

---

---

УДК 546.763-143:535.34

## ОПТИЧЕСКИЕ СПЕКТРЫ ИОНОВ Yb(III) В РАСПЛАВЛЕННЫХ ФТОРИДАХ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

© 2020 г. А. А. Хохряков<sup>а</sup>, А. С. Пайвин<sup>а, \*</sup>, М. А. Самойлова<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Институт металлургии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

\*e-mail: 9221717036@mail.ru

Поступила в редакцию 19.07.2019 г.

После доработки 08.09.2019 г.

Принята к публикации 21.10.2019 г.

В статье представлены оптические спектры расплавленных систем MeF–YbF<sub>3</sub> (M = Li, Na, K, Cs). Из спектральных данных установлено, что в этих расплавах образуются комплексные группировки YbF<sub>6</sub><sup>3-</sup>. В расплаве LiF–YbF<sub>3</sub> обнаружена группировка YbF<sub>6</sub><sup>4-</sup>. Причина ее появления в расплаве связана с частично восстановительной атмосферой в совмещенной печи оптической ячейки. Сделано предположение, что резкий скачок волнового числа электронного перехода <sup>2</sup>F<sub>7/2</sub> → Γ<sub>8</sub><sup>2</sup>F<sub>5/2</sub> иона Yb(III) при переходе от расплавов LiF, NaF к расплавам KF, CsF вызван уменьшением второго координационного числа с 14 до 13.

*Ключевые слова:* расплавы фторидов щелочных металлов, фториды иттербия, электронные спектры, координационная сфера

DOI: 10.31857/S0235010620020073

### ВВЕДЕНИЕ

Оптические спектры ионов иттербия известны в низкотемпературных расплавленных средах, таких как перхлораты, нитраты, хлориды щелочных металлов [1–4]. Из-за высокой коррозионной активности фторидных расплавов к оптическим материалам возникают значительные сложности регистрации электронных спектров таких расплавов стандартными методами исследования. В настоящей работе оптические спектры ионов Yb(III) в расплавленных фторидах щелочных металлов получены методом отражательно-абсорбционной спектроскопии, который детально изложен в работе [5].

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Электронные спектры фторидных расплавов, содержащих ионы иттербия, регистрировались на спектрально-аналитическом комплексе ООО “Сол-Инструментс” г. Минск. Методы регистрации спектров высокотемпературных расплавов, синтез фторидных соединений РЗЭ, подготовка солей фторидов щелочных металлов подробно изложены в [5, 6]. Все измерения проводились при постоянной температуре расплавов (1285 К) и постоянной концентрации трифторида иттербия ( $3.7 \cdot 10^{-3}$  мол. доли) во всех фторидных расплавах.

**Таблица 1.** Центры тяжести полос поглощения Yb(III) в расплавленных фторидах щелочных металлов,  $T = 1285 \text{ K}$ ,  $[\text{Yb}^{3+}] = 3.7 \cdot 10^{-3} \text{ мол. д.}$

	Cs <sub>2</sub> NaYbF <sub>6</sub>	LiF	NaF	KF	CsF
$\nu_1$	11109	10917	10925	11010	11145
$\nu_2$	10389	10286	10256	10289	10306
$\Delta = \nu_1 - \nu_2$	720	660	670	721	840

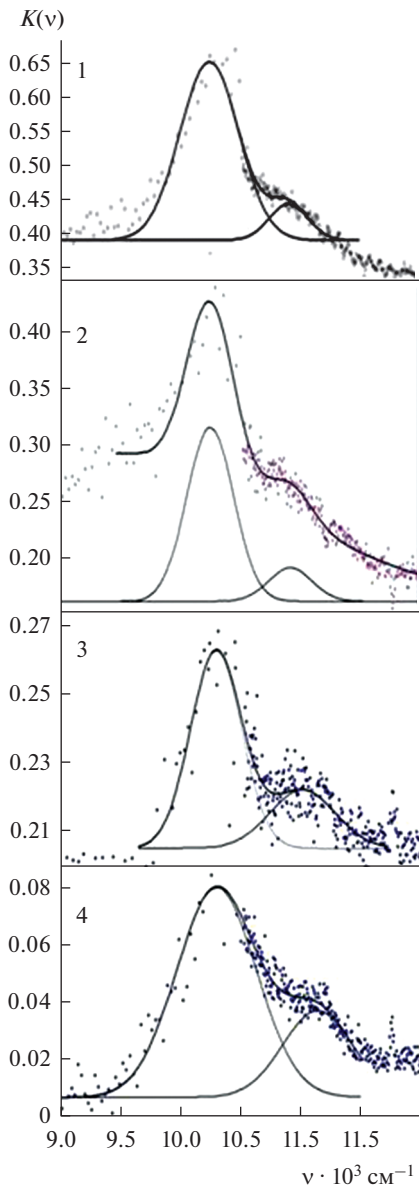
## РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены электронные спектры поглощения ионов Yb(III) в расплавленных фторидах щелочных металлов. Полосы поглощения были разложены на гауссовские компоненты с помощью программы Origin 8. Центры тяжести полос поглощения приведены в табл. 1. В таблицу также введены для сравнения спектральные характеристики иона Yb(III) в кристалле Cs<sub>2</sub>NaYbF<sub>6</sub> [5].

