

НЕОРГАНІЧНА ХІМІЯ

УДК 544.228

Т.Р. Татарчук, У.Л. Куш

Теорія кристалічного поля шпінельних структур

*Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76018, Україна*

Описано застосування теорії кристалічного поля до шпінельних структур. Розглянуто особливості шпінелей з точки зору кристалохімії. Наведено чинники, які впливають на розподіл катіонів у шпінелях, серед яких виділено та детально досліджено вплив енергії стабілізації кристалічним полем (ЕСКП) в октаедричному чи тетраедричному оточеннях лігандами. Проведено порівняння експериментального і теоретичного розподілів катіонів металів у шпінелях.

Ключові слова: шпінельні структури, кристалічне поле, енергія стабілізації кристалічним полем, нормальна шпінель, обернена шпінель, катіонний розподіл.

T.R. Tatarchuk, U.L. Kush

Crystal Field Theory for Spinel

*Vasyl Stefanyk Precarpathian National University,
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76018, Ukraine*

The crystal field theory for spinels structures was described. Crystallochemical characteristic of spinel crystal were considered. The article shows the factors that affect the distribution of cations in spinel, including the impact of crystal field stabilization energy (CFSE) in octahedral and tetrahedral surroundings of ligands. Comparison of experimental and theoretical distribution of cations in spinel was given.

Key words: spinel structure, crystal field, crystal field stabilization energy, normal spinel, inverse spinel, cationic distribution.

Стаття поступила до редакції 23.05.2016; прийнята до друку 15.09.2016.

Вступ

1. Теорія кристалічного поля (ТКП) є однією з теорій хімічного зв'язку, яка застосовується для опису фізико-хімії перехідних металів і лантаноїдів [1-3]. За ТКП використовують різні експериментальні дані для інтерпретації фізичних і хімічних властивостей речовин, зокрема, дані, що отримані зі смуг поглинання у видимій та ближній до інфрачервоної ділянці електромагнітного спектру. Найкраще ТКП застосовується для опису сполук першних перехідного ряду – Скандію, Титану, Ванадію, Хрому, Мангану, Феруму, Кобальту, Ніколу і Купруму. Перехідні первні складають майже 40 % (мас.) Землі, вони присутні в більшості мінералів у земній корі, мантії і ядрі. Однією з поширених кристалічних структур, в якій кристалізується велика кількість мінералів і синтетичних сполук, є структура шпінелі.

2. Хімічні властивості перехідних металів та їх сполук мають певні особливості, які зумовлені електронною будовою, що теж пояснює ТКП. Однією із особливостей є висока схильність цих сполук до утворення комплексів за рахунок d-орбіталей. Взаємодія зі світлом спричиняє збудження електронів, що призводить до появи смуг поглинання у видимій ділянці спектра і в результаті чого хімічні сполуки та мінерали перехідних первнів мають колір. Енергетичні зміни та розщеплення d-орбіталей добре пояснює теорія кристалічного поля. У ТКП вважається, що електрони лігандів не беруть участі в утворенні ковалентного зв'язку з d-орбіталами, а взаємодія між центральним йоном і лігандами вважається чисто йонною. Розмір і електронна будова лігандів не беруться до уваги. Ліганди розглядаються як точкові негативні заряди або диполі, які розміщуються у просторі так, щоби мінімально відштовхуватися від центрального ато-

му. У ТКП прийнято, що електронні орбіталі центрального атому відштовхуються від негативних зарядів ліганду і розміщуються у просторі так, щоби їх взаємодія була мінімальною [1-5].

3. Усі основні положення ТКП можна застосувати для шпінелі, яка описує структуру багатьох оксидів перехідних металів із загальною формулою AB_2O_4 . Типовим представником цього класу сполук є магнійалюмінатна шпінель $MgAl_2O_4$, в якій йони Оксигену утворюють кубічну щільну упаковку, йони $Mg(II)$ розташовані в тетраедричних (А) порожнинах, а йони $Al(III)$ – в октаедричних (В), тобто усю структуру можна описати загальною формулою $Me^{2+}_A[Me^{2+}Me^{3+}]_BO_4$ (рис. 1) [6]. Така структура носить назву «нормальної». Обернена шпінель характеризується альтернативним розташуванням, де половина з тривалентних йонів помінялася з йонами двовалентних таким чином, щоби двовалентний йон займав октаедричну позицію – $Me^{3+}_A[Me^{2+}Me^{3+}]_BO_4$.

