УДК 535.33; 535.36

А.Л. ЗАЖОГИН, А.И. КОМЯК, Д.С. УМРЕЙКО

ОДНОФОНОННЫЕ СПЕКТРЫ И СТРУКТУРА НАНОКЛАСТЕРОВ СУЛЬФАТОВ С ОДНО- И ДВУХВАЛЕНТНЫМИ КАТИОНАМИ

The vibrational spectra of the crystal hydrates (nanoclusters) of potassium and ammonium bisul phates with bivalent metals have been recorded and analyzed at different temperatures (293 and 93 K). The frequencies of single-phonon spectra have been assigned to various motion forms of complex $SO_4^{2^-}$ And $[M (H_2O)_6]^{2^+}$ ions in the crystalline cell. The dynamics of frequency variation has been determined at temperature changes and on inclusion of simple and complex univalent and bivalent cations into the lattice.

Неорганические кристаллы сульфатов представляют интерес как для науки, так и для практики. Многие из них находят широкое применение в оптоэлектронике, лазерной технике и нелинейной оптике. Для оптоэлектронной и нелинейной оптики особенно важны их акусто- и нелинейно-оптические свойства. Следует заметить, что среди рассматриваемого круга этих объектов имеются такие, которые принадлежат к пиро-, сегнето- и пьезоэлектрикам. Они применяются для изготовления различного рода датчиков температуры, давления, активных и пассивных элементов лазерных устройств. Указанные свойства зависят от природы образующих кристалл атомов или ионов, а также от величины и характера взаимодействий между ними. Результаты этих взаимодействий обусловливают колебательный (фононный) спектр кристалла, который экспериментально изучается методами ИК- и КР-спектроскопии. Сочетание этих двух методов позволяет исследовать динамику кристаллической решетки в широком спектральном и температурном диапазонах, оценивать оптические свойства известных и новых выращиваемых кристаллов с определенными наперед заданными свойствами.

В данной работе нами рассмотрены и проанализированы колебательные спектры кристаллов сульфатов общей формулы $K_2M(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ и $(NH_4)_2M(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$, где K^+ и NH_4^+ одновалентные катионы, а M - один из двухвалентных металлов Zn, Co, Ni. Далее для сокращения записи эти объекты будем обозначать следующим образом: KZnS, KNiS, KCoS и NHZnS, NHNiS, NHCoS. Основная цель работы - выяснить изменения фононного спектра кристалла от состава и строения нанокластеров. Поскольку изучаемые системы являются гидратами, представляется возможным изучить колебания молекул воды в зависимости от структуры гидрата и размеров гидратирующего катиона.

Согласно рентгеноструктурным данным [1], указанные кристаллы относятся к моноклинной сингонии пространственной группы $P2_{1/a} \left(C_{2h}^{5}\right)$ с двумя формульными единицами (Z = 2) в элементарной ячейке, принадлежат к ионно-ковалентному типу, содержат отрицательные ионы SO_{4}^{2-} и положительные катионы $[M(H_2O)_6]^{2+}$. Молекулы H_2O группируются вокруг двухвалентных металлов и образуют слегка искаженные октаэдры, в вершинах которых находятся молекулы воды, а в центре - двухвалентный катион.

Вестник БГУ. Сер. 1. 2007. № 1

Кристаллы $K_2M(SO_4)_2-6H_2O$ и $(NH_4)_2M(SO_4)_2-6H_2O$ были получены методом испарения насыщенных растворов солей K_2SO_4 и $(NH_4)_2SO_4$ с аналогичными растворами двухвалентных металлов $M(SO_4)-7H_2O$, взятыми в равных мольных пропорциях.

Для поляризационных измерений выращенные кристаллы были ориентированы относительно оптических осей по коноскопическим фигурам с помощью поляризационного микроскопа. Для комбинационного рассеяния были приготовлены образцы в виде параллелепипедов с гранями, перпендикулярными кристаллографическим направлениям a, b и с sin β . Для изучения инфракрасных спектров применялась методика таблетирования кристаллов или прессование образцов в полиэтиленовой матрице.