Все спектры поглощения ионов Yb(III) во фторидных расплавах близки к спектрам его поглощения в кристалле эльпасолита Cs<sub>2</sub>NaYbF<sub>6</sub>, в которых ион Yb(III) занимает позицию с высокой симметрией ( $O_h$ ). Хорошо известно, что электронная конфигурация  $4f^{13}$  свободного иона Yb(III) состоит из заполненных электронами оболочек и одной  $4f$ -дырки. Взаимодействие электронов превращает конфигурацию в единственный терм  $^2F$ , который расщепляется спин-орбитальным взаимодействием на два мультиплета  $^2F_{7/2}$  и  $^2F_{5/2}$ . Основным мультиплетом является  $^2F_{7/2}$ . Схема уровней в группе октаэдра [7, 8] показана на рис. 2. Как видно из рисунка, мультиплет  $^2F_{7/2}$  должен расщепляться на три уровня. Параметры расщепления находятся в пределах  $\sim 1000 \text{ см}^{-1}$  таким образом, к энергии электронных переходов будет добавлена энергия колебательных процессов (фонная составляющая). Выделить электронные переходы, связанные с компонентами расщепления уровня  $^2F_{7/2}$  невозможно из-за термической заселенности нижних состояний. Таким образом переходы на рис. 1 можно записать в следующем виде  $^2F_{7/2} \rightarrow \Gamma_8^2F_{5/2}$  и  $^2F_{7/2} \rightarrow \Gamma_7^2F_{5/2}$ . Значения этих переходов находятся в пределах величин, установленных для эльпасолитов типа Cs<sub>2</sub>NaYbF<sub>6</sub>. Это позволяет отнести оптические спектры на рис. 1 к комплексной группировке  $\text{YbF}_6^{3-}$ . Первый переход разрешен как магнитно-дипольный, второй как квадрупольный. Поэтому интенсивность второго перехода незначительна.

На рис. 3 показано изменение центра тяжести оптического перехода  $^2F_{7/2} \rightarrow \Gamma_8^2F_{5/2}$  иона Yb(III) в расплавленных фторидах щелочных металлов. Ранее в [8, 9] была найдена зависимость центра тяжести  $f \rightarrow d$  перехода иона Ce(III) и интенсивностей  $f-f$  переходов ионов легких лантанидов от параметра  $n = R(\text{La(III)})/R(\text{M(I)})$ , ( $R(\text{La(III)})$  и  $R(\text{M(I)})$  – ионные радиусы ионов РЗЭ и катионов щелочных металлов). Эта зависимость не носит последовательного характера в ряду расплавов LiF  $\rightarrow$  NaF  $\rightarrow$  KF  $\rightarrow$  CsF, а претерпевает резкий скачок при переходе от расплавов LiF, NaF к расплавам KF, CsF. Эти изменения были приписаны к изменению состава второй координационной сферы. Было предположено, что второе координационное число ионов лантанидов в расплавленных фторидах лития и натрия близко к их значениям в соответствующих эльпасолитах, т.е. равно 14, а в расплавленных фторидах калия и цезия уменьшается на единицу. Аналогичное поведение спектральных характеристик наблюдается для расплавленных смесей MF–YbF<sub>3</sub> (рис. 3).

Необходимо отметить, уменьшение интенсивности полосы поглощения  $^2F_{7/2} \rightarrow \Gamma_8^2F_{5/2}$  в ряду расплавов от LiF к CsF. (рис. 1) Это уменьшение связано с влиянием на цен-



**Рис. 1.** Электронные спектры поглощения Yb(III) в расплавленных фторидах щелочных металлов: (1) LiF, (2) NaF, (3) KF, (4) CsF.  $T = 1285$  К;  $[Yb^{3+}] = 3.7 \cdot 10^{-3}$  мол. доли.

