

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ  
КЫРГЫЗСКОЙ РЕСПУБЛИКИ**

**ЫСЫК-КУЛЬСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
УНИВЕРСИТЕТ им. К.ТЫНЫСТАНОВА**

**ШАРШЕЕВ К.**

**НОВЫЕ ОПТИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ  
НА ОСНОВЕ МОНОКРИСТАЛЛОВ СЛОЖНЫХ  
СОЕДИНЕНИЙ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ**

**КАРАКОЛ - 2010**

УДК 546  
ББК 24.121  
Ш.-26

Рекомендовано к изданию Ученого  
совета (протокол № 6 от 26.02.2010 г.)  
ИГУ им. К.Тыныстанова

Ответственный редактор: д. ф.-м. н. Королева Т.С.

**Рецензент:** проф., д. ф.-м. н. Денисов Г.С.

Шаршеев К.

Ш.-26 Новые оптические материалы на основе монокристаллов  
сложных соединений щелочных металлов. /Иссык-Куль. гос. ун-тет.  
– Каракол: 2010. 256 с.

ISBN 978-9967-441-30-9

В монографии излагаются результаты исследования спектров  
оптического поглощения, люминесценции, электронного парамагнитного  
резонанса облученных, примесных кристаллов сложных соединений  
щелочных металлов с примесью хрома и меди. Рассматриваются  
механизмы взаимодействия примесных и собственных радиационных  
дефектов в кристаллах, изменение валентности примесных ионов и  
анионных групп  $SO_4^{2-}$ ,  $CrO_4^{2-}$ ,  $PO_4^{2-}$ .

Предназначено для студентов старших курсов физических, физико-  
технических и химических специальностей университетов, инженеров,  
научных работников, аспирантов специализирующихся по физике  
твердого тела, радиационной физике диэлектриков и полупроводников.

Ш 1704000000-10  
ISBN 978-9967-441-30-9

УДК 546  
ББК 24.121  
© Шаршеев К., 2010.  
@ ИГУ им. К.Тыныстанова, 2010.

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Развитие ядерной энергетики, лазерной, космической и некоторых других областей техники требует прогнозирования поведения приборов и конструкционных материалов в полях ионизирующего излучения высокой мощности, а также разработки новых радиационно-стойких материалов. Радиационная стойкость твердых тел во многом зависит от вида и концентрации примесей в них. Примеси, всегда присутствующие в кристаллах в виде отдельных атомов (ионов), агрегатов или фазы, играют в процессе радиолиза особую роль. Взаимодействуя с продуктами радиолиза основного вещества, они могут подавлять или усиливать эффективность радиационных процессов, протекающих в любых материалах. Поэтому примеси в значительной степени определяют конечные результаты вызванных ионизирующим излучением изменений в свойствах вещества. С другой стороны, в основе практических применений кристаллов в большинстве случаев лежит целенаправленное создание и использование дефектов.

К таким относятся ионные кристаллы, которые не только служат основными модельными объектами для фундаментальных исследований в физике твердого тела, но и находят многочисленные практические применения (квантовая электроника, техника записи и хранения информации, твердотельные дозиметры и сцинтилляторы, люминесцентные материалы и т.д.) [1-9].

В последнее десятилетие в связи с практическим применением кристаллов со сложным анионным комплексом широко исследуются специфические особенности собственных и примесных электронных возбуждений. К таким кристаллам относятся сульфаты, фосфаты, бихроматы и др. Роль анионов здесь выполняют сложные образования молекулярные ионы  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{CO}_4^{2-}$  и др. В ряде оксианионных кристаллов зона проводимости формируется из возбужденных состояний катионов и анионов. Например, валентная зона кристалла  $\text{K}_2\text{SO}_4$  состоит из трех подзон, разделенных запрещенными зонами. При введении примесей в кристаллическую решетку в запрещенной зоне диамагнитных кристаллов

появляются энергетические подуровни обусловленные примесями. Вследствие образования энергетических подуровней в запрещенной зоне в спектре оптического поглощения кристаллов появляются примесные полосы поглощения, сдвинутые в длинноволновую сторону от края фундаментального поглощения кристалла.

Настоящая монография посвящена изучению физических свойств кристаллов сложных соединений щелочных металлов, активированных ионами хрома и меди. Описываются взаимодействия примесей с радиационными дефектами кристаллической решетки. Рассматриваются результаты исследования электронных спектров большого числа комплексов переходных металлов и новых классов комплексных соединений. Обсуждаются результаты применения к исследованию неорганических соединений методов электронной спектроскопии: спектров оптического поглощения, электронного парамагнитного резонанса, люминесценции, химического сдвига  $K_\alpha$  – линий.

Электронная спектроскопия в физике твердого тела используется довольно давно и относится к традиционным физическим методам исследования монокристаллов различных неорганических и координационных соединений. Если по спектрам оптического поглощения в невидимой и ультрафиолетовой областях удастся сделать качественные выводы о примесях и точечных дефектах продуктов радиолиза в кристалле, то применение более точных и информативных методов таких, как электронный парамагнитный резонанс позволяет каждую полосу отнести к определенному переходу конкретного дефекта.

Целями настоящей монографии заключались в следующем:

- обсудить и проиллюстрировать методы, используемые при отнесении спектроскопических переходов;
- показать, как следует анализировать отнесенный спектр, чтобы получить информацию о характеристиках связей металл - лиганд;
- привести и объяснить спектры ионов переходных металлов в различных степенях окисления и различном кристаллографическом окружении, с тем, чтобы исследователь мог использовать книгу как справочник, помогающий интерпретировать полученные им спектры.

Спектры оптического поглощения кристаллов возникают при поглощении ориентированных или неориентированных кристаллов. При изучении кристаллов можно получить значительно больше информации, чем из спектров растворов. Использование поляризованного света и ориентированного кристалла известной структуры позволяет в благоприятных случаях определить симметрию возбужденных состояний. Данные можно получить в широком спектральном диапазоне, хотя поглощение в УФ области обычно так велико, что даже самый тонкий кристалл поглощает слишком интенсивно. В этом случае проще, чем для растворов, возможно, получить низкотемпературные данные вплоть до температур жидкого гелия. Такие низкотемпературные данные важны потому, что они могут обнаружить при высоком разрешении тонкие детали в спектре (слабые электронные полосы, вибронную структуру и т.д.). Даже если кристаллическая структура неизвестна, использование поляризованного света и кристалла ориентированного вдоль осей поглощения, может дать весьма ценные, хорошо разрешенные данные.

В первой главе описаны методики выращивания исследуемых кристаллов. Во второй главе даны методика проведения эксперимента и расчета. В третьей главе на основе литературных данных дается подробный анализ оптических и парамагнитных свойств примесных ионов хрома и меди, а также радиационных дефектов в различных кислородосодержащих ионных кристаллах. В четвертой главе приведены результаты исследования методом оптического поглощения и ЭПР кристаллов сложных соединений щелочных металлов активированных ионами хрома и меди. Образование оксидных радикалов в этих кристаллах при облучении рентгеновскими лучами представлено в пятой главе. В шестой главе рассматривается изменение валентности примесных ионов при радиационном воздействии и их взаимодействие с радикалами, образующимися при облучении сложных соединений щелочных металлов.

Монография предназначена для студентов старших курсов физических, физико-технических, химических специальностей высших учебных заведений, научных работников, аспирантов и преподавателей, специализирующихся в области физики твердого тела, радиационной физики диэлектриков и полупроводников.

# ГЛАВА 1

## СИНТЕЗ МОНОКРИСТАЛЛОВ СЛОЖНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

### 1.1. Методика выращивания монокристаллов из водных кристаллов

Методика выращивания монокристаллов сложных соединений щелочных металлов ( $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{LiKSO}_4$ ,  $\text{LiNaSO}_4$ ,  $\text{KNaSO}_4$ ,  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{Li}_2\text{Cr}_7\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NaCr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{KCr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) разработана в лаборатории кристаллофизики им. А.А. Алыбакова института физики АН Киргизской ССР.

Для получения монокристаллов сложных соединений щелочных металлов применен метод выращивания монокристаллов из раствора.

Выбор данного метода обусловлен несколькими причинами:

- во-первых, соли сложных соединений щелочных металлов обладают хорошей растворимостью, что позволяет вырастить монокристаллы при обычных температурах и давлении;

- во-вторых, монокристаллы, выращенные из водного раствора, имеют четко выраженный габитус, что позволяет легко определить направление кристаллографических осей и углы между ними;

- в-третьих, метод выращивания из водного раствора не требует специального дорогостоящего оборудования, как в методе выращивания из расплава, где требуется поддержание высокой температуры.

Для исследования были выращены номинально чистые кристаллы сложных соединений щелочных металлов и кристаллы с примесью  $\text{Cr}^{6+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ , выращенные в абсолютно одинаковых условиях.

Наличие неконтролируемых примесей в синтезированных кристаллах представлено в таб. 1.1.

Таблица 1.1.

#### Максимальное содержание примесей, %

Fe	Cu	Pb	Ca	Co	Mn	Ni	K	Na	Ag	Mg
$5 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-5}$	-	$1 \cdot 10^{-2}$	-	-	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-2}$

## 1.2. Классификация методов выращивания монокристаллов из водных растворов

Кристаллы группы сложных соединений щелочных металлов выращивают из водных растворов различными способами. Подробный анализ преимуществ и недостатков различных методов выращивания кристаллов на примере КДР дан в работах [10-15]. В данном разделе лишь кратко упомянем о них, с целью выбора метода выращивания крупногабаритных монокристаллов с заданными свойствами.

Методы выращивания кристаллов из растворов могут быть классифицированы по способу создания пересыщения в растворе, являющегося движущей силой кристаллизации:

1. Метод снижения температуры.
2. Метод испарения.
3. Метод температурного перепада.

**Метод снижения температуры** используется при получении кристаллов из водных растворов, в котором необходимое для роста кристаллов пересыщение создается за счет медленного (как правило, по заданной программе) снижения температуры [14-15]. Этот способ годится только для тех веществ, растворимость которых возрастает при повышении температуры. В большинстве случаев с понижением температуры растворимость падает, насыщенный раствор при понижении температуры становится пересыщенным и из него вырастают кристаллы. Многочисленные исследования показывают, что однородность кристаллов зависит от скорости понижения температуры раствора. Если раствор не перемешивается и растущий кристалл неподвижен, то растущий кристалл тем однороднее, чем медленнее происходит охлаждение, т.е. чем меньше скорости кристаллизации. Если температура падает неравномерно или если она то понижается, то повышается, то получаются неоднородные, так называемые *зональные кристаллы*. Расчет массы вещества  $\Delta m$  выделяющейся при снижении температуры на  $\Delta T$ , проводится по формуле:

$$\Delta m = (dC/dT) V_0 \Delta T \quad (1.1)$$

где  $C$  - концентрация вещества в растворе;  $V_0$  – объем раствора.

Разные варианты этого метода различаются исходной температурой в начальной и конечной стадиях выращивания, скоростью снижения температуры и другими деталями. Этот метод широко применяется для

получения монокристаллов в промышленных условиях. Органическим недостатком метода является то, что рост кристаллов происходит при переменной температуре. С изменением температуры сильно меняются скорости роста кристаллов, адсорбция примеси на гранях, захват примесей кристаллами. Кроме того, при снижении температуры вручную неизбежны температурные скачки и колебания пересыщения. Но даже автоматическое программированное снижение температуры по заданному закону, не может учесть разброса скоростей роста для разных затравок и колебаний этих скоростей во времени, что приводит к незакономерному изменению степени пересыщения раствора.

**Метод испарения растворителя** [16-17] также успешно применяется для выращивания водорастворимых монокристаллов сульфатной, фосфатной и хроматной группы.

Для создания избытка вещества в этом методе используется различие в скорости испарения кристаллизующего соединения и растворителя (воды). Почти всегда давление паров растворителя над раствором больше давления паров растворенного вещества. Поэтому обычно достаточно предоставить возможность парам, образующимся над раствором, свободно уходить в атмосферу или же отбирать создающийся конденсат. Таким образом, пересыщение, необходимое для роста кристалла, можно поддерживать за счет испарения растворителя.

Выращивание кристаллов путем испарение насыщенного раствора требует хорошего постоянства температуры, так как при малейшем ее повышении кристалл начинает растворяться по вершинам и ребрам. *Испарение раствора необходимо вести в стерильной обстановке, т.е. при полной гарантии непопадания пылинок кристаллизующего вещества в раствор во время опыта.*

Масса высвобождающегося вещества  $\Delta m$  пропорциональна объему удаляемого из раствора растворителя  $\Delta V$  и концентрации  $C$  вещества в растворе

$$\Delta m = \alpha C \Delta V \quad (1.2)$$

Регулировка скорости роста кристаллов достигается либо дозированным отбором растворителя, либо изменением скорости испарения. При выращивании этим способом запас кристаллизующего вещества находится в растворе. По мере уменьшения количества

растворителя, зарождения и роста монокристалла возрастает концентрация примесей в растворе, а, следовательно, и в кристалле. Для уменьшения этого эффекта необходимо применять большие объемы растворов. Пересыщение в этом способе также меняется в процессе кристаллизации. Оно зависит от скорости испарения, растворимости вещества и других факторов. Большие скорости испарения приводят к спонтанному зародышеобразованию («запаразичиванию») растворов, сопровождающемуся массовой кристаллизацией. В статических режимах концентрация раствора очень сильно изменяется от точки к точке. На поверхности раствора и в объеме могут локально создаваться области с большим пересыщением, в которых происходит спонтанное зародышеобразование.

**Метод температурного перепада (ТП)** также используется в практике выращивания кристаллов из водных растворов.

В основе метода температурного перепада лежит создание двух зон с различными температурами: в одной происходит рост кристалла на введенной затравке, в другой - насыщение раствора [18-22]. Выращивание ведут при постоянной температуре. Пересыщение можно регулировать изменением перепада температур.

Существуют три разновидности метода ТП:

1. принудительной циркуляции;
2. тепловой конвекции;
3. концентрационной конвекции.

Метод принудительной циркуляции успешно развивался в институте прикладной физики АН СССР (г. Нижний Новгород). Сотрудниками этого института в 1981г. разработана методика получения монокристаллов КДР размером  $40 \times 40 \times 40 \text{ мм}^3$  со скоростью выращивания 1мм/час [19].

Метод тепловой конвекции используется в основном для выращивания кварца. Зона роста расположена в верхней части цилиндрического кристаллизатора, а внизу запас растворенного вещества. Нижняя часть кристаллизатора подогревается, вещество растворяется и конвекционным потоком переносится вверх. Там раствор охлаждается и становится пересыщенным. За счет этого кристалл растет. Обедненный веществом раствор опускается вниз, таким образом, непрерывно циркулируя между двумя зонами [21].

### 1.3. Зарождение кристаллов

Кристалл зарождается в какой-то физической точке расплава или раствора, и затем от этой физической точки, как от центра, начинается его рост. В этой физической точке или самопроизвольно возникает какой-то элементарный монокристалл или поликристалл, или в ней находится какой-то уже готовый осколок кристаллического тела. Это самопроизвольно возникшее или уже готовое кристаллическое тело носит различные названия: *кристаллический зародыш*, *центр кристаллизации*, *затравка*, *зерно кристаллизации*.

А. Глазунов [23] полагает, что эту физическую точку следует назвать зерном кристаллизации. Он считает, что центром кристаллизации является та точка, из которой начинает расти кристалл. Кристаллическим зародышем он называет один элементарный кристаллик. Конечно, кристаллический зародыш, возникший самопроизвольно или внесенный извне, является центром кристаллизации, так как из него вырастает большой кристалл. Но часто из центра кристаллизации вырастает сложный кристаллический агрегат, называемый *сферолитом*.

При детальном изучении вопроса о переходе из одного состояния в другое было выяснено, что для перехода тел из жидкого состояния в газообразное или из газообразного в жидкое, или же из жидкого в твердое, или, наконец, из твердого в жидкое при соответственных точках кипения, конденсации, замерзания – необходимо наличие ядра или свободной поверхности (границы раздела двух фаз), на которой и может совершаться переход из одной фазы в другую. Таким образом, для конденсации и кристаллизации необходимы твердые частицы (пылинки). Так, зародышами снежинок являются взвешенные в воздухе твердые пылинки, в особенности кварцевые песчинки.

Идея образования зародышей кристаллизации не путем случайного столкновения молекул жидкости, а путем кристаллизации на уже готовых поверхностях раздела является весьма распространенной и подтверждена многочисленными убедительными опытами, начало которых относится к 1865г.

Для того чтобы начался рост кристалла раствор должен быть пересыщенным. Пересыщенным раствор называется тогда, когда в составе раствора растворимое вещество содержится в избытке. При внесении в

пересыщенный раствор «затравки» начинается кристаллизация. Многие ученые исследовали вопрос о затравке. В результате этих исследований оказалось, что;

1) наилучшей затравкой является твердая пылинка растворенного вещества;

2) хорошей затравкой может быть частица такого вещества, которое способно давать с растворенным веществом твердый раствор; например, для алюмо-калиевых квасцов затравкой может служить кристаллик хромовых квасцов;

3) затравкой может служить кристаллик такого вещества, которое может давать с растворенным веществом закономерные сростки;

4) можно предполагать, что затравками могут быть крупинки таких веществ, структуры которых близки к структуре растворенного вещества, т.е. у которых геометрические размеры элементарной ячейки равны или близки к размерам ячейки растворенного веществ;

5) можно предполагать, что затравками могут быть многие коллоидальные частицы, которые способны на своей поверхности адсорбировать молекулы растворенного вещества.

Если хорошо прогреть расплав или раствор, то центры кристаллизации уничтожаются, и можно сохранить долгое время жидкость в переохлажденном состоянии. Если тщательно профильтровать раствор и тем самым выловить центры кристаллизации, то можно долгое время сохранять переохлажденные жидкости.

По мнению некоторых авторов, затравка должна иметь не только определенное строение или определенные свойства поверхности, но и ее размеры должны быть выше некоторой границы. Например, было показано [24], что расплавленную глауберову соль с небольшим количеством воды можно сильно переохладить, если размеры ее твердых пылинок меньше определенной величины.

Опыты показали, что кристаллизация может быть самопроизвольной, без присутствия затравок, если на пересыщенный раствор подействовать встряхиванием, трением стеклянной палочки о стеклянный сосуд. Звуки также способствуют кристаллизации [25].

## **1.4. Роль механических примесей и стенок при образовании зародышей кристаллов**

Образование центров кристаллизации облегчается посторонними твердыми частичками, взвешенными в растворе. Опыты показывают, что затравками, являющимися центрами кристаллизации, могут служить: 1) частицы кристаллизующегося вещества; 2) частицы других веществ, изоморфных с кристаллизующимся веществом и образующих с ним твердые растворы; 3) частицы веществ, дающих с кристаллизующимся веществом закономерные сростки; 4) частицы веществ, которые на своей поверхности адсорбируют молекулы кристаллизующегося вещества.

Посторонние твердые тела, находящиеся в кристаллизующейся жидкости, могут являться центрами кристаллизации и в том случае, когда они имеют большую поверхность, а не являются мелкими взвешенными частицами.

Молекулы жидкости находятся в непрерывном тепловом беспорядочном движении. При данной температуре молекулы в среднем обладают вполне определенной кинетической и потенциальной энергиями, хотя энергии отдельных молекул могут весьма отличаться от этих средних величин. С понижением температуры кинетическая и потенциальная энергии убывают.

Обладая значительной, по сравнению с молекулами кристалла, кинетической энергией, молекулы жидкости не могут образовать, сколько-нибудь устойчивый агрегат, и всякое случайное скопление молекул, образовавшееся благодаря тепловому движению, быстро распадается. При понижении температуры, а следовательно, при уменьшении кинетической энергии молекул, образовавшиеся скопления молекул становятся более устойчивыми. Таким образом, при некоторой температуре становится возможным появление кристаллических зародышей. Такое скопление молекул становится основой будущего кристалла.

