoO_4)_2$  к соответствующей группе по симметрии и параметрам кристаллической ячейки, является отношения  $R_{Ln}/R_A$ . Более наглядно это положение представлено на рисунке 3.

Итак, отношение радиусов  $R_{Ln}/R_A$  является ключевым структурным параметром всех этих соединений, а симметрия кристалла лишь незначительно влияет на такой параметр кристаллической ячейки, как её объём. К примеру,  $LiLa(MoO_4)_2$  (Pbca) и  $NaLa(MoO_4)_2$  (I4<sub>1</sub>/a) имеют одинаковые объёмы ячеек, но имеют совершенно разные пространственные группы.

Таким образом, знание отношений радиусов  $R_{Ln}/R_A$  может быть полезно при выборе комбинаций ионов Ln и A, которые будут наиболее перспективными для создания новых двойных молибдатов  $ALn(MoO_4)_2$  с прогнозируемыми симметриями и параметрами кристаллической ячейки.



**Рис.3.** Области существования двойных молибдатов  $ALn(MoO_4)_2$ .  $R(A)$  и  $R(Ln)$  – радиусы ионов A и Ln

### 3. Заключение

Методом рентгеновской порошковой дифракции определена структура нового соединения  $\beta$ -фазы кристалла  $RbSm(MoO_4)_2$  при 293 К. По данным о структурах двойных молибдатов  $ALn(MoO_4)_2$  (A = Li - Cs, Cu, Ag; Ln = La - Lu) делается вывод, что отношение радиусов  $R_{Ln}/R_A$  является ключевым структурным параметром всех этих соединений, определяющим принадлежность того или иного соединения из ряда  $Ln(MoO_4)_2$  к соответствующей группе по симметрии и параметрам кристаллической ячейки. Таким образом, по отношению  $R_{Ln}/R_A$  можно прогнозировать и синтезировать новые соединения  $ALn(MoO_4)_2$  с заданными симметриями и структурными параметрами.