

УДК 548.0:534.34

М. М. Кидибаев, О.И. Клименко, Ч. Т. Ордобаева, К. Ш. Шаршеев.

Спектры оптического поглощения ионов Cu^{2+} в кристаллах LiKSO_4 .

Исследованы спектры оптического поглощения кристаллов LiKSO_4 с примесью Cu^{2+} . Выяснено, что ион Cu^{2+} , входя в решётку LiKSO_4 , вместо катионов K^+ в кристалле образует новые оптически активные центры, которые обуславливают полосы оптического поглощения. Проведена идентификация максимумов полос поглощения.

Кристаллы $\text{LiKSO}_4\text{-Cu}^{2+}$, имеющие эффективный атомный номер $Z_{\text{эф}}=14.47$, близкий к таковому для биологической (костной) ткани ($Z_{\text{эф}}^{\text{к.т.}}=12$), могут представлять интерес для индивидуальной дозиметрии как абсорбционные или ЭПР детекторы излучения. Ранее были представлены данные о центрах оптического поглощения и ЭПР в LiKSO_4 [1]. В данной работе приводятся дополнительные данные по спектрам оптического поглощения ионов Cu^{2+} в LiKSO_4 .

Кристаллы LiKSO_4 относятся к гексагональной сингонии, элементарная ячейка представляет собой призму с базовым ребром 5,13 Å и высотой 8,10 Å. Пространственная группа $\text{P6}_3\text{-C}_6$ [2]. По последним данным, параметры элементарной ячейки равны $a=5,143$ Å, $c=8,632$ Å [3]. В элементарной ячейке находится две молекулы LiKSO_4 , причем ионы калия расположены в октаэдрических пустотах, а ионы лития локализованы в тетраэдрических пустотах, образованных анионами SO_4^{2-} [4, 5].

Кристаллы LiKSO_4 были выращены при температуре 40°C методом медленного испарения из насыщенного водного раствора с равными долями $\text{Li}_2\text{SO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ и K_2SO_4 в исходном растворе, рост кристаллов начинается при добавлении в исходный раствор нескольких капель серной кислоты. Примесь в раствор добавляли в виде $\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в количестве 10 г/л, что было обусловлено низкой изоморфной ёмкостью кристаллов LiKSO_4 . Беспримесные кристаллы были бесцветны, кристаллы с примесью Cu^{2+} имели бледно-голубую окраску.

Спектры оптического поглощения LiKSO_4 , активированного ионами Cu^{2+} исследовались при комнатной температуре в спектральном интервале 300-2500 нм. Кристаллы LiKSO_4 обнаруживают полное поглощение в ультрафиолетовой области с резким краем около 400 нм, в ближней ИК- области наблюдается широкая интенсивная полоса поглощения максимум которой при комнатной температуре расположен около 840 нм, при азотной температуре ее максимум смещался в коротковолновую сторону, а форма полосы свидетельствует о том, что она состоит из нескольких подполос (рис.1). После разложения ее на составляющие, компоненты имели максимумы при 740, 825, 863, 970, 1040 и 1140 нм (13513, 12121, 11587, 10309, 9615 и 8771 cm^{-1}). Исследование спектров циркулярного дихроизма кристаллов $\text{LiKSO}_4:\text{Cu}^{2+}$ показало, что вдобавок к вышеназванным полосам

наблюдаемым в спектре оптического поглощения, обнаруживаются дополнительные полосы с максимумами при 780 и 920 нм (12821 см⁻¹ и 10721 см⁻¹). Таким образом, спектр оптического поглощения кристаллов LiKSO₄ :Cu²⁺ состоит из 8 полос. Положение первой группы из 4 полос поглощения ранее исследовано и их интерпретация приведены в табл.1.

Таблица 1
Положения полос поглощения Cu²⁺ в кристаллах LiKSO₄ и их интерпретация (T=300 К)

| нм | см ⁻¹ | Переход ² E _g (d _{x²-y²)} |
|------|------------------|--|
| 740 | 13513 | ² T _{2g} (d _{yz}) |
| 825 | 12121 | ² T _{2g} (d _{xz}) |
| 970 | 10309 | ² T _{2g} (d _{xv}) |
| 1140 | 8771 | ² E _g (d _{z²)} |