Предположим, что кристалл помещен в пересыщенный маточный раствор. Растворенное вещество осаждается на гранях кристалла и кристалл растет. При этом возникают конвекционные токи, которые могут сильно исказить форму кристалла, и истинный закон роста кристалла очень трудно выявить. Если кристалл помещен в ненасыщенный маточный раствор, то грани кристалла растворяются. В тех местах, где происходит

растворение, концентрация раствора, а, следовательно, его плотность увеличиваются и раствор опускается вниз, создавая концентрационные токи растворения, которые искажают форму растворяемого кристалла, и закон растворения невозможно выявить.

Для выявления закона роста и растворения необходимо сделать так, чтобы маточный раствор, окружающий кристалл, был везде однороден и чтобы конвекционные токи были устранены. Этого можно достигнуть, если сильно перемешивать раствор и тем устранять конвекционные токи. При этих условиях растущий кристалл со всех сторон всеми своими гранями соприкасается с однородным *пересыщенным* раствором, имеющим концентрацию  $C$ . Около кристалла, в случае его роста, образуется слой раствора, ограниченный с одной стороны поверхностью кристалла, а с другой стороны – пересыщенным раствором. По толщине слоя этого раствора происходит падение концентрации от  $C_2$  до концентрации  $C_1$ , которая соответствует насыщенному для данной грани раствору. Как мы увидим, концентрация насыщенного раствора  $C_1$  может быть для каждой грани особая, т.е. концентрации насыщенных растворов для различных граней могут быть различны.

Если кристалл помещен в тщательно перемешиваемый *ненасыщенный* раствор с концентрацией  $C_1$ , которая меньше концентрации  $C_2$  насыщенного раствора, происходит растворение. Кристалл окружен со всех сторон слоем, по толщине которого происходит повышение концентрации от  $C_1$  до  $C_2$ .

В концентрированном растворе содержатся частицы растворенного вещества, которые находятся в беспорядочном тепловом движении. Когда концентрация переходит определенные границы, то частицы начинают образовывать в растворе зародыш кристалла.

Когда частицы растворенного вещества подходят к грани находящегося в растворе кристалла, то они осаждаются на этой грани, и близлежащий раствор беднеет растворенным веществом. Вследствие разности концентрации начинается явление диффузии и в обедневшую часть раствора поступают новые частицы. Чтобы подойти к грани кристалла, частицы должны совершить некоторый путь в окружающей их среде. Подача материала для постройки кристаллического сооружения происходит с определенной скоростью. Чем больше скорость частиц при действии одних и тех же сил, тем быстрее растет кристалл. Скорость же

частиц растворенного вещества, казалось бы, должна зависеть от вязкости среды, в которой они движутся. Следовательно, естественно ожидать, что с увеличением внутреннего трения раствора скорость роста кристалла должна уменьшаться. Однако вопрос о влиянии внутреннего трения среды на скорость роста кристаллов оказывается значительно сложнее, чем это выше изложено.

Поставленный вопрос имеет принципиальное значение, и его разрешение может выяснить механизм кристаллизации.

Рассмотрим более подробно возможные представления о процессе кристаллизации.

1. Допустим, что процесс кристаллизации заключается в следующем. В пересыщенном растворе вследствие случайного приближения друг к другу незаряженных молекул растворенного вещества образуются центры кристаллизации, которые в виде кристаллических образований, большего или меньшего размера, в зависимости от степени пересыщения, оказываются взвешенным в растворе наподобие эмульсии. Эти кристаллические образования, подходят к грани растущего кристалла, прилипают к ней и обуславливают рост кристалла. Механизм роста кристалла заключается в том, что в растворе появляется много малых кристалликов, которые при встрече с большим кристаллом соединяются вместе. Элементарные процессы кристаллизации происходят во всем объеме раствора, но их результат обнаруживается явно только у растущего большого кристалла.

Такой взгляд имеет под собой следующие основания. Когда насыщенный раствор испаряется или охлаждается, то через некоторое время на дне сосуда оказывается несколько кристаллов. Это число тем больше, чем быстрее происходит пересыщение. При быстром росте кристалла его грани становятся неправильными и покрываются мелкими кристалликами, которые иногда имеют иную ориентацию по сравнению с основным кристаллом.

2. Можно рассматривать механизм кристаллизации иначе. Пусть в качестве материала, увеличивающего размеры кристалла, являются только молекулы растворенного вещества. Когда они подходят близко к грани кристалла, то укладываются в определенном порядке. Маленькие кристаллики, появляющиеся в растворе, не принимают участия в увеличении размеров кристалла. Они после образования падают на дно.

Такой механизм кристаллизации, вероятно, имеет место при очень медленном росте кристаллов, когда пересыщение раствора невелико и когда грани кристалла растут правильно.

3. Наконец, можно допустить, что строительным материалом кристалла являются ионы. Это предположение могло иметь некоторое основание, если бы скорости роста кристаллов гетерополярных солей были пропорциональны их удельным электропроводностям. То обстоятельство, что некоторые примеси изменяют форму кристаллов, например, NaCl из раствора с мочевиной выкристаллизовывается в виде октаэдров, делает такое предположение вероятным.

Элементы кристаллов,- будут ли это кристаллические образования или обыкновенные молекулы, или ионы,- осаждаюсь на гранях кристалла, уменьшают концентрацию, вследствие чего начинается диффузия этих элементов из других частей раствора. Кроме того, возникают конвекционные токи, которые при обычных условиях кристаллизации являются главными переносителями материала. Эти токи сильно искажают явление роста и служат основной причиной развития кристаллов неправильных форм. Если нужно исследовать скорость роста граней кристалла, вызванного исключительно диффузией, то следует совершенно устранить конвекционные токи. Это можно сделать, если к дну стакана прикрепить испытываемую пластинку кристалла, наполнить стакан раствором и подвесить его дном вверх в другой сосуд с раствором, причем пространство между стенками стакана и боковыми гранями кристалла следует заполнить каким-либо нерастворяющимся веществом, например воском.

### **1.5. Растворение кристаллов сходство и различие между растворением и ростом кристаллов**

Если кристалл поместить в чистый растворитель или в ненасыщенный раствор, то он начинает растворяться. Для получения *идеальной формы* растворения обыкновенно из кристалла вытачивают шар и помешают его в ненасыщенном растворе. Иногда вместо шара пользуются правильным кристаллом. Если растворять равномерно правильный многогранник, то получаются кривые поверхности вследствие того, что растворение происходит более интенсивно у вершин и ребер, чем в серединах граней. Эти кривые грани, пересекаясь между собой, образуют кривые ребра.

**Роль примесей при растворении.** При растворении кристалла громадную роль играют примеси, которые распределяются неравномерно и делают его неоднородным. В зависимости от количества и состава примесей могут получиться различные результаты. Если даже мы будем исследовать растворение одинаковых граней кристаллов, то и тогда мы можем получить разнообразные результаты в зависимости от состава примесей.

## **1.6. Искусственное выращивание кристаллов**

Систематическое изучение монокристаллов, помимо практического значения, имеет большое значение для развития теории твердого тела. При каждой лаборатории, работы которой связаны с изучением кристаллов, должна быть организована «фабрика для получения кристаллов». Природные кристаллы только в редких случаях пригодны для физических исследований, так как они содержат различные примеси и имеют целый ряд дефектов.

В XIX и в начале XX столетия физики имели лишь гипотетические предположения о строении кристаллов и детальное изучение кристаллов не представляло особого интереса. После открытия рентгеновского структурного анализа теория строения кристаллов вступила на путь конкретных представлений, и область исследования кристаллов стала представлять интерес не только для кристаллографов, но и для физиков, и для техников. С каждым годом возрастают требования на различные характеристики свойств кристаллов, причем природные кристаллы в большинстве случаев оказываются непригодными для определения этих характеристик, так как они недостаточно чисты и их физические свойства могут изменяться под действием различных факторов: давления, колебаний температуры, включений, трещин и т. д. Поэтому появилась необходимость лабораторного и в последнее время даже заводского приготовления совершенных по структуре кристаллов из чистых препаратов.

Это необходимо сделать по следующим соображениям:

1. В настоящее время, хорошо зная структуру кристаллов почти всех веществ, мы можем теоретически вычислить некоторые физические характеристики для многих кристаллов, но мы почти лишены возможности

проверить теоретические подсчеты, так как природные минералы не могут служить объектами для исследования вследствие того, что они обыкновенно содержат различные примеси и имеют дефекты. Искусственно полученные минералы могут быть изготовлены из чистых препаратов и могут быть свободны от примесей.

2. В 50-е годы XX-столетия очень широкое применение нашли искусственные кристаллы корунда и сегнетовой соли. С течением времени вопрос об искусственном выращивании различных минералов и исследование их физические свойств, применения в науке и технике не теряет свою актуальность наоборот применение кристаллов обладающих уникальными нанотехнологическими свойствами в практике бурно развивается .

### 1.7. Выращивание монокристаллов $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , $\text{LiKSO}_4$ , $\text{LiNaSO}_4$ и $\text{KNaSO}_4$

*$\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$* . Монокристаллы  $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  выращены из насыщенного водного раствора при температуре  $55^\circ\text{C}$ . Соотношение количества соли и растворителя (см. табл. 1.2) выбрано по данным диаграммы состояния [26].

Таблица 1.2.

Соотношение количества соли и растворителя при выращивании кристаллов  $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  [26]

Состав насыщенного раствора, мас. %		Температура роста, T, °C	Состав твердой фазы
$\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_2\text{O}$		
25,25	74,75	$30^\circ\text{C}$	$\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
26,69	74,31	$25^\circ\text{C}$	$\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
24,94	74,06	$50^\circ\text{C}$	$\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
24,18	75,82	$75^\circ\text{C}$	$\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Параметры элементарной ячейки моногидрата сульфата лития впервые определены рентгенографически Циглером [27]. В моноклинной элементарной ячейке с размерами,  $a=5,43 \text{ \AA}$ ,  $b=4,83 \text{ \AA}$ ,  $c=8,14 \text{ \AA}$  и углом

$\beta=107^{\circ}35'$  расположены две молекулы. Позднее данные Циглера оспаривались в работе [28], но нейтроннографические исследования [29] подтвердили данные Циглера. Выбор кристаллографических осей и проекция элементарной ячейки моногидрата сульфата лития на плоскость «са» показаны на рис.1.1 и 1.2.

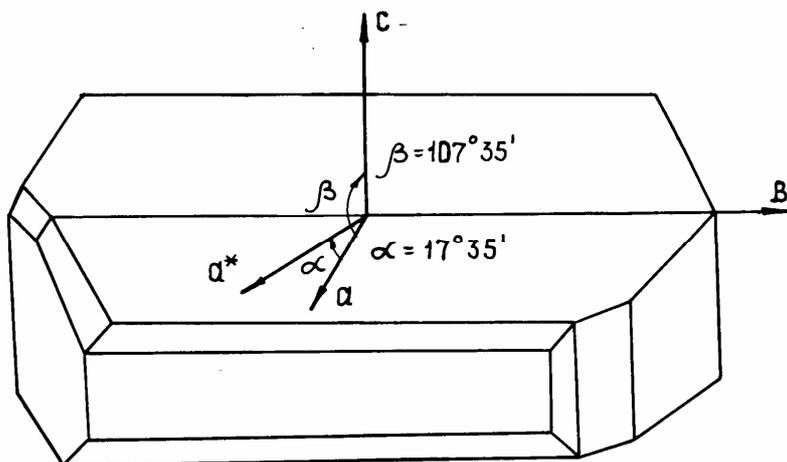


Рис. 1.1. Внешний вид монокристалла  $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

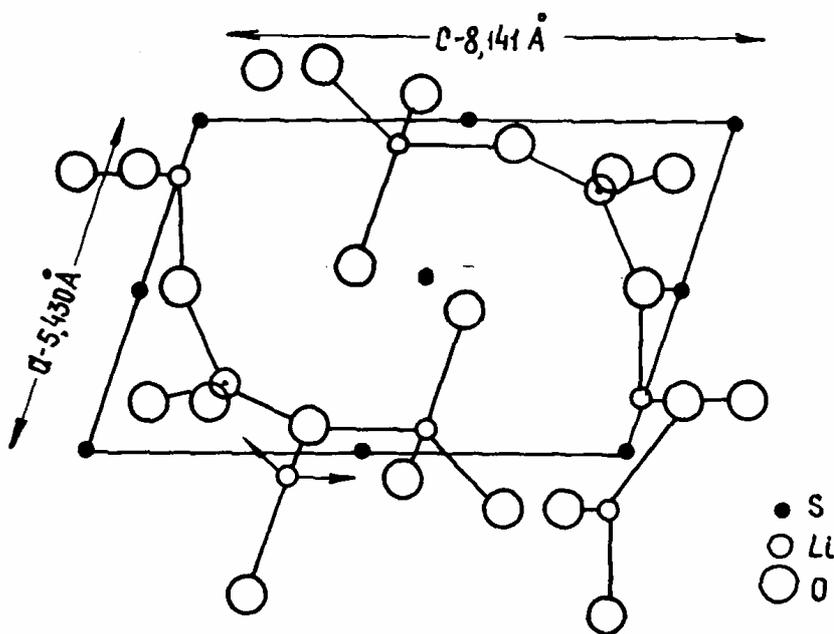


Рис.1.2. Проекция элементарной ячейки  $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  на плоскости "ca"

Примесь трехвалентного хрома вводилась в раствор в виде  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  в количестве 2 г/л. Если беспримесные кристаллы были совершенно бесцветны, то с введением хрома кристаллы приобретали слегка зеленоватую окраску. Из-за низкой изоморфной емкости кристаллов

$\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  содержание хрома в них после активации не превышало  $10^{-4}$ - $10^{-3}$  мас. %.

Попытки выращивать кристаллы  $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  с примесью  $\text{Cu}^{2+}$  не увенчались успехом. По-видимому, отличие ионных радиусов  $\text{Li}^+$  ( $R=0,68 \text{ \AA}$ ),  $\text{Cu}^{2+}$  ( $R=0,80 \text{ \AA}$ ), отрицательно влияет на вхождение этой примеси в состав моногидрата сульфата лития.

***LiKSO<sub>4</sub>***. Кристаллы  $\text{LiKSO}_4$  были выращены при температуре  $35^\circ\text{C}$  методом медленного испарения из насыщенного водного раствора с равными долями  $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{K}_2\text{SO}_4$  в исходном растворе.

Рост кристаллов начинается при добавлении в исходный раствор нескольких капель серной кислоты. Кристаллы  $\text{LiKSO}_4$  относятся к гексагональной сингонии, элементарная ячейка представляет собой призму с базовым ребром  $5,13 \text{ \AA}$  и высотой  $8,10 \text{ \AA}$ . Пространственная группа  $P6_3-C_6^6$  [30]. По уточненным последним данным, параметры элементарной ячейки равны,  $a=5,143 \text{ \AA}$ ,  $c=8,632 \text{ \AA}$  [31].

В элементарной ячейке находится две молекулы  $\text{LiKSO}_4$ , причем ионы калия расположены в октаэдрических пустотах, а ионы лития локализованы в тетраэдрических пустотах, образованных анионами  $\text{SO}_4^{2-}$  [32, 33]. При понижении температуры кристаллы  $\text{LiKSO}_4$  претерпевают фазовый переход [34, 35]. Ниже  $201 \text{ K}$  образуется тригональная фаза с пространственной группой  $P31c (C_{3v}^4)$ . Кристаллы  $\text{LiKSO}_4$  обладают пирозлектрическими свойствами [36].

Беспримесные кристаллы были бесцветны, а при введении в раствор примеси в виде  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  в концентрации  $1,5 \text{ г/л}$  были получены светло-зеленые кристаллы дипирамидальной формы, вытянутые параллельно оси  $C$  (рис. 1.3). Проекция элементарной ячейки на плоскость " $aa$ " показана на рис. 1.4. Содержание хрома в кристаллах составляло, как правило,  $0,035$  мас. %.

Кристаллы  $\text{LiKSO}_4$  с примесью  $\text{CrO}_4^{2-}$  были выращены методом изотермического испарения ( $44^\circ\text{C}$ ) насыщенного водного раствора с  $\text{pH}=7$  в системе  $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{K}_2\text{CrO}_4$ . Известно [32], что в этой системе в интервале концентраций  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  от  $10$  до  $50$  мол. % образуется соединение  $\text{LiKSO}_4$ , в котором ионы серы заменяются ионами  $\text{Cr}^{6+}$  в очень малых концентрациях.

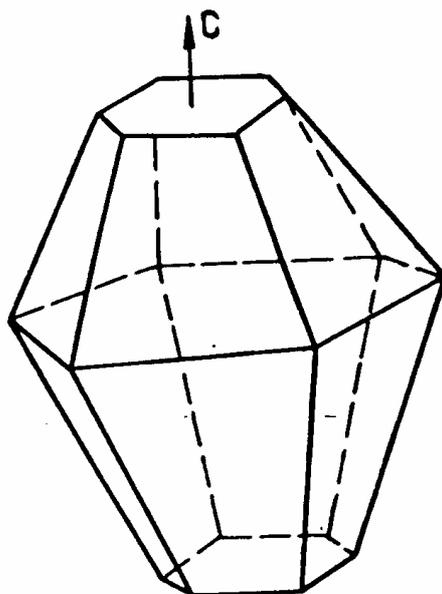


Рис. 1.3. Форма кристалла  $\text{LiKSO}_4$

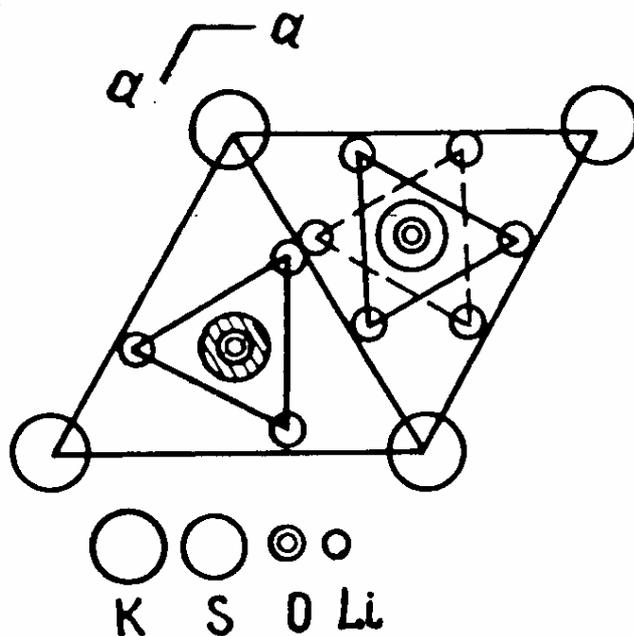


Рис. 1.4. Проекция элементарной ячейки на плоскость "aa",  
пунктирный треугольник соответствует фазе P31c

В кристаллах, выращенных из смешанного раствора с 30 мол. % хромата калия, содержание  $\text{Cr}^{6+}$  в кристалле составляет 0,046 мас. %. Кристаллы  $\text{LiKSO}_4\text{-CrO}_4^{2-}$  обладали желтой окраской. Кристаллы  $\text{LiKSO}_4$  с примесью  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (10 г/л) были выращены из водного раствора при  $\text{pH}=2-3$  и температуре  $40^\circ\text{C}$ .

Кристаллы с примесью меди имели бледно-голубую окраску. Следует отметить, что ведение примеси существенно влияет на форму кристаллов  $\text{LiKSO}_4$  (рис. 1.5).

