

## ЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ РАСТВОРОВ $\text{FeF}_2\text{-FeF}_3$ И $\text{CoF}_2$ ВО ФТОРИДНЫХ РАСПЛАВАХ

© А. А. Хохряков, А. С. Пайвин, 2013

Институт металлургии УрО РАН, Екатеринбург, Россия, khokhryakov@el.ru

Электронная спектроскопия перспективна для определения валентных форм ионов переходных металлов. Она позволяет исследовать влияние на расплавы таких факторов как окислительно-восстановительный потенциал среды, температура и концентрация.

Электронные спектры исследуемых расплавов регистрировались на спектрально аналитическом комплексе производства «СОЛ-Инструментс» (г. Минск). На рис. 1.1 представлен электронный спектр отражения  $\text{FeF}_3$  в расплавленном фториде натрия. Полосы отражения в области волновых чисел свыше  $14 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$  отнесены к комплексной группировке  $\text{FeF}_6^{3-}$  симметрии  $O_h$  (табл. 1) [1]. Стоит отметить, что основной терм иона  $\text{Fe}^{3+} {}^6S$  в полях любой симметрии преобразуется в состояние  ${}^6A_{1g}$  ( ${}^6A_1$ ) и является единственным в данной мультиплетности, тогда как возбужденное состояние иона относят к квартетным термам. Поэтому все электронные переходы в комплексной группировке  $\text{FeF}_6^{3-}$  симметрии  $O_h$  запрещены по спину и правилу Лапорта и их интенсивности малы. Исключение составляет полоса отражения  $39 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$  ( ${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4A_{2g}$ ). Эта полоса располагается на низковолновой границе полосы переноса заряда, это приводит к заимствованию ее интенсивности. Точное положение полосы переноса заряда для комплекса  $\text{FeF}_6^{3-}$  во фторидных расплавах не определено. В области волновых чисел  $(9-14) \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$  (рис. 1.1) регистрируется две интенсивные полосы отражения, которые характерны для комплексных группировок  $\text{FeF}_6^{4-}$ . Известно, что четырехкоординированные группировки  $\text{Fe}^{2+}$  имеют полосы поглощения ниже  $9 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$  [2]. В октаэдрическом поле основное состояние иона  $\text{Fe}^{2+} {}^5T_{2g}$  и имеется единственное возбужденное состояние той же мультиплетности  ${}^5E_g$ . Из рис. 1.1. видно, что  ${}^5E_g$ -состояние подвергается искажению Яна – Тейллера, что приводит к расщеплению этого состояния на  ${}^5A_{1g}$  и  ${}^5B_{1g}$  и понижению симметрии комплекса  $\text{FeF}_6^{4-}$  с  $O_h$  до  $D_{4h}$ . Необходимо отметить, что это расщепление не может быть связано со спин-орбитальным эффектом, так как его величина  $\sim 100 \text{ см}^{-1}$ . На рис. 1.2 приведен электронный спектр поглощения разбавленного раствора  $\text{FeF}_3$  в расплаве  $\text{BeF}_2$ . Как видно на рис., на спектрограмме 2 выделяется широкая неразрешенная полоса, вызванная двумя электронными переходами  ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_1$  и  ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_2$  и более узкие интенсивные полосы выше  $20 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$ . Видно, что многие полосы отражения, отнесенные в расплаве  $\text{NaF-10 FeF}_3$  к октаэдрическим группировкам  $\text{FeF}_6^{3-}$  расщепляются. Наблюдаемая интенсивность электронных переходов в расплаве  $\text{BeF}_2\text{-FeF}_3$  не характерна для групп симметрии с центром инверсии. Поле катионов бериллия окружающее группировки  $\text{FeF}_6^{3-}$ , приводят к несимметричным смещениям

лигандов фтора. Это означает, что  $d-d$  переходы получают примесь  $d-p$  переходов и такие переходы становятся разрешенными. Это является основной

