

Л. Д. БОГОМОЛОВА, Т. Ф. ДОЛГОЛЕНКО, В. Н. ЛАЗУКИН,
Е. Н. НОЗДРИНА, Н. В. ПЕТРОВЫХ

О ХАРАКТЕРЕ ХИМИЧЕСКИХ СВЯЗЕЙ
В КОМПЛЕКСЕ ВАНАДИЛА ДЛЯ НЕКОТОРЫХ ОКСИДНЫХ СТЕКОЛ
ПО ДАННЫМ ПАРАМАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА
И ЭЛЕКТРОННЫХ СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ

(Представлено академиком Л. А. Арцимовичем 18 VII 1969)

В предыдущей работе ⁽¹⁾ была исследована зависимость параметров сверхтонких спектров э.п.р. VO^{2+} в оксидных стеклах от типа стеклообразователя и модификатора и установлена четкая корреляция этих параметров с химическим составом стекла (при переходе от одной системы к другой). Цель настоящей работы — дать интерпретацию некоторых данных по э.п.р., полученных в ⁽¹⁾ и дополненных измерением электронных спектров поглощения, в свете теории молекулярных орбиталей (м.о.) для комплексов ванадила, а также продолжить исследование зависимости спектров э.п.р. VO^{2+} в оксидных стеклах от их состава (главным образом от соотношения между содержанием модификаторов и стеклообразователей в пределах одной системы).

Измерения э.п.р. выполнены на спектрометре РЭ-1301 при температурах жидкого азота, полосы электронного поглощения сняты с помощью спектрофотометра СФ-4.

Были исследованы: 1) зависимость параметров спектров э.п.р. и положения полос в спектрах электронного поглощения VO^{2+} от типа стеклообразователя в системах $V_2O_3 - BaO - V_2O_5$, $SiO_2 - BaO - V_2O_5$ и $P_2O_5 - BaO - V_2O_5$, где содержание стеклообразователя оставалось постоянным (60 кат. %), а содержание V_2O_5 менялось от 1 до 5 кат. %; 2) зависимость спектров э.п.р. VO^{2+} от концентрации модификатора в системах $P_2O_5 - BaO$ и $P_2O_5 - CaO$, содержащих постоянное количество V_2O_5 (5 кат. %). Полученные результаты приведены в табл. 1 и на рис. 1.

Теория. Из данных э.п.р. ⁽¹⁾ следует, что в оксидных стеклах ванадий, введенный в виде окисла в количестве 5%, существует в стабильной форме молекулярного иона ванадила VO^{2+} с одним неспаренным электроном на внешней оболочке (конфигурация $3d^1$). Возможность наблюдения линий э.п.р. VO^{2+} при высоких температурах, свидетельствующая о боль-

Таблица 1

Параметры спектров э.п.р., положение полос электронного поглощения и коэффициенты химических связей для комплексов ванадила в некоторых ванадийсодержащих стеклах. Состав стекол: 60 $XO_n - 38 BaO - 2V_2O_5$

Стеклообразователь X	Параметры спектров э.п.р.				Положение полос поглощения		α^2	γ^2	K_D	$P_{\text{в.р.}} \cdot 10^{-4}, \text{ см}^{-1}$
	g_{\parallel}	g_{\perp}	$A \cdot 10^{-4}, \text{ см}^{-1}$	$B \cdot 10^{-4}, \text{ см}^{-1}$	$\Delta E b_{2g} \rightarrow b_{1g}, \text{ см}^{-1}$	$\Delta E b_{2g} \rightarrow e_{\pi x}, \text{ см}^{-1}$				
P_2O_5	1,924	1,972	172	68	15 600	11 600	0,92	0,99	0,845	121
SiO_2	1,931	1,974	161	58	15 600	9 000	0,84	0,71	0,755	122
V_2O_5	1,935	1,978	157	55	16 500	9 000	0,84	0,60	0,747	119

