

УДК 548.0:534.34

К.А. Калдыбаев, З.Б. Перекалина, О.И. Клименко, А.Ж. Тынаев, К. Шаршеев

**СПЕКТРЫ ЦИРКУЛЯРНОГО ДИХРОИЗМА КРИСТАЛЛА LiKSO_4 С
ПРИМЕСЬЮ Cu^{2+}**

Исследованы спектры циркулярного дихроизма 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 циркулярного дихроизма. Проведена идентификация максимумов полос циркулярного дихроизма.

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 рентгеновского излучения. Ранее были представлены данные о центрах оптического поглощения и ЭПР в LiKSO_4 [2]. В настоящем сообщении приводятся обобщающие данные по спектрам циркулярного дихроизма в этой системе.

Кристаллы LiKSO_4 относятся к гексагональной сингонии, элементарная ячейка их представляет собой бипирамиду с базовым ребром 5.13 \AA и высотой 8.10 \AA . Пространственная группа $R\bar{3} - C_6^6$ [3]. По последним данным параметры элементарной ячейки LiKSO_4 несколько иные: $a=5.143 \text{ \AA}$, $c= 8.632 \text{ \AA}$ [4]. В элементарной ячейке находятся две молекулы LiKSO_4 , причём ионы калия расположены в октаэдрических, а ионы лития в тетраэдрических пустотах, образованных анионами SO_4^{2-} [1].

Кристаллы LiKSO_4 были получены при температуре 40°C из водного раствора с равными долями Li_2SO_4 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 10г/л , что было обусловлено низкой изоморфной ёмкостью кристаллов LiKSO_4 . Кристаллы, выращенные без добавления примеси, были бесцветны, кристаллы с примесью Cu^{2+} имели бледно-голубую окраску. Установлено, что введение примеси существенно влияет на внешнюю форму кристалла (рис. 1,2).

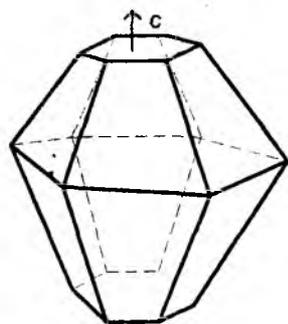


Рис. 1 Внешняя форма кристалла LiKSO_4

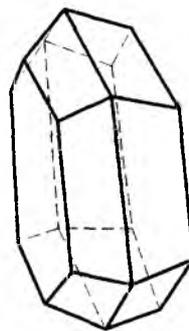


Рис. 2 Внешняя форма примесного кристалла $\text{LiKSO}_4 - \text{Cu}^{2+}$

Измерения дисперсии оптического вращения чистых и примесных кристаллов LiKSO_4 проводились в области $230-850 \text{ нм}$ на спектрополяриметре, а измерения циркулярного дихроизма - на дихрографе. Приборы созданы в ИК РАН [6,7]. Спектры поглощения измерялись на спектрофотометре EPS—3Т. Измерения проводились при комнатной температуре.

Спектры поглощения двухвалентного иона меди в кристаллах исследовались неоднократно. Измерения спектров оптического поглощения показали, что в исследуемой области чистые кристаллы LiKSO_4 прозрачны, а спектры кристаллов с примесью двухвалентной меди аналогичны спектрам, приведённым в работах [8,9]. Поглощение в ближней инфракрасной области определяется переходами между штарковскими подуровнями 2D основного состояния.

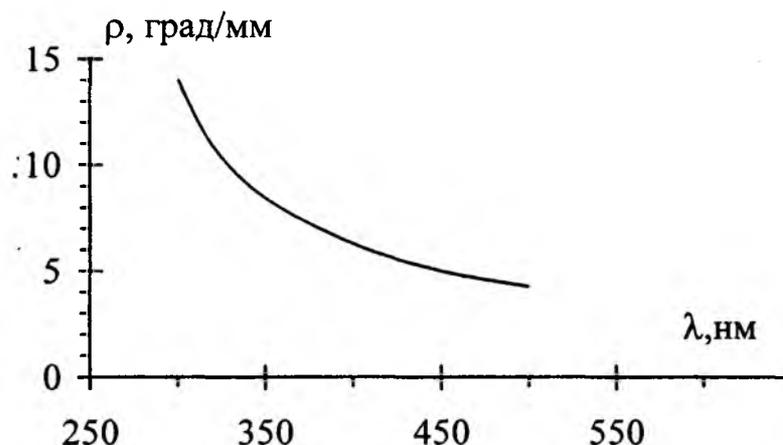


Рис. 3. Дисперсия вращательной способности LiKSO_4 .

Беспримесные кристаллы не обладают циркулярным дихроизмом, а дисперсия вращательной способности имеет нормальный характер (рис. 3).