Елементарна чарунка шпінелі складається із восьми формульних одиниць. У склад чарунки входять 32 йони Оксигену, 64 тетра-порожнини і 32 окта-порожнини.

Варто вказати, що октаедри, на відміну від тетраедрів, контактують між собою. У нормальній шпінелі, наприклад $MgAl_2O_4$, йони Mg^{2+} займають 1/8 частину тетраедричних порожнин, а йони Al^{3+} – половину октаедричних порожнин. Таке розташування є найбільш стійким і при ньому для Me^{2+} реалізується координаційне число 4, а для Me^{3+} – координаційне число 6 [7].

4. Прикладами шпінелей є $FeCr_2O_4$, $ZnAl_2O_4$, Co_3O_4 , Mn_3O_4 , Fe_3O_4 , $NiFe_2O_4$ тощо. Проте, для того, щоби визначити, якою буде структура – нормальною чи оберненою, потрібне значення енергії стабілізації кристалічним полем (ЕСКП). Якщо йон Me^{3+} має вищу ЕСКП в октаедричному полі у порівнянні з йоном Me^{2+} , то утворюється нормальна шпінель. Якщо йон Me^{2+} має вищу ЕСКП в октаедричному полі у порівнянні з йоном Me^{3+} , то утворюється обернена шпінель [7].

У даній статті описано приклади визначення виду шпінельної структури тієї чи іншої сполуки, виходячи із положень ТКП.

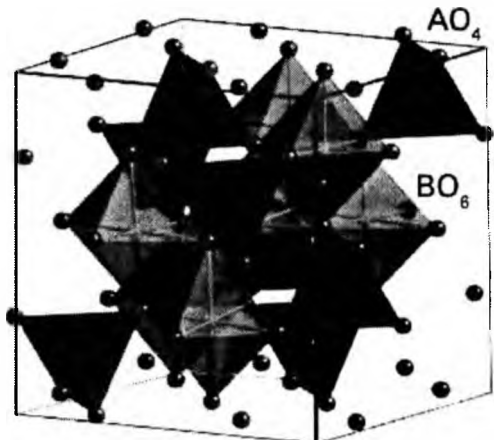


Рис. 1. Елементарна чарунка шпінелі.

I. Розщеплення у кристалічному електростатичному полі

1. Йони перехідних металів мають загальну тенденцію вступати у таку координацію, яка вигідна з точки зору стабілізації її кристалічним полем. Якщо не існує чинників, які можуть подолати вплив кристалічного поля, то можна передбачати розподіл катіонів (зокрема перехідних першнів), знаючи різницю енергій стабілізації для октаедричної і тетраедричної координації. Мак-Клюр [8] провів порівняння, яке показало, що в більшості випадків теоретичні дані з високою точністю співпадають з експериментальними. Такий результат не є передбачуваним, оскільки енергії стабілізації, а, відповідно, і їх різниця, мають малі значення порівняно з повною енергією кристалу, значення якої дорівнює 4184 кДж/моль. Тим не менше, у деяких випадках, зокрема у більшості феритів, стабілізація йонів кристалічним полем є головним чинником під час визначення катіонного розподілу. Це свідчить про те, що решта вкладів в енергію кристалу, і, перш за все, кулонівська електростатична енергія, у таких сполуках мало залежать від розподілу катіонів. Аналіз повної енергії ґратки шпінелі, який провів Міллер [8], дозволяє отримати поправки до енергій стабілізації і уточнити теоретичні передбачення катіонного розподілу. Одночасно можна отримати приблизні критерії для розподілу йонів перехідних першнів, у яких стабілізація кристалічним полем відсутня [7].

2. На здатність йонів займати окта- (В-) чи тетра-позиції (А-позиції) впливають діаметр та заряд катіону, але ці чинники не є визначальними. Наприклад, Co^{2+} і Zn^{2+} мають однакові йонні радіуси, але різну здатність займати окта- чи тетра-позиції. Основним чинником у цьому випадку є електронна конфігурація катіонів і електростатичне поле ґратки.