тральносимметричные комплексы  $YbF_6^{3-}$  флуктуации зарядовой плотности, которое максимально в расплавленном фториде лития.

Установлено, что спектры расплава LiF–YbF<sub>3</sub> имеют особенность, которая отличает его от других фторидных расплавов. Так интенсивность полосы поглощения  ${}^2F_{7/2} \rightarrow \Gamma_8$ ,  ${}^2F_{5/2}$  снижается со временем и затем стабилизируется (рис. 5). Кроме того в области

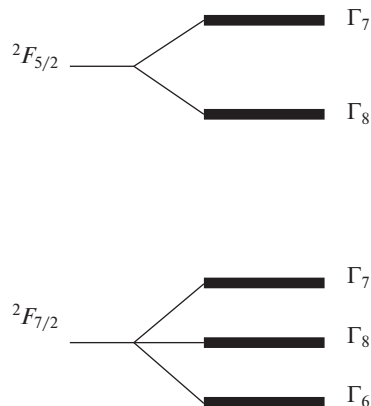


Рис. 2. Диаграмма энергетических уровней  $4f^{13}$ -конфигурации в октаэдрическом поле лигандов.

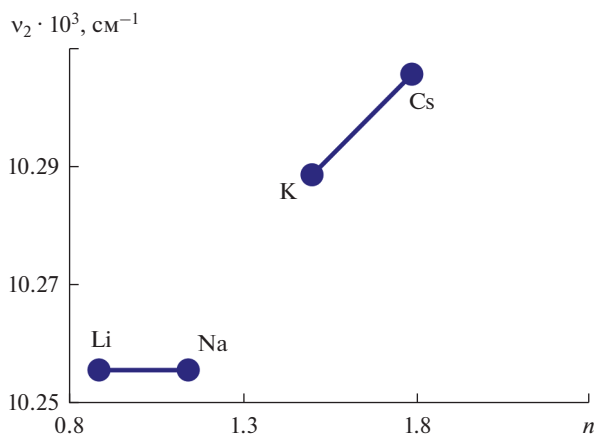


Рис. 3. Положение центра тяжести полосы поглощения  ${}^2F_{7/2} \rightarrow \Gamma_8 {}^2F_{5/2}$  иона Yb(III) в расплавах MF (M = Li, Na, K, Cs) от параметра  $n = R(\text{La(III)})/R(\text{M(I)})$ , где R (La(III)) и R (M(I)) – ионные радиусы ионов РЗЭ и катионов щелочных металлов при  $T = 1285 \text{ K}$ ;  $[\text{Yb}^{3+}] = 3.7 \cdot 10^{-3}$  мол. доли.

$(22-40) \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$  появляется широкая интенсивная полоса поглощения, которая разлагается на две компоненты. Эти две полосы были отнесены к спектрам иона Yb(II), что хорошо согласуется с литературными данными [4]. Действительно, ионы Yb(III) характеризуются отсутствием полос поглощения в видимой области спектра, тогда как ионы Yb(II) наблюдаются в спектральной области выше  $24 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$ . Основные оптические переходы между термами основного состояния  $4f^{14}$  и термами смешанной конфигурации  $4f^{14} \rightarrow 4f^{13}5d$  приведены на рис. 4. На этой схеме термы состояния  $e_g$  не показаны, так как переходы в эти состояния недоступны для нашего спектрального комплекса, кроме этого показана схема диаграммы энергетических уровней иона Yb(II) только для синглетного состояния, переходы в триплетные состояния запрещены.

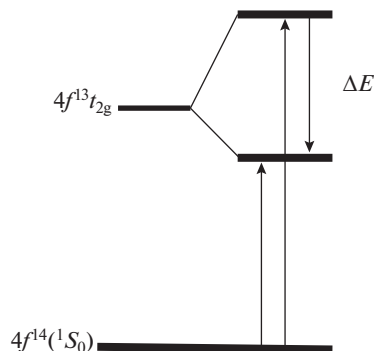


Рис. 4. Схема уровней энергии иона Yb(II) в октаэдрической позиции в расплавленных фторидах щелочных металлов.