Регистрация ИК-спектров производилась на спектрометре VERTEX-70 в области 100÷3000 см⁻¹. Спектры КР регистрировались на спектрометре ДФС-52 в 90° геометрии. В последнем случае в качестве источника возбуждения использовался аргоновый лазер ILA-120, работающий на длине волны 488 нм с мощностью излучения 100 мВт.

Изученные кристаллы имеют близкие параметры элементарной ячейки [1]. Однотипные ионы и атомы имеют одинаковые симметричные позиции. Атомы в октаэдрах находятся в положениях $C_i(2)$ и занимают в ячейке два места [000 и ½½0], т. е. локальная симметрия группы [M(H2O)6]²⁺ - C_i , все другие атомы и ионы K^+ , **SO**²⁺ и **NH**⁴⁻ час тные положения C_1 .

Фактор-групповой анализ по [2] для рассматриваемых кристаллов K₂Zn(SO₄)₂-6H₂O (KMS) и (NH₄)₂M(SO4)₂-6H₂O (NHMS) предсказывает 186 и 234 колебания соответственно [3]. Приводимое представление для первого и второго типов этих систем распадается на следующую сумму неприводимых представлений:

$$\Gamma_{\rm I} = 45A_g + 45B_g + 48A_u + 48B_u , \Gamma_{\rm II} = 57A_g + 57B_g + 60A_u + 60B_u .$$

Колебания четных типов $(A_g \, \text{и} \, B_g)$ активны в спектрах КР, а нечетных $(A_u \, \text{и} \, B_u)$ - в ИК-спектрах. Под воздействием кристаллического поля происходит

полное снятие вырождения колебаний групп SO_4^{2-} , NH_4^+ и $\left[M(OH_2)_{k}\right]^{2+}$. За

счет взаимодействия колебаний неодинаково расположенных структурных групп происходит дополнительное (фактор-групповое) расщепление на компоненты A_g , A_{u} , B_g и B_u . Все колебания кристаллической ячейки будем называть фононами и подразделять их на высокочастотные (колебания атомов внутри структурных групп) и низкочастотные - преимущественно колебания многоатомных групп (либрационного и трансляционного типов), хотя строго разделить эти колебания в ионно-ковалентных кристаллах невозможно. Будем анализировать фононные спектры первого порядка.

Рассмотрим спектры КР, в которых проявляются внутренние колебания сульфатной группы (рис. 1). Свободный тетраэдрический ион SO_4^{2-} имеет четыре типа колебаний - $v_1(A_1)$, $v_2(E)$, $v_3(F_2)$, $v_4(F_2)$, значения которых равны 981, 451, 1104 и 613 см⁻¹ соответственно. Все они являются активными в спектрах КР, в ИК-спектрах активны только $v_3(F_2)$ и $v_4(F_2)$. Группы SO_4^{2-} в кристаллах занимают общие положения, что приводит к снятию вырождения и расщеплению колебаний на отдельные компоненты.

В спектрах КР наиболее интенсивны линии, принадлежащие полносимметричному колебанию $v_1(A_1)$ и практически не изменяющие своих частот в изоморфных кристаллах (983÷986 см⁻¹). В ИК-спектрах наблюдается очень слабая полоса той же частоты, свидетельствующая о небольшом искажении сульфатной группы в кристалле. Дважды вырожденному колебанию $v_2(E)$ в спектрах соответствуют две линии в области 440 см⁻¹ с величиной расщепления примерно 1.... см⁻¹. Причем интен-20 сивности компонент изменяются в зависимости от ориентации кристалла.

В области деформационных колебаний v₄(F₂) группы **SO**²⁻ проявляются по три линии, которые с различной интенсивностью регистрируются лля всех возбуждения направлений (см. рис. 1). Для деформационных колебаний в области 630 см⁻¹ в КР-спектpax наблюдаются три компоненты - 617, 625 и

613 и 632 см⁻¹. Полуширина

линий в спектрах

631 см⁻¹, правда, в ИК-спек- Рис. 1. Спектры КР- и ИК-поглощения кристаллов КZnS и тре проявляется только две- NHZnS при T = 93 К: а: ауу и б: азг для KZnS, є: ауу и г: азг для NHZnS, где а - поляризуемость молекулы; д: ИК-спектр пропускания KZnS

КР для группы SO₄²⁻ составляет 5÷8 см⁻¹ и незначительно изменяется при понижении температуры до 93 К.