Всі катіони за електронними конфігураціями і здатністю займати окта- чи тетра-позиції поділяють на такі групи:

а) йони з повністю заповненими d-орбіталами, які мають тенденцію до утворення ковалентних зв'язків і займання А-позицій (до таких йонів належать Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ag^{+} , Cd^{2+} , Sn^{4+});

б) йони з електронною конфігурацією благородних газів, які не мають визначеної схильності до займання кристалографічних позицій (Li^{+} , Al^{3+} , Mg^{2+}), титан прагне займати В-позиції, бо йон Ti^{4+} має великий заряд та йонний радіус;

в) йони з напівзаповненими 3d-оболонками (Mn^{2+} , Fe^{3+} , Co^{4+}), які мають сферичний розподіл заряду, вони, як і катіони другої групи, можуть займати і В-, і А-позиції з рівними ймовірностями;

г) йони з конфігураціями $3d^3$ і $3d^8$, які найчастіше займають В-позиції (Cr^{3+} , Ni^{2+} , Mn^{4+});

г) решта йонів перехідних металів, які можуть займати як окта-, так і тетра-позиції [9].

3. При потрапленні йонів в оточення ліган-

дами, яке у шпінелях може бути октаедричним або тетраедричним, відбувається енергетичне розщеплення орбіталей. В октаедричному оточенні більш стійкими є орбіталі d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} , а в тетраедрі – будуть стійкими d_z^2 , $d_{x^2-y^2}$.

Варто зазначити, що октаедричне поле йонів Оксигену сильніше за тетраедричне [2, 3]. Для розгляду різних видів взаємодії в структурі шпінелі важливе значення має симетрія хвильових функцій зовнішніх електронів катіонів металів [10].

З рис. 2 видно, що тетраедричні катіони мають трикратно вироджені e_g орбіталі, що напрямлені від всіх сусідніх йонів. Октаедричні катіони мають e_g орбіталі, що спрямовані до ближніх сусідніх аніонів, у той час як t_{2g} орбіталі спрямовані до сусідніх В-катіонів.

Як видно з рис. 2, t_{2g} -орбіталі В-катіонів напрямлені таким чином, що можуть взаємодіяти з іншими В-катіонами шляхом прямого перекривання їх хвильових функцій.

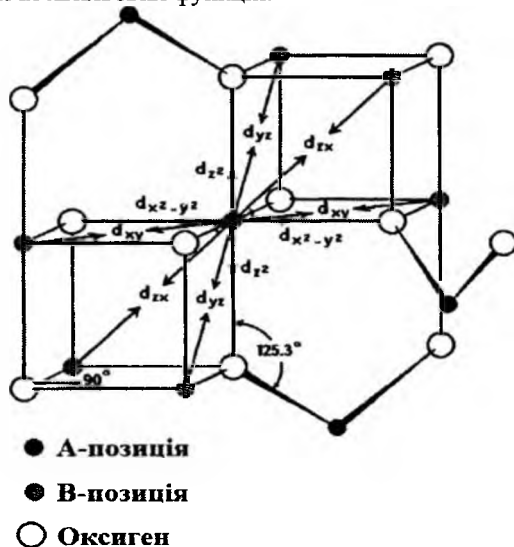


Рис. 2. Орієнтація d-орбіталей октаедричних катіонів металів у шпінельній структурі [10].

II. Вплив ЕСКП на розподіл катіонів металів у шпінелях

1. Важливі електричні, магнітні і каталітичні властивості шпінелей залежать не тільки від виду катіонів, але й від їх розподілу у кристалічній ґратці. Велике значення мають чинники, які вносять вклад у повну енергію ґратки шпінелей: пружна енергія, електростатична енергія, ЕСКП, енергія d-орбітального розщеплення і поляризаційні ефекти. Пружна енергія залежить від ступеня спотворення кристалічної структури внаслідок різниці в йонних радіусах (припускаємо, що йони мають сферичну форму). Менші катіони повинні займати тетраедричні позиції, а більші – октаедричні. Цей розподіл призводить до мінімуму в деформації ґратки. Так як тривалентні катіони, як правило, менші, ніж двовалентні, то можна стверджувати про тенденцію до їх оберненого розташування.

2. Стала Маделунга структури шпінелі була розрахована Вервеем як функція аніонного параметра U і розподілу зарядів між А- і В-позиціями. Результати розрахунку показали, що ця енергія залежить від U-параметра: для $U > 0,379$ нормальний розподіл є більш стабільним, у той час як при менших значеннях U структура обернена. Наявність двох видів катіонів у октаедричному оточенні в обернених шпінелях призводить до додаткового вкладу в енергію Маделунга. Критичне значення цієї енергії складає 0,38142. Енергія Маделунга для нормальної шпінелі вища, якщо $U > 0,381$, а обернена шпінель є більш стабільною за $U < 0,381$.

