

УДК: 535.3. 539.2

В. Д. Присяжный, В. И. Снежков, И. Н. Мощенко

СПЕКТРЫ КР И СТРУКТУРНЫЕ ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ  
В ПЕРХЛОРАТАХ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

Рассматриваются температурные зависимости значений частот спектров комбинационного рассеяния (КР) перхлоратов щелочных металлов. Проведен теоретико-групповой анализ этих спектров. Показано, что  $KClO_4$ ,  $RbClO_4$ ,  $CsClO_4$  имеют две отличающиеся по симметрии иона  $ClO_4^-$  высокотемпературные фазы, между которыми наблюдается ян-теллеровский переход. В орторомбическом состоянии также можно выделить два температурных диапазона с различной симметрией перхлорат-иона.

Известно, что перхлораты натрия, калия, рубидия и цезия имеют две кристаллические модификации: высокотемпературную ГЦК ( $O_h^5-Fm\bar{3}m$ ) и низкотемпературную орторомбическую ( $D_{2h}^{17}-Cmcm$ ) для  $NaClO_4$  [1]. Фазовый переход является переходом первого рода между упорядоченной (низкотемпературной) и ориентационно разупорядоченной (высокотемпературной) фазами. В кубической фазе ионы  $ClO_4^-$  разупорядочены статистически и динамически между различными эквивалентными направлениями в решетке кристалла.

О строении кубической фазы перхлоратов нет единого мнения. В частности, для перхлоратов калия, рубидия и цезия некоторые авторы приводят данные о том, что ион  $ClO_4^-$  имеет симметрию  $T_d$  и разупорядочен по двум эквивалентным направлениям [1]. Другие высказывают предположение, что симметрия иона  $S_4$ , и он разупорядочен по восьми направлениям [2].

С целью уточнения строения высокотемпературных фаз перхлоратов и выявления особенностей механизма фазового перехода нами были проведены измерения температурных зависимостей спектров КР внутримолекулярных колебаний перхлоратов щелочных металлов в широком температурном диапазоне. Для измерения спектров использовалась специальная приставка шахтного типа, позволяющая нагревать образцы до  $800^\circ C$ . В приставку помещалась ячейка из кварца с рабочим объемом  $1\text{ см}^3$ , в которую насыпали образец. Возбуждающий и рассеянный свет проходили через отверстия, расположенные на  $90^\circ$  друг от друга.

Перхлораты щелочных металлов дважды перекристаллизовывали из бидистиллята. Обезвоженный перхлорат лития высушивали в вакууме при температуре  $150^\circ C$  в течение трех суток. Затем плавил и очищали сухим хлором, после чего выдерживали 12 ч в атмосфере азота. В качестве возбуждающего источника использовали гелий-неоновый лазер ( $\lambda = 4880\text{ \AA}$ ).

Полученные спектры приведены на рис. 1 и 2, где показаны температурные зависимости частот  $\nu_1$  (полносимметричное валентное колебание),  $\nu_2$  (деформационное колебание),  $\nu_3$  (валентное колебание),  $\nu_4$  (деформационное колебание). Общим свойством всех спектров КР является сдвиг частот к возбуждающей частоте по мере повышения температуры. При температуре  $60^\circ C$  линии спектров расщепляются одинаково:  $\nu_2$  на две линии,  $\nu_3$  и  $\nu_4$  на три каждая. В этом проявляется

влияние кристаллического поля на ион  $\text{ClO}_4^-$ , вызывающее деформацию и изменение его локальной симметрии.

Неприводимые представления, по которым преобразуются нормальные частоты, проведены в соответствии с [3]. В низкотемпературной фазе перхлорат-ион занимает позицию  $C_s$ . Таким образом, наблюдаемое в низкотемпературном диапазоне расщепление линий полностью совпадает с теоретическими расчетами, проведенными на основе только точечной симметрии. Отсутствие дополнительного расщепления указывает на слабость анион-анион взаимодействия при температурах ниже  $60^\circ\text{C}$ .