ших временах спин-решеточной релаксации, а также значения параметров спектров э.п.р. ($g_{\parallel} < 2$) позволяют предположить, в соответствии с теорией Баллхаузена и Грэй (2), что в изученных нами стеклах ванадил образует комплекс симметрии типа C_{4v} , а неспаренный электрон локализован на несвязывающей орбитали типа b_{2g} (в описании методом п.о. ЛКАО (2, 3)). Орбиталь b_{2g} строится из $3d_{xy}$ -орбитали V^{4+} и $2p$ -орбиталей кислородных лигандов, лежащих на осях x и y в плоскости (xy). Коэффициенты β_1 и β_1' при $3d_{xy}$ - и $2p$ -орбиталях соответственно определяют степень локализации неспаренного электрона на соответствующей орбитали и, таким образом, могут служить характеристикой π -связывания в экваториальной плоскости комплекса ванадила. Аналогично b_{1g} -орбиталь комплекса строится из $3d_{x^2-y^2}$ -орбитали V^{4+} и σ -орбиталей экваториальных лигандов, а $e_{\pi x}$ -орбиталь — из $3d_{xz}$ -орбитали V^{4+} и p -орбиталей ванадильного кислорода, и соответствующие коэффициенты (α и γ) при d -функциях могут служить характеристикой σ -связывания в экваториальной плоскости и π -связывания V с ванадильным кислородом.

На основании данных по суперсверхтонким расщеплениям спектров э.п.р. в некоторых азотсодержащих комплексах ванадила авторы (2, 3) показали, что $\beta_1^2 \simeq 1$, т. е. что π -связи в экваториальной плоскости комплексов ванадила симметрии C_{4v} носят практически ионный характер. Коэффициенты α^2 и γ^2 могут быть определены тогда путем комбинации данных по э.п.р. и электронных спектров поглощения с помощью формул

$$g_{\perp} = g_e \{1 - [\lambda\gamma^2/\Delta E_{b_{2g} \rightarrow e_{\pi x}}]\}, \quad (1)$$

$$g_{\parallel} = g_e \{1 - [4\lambda\alpha^2/\Delta E_{b_{2g} \rightarrow b_{1g}}]\}, \quad (2)$$

где g_e — g -фактор свободного электрона; ΔE — расщепление соответствующих энергетических уровней; λ — константа спин-орбитальной связи.

Постоянные сверхтонкой структуры спектров э.п.р. могут быть использованы для оценки величины контактного взаимодействия Ферми K_v . Если в выражении для A и B , данном в (2, 3), пренебречь некоторыми членами, вносящими вклад $\leq 5\%$, то

$$K_v = \frac{2}{7} \frac{A + 2B}{A - B}, \quad (3)$$

$$\beta_1^2 P_v = B / (2/7 - K_v), \quad (4)$$

где $P_v = 2\gamma_v \mu_0 \mu_v \langle d_{xy} | r^{-3} | d_{xy} \rangle$.

Результаты и обсуждение. В табл. 1 приведены экспериментальные данные по э.п.р. в стеклах систем $XO_n - BaO - VO_{2,5}$ (где $X = P, Si, B$, а $n = 2,5; 2$ и $1,5$ соответственно). Так как эти данные с точностью до ошибок измерения не зависят от содержания V в пределах от 1 до 5 кат.%, они приведены только для одного из составов в каждой системе. Приведенные параметры спектров э.п.р. практически совпадают с параметрами, опубликованными ранее (4) для аналогичных систем, и говорят о достаточно хорошей воспроизводимости результатов по э.п.р. в стеклах, сваренных в различное время по идентичному режиму и из одних и тех же исходных материалов. Данные по э.п.р. для этих систем обсуждались нами в (4).