3. У табл. 1 показано приклади розрахунків, які проводять для визначення виду шпінелі, зокрема визначення енергії переваги йону до октаедричного оточення (різниця ЕСКП в октаедрі і тетраедрі для даного йону). З табл. 1 видно, що йон Zn^{2+} у $ZnCr_2O_4$ не має переваги до певних вузлів ґратки, тоді як йон Cr^{3+} має енергетичний вигравш в октаедричному оточенні, порівняно з тетраедричним. Таким чином, йон Cr^{3+} займає октаедричні позиції і цинк хроміт кристалізується у структурі нормальної шпінелі. У цинк алюмініаті $ZnAl_2O_4$ жоден з йонів не має переваги до певного виду вузлів, тому структура буде змішана.

У нікелевому фериті $NiFe_2O_4$ в йону Fe^{3+} немає переваги до певної позиції ґратки, а для йону Ni^{2+} в октаедричному оточенні відповідає більший енергетичний вигравш, ніж у тетраедричному. Тому, $NiFe_2O_4$ матиме структуру оберненої шпінелі. Оксиген-йони створюють відносно слабке кристалічне поле і тому $Ni^{2+}(d^8)$ і $Fe^{3+}(d^5)$ залишаються у високоспіновому стані. Для йону $Fe^{3+}(d^5)$ ЕСКП=0, як і при тетраедричному стані, так і при октаедричному оточенні. Йони $Ni^{2+}(d^8)$ мають ЕСОО (енергію стабілізації октаедричним оточенням) рівну 8,44Dq або 96 кДж/моль (на основі припущення, що ліганди O^{2-} і H_2O створюють подібні поля), що і зумовлює обернену структуру шпінелі $NiFe_2O_4$.

4. Прикладом шпінелі також може слугувати $FeCr_2O_4$. Йон $Fe^{2+}(d^6)$ в октаедричному оточенні лігандами має конфігурацію $t_{2g}^4 e_g^2$ і ЕСКП=0,4 Δ_o , а в тетраедричному оточенні – конфігурацію $t_{2g}^3 e_g^3$ і ЕСКП=3/5 Δ_t ~0,24 Δ_o . Таким чином, для йону Fe^{2+} перевага до октаедричного оточення становить 0,16 Δ_o . Провівши такі ж розрахунки для $Cr^{3+}(d^3)$, побачимо, що в октаедричному полі ($t_{2g}^3 e_g^0$) ЕСКП=1,2 Δ_o , а в тетраедричному полі ($t_{2g}^1 e_g^2$) ЕСКП=0,32 Δ_o , перевага ж в октаедричному оточенні становить 0,88 Δ_o . Таким чином, в октаедричному оточенні вигідніше бути йону Cr^{3+} , тому $FeCr_2O_4$ має структуру нормальної шпінелі (рис. 3) [5].

Прикладом оберненої шпінелі є магнетит $Fe^2+Fe^{3+}_2O_4$. Йони $Fe^{3+}(d^5 = t_{2g}^3 e_g^2)$ не мають ЕСКП ні в тетраедричному, ні в октаедричному слабких полях. Йони ж $Fe^{2+}(d^6 = t_{2g}^4 e_g^2)$ ЕСКП= -0,4 Δ_o октаедрично стабілізовані у слабкому полі, значення ЕСОО рівне 1,33 Dq. Хоча це і невелика енергія, але її достатньо для формування оберненої структури.

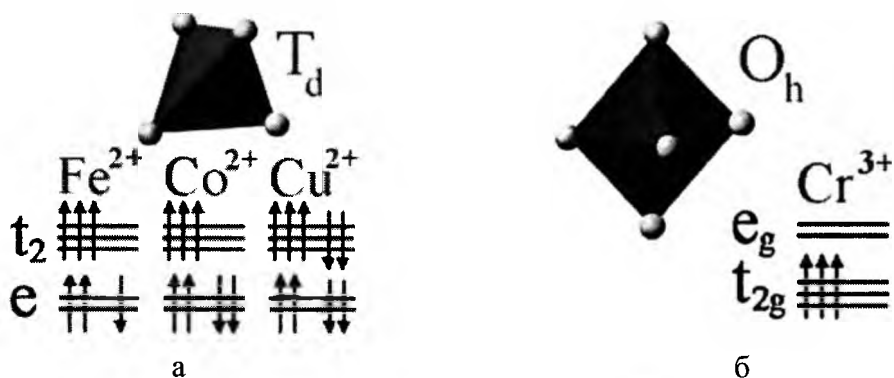


Рис. 3. Розподіл електронів на орбіталях Fe²⁺, Co²⁺, Cu²⁺ (а) і Cr³⁺ (б) під впливом кристалічного поля у сполуці FeCr₂O₄, CoCr₂O₄, CuCr₂O₄, CrCr₂O₄ [11].