В области 1100 см⁻¹ присутствуют валентные антисимметричные колебания сульфатной группы. Здесь иногда наблюдается больше линий, чем это следует из-за понижения симметрии иона SO₄²⁻. По-видимому, в спектре могут присутствовать продольно-поперечные расщепления, характерные для дипольноактивных колебаний, а также двухфононные комбинации частот v_2 и v_4 сульфатной группы (451 + 613 см⁻¹). Так, в спектре КР кристалла $K_2Zn(SO_4)_2 6H_2O$ были выявлены четыре линии с частотами 1080, 1106, 1125 и 1157 см⁻¹. Близкие значения частот наблюдаются и для кристалла (NH₄)₂Zn(SO₄)₂·6H₂O (см. рис. 1 в. г). На рис. 1 д приведен спектр ИК-пропускания кристалла KZnS (*T*- коэффициент пропускания), интенсивные полосы которого в области 1100 см⁻¹ не совпалают с полосами КР. Например, в спектре ИК-поглошения наиболее интенсивные полосы 1099, 1113 и 1142 см⁻¹ не совпадают с таковыми 1080, 1124 и 1157 см⁻¹ спектра КР того же кристалла (рис. 1 *a*), что свидетельствует о взаимодействии колебаний S-O-групп и несовпадении четных и нечетных колебаний, активных в разных спектрах. Полносимметричное колебание v1 сульфатной группы совпадает в обоих спектрах, хотя в спектре ИК оно проявляется слабой полосой, что говорит о незначительном понижении симметрии группы SO₄²⁻. В областях 580, 760 и 880 см⁻¹ можно обнаружить слабое поглощение молекул воды, которое обсуждается ниже.

Рассмотрим колебания комплекса [M(H₂O)₆]²⁺, который представляет собой немного искаженный октаэдр, в вершинах которого находятся молекулы воды, а в центре - двухвалентный катион M²⁺. Свободная октаэдрическая молекула типа $XY_6(O_h)$ имеет колебания шести типов симметрии: $v_1(A_{1g}), v_2(E_g, v_5(F_{2g}))$ ак-

Вестник БГУ. Сер. 1. 2007. № 1

тивны в КР; $v_3(F_{1u})$, $v_4(F_{1u})$ активны в ИК; колебания $v_6(F_{2u})$ не активны ни в КР-, ни в ИК-спектрах. В рассматриваемых образцах вырождение снимается под влиянием кристаллического поля, а четные колебания расщепляются на активные в КР компоненты Ag и Bg и по-разному проявляются в различных ориентациях кристалла. В [4, 5] был проведен расчет частот и форм нормальных колебаний катиона [Zn(H₂O)₆]²⁺, который является составной частью кристалла K₂Zn(SO₄)₂·6H₂O. Экспериментально полученные и рассчитанные значения частот для ионов [M(H₂O)₆]²⁺ приведены в таблице.

Сравнение рассчитанных и наблюдаемых частот нормальных колебаний
комплекса [M(H ₂ O)] ²⁺

Симметрия колебания точечной группы O _k	Расчет, см-1	Наблюдаемые частоты, см-1		
		$[Zn(OH_2)_6]^{2+}$	[Co(OH ₂) ₆] ²⁺	[Ni(OH ₂) ₆] ^{2*}
A_{1g}	401	397	427	429
E_g	267	265, 241	270, 234	274, 252
F _{1и} , вал.	363	337, 328	363, 348	375, 370
<i>F</i> _{1<i>u</i>} , деф.	210	207, 199	211	219, 205
F _{2u} , вал.	188	188, 170	161, 154, 142	170, 164, 155
F _{2u} , деф.	129	148, 139, 121	130, 121	134, 123

