

УДК 546.137.

КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ  $K_{1-x}Rb_xClO_4$ *Р. Ш. Халиуллин, Е. В. Леонтьева*VIBRATIONAL SPECTRAL STUDIES OF  $K_{1-x}Rb_xClO_4$  SOLID SOLUTIONS*R. Sh. Khaliullin, E. V. Leonteva*

*Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (госзадание № 2015/64).*

Методом ИК-спектроскопии диффузного отражения при комнатной температуре изучены непрерывные твердые растворы замещения  $K_{1-x}Rb_xClO_4$  (x). Показано аддитивное изменение основных характеристик спектра. Также обсуждается резонанс Ферми в изученных образцах.

The diffuse reflectance infrared spectra of substitutional solid solutions of  $K_{1-x}Rb_xClO_4$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) were studied at room temperature. The main wave pattern data of the IR spectra has linear dependence on solid solution composition. Fermi resonance is discussed as well.

**Ключевые слова:** твердые растворы, перхлорат, колебательные спектры, резонанс Ферми.

**Keywords:** solid solutions, perchlorates, vibrational spectra, Fermi resonance.

Одним из актуальных направлений современного материаловедения является создание новых материалов на основе не индивидуальных веществ, а сложных композиций из нескольких веществ. Одним из вариантов таких композиций являются системы на основе твердых растворов двух и более веществ, которые имеют порой уникальные практически важные свойства [1; 4; 7]. Например, в твердых растворах перхлорат калия-перхлорат аммония проявляются аномальные неаддитивные изменения всех основных свойств системы благодаря появлению и изменению с изменением состава образца локальных водородных связей между компонентами системы [2].

Ранее методом сокристаллизации из водных растворов нами получены неограниченные твердые растворы замещения перхлоратов калия и рубидия, что подтверждают результаты рентгенофазового анализа [3]. Экспериментальные исследования показывают, что структура твердых растворов отличается от таковой для чистых веществ [5; 6], как минимум, искажением элементарной ячейки и, в случае наличия в кристаллической решетке сложных многоатомных ионов, искажением их пространственной конфигурации. В свою очередь свойства внутримолекулярных связей, конфигурация окружения молекул, особенности межмолекулярного взаимодействия могут в значительной степени определять поведение данных систем под воздействием излучения. Поскольку перхлораты являются модельными объектами для исследования радиационно- и фотохимического разложения ионно-молекулярных кристаллов, то информация о перечисленных свойствах структуры представляет несомненный интерес и может быть получена методом колебательной спектроскопии.

В данной статье представлены результаты исследования смешанных поликристаллических образцов  $K_{1-x}Rb_xClO_4$  методом инфракрасной спектроскопии диффузного отражения с Фурье-преобразованием.

**Методика эксперимента**

Образцы получены сокристаллизацией из насыщенных водных растворов с различным соотношением компонентов методом испарения при температуре  $\sim 100^\circ\text{C}$ . Определение количественного состава образцов проводили пламенно-фотометрическим (ионы калия) и рентгенофлуоресцентным (ионы рубидия) методами. Колебательные спектры регистрировали при комнатной температуре на ИК Фурье-спектрометре «System 2000 FT-IR» фирмы «Perkin-Elmer» с приставкой диффузного отражения в диапазоне  $450\text{--}5000\text{cm}^{-1}$  с разрешением  $2\text{cm}^{-1}$ . Для анализа инфракрасных спектров использовали программу «Grath builder».

**Результаты и обсуждение**

На рис. 1 представлены ИК-спектры образцов  $K_{1-x}Rb_xClO_4$  в области внутримолекулярных колебаний  $ClO_4^-$ . Сравнение спектров смешанных образцов и индивидуальных перхлоратов калия и рубидия показывает значительное сходство, то есть наблюдаются полосы всех основных колебаний перхлорат-аниона: ассиметричное валентное  $\nu_1(A_1)$ , деформационное  $\nu_2(E)$ , симметричное валентное  $\nu_3(T_2)$  и деформационное  $\nu_4(T_2)$ . Отнесение фундаментальных колебаний тетраэдрического аниона  $ClO_4^-$  проведено согласно [6; 8].