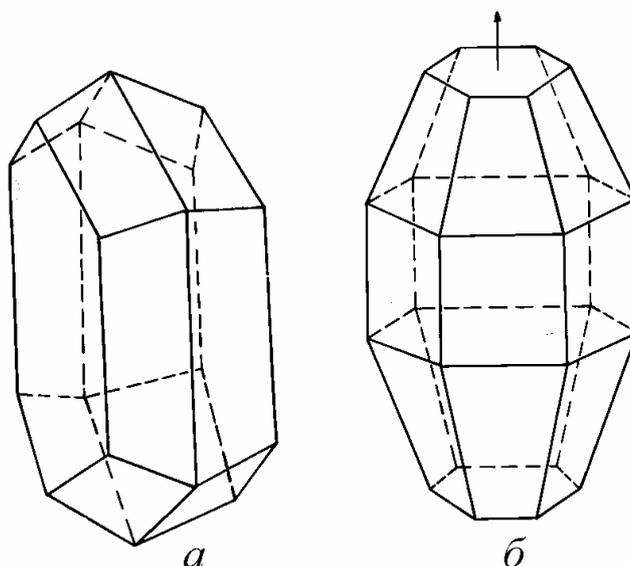


Рис. 1.5. Внешняя форма примесных кристаллов  $\text{LiKSO}_4\text{-Cu}^{2+}$  и  $\text{LiKSO}_4\text{-CrO}_4^{2-}$

***LiNaSO<sub>4</sub>***. Монокристаллы смешанных сульфатов щелочных металлов получают из смешанных растворов сульфатов соответствующих щелочных металлов, при этом состав получаемого кристалла зависит от соотношения компонентов используемого раствора. Использованные в экспериментах монокристаллы  $\text{LiNaSO}_4$  были выращены методом медленного испарения при температуре  $40^\circ\text{C}$  из насыщенного водного раствора, содержащего в 100 граммах 18,3 г  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  и 14,7 г  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , в который было добавлено несколько капель серной кислоты.

Общей морфологической особенностью кристаллов  $\text{LiNaSO}_4$  была экваториальная «отметка» вокруг зоны призмы (рис.1.6), полностью или частично окружающая кристалл.

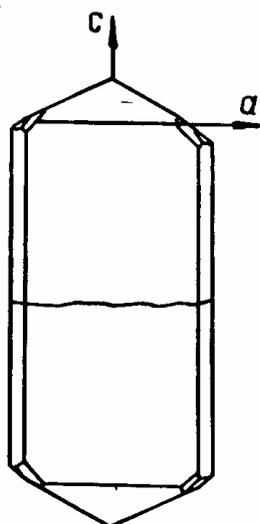


Рис. 1.6. Внешняя форма кристаллов  $\text{LiNaSO}_4$  и направление осей "a" и "c"

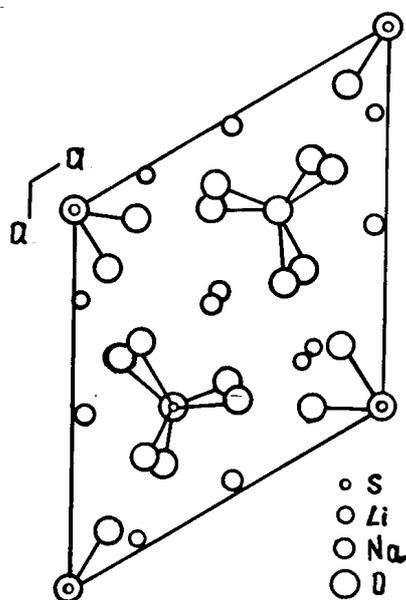


Рис. 1.7. Проекция элементарной ячейки  $\text{LiNaSO}_4$  на плоскость "aa"

Рентгенографическими исследованиями установлено, что  $\text{LiNaSO}_4$  имеет ось симметрии третьего порядка, обладает пространственной группой  $P31c(C_{3v}^4)$ , параметры тригональной элементарной ячейки равны,  $a=7,64 \text{ \AA}$ ,  $c=9,76 \text{ \AA}$ ; В элементарной ячейке имеется шесть молекул  $\text{LiNaSO}_4$ . Кристаллы  $\text{LiNaSO}_4$  обладают пьезоэлектрическими свойствами [36].

Более точные и подробные сведения о структуре  $\text{LiNaSO}_4$  приведены в работе авторов [37] (см. табл.1.3). По данным авторов [37], размеры элементарной ячейки (рис. 1.7) несколько отличаются от приведенных в

[36] и равны,  $a=7,6270 \text{ \AA}$ ,  $c=9,8579 \text{ \AA}$ . Три кристаллографически различные сульфатные группы расположены вокруг двух различных осей третьего порядка.

Таблица 1.3

**Кристаллографические параметры сульфатов щелочных металлов**

Кристалл	Сингония	Параметры элементарной ячейки и число формульных единиц в ячейке				Источник
		$a(\gamma)$	$b(\beta)$	$c(\gamma)$	$z$	
$\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Моноклинная $P2_1-C^2_2$	5,43 Å $90^\circ$	4,83 Å $107^\circ 35'$	8,14 Å $90^\circ$	2	[27-29]
$\text{LiKSO}_4$	Гексагональная $P6_3-C^6_6$	5,14 Å $90^\circ$	5,142 Å $90^\circ$	8,632 Å $120^\circ$	2	[30,31]
$\text{LiNaSO}_4$	Тригональная $P3_1-C^4_3$	7,627 Å $90^\circ$	7,627 Å $90^\circ$	9,8579 Å $120^\circ$	6	[36,37]
$\text{KNaSO}_4$	Тригональная $P3m1-C_{3v}$	5,611 Å $90^\circ$	5,611 Å $90^\circ$	7,3124 Å $120^\circ$	2	[38,39]

Примесь хрома вводилась в исходный раствор в виде  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  в количестве 0,2 г/л. Если кристаллы, выращенные без добавления примеси, были бесцветны, то кристаллы с примесью хрома имели зеленую окраску. Изоморфная емкость  $\text{LiNaSO}_4$ , согласно нашей оценке, такая же, как и у  $\text{LiKSO}_4$ , она на один - два порядка выше, чем таковая для  $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ . Содержание хрома в активированных образцах  $\text{LiNaSO}_4$  было 0,035 мас. %.

Кристаллы  $\text{LiNaSO}_4$  с примесями  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (10г/л) и  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (20 г/л) были выращены при тех же условиях, что и чистые монокристаллы  $\text{LiNaSO}_4$ . Кристаллы с примесью шестивалентного хрома имели зеленовато-желтую, а кристаллы с примесью меди слабую бледно-голубую окраску.

***KNaSO<sub>4</sub>***. Кристаллы  $\text{KNaSO}_4$  были выращены из насыщенного водного раствора при постоянной температуре  $35^\circ\text{C}$ . Для стимулирования роста кристаллов в раствор добавлялось несколько капель серной кислоты (для получения  $\text{pH}=4-6$ ). Соотношение количества солей в 100 г растворителя, согласно рекомендациям Хильма, составляло 66,7 г  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и

33,3 г  $K_2SO_4$  [36]. Беспримесные кристаллы  $KNaSO_4$  были бесцветны и имели дипирамидальную форму, вытянутую вдоль оси С (рис. 1.8). Кристаллы с примесью двухвалентной меди выращивались при этой же температуре, примесь вводилась в виде  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$  (15 г/л). Примесные кристаллы имели бледно-голубую окраску.

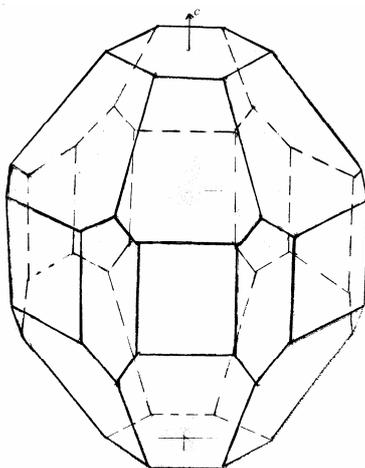


Рис.1.8. Внешний вид кристаллов  $KNaSO_4$

Кристаллы  $KNaSO_4$  относятся к тригональной сингонии и обладают пространственной группой  $R\bar{3}m1$ , параметры элементарной ячейки равны,  $a=5,643 \text{ \AA}$  и  $c=7,259 \text{ \AA}$  [38]. Структурные исследования, проведенные нами, показали, что параметры элементарной ячейки несколько отличаются от выше приведенных и составляют,  $a=5,6110 \text{ \AA}$  и  $c=7,3124 \text{ \AA}$  [39]. В элементарной ячейке имеются две молекулы  $KNaSO_4$ . В структуре кристалла  $KNaSO_4$  есть три типа катионных пустот, имеющих в своем ближайшем окружении 6, 10 и 12 ионов кислорода. Кислородные октаэдры типа  $AX_6$ , как правило, заполняются катионами меньшего размера. В правильном полиэдре с симметрией  $\bar{3}m$  и координационным числом К.Ч.=6+6 шесть атомов кислорода образуют вокруг крупного катиона А тригональную антипризму с гексагональным кольцом атомов вокруг нее. Другой крупный полиэдр с центром на оси 3 имеет К.Ч.=10 и полярную симметрию  $3m$ .

В кристаллах  $KNaSO_4$  октаэдры  $MX_6$  заполнены меньшими катионами натрия, а полиэдры  $MX_{10}$  упорядоченным образом занимают  $Na^+$  и  $K^+$ , что обуславливает понижение симметрии кристалла и его принадлежность к полярному классу  $3m1$  [40].

Изучение огранки выращенных кристаллов показало, что примеси оказывают существенное влияние на морфологию кристаллов (рис. 1.5).

## 1.8. Выращивание монокристаллов КН<sub>2</sub>РО<sub>4</sub> и NH<sub>4</sub>Н<sub>2</sub>РО<sub>4</sub>

**КН<sub>2</sub>РО<sub>4</sub>.** При выращивании беспримесных кристаллов, замечено, что кислотность раствора (рН) может в значительной степени влиять на внешнюю огранку и оптическую однородность кристаллов. Это особенно характерно для кристаллов КДР. Наиболее совершенная огранка кристаллов КДР получается при рН=4-5. Чистые кристаллы растут в форме четырехугольной призмы, удлиненной в направлении [001], и имеют относительно развитые грани призмы [101] и пирамиды [101] (рис. 1.9, а).

Таблица 1.4

**Растворимость солей дигидрофосфатов щелочных металлов при различных температурах**

Раствори- мость	Температура в °С							Литера- тура
	0	20	30	40	50	60	80	
КН <sub>2</sub> РО <sub>4</sub>	10,48	18,13	21,32	24,45	29,00	33,40	41,30	[41]
NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	18,5	27,2	31,7	36,2		45,2	54,2	[42]

Примесные кристаллы КДР были выращены из водного раствора с примесями К<sub>2</sub>Сг<sub>2</sub>О<sub>7</sub> (30г/л), Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3Н<sub>2</sub>О (30г/л) при рН=4 и постоянной температуре 40<sup>0</sup>С на затравках Z-среза. Для стимулирования роста кристаллов в раствор добавляли фосфорную кислоту Н<sub>3</sub>РО<sub>4</sub> (до 20 мол. % от КДР). Если кристаллы КДР, выращенные без добавления примеси, были бесцветны, то кристаллы с примесью шестивалентного хрома имели желто-зеленую, а кристаллы с примесью меди – светло-голубую окраску. Замечено, что примеси оказывают существенное влияние на морфологию кристалла. Кристаллы с примесью шестивалентного хрома (СгО<sub>4</sub><sup>2-</sup>) имели клиновидную форму (рис.1.9,б).

Кристалл КДР является сегнетоэлектриком типа «порядок-беспорядок» с температурой сегнетоэлектрического фазового перехода Т<sub>с</sub>=123К, ниже этой температуры кристалл КДР принадлежит орторомбической сингонии (точечная группа симметрии mm). В параэлектрической фазе КДР имеет плотность 2,3325г/см<sup>3</sup> и характеризуется тетрагональной кристаллической решеткой, относящейся к нецентросимметричной пространственной группе D<sub>2d</sub>.

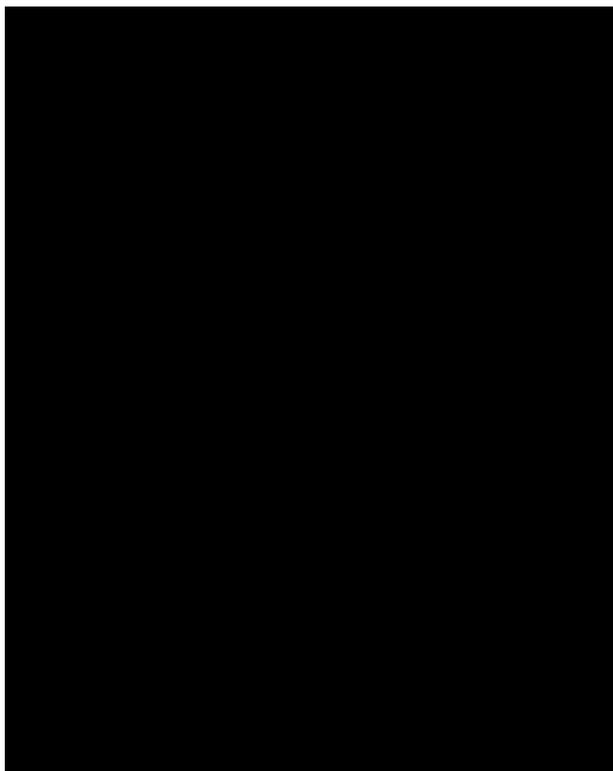


Рис. 1.9. Внешняя форма кристаллов дигидрофосфата калия и направления кристаллографической осей: а- беспримесный кристалл, б- кристалл с примесью  $\text{CrO}_4^{2-}$

Кристаллы КДР выращиваются также из водных растворов методом медленного снижения температуры в статическом и динамическом режимах [43, 44] либо из холодного раствора [45]. При комнатной температуре этот кристалл обладает тетрагональной сингонией. В этой параэлектрической фазе элементарная ячейка имеет параметры,  $a=b=7,5434 \text{ \AA}$ ,  $c=6,959 \text{ \AA}$  и содержит четыре молекулы  $\text{KN}_2\text{PO}_4$  [46].

Структура тетрагональной фазы по данным [47] показана на рис. 1.10. каждый ион фосфора окружен четырьмя ионами кислорода, образующими почти правильный тетраэдр. Каждая тетраэдрическая группа  $\text{PO}_4$  связана с четырьмя другими ближайшими группами водородными связями (O –H – O). В направлении оси с ионы калия и фосфора расположены на расстоянии  $c/2$  друг от друга. Каждый ион калия окружен восемью ионами кислорода, расположенными в двух тетраэдрах, имеющих общий центр тяжести, занятый ионом калия.

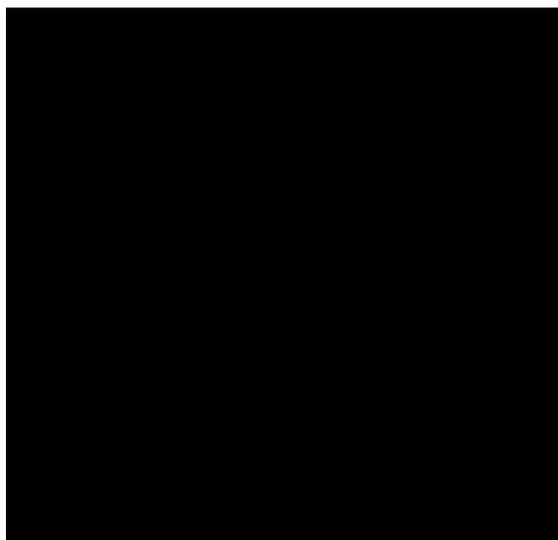


Рис. 1.10. Структура дигидрофосфата калия при комнатной температуре (по Весту [47])

Причем четыре иона кислорода расположены к калию ближе, чем остальные (расстояние К-О составляет 2,82 и 2,89 Å соответственно). Это с кристаллографической точки зрения приводит к двум неэквивалентным положениям для ионов калия в кристаллической решетке дигидрофосфата калия [48, 49].

Таблица 1.5

Кристаллографические данные  
монокристаллов  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  [46]

кристалл	сингония	Класс симметрии			Параметры элементарной ячейки и число формульных единиц в ячейке			
		Международный символ	Формула симметрии	Символ Шенф-лиса	a, Å	b, Å	c, Å	Z
$\text{KH}_2\text{PO}_4$	тетрагональная	42		$D_{2d}^{12}$	7,453	7,453	6,955	4
$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	-//-	-//-		-//-	7,5	7,5	7,58	4

При температуре Кюри, равной 122 К, кристаллы КДР переходят в ферроэлектрическую фазу [43, 46, 50]. Эта фаза относится к ромбической сингонии с осями, повернутыми относительно кристаллографических осей параэлектрической фазы на  $45^\circ$ . Параметры элементарной ячейки ромбической фазы кристалла равны [46]  $a=10,44 \text{ \AA}$ ,  $b=10,53 \text{ \AA}$ ,  $c=6,90 \text{ \AA}$ . В ферроэлектрической фазе КДР принадлежит к точной группе  $mm2 (C_{2v})$ , являющейся в соответствии с принципом Кюри сегнетоэлектрической точечной группой кристалла. Это и наблюдается в действительности, причем спонтанная поляризация возникает, только для одного направления [001], а именно вдоль оси с тетрагональной фазы. Поэтому  $KH_2PO_4$  называют одноосным сегнетоэлектриком.

**$NH_4H_2PO_4$ .** При синтезе монокристалла АДР особое внимание обращалось на чистоту исходных веществ. При введении примеси  $Cr^{3+}$  возникли затруднения, связанные с образованием в растворе осадка, который препятствовал вхождению примеси и приводил к замедлению роста самого кристалла. Эти трудности преодолены путем управления кислотностью среды и подбором оптимальной температуры роста.

Кристалл АДР является антисегнетоэлектриком со структурой КДР, построенной из тетраэдров  $PO_4^{3-}$  и  $NH_4^+$  и имеет плотность  $1,799 \text{ г/см}^3$ . Выше температуры Кюри  $T_c=148\text{К}$  он изоморфен кристаллу КДР и имеет параметры решетки  $a=b=7,4991 \text{ \AA}$ ,  $c=7,5493 \text{ \AA}$ . Однако, в отличие от КДР, для каждой произвольной группы  $H_2PO_4$  в упорядоченной фазе заполнены два «верхних» или два «нижних» (по отношению к оси с) протонных состояния, в упорядоченном АДР ( $T \leq 148 \text{ К}$ ) заполнены одно «верхнее» и одно «нижнее» состояния. Фосфатные группы в положениях  $(1/2 \ 1/2 \ 1/2)$ , эквивалентные группам в положениях (000) в высокотемпературной фазе, становятся неэквивалентными при  $T \leq 148 \text{ К}$ . Расстояния O-O в тетраэдре  $PO_4^{3-}$  колеблются от 2,49 до 2,58  $\text{ \AA}$ , расстояние P-O равно 1,57  $\text{ \AA}$ . Соответственно в тетраэдре  $NH_4$  N-N меняется от 1,60 до 1,62  $\text{ \AA}$ , а в расстоянии N-N составляет 1,00  $\text{ \AA}$ . Общий вид структуры представлен на рис. 1.11.

Каждый тетраэдр  $PO_4^{3-}$  окружен двумя  $NH_4^+$  так, что расстояние P-N=3,76  $\text{ \AA}$ . Верхние и нижние ребра этих тетраэдров взаимно параллельны и лежат в плоскостях, параллельных базисной.

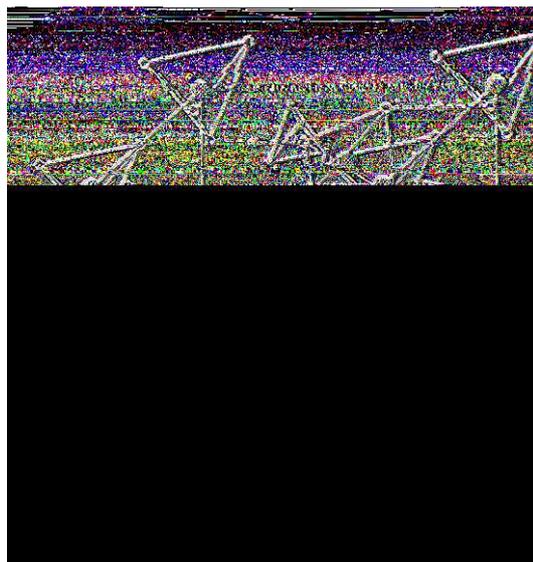


Рис. 1.11. Общий вид кристаллической структуры АДР [51]

Следующими соседями является четыре  $\text{NH}_4^+$  ( $\text{N-P}=4,19 \text{ \AA}$ ) и четыре  $\text{PO}_4^{3-}$  ( $\text{P-P}=4,19 \text{ \AA}$ ). Эти ближайшие четыре тетраэдра  $\text{PO}_4^{3-}$  располагаются так, что расстояние  $\text{O-O}=2,50 \text{ \AA}$  попарно параллельны и лежат в плоскостях, параллельных базисной. Посредине помещаются атомы водорода кислотного остатка, образуя водородную связь  $\text{O} - \text{H} - \text{O}$ .