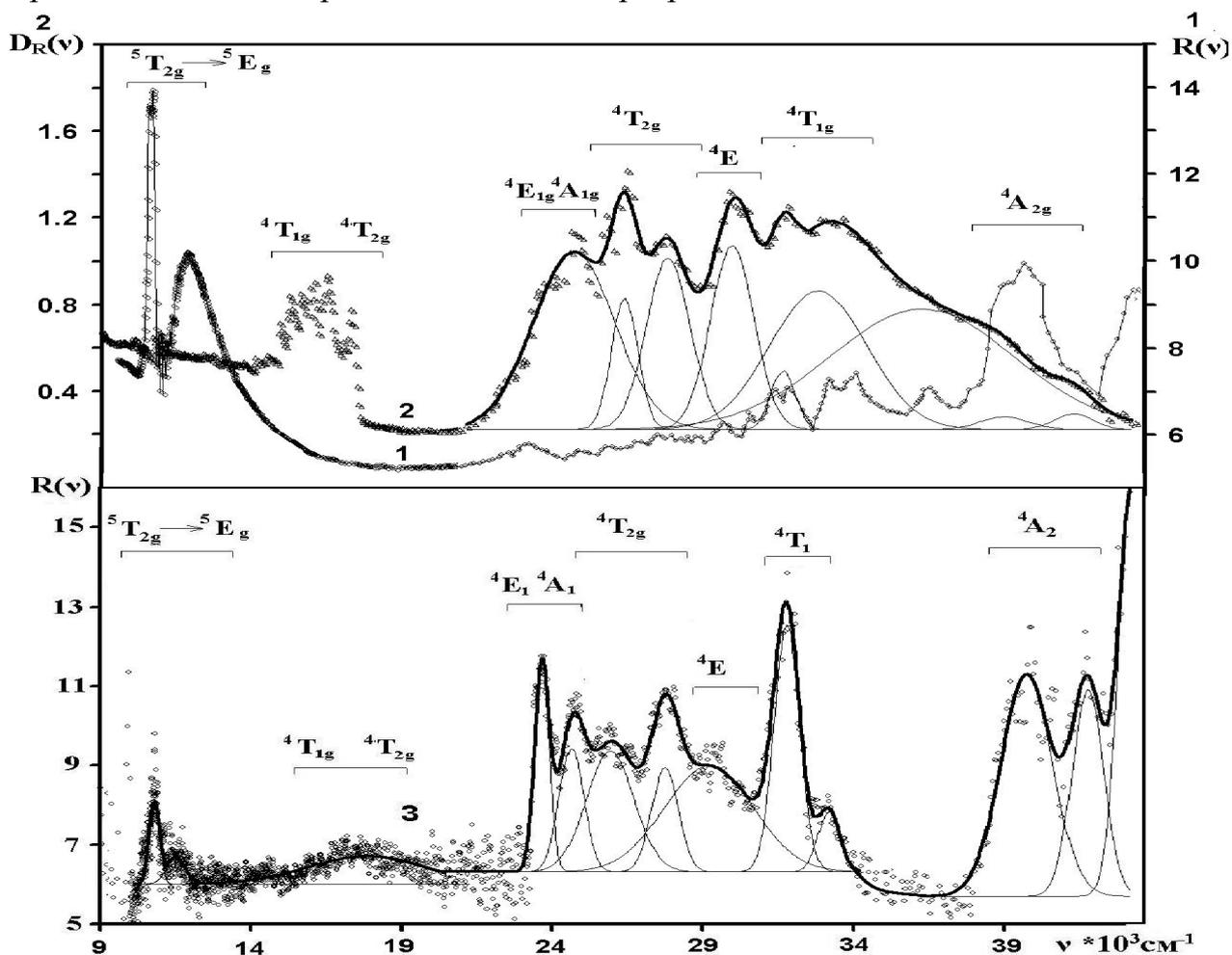


Рис. 1. 1 – электронные спектры отражения расплавленной системы NaF-FeF<sub>3</sub>(10 %),  $T = 1300$  К, атмосфера гелий; 2 – Электронные спектры поглощения расплавленной системы BeF<sub>2</sub>-FeF<sub>3</sub> [FeF<sub>3</sub>] =  $5,1 \cdot 10^{-3}$  мол.дол.,  $T = 1000$  К, атмосфера гелий; 3 – Электронные спектры отражения расплавленной системы BeF<sub>2</sub>-FeF<sub>3</sub> [FeF<sub>3</sub>] = 10 % мол.,  $T = 1000$  К, атмосфера гелий

Таблица 1

Максимумы полос поглощения и отражения комплексных частиц FeF<sub>6</sub><sup>3-</sup>

	T→E	<sup>4</sup> T <sub>1g</sub> , <sup>4</sup> T <sub>2g</sub>	<sup>4</sup> E <sub>1</sub> , <sup>4</sup> A <sub>1</sub>	<sup>4</sup> T <sub>2g</sub>	<sup>4</sup> E	<sup>4</sup> T <sub>1</sub>	<sup>4</sup> A <sub>2</sub>
NaF-FeF <sub>3</sub> (10 мол.%) отражение	10656 11830	–	23050	(29450)	29400	31350 33310 35964	39048
BeF <sub>2</sub> -FeF <sub>3</sub> поглощение [FeF <sub>3</sub> ] = $5,1 \cdot 10^{-3}$ мол.дол.	(10840)	16350	24475	26230 27755	29780	31320 32525 35657	38520 40670
BeF <sub>2</sub> -FeF <sub>3</sub> (10 мол.%) отражение	10652 11578	17397	23286 24423	25555 27336	28705	31375 32642	39176 40984

причиной увеличения интенсивности электронных полос группировок FeF<sub>6</sub><sup>3-</sup>, образующих очень низкую группу симметрии.