Аппроксимация кривой дисперсии вращательной способности проводилась по известным формулам, отражающим "молекулярный" и "кристаллический" механизмы возникновения оптической активности [10].

$$\rho = \frac{k}{\lambda^2 - \lambda_0^2} \quad (1)$$

$$\rho = \frac{k\lambda^2}{(\lambda^2 - \lambda_0^2)^2} \quad (2)$$

Константы k и λ_0 , входящие в эти формулы, рассчитывались по методу наименьших квадратов. Полученные данные приведены в таблице 1.

Таблица 1

№ формул	LiKSO_4	λ_0 , мк.	k	$\sum(\rho_s - \rho_n)^2$	R, ед CGS
(1)	$\rho = \frac{k}{\lambda^2 - \lambda_0^2}$	0,120	0,928	0,250	$41,82 \cdot 10^{-40}$
(2)	$\rho = \frac{k\lambda^2}{(\lambda^2 - \lambda_0^2)^2}$	0,088	0,925	0,253	—

Анализ полученных данных показывает, что вращательная способность LiKSO_4 определяется полосами поглощения, расположенными в далёкой ультрафиолетовой области спектра и, вероятно, связанными с переходами SO_4^{2-} группы [12].

Спектр циркулярного дихроизма кристаллов LiKSO_4 с примесью Cu^{2+} приведен на рисунке 4.

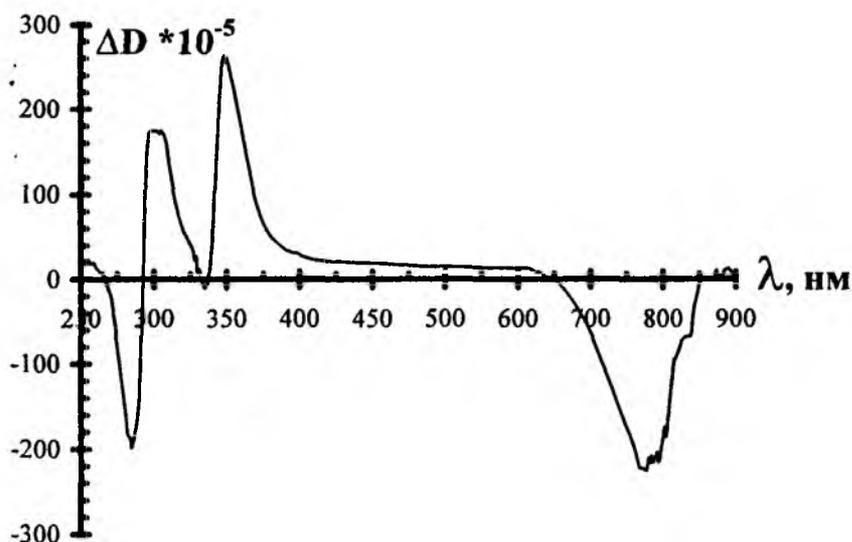


Рис. 4. Спектр циркулярного дихроизма кристалла LiKSO₄.

В спектре циркулярного дихроизма, измеренного в диапазоне длин волн от 250 до 800 нм, обнаружены широкие полосы с максимумами при $\lambda=281$ нм (35587 см^{-1}), $\lambda=301$ нм (33222 см^{-1}), $\lambda=364$ нм (27472 см^{-1}), $\lambda=780$ нм (12820 см^{-1}). Максимумы полос $\lambda=281$ нм (35587 см^{-1}), $\lambda=780$ нм (12820 см^{-1}) имеют отрицательный знак, а максимумы при $\lambda=301$ нм (33222 см^{-1}), $\lambda=364$ нм (27472 см^{-1}) - положительный знак.

Ионы Cu^{2+} с электронной конфигурацией $3d^9$ в октаэдрической координации расщепляются на нижний дублет 2E_g и верхний триплет ${}^2T_{2g}$; в тетрагональном кристаллическом поле уровень ${}^2T_{2g}$ расщепляется на ${}^2T_{2g}(d_{xy})$ и ${}^2T_{2g}(d_{xz,xy})$, а 2E_g на ${}^2E_g(d_{x^2-y^2})$ и ${}^2E_g(d_{x^2})$ соответственно [9]. Поскольку полоса циркулярного дихроизма наблюдается на полосах оптического поглощения максимум полосы циркулярного дихроизма при $\lambda=780$ нм (12820 см^{-1}) связан с переходом ${}^2E_g(d_{x^2-y^2}) \rightarrow {}^2T_{2g}(d_{zx})$ примеси Cu^{2+} , замещающей катионы K^+ в октаэдрических положениях в кристалле.