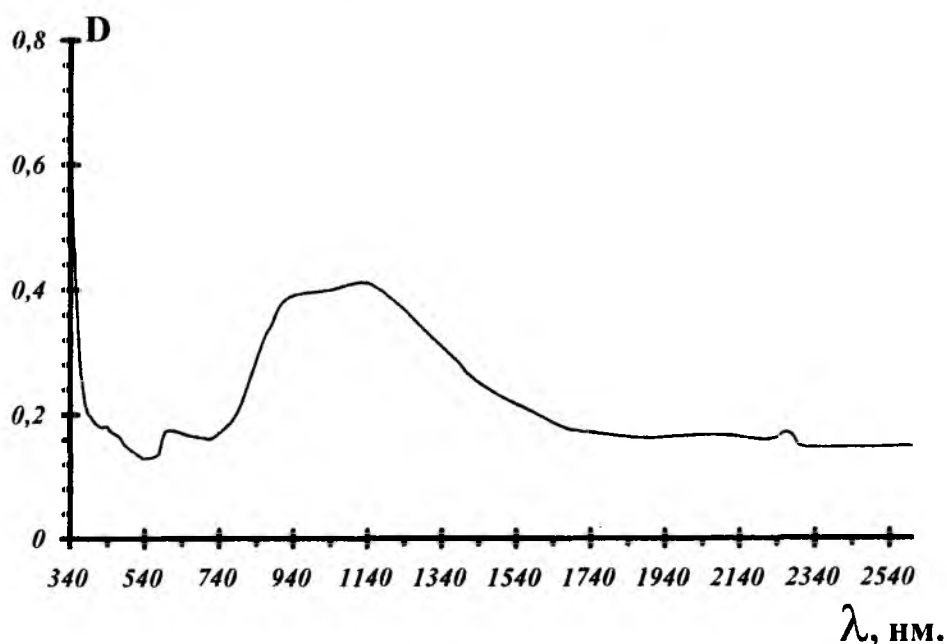


Рис.1. Спектр оптического поглощения кристалла LiKSO₄-Cu²⁺, снятый при комнатной температуре.

Целью нашей работы является исследование второй группы линий состоящей из 4 полос поглощения с максимумами при 780, 863, 920 и 1040 нм (12821, 11587, 10721 и 9615 см⁻¹).

В тетрагональном кристаллическом поле уровень ²T_{2g} расщепляется на ²T_{2g}(d_{xy}) и ²T_{2g}(d_{xz}, d_{yz}), а ²E_g на ²E_g(d_{x²-y²) и ²E_g(d_{z²) соответственно. При сильном тетрагональном искажении вырожденные энергетических уровней полностью снимается т.е. ²T_{2g}(d_{xz}, d_{yz}) расщепляется на ²T_{2g}(d_{xz}) и ²T_{2g}(d_{yz}) (рис. 2).}}

В октаэдрическом окружении орбитали d_z^2 и $d_{x^2-y^2}$, располагаются таким образом, что они подвергаются сильному воздействию поля лигандов. Электроны занимающие эти орбитали, имеют большую энергию. Электроны находящиеся на орбиталях d_{xy} , d_{xz} и d_{yz} наоборот обладают меньшей энергией.

Полученные в работе [6] результаты дают информацию об электронном основном состоянии примесных ионов Cu^{2+} в кристаллах. Согласно [7], для ромбических g -величин (с $g_z > g_y > g_x$) справедливы следующие соотношения: $R = (g_y - g_x) / g_z - g_y > 1$ когда основным состоянием являются преимущественно d_z^2 , а для основного состояния $d_{x^2-y^2}$ $R < 1$. Полученное экспериментальное соотношение между компонентами g -тензора дает величину $R < 1$, т.е. электронным основным состоянием ионов меди в кристалле LiKSO_4 является преимущественно $d_{x^2-y^2}$.