## 1.9. Выращивания монокристаллов $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

Монокристаллы  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  были выращены из водного раствора соли марки «хч» методом изотермического испарения растворителя при температуре  $40^\circ\text{C}$ . Кристаллы бихромата калия имели короткостолбчатый облик по (001) и оранжево-красную окраску. На рис.1.12 показан общий вид кристалла бихромата калия. Кристаллы  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  относятся к триклинной симметрии, в элементарной ячейке имеются четыре иона  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ .

В триклинной сингонии может быть только два класса [52]: класс I лишенный элементов симметрии и класс I, с центром симметрии. В ряде работ [53, 54] на основании изучения морфологии кристаллов сделан вывод о принадлежности  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  к нецентросимметричному классу I.

Для кристаллов нецентросимметричного класса I триклинной сингонии характерно обнаружение пьезоэлектрических эффектов. Однако экспериментально никакого пьезоэлектрического эффекта в кристаллах бихромата калия не обнаружено [55, 56]. Поэтому авторы этих работ сделали заключение о принадлежности кристаллов  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  к

центросимметричному классу I триклинной сингонии. Такой центросимметричный вариант структуры кристаллов бихромата калия хорошо согласуется с данными рентгенографических исследований [57].

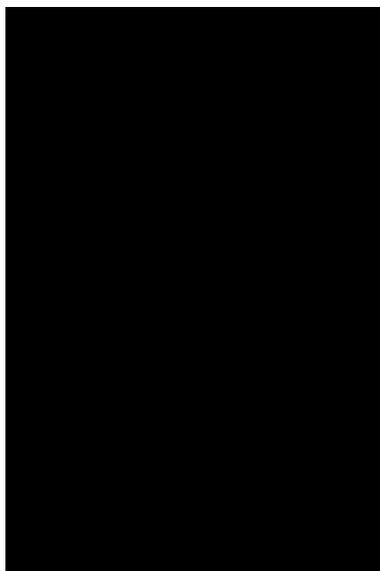


Рис. 1.12. Внешний вид монокристалла  $K_2Cr_2O_7$

Таблица 1.6

Кристаллографические параметры бихроматов щелочных металлов

Кристалл	Сингония	Параметры элементарной ячейки и число формульных единиц в ячейке				Литература
		a $\alpha$	b $\beta$	c $\gamma$	z	
$Li_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$	Моноклинная $B2/c$	13,30 Å $90^0$	7,51 Å $93^0$	7,64 Å $90^0$	4	[59, 60, 61]
$Na_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$	Моноклинная $P2_1$	6,21 Å $90^0$	10,90 Å $95^0$	12,94 Å $90^0$	4	[45, 59, 62]
$K_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$	Триклинная $P_1$ $P_1$	7,52 Å $90^0$	13,40 Å $90^0$ 50	7,40 Å 96,10	4	[45,58,59]

Из вышеизложенного следует, что симметрия кристаллов бихромата калия, установленная по морфологическим признакам, не соответствует симметрии, определенной по физическим свойствам и методом

рентгеноструктурного анализа. Несмотря на это, в таблице 1.6 точечная и пространственная группы кристалла бихромата калия приведены только для случая класса I. В ней приведены также параметры элементарной ячейки этого кристалла. Бихроматы калия, лития и натрия из водных растворов кристаллизуются в виде оранжево-красных кристаллов. Известны три модификации  $K_2Cr_2O_7$ , две из которых принадлежат триклинной и моноклинной сингониям, а симметрия третьей модификации пока остается неизвестной. Параметры элементарной ячейки кристаллов бихроматов калия, лития и натрия приведены в табл. 1.6.

## Литература

1. Каминский А.А. Лазерные кристаллы. -М.: Наука, 1975. 256 С.
2. Микаэлян А.Л., Тер-Микаэлян М.Л., Турнов Ю.Г. Оптические генераторы на твердом теле. // -М.: Советское радио.1967. 384 С.
3. Бирнбаум Дж. Оптические квантовые генераторы. -М.: Советское радио. 1967. 359 С.
4. Некоторые вопросы спектроскопии лазерных кристаллов с ионной структурой. /Воронько Ю.К., Осико В.В., Прохоров А.М., Щербаков И.А. -М.: Наука, 1972. С.3-30.
5. Багдасаров Х.С., Изотова О.Е., Каминский А.А. Оптические и генерационные свойства смешанных кристаллов  $CdF_2-YF_3$ , активированных ионами  $Nd^{3+}$ . //ДАН СССР. 1969. Т.188, №5. С.1042-1044.
6. Оптические материалы для инфракрасной техники. /Воронкова Е.М., Гречушников Б.Н., Дистлер Г.И., Петров И.П. -М.: Наука. 1965. 335 С.
7. Сцинтилляционный метод в радиометрии. /Вяземский В.О., Ломоносов И.И., Писаревский А.Н., и др. -М.: Госкомиздат, 1961. 430С.
8. Аглинцев К.К. Дозиметры ионизирующих излучений. -М.: Гостехиздат, 1957. 503 С.
9. Франк М., Штольц В. Твердотельная дозиметрия ионизирующего излучения. -М.: Атомиздат, 1973. 247 С.
10. Вильке К.Т. Выращивание кристаллов. -Л.: Недра, 1977. 600 с.
- 11 . Лодиз Р.А., Паркер Р. П. Рост монокристаллов. –М.: Мир, 1974. 540с.
12. Чернов А.А., Гиваргизов Е.И. Кузнецов В.А. и др. Современная кристаллография. – М.: Наука, 1980. Т. 3. 408с.

13. Петров Т.Г., Трейвус Е.Б., Касаткин П.Г. и др. Выращивание кристаллов из раствора. – Л.: Недра, 1983. 200с.
14. Yokotani A., Koide H., Yomanuro K. et. al. //Rev. Laser. Eng. – 1983. V. 11, №2. P. 162-165.
15. Yokotani A., Koide H., Yomanuro K. //Tehnology Reports of the Osaka University. 1983. V. 33, №172. P. 301-310.
16. Bennet R.C. //Chem. Eng. Progr. V. 80, №3. P. 89-92.
17. Гаврилова И.В., Козин В.Б. Авт. свид. СССР № 425420. 1971.
18. Козловский М.И., Которобай А.В. //Рост кристаллов. -М.: Наука, 1985. Т. 6. С. 9-12.
19. Беспалов В.И., Бредихин В.И., Ершов В.П. //Квант. Электроника. 1982. Т. 9, № 11. С. 2243-2250.
20. Петров Т.Г., Трейвус Е.Б. //Кристаллография. 1960. Т. 5, № 3. С. 452-460.
21. Белюстин А.В. //Кристаллография. 1961. Т. 6, № 5. С. 807-810.
22. Krasinski M., Sorolowsky T., Wojciechowsky B. //Cryst. Res. And Technol. 1982. V. 17, №2. P. 205-210.
23. Glazunov A., On the nature of crystallization centre. Bull. Internat. Ac. Sc. Boheme 1 (1931).
24. McIntosh D., Trans. Roy. Soc. Canada 13, 265 919. (Затравки глауберовой соли могут вызвать кристаллизацию, если их размеры больше определенной величины.).
25. Meyer J. und Pfaff W., Zur Kenntnis der Kristallisation von Schmelzen, Zeits. Anorg. Chem. 217, 257 (1934). (Фильтрация расплава или раствора способствует сохранению переохлажденных жидкостей.).
26. Коган В.Б., Огородников С.К., Кафаров В.В. Справочник по растворимости. //-М.: Наука, Т.33. 1969. 1170 С.
27. Ziegler C.E. The crystal structure of Lithium Sulphate mono-hydrate. //Zs.Krist.1934. Bd.89, №4. P. 456-461.
28. Larson A.S., Helmgolz L. Redetermination of the crystal structure of Lithium Sulphate mono-hydrate  $\text{Li}_2\text{SO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ . //J.Chem. Phys. 1954. V.22, №12. P. 2049-2050.
29. Нейтронографическая локализация атомов водорода в структуре моногидрата сульфата лития  $\text{Li}_2\text{SO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$  Озеров Р.П., Фыкин Л.Е., Раннев Н.В. Жданов Г.С. //Докл.АН СССР. 1963. Т.148, №5. С.1069-1072.

30. Bradley A.I. The crystal structure of Lithium potassium sulphate. //Phil. Mag. 1925. V. 49, N. 16. P. 1225-1237.
31. Сандомирский П.А., Мешалкин С.С., Рожденственская И.В. Кристаллическая структура А-фазы  $\text{LiKSO}_4$ . //Кристаллография, 1978, Т.23, вып.1. С. 124-127.
32. 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.
33. Перекалина З.Б., Климова А.Ю., Беляев Л.М. Оптическая активность  $\text{KLiSO}_4$  с примесью хрома. //Кристаллография, 1978. Т.23, вып.1. С. 124-127.
34. Tomaszewski P.E., Likaszewicz. K. Orthorombic Low-temperature Phase of  $\text{LiKSO}_4$ . //Phys. Stat. Sol (a). 1982. V.71. №1. P.k53-k55.
35. New phase transition in  $\text{LiKSO}_4$ . Bansal M.L., Deb S.K., Roy A.P., Sahni V.E. //Solidi. State. Comun. 1980. V.36, №12. P.1047-1050.
36. Hilmy M.E. Structural crystallographic relation between Sodium Sulphate and some other syntetic sulphate minerals. //The american Mineralogist. 1953. V. 38, №1. P. 118-135.
37. Morosin B., Smith D.L. The crystal structure Lithium Sodium Sulphate. //Acta Cryst. 1967. V. 22. P. 906-910.
38. Okada K., Ossaka Y. Structures of Potassium Sodium Sulphate and TriPotassium Sodium Sulphate. //Acta Cryst. 1980. V. 36. P. 919-921.
39. Шаршеев К.Ш., Боромбаев М.К., Мусаев К.М. Исследование кристаллической структуры монокристаллов  $\text{KNaSO}_4$ . //Тез. докл. 1-й Респ. конф. молодых учителей и преподавателей физики. -Фрунзе, 1990. С. 139.
40. Александров К.С. Безносиков Б.В. Структурные фазовые переходы в кристаллах (семейство сульфата калия). -Новосибирск: Наука, 1993. 287 С.
41. Коган В.Б., Фридман В.М., Кафаров В.В. Справочник по растворимости. Бинарные системы. Книга первая. – М.: -Л.: 1961. Т. 1. С. 128-129.
42. Здановский А.Б., Соловьева Е.Ф., Эзрохи Л.Л., Ляховская Е.И. Справочник по растворимости солевых систем. – Л.: 1961. Т. 3. –С 22-25.
43. Ионна Ф., Шираке Д. Сегнетоэлектрические кристаллы. – М.: Мир, 1965. 346 С.
44. Рез И.С. Кристаллы с нелинейной поляризуемостью. //Успехи физ. Наук. – 1967. Т. 93, вып. 4. С. 633-674.
45. Винчелл А.Н., Винчелл Г. Оптические свойства искусственных минералов. – М.: Мир, 1967. 526с.
46. Акустические кристаллы. /А.А. Блистанов., В.С. Андаренко, Н.В. Переломова и др. –М.: Наука, 1982. 632 с.
47. Кенциг В. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. – М.: ИЛ, 1960. 234с.

48. Nicula AI., Peteaeny M., Hagan C. Superhyperfine interactions in KDP:  $\text{Cu}^{2+}$  single crystal. //Studia Univ. Bales- Bolyai Physica. – 1978. V. 2. P. 46-51.
49. Kobayashi T. Electron paramagnetic resonance study of potassium Dihydrogen Phosphate Doped with  $\text{Cr}^{3+}$  Ions. //J. Phys. Sos. Jap. – 1973. V. 35, N 2. P. 558-557.
50. Желудев И.С. Физика кристаллических диэлектриков. –М.: Наука, 1968. 463с.
51. Коломийчук В.Н. Электронографическое исследование параэлектрической фазы дигидрофосфата аммония. //Кристаллография. – 1965. Т. 13. С. 519-521.
52. Шаскольская М.П. Кристаллография. –М.: Высш. школа, 1976-392с.
53. Schubnikov A.W. Uber die Symmetrie der Krystall von Kaliumdichromat. //Zs. Krist. – 1931. V. 76. P.469-471.
54. Парвов В.Ф., Шубников А.В. О гранях с нулевой скорости роста на кристалле  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  //Кристаллография. – 1964. Т. 9, вып. 3. С. 435-436.
55. Flings S., Terpstra P. Prufung einiger Kristallarten aur Piezelektriziat. //Zs. Krist. – 1928. V. 67. P. 279-281.
56. Подиско В.С. Исследование свойств кристаллов двухромовоокислого калия. //Тр. ин-та / Ин-т кристаллографии АН СССР, 1954. Вып. 9. С. 327-333.
57. Kuzmin E.A., Пjukhin V.V. Kharitonov Yu. A., Belov N.V. Crystal structure of  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  and structural aspect of its morphology. //Kristall und Tehnik. – 1968. V. 4, N4. p. 441-446.
58. Справочник химика. – Т.2. – М.: Химия, 1964. 1168с.
59. Рипан Р., Чотяну И. Неограническая химия. Т. I. –М.: Мир, 1971. 560с.
60. Датт И.Д., Раннев И.В., Баличева Т.Г., Озеров Р.П. Кристаллическая структура бихромата лития дигидрата  $\text{Li}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . //Кристаллография. 1970. Т.15. №5. С. 949-952.
61. Булка Г.Р. Винокуров В.М., Кузьмин Э.А., Харитонов Ю.А., Белов Н.В. Локализация протонов в кристаллических структурах  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Li}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  при помощи протонного магнитного резонанса //Кристаллография. 1973. Т. 18. №5 С. 984-987.
62. Харитонов Ю.А., Кузьмин Э.А., Белов Н.В. Кристаллическая структура хромпика  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . //ДАН СССР. 1969. Т.86. № 1. С.96-99.

## ГЛАВА 2

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА И ОБРАБОТКИ ДАННЫХ

#### 2.1. Приготовление образцов для исследования и проведения измерений

При изучении спектров оптического поглощения исследуемых кристаллов использовались спектрофотометры “Unicam-100” и Specord UV-ViS. Спектры оптического поглощения регистрировались при комнатной температуре и температуре жидкого азота. Использовались образцы размером 20×8×3 мм.

Спектры электронного парамагнитного резонанса регистрировались на радиоспектрометрах РЭ-1301, РЭ-1306 и РЭ-1307, работающих в трехсантиметровом диапазоне и на радиоспектрометре Q-полосы РЭ-1308. Высокополевые линии исследовались на радиоспектрометре Q-полосы “Varian E-112” в лаборатории спектроскопии кристаллов Института кристаллографии РАН. Размеры образцов для радиоспектрометров X-полосы были равны 4×4×3 мм, а для радиоспектрометров Q-полосы 3×2×1,5 мм. Для измерения напряженности магнитного поля применялись измерители магнитной индукции Ш1-1, Ш1-8 и частотомер ЧЗ-44. Если анизотропия линий электронного парамагнитного резонанса была незначительна, то при снятии угловой зависимости в качестве эталонов использовался ДФПГ с  $g=2,0036$  или калиброванный образец для ЭПР-спектроскопии на основе двухвалентного марганца в окиси магния. Главные значения компонентов  $g$ -тензора, характеризующие ионы  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{5+}$  и  $\text{Cu}^{2+}$ , вычислялись на ЭВМ с точностью до 0,001, аналогичные значения  $g$ -факторов для радикалов в облученных кристаллах сложных сульфатов щелочных металлов вычислены с точностью до 0,0005.

Измерения ЭПР проводились при комнатной температуре и при температуре жидкого азота с использованием криостатов с холодным “пальцем”. Криостаты с холодным “пальцем” используются с обычными резонаторами, рассчитанными на работу при комнатной температуре, охлаждается только образец, который погружен в охлаждающую жидкость или находится с ней в тепловом контакте. Система с погружением легко позволяет замену и вращение образцов. Криостаты с холодным “пальцем” позволяют работать только при температуре имеющихся охлаждающих

жидкостей. Поэтому для съемки спектра ЭПР в интервале температур от +200°C до - 200°C применялся проточный газовый криостат. Для образования радикалов и изменения валентности примесных ионов применялись рентгеновские лучи. Образцы облучались на рентгеновском аппарате УРС-70 с трубкой УБПВУ-60 с вольфрамовым антикатодом при напряжении 55 кВ и силе тока 10 мА.

При изучении угловых зависимостей линий в ЭПР использовалась ортогональная система координат “ $ab^*c$ ”, в которой ось “ $b^*$ ” перпендикулярна к кристаллографическим осям “ $a$ ” и “ $c$ ”. В некоторых случаях, когда спектры радикалов оказались сложными, для упрощения спектров образцы подвергались отжигу. Так как все исследуемые примесные и радиационные центры в кристаллах сложных сульфатов щелочных металлов являются парамагнитными (кроме  $Cr^{6+}$ ), то аттестация кристаллов на примесь была проведена методом ЭПР. Для установления валентности, приобретаемой примесными ионами хрома в результате облучения, использовался метод исследования сдвига рентгеновской  $K \alpha_1$ -линии. Измерения проводились на приборе ФРС-КД-1, созданном в Институте физики металлов УНЦ РАН (г. Екатеринбург). Рентгеновские эмиссионные линии хрома возбуждались рентгеновским излучением от трубки с медным антикатодом, работающей при напряжении 42 кВ и силе тока 80 мА. Точность измерений составляла  $\pm 0,12$  эВ.

Термостимулированная экзоэлектронная эмиссия (ТСЭЭ) измерялась в камере с “безмасляным” вакуумом  $10^{-4}$  Па.

Вакуумная система установки состояла из насосов предварительной откачки ЦВН-1,5-3, создающих разрежение  $5 \cdot 10^{-2}$  Па, и электромагниторазрядного насоса НМДО-0,25-1 (НОРД-250). В качестве детектора электронов использовался вторично-электронный умножитель ВЭЦ-6.

Образцы возбуждались рентгеновским излучением и электронной бомбардировкой. Для рентгеновского облучения образцов на воздухе использовался аппарат УРС-55а (трубка с Fe-анодом), облучение проводилось коллимированным пучком ( $V=40$ кВ;  $I=15$ мА,  $t=40$  мин). Возбуждалась центральная часть образца с целью устранения краевых эффектов. Доза облучения контролировалась дозиметром типа 27 012.

Электронная бомбардировка осуществлялась с помощью специальной пушки с радиально-симметричным пучком. Энергия электронов – 3 кэВ, ток пучка - 25мкА, время бомбардировки варьировалась от 30 с до 3 мин.

Образец нагревался по программе, обеспечивающей постоянную скорость повышения температуры (0,3 К/с) в диапазоне 80-500 К.

Регистрация термостимулированной люминесценции (ТСЛ) проводилась с помощью этой же установки с использованием ФЭУ-102. Измерение ТСЭЭ и ТСЛ осуществлялось одновременно.

## **2.2. Оптические спектры поглощения кристаллов**

### **2.2.1. Исследование кристаллов методом оптического поглощения**

Спектроскопия – раздел физики, посвященный изучению спектров электромагнитного излучения. По типам исследуемых объектов спектроскопию разделяют на атомную, молекулярную и спектроскопии кристаллов.

