

## О ВЗАИМНОМ ВЛИЯНИИ КАТИОННЫХ ПОДРЕШЕТОК В КРИСТАЛЛАХ ДВОЙНЫХ НИТРАТОВ

А. Л. Столов и Ж. С. Яковлева

На основе анализа оптических спектров гомологической серии кристаллов типа  $TR_2Me_3(NO_3)_{12} \cdot 24H_2O$  (TR—La, Ce, Pr, Nd, Gd; Me—Mg, Mn, Zn, Co, Ni) показано, что замена иона Me влияет на положение полос валентных колебаний воды и шарковское расщепление уровней иона TR. Найдена последовательность роста энергии связи иона Me с кислородом.

Среди кристаллических систем, объединенных в гомологические группы, одной из наиболее обширных является серия кристаллов двойных нитратов типа  $TR_2Me_3(NO_3)_{12} \cdot 24H_2O$ , где TR — трехзарядный редкоземельный ион (либо Bi), Me — двухзарядный ион (Mn, Co, Ni, Zn, Mg). Ввиду возможности спектроскопического изучения обоих ионов, входящих в кристаллы двойных нитратов, последние представляют благоприятный объект для изучения взаимного влияния катионных подрешеток.

Сведения о микроскопической структуре кристаллов двойных нитратов весьма скудны. Известна лишь одна работа [1], в которой проведено детальное исследование ячейки нитрата Ce—Mg. Согласно этой работе, решетка включает в себя три комплекса: комплекс  $Ce(NO_3)_6^{3-}$  с центральным ионом, окруженным 12-ю атомами кислорода и два неэквивалентных по структуре комплекса  $Mg(H_2O)_6^{2+}$ . Структура других кристаллов гомологической группы не изучалась. Предполагается, что она аналогична структуре нитрата Ce—Mg.

До сих пор не делалось попытки установить корреляцию между параметрами спектра примесного иона и сортом катионов основной решетки двойных нитратов. Известно, однако, из анализа спектров ЭПР иона  $Co^{2+}$  в кристаллах La—Mg [2], Ce—Mg [3] и Bi—Mg [4] нитратов, что замена иона TR влияет по крайней мере на степень искажения октаэдрической симметрии кристаллического поля в центре водного комплекса.

В настоящей работе сообщается о некоторых закономерностях изменения оптических спектров в серии кристаллов двойных нитратов.

Кристаллы выращивались по обычной методике [6] кристаллизацией из водного раствора солей  $TR(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  и  $Me(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ .

### Результаты эксперимента

1. Спектры поглощения ионов  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  и  $Mn^{2+}$  имеют вид, характерный для центров в октаэдрическом окружении [6], причем в случае  $Mn^{2+}$  наблюдается два спектра (от каждого из неэквивалентных комплексов), смещенных относительно друг друга на 40—70  $cm^{-1}$ . В спектрах ионов  $Co^{2+}$  и  $Ni^{2+}$  такое различие маскируется в ширине линий. Значительная ширина линий этих ионов не дает возможности обнаружить небольшие сдвиги уровней, возникающие в результате замены иона TR. Лишь в случае TR—Co нитратов было зафиксировано изменение величины  $Dq$  от 930

до  $880 \text{ см}^{-1}$  при замене иона  $\text{La}^{3+}$  на  $\text{Gd}^{3+}$ . На рис. 1, 2 приведены характерные спектры ионов  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  и  $\text{Mn}^{2+}$  в двойных нитратах.

2. В ИК спектрах кристаллов<sup>1</sup> присутствуют интенсивные полосы воды, связанной с комплексами  $\text{Me}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ .<sup>2</sup> Наряду с основными поло-

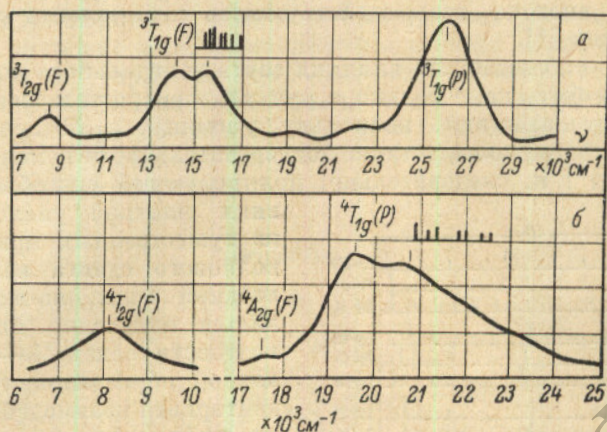


Рис. 1. Спектры поглощения монокристаллов.

