

УДК 538.113+541.67

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Э. И. АБДРАШИТОВА, В. Н. ЗУЕВА, Р. Я. ХОДАКОВСКАЯ
**ПАРАМАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС Ni(II) И Ni(III)
В СТЕКЛООБРАЗНОЙ МАТРИЦЕ $2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$**

(Представлено академиком Б. А. Арбузовым 14 VI 1971)

Чтобы выявить возможное модифицирующее влияние малых добавок некоторых окислов на процесс катализируемой кристаллизации стекла, была изготовлена серия образцов основного состава $2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$ с примесью NiO, концентрация которого изменялась от 0,16 до 3 вес. % сверх 100%. Стекла были сварены в платиновых и корундовых тиглях в силиковой печи при температуре $1550^\circ C$ и имели вид стержней с диаметром 2–3 мм.

Мы исследовали спектры резонансного парамагнитного и оптического поглощения образцов с целью получения возможной информации о валентном состоянии и координационном числе иона Ni. Анализ снятых нами оптических спектров показал, что они соответствуют иону Ni(II) в окружении октаэдрической и тетраэдрической симметрии. В табл. 1 приведены значения энергии (в cm^{-1}) переходов между штарковскими уровнями для Ni(II) в некоторых монокристаллах и стеклах (¹, ²). Спектров резонансного парамагнитного поглощения Ni(II) на частоте 9500 Мгц в интервале температур 293–77° К обнаружено не было. Стекла подвергались термообработке при 750, 900, 1000 и $1200^\circ C$. В образцах, термообработанных при $950^\circ C$ и выше, с содержанием 1,6% NiO уже при $293^\circ K$ наблюдалась широкая резонансная линия с $g = 2,22$ и $\Delta H = 960$ э (рис. 1а). Ее интенсивность не коррелирует с количеством введенной парамагнитной примеси и возрастает с последующим увеличением концентрации никеля в стекле. Наблюдавшийся сигнал может быть приписан ионам Ni(II).

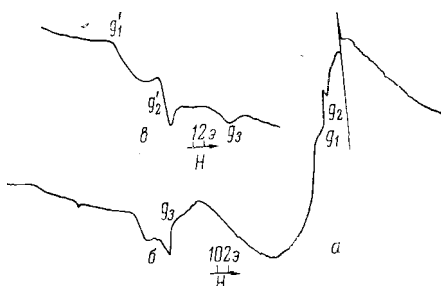


Рис. 1. Спектры э.п.р. Ni(II) (а) и Ni(III) (б) в стекле состава $2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$ при $T = 293^\circ K$ (а) и $77^\circ K$ (б), узкая линия — сигнал ДФПГ. б — линия, соответствующая запрещенному переходу $M = \pm 1$

Т а б л и ц а 1

Переходы	Ni(II) в щелочно-боратных стеклах	Ni(II) в монокристалле CdCl ₂	Ni(II) в стекле $2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$
${}^3G_4 \rightarrow {}^3G_5(F)$			5400
${}^3G_2 \rightarrow {}^3G_5(F)$	7500	6800	10180
${}^3G_4(F)$	13200	11800	16200
${}^3G_3(D)$	15000		
${}^3G_4(P)$	24000	21400	23500

Особенностью этого иона является наличие четного числа электронов (8) и целого спина $s = 1$ (основное состояние 3F). В полях октаэдрической симметрии нижним уровнем является орбитальный синглет, трехкратно

вырожденный по спину ($0, \pm 1$). При низкой симметрии локального кристаллического поля с включением ромбической компоненты (именно такое окружение наиболее типично для парамагнитных ионов в стеклах) вырождение уровня снимается полностью. Если начальные расщепления велики, то на имеющихся в нашем распоряжении частотах и развертке магнитного поля не удается наблюдать спектр резонансного парамагнитного поглощения Ni(II). После продолжительной термообработки (950°C и выше) симметрия окружения ионов повышается до осевой с одновременным уменьшением флуктуаций локальных кристаллических полей. Рентгеноструктурный анализ фиксирует образование в стеклах при этой температуре шпинелей $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{NiO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$. Для группы ионов Ni(II), от которой наблюдается сигнал, должно выполняться соотношение $D, E \leq h\nu$. Они могут быть только ионами-стеклообразователями, образующими октаэдрическую сетку. Спектр э.п.р. описывается гамильтонианом вида:

$$H = g\beta H_s + D [s_z^2 - 1/3s(s+1)]. \quad (4)$$

Однако несоответствие между концентрацией NiO и интенсивностью наблюдаемого сигнала заставляет предположить, что в исследуемом стекле после термообработки образуются магнитнонеэквивалентные комплексы Ni. Об этом же свидетельствует линия с $g = 4,24$, расположенная в низких магнитных полях. Она отвечает запрещенному тонкому переходу $M = \pm 1$ и имеет значительную интенсивность лишь при достаточно больших начальных расщеплениях (рис. 1б).