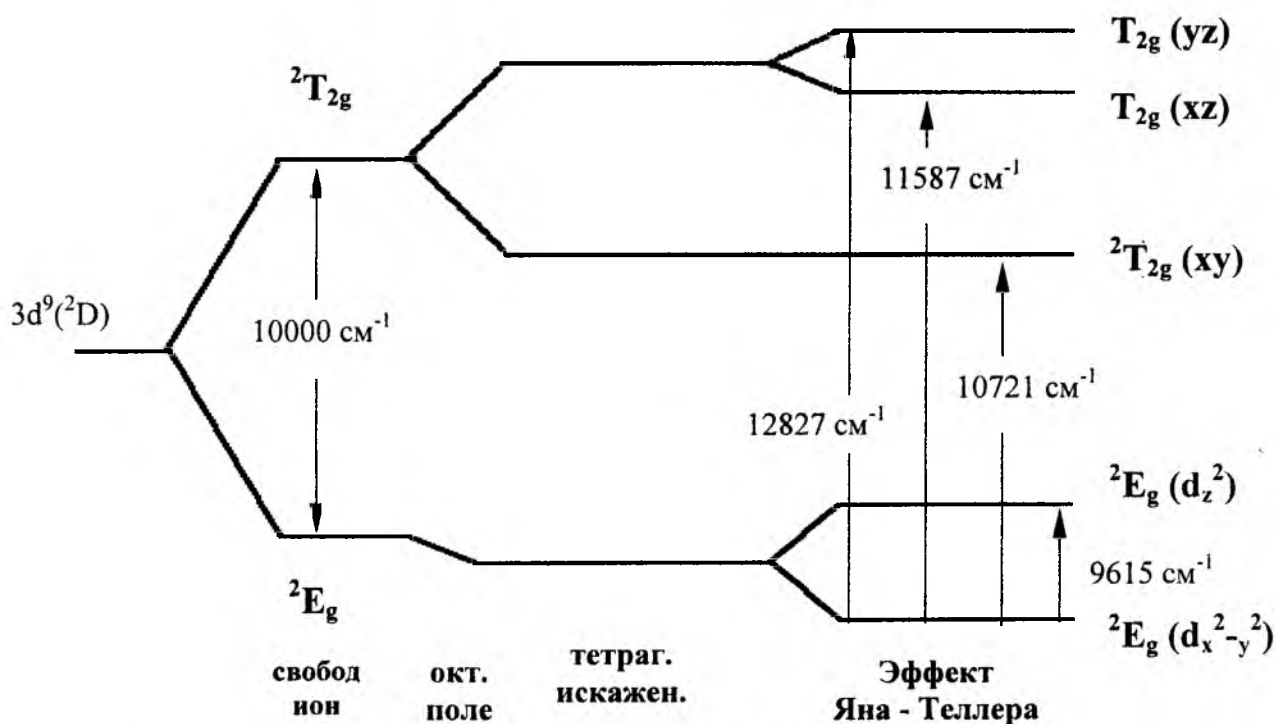


Рис.2. Схема энергетических уровней иона Cu^{2+} в кристаллическом поле

В приближении сильного тетрагонального кристаллического поля спектроскопические параметры характеризующие примесный ион Cu^{2+} в кристалле LiKSO_4 находящийся в положении катиона K^+ , определены с использованием следующих формул [8].

$$\begin{aligned}
 {}^2E_g(d_{x^2-y^2}) &\rightarrow {}^2T_{2g}(d_{yz}) = 10D_q + 3D_s - 5D_t \\
 {}^2E_g(d_{x^2-y^2}) &\rightarrow {}^2T_{2g}(d_{xy}) = 10D_q \\
 {}^2E_g(d_{x^2-y^2}) &\rightarrow {}^2E_g(d_z^2) = 4D_s + 5D_t
 \end{aligned} \tag{1}$$

В данном случае ион Cu^{2+} характеризовался параметрами:

$$D_q=1072 \text{ см}^{-1}, D_s=1673 \text{ см}^{-1}, D_t=584 \text{ см}^{-1}.$$

Спектры ЭПР кристаллов $\text{LiKSO}_4\text{-Cu}^{2+}$ изучались в работе [6]. При комнатной температуре, при произвольной ориентации кристалла, наблюдается 24 линии. При $B//c$ наблюдается всего 4-линии одинаковой интенсивности (рис.3), а при $B//a$ и $B//v^*$ спектр состоит из 8 линий, подразделенных на две группы, различающиеся тем, что интенсивность четырех линий группы А вдвое больше, чем линий группы В (рис.4).

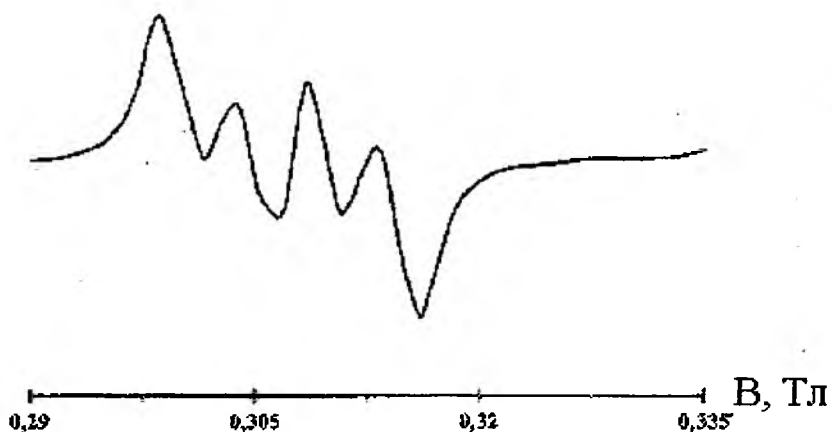


Рис.3. Спектры ЭПР ионов Cu^{2+} , снятый при $T=300 \text{ К}$, кристалл LiKSO_4 , ориентация $B//c$