Симметричному валентному колебанию  $\nu_3(T_2)$  в ИК-спектрах исследуемых образцов соответствует полоса с максимумом в области  $1030\text{--}1050\text{cm}^{-1}$ . Колебание  $\nu_3(T_2)$  является трижды вырожденным, поэтому в спектрах разбавленных образцов наблюдается расщепление полосы на три компонента [6]. В более концентрированных образцах, как и в нашем случае, наблюдается только одна широкая полоса неразрешенной структуры. В результате ангармоничности колебаний, что определяет несимметричную форму полос поглощения, и наложения полос колебаний может происходить перераспределение интенсивностей составляющих полосу компонент, что затрудняет точное определение значений частот колебаний.

Деформационному колебанию  $\nu_4$  соответствуют три полосы поглощения в области 645-649, 637-638 и 619-620  $\text{см}^{-1}$ , что согласуется со степенью мультиплетности. В ИК-спектрах смешанных образцов наблюдается появление новой полосы ( $\nu_2'$ ) в области частот  $\nu_2(\text{E})$ , что в соответствии с литературными данными [6] можно интерпретировать как снятие вырождения колебания  $\nu_2(\text{E})$ . Частоты колебаний  $\nu_4$ ,  $\nu_2$  и  $\nu_2'$  линейно увеличиваются с ростом концентрации рубидия в образцах (рис. 2, 3).

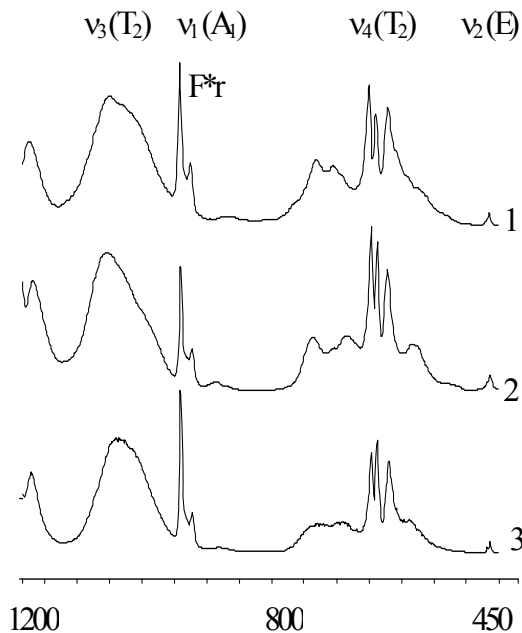


Рис. 1. ИК-спектры: 1 –  $\text{KClO}_4$ , 2 –  $\text{RbClO}_4$ , 3 –  $\text{K}_{0,5}\text{Rb}_{0,5}\text{ClO}_4$

Аддитивность зависимостей частот колебаний от состава свидетельствует, прежде всего, о том, что исследуемые образцы представляют собой твердые растворы замещения, характерным свойством которых является статистический характер распределения катионов по узлам кристаллической решетки. Расщепление полос вырожденных колебаний отражает понижение тетраэдрической симметрии перхлорат-аниона и в индивидуальных перхлоратах, и в твердых растворах как минимум до  $\text{C}_{2v}$ .

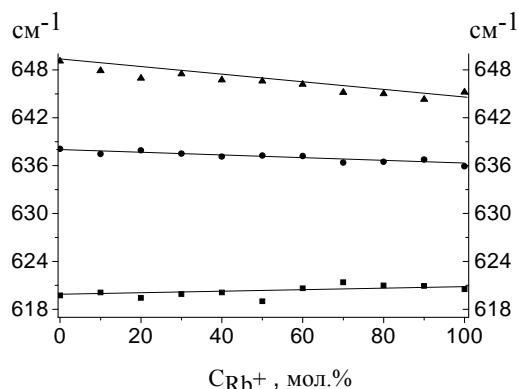


Рис. 2. Изменение частот колебания  $\nu_4(\text{T}_2)$  с составом твердого раствора  $\text{K}_{1-x}\text{Rb}_x\text{ClO}_4$

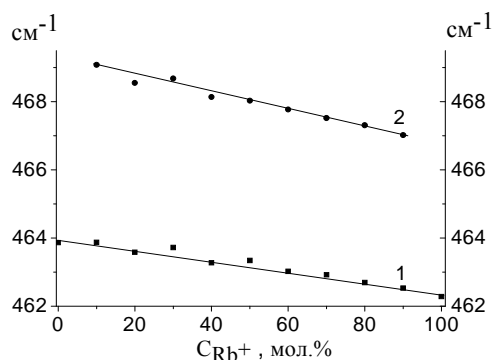


Рис. 3. Изменение частот колебания  $\nu_2(\text{E})$  с составом твердого раствора  $\text{K}_{1-x}\text{Rb}_x\text{ClO}_4$ : 1 –  $\nu_2$ , 2 –  $\nu_2'$