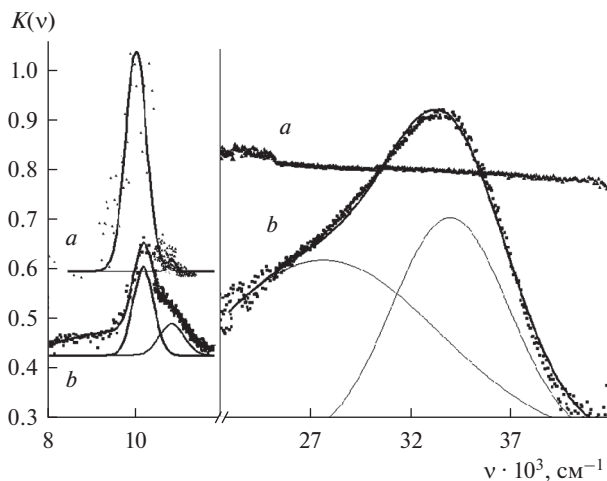


Рис. 5. Полосы поглощения иона Yb(II)  $4f^{14}(^1S_0) \rightarrow 4f^{13}(t_{2g})$  и иона Yb(III)  $^2F_{7/2} \rightarrow \Gamma_8, ^2F_{5/2}$  в расплавленном фториде лития.

Переходы с энергией  $28100 \text{ см}^{-1}$  отнесены к  $^1A_1(^1S_0) \rightarrow ^2F_{7/2}t_{2g}$ , а с  $34210 \text{ см}^{-1}$  к  $^1A_1(^1S_0) \rightarrow ^2F_{5/2}t_{2g}$ . Необходимо отметить, что расщепление термина  $4f^{13}t_{2g}$  на рис. 4 обязано спин-орбитальному взаимодействию. Близость спектров расплава, содержащего ион Yb(II) со спектрами иона Yb(II), находящегося в октаэдрической позиции в кристаллах, позволяет отнести их к комплексной группировке  $\text{YbF}_6^{4-}$  [4]. Присутствие ионов Yb(II) в расплавленном фториде лития обязано частичной восстановительной атмосфере над расплавом. Вблизи молибденового нагревателя в печи находится крепежный фланец из графита. Пористый графит содержит молекулярный кислород, который не удается удалить вакуумированием и последующей промывкой гелием. Это приводит к образованию в атмосфере печи незначительного количества газа CO, который является восстановителем. Значительного взаимодействия этого газа с расплавами других фторидов щелочных металлов, по-видимому, не происходит.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Ионы Yb(III) образуют в расплавленных фторидах щелочных металлов устойчивые группировки  $\text{YbF}_6^{3-}$ . Центры тяжести полос поглощения этих группировок смещаются в область более высоких волновых чисел в расплавах  $\text{LiF} \rightarrow \text{NaF} \rightarrow \text{KF} \rightarrow \text{CsF}$ ; при этом они испытывают резкий скачок при переходе от расплавов LiF, NaF к расплавам KF, CsF. Предполагается, что это связано с изменением состава второй координационной сферы. Обнаружено, что в расплавленной системе  $\text{LiF}-\text{YbF}_3$  образуются группировки  $\text{Yb(II)}-\text{YbF}_6^{4-}$ .

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Banks Ch. V., Klingman D.W. // *Analytica Chimica Acta*. 1956. **15**. P. 356–363. [https://doi.org/10.1016/0003-2670\(56\)80067-6](https://doi.org/10.1016/0003-2670(56)80067-6)
2. Carnall W.T. // *Anal. Chem.* 1962. № 7. P. 786–791. <https://doi.org/10.1021/ac60187a022>
3. Bae S.-E., Kim D.-H., Lee Na-Ri, Park T.-H., Kim J.-Y. // *J. Electrochemical Society*. 2016. **163**. № 2. P. H115–H118. <https://doi.org/10.1149/2.0751602jes>
4. Johnson K.E., Mackenzie J.R., Sandoc J.N. // *J. Chem. Soc. (A)*. 1968. P. 2644–2647.
5. Хохряков А.А., Пайвин А.С., Норицин С.И. Спектрально-аналитический комплекс для регистрации электронных спектров высокотемпературных расплавов и границы его применимости // *Расплавы*. 2014. № 1. С. 62–70.
6. Хохряков А.А., Вершинин А.О., Пайвин А.С., Шишкин В.Ю. Электронные спектры расплавов трифторида самария в расплавленных фторидах щелочных металлов // *Расплавы*. 2017. № 2. С. 175–182.
7. Zhou X., Reid M.F., Faucher M.D., Tanner P.A. // *J. Phys. Chem. B*. 2006. **110**. P. 14939–14942.
8. Беспалов В.Ф., Казаков Б.Н., Леушин А.М., Сафигуллин Г.М. // *Ф.Т.Т.* 1997. **39**. № 6. С. 1030–1034.
9. Хохряков А.А., Вершинин А.О., Пайвин А.С., Лизин А.А. Электронные спектры ионов Ce(III) и Pr(III) в расплавленных фторидах щелочных металлов // *Расплавы*. 2017. № 3. С. 226–235.
10. Капленский А.А., Феофилов П.П. // *Оптика и спектроскопия*. 1962. **XIII**. № 2. С. 235–241.