Таблиця 1

Електронна конфігурація шпінельформуючих йонів у тетраедричному і октаедричному оточенні [1]

Число 3d-електронів	Катіони	В-позиція	А-позиція	Перевага до В-позиції (в Δ _o)	ЕСКП (окт.), кДж/моль	ЕСКП (тетр.), кДж/моль	ЕСОО ¹ , кДж/моль
0	Ca ²⁺ Sc ³⁺ Ti ⁴⁺ V ⁵⁺	(t _{2g}) ⁰ (e _g) ⁰	(e) ⁰ (t ₂) ⁰	0,0	0,0	0,0	0,0
1	Ti ³⁺	(t _{2g}) ¹ (e _g) ⁰	(e) ¹ (t ₂) ⁰	0,1	-87,4	-58,6	-28,8
2	V ³⁺	(t _{2g}) ² (e _g) ⁰	(e) ² (t ₂) ⁰	0,2	-160,2	-106,7	-53,5
3	Cr ³⁺ Mn ⁴⁺	(t _{2g}) ³ (e _g) ⁰	(e) ² (t ₂) ¹	0,8	-224,7	-66,9	-157,8
4	Cr ²⁺	(t _{2g}) ³ (e _g) ¹	(e) ² (t ₂) ²	0,4	-100,4	-29,3	-71,1
4	Mn ³⁺	(t _{2g}) ³ (e _g) ¹	(e) ² (t ₂) ²	0,4	-135,6	-40,2	-95,4
5	Mn ²⁺ Fe ³⁺	(t _{2g}) ³ (e _g) ²	(e) ² (t ₂) ³	0,0	0,0	0,0	0,0
6	Fe ²⁺	(t _{2g}) ⁴ (e _g) ²	(e) ³ (t ₂) ³	0,1	-49,8	-33,1	-16,7
6	Co ³⁺	(t _{2g}) ⁴ (e _g) ²	(e) ³ (t ₂) ³	0,1	-188,3	-108,8	-79,5
7	Co ²⁺	(t _{2g}) ⁵ (e _g) ²	(e) ⁴ (t ₂) ³	0,2	-92,9	-61,9	-31,0
8	Ni ²⁺	(t _{2g}) ⁶ (e _g) ²	(e) ⁴ (t ₂) ⁴	0,8	-122,2	-36,0	-86,2
9	Cu ²⁺	(t _{2g}) ⁶ (e _g) ³	(e) ⁴ (t ₂) ⁵	0,4	-90,4	-26,8	-63,7
10	Zn ²⁺ Ga ³⁺ Ce ⁴⁺	(t _{2g}) ⁶ (e _g) ⁴	(e) ⁴ (t ₂) ⁶	0,0	0,0	0,0	0,0

¹ ЕСОО – енергія спорідненості до октаедричного оточення.

Таблиця 2
Експериментальний (експ.) і теоретичний (теор.) розподіли катіонів у шпінелях $A^{2+}B^{3+}_2O_4$ [1]

B \ A	Al^{3+}		Fe^{3+}		Cr^{3+}		Mn^{3+}		V^{3+}		Co^{3+}		Ga^{3+}	
	Експ.	Теор.	Експ.	Теор.	Експ.	Теор.	Експ.	Теор.	Експ.	Теор.	Експ.	Теор.	Експ.	Теор.
Mg^{2+}	$\frac{7}{8}O$	×	O	×	H	H	—	H*	H	H	H	H	O	×
Zn^{2+}	H	×	H	×	H	H	H*	H*	H	H	H	H	H	×
Cd^{2+}	H	×	H	×	H	H	H	H*	H	H	H	H	H	×
Mn^{2+}	H	×	O	×	H	H	H*	H*	H	H	H	H	H	×
Fe^{2+}	H	O	O	O	H	H	—	H*	H	O+H	H	H	H	O
Co^{2+}	H	O	O	O	H	H	O+H	H*	H	O+H	H	H	H	O
Ni^{2+}	$\frac{3}{4}O$	O	O	O	H	H	$\frac{7}{8}O$	O+H	—	O	$\frac{7}{8}O$	H	O	O
Cu^{2+}	O	O*	$\frac{7}{8}O^*$	O*	H	H	$\frac{3}{4}O$	H*	—	O*	H	H	H	O*

5. Оксиди $Mn^{2+}Mn^{3+}_2O_4$ і $Co^{2+}Co^{3+}_2O_4$ також мають нормальну структуру. Для Mn_3O_4 можна стверджувати: кисен створює слабе поле, внаслідок чого катіони матимуть конфігурації $Mn^{2+} - d^5 = t_{2g}^3 e_g^2$ (немає ЕСКП), $Mn^{3+} - d^4 = t_{2g}^3 e_g^1$ (ЕСКП = $-0,6\Delta_o$). Структура даної шпінельної сполуки нормальна [7, 9].