Используя данные оптических и парамагнитных спектров, можно оценить характер связи иона Ni(II) с окружающими лигандами в стеклах исследуемого состава (²).

$$g = 2,0023 - 8k^2\lambda / \Delta E, \quad (2)$$

здесь λ — параметр спин-орбитального взаимодействия для свободного иона ($\lambda = 324 \text{ см}^{-1}$), ΔE — энергия перехода ${}^3T_2 \rightarrow {}^3T_5(F)$ ($10\,180 \text{ см}^{-1}$),

Таблица 2

	NaCl	SiCl	NaBr	$2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$
$T, ^\circ\text{K}$	130	110	120	293
g	2,267	2,26	2,23	2,22
$\Delta H, \text{э}$	250	140	420	950
$\Delta E, \text{см}^{-1}$	6700	6300	5780	10180
k	0,828	0,826	0,705	0,920

g — g -фактор иона Ni(II), найденный из спектра э.п.р. ($g = 2,22$), k — параметр, определяющий степень ковалентности связи. В табл. 2 сведены значения k , полученные в работе (³) для монокристаллов щелочно-галогенного ряда и для нашего стекла. Анализ показал, что связь Ni(II) с лигандами в стекле значительно менее ковалентна, нежели в монокристаллах.

На широкой интенсивной линии, соответствующей Ni(II) выделяется очень слабая, узкая линия ($\Delta H = 12 \text{ э}$) с $g = 2,12$. Понижение температуры образцов до 77°K увеличивает интенсивность указанного сигнала и обнаруживает его анизотропию ($g_1 = 2,18, g_2 = 2,12, g_3 = 2,06$) (рис. 1в). По ширине, форме и значению параметров обнаруженная линия более всего соответствует ионам Ni(III), занимающим интерстициальное положение. В литературе имеется ограниченное количество данных как об оптических, так и о парамагнитных резонансных спектрах Ni(III). Ион трехвалентного никеля был обнаружен в рутиле (⁴), где его содержание от общего количества введенной соли NiO составляет 7%. Остальные 93% относятся к Ni в двухвалентном состоянии. Значение параметров следующее: $g_1 = 2,084; g_2 = 2,085; g_3 = 2,25$. Предполагается, что ион Ni(III) занимает интерстициальное положение, его эффективный спин $s = 1/2$.

При комнатной температуре наблюдается спектр э.п.р. Ni(III) в плоских комплексах $[\text{NiS}_4(\text{CN})_4]$ (5). Иону приписывается эффективный спин $s = 1/2$, а его основным состоянием авторы считают состояние ${}^6{}^2\Gamma$, где $\epsilon - d_{xy}$, $\Gamma - d_{yz}$. Определены такие значения параметров: $g_1 = 2,16$; $g_2 = 2,042$; $g_3 = 1,998$. Спектр оптического поглощения Ni(III) обнаружен в корунде (6).

В наших стеклах спектр э.п.р., соответствующий Ni(III), наблюдается лишь в образцах, содержащих 1,6% и более NiO, после термообработки. Очевидно, в результате термообработки, часть ионов Ni(II) переходит в трехвалентное состояние и занимает интерстициальное положение. Эффективный спин таких ионов $s = 1/2$, а спектр описывается спиновым гамилтонианом вида:

$$H = \beta(g_x s_x H_x + g_y H_y s_y + g_z H_z s_z). \quad (3)$$

В правильном октаэдрическом окружении Ni(III) имеет нижним уровнем орбитальный триплет, четырехкратно вырожденный по спину. Э.п.р. из-за коротких времен релаксации будет наблюдаться только при очень низких температурах, а в сильных кристаллических полях низкой симметрии основным состоянием оказывается крамерсов дублет, величины компонент g -тензора близки к чисто спиновому значению $g = 2,0023$, что и наблюдается в нашем случае.

При добавлении к основному составу стекла 15% TiO_2 спектров э.п.р. Ni(II) и Ni(III) не удается наблюдать ни до, ни после термообработки, хотя данные оптических измерений указывают на присутствие в стеклах двухвалентного никеля. Очевидно, введение в стекла титана сказывается на симметрии локального окружения Ni.

Казанский физико-технический институт
Московский химико-технологический институт
им. Д. И. Менделеева

Поступило
25 IV 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ T. Bates, *Modern Aspects of the Vitreous State*, 2, London, 1962. ² Р. Бальхаузен, Введение в теорию поля лигандов, М., 1964. ³ T. Nasu, Y. Asono, *J. Phys. Soc. Japan*, 27, 263 (1969). ⁴ H. J. Gerritsen, E. S. Sabisky, *Phys. Rev.*, 124, 1853 (1962). ⁵ Ву. А. Мaki, N. Edelstein et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 86, 4580 (1964). ⁶ D. S. McClure, *Chem. Phys.*, 36, 2757 (1962).