## OPTICAL SPECTRA OF Yb(III) IN MELTING FLUORIDES OF ALKALI METALS

A. A. Khokhryakov<sup>1</sup>, A. S. Paivin<sup>1</sup>, M. A. Samoylova<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Institute of metallurgy Ural Branch of RAS, Yekaterinburg, Russia*

This article is devoted to investigation of optical spectra of molten systems  $\text{MeF}-\text{YbF}_3$  (M = Li, Na, K, Cs). It was found from spectral data that complex groupings  $\text{YbF}_6^3$  were formed. The formation of grouping  $\text{YbF}_6^{4-}$  was discovered in melt  $\text{LiF}-\text{YbF}_3$  causes from partly restorative atmosphere in stove-unit. It was assumed that sharp jump of wave number corresponding to electronic transition  ${}^2F_{7/2} \rightarrow \Gamma_8 {}^2F_{5/2}$  Yb(III) from LiF, NaF melts to KF, CsF ones caused by decrease of second coordination number from 14 to 13.

*Keywords:* alkali fluorides melts, fluorides of ytterbium(III), electronic spectra, coordination sphere

## REFERENCES

1. Banks Ch.V., Klingman D.W. // *Analytica Chimica Acta*. 1956. **15**. P. 356–363. [https://doi.org/10.1016/0003-2670\(56\)80067-6](https://doi.org/10.1016/0003-2670(56)80067-6)
2. Carnall W.T. // *Anal. Chem.* 1962. № 7. P. 786–791. <https://doi.org/10.1021/ac60187a022>

3. Bae S.-E., Kim D.-H., Lee Na-Ri, Park T.-H., Kim J.-Y. // *J. Electrochemical Society*. 2016. **163**. № 2. P. H115–H118.  
<https://doi.org/10.1149/2.0751602jes>
4. Johnson K.E., Mackenzie J.R., Sandoc J.N. // *J. Chem. Soc. (A)*. 1968. P. 2644–2647.
5. Khokhryakov A.A., Paivin A.S., Noritsyn S.I. Spektral'no-analiticheskiy kompleks dlya registratsii elektronnykh spektrov vysokotemperaturnykh rasplavov i granitsy yego primenimosti [Spectral-analytical complex for recording electronic spectra of high-temperature melts and the limits of its applicability] // *Rasplavy*. 2014. № 1. P. 62–70. (In Russian).
6. Khokhryakov A.A., Vershinin A.O., Paivin A.S., Shishkin V.Y. Elektronnyye spektry rastvorov triflorida samariya v rasplavlennykh ftoridakh shchelochnykh metallov [Electronic spectra of solutions of samarium trifluoride in molten alkali metal fluorides] // *Rasplavy*. 2017. №.2. P. 175–182. (In Russian).
7. Zhou X., Reid M.F., Faucher M.D., Tanner P.A. // *J. Phys. Chem. B*. 2006. **110**. P. 14939–14942.
8. Bespalov V.F., Kazakov B.N., Leushin A.M., Safigullin G.M. // *F.T.T.* 1997. **39**. № 6. P. 1030–1034. (In Russian).
9. Khokhryakov A.A., Vershinin A.O., Paivin A.S., Lizin A.A. Elektronnyye spektry ionov Ce(III) i Pr(III) v rasplavlennykh ftoridakh shchelochnykh metallov [Electronic spectra of Ce(III) and Pr(III) ions in molten alkali metal fluorides] // *Rasplavy*. 2017. № 3. P. 226–235. (In Russian).
10. Kaplenskiy A.A., Feofilov P.P. // *Optika i spektroskopiya*. 1962. **XIII**. № 2. P. 235–241. (In Russian).