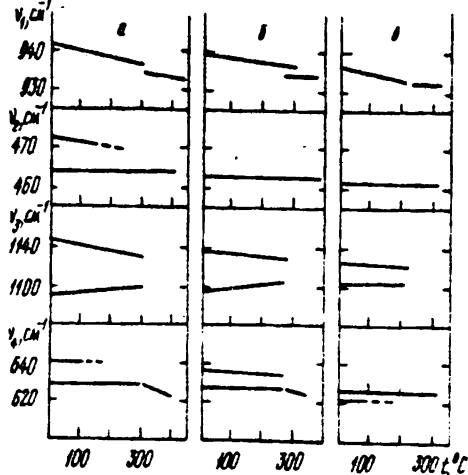
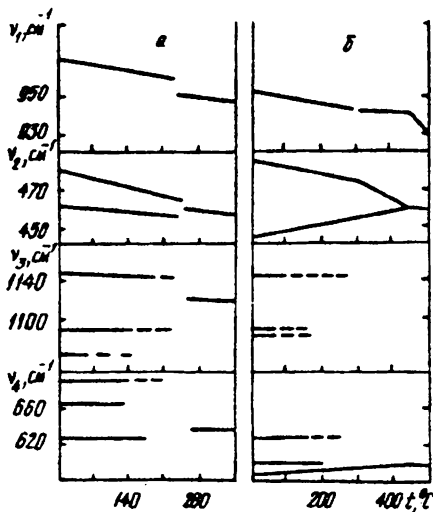


Рис. 1. Температурная зависимость частот спектра КР перхлоратов лития (а) и натрия (б).

Рис. 2. Температурная зависимость частот спектра КР перхлоратов калия (а), рубидия (б) и цезия (с).

При нагревании образцов наблюдается вырождение  $\nu_2$ ,  $\nu_3$ ,  $\nu_4$ . По характеру вырождения исследуемые вещества разбивают на три группы. Наиболее просто просматриваются изменения значений частот спектров КР  $\text{LiClO}_4$ . В твердой фазе наблюдается монотонное уменьшение значений частот всех линий без их вырождения, что говорит о постоянстве симметрии иона  $\text{ClO}_4^-$  соответствующей группе  $C_s$ . В расплаве перхлората лития каждая линия полностью вырождается и ион приобретает симметрию  $T_d(T)$ .

У  $\text{NaClO}_4$  в обеих твердых фазах  $\nu_2$  не вырождена, а  $\nu_3$  выше  $60^\circ\text{C}$  становится двукратно вырожденной, что сохраняется до перехода в расплав. Можно сделать вывод, что перхлорат-ион в этих фазах имеет локальную симметрию  $D_{2d}$  или  $S_4$ . Таким образом, в низкосимметричной фазе ион  $\text{ClO}_4^-$  имеет более высокую симметрию, чем симметрия позиции, а в высокосимметричной кубической фазе  $\text{ClO}_4^-$  с симметрией  $D_{2d}$  ( $S_4$ ) разупорядочен по 6(12) эквивалентным направлениям.

Так же, как и для перхлората лития, в расплаве  $\text{NaClO}_4$  перхлорат-ион становится более симметричным ( $T_d$  или  $T$ ), и его спектральные линии полностью вырождаются.

У группы перхлоратов K, Rb, Cs выше  $60^\circ\text{C}$   $\nu_2$  вырождается полностью, а  $\nu_3$  и  $\nu_4$  частично и состоят из двух линий каждая в орторомбической фазе. Такое вырождение соответствует симметрии  $\text{ClO}_4^-$   $C_{3v}$  или  $C_3$ , т. е. в низкосимметричной фазе симметрия иона выше симметрии занимаемой им позиции. В кубической фазе указанное вырождение сохраняется, при этом с повышением температуры расщепление  $\nu_3$  и  $\nu_4$  уменьшается и при некоторой температуре исчезает, что

учетом такого расширения симметрии эти две фазы являются обычными фазами, со своей симметрией. Используя теорию реконструктивных фазовых переходов [4], позволяющую учитывать собственную симметрию механизма фазового перехода, можно показать, что и в орторомбическом состоянии перхлоратов натрия, калия, рубидия и цезия имеются две фазы, отличающиеся также по собственной (локальной) симметрии перхлорат-иона.