Появление рядом с  $\nu_1$  спутанной линии поглощения 920-924  $\text{см}^{-1}$  (обозначена как  $\text{F}^*\gamma$ ) мы отнесли к проявлению Ферми резонанса основного колебания  $\nu_1(\text{A}_1)$  и первого обертона деформационного колебания  $\nu_2(\text{E})$ . Природа явления Ферми резонанса определяет сдвиг частоты  $\nu_1$  в область больших, а полосы  $2\nu_2$  в область меньших значений. Однако, учитывая, что Ферми резонанс наблюдается и для  $\text{KClO}_4$  и для  $\text{RbClO}_4$ , можно отметить более сильное взаимодействие колебаний для смешанных образцов. Экспериментально это отражается в том, что смещение полос  $\nu_1$  и  $\text{F}^*\gamma$  линейно пропорционально составу смешанных образцов, но экспериментальные значения частот лежат в первом случае выше линии аддитивности (рис. 4), проведенной между значениями частот для чистых перхлоратов калия и рубидия, а во втором – ниже (рис. 5).

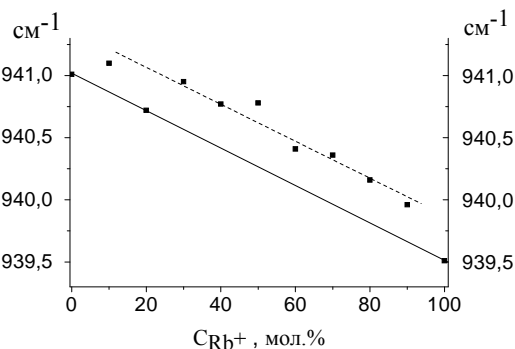


Рис. 4. Изменение частоты колебания  $\nu_1(\text{A}_1)$  с составом твердого раствора  $\text{K}_{1-x}\text{Rb}_x\text{ClO}_4$

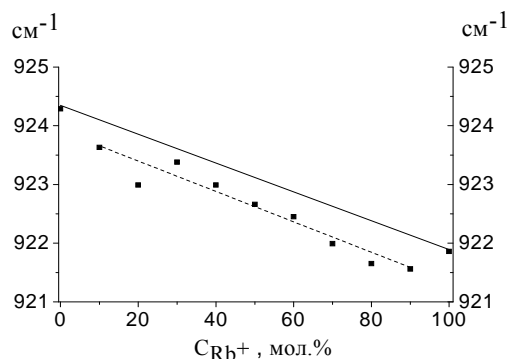


Рис. 5. Изменение частоты колебания  $\text{F}^*\gamma$  с составом твердого раствора  $\text{K}_{1-x}\text{Rb}_x\text{ClO}_4$

Из теории колебательной спектроскопии следует, что эффективность Ферми резонанса определяется близостью значений энергии колебаний. В случае индивидуальных перхлоратов калия и рубидия частоты  $2\nu_2$  составляют 927,72 и 924,56  $\text{см}^{-1}$  соответственно, тогда сдвиг этих полос ( $2\nu_2 - F^*r$ ) равен 3,43 и 2,70  $\text{см}^{-1}$ . Если в грубом приближении считать сдвиг симметричным, то истинное значение частоты асимметричного валентного колебания  $\nu_1 - 937,58$  и 936,78  $\text{см}^{-1}$  в  $\text{KClO}_4$  и  $\text{RbClO}_4$  соответственно. Разница энергии колебаний  $\nu_1$  и  $2\nu_2$  составит 13,29 ( $\text{KClO}_4$ ) и 14,95 ( $\text{RbClO}_4$ )  $\text{см}^{-1}$ .