В спектре ИК-поглощения в низкочастотной области наблюдаются трансляционные и либрационные колебания воды и сульфатной группы, поэтому участок 100÷400 см⁻¹ довольно насыщен полосами. Он насчитывает от 12 до 14 полос в ИК-спектре при температуре 93 К (рис. 2). В частности, группа полос в интервале 200÷300 см⁻¹ обладает достаточно большими коэффициентами поглощения и по своему расположению в обоих спектрах весьма подобна. Так, вблизи 270 см⁻¹, где появляются дважды вырожденные колебания (Eg), частоты уменьшаются от кристалла KNiS до KZnS в соответствии с увеличением кати-



Рис. 2. ИК-спектры кристаллов KMS и NHMS при T = 93 K: СТАЛЛОВ СУЛЬфаТОВ [6-10]. a: 1 - KNiS, 2 - KCoS, 3 - KZnS; 6: 1 - NHNiS, 2 - NHCoS, 3 - NHZnS

онного радиуса двухвалентного металла. Аналогичные закономерности обнаружены и для частот валентных трижды вырожденных колебаний при 360 см⁻¹). Для различных комплексов наблюдаются дублеты: для Ni – 370 и 375 см⁻¹. Со – 363 и 348 см⁻¹, Zn – 337 и 328 см⁻¹. Наибольшая величина расщепления была зарегистрирована для [Co(H₂O)₆]²⁺, хотя катионные радиусы для Ni и Со почти одинаковы. Либрационные колебания сульфатной группы обнаружены в области 100÷240 см⁻¹, например, для кристалла K₂Zn(SO₄)₂·6H₂O это частоты 117,158,169,181,223 и 241 см⁻¹, относящиеся к группе SO₄²⁻ частоты уста-Аналогичные

новлены в колебательных спектрах простейших кри-

В кристаллах, содержащих

группу аммония, в области 200÷280 см⁻¹ в спектре ИКпоглощения присутствуют три широкие полосы, причем в никельсодержащем кристалле частоты максимумов этих полос (266, 246, 219 см⁻¹) выше, чем в цинксодержащем (255,237,210 CM^{-1}). Кроме того, все полосы как в ИК, так и в спектрах КР значительно уширены, свидетельствуя о возникших из-за присутствия



наличии водородных связей, Рис. 3. Спектры КР кристаллов KZnS и NHZnS при T = 93 K: $a: a_m - KZnS; 6: a_m - KZnS; e: KP NHZnS$

групп аммония. В КР-спектрах как при низкой, так и при комнатной температурах заметно выделяется область $160\div200 \text{ см}^{-1}$, где наблюдаются трансляционные колебания группы **NH**⁺₄. При низкой температуре можно обнаружить две сильные полосы 165 и 193 см^{-1} , принадлежащие группе аммония, в эту же область попадают и слабые колебания сульфатной группы и кислородного октаэдра (рис. 3).

Трансляционные колебания сульфатных групп прослеживаются во всех кристаллах и занимают область $50\div107 \text{ см}^{-1}$, а наиболее интенсивные длинноволновые полосы относятся к трансляционным колебаниям октаэдра $[M(H_2O)_6]^{2+}$ ($37\div44 \text{ см}^{-1}$).

В спектрах ИК-поглощения кристаллов, содержащих группы NH₄, появля-

ются новые полосы в области 300 см⁻¹, которые относятся к либрационным колебаниям группы аммония (см. рис. 2 δ). Валентные и деформационные колебания этой группы наблюдаются в областях 3100 и 1400 см⁻¹ (рис. 4), деформационные колебания v₂ и v₄ группы NH⁺₄ расщепляются на компоненты 1428 и 1467 см⁻¹ для v₂ и 1675, 1681 и 1707 см⁻¹ – для v₄.

Область валентных колебаний в значительной степени насыщена полосами, и при комнатной температуре ее разрешение очень слабое, поэтому на рис. 4 *а* приведена эта область для низкой температуры 93 К.