Согласно общепринятым представлениям, исследуемые вещества обладают двумя полиморфными модификациями. Полученные результаты свидетельствуют о том, что у перхлоратов калия, рубидия и цезия имеются четыре модификации, у натрия — три. Причем отличия между фазами с различной локальной симметрией перхлорат-иона могут быть незначительными, но они должны проявляться в тонких эффектах.

**РЕЗЮМЕ.** Розглянуто температурні залежності частот спектрів комбінаційного розсіювання КР перхлоратів лужних металів. Проведено теоретико-груповий аналіз цих спектрів. Показано, що  $KClO_4$ ,  $RbClO_4$  і  $CsClO_4$  мають дві відмінні за симетрією іону  $ClO_4^-$  високотемпературні кубічні фази, між якими спостерігається Ян-Теллерський перехід. В орторомбічному стані можна виділити два температурні діапазони з різною симетрією перхлорат-іону.

**SUMMARY.** Temperature dependences of frequency values of Raman spectra of alkali perchlorates are considered. A theoretical group analysis of these spectra has been performed. It has been shown that  $KClO_4$ ,  $RbClO_4$  and  $CsClO_4$  have two high-temperature phases which differ in  $ClO_4^-$  ion symmetry and between which a Jahn-Teller transition is observed. In the orthorhombic state, two temperature ranges with different perchlorate ion symmetry can be also distinguished.

1. Denise B., Debue M., Debondt Rh, Heger G. // J. Phys. France. -1988. -49, № 7. -P. 1203-1210.
2. Toupry N., Poulet H. et al. // J. Spectrosc. -1983. -14, -P. 166.
3. Ландау Л. Д. К теории фазовых переходов: Собр. тр. -М.: Наука, 1964. -Т. 1.
4. Дмитриев В. П., Гурфман Ю. М., Толедано П. // Физика тв. тела. -1988. -30, № 4. -С. 1057-1067.

Ин-т общ. и неорган. химии НАН Украины, Киев  
Северо-кавказ. науч. центр высш. шк., Ростов н/Д

Поступила 2.09.93

УДК 541.183.

А. В. Швец, Г. М. Тельбиз, А. К. Пипко, В. Г. Ильин

## ЛОКАЛИЗАЦИЯ И ТЕРМОМИГРАЦИЯ КАТИОНОВ $Cd^{2+}$ В ЦЕОЛИТАХ $CdNaY$

Изучены особенности локализации и миграции катионов  $Cd^{2+}$ , а также изменения их координационного состояния в цеолитах со структурой фожазита. Показана возможность аналитического контроля этих процессов с помощью метода спектроскопии в средней ИК-области. Перераспределение колебательных мод цеолитной решетки связано, по-видимому, с деформацией вторичных структурных единиц фожазита под влиянием электростатического поля катионов кадмия и их кооперативного взаимодействия с ионами кислорода кристаллической решетки.

Синтетические цеолиты, содержащие катионы переходных металлов, используются в качестве высокоэффективных сорбентов и катализаторов в различных процессах нефтепереработки и нефтехимии [1]. Представляет интерес и недавно обнаруженная возможность синтеза в полостях и каналах цеолитов полупроводниковых кластеров на основе сульфидов переходных металлов [2]. Роль активных центров во всех этих случаях

© А. В. Швец, Г. М. Тельбиз, А. К. Пипко, В. Г. Ильин, 1994