Оценим значения частот первого обертона колебания  $\nu_2(E)$  в твердом растворе  $\text{K}_{0,5}\text{Rb}_{0,5}\text{ClO}_4$ : они составят 926,68 ( $\nu_2$ ) и 936,06 ( $\nu_2'$ )  $\text{см}^{-1}$ , частота основного колебания  $\nu_1(A_1)$  равна  $(940,78 - x)$   $\text{см}^{-1}$ . Рассчитаем значение частоты  $\nu_1(A_1)$  колебания исходя из предположения линейной пропорциональности его составу:  $(937,58 + 936,78)/2 = 937,18$   $\text{см}^{-1}$ . Разница частот первых обертонов деформационного колебания и основного для  $\text{K}_{0,5}\text{Rb}_{0,5}\text{ClO}_4$  составит 10,5 и 1,12  $\text{см}^{-1}$ , что гораздо меньше, чем в случае перхлоратов калия и рубидия. Это объясняет причину большего сдвига полос  $\nu_1$  и  $F^*r$  в спектрах твердых растворов, а также характер зависимости значений частот этих колебаний от состава. Кроме того, очевидно, что в данном случае реализуется взаимодействие трех колебаний, следствием чего является перераспределение интенсивности полос поглощения, а именно увеличение интегральной интенсивности полосы  $\nu_1(A_1)$  (рис. 6) и уменьшение интенсивности

полосы  $F^*r$  (рис. 7), при этом отмечается уменьшение их полуширины (рис. 8, 9).

Можно отметить, что в спектрах твердых растворов наблюдается изменение формы полос (увеличение высоты пика и уменьшение полуширины) колебаний  $\nu_2(E)$ ,  $\nu_3(T_2)$  и  $\nu_4(T_2)$  по сравнению с чистыми перхлоратами.

### Заключение

Особенности ИК-спектров подтверждают предположение о том, что исследуемые смешанные кристаллы  $\text{K1-X RbXClO}_4$  представляют собой твердые растворы замещения. Структура двойной системы характеризуется статистическим распределением катионов по узлам кристаллической решетки и, следовательно, усредненные макропараметры (частоты внутримолекулярных колебаний  $\text{ClO}_4^-$ ) аддитивно изменяются с составом. Отличительные свойства перхлорат-аниона в образцах  $\text{K1-X RbXClO}_4$  в сравнении с  $\text{KClO}_4$  и  $\text{RbClO}_4$  определяются микроструктурой кристаллов, а именно локальной неупорядоченностью расположения катионов калия и рубидия по узлам решетки смешанных кристаллов, что приводит к еще большему искажению  $\text{ClO}_4^-$ , чем в чистых перхлоратах, а также усилению взаимодействия колебаний.

Полученные результаты в сочетании с представленными ранее по системе  $\text{K1-X (NH}_4\text{)XClO}_4$  [2] показывают, что при анализе свойств твердых растворов неорганических солей со сложным анионом необходимо уделять особое внимание изменению природы ближайшего локального окружения компонентов систем.

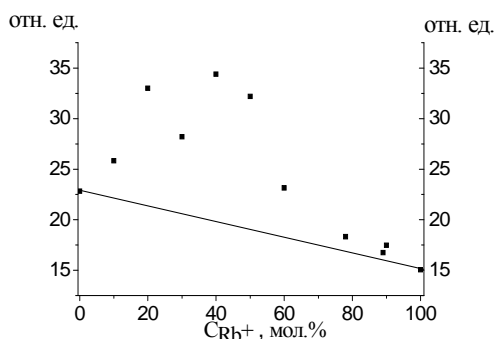


Рис. 6. Изменение интегральной интенсивности полосы колебания  $\nu_1(A_1)$  с составом твердого раствора  $\text{K}_{1-X}\text{Rb}_X\text{ClO}_4$

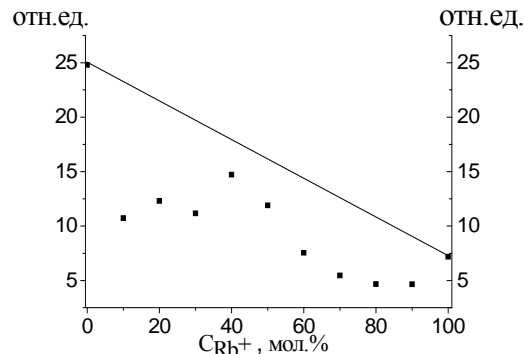


Рис. 7. Изменение интегральной интенсивности полосы поглощения  $F^*r$  с составом твердого раствора  $\text{K}_{1-X}\text{Rb}_X\text{ClO}_4$