А

В

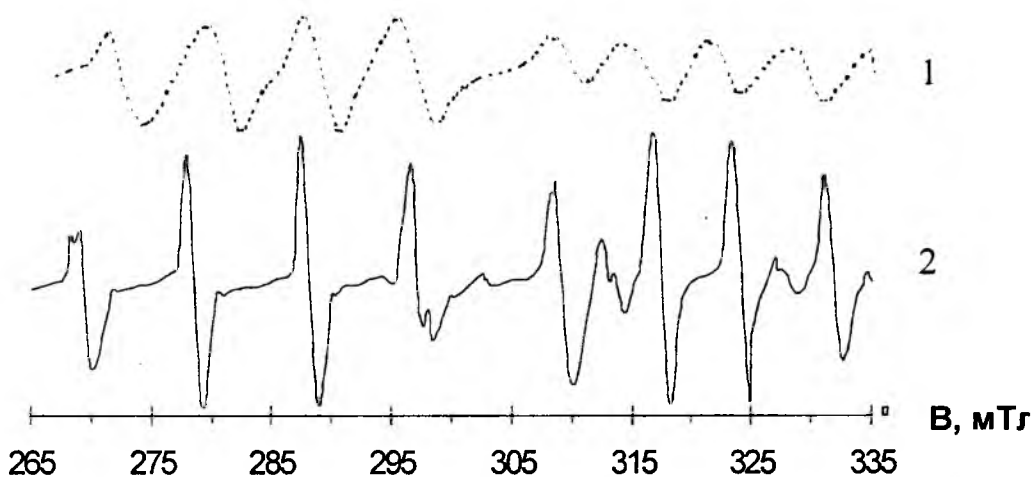


Рис.4. Спектр ЭПР монокристаллов $\text{LiKSO}_4\text{-Cu}^{2+}$ $B//a$ $T=300 \text{ К}$ (1), $T=77 \text{ К}$ (2)

Вид спектра наводит на мысль о том, что в кристалле имеются два типа центров Cu^{2+} (условно обозначенные как А и В). Причём количество центров ответственных за линии А должно быть вдвое больше чем количество центров ответственных за линии В. Однако, слияние всех наблюдаемых линий при ориентации кристалла $B//c$ говорит о том, что и линии А и линии В обусловлены

парамагнитными центрами одного и того же типа. Исходя из этого, можно допустить, что аналогично спектрам ЭПР, спектр оптического поглощения также состоит из двух групп, каждая из которых содержит по четыре полосы, причём обе эти группы обусловлены одними и теми же центрами локализованными в различных местах в матрице LiKSO_4 .

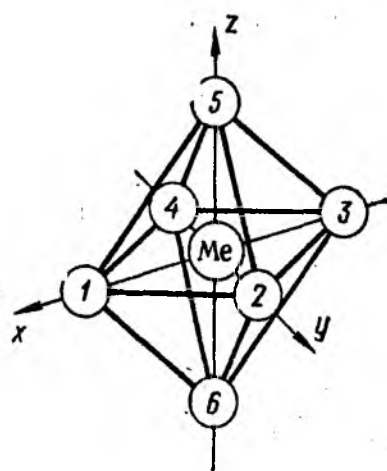


Рис.5 Расположение лигандов в октаэдрическом комплексе.

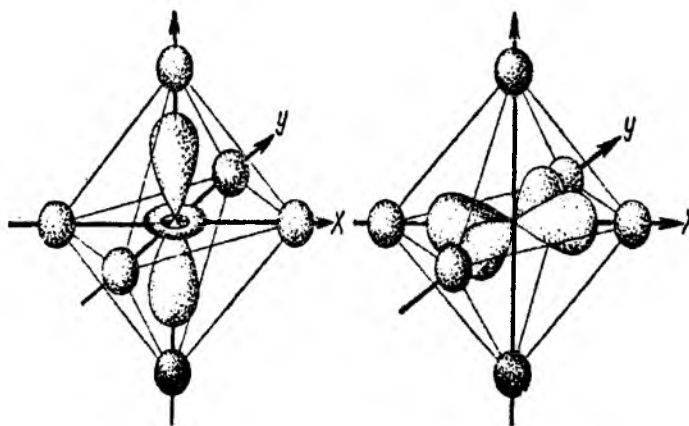


Рис. 6 Расположение орбиталей $d_{x^2-y^2}$ и d_{z^2} в октаэдрическом комплексе.