В высокочастотной области можно выделить ряд полос, которые принадлежат



Рис. 4. Спектры КР кристаллов KZnS и NHZnS при T = 93 K: a -область 2700+3500 см⁻¹: $I - \alpha_{xx} -$ NHZnS; $2 - \alpha_{xx} -$ KZnS; $\delta -$ область 1350+1710 см⁻¹ NHZnS: $I - \alpha_{yy}$; $2 - \alpha_{xy}$

валентным колебаниям иона NH_4^+ . Обнаружены две из них, относящиеся к валентным полносимметричным колебаниям группы аммония (3016 и 3055 см⁻¹), что свидетельствует о разной степени деформации этих групп за счет водородных связей, поэтому и возникает такой сложный спектр. Трудности анализа этой области заключаются еще и в том, что в ней присутствуют и валентные колебания молекул воды. Поскольку последние слабо взаимодействуют с колебаниями группы аммония, мы попытались вычесть их из спектра аммонийной группы (см. рис. 4 *a*, кривая 2) и в результате получили полосы, которые принадлежат группе аммония (3016, 3055, 3115, 3161, 3289 и 3370 см⁻¹). Наряду с однофононными переходами здесь можно обнаружить полосы, принадлежащие комбинации фононов. Не исключено, что в этих комбинациях могут участвовать низкочастотные колебания (трансляции и либрации иона NH_4^*).

Фононные спектры воды довольно разнообразны. Высокочастотные фононы, которые отвечают валентным колебаниям воды, находятся в области 3000÷3400 см⁻¹. Согласно рентгеноструктурным данным [1], в элементарной ячейке кристаллов имеется три кристаллографически неэквивалентных набора из четырех молекул воды, входящих в октаэдр $[M(H_2O)_6]^{2+}$ и занимающих общие положения. Это приводит к образованию неодинаковых водородных связей типа O–H...O, что отражается на величине сдвигов частот валентных колебаний воды по сравнению со свободной молекулой. Наиболее заметно наличие трех неэквивалентных молекул воды в спектре KP (диагональная компонента) при низкой температуре ~93 K (см. рис. 4 *a*, кривая 2). В диагональной компоненте тензора поляризуемости наиболее отчетливо обнаруживаются полносимметричные колебания молекул воды. Из спектра на рис. 4 *a* к этим колебаниям можно отнести полосы 3085, 3212 и 3308 см⁻¹. Колебаниям асимметричного типа принадлежат слабые полосы в этом спектре 3139, 3257 и 3355 см⁻¹.

При расчете колебаний октаэдра типа $[M(OH_2)_6]^{2+}$ молекула воды рассматривалась как одна частица, т. е. не принималась во внимание связь О-Н. Если учесть движение водорода в координированной к металлу молекуле воды, то можно обнаружить маятниковые, веерные и крутильные колебания, попадающие в область низкочастотных фононов 450+900 см⁻¹ [5, 11, 12].

Эти колебания более чувствительны к взаимодействиям, включающим водородные связи, и несколько меньше - к координационным взаимодействиям кислород - металл. Низкая поляризуемость (а) молекул воды приводит к тому, что полосы, отвечающие либрационным колебаниям H₂O, в спектрах КР малоинтенсивны и присутствуют далеко не для всех ориентации, причем указанные колебания активно проявляются в ИК-спектрах (см. рис. 2). Отнесение колебаний проводилось в соответствии с силой водородной связи и с учетом того, что маятниковые колебания имеют большие частоты, чем веерные. Следует отметить, что частоты колебаний координированных молекул воды чувствительно реагируют на изменение прочности связи М-О. Так, в кристалле $K_2Ni(SO_4)_2$ ·6H₂O частота валентного колебания M–O составляет 429 см⁻¹, в то время как для кристалла KZnS - 406 см⁻¹, т. е. частота заметно уменьшается при увеличении катионного радиуса металла. Для групп О-Н частоты либрационных колебаний 880, 760, 588, 579, 541 и 531 см⁻¹ практически не изменяются при замещении двухвалентных металлов в октаэдре. В случае перехода к кристаллам, у которых ион калия заменяется ионом аммония, указанные частоты уменьшаются на 30÷40 см⁻¹ за счет присутствия в решетке кристалла однотипных атомов водорода, создающих дополнительные водородные связи.