Результаты расчёта вращательной силы полос поглощения кристаллов LiKSO₄ с примесью Cu^{2+} приведены в таблице 2. Из таблицы видно, что значение вращательной силы R , равное порядка 10^{-42} ед CGS, подтверждает влияние дисимметричного окружения как в октаэдрическом, так и в тетраэдрическом поле. Величина силы вращения для ${}^2E_g \rightarrow {}^2T_{2g}$ - перехода свидетельствует о магнитно-дипольном характере перехода (табл. 2). Переходы ${}^2E_g(d_{x^2-y^2}) \rightarrow {}^2T_{2g}(d_{zx})$ и следующий за ним вниз по шкале энергии переход ${}^2E_g(d_{x^2-y^2}) \rightarrow {}^2T_{2g}(d_{yz})$ разрешены в рамках точечной группы D_{4h} в магнитно-дипольном приближении. При понижении симметрии все указанные переходы становятся разрешёнными как в магнитном, так и в электрически-дипольных приближениях, заимствуя электрически-дипольный момент из интенсивного перехода с

переносом заряда, лежащего в ультрафиолетовой области. Незначительная величина вращательных сил говорит о том, что оптическая активность кристалла LiKSO_4 с примесью Cu^{2+} индуцируется за счёт действия на симметричное поле в свободном состоянии ионов Cu^{2+} асимметричного окружения. В результате действия асимметричного кристаллического поля симметрия окружения иона меди понижается до C_1 [2], что приводит к появлению магнитно-дипольного момента перехода ${}^2E_g \rightarrow {}^2T_{2g}$ и возникновению оптической активности [10]. Это подтверждается также и отсутствием оптической активности в растворе LiKSO_4 с примесью Cu^{2+} . Таким образом ион Cu^{2+} , входя в решётку LiKSO_4 , образует новые оптически активные центры, которые обуславливают полосы циркулярного дихроизма.

Таблица 2.

λ	Переход в LiKSO_4 с примесью Cu^{2+}	R, ед CGS
281		$-0,4 * 10^{-42}$
301		$0,98 * 10^{-42}$
364		$2,69 * 10^{-42}$
780	${}^2E_g(d_{x^2-y^2}) \rightarrow {}^2T_{2g}(d_{zx})$	$-12,998 * 10^{-42}$

Идентификация максимумов полос циркулярного дихроизма при $\lambda=281$ нм (35587 см^{-1}), $\lambda=301$ нм (33222 см^{-1}), $\lambda=364$ нм (27472 см^{-1}) имеет несколько вариантов:

во-первых, они могут быть обусловлены ионами Cu^{2+} , находящимися в положении Li^+ , локальным окружением которого является кислородный тетраэдр. Возможность такого замещения была рассмотрена в работе [12];

во-вторых, в спектре некоторых кристаллов наблюдаются сильно поляризованные полосы поглощения в области 200-300 нм, обусловленные переходом с переносом заряда от центрального иона к лигандам, т.е. от Cu^{2+} к ионам кислорода [10]. Следовательно, эти полосы вполне могут быть связаны с полосами переноса заряда.

Для окончательной идентификации этих полос необходимо провести дополнительный эксперимент.

ЛИТЕРАТУРА

1. Климова А.Ю., Перекалина З.Б., Смирнова Н.Л., Власова М.Н. Выращивание кристаллов $\text{LiKS}(\text{Cr})\text{O}_4$ // Проблемы кристаллографии. - М.: МГУ, 1976. -С.310-313.
2. Шаршеев К. Спектры ЭПР монокристаллов $\text{LiKSO}_4\text{—Cu}^{2+}$ //Проблемы спектроскопии и спектрометрии. -1998. -Вып. 1. -С. 47-58.
3. Bradley A. I. The crystal structure of Lithium-potassium sulphate // Phil. Mag. - 1925. - v. 49, № 16. - p. 1225 - 1237.
4. Сандомирский П. А., Мешалкин С. С., Рождественская И. В. Кристаллическая структура α - фазы LiKSO_4 // Кристаллография. - 1988. -Т. 28. -Вып. 1. - С. 67.
5. Перекалина З.Б., Шнырёв Г.Д., Миренский А.В., Пермогоров В.И., Кизель В.А. //Приборы и техника эксперимента. -1965. -№6. -С. 162.

7. Перекалина З.Б., Вологин В.И., Кудрашов И.А., Калдыбаев К.А. Дихрограф для измерения циркулярного дихроизма в кристаллах //ЖПС. –Т. 43. -1985. -№2. – С. 328 - 333.
8. Lakshman S. V. I., Sunder, Jacob A. ESP and optical absorption spectra of Cu^{2+} in LiKSO_4 // Phys. Lett. - 1984. - v. 101 A. № 2. - p. 109 - 113.
9. Свиридов Д.Т., Свиридова Р.К., Смирнов Ю.Ф. Оптические спектры ионов переходных металлов в кристаллах. –М.: Наука, 1976.
10. Гречушников Б.Н., Веремейчик Т.Ф., Калдыбаев К.А., Перекалина З.Б., Тынаев А.Д., Шаршеев К. Исследование циркулярного дихроизма в кристалле KLiSO_4 , активированного ионами Cr^{3+} // ЖПС. -Т.54. - 1991. -№4. -С. 669-672.
11. Кизель В.А., Бурков В.И. Гиротропия кристаллов. -М.: Наука, 1980.-С.303.