Спектроскопия кристаллов – раздел спектроскопии посвященный изучению различных типов оптических спектров кристаллов для получения информации об их свойствах и строении. В частности с помощью спектроскопии кристаллов можно получить данные о структуре кристаллической решетки, о характеристиках дефектов (примесных центров и центров, образованных радиационным воздействием) в кристаллах.

Спектры кристаллов включают в себя оптические спектры поглощения, люминесценции, фотопроводимости, комбинационного рассеяния и отражения, возникающие при взаимодействия света с кристаллом и лежащие в оптическом диапазоне длин волн (от ИК до УФ области). Для измерения спектров поглощения кристаллов применяются спектрофотометры, которые позволяют сравнить измеряемый поток с эталонным потоком для длин волн излучения. Спектрофотометры делятся на три вида:

1. Сложные (универсальные) –  $R=10^3-10^4$ .
2. Среднего класса –  $R=10^3$ .
3. Простые –  $R=100-300$ .

где,  $R=\lambda/\delta\lambda$  – спектральная разрешающая способность. Здесь  $\lambda$  – длина волны,  $\delta\lambda$  – спектральная разрешенность.

При равенстве потоков излучения И в двух пучках (рис.2.1), проходящих через образец О и фотометрический клин К и попеременно посылаемых модулятором М на входную щель монохроматора Ф система находится в равновесии – клин – К неподвижен. С изменением  $\lambda$  при сканировании пропускающая способность образца меняется, и равновесие нарушается вследствие чего возникает разбаланс, который усиливается и подается направляющей движением клина и связанным с ним пером. Диапазон перемещения клина согласуется со шкалой регистратора коэффициента пропускания образца.

Обычно спектрофотометр записывает коэффициент пропускания  $T$  (в %) или оптическая плотность  $D = \lg T$  ( $0 \leq T \leq 1$ ) в зависимости от  $\lambda$  или  $\nu$  (рис 2.2).

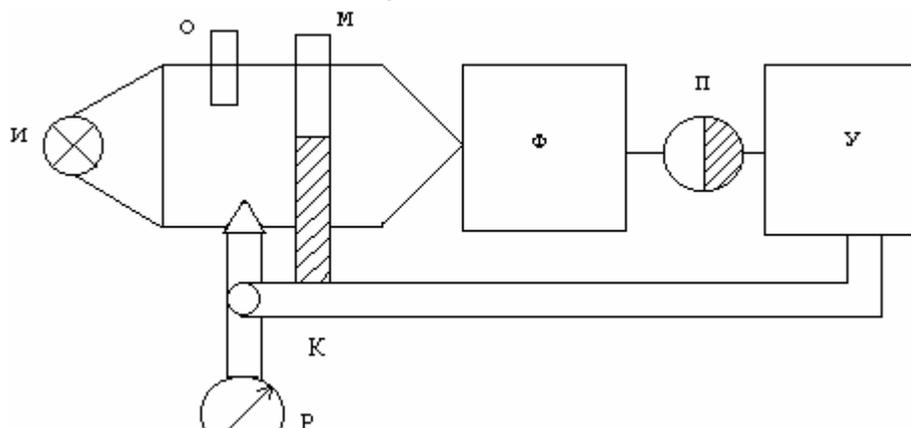


Рис. 2.1. Принципиальная схема спектрофотометра. И – источник излучения, М - оптический модулятор, О- исследуемый образец, Ф- сканирующий фильтр, У- усилитель и преобразователь сигналов приемника, Р- регистратор (самописец).

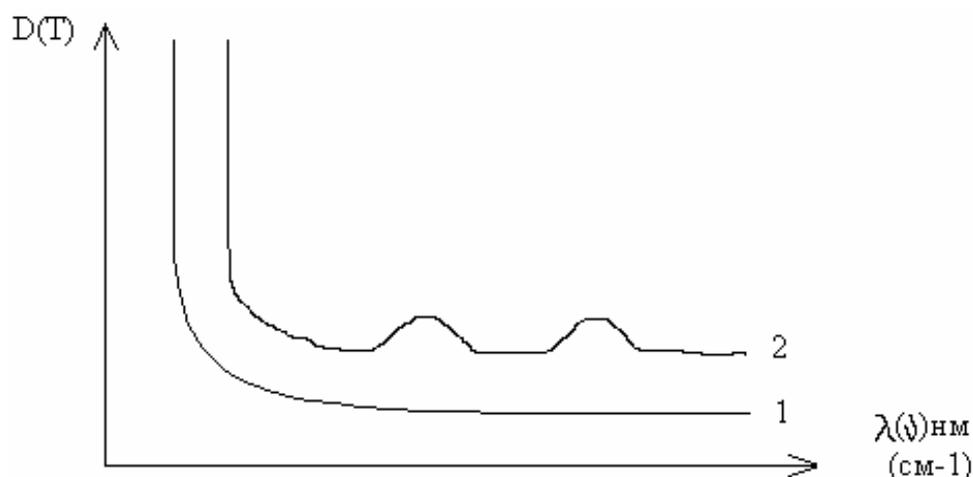


Рис. 2.2. Примерный спектр поглощения кристалла.  
1-чистого; 2- примесного

Результаты исследования с применением спектрофотометра изображаются в двумерной шкале:  $\lambda$  – абсцисса, D или T – ордината.

Спектры кристаллов обусловлены квантовыми переходами между уровнями энергии, так и примесями кристалла. Спектры примесных атомов переходных и редкоземельных групп имеют узкие ( $\sim 10 \text{ см}^{-1}$ ) линии поглощения и люминесценции, т.к. оптические переходы в этих элементах осуществляется электронами внутренних оболочек, экранированных от влияния ионов соседних атомов. В кристаллическом поле уровни энергии примесного атома (иона) расщепляются. По характеру расщепления можно судить о симметрии кристаллического поля.

### 2.2.2. Параметры спектров поглощения

При прохождении монохроматического света через кристалл (или раствор) (рис. 2.1.) в тот момент, когда длина его волны (его энергия) будет соответствовать разности энергетических уровней иона в кристалле, происходит поглощение энергии света, сопровождающееся ослаблением его интенсивности, что приводит к появлению полосы поглощения в оптическом спектре кристалла. Эти энергетические уровни – это уровни иона, расщепленные кристаллическим полем. Разность энергий – это разность между уровнем основного состояния, принимаемым за нуль, и одним из возбужденных уровней. Условие поглощения — равенство энергии монохроматического света  $E = h\nu$  и разности  $E_{\text{возб}} - E_{\text{осн}}$ :

$$h\nu = E_{\text{возб}} - E_{\text{осн}}$$

Переход из основного состояния в возбужденное отвечает переводу электронов в одну из возбужденных конфигураций, образующихся под действием кристаллического поля. Например, в случае  $d^1$ -конфигурации электрон переходит с  $t_{2g}^1$  – орбиталей ( $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$ ,  $d_{xz}$ ) на  $e_g^1$  – орбитали ( $d_{x^2-y^2}$ ,  $d_{z^2}$ ) разделенные кристаллическим полем.

Полосы поглощения соответствуют энергиям уровней иона в кристалле, а спектры поглощения дают основной экспериментальный материал об уровнях иона в конкретных кристаллах.

Разность энергий между уровнями ионов с заполненными оболочками, не расщепляющимися в кристаллах (термы  $S$  – преобразуются как  $A_1$ ) в большинстве случаев очень велика и соответствует переходам в дальней ультрафиолетовой области или в области ультрамягких рентгеновских лучей.

Только уровни ионов с незаполненными  $d$ - и  $f$ -оболочками расщепляются кристаллическими полями, и сила кристаллического поля такова, что разность энергий расщепленных уровней соответствует энергиям видимой области спектра и примыкающим к ней ближней инфракрасной (ИК) и ближней ультрафиолетовой (УФ) областям.

**Единицы измерения энергии оптических переходов.** Поскольку положение уровней энергии иона в кристалле определяется положением полосы поглощения в оптическом спектре, постольку энергия уровней чаще выражается в частотах полос поглощения, т.е. существует двойственность в обозначении: уровни энергии могут указываться в частотах соответствующих им переходов, а полосы поглощения – не только в длинах волн и частотах, но и в единицах энергии переходов.

Энергия перехода измеряется в эргах. Но поскольку оптической области спектра отвечают энергии порядка  $10^{-11}$ - $10^{-12}$  эрг, то энергии оптических переходов обычно измеряют в электрон-вольтах ( $1 \text{ эВ} = 1,602 \cdot 10^{-12}$  эрг). Видимая область спектра охватывает значения порядка 1,5-3 эВ.

Однако и электрон-вольты удобны лишь для указания примерной величины энергии перехода; для более точного определения положения уровней используют частоту перехода  $\nu$ , пропорциональную энергии. Частота  $\nu$  может выражаться в  $\text{сек}^{-1}$ , как это принято в радиоспектроскопии ( $\text{сек}^{-1} = \text{Гц}$ ) – в оптической области им соответствуют частоты порядка  $10^{14}$ - $10^{15} \text{ сек}^{-1}$ , или в волновых числах  $\bar{\nu}$  ( $\text{см}^{-1}$ ). Частота  $\nu$  обратно длине волны:  $\bar{\nu} (\text{см}^{-1}) = 1/\lambda (\text{см})$ , или  $\bar{\nu} \lambda = 1$ . Таким образом:

$$E = h\nu \text{ (эрг} = \text{эрг} \cdot \text{сек} \cdot \text{сек}^{-1}), \nu = \bar{\nu} c \text{ (сек}^{-1} = \text{см}^{-1} \cdot \text{см} \cdot \text{сек}^{-1}), \bar{\nu} = 1/\lambda (\text{см}^{-1} = 1/\text{см}); \bar{\nu} = \nu/c \text{ (см}^{-1} = \text{сек}^{-1}/\text{см} \cdot \text{сек}^{-1}), \nu \lambda = c \text{ (сек}^{-1} \cdot \text{см} = \text{см} \cdot \text{сек}^{-1}).$$

Полезно запомнить соотношение между длиной волны в нм, частотой в  $\text{см}^{-1}$  и энергией в эВ, поскольку в качестве шкалы оптических спектров употребляются все три единицы измерения:

$$\lambda (\text{нм}) \bar{\nu} (\text{см}^{-1}) = 10^7, \text{ так как } \lambda (\text{см}) \bar{\nu} (\text{см}^{-1}) = 1, \text{ а } 1 \text{ см} = 10^7 \text{ нм.}$$

$$1 \text{ эВ} = 8066 \text{ см}^{-1} \approx 1240 \text{ нм}; E(\text{эВ}) \lambda (\text{нм}) \approx 1240^*;$$

$$E (\text{эВ}) / \bar{\nu} (\text{см}^{-1}) = 1240 \cdot 10^{-7} = 1,24 \cdot 10^{-4};$$

$$1 \text{ см}^{-1} = 10^{-7} \text{ нм}; 10\,000 \text{ см}^{-1} = 1000 \text{ нм} = 1 \mu; 1 \text{ см} = 10^8 \text{ \AA} = 10^7 \text{ нм};$$

$$1 \text{ нм} = 10^8 \text{ \AA}.$$

Следует отметить, что изображение спектра в длинах волн, а не в  $\text{см}^{-1}$  (или эВ), искажает форму линий; спектр уширяется, что особенно заметно при переходе из видимой в ближнюю инфракрасную область.

**Интенсивность поглощения.** Если положение полосы поглощения связано с разностью энергетических уровней, то ее интенсивность (I) определяется величиной интеграла произведения волновых функций основного и возбужденного состояний и момента перехода между ними, например для  $\text{Cr}^{3+}$ :

---

\* Удобно запомнить, незначительно поступившись точностью:  $\text{эВ} \cdot \text{нм} = 1234, \text{ эВ} = 1234,10^{-7} \text{ см}^{-1}$ .

$$I = \int \psi_{4A_2} \cdot M \cdot \psi_{4T_1} \quad (2.1)$$

где  $\psi_{4A_2}$  – волновая функция состояния  ${}^4A_2$ ;  $\psi_{4T_1}$  – волновая функция состояния  ${}^4T_1$ ;  $M$  — электрический дипольный переход между этими состояниями (магнитный дипольный и электрический квадрупольный переходы имеют на несколько порядков меньшую интенсивность).

При равенстве нулю произведения этих состояний и момента перехода интенсивность равна нулю – переход запрещен; при отличии от нуля – переход разрешен. Равенство или неравенство нулю следуют уже из простых соображений симметрии, приводящих к правилам отбора. Интенсивность же разрешенных переходов определяется с помощью силы осциллятора  $f$ , которая может быть вычислена из следующего выражения:

$$f = \frac{mc^2}{\pi e^2} \int \psi_1 M \psi_2 d\tau, \quad (2.2)$$

где величина перед интегралом — атомные постоянные ( $m$  и  $e$  – масса и заряд электрона,  $c$  – скорость света), а интеграл – величина, определяемая особенностями основного и возбужденного состояний.

Название «сила осциллятора» происходит из классической модели.

Сила осциллятора обычно измеряется из спектров поглощения:

$$f = \frac{mc^2}{\pi e^2} \int \epsilon d\nu, \quad (2.3)$$

перехода между состояниями, представляемыми как колеблющаяся (осциллирующая) система, где интеграл  $\int \epsilon d\nu$ , численно равный  $\int \psi_1 M \psi_2 d\tau$ , представляет экспериментально определяемую величину поглощения;

$\epsilon$  — молярный коэффициент поглощения;

$\nu$  — частота.

В таком случае это выражение для силы осциллятора  $f$  представляет уравнение, описывающее изменение поглощения с частотой, а сам интеграл соответствует площади под кривой поглощения.

Интенсивность поглощения (как это следует из ее физического смысла) – это свойство отдельных переходов между данными парами уровней поглощающего иона в кристалле (или растворе). Поэтому при одинаковой концентрации иона интенсивность поглощения будет различной в зависимости даже от деталей локальной симметрии, так как в разных точечных группах будут разные переходы. Например, для  $Cr^{3+}$ , вместо  ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$  в периклазе (кубическая симметрия  $O_h$ ), в шпинели (локальная симметрия  $Cr^{3+} D_{3d}$ ) появляется переход  ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4E_g$ , в берилле ( $D_3$ ) – переход  ${}^4A \rightarrow {}^4E$ , в корунде ( $C_3$ ) – переход  ${}^4A \rightarrow {}^4E$ . Более того, даже при одинаковой локальной симметрии особенности состояний иона в

данном соединении также влияют (но в небольшой степени) на интенсивность поглощения.

Для приведения экспериментально измеряемой интенсивности поглощения к сравнимым величинам необходимо, прежде всего, учесть зависимость ее от толщины кристалла и концентрации поглощающего иона.

Зависимость от толщины кристалла выражается законом Бугера-Ламберта, который сводится просто к определению, что каждый последующий слой вещества поглощает одинаково, но это соответствует показательной (экспоненциальной) зависимости поглощения от толщины. Эта зависимость получается следующим образом.

Обозначим интенсивность первоначального потока света, входящего в кристалл, через  $I_0$ , а интенсивность света, прошедшего через первый слой вещества, через  $I_1$ . Тогда  $I_1/I_0 = T$ , или  $I_1 = I_0 T$ , где  $T$  – пропускание положительная дробь, показывающая, во сколько раз  $I_1$  меньше  $I_0$ . При вхождении уже ослабленного потока света  $I_1$  в следующий слой ситуация повторяется:  $I_2 = I_1 T$ , или  $I_2 = I_0 T^2$ , что и приводит к общему закону:  $I = I_0 T^t$ , или  $\ln I/I_0 = t \ln T$ , где  $t$  – толщина кристалла;  $\ln T$  – натуральный логарифм дроби, поэтому  $T = e^{-\alpha}$ , где  $\alpha$  – коэффициент поглощения. Отсюда и получается закон Бугера — Ламберта:

$$I = I_0 e^{-\alpha t}, \text{ или } \ln I/I_0 = \ln T = -\alpha t, \text{ или } \ln I_0/I = \ln 1/T = \alpha t.$$

$$\lg \frac{I_0}{I} = \lg \frac{1}{T} = D \text{ называют оптической плотностью. Заметим, что}$$

показательный закон поглощения  $I = I_0 e^{-\alpha t}$  является общим для всех видов электромагнитного излучения, включая рентгеновские и гамма-лучи.

### 2.2.3. Методика обработки результатов измерения спектров оптического поглощения ионов $\text{Cr}^{n+}$ и $\text{Cu}^{2+}$

**Хром  $3d^0:\text{Cr}^{6+}$ .** Шестивалентный хром часто встречается в виде тетраэдрических комплексов  $\text{CrO}_4^{2-}$ . Поскольку это состояние хрома диамагнитно и для изучения его неприменим метод ЭПР, информация об этих молекулярных ионах в кристаллах может быть получена в результате изучения электронных и колебательных спектров.

В этом наиболее стабильном валентном состоянии хром не имеет свободных d-электронов и, следовательно, не должен давать спектр оптического поглощения, обусловленного кристаллическим полем. Поэтому поглощение иона  $\text{Cr}^{6+}$  не обусловлено d-d переходами, а связано с переходами заряда от лигандов к атомам металла. Для ионов  $\text{Cr}^{6+}$  в кристаллах характерны наблюдающиеся полосы поглощения в областях 250, 200 и 360 нм. Эти полосы поглощения могут быть интерпретированы на основе переходов между молекулярными орбиталями комплексного

иона [1-3]. Все три полосы поглощения отнесены к одному и тому же электронному переходу  $A_1-T_2$ , но связаны с переходами между разными орбиталями ( $t_1 \beta 4t_2$  для полос при 246-250 нм,  $3t_1 \beta 2e$  для 258-262 нм и  $t_2 \beta 2e$  для 360-366 нм). В спектрах, измеренных при температуре жидкого азота, обнаруживается тонкая структура длинноволновой полосы. Эта тонкая структура обусловлена взаимодействием электронного перехода с полносимметричным колебанием  $\nu_1$  иона  $CrO_4^{2-}$ .

**Хром  $3d^1:Cr^{5+}$ .** Ионы  $Cr^{5+}$  обладают электронной конфигурацией  $3d^1$  и им принадлежит только терм  ${}^2D$ . Под действием электростатического поля октаэдрической симметрии (группа  $O_h$ ) этот терм расщепляется на два:  ${}^2T_2$  и  ${}^2E$ , разность энергий которых равна  $10 Dq$ , причем нижним является терм  ${}^2T_2$ . В тетраэдрическом поле группа (группа  $T_d$ ) терм  ${}^2D$  также расщепляется на два терма:  ${}^2T_2$  и  ${}^2E$ , но нижним термом является уже терм  ${}^2E$ . Переходу  ${}^2T_2 \leftrightarrow {}^2E$  соответствует широкая полоса поглощения света. При переходе от октаэдрического поля к тетраэдрическому изменяется знак  $Dq$ . Таким образом, у ионов  $Cr^{5+}$  в различных к.ч. наблюдается широкая полоса с максимумами в разных областях спектра.

**Хром  $3d^3:Cr^{3+}$ .** Расчет спектров оптического поглощения примесного иона  $Cr^{3+}$  сводится к определению параметров кристаллического поля с использованием экспериментальных данных в сочетании с полуэмпирическими соотношениями.

Для иона  $Cr^{3+}$  характерно появление двух широких интенсивных полос поглощения в видимой области спектра, соответствующих переходам между уровнями  ${}^4A_{2g}(F) \rightarrow {}^4T_{2g}(F)$ ,  ${}^4A_{2g}(F) \rightarrow {}^4T_{1g}(F)$ , и третьей широкой полосы в ультрафиолетовой области, менее интенсивной и обусловленной переходом  ${}^4A_{2g}(F) \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$ .

Все эти уровни являются вырожденными, и значительная часть вырождения устраняется полями более низкой, чем кубическая, симметрии и спин-орбитальными взаимодействиями. При снятии вырождения эти уровни расщепляются на подуровни, но это расщепление обычно значительно меньше, чем расщепление, обуславливаемое октаэдрической компонентой кристаллического поля. Поэтому для интерпретации оптических данных вполне достаточно, применения теории кристаллического поля.