$\alpha$  —  $\text{La}_2\text{Ni}_3(\text{NO}_3)_{12} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ ,  $\beta$  —  $\text{La}_2\text{Co}_3(\text{NO}_3)_{12} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ .  $T = 300^\circ \text{K}$ ; над графиком отмечено положение узких полос поглощения при низких температурах.

сами валентных симметричных ( $3400 \text{ см}^{-1}$ ), антисимметричных ( $3600 \text{ см}^{-1}$ ) и деформационных ( $1600 \text{ см}^{-1}$ ) колебаний наблюдался ряд более слабых полос, обязанных участию внутренних колебаний комплекса [7].

ИК спектры водного комплекса приведены на рис. 3. Спектры сгруппированы в гомологические серии, в каждой из которых меняется лишь

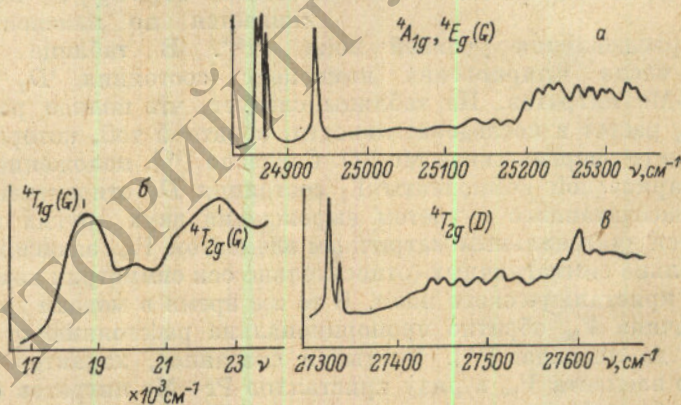


Рис. 2. Спектр поглощения монокристалла  $\text{La}_2\text{Mn}_3(\text{NO}_3)_{12} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ .

$\beta$  — широкие полосы при  $T = 300^\circ \text{K}$ ;  $\alpha$ ,  $\epsilon$  — узкие линии при  $T = 4.2^\circ \text{K}$  и сопровождающая их колебательная структура.

один ион. Как видно из рис. 3, частота деформационных колебаний практически сохраняется постоянной во всем гомологическом ряду. В то же время валентные колебания оказываются чувствительными к изменению окружения, в особенности к замене иона Me. Замена редкоземельного иона существенно сказывается только в случае нитратов TR—Со.

<sup>1</sup> Для получения ИК спектров тонкие кристаллические пленки наносились на пластины бескислородного стекла.

<sup>2</sup> Шесть молекул воды (из 24), не участвующих в образовании комплексов, дают относительно малый вклад в суммарный ИК спектр.

Интерес представляет серия кристаллов двойных нитратов Pr—Me. Уменьшение частоты валентных колебаний воды в этой серии (а следовательно, и энергии связи O—H) происходит в последовательности Mg, Mn, Zn, Co, Ni. Аналогичная последовательность роста энергии связи Me—O была ранее установлена по уменьшению частоты валентных колебаний C=O ацетона, взаимодействующего с катионами растворенных в ацетоне солей [8].

Объяснение наблюдаемого влияния сорта центрального иона на спектр воды не может быть дано только в рамках электростатического (ион-дипольного) взаимодействия, поскольку упомянутая последовательность активности ионов не соответствует последовательности изменения их ионных радиусов [9] и, следовательно, поляризующей способности в условиях плотной упаковки. Одной из существенных причин длинноволнового сдвига валентных колебаний воды, по-видимому, является изменение степеней ковалентности связи Me—O, обусловленной образованием донорно-акцепторного взаимодействия за счет неподеленной пары атома кислорода. Процент ковалентности повышается при переходе от ионов, находящихся в S-состоянии (Mg<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>), к ионам, обладающим нескомпенсированным орбитальным моментом (Co<sup>2+</sup> и Ni<sup>2+</sup>).

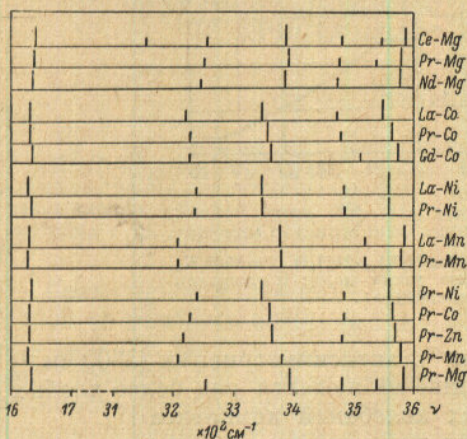


Рис. 3. ИК спектры водных комплексов в двойных нитратах.