2. В спектрах электронного поглощения ванадия в исследованных боратных и силикатных стеклах наблюдаются три полосы; положение двух

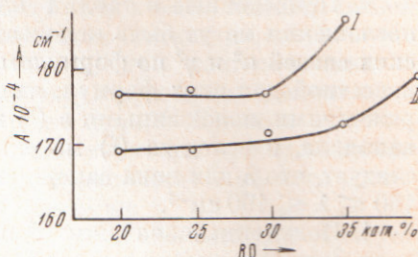


Рис. 1. Зависимость константы сверхтонкой структуры A иона VO^{2+} от содержания модификатора ($Ca(I)$ или $Ba(II)$) в стеклах систем $P_2O_5 - BaO$ и $P_2O_5 - CaO$, содержащих 5 кат.% $VO_{2,5}$.

из них приведено в табл. 1; третья в обоих типах стекол лежит при $21\,000\text{ см}^{-1}$. В фосфатных стеклах наблюдаются две полосы поглощения, положение которых приведено в табл. 1. Полученные результаты хорошо согласуются с результатами по изучению оптических спектров ванадия (⁴, ⁵) и, в соответствии с существующими представлениями, полоса $21\,000\text{ см}^{-1}$ может быть отождествлена с ионом V^{3+} , а полосы $(15-16,5) \cdot 10^3\text{ см}^{-1}$ и $(9-12) \cdot 10^3\text{ см}^{-1}$ — с ионом ванадила для переходов $b_{2g} \rightarrow b_{1g}$ и $b_{2g} \rightarrow e_{gx}$ соответственно.

3. Приведенные в табл. 1 параметры спектров э.п.р. и электронного поглощения могут быть использованы для оценки коэффициентов химических связей α^2 и γ^2 по формулам (1) и (2) *. Единственной величиной, неизвестной для этих формул, является константа λ . В соответствии с сообщениями, изложенными в (³) по поводу возможных значений λ для иона ванадила, и вслед за (⁶) мы принимаем $\lambda = 165\text{ см}^{-1}$. Из наших данных следует, что λ для иона ванадила не может выходить за пределы интервала $160 \leq \lambda \leq 190\text{ см}^{-1}$.

4. Полученные значения α^2 и γ^2 в зависимости от типа стеклообразователя не противоречат выводам, сделанным нами в (¹) на основе качественного анализа только спектров э.п.р., т. е. уменьшение α^2 и γ^2 в направлении $P_2O_5 \rightarrow SiO_2 \rightarrow B_2O_3$ свидетельствует о возрастании степени ковалентности связей ванадия с кислородными лигандами и соответственно о возрастании ионности связи между катионом-стеклообразователем и кислородом в том же направлении. Высокая чувствительность параметра γ^2 к значению g_{\perp} , с одной стороны, и низкая точность в определении g_{\perp} ($\pm 0,002$) — с другой, так же как и некоторая неопределенность в выборе λ не позволяют нам сделать выводы о природе высокой степени ковалентности π -связывания ванадия с ванадилным кислородом в боратных и силикатных стеклах.

Однако точность проведенных нами измерений и оценок α^2 и γ^2 достаточна, чтобы обратить внимание на существенное различие в характере внедрения VO^{2+} в матрицу фосфатного стекла, с одной стороны, и боратного и силикатного — с другой, выражающееся в значительном возрастании степени локализации молекулярных орбиталей комплекса на атомных орбиталях ванадия при переходе к фосфатной матрице.

5. Из табл. 1 следует, что $P_v \beta_1^2 \simeq \text{const}$, и величина этого произведения ($\sim 120 \cdot 10^{-4}\text{ см}^{-1}$) практически та же, что и в соединениях, изученных в (³). Это позволяет нам в соответствии с оценками (³) считать $\beta_1^2 \simeq 1$ и орбиталь b_{2g} несвязывающей.

Величина ферми-контактного взаимодействия, как видно из табл. 1, для иона VO^{2+} меняется в зависимости от стеклообразователя. Изменение изотропного сверхтонкого взаимодействия в комплексах ванадила от соединения к соединению объясняется в (³) в предположении, что за сверхтонкое расщепление спектров ванадила ответственно конфигурационное взаимодействие b_{2g} -орбитали (не имеющей S -характера) с a_{1-} и a_{1+} -орбиталями, в построении которых участвует $4s$ -орбиталь ванадия и σ -орбитали лигандов. Следовательно, ферми-контактное взаимодействие должно зависеть от характера σ -связывания в комплексе ванадила и, по-видимому, главным образом, от характера σ -связей с ванадилным кислородом. Тогда уменьшение K_v в направлении $P_2O_5 \rightarrow SiO_2 \rightarrow B_2O_3$ отражает возрастание величины σ -связывания ванадия с ванадилным кислородом.