Сначала устанавливается связь полос поглощения с определенными переходами по известной диаграмме Танабе и Сугано [4]. После соответствующей идентификации спектроскопические параметры, характеризующие ион  $Cr^{3+}$  в кристалле, определяются из эмпирических соотношений [5]:

$$\begin{aligned}
{}^4A_{2g}(F) \rightarrow {}^4T_{1g}(F) &= \Delta = 10Dq, \\
{}^4A_{2g}(F) \rightarrow {}^4T_{1g}(F) &= 7,5B + 1,5\Delta^-(v^-), \\
{}^4A_{2g}(F) \rightarrow {}^4T_{1g}(P) &= 7,5B + 1,5\Delta^+(v^+), \\
{}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{1g}(P) &= 2(v^-)
\end{aligned}
\tag{2.4}$$

где  $(v^-) = \frac{1}{2} [(9B - \Delta)^2 + 144B^2]$ .

Здесь  $Dq$  - параметр кубического кристаллического поля.  $B$ -параметр межэлектронного взаимодействия. Наиболее точный расчет спектров оптического поглощения производится с использованием электронно-вычислительных машин. Путем минимизации функций многих переменных с использованием различных методов (метод градиентов, координатного спуска, квадратичной аппроксимации и т.д.) подбираются такие значения  $Dq$ ,  $B$  и  $C$ , которые дают наилучшее совпадение вычисленных и наблюдавшихся разностей энергии уровней.

Такой расчет при использовании ЭВМ с учетом поправки Трисса нами проделан в лаборатории спектроскопии кристаллов Института кристаллографии РАН им. А.В. Шубникова.

**Медь  $3d^9:Cu^{2+}$ .** Свободному иону  $Cu^{2+}$  с электронной конфигурацией  $3d^9$ , как и ионам  $Cr^{5+}$  с конфигурацией  $3d^1$ , принадлежит только один терм  ${}^2D$ . В октаэдрическом поле пятикратно вырожденное основное состояние  ${}^2D$  расщепляется на нижний дублет  ${}^2E_g$  и верхний триплет  ${}^2T_{2g}$ . Поэтому для кристаллов, содержащих ионы  $Cu^{2+}$  в кубическом кристаллическом поле, должна наблюдаться только одна широкая полоса поглощения, соответствующая электронному переходу  ${}^2E_g \rightarrow {}^2T_{2g}$ . Разность энергий между этими энергетическими уровнями равна  $10 Dq$ , так что положение этой полосы оптического поглощения определяет силу кубического кристаллического поля.

Однако ионы  $Cu^{2+}$  в кристаллах редко находятся в правильном (неискаженном) октаэдрическом окружении. Наиболее часто встречается тетрагональное искажение октаэдра, что приводит к понижению симметрии центра. При понижении симметрии окружения иона  $Cu^{2+}$  изменяется вид спектра поглощения. Вместо одной широкой полосы, характерной для иона меди в правильном октаэдрическом окружении, при тетрагональном искажении кристаллического поля должны наблюдаться две полосы поглощения, часто неразрешающиеся. При ромбическом искажении число их увеличивается до трех, при сильной тетрагональности - до четырех. При наличии в структуре кристалла ионов  $Cu^{2+}$ , находящихся в положениях с различной симметрией окружения, спектр поглощения кристалла будет представлять собой суперпозицию соответствующих спектров.

Для ионов  $Cu^{2+}$  в тетраэдрической координации нижним является терм  ${}^2T_{2g}$ , а верхним  ${}^2E_g$ . Поэтому полосы поглощения октаэдрических и тетраэдрических комплексов лежат в разной области спектра.

## 2.2.4. Электронный парамагнитный резонанс монокристаллов.

### Введение

Большая часть наших сведений о структуре веществ, в частности о структуре молекул, получена путем анализа молекулярных спектров поглощения. Эти спектры получают, как отмечено выше (см. 2.2.), измеряя ослабление потока электромагнитного излучения при прохождении через образец в зависимости от длины волны (или частоты) излучения. Линии или полосы в спектре соответствуют переходам между уровнями энергии в молекуле таким образом, что частоты линий и полос являются мерой энергетического интервала, разделяющего два уровня.

Электромагнитное излучение можно рассматривать как связанные между собой электрическое и магнитное поля, колеблющиеся перпендикулярно друг другу и направлению распространения. В большинстве случаев с молекулами взаимодействует электрическая компонента поля. Для того чтобы было возможно поглощение излучения, должны выполняться два условия: 1) энергия кванта излучения должна соответствовать интервалу между энергетическими уровнями в молекуле; 2) колеблющееся электрическое поле должно приводить к возникновению осциллирующего электрического диполя в молекуле. Например, электромагнитное излучение микроволнового диапазона взаимодействует молекулами, имеющими постоянный электрический диполь (HCl). При этом осциллирующий электрический диполь возникает благодаря вращению молекулы. Точно так же инфракрасное излучение взаимодействует лишь с такими колебательными степенями свободы, которые обеспечивают изменение *электрического дипольного момента молекул*.

Следует ожидать, что молекула с постоянным магнитным диполем будет взаимодействовать с магнитной компонентой электромагнитного излучения. Обычно даже при облучении молекул в широком диапазоне частоты не удается обнаружить поглощения, которое можно было бы приписать магнитным взаимодействиям. Однако если образец поместить в статическое магнитное поле, на одной или нескольких характеристических частотах можно обнаружить поглощения, обусловленные изменением *магнитного дипольного момента*. Необходимость статического

магнитного поля – отличительная черта магнитных дипольных переходов. В отсутствие магнитного поля энергетические уровни магнитного диполя совпадают.

Постоянные магнитные моменты молекул могут быть связаны или с электронами, или с ядрами. Их наличие тесно связано с механическими моментами\* ядер и электронов. Фундаментальным свойством, природу которого нам представить выявить, является квантование угловых моментов.

Магнитные моменты, обусловленные электронами, связаны с наличием некомпенсированного спинового или орбитального углового момента либо с их комбинацией. В подавляющем большинстве случаев более 99% магнитного момента обусловлена спином, а орбитальный угловой момент электрону дает лишь небольшой вклад.

Резонансное поглощение излучения такими системами в статическом магнитном поле называют *электронным парамагнитным резонансом*.

Термин «резонанс» отражает необходимость строгого соответствия между расстоянием, разделяющим энергетические уровни молекулы, и энергией кванта электромагнитного излучения. Резонансные переходы между энергетическими уровнями *ядерных диполей* изучаются методом *ядерного магнитного резонанса*.

### **2.3.1. Основные принципы электронного парамагнитного резонанса**

*Схема получения ЭПР спектров.* Для того чтобы исследовать структуру дефектов и других свойств кристаллов применяются следующие методы, такие как Мессбауэровская спектроскопия, рентгеновская спектроскопия, электронно-парамагнитный резонанс (ЭПР), ядерный магнитный резонанс (ЯМР), люминесценция, термолюминесценция и т.д.

Для изучения свойств кристаллов, наиболее информативным является метод ЭПР. Обычно метод ЭПР применяется вместе с оптической спектроскопией. Эти методы дополняют друг друга. Спектрометр ЭПР, возможная схема которого изображена на рисунке 2.3., представляет собой устройство для обнаружения магнитных дипольных переходов.

---

\* Термины «момент импульса», «механические моменты» и «угловой момент» равнозначны.

Источником излучения в ЭПР спектрометрах служит клистрон, электронная лампа, работающая в диапазоне сверхвысоких частот и дающая строго монохроматическое излучение с длиной волны в серийных приборах 3,2 или 1,2 см или 0,6 см. поэтому в ЭПР спектрометрах не нужен монохроматор, но применяется волновод и резонатор. В резонатор помещается исследуемый образец.

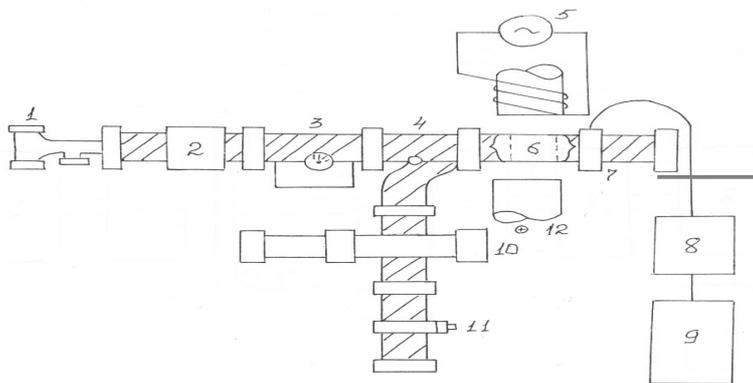


Рис.2.3. Принципиальная схема ЭПР спектрометра.

1. – клистрон, 2 – изолятор, 3 – аттенюатор, 4 – ответвитель, 5 – модулятор, 6 – резонатор, 7 – детектор, 8 – усилитель, 9 – самописец, 10 – волномер, 11 – следящий детектор, 12 – образец

На рисунке 2.4. для сравнения показана схема оптического и ЭПР спектрометров, из которой можно усмотреть аналогию функциях некоторых элементов этих двух измерительных устройств.

В обоих случаях монохроматическое излучение подают на образец и наблюдают за изменениями интенсивности излучения, прошедшего через образец с помощью высокочувствительного детектора. Поглощение будет происходить только в том случае, когда энергия кванта падающего излучения равна расстоянию между уровнями энергии.

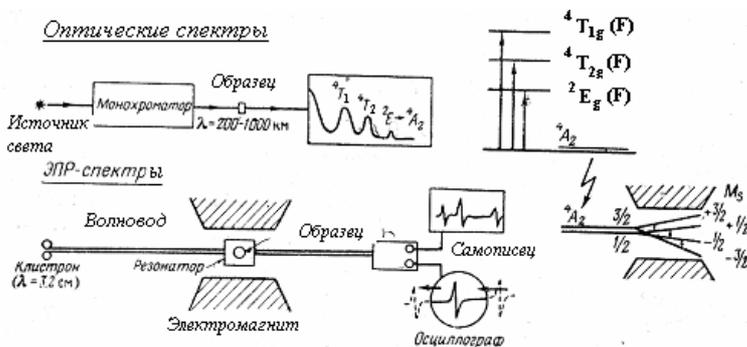


Рис. 2.4. Схемы получения спектров ЭПР и оптических спектров

Условием резонанса является равенство радиочастотного кванта  $h\nu$  ( $h$  – постоянная Планка,  $\nu$  – частота) и разности энергий между спиновыми подуровнями, равной  $g\beta H$  ( $g$ -фактор спектроскопического расщепления, учитывающий вклад орбитального и спинового моментов в состояние атома;  $\beta$  – магнетон Бора;  $H$  — напряженность резонансного магнитного поля):

$$h\nu = g\beta H. \quad (2.5)$$

Это выражение устанавливает тройственную зависимость:

а) магнитное поле  $H$  вызывает появление спиновых подуровней и определяет разность энергий между ними;

б) радиочастотный квант энергии  $h\nu$  вызывает переход с нижнего спинового подуровня на верхний, сопровождающийся поглощением энергии и дающий сигнал поглощения;

в)  $g$ -фактор определяет изменение положения линии поглощения в спектре при одинаковых условиях  $h\nu$  и  $H$  в зависимости от особенностей состояния парамагнитного электрона в исследуемом образце;  $g$ -фактор — характеристика вещества в условии резонанса. Условие резонанса предполагает два технических варианта получения резонансного поглощения (рис. 2.5): 1) получив с помощью наложенного магнитного поля расщепление спиновых подуровней на определенную величину, изменять частоту излучения- (как в оптических спектрометрах) и фиксировать равенство энергий по кривой поглощения; 2) при постоянной частоте излучения изменять расстояние между спиновыми подуровнями путем изменения напряженности магнитного поля до получения резонансного сигнала. Оказалось удобней использовать второй вариант.

Переходы между спиновыми подуровнями в магнитном поле рассматриваются при определении понятия спина электрона  $s$  и магнитного спинового квантового числа  $M_s$ . ЭПР — не только часть спектроскопии, но основывается также на теории магнетизма, поэтому приходится учитывать магнитные свойства вещества. Хотя в основе ЭПР лежат магнитные свойства и явления, мы рассматриваем здесь в основном спектроскопические аспекты, поскольку с ними связано применение этого метода.



Рис. 2.5. Изображение расщепления магнитных уровней при постоянной частоте ( $h\nu_{\text{пост}}$ ) и меняющемся магнитном поле  $H$  и при постоянном магнитном поле ( $H_{\text{пост}}$ ) и меняющейся частоте ( $h\nu_1, h\nu_2, h\nu_3$ ). а – без начального расщепления; б – с начальным расщеплением (на примере иона со спином  $S=3/2$ , например  $\text{Cr}^{3+}$ ).

С помощью векторной модели поведения электрона в магнитном поле (рис.2.6) получим значения энергии спиновых подуровней и резонансную частоту.

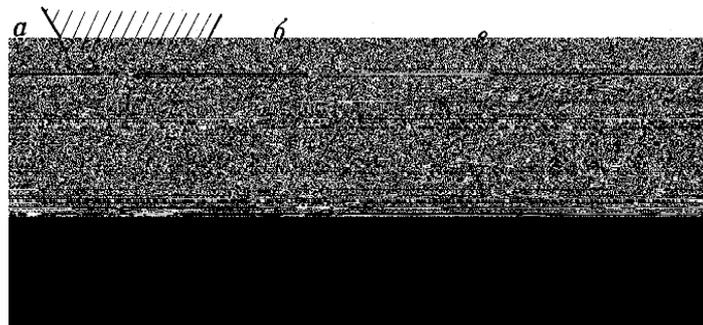


Рис.2.6. векторная модель электрона в магнитном поле и расщепление спиновых подуровней. а – прецессия магнитного диполя  $\mu_s$  (электрона со спином  $s$ ) вокруг направления внешнего магнитного поля  $H_0$ ;  $\omega_0$  – ларморова частота прецессии (резонансная частота); б – пространственное квантование магнитного момента электрона,  $M_s = +1/2$  и  $M_s = -1/2$  – два возможных значения магнитного квантового числа при спиновом квантовом числе  $s = 1/2$ ; в – образование двух спиновых подуровней энергии при спине  $s = 1/2$

Угловой момент  $L_s$  (механический момент, момент вращения) электрона, ядра и атома измеряется в единицах  $\eta$  ( $h = \eta/2\pi$ , где  $h$  — постоянная Планка) имеющая размерность момента количества движения: эрг·с, и равен

$$L_s = s^*\eta; \quad (s^* = \sqrt{s(s+1)}) = \sqrt{3/2} \quad (2.6)$$

( $s=1/2$  – спин электрона, подобным же образом записывается угловой момент ядра:  $I^*\eta$ , где  $I$  – спин ядра, и угловой момент атома со спином  $s:s^*\eta$ ).

Магнитный момент электрона  $\mu_s$  может быть выражен посредством двух различных множителей, имеющих одинаковый смысл (переводные множители для перехода от углового к магнитному моменту), но различную размерность:

$$\mu_s = -g\gamma s^* \eta, \quad (2.7)$$

где  $\gamma$  – гиромагнитное отношение (т. е. отношение магнитного момента к механическому, равное  $\gamma = \frac{e}{mc}$ , рад·с<sup>-1</sup>·Гс<sup>-1</sup>), или  $\mu_s = g\beta S^x$  (2.3)

где  $\beta$  – магнетон Бора\*, равный  $\frac{eh}{4\pi mc}$  эрг·Гс<sup>-1</sup>;  $\beta = \gamma = \frac{\eta}{2}$ .

Компонента магнитного момента в направлении поля  $H$  равна

$$\mu_H = g\beta M_s. \quad (2.8)$$

Энергия магнитного диполя с моментом  $\mu_s$  в поле  $H_0$  (см. рис. 2.6) равна

$$E = \mu_s H_0 \cos\theta \text{ или } E = g\beta H_0 M_s. \quad (2.9)$$

Поскольку правила отбора для магнитных дипольных переходов требуют  $\Delta M_s = \pm 1$ ,

$$E_2 - E_1 = g\beta H_0. \quad (2.10)$$

Частота прецессии  $\omega_0$  магнитного диполя  $\mu_s$  в поле  $H_0$  (ларморова частота) равна

$$\omega_0 = \gamma H_0. \quad (2.11)$$

---

\* Обозначается также  $\mu_B$ , или  $\mu_0$ .

Если частота излучения будет равна этой частоте прецессии магнитного диполя электрона в поле  $H_0$ , то при этом и будет осуществляться условие резонансного поглощения энергии, т.е.  $(E_2 - E_1)/\eta = \omega_0$ . Подставляя в  $\omega_0 = \gamma H_0$  вместо  $\gamma$  и  $\omega$  их выражения  $\gamma = g\beta/\eta$  и  $\omega = 2\pi\nu$ , получаем

$$\nu = \frac{g\beta H_0}{h} \quad \text{или} \quad h\nu = g\beta H_0. \quad (2.12)$$

*Регистрация спектра:* кривая поглощения и производная кривой поглощения. Во всех современных спектрометрах регистрируется не линия резонансного поглощения, а производная этой линии (рис. 2.7).

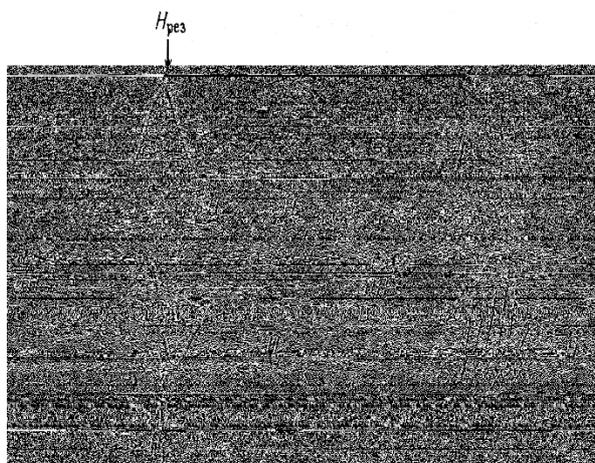


Рис. 2.7. Линии поглощения (А) и производные линий поглощения ( $dA/dH$ ) спектров ЭПР.

Это связано, во-первых, с большей четкостью проявления отдельных линий в сложных спектрах, во - вторых, с техническими удобствами регистрации первой производной. Иногда прибором записывается вторая производная. Резонансному значению магнитного поля отвечает пересечение первой производной с нулевой линией, ширина линии измеряется между точками перегиба.

В сложных спектрах число подсчитывается по числу максимумов или минимумов производных линий поглощения (см. рис. 2.7)

*Единицы измерения.* Для того чтобы конкретнее воспринять область спектра, в которой производятся измерения ЭПР, и ее особенности по сравнению с областью оптической спектроскопии, а также для перевода различных встречающихся в литературе единиц измерения, рассмотрим численный порядок измеряемых величин в разных единицах и переходы между ними.

Непосредственные измерения положений линий в спектрах ЭПР и расстояний между ними производятся в гауссах (эрстедах \*). Но поскольку условие резонанса  $h\nu = g\beta H$  приравнивает значения энергии (в эрг), пропорциональные частоте  $\nu$  (в  $\text{с}^{-1}$ , а также в  $\text{см}^{-1}$ ), и магнитному полю  $H$  (в Гс), то используются все три величины:

$\text{с}^{-1}$ ,  $\text{см}^{-1}$ , Гс (табл.2.1,2.2)

Таблица 2.1.

Соотношения между различными единицами измерения энергии, применяемыми в радиоспектроскопии

	эрг	Гц ( $\text{с}^{-1}$ )	$\text{см}^{-1}$	Гс
эрг	1	эрг $\times$ $h$	эрг $\times$ $1/hc$	эрг $\times$ $1/g\beta$
Гц ( $\text{с}^{-1}$ )	Гц $\times$ $h$	1	Гц $\times$ $1/c$	Гц $\times$ $h/g\beta$
$\text{см}^{-1}$	$\text{см}^{-1} \times hc$	$\text{см}^{-1} \times c$	1	$\text{см}^{-1} \times hc/g\beta$
Гс	Гс $\times$ $g\beta$	Гс $\times$ $g\beta/h$	Гц $\times$ $g\beta/hc$	1

*Полосы частот X, K, Q, используемые в спектрометрах ЭПР.*

Серийные спектрометры ЭПР работают обычно в полосах частот:

Таблица 2.2.