На рис. 1.3 представлен электронный спектр отражения раствора BeF<sub>2</sub>-10FeF<sub>3</sub>, как и в расплаве NaF-10FeF<sub>3</sub> в ближней ИК-области выделяются полосы

отражения  $\text{FeF}_6^{4-}$ . Отсутствие спектров  $\text{Fe}^{2+}$  в расплаве  $\text{BeF}_2\text{-FeF}_3$  вызвано низкой концентрацией  $\text{FeF}_2$  в исходном препарате  $\text{FeF}_3$ . В расплаве  $\text{BeF}_2\text{-}10\text{FeF}_3$  наблюдается разделение энергии электронных термов  ${}^4\text{E}_1$  и  ${}^4\text{A}_1$  и батохромное смещение электронных полос отражения  ${}^6\text{A}_1 \rightarrow {}^4\text{T}_1$  и  ${}^6\text{A}_1 \rightarrow {}^4\text{T}_2$ . Эти изменения вызваны взаимным взаимодействием группировок  $\text{FeF}_6^{3-}$ , что приводит к уменьшению межэлектронных взаимодействий и соответственно, к снижению энергий электронных переходов.

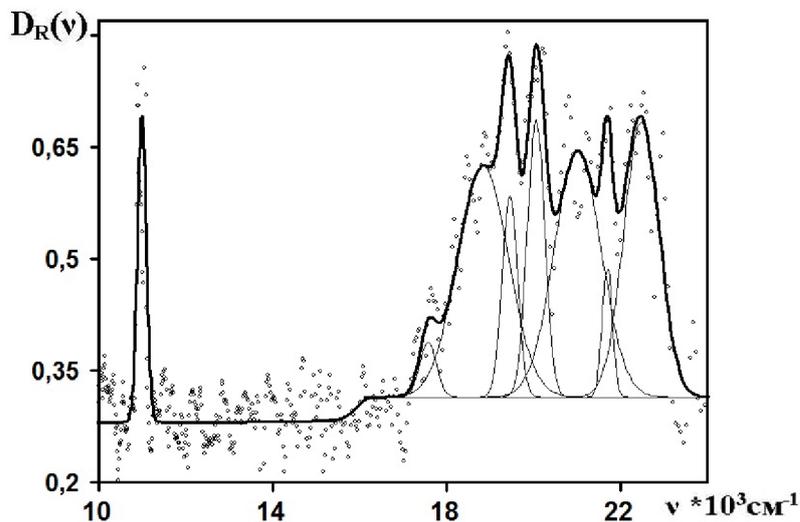


Рис. 2. Электронные спектры поглощения расплава  $\text{CaF}_2\text{-CoF}_2$ , атмосфера-гелий,  $[\text{CoF}_2] = 7,5 \cdot 10^{-4}$  мол.дол.,  $T = 1650$  К

В электронном спектре расплава  $\text{CaF}_2\text{-CoF}_2$  (рис. 2) наблюдается широкая полоса в области  $19\,300\text{ см}^{-1}$  и более узкая вблизи  $10\,960\text{ см}^{-1}$ . Низкая интенсивность полос поглощения свидетельствует о том, что конфигурация группировки  $\text{Co}^{2+}$  близка к октаэдрической. Это позволяет полосу  $10\,960\text{ см}^{-1}$  отнести к электронному переходу  ${}^4\text{T}_{1g}(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_{2g}(\text{P})$ . Тонкая структура полосы поглощения на  $19\,300\text{ см}^{-1}$  обусловлена влиянием некубических составляющих поля лигандов, которые вызывают деформацию октаэдрической группировки  $\text{CoF}_6^{2-}$ . Это приводит к расщеплению триплета  ${}^4\text{T}_{1g}(\text{P})$  на компоненты  ${}^4\text{B}_{1g}$ ,  ${}^4\text{A}_{2g}$  и  ${}^4\text{B}_{2g}$ . Кроме того в спектрах расплавов наблюдается смешивание этих компонент с дублетными переходами  ${}^2\text{T}_{1g}$  и  ${}^2\text{A}_{1g}$ , что вызывает на спектрах расщепление максимумов полос основного триплета  ${}^4\text{T}_{1g}(\text{P})$  [3].

*Работа выполнена на оборудовании ЦКП «Урал-М».*

### Список литературы

1. Ливер Э. Электронная спектроскопия неорганических соединений. Т. 2. М.: Мир, 1987. 443 с.
2. Свиридов Д. Т., Свиридова Р. К., Смирнов Ю. Ф. Оптические спектры ионов переходных металлов в кристаллах. М.: Наука, 1976. 267 с.
3. Бокше О. Н., Грум-Гржимайло С. В. Исследование оптических спектров кристаллов с ионами группы железа при комнатной и низких температурах. М.: Наука, 1972. 99 с.