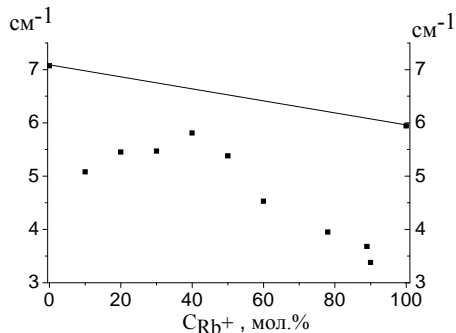


Рис. 8. Изменение полуширины полосы колебания  $\nu_1(A_1)$  с составом твердого раствора  $\text{K}_{1-X}\text{Rb}_X\text{ClO}_4$

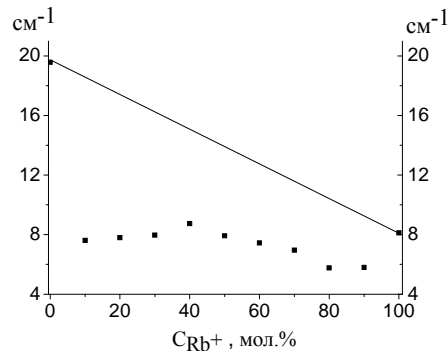


Рис. 9. Изменение полуширины полосы колебания  $F^*r$  с составом твердого раствора  $\text{K}_{1-X}\text{Rb}_X\text{ClO}_4$

**Литература**

1. Дробчик Т. Ю., Халиуллин Р. Ш., Невоструев В. А. Исследования сокристаллизации перхлората калия с периодатом, иодатом, нитритом, нитратом и сульфатом калия // Ползуновский Вестник. 2006. № 2-1. С. 92 – 94.
2. Леонтьева Е. В., Халиуллин Р. Ш., Невоструев В. А. Роль водородных связей в структуре твердого раствора перхлорат калия – перхлорат аммония // Материаловедение. 2005. № 10. С. 6 – 10.
3. Леонтьева Е. В., Халиуллин Р. Ш., Пугачев В. М. Получение и исследование структуры твердых растворов  $K_{1-x}Rb_xClO_4$  // Журнал неорганической химии. 2006. Т. 52. № 2. С. 158 – 162.
4. Халиуллин Р. Ш., Хисамов Б. А., Пугачев В. М. Получение и фотолиз твердых растворов и двойных солей // Журнал физической химии. 1991. Т. 65. № 6. С. 1517 – 1521.
5. Hájec V., Smrčková O., Záruba P. The infrared spectra of tetrahedral anions in mixed crystals // Collection Czechoslovak Chem. Commun. 1984. Vol. 49. P. 1756 – 1763.
6. Lutz H. D., Becker R. A., Berthold H. J., Eckers W., Hölsher B. G. Raman- und IR-messungen an den perchloraten von kalium, rubidium und caesium in den orthorhombischen tieftemperaturmodifikationen (baryt-typ) und in den kubischen hochtemperaturphasen (NaCl-typ mit orientierungsfehlordnung der  $ClO_4^-$  ionen // Spectr. Acta. 1983. V. 39A. № 1. P. 7 – 14.
7. Pugachev V., Khaliullin R., Khisamov B. The structure and some properties of solid solutions and salts of the perchlorates of alkali metals and thallium // Z. Kristallogr. 1991. № 4. P. 254.
8. Syal S. K., Yoganarasimman S. R. Infrared and permittivity studies on alkali perchlorates // Journal of Solid State Chemistry. 1974. № 10. P. 332 – 340.

**Информация об авторах:**

**Халиуллин Рафик Шамилович** – кандидат химических наук, доцент кафедры аналитической химии КемГУ, grafik@mail.ru.

**Rafik Sh. Khaliullin** – Candidate of Chemistry, Assistant Professor at the Department of Analytical Chemistry, Kemerovo State University.

**Леонтьева Елена Валерьевна** – кандидат химических наук, доцент кафедры физической, коллоидной и аналитической химии Кемеровской государственной медицинской академии, elena\_leonteva@list.ru.

**Elena V. Leonteva** – Candidate of Chemistry, Assistant Professor at the Department of Physical, Colloidal and Analytical Chemistry, Kemerovo State Medical Academy.

*Статья поступила в редколлегию 29.04.2015 г.*