6. Как было отмечено в (¹), параметры спектров э.п.р. зависят от типа модификатора, хотя и слабее, чем от стеклообразователя. В данной работе исследовалась зависимость спектров э.п.р. от соотношения между модифи-

* Эти формулы получены в предположении, что $\beta_1^2 = 1$. Вместе с тем известны случаи (см., например, (⁷)), когда имеет место π -связывание в экваториальной плоскости комплекса ванадила. Это приводит к соответствующим поправкам в (1) и (2). Мы, как будет показано, считаем орбиталь b_{2g} несвязывающей и пользуемся формулами (1) и (2).

катором и стеклообразователем в стеклах систем $P_2O_5 - BaO - V_2O_5$ и $P_2O_5 - CaO - V_2O_5$. На рис. 1 представлена зависимость константы сверхтонкой структуры A — величины, наиболее точно измеряемой в исследованных спектрах, — от содержания модификатора. Константа A , как уже отмечалось, может служить качественной характеристикой степени ковалентности связи между V и лигандами при условии идентичной симметрии кристаллического поля. Значительное увеличение константы A при содержании модификатора (M) свыше 30% говорит об изменении поля окружения V , так как простое накопление большого числа высоко ионных связей $M-O$ должно было бы привести к увеличению ковалентности связей $V-O$, т. е. к уменьшению константы A . Следовательно, при концентрациях M больше 30% в фосфатном стекле происходят структурные изменения, в результате которых связь $V-O$ становится более ионной. Природа этих изменений, очевидно, может быть выяснена путем изучения кристаллизации этих стекол, так как резкое изменение A и g_{\parallel} имеет место в области составов, приближающихся к границам стеклообразования.

Выводы. 1. В оксидных стеклах молекулярный ион ванадия образует комплексы симметрии C_{4v} ; неспаренный электрон принадлежит несвязывающей орбитали b_{2g} , локализованной на $3d_{xy}$ -атомной орбитали ванадия.

2. Оценка параметров химических связей по методу м.о. ЛКАО в приближении Баллхаузена и Грэя и Кивельсона и Ли в различных ванадийсодержащих стеклах подтверждает, что ковалентность π - и σ -связей в комплексах ванадила растет в зависимости от стеклообразователя в направлении $P_2O_5 \rightarrow SiO_2 \rightarrow V_2O_5$.

3. Спектры э.п.р. VO^{2+} в стеклах систем $P_2O_5 - BaO - V_2O_5$ и $P_2O_5 - CaO - V_2O_5$ (концентрация V_2O_5 5 кат.%) практически не зависят от содержания модификатора в интервале 20—30 кат.%. Обнаруженные изменения спектров э.п.р. при содержании BaO и CaO выше 30% отражают структурные изменения в этих стеклах.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
11 VII 1969

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Л. Д. Богомолова, В. Н. Лазукин, Н. В. Петровых, ДАН, 175, № 4, 789 (1967). ² C. J. Ballhausen, H. B. Gray, Inorg. Chem., 1, 111 (1962). ³ D. Kivelson, S. K. Lee, J. Chem. Phys., 41, 1806 (1964). ⁴ S. Kumar, Phys. and Chem. of Glasses, 5, № 4, 107 (1964). ⁵ Т. И. Вейнберг, Опико-мех. пром., № 9, 46 (1958). ⁶ G. Hoststrasser, Phys. and Chem. of Glasses, 7, № 5, 178 (1966). ⁷ M. Sato, T. Kwan, J. Chem. Phys., 50, 558 (1969).