Полоса частот	$\lambda$ , см	$\nu$ , МГц	H, Гс
X	3,2	9300	3300
K	1,25	24000	8500
Q	0,8	37500	13000

\* Напряженность магнитного поля  $H$  измеряется и эрстедах, магнитная индукция  $B$  – гауссах, но, поскольку в ЭПР исследуются ненамагничивающиеся вещества,  $B$  и  $H$  представляют одно и то же поле. Обозначения поля в гауссах и эрстедах в ЭПР одинаково распространены. Использование обозначений в гауссах перешло в ЭПР из техники магнитных измерений, как обозначение частоты в Гц вместо  $\text{с}^{-1}$  – из радиотехники.

**Схема энергетических уровней.** Электронный парамагнитный резонанс (электронный спиновой резонанс) — часть спектроскопии, которая рассматривает переходы между спиновыми подуровнями атомов, возникающими при наложении внешнего магнитного поля;

эти переходы соответствуют микроволновой— радиочастотной области спектра. Подобно оптическим спектрам — это спектры поглощения, но полосы поглощения ЭПР попадают не в видимую область, а в область миллиметровых — сантиметровых длин волн, где кончается микроволновая (сверхвысокочастотная) область и начинается радиочастотная. Как оптические, так и ЭПР-спектры — электронные спектры (в отличие от ядерных спектров — ЯМР, ЯКР, ЯГР), но в оптической спектроскопии переходы происходят между орбитальными уровнями, а в ЭПР-спектроскопии — между спиновыми подуровнями, возникающими во внешнем магнитном поле при расщеплении основного орбитального состояния атома.

Таким образом, ЭПР-спектроскопия с точки зрения электронного строения атома — естественное продолжение оптической спектроскопии; это завершение расщепления схемы энергетических уровней, которая начинается с термов свободного иона, переходит к энергетическим уровням, образующимся во внутрикристаллическом электрическом поле, и заканчивается спиновыми подуровнями во - внешнем магнитном поле.

Вся эта последовательность расщеплений электронных состояний показана на примере иона  $\text{Cr}^{3+}$  на рис. 2.8. Чтобы проследить это «генеалогическое древо» уровней и тем самым понять сущность ЭПР как части спектроскопии, необходимо предварительное знание основных понятий атомной спектроскопии, теории кристаллического поля и оптических спектров поглощения. (Рассмотрение этих вопросов составляет обычно существенную часть объема монографий по ЭПР).

*Основные понятия атомной и оптической спектроскопии и их значение в ЭПР (см. рис. 2.8).*

1. Число электронов, т. е. положение в периодической системе, определяет электронную конфигурацию иона. Например,  $\text{Cr}^{3+}$  имеет 21 электронов, его электронная конфигурация  $[\text{1s}^2\text{2s}^2\text{2p}^6\text{3s}^2\text{3p}^6]\text{3d}^3$  или — не перечисляя электроны замкнутых оболочек —  $3d^3$ , т. е. три d-электрона в третьей электронной оболочке.

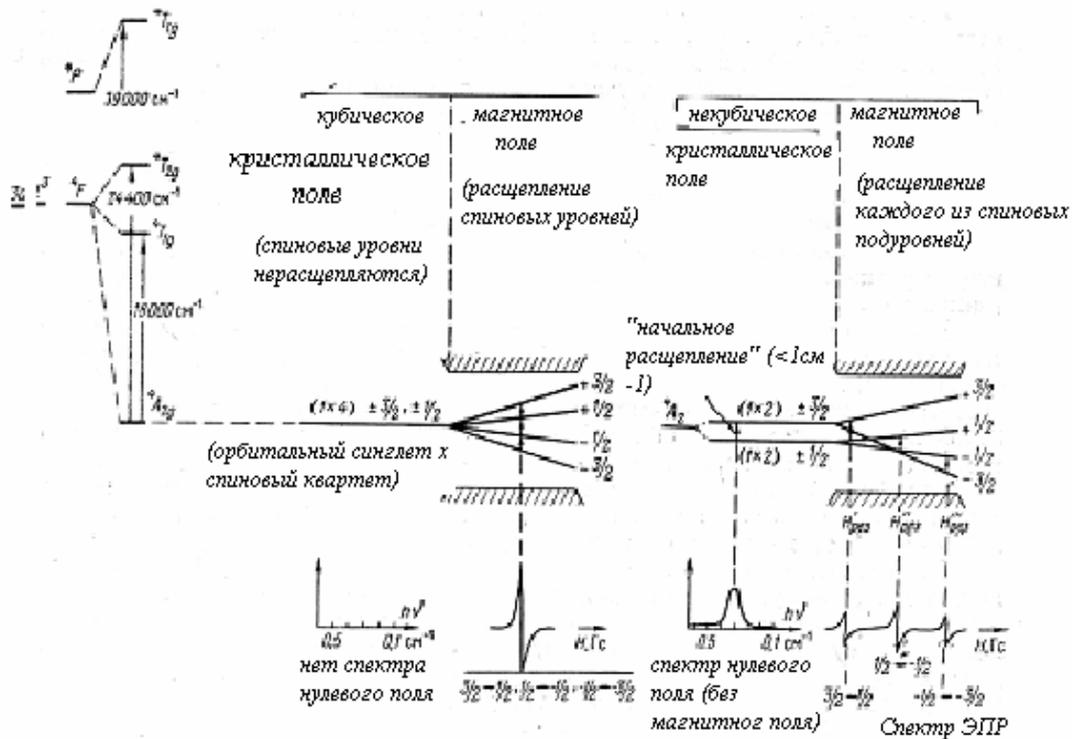


Рис. 2.8. Схема расщепления спиновых уровней в кристаллическом и магнитной полях и ее связь с расщеплением орбитальных уровней термами свободного иона

Из электронной конфигурации определяются термы свободного иона: основной и возбужденные; например, терм и основные состояния  $3d^5$  (см. рис. 2.8)  $^4F$ , т. е. орбитальное состояние  $L = F = 3$ ; мультиплетность  $2S + 1 = 4$ ; спин  $S = 3/2$ .

Переходам между термами свободного атома (с учетом спин-орбитального взаимодействия в свободном ионе) соответствуют спектры, используемые в спектральном и атомно-абсорбционном анализе.

2. В кубическом кристаллическом поле термы ионов преобразуются в состояния, определяемые локальной симметрией положения иона. Например, в случае  $3d^5$  (см. рис. 2.8) терм  $^4F$  расщепляется в октаэдрическом поле на  $^4A_2 + ^4T_2 + ^4T_1$ . В полях более низкой симметрии происходит дальнейшее расщепление орбитальных состояний. Например, в тригональном поле  $^4T_1$  расщепляется на  $^4E + ^4A_2$ ,  $^4T_2$  — на  $^4E + ^4A_1$ ,  $^4A_2$  преобразуется в  $^4A_2$ . Здесь А, Е, Т — обозначения орбитальных состояний по степени их вырождения: А — невырожденное (орбитальный синглет), Е — дважды вырожденное (орбитальный дублет); Т — трижды вырожденное (орбитальный триплет). (Более высоких степеней вырождения в кристаллических полях не бывает.)

Мультиплетность всех этих состояний, происходящих из одного терма  $^4F$ , сохраняется ( $^4A$ ,  $^4E$ ,  $^4T$ ), т. е. спиновое состояние не подвергается действию кристаллического поля в первом порядке теории возмущений.

Орбитальные дублет и триплет представляют собой спиновые квартеты. Вырождение обозначается как (1x4), (2x4), (3x4).

Переходам между орбитальными состояниями соответствуют полосы поглощения в оптических спектрах (спектрах кристаллического поля); спиновая мультиплетность определяет разрешенные (при равной мультиплетности) и запрещенные по спину (разная мультиплетность) переходы.

3. Там, где кончается расщепление уровней оптических переходов, начинается расщепление уровней ЭПР - переходов, отличающееся следующими особенностями.

В ЭПР рассматривается только основное состояние, возбужденные орбитальные состояния, отделенные от основного энергиями порядка 10 000—40 000 см<sup>-1</sup>, находятся далеко за пределами энергий, возбуждаемых радио – частотными квантами (0,3 см<sup>-1</sup> при частоте 9000 МГц, 1 см<sup>-1</sup> при частоте 30 000 МГц, 3 см<sup>-1</sup> при 90 000 МГц). Поэтому даже уровни, отстоящие от самого нижнего более чем на 3—5 см<sup>-1</sup> находятся за пределами ЭПР.

Для ЭПР имеет значение только спиновое вырождение самого нижнего орбитального состояния: так, состояния <sup>4</sup>T<sub>2g</sub> и <sup>4</sup>A — спиновые квартеты — дадут одну и ту же схему спиновых подуровней.

Особенностью действия кристаллического поля на спиновое состояние является то, что кубическое поле не расщепляет спиновые состояния, тогда как некубические поля снимают спиновое вырождение (до дублетов или синглетов); в некубических полях наблюдается расщепление спиновых состояний даже в случае, если орбитальное состояние является синглетным. Величина этого расщепления спиновых уровней кристаллическим полем — порядка магнитных расщеплений.

4. Перечисленными уровнями завершается схема энергетических уровней в кристалле (т.е. «последним» следствием действия кристаллического поля является один или несколько спиновых уровней с кратностью вырождения 2S+1, разделенных начальными расщеплениями).

Дальнейшее расщепление происходит благодаря наложенному внешнему полю (см. рис. 2.8), полностью снимающему спиновое вырождение. Но схема магнитного расщепления различна в зависимости от наличия или отсутствия начального расщепления кристаллическим полем.

В кубическом кристаллическом поле (без начального расщепления) расстояние между спиновыми подуровнями остается одинаковым и, хотя число магнитных уровней зависит от спиновой мультиплетности (т.е. равно 2S + 1), расстояния между ними одинаковы, переходы между уровнями будут изменяться при одной и той же энергии и при любой мультиплетности для любого иона. В кубическом поле будет наблюдаться только одна линия.

В некубических полях, т.е. при наличии начального расщепления, магнитное поле расщепляет несовпадающие спиновые уровни, что приводит к нескольким линиям в спектре ЭПР, называемым линиями тонкой структуры.

*Сопоставление с эффектами Штарка и Зеемана в атомной спектроскопии.* Если спектр атома или иона наблюдается при наложении внешнего электрического поля, происходит расщепление линий атомного спектра — эффект Штарка. Аналогичное явление представляет расщепление полос поглощения иона в кристалле под действием внутрикристаллического электрического поля. Поэтому его называют иногда штарковским расщеплением.

При наблюдении атомных спектров в наложенном магнитном поле также наблюдается расщепление спектральных линий (но с иным числом линий и расстоянием между ними) — эффект Зеемана. Расщепление спиновых уровней иона в кристалле под действием внешнего магнитного поля, проявляющееся в ЭПР, часто называют зеемановским расщеплением.

Однако в случае свободных атомов внешние электрические и магнитные поля (эффекты Штарка и Зеемана) расщепляют состояния атомов, возникающие в результате спин-орбитального взаимодействия и характеризующиеся квантовым числом  $l$ , а образующиеся во внешних полях уровни определяются магнитным квантовым числом  $M_l$ . В случае ионов в кристалле магнитные поля действуют на спиновые состояния иона, характеризующиеся спиновым квантовым числом  $S$ , а образующиеся в магнитном поле спиновые («зеемановские») подуровни определяются магнитными спиновыми квантовыми числами  $M_s$ , принимающими значения  $S$ ,

$$S - 1, \dots, -S.$$

Правила отбора для переходов между спиновыми подуровнями определяются магнитными квантовыми числами:

$$\Delta M_s = \pm 1. \quad (2.12)$$

(В некоторых случаях проявляются запрещенные переходы с  $\Delta M_s = \pm 2, \pm 3$ ).

*Вещества, которые можно исследовать с помощью ЭПР.* Две основные области применения ЭПР в минералогии определяются существованием в природных кристаллах двух типов парамагнитных центров: примесей парамагнитных ионов и электронно-дырочных центров.

*Примеси парамагнитных ионов* — это ионы с незаполненными, достраиваемыми внутренними  $d$ - и  $f$ -оболочками. Именно за счет неспаренных  $d$ - и  $f$ -электронов возникает магнитный момент ионов. Ионы с  $s$ - и валентными электронами при образовании химической связи в кристаллах (а также в стеклах и растворах) приобретают обычно электронные конфигурации с заполненными оболочками, в которых спины электронов спарены, а суммарный магнитный момент равен нулю.

Спектры ЭПР наблюдаются в кристаллах для ионов переходных групп 3d (группа железа): Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu;  
4d (группа палладия): Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag;  
5d (группа платины): Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au;  
4f (редкие земли): Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb;  
5f (актиниды): Th, Pa, U, Np, Pu, Am, Cm, Bk, Cf. . .

Это те же ионы, которые дают оптические спектры кристаллического поля.

Однако не все валентные состояния этих элементов парамагнитны: если все внутренние d- или f-электроны становятся валентными, то ион перестает быть парамагнитным. Сюда относятся такие наиболее обычные в минералах валентные состояния, как  $Ti^{4+}$ ,  $V^{5+}$ ,  $Zr^{4+}$ ,  $Nb^{5+}$ ,  $Mo^{6+}$ ,  $Hf^{4+}$ ,  $Ta^{5+}$ ,  $W^{6+}$ ,  $Th^{4+}$ ,  $U^{6+}$  и др.

Другие ограничения метода ЭПР связаны с определенными границами исследуемых концентраций. Оптимальные концентрации парамагнитного иона колеблются от 0,1 до 0,001%. В ЭПР различаются: 1) общее число неспаренных электронов, дающих сигнал резонансного поглощения, и 2) концентрация этих электронов в кристалле. Увеличивая размер кристалла (а это также ограничивает число природных объектов, исследуемых этим методом), можно повысить нижний предел чувствительности. Практически можно использовать кристаллы размером до 1 см, в них открываются содержания до 0,001-0,000 п%.

Существует и верхний предел концентрации: 0,1-1,0%. Это связано с обменным взаимодействием между парамагнитными ионами, вследствие которого получается одна чрезвычайно широкая линия поглощения с неразрешенной тонкой и сверхтонкой структурой, что не дает возможность диагностировать ион и его структурное положение. Большая концентрация какого-либо одного парамагнитного иона может препятствовать наблюдению других парамагнитных ионов, присутствующих в оптимальной концентрации. Однако в ряде случаев ценные сведения могут быть получены и для минералов с высокой концентрацией парамагнитного иона.

Подобный характер спектра сохраняется в очень мелких образцах минерала с высокой концентрацией парамагнитного иона. Это можно использовать для отличия примесей,  $\square\square$ одящих в решетку минерала, от микровключений минералов: при концентрации парамагнитной примеси в микровключении порядка менее 0,1% общее число неспаренных электронов в микровключении будет ниже чувствительности спектрометров ЭПР, при концентрациях выше 0,1-1% общее число неспаренных электронов может стать достаточным, но обменное взаимодействие даст характерную широкую кривую поглощения.

Диамagnetизм многих обычных в минералах валентных состояний в известном отношении благоприятен: если бы они были парамагнитны, то в таких минералах, как рутил, циркон, шеелит с  $Ti^{4+}$ ,  $Zr^{4+}$ ,  $W^{6+}$ , вследствие сильного обменного взаимодействия нельзя было бы наблюдать примеси других ионов.

Скин-эффект, уменьшающий поглощение сверхвысокочастотного излучения и усложняющий линию поглощения, ограничивает возможности исследования некоторых минералов, особенно сульфидов, сульфосолей и др.

Для получения полной картины спектра ЭПР желательно иметь кристаллы (не обязательно ограненные) размером около 2-9 мм; спектры порошков обычно дают значительно менее полные сведения.

Дополнительным затруднением в технике съемки спектров ЭПР является необходимость для большинства ионов производить наблюдения при низких температурах, так как при комнатной температуре время спин-решеточной релаксации слишком мало и спектр не наблюдается. Так, все ионы редких земель, кроме  $Eu^{2+}$ ,  $Gd^{3+}$ , дают спектр при температуре жидкого водорода ( $\sim 20K$ ) и ниже, а  $Fe^{2+}$  наблюдается обычно при температуре жидкого гелия ( $\sim 4K$ ).

Наиболее подходящими для исследования методом ЭПР являются следующие ионы, дающие спектры при комнатной температуре:  $Cr^{3+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  и  $Eu^{2+}$ ,  $Gd^{3+}$ . Эти примеси используются не только для обнаружения и исследования их положения в решетке, но также как «радиозонды», передающие на сантиметровых волнах информацию о деталях электронной и атомной структуры кристалла.

*Электронно-дырочные центры.* Если первоначально объектам исследования ЭПР были ионы переходных металлов, то открытие широкого распространения и разнообразия электронно-дырочных центров сделало их главной областью применения ЭПР в минералогии.

ЭПР как будто специально предназначен для исследования центров: а) захват электрона или дырки с образованием центров переводит дефекты в парамагнитное состояние; б) эти центры присутствуют в примесных количествах, оптимальных для наблюдения с помощью ЭПР; в) ЭПР дает полную информацию о строении комплекса ионов, составляющих центр. Несомненно, что только благодаря применению ЭПР это направление достигло современного развития. Параметры ЭПР также незаменимы при описании центров и реальной структуры кристаллов, как оптические и рентгенографические константы при описании самих кристаллов и их структуры.

Тот или иной центр диагностируется по спектрам ЭПР так же, как диагностируются по ним ионы переходных металлов, хотя в определенных пределах параметры тех и других меняются от кристалла к кристаллу.

Центры широко распространены в природных минералах. Но они могут быть созданы в них путем облучения их рентгеновским, гамма - и другим излучением. Практически во всех кристаллах с помощью облучения могут быть получены электронно-дырочные центры. Это чрезвычайно расширяет возможности ЭПР. Одни и те же параметры описывают спектры ЭПР ионов переходных металлов и центров. Но описание электронного строения центров и связь с ним ЭПР производится в рамках теории молекулярных орбиталей, а не теории кристаллического поля.

Другими объектами исследования ЭПР являются: парамагнитные атомы и молекулы (с неспаренными электронами) в газообразном состоянии; жидкости, содержащие парамагнитные ионы; свободные радикалы в органических соединениях, составляющие обширную область исследований в органической химии и биологии, а также имеющие существенное значение для геологии (угли, битумы, тухолиты, ископаемые растения и др.); электроны проводимости в металлах.

*ЭПР, лазеры\* и мазеры\*\*.* Как в оптических, так и в ЭПР спектрах кристаллов наблюдаются спектры поглощения, возникающие в результате перехода иона из основного состояния в возбужденное. Обратный процесс возвращения в основное состояние происходит путем безизлучательных переходов (взаимодействие с решеткой) либо сопровождается излучением.

В случае оптических переходов излучение проявляется в виде флюоресценции (самопроизвольное излучение) или в виде стимулированного излучения - излучения лазера. В случае спиновых переходов может наблюдаться стимулированное излучение мазеров, в результате переходов между спиновыми уровнями, разделенными начальным расщеплением.

Выбор рабочего вещества для мазеров производится путем определения схемы спиновых уровней с помощью ЭПР (это те же уровни, которые обуславливают поглощение в спектрах ЭПР).

Большая величина начального расщепления, способствующая большей интенсивности излучения и смещающая длину волны излучения из сантиметровой в миллиметровую область, наблюдалась для ряда минералов (корунд, берилл, андалузит, кианит, диопсид, апатит и др.), это привлекает к ним внимание, как к потенциальным мазерным кристаллам.