Неполное укомплектование электронами орбиталей d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} или d_z^2 , $d_{x^2-y^2}$, нарушает симметрию комплекса, это нарушение может быть очень сильным. У иона Cu^{2+} имеющего конфигурацию d^9 , в октаэдрическом окружении на орбитали $d_{x^2-y^2}$ находится только один электрон. Эта орбиталь экранирует заряд ядра меньше чем другие. Поэтому расположенные около неё четыре лиганда будут связаны значительно прочнее, чем два других, последние могут легко отщепляться от комплекса. Поэтому для комплекса Cu^{2+} характерно координационное число 4 и плоское строение комплексов.

В кристалле LiKSO_4 октаэдры и тетраэдры окружения образуются ионами кислорода анионной группы SO_4^{2-} . Как сказано выше ионы кислорода расположенные по оси Z (5, 6) (рис. 5, 6) слабо связаны с катионом, они легко подвергаются смещению. Это смещение усиливается при замещении двухвалентным катионом Cu^{2+} одновалентных катионов K^+ или Li^+ , так как в этом случае для сохранения электрической нейтральности матрицы образуется катионная вакансия. По видимому, образование вакансии каким-то образом воздействует на окружение примесного иона. При этом происходит растяжение

или сжатие октаэдра образованного ионами кислорода вокруг Cu^{2+} . Оценить растяжение или сжатие можно сравнением соотношений g -факторов. Если $g_z > g_x, g_y$, то октаэдр будет растянутым, а при $g_z < g_x, g_y$ сжатым. Поскольку в кристалле LiKSO_4 выполняется соотношение между компонентами g -тензора $g_z > g_x, g_y$, то следовательно комплексы Cu^{2+} в LiKSO_4 имеют форму растянутого октаэдра.

Сопоставляя данные спектров оптического поглощения и спектров ЭПР [6], следует предположить две возможности:

1. в кристаллах LiKSO_4 ион Cu^{2+} может замещать не только катионы K^+ расположенные в октаэдрических пустотах, но также и ионы Li^+ локализованные в тетраэдрических пустотах образованных анионами SO_4^{2-} , при этом кислородный тетраэдр в месте локализации катиона Li^+ трансформируется до октаэдра.
2. поскольку в элементарной ячейке находятся две молекулы LiKSO_4 , то ионы Cu^{2+} могут замещать только катионы K^+ , но при этом катионы K^+ должны отличаться друг от друга по месту расположения в кристалле, т.е. имеются ионы K_1^+ и K_2^+ ;

Для окончательного выяснения данного вопроса требуются дополнительные исследования.

ЛИТЕРАТУРА

1. Шаршеев К.Ш. Спектры ЭПР монокристаллов $\text{LiKSO}_4\text{-Cu}^{2+}$ //Проблемы спектроскопии и спектрометрии, 1998, вып. 1, с. 47-58.
2. Bradley A.I. The crystal structure of Lithium potassium sulphate. //Phil. Mag.1925.V.49, N.16.P.1225-1237.
3. Сандомирский П.А., Мешалкин С.С., Рождественская И.В. Кристаллическая структура А-фазы LiKSO_4 . //Кристаллография, 1978, Т.23,вып.1.С.124-127.
4. Выращивание кристаллов $\text{KLiS}(\text{Cr})\text{O}_4$. Климова А.Ю., Перекалина З.Б., Смирнова Н.Л., Власова И.Н. // Проблемы кристаллологии.-М.: МГУ, 1976.С. 310-313.
5. Перекалина З.Б., Климова А.Ю., Беляев Л.М. Оптическая активность KLiSO_4 с примесью хрома. // Кристаллография, 1978. Т. 23, вып.1.С.124-127.
6. Шаршеев К.Ш. Радиационные и примесные центры с переменной валентностью в кристаллах сложных сульфатов щелочных металлов.- Екатирибург-Каракол, 1999 г.
7. Laksham S.V.J. and A.Sundar Jacob. EPR and optical absorption spectra of Cu^{2+} in LiKSO_4 . // Phys. Letters. 1984.V.10,№2.P.109-113.
8. Satyanarayana N., Radhakrishna S. Optical absorption spectra of ion Cu^{2+} in $\text{Cd}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ single crystals. // Solidi. State. Commun. 1985.54,№10.P.891-894.