6. У $Co^{2+}Co^{3+}_2O_4$ електронна конфігурація Co^{3+} спін-спарена, що забезпечує її стабілізацію у сильному полі, тому йони Co^{3+} розташовуються в октаедричних порожнинах. Енергетичні відмінності для Co^{2+} , розташованого в тетраедричних і октаедричних порожнинах, незначні, тому шпінель має нормальну структуру.

7. Дані, що наведені в табл. 2, показують на відповідність між експериментальними даними про розташування катіонів у шпінелях і спрогнозованими даними з використанням теорії кристалічного поля. Ступінь кореляції досить високий, якщо врахувати те, що ЕСКП складає тільки приблизно 5-10% загальної енергії зв'язків системи. Проте, крім d-орбітальних розщеплень, існує багато інших чинників, які можуть впливати на загальну енергію і структуру сполук перехідних металів.

У табл. 2 позначено: Н – нормальна структура;

О – обернена структура; знак «—» означає відсутність експериментальних даних; * – тетрагональне спотворення (ефект Яна-Теллера); знак «×» означає неможливість теоретичного прогнозування.

Висновки

1. У дослідженні на основі теорії кристалічного поля приведено значення та приклади розрахунку енергії стабілізації кристалічним полем та енергії спорідненості до октаедричного оточення катіонів металів у шпінельних структурах.

2. Показано, що енергія спорідненості до октаедричного оточення є різницею між енергією стабілізації кристалічним полем (ЕСКП) для тетра- та октаедричних координацій.

3. Доведено, що катіони з високою ЕСКП переважно займають октаедричні позиції, тоді як катіони з низькою ЕСКП переважно займають тетраедричні позиції.

4. Доведено, що теорія кристалічного поля визначає спорідненість дивалентних катіонів ($Ni^{2+} > Cr^{2+} > Cu^{2+} > Co^{2+} > Fe^{2+} > Mn^{2+}, Zn^{2+}$) і тривалентних катіонів ($Cr^{3+} > Mn^{3+} > Co^{3+} > V^{3+} > Ti^{3+} > Fe^{3+}$) до октаедричних позицій.

Література

1. R.G. Burns, Mineralogical applications of crystal field theory (Cambridge university press, 2005).
2. T.R. Tatarchuk, H.O. Sirenko, U.L. Kush, Physics and Chemistry of Solid State, 16 (1), 145 (2015).
3. Т.Р. Татарчук, У.Л. Куш, Вісник Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника, Серія Хімія, Випуск XIX, 55 (2015).
4. Ю.Д. Третьяков, Неорганическая химия, т. 1 (Академия, Москва, 2004).
5. Ю.Д. Третьяков, В.И. Путляев, Введение в химию твердофазных материалов (Наука, Москва, 2006).
6. В.С. Урусов, Н.Н. Яремин, Кристаллохимия, ч. 1 (Издательство Московского университета, 2004).
7. Хьюи, Неорганическая химия. Строение вещества реакционная способность (Химия, Москва, 1987).
8. Л.М. Летюк, Г.И. Журавлев, Химия и технология ферритов (Химия, Ленинград, 1983).
9. Ю.А. Брусенцов, А.М. Минаев, Основы физики и технологии оксидных полупроводников (ТГТУ, Тамбов, 2002).
10. A. Wold, K. Dwight, Solid state chemistry: synthesis, structure, and properties of selected oxides and sulfides (Springer Science+Business Media Dordrecht, 1993).
11. S. Bordacs, Varjas I, Magnetic Order Induced Crystal Symmetry Lowering in ACr_2O_4 Ferrimagnetic Spinel (Physical review letters, 2009).

Татарчук Тетяна Романівна – кандидат хімічних наук, доцент, член-кореспондент Академії технологічних наук України, в. о. завідувача кафедри неорганічної та фізичної хімії.

Куш Уляна Любомирівна – студентка IV курсу кафедри неорганічної та фізичної хімії.