кововского расщепления уровней иона Pr<sup>3+</sup>. В таблице приведены волновые числа штарковских компонент состояния <sup>1</sup>D<sub>2</sub> для всей серии Pr—Me нитратов. Из таблицы следует, что полное расщепление уровня <sup>1</sup>D<sub>2</sub> растет в последовательности, обратной той, которая соответствовала росту энергии связи Me—O. Согласно [10], положение невырожденной штарковской компоненты Γ<sub>1</sub> состояния D<sub>2</sub> относительно центра тяжести (рассчитанного с учетом вырождения двух других компонент) определяется диагональным матричным элементом V<sub>00</sub>, зависящим только от вращательно симметричных (относительно оси симметрии комплекса C<sub>3</sub>) компонент кристаллического поля. В то же время в модели точечных зарядов величина V<sub>00</sub> обратно пропорциональна расстоянию от центрального иона до лигандов [11]. Учитывая сказанное, характер изменения матричного элемента V<sub>00</sub> в ряду кристаллов Pr—Me нитратов (последняя строка в таблице) в совокупности с последовательностью сдвига частот валентных колебаний воды может быть интерпретирован следующим образом. Рост энергии связи Me—O приводит к сокращению длин этих

Штарковские уровни состояния <sup>1</sup>D<sub>2</sub> иона Pr<sup>3+</sup> (см<sup>-1</sup>) в кристаллах двойных нитратов, T=4.2° K

	Pr—Ni	Pr—Co	Pr—Zn	Pr—Mn	Pr—Mg
Γ <sub>3</sub>	16873.93	16874.79	16875.36	16877.07	16876.78
Γ <sub>2</sub>	16922.76	16925.06	16924.77	16928.49	16924.48
Γ <sub>1</sub>	16941.97	16942.55	16940.83	16942.26	16938.53
V <sub>00</sub> , см <sup>-1</sup>	34.9	31.1	32.6	31.6	30.3

связей и размеров комплекса  $\text{Me}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ , что вызывает соответствующее расширение комплекса  $\text{TR}(\text{NO}_3)_6^{3-}$ .<sup>3</sup> Аналогичное объяснение может быть дано отмеченному выше уменьшению силы кристаллического поля в центре водного комплекса при замене иона  $\text{La}^{3+}$  на  $\text{Gd}^{3+}$  (имеющий меньший ионный радиус) в  $\text{TR}-\text{Co}$  нитратах.

Замена иона  $\text{Me}$  влияет не только на штарковское расщепление уровней иона  $\text{Pr}^{3+}$ , но также и на интенсивность, степень поляризации электронных линий и структуру спектра электронно-колебательных повторений. Все это говорит о том, что замена иона  $\text{Me}$  меняет не только величину поля в месте расположения  $\text{Pr}^{3+}$ , но также влияет на степень отклонения симметрии комплекса  $\text{Pr}(\text{NO}_3)_6^{3-}$  от симметрии  $C_{3i}$ , присущей элементарной ячейке кристалла.

#### Литература

- [1] A. Zalkin, J. D. Forrester, D. H. Templeton. *J. Chem. Phys.*, **39**, 2881, 1963.
- [2] R. N. Hoskins, R. C. Pastor, K. R. Trigger. *J. Chem. Phys.*, **30**, 1630, 1959.
- [3] W. B. Gager, P. S. Jastram, J. G. Dount. *Phys. Rev.*, **111**, 803, 1958.
- [4] R. S. Trenam. *Proc. Phys. Soc.*, **A66**, 118, 1953.
- [5] С. В. Грум-Гржимайло, О. Н. Бокша. Сб. «Спектроскопия кристаллов», 183, 1966.
- [6] В. В. Серебрянников. *Химия редкоземельных элементов*, т. 1, 1959.
- [7] R. Lafont. *Compt. rend.*, **244**, 1481, 1957.
- [8] Б. Б. Халепп. Канд. дисс., КГУ, Казань, 1970.
- [9] Ю. Ю. Лурье. *Справочник по аналитической химии*, 1965.
- [10] A. M. Hellwege, K. A. Hellwege. *Zs. für Physik*, **130**, 549, 1951.
- [11] М. А. Ельяшевич. *Спектры редких земель*, ГИТТЛ, 151, 1953.

Поступило в Редакцию 31 мая 1971 г.

<sup>3</sup> Наблюдается линейная связь между положением полос валентных колебаний воды и величиной  $V_{00}$ .