Высокочастотные фононы валентных колебаний N-H группы NH⁺₄ регистрируются в области 3000÷3400 см⁻¹ (см. рис. 4 *a*, кривая *1*). Однако заметим, что в данную область будут попадать и частоты двухфононных переходов $2v_2$ и $2v_4$ группы NH⁺₄ или их комбинации (3289 и 3370 см⁻¹). Так как сравнительно интенсивные полосы 3016 и 3055 см⁻¹ можно отнести к колебаниям v_1 иона аммония, то следует предположить, что в решетке кристалла имеется по крайней мере две различным образом связанные с окружением группы NH⁺₄. В соответствии со сказанным этим группам можно приписать частоты валентных колебаний $v_1 = 3016$, $v_3 = 3115$ см⁻¹ и $v_1 = 3055$, $v_3 = 3161$ см⁻¹. Две сравнительно интенсивные полосы 3289 и 3370 см⁻¹ следует приписать различным комбинациям фононов, проявляющихся в интервале 1600÷1700 см⁻¹ (см. рис. 4 *б*). Высокую интенсивность этих полос можно объяснить взаимодействием их с однофононными колебаниями, которые приводят к такому изменению.

Известно, что система, состоящая из слабо связанных атомов, ионов или молекул, образует так называемый кластер (кластерный ион). Он занимает промежуточное положение между ван-дер-ваальсовыми молекулами и молекулярными образованиями с ковалентной химической связью, причем компоненты кластера сохраняют свою определенную индивидуальность. Они мало изменяют свои параметры, которыми характеризуются в изолированном состоянии. Анализ колебательных спектров изученных кристаллов как раз и свидетельствует о том, что при включении тетраэдрических SO_4^{2-} и NH_4^+ и октаэдрических групп $[M(OH_2)_6]^{2+}$ в кристалл слегка понижается их симметрия, что приводит к наблюдаемому расщеплению.

1. Montgomery H., Lingafelter E.C. //ActaCryst. 1964. Vol. 17. P. 1295.

2.Багавантам С., Веутакарайуду Е. Теория групп и ее применение к физическим проблемам М, 1959.

З.Барашков М.В., Зажогин А.А., Комяк А.И., Шашков С.Н. // Журн. прикл. спектроскопии. 2000. Т. 67. № 4. С. 445.

4.Nakagava J., Shimanouchi T. // Spectrochim Acta. 1964. Vol. 20. P. 429.

5. Барашков М.В., Комяк А.И., Шашков С.Н. // Журн. прикл. спектроскопии. 2000. Т. 67. № 2. С. 162.

6. Carter R.L. // Spectrochim Acta. 1976. 32A. P. 575.

7. Venkateswarlu P., Bist H.B. // J. Ram. Spectr. 1975. Vol. 3. P. 143.

8. Барашков М.В., Комяк А.И., Шашков С.Н. // Журн. прикл. спектроскопии. 1999. Т. 66. № 2. С. 95.

9. Takanashi H., Meshitsuka S., Higasi K. // Spectrochim Acta. 1975. Vol. 31 A. P. 1617. 10. Wu G. J., Freeh R. *II* J. Chem. Phys. 1977. Vol. 66. P. 1352.

11. Peytavin S., Brun G., Cot L., Maurin M. II Spectrochim Acta. 1972. Vol. 28A. P. 1995.

12. Agullo-Rueda F., Calleya J. M., Martini M. et al. // J. Ram. Spectr. 1987. Vol. 18. P. 485. 13. Физическая энциклопедия. М., 1990. С. 372.

Поступила в редакцию 28.08.06.

Анатолий Павлович Зажогин - доктор физико-математических наук, профессор кафедры лазерной физики и спектроскопии.

Анатолий Иванович Комяк - доктор физико-математических наук, профессор кафедры лазерной физики и спектроскопии.

Дмитрий Степанович Умрейко - доктор физико-математических наук, главный научный сотрудник НИИПФП им А.Н. Севченко БГУ.