---

\*Лазер- от LASER (Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation)

\*\* Мазер-от MASER (Microwave Amplification by Stimulated Emission of Radiation), т.е. усиление света (лазер) или микроволнового излучения (мазер) с помощью вынужденного излучения

### 2.3.2. Физический смысл параметров спектров ЭПР

**Порядок измерений и получаемые параметры.** Наряду со сходством оптических и ЭПР-спектров, между ними имеется и принципиальное различия. В оптических спектрах положение полос поглощения непосредственно определяет энергию соответствующих им переходов между орбитальными уровнями иона в кристалле. В спектрах ЭПР положение линий определяется переходами между магнитными подуровнями, энергия которых зависит не только от свойств иона в кристалле, но и от частоты источника излучения и от величины внешнего магнитного поля ( $h\nu = g\beta H$ ). Из них путем расчета получается величина расщепления спиновых уровней кристаллическим полем, продолжающая характеристику расщепления электронных состояний иона в кристалле (см. рис. 2.4) а также величина  $g$ -фактора, характеризующая уже магнитные расщепления спиновых состояний иона в кристалле.

Сам ЭПР спектр фиксирует значения  $H_{рез}$  магнитного поля, при которых дается резонансный сигнал поглощения, записываемый обычно в виде производной линии поглощения. Эти линии, соответствующие резонансным линиям магнитного поля и составляющие спектр ЭПР, косвенно связаны со свойствами парамагнитного иона в кристалле. Понять существо метода - это значит проследить связь между электронной конфигурацией иона, схемой уровней, возникающих под действием кристаллического поля и внешнего магнитного поля, картиной получающегося из этой схемы уровней спектра выводимыми из спектра параметрами ЭПР, характеристикой с помощью этих параметров особенностей кристаллоструктурного положения и электронного состояния иона. Таким образом, необходимо проследить, как из спектра, представляющего запись резонансных значений магнитного поля, получают параметры ЭПР, какие именно параметры и какую информацию из них можно получить.

Для иона в кубическом кристаллическом поле (см. рис.2.8.) наблюдается одна резонансная линия, положение которой определяется из условия резонанса  $h\nu = g\beta H$ , т. е., зная частоту  $\nu$ , и измерив, резонансное магнитное поле  $H$  и подставив значения постоянных  $h$  и  $\beta$ , получаем величину  $g$ -фактора. Это единственный параметр ЭПР для иона в поле кубической симметрии и в отсутствия магнитных ядер.

При понижении симметрии кристаллического поля вместо одной резонансной линии появляется несколько линий, называемых *тонкой структурой* спектра, это связано с расщеплением спиновых уровней кристаллическим полем (рис. 2.9). Величина этого расщепления кристаллическим полем («начального расщепления») вычисляется из положений линий в магнитном поле и описывается с помощью параметров, зависящих от симметрии кристаллического поля. Положение

линий изменяется в зависимости от ориентировки кристалла относительно магнитного поля, поэтому вместо одного изотропного значения  $g$ -фактора спектр описывается тремя главными значениями  $g_x$ ,  $g_y$ ,  $g_z$  или в случае средних сингоний — двумя  $g_{||}$  и  $g_{\perp}$ .

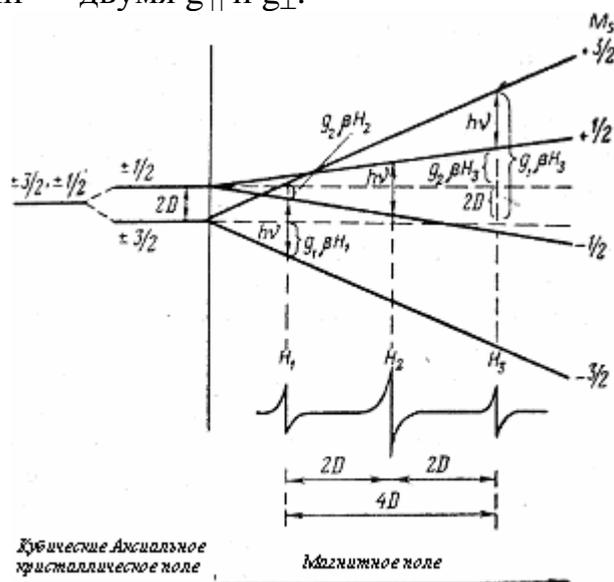


Рис. 2.9. Возникновение тонкой структуры спектров ЭПР для ионов со спином  $S=3/2$  в аксиальном кристаллическом поле при  $H \parallel z$  (например, для  $Cr^{3+}$  ( $d^3, {}^4F$ ))

При наличии магнитного момента у ядра парамагнитного иона (или у ядер соседних ионов) вследствие взаимодействия с ним неспаренного электрона каждая из линий тонкой структуры претерпевает дополнительное расщепление; величина расщепления описывается с помощью параметров сверхтонкой структуры.

Таким образом, спектр описывается с помощью трех групп констант, которые предстоит рассмотреть ниже: 1) параметры «начального расщепления» (действие кристаллического поля) — параметры тонкой структуры, 2)  $g$ -фактор (расщепление магнитным полем), 3) параметры сверхтонкой структуры (взаимодействие с магнитными моментами ядер).

Интерпретация спектра ЭПР складывается как из точных измерений положений линий спектра, так и из качественных наблюдений числа линий, зависимости их от ориентировки, относительной интенсивности.

Магнитное поле измеряется обычно путем сравнения  $H_{рез}$  данной линии с  $H_{рез}$  стандарта с известным изотропным  $g$ -фактором. В качестве такого стандарта берется часто свободный радикал дифенилпикрилгидразил (ДФПГ) с  $g = 2,0036 \pm 0,0003$ . Из соотношения двух магнитных полей определяется  $g$ -фактор резонансной линии.

Измерение частоты производится обычно с помощью, так называемого протонного датчика: в тех же магнитных полях, что и спектры ЭПР, наблюдается сигнал ядерного — протонного — магнитного резонанса.

В отличие от этих точных измерений, необходимых для вычисления параметров ЭПР, многие сведения получаются простым подсчетом числа линий с помощью наблюдения их поведения на экране осциллографа.

1. Число линий тонкой структуры определяет спин  $S$  парамагнитного иона (число, линий равно  $2S$ , например: для  $\text{Cr}^{3+}$  с  $S = 3/2$  наблюдается три линии). Чем больше максимальное расстояние между линиями тонкой структуры, тем больше «начальное расщепление».

2. Число линий сверхтонкой структуры (эквидистантных и равной интенсивности) определяет спин  $I$  ядра (число линий равно  $2I + 1$ , например: для  $\text{Mn}^{57}\text{c}$   $I = 5/2$  наблюдается шесть линий сверхтонкой структуры). Прямое измерение расстояния между этими линиями дает параметр сверхтонкой структуры (в гауссах).

3. Симметрия спектра, определяемая из поведения линий при вращении кристалла в магнитном поле, отражает симметрию положения иона, позволяя различать три случая: кубическую симметрию (изотропный спектр, не меняющийся при вращении кристалла), средние сингонию (аксиальный спектр) и низшие сингонию (ромбическая симметрия спектра).

Знание спина иона и спина ядра позволяет обычно однозначно диагностировать парамагнитный ион. Наблюдение ориентационной зависимости спектра указывает на особенности вхождения его в структуру. Измерения параметров спектров ЭПР дают наиболее полную по сравнению со всеми методами информацию о свойствах иона в кристалле.

**g-Фактор и расщепление спиновых уровней в магнитном поле.** В условии резонанса  $h\nu = g\beta H$  g-фактор определяет положение линии в спектре ЭПР и представляет единственную величину, связанную с характеристикой вещества. Физическое значение его в реальных кристаллах выясняется путем последовательного учета усложняющих взаимодействий.

g-Фактор свободного электрона, не обладающего орбитальным моментом, обусловлен его спиновым движением и «чисто спиновое» значение g-фактора равно 2, а с учетом релятивистской поправки  $g_e = 2,0023$ .

К величине  $g_e$  очень близко значения g-фактора атомарного водорода в кристаллах, F-центров, свободных радикалов, ионов S-состоянии. Обычная точность измерения g-фактора составляет  $\pm 0,001$  и  $\pm 0,0005$ , что позволяет различать небольшие колебания его в разном окружении; это особенно важно при идентификации электронно-дырочных центров.

Часто используемый в качестве внутреннего стандарта свободный радикал дифенилпикрилгидразил (ДФПГ) с  $g = 2,0036$  разделяет магнитные поля на поля, соответствующие g-факторам, большим (более слабые поля) и меньшим (более сильные поля), чем  $g_e$ .

g-Фактор свободного парамагнитного иона (фактор спектроскопического расщепления, или фактор Ланде  $g_L$ ) обусловлен не только спиновым, но и орбитальным движением электронов, представляет собой гироманнитное отношение и определяется формулой Ланде

$$g_L = 1 + \frac{I(I+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2I(I+1)} \quad (2.13)$$

где  $L$ ,  $S$ ,  $I$ -квантовые числа орбитального, спинового и полного угловых моментов иона ( $I=L \pm S$ ).

В случае чисто спинового состояния, когда  $L=0$  (следовательно  $I=S$ ),  $g=2$ , т.е. получается g-фактор свободного электрона или состояний с «замороженным» орбитальным движением. В случае чисто орбитального состояния ( $S=0$  и  $I=L$ )  $g=1$

Для состояний, промежуточных между чисто спиновым и чисто орбитальным состоянием свободного иона, g-фактор может принимать различные значения, включая меньше 1 и больше 2. Например, для свободного иона  $Ge^{3+}$  с основным состоянием  ${}^2F_{5/2}$ , т.е.  $L=3, S=1/2, I=5/2$ , фактор Ланде  $g_L=6/7$ . Однако этот фактор Ланде не соответствует g-фактору ЭПР по причинам, различным для случаев слабых кристаллических полей (осуществляющихся для ионов редких земель) и средних – сильных кристаллических полей (ионы группы железа и других переходных групп).

g-фактор ионов группы железа в кристаллах не выводится из формулы Ланде: кристаллическое поле здесь сильнее, чем спин-орбитальное взаимодействие, квантовое число  $I$  отсутствует, а орбитальные состояния свободного иона, характеризующиеся квантовым числом  $L$ , преобразуются в типы симметрии и расщепляются кристаллическим полем. Поэтому взаимодействие с возбужденными орбитальными уровнями описывается с помощью выражения, т.е. g-фактор определяется постоянной спин-орбитальной

$$g = g_e - \frac{8\lambda}{\Delta} = 2,0023 \frac{8\lambda}{\Delta}, \quad (2.14)$$

связи  $\lambda$  и расстоянием до ближайших возбужденных орбитальных уровней  $\Delta$  (для D-состояний это  $10 Dq$ - сила кристаллического поля).

Для положительных значений  $\lambda$  (ионы с менее чем наполовину заполненной d-оболочкой) g-фактор принимает значения меньше  $g = 2,0023$ . Для отрицательных значений  $\lambda$  (ионы с более чем наполовину заполненной d-оболочкой)  $g > g_e$ . Для ионов с  $d^5$ -конфигурацией  $\lambda = 0$  и g-фактор весьма близок к  $g_e$  (небольшие отклонения обуславливаются примесью состояний с другой конфигурацией).

Поскольку в группе железа для ионов с  $d^1 - d^7$  конфигурацией  $\lambda$ , порядка  $100 \text{ см}^{-1}$ , а  $\Delta$  порядка  $10\,000 - 20\,000 \text{ см}^{-1}$ , то отклонения g-

фактора от 2 в них невелики (в отличие от ионов редких земель). Чем больше расщепление орбитальных уровней кристаллическим полем, тем ближе  $g$ -фактор к 2. Лишь для  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Cu}^{2+}$  со значительными величинами  $\lambda$ ,  $g$ -фактор существенно превышает это значение.

*Эффективный  $g$ -фактор и эффективный спин.* Если начальное расщепление спиновых уровней велико (значительно превышает  $g\beta H$  и, следовательно, используемый радиочастотный квант  $h\nu$ ), то нижний уровень можно рассматривать как изолированный уровень, описываемый эффективным спином  $S'$ , равным  $1/2$  в случае дублетного нижнего уровня и нулю в случае синглетного нижнего уровня. В последнем случае резонанс не наблюдается. Изолированный, т.е. отделенный от вышележащих уровней на расстояние  $\gg h\nu$ , дублет с  $S'=1/2$  описывается с помощью эффективного  $g$ -фактора:  $g_{\text{эфф}}\beta HS'$ .

*Анизотропия  $g$ -фактора.* Другим видом отличия  $g$ -фактора иона в кристалле от  $g$ -фактора свободного иона является его анизотропия в случае ионов некубических положениях в структурах. Поэтому положение линий в ЭПР изменяется при вращении кристалла во внешнем магнитном поле. Этим спектры ЭПР отличаются от оптических спектров поглощения, в которых положение полос не зависит от ориентировки, поскольку положение уровней в кристаллическом поле остается неизменным.

В спектрах ЭПР начальное расщепление, т. е. расщепление кристаллическим полем, также не зависит от ориентировки, но расщепление спиновых уровней магнитным полем обнаруживает чрезвычайно сильную зависимость от ориентировки кристалла относительно внешнего магнитного поля.

Анизотропия  $g$ -фактора объясняется тем, что кристаллическое поле через спин-орбитальное взаимодействие создает дополнительное поле осевой или ромбической симметрии. Это поле влияет на спиновый момент электронов, определяя его квантование вдоль осей этого поля. Поэтому при наложении внешнего магнитного поля спин ориентирован взаимодействием с кристаллическим полем и магнитное расщепление происходит в зависимости от существующей ориентировки осей кристаллического поля относительно магнитного поля.

Это позволяет использовать ориентационную зависимость спектров ЭПР для установления локальной симметрии положения иона, точного определения ориентировки осей кристаллического поля (совпадающих с главными значениями  $g$ -фактора), обнаружения неэквивалентных (различно ориентированных) положений иона в кристалле.

Подобно осям оптической индикатрисы (индикатрисы показателей преломления),  $g$ -фактор представляет собой тензор, определяемый симметрией, но не всего кристалла, а локальной точечной симметрией в месте расположения иона, т. е. симметрией кристаллического поля в положении данного иона. Для него различаются три типа локальной симметрии:

1) кубическая симметрия — изотропный  $g$ -фактор («индикатриса» — шар);

2) осевая (аксиальная) симметрия  $g$ -тензора (средние сингонии: тригональная, гексагональная и тетрагональная локальная симметрия) —  $g_{||}$  и  $g_{\perp}$  («индикатриса» — эллипсоид вращения);  $g_{||}$  — ось вращения — совпадает с единственной осью симметрии высшего порядка: тройной, шестерной или четверной,  $g_{\perp}$  — перпендикулярен к ней; возможны случаи с  $g_{||} > g_{\perp}$  и  $g_{||} < g_{\perp}$ ;

3) ромбическая симметрия  $g$ -тензора (низшие сингонии: ромбическая, моноклинная, триклинная локальная симметрия) —  $g_x, g_y, g_z$ , взаимно перпендикулярные и совпадающие с осями кристаллического поля, которые в свою очередь совпадают с двойными осями симметрии или нормальными к плоскостям симметрии, если они имеются («индикатриса» — трехосный эллипсоид).

*Теории  $g$ -фактора; связь с ковалентностью.* Если в выражение  $g = 2,0023 - 8\lambda/\Delta$  подставить значение  $\Delta$  (расщепление кубическим полем), полученное из оптического спектра поглощения, и значение  $g$ -фактора, измеренное из спектра ЭПР, то можно получить величину константы спин-орбитального взаимодействия иона в данном кристалле. Наблюдения показали, что получаемые таким путем значения  $\Delta$ , на 20—30% меньше, чем значения  $\lambda$  для свободных ионов. Это объясняется преимущественно вкладом ковалентности в состояние связи ионов в кристаллах. Однако более детальное рассмотрение с помощью молекулярных орбиталей позволяет оценить роль различных механизмов, влияющих на изменение  $g$ -фактора в кристаллах, и связать его с распределением электронов между орбиталями металла и лигандов при их перекрывании, между связывающими и антисвязывающими орбиталями, с интегралом перекрывания орбиталей, средним радиусом орбитали  $\langle r^3 \rangle$  и др.

**Тонкая структура спектров ЭПР; параметры тонкой структуры (D, E); начальное расщепление.** Расщепление уровней в ЭПР происходит под действием двух типов полей: внутреннего кристаллического поля и внешнего магнитного поля, создаваемого электромагнитом спектрометра ЭПР. Число линий ЭПР, возникающих в магнитном поле, зависит от действия кристаллического поля.

При рассмотрении оптических спектров прослеживается расщепление орбитальных состояний ионов. Переходы между соответствующими им уровнями с разностью энергий порядка 10000—40 000  $\text{см}^{-1}$  обуславливают оптические переходы. При этом спиновое вырождение сохраняется, т. е. спиновая мультиплетность не изменяется (например, основной терм свободного иона  $^5D$  расщепляется в кубическом поле на  $^5T_{2g}$  и  $^5E_g$ , в тригональном на  $^5E$ ,  $^5A$  и  $^5E$ , в ромбическом на  $^5B_1$ ,  $^5B_2$ ,  $^5B_3$  и  $^5A$ ,  $^5A$ ). Спиновое вырождение снимается внешним магнитным полем.

Однако спиновые состояния могут расщепляться и кристаллическим полем, т.е. в отсутствие магнитного поля. Это расщепление называется расщеплением в нулевом поле (в нулевом магнитном поле), или *начальным расщеплением*. Порядок величины его ( $0,1-1,0\text{см}^{-1}$ ) совершенно ничтожен по сравнению с оптическими переходами ( $10\ 000\text{см}^{-1}$ ). Но в случае ЭПР это соответствует порядку величины энергии радиочастотного кванта (длина волны серийных спектрометров  $3,2\text{ см}$  соответствует  $\sim 0,3\text{ см}^{-1}$ , а  $0,8\text{ см}$  —  $1,25\text{ см}^{-1}$ ).

Прямые измерения величины начального расщепления могут производиться с помощью, так называемых спектрометров нулевого поля, в которых наблюдается поглощение при изменении длины волны микроволнового—радиочастотного излучения (без магнитного поля). Однако обычно оно рассчитывается по данным измерений положения резонансных переходов с помощью спектрометров ЭПР, так как технически удобнее варьировать магнитное поле при постоянной частоте и, кроме того, одновременно получают другие параметры ЭПР:  $g$ -фактор, сверхтонкая структура, ориентационная зависимость.

### 2.3.3. Определение параметров спин-гамильтониана парамагнитных ионов

**Ионы со спином  $S=1/2$ .** Для описания спектров электронного парамагнитного резонанса обычно пользуются методом спин-гамильтониана, предложенным впервые Прайсом [6]. Как правило, интерпретацию спектра ЭПР начинают с определения симметрии кристаллического поля, действующего на парамагнитный ион. Определение симметрии достигается изучением зависимости резонансного поля от угла между внешним полем и осью симметрии кристалла, по которой можно судить, является ли эта симметрия кубической, аксиальной или более низкой.

Парамагнитные центры в ССШМ, образованные при облучении, и примесные ионы  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{5+}$  характеризуются спином  $1/2$ . Их спектры описываются спин-гамильтонианом вида [7]:

$$\hat{H} = \beta(g_x B_x \bar{S}_x + g_y B_y \bar{S}_y + g_z B_z \bar{S}_z) + A_x \bar{S}_x J_x + A_y \bar{S}_y J_y + A_z \bar{S}_z J_z, \quad (2.15)$$

где  $\beta$  - магнетон Бора;

$g_x, g_y, g_z$  - главные значения фактора спектроскопического расщепления;

$B_x, B_y, B_z$  - проекции постоянного магнитного поля на соответствующие магнитные оси;

$S_x, S_y, S_z$  - компоненты эффективного спина;

$A_x, A_y, A_z$  - главные значения тензора сверхтонкого взаимодействия;

$J_x, J_y, J_z$  - компоненты ядерного спина.

Главные значения  $g$ -тензора и  $A$ -тензора определяются одинаковым способом. Поэтому опишем подробно лишь методику определения главных значений  $g$ -тензора парамагнитного центра в кристаллах.

Главные значения  $g$ -тензора определяются непосредственно из эксперимента по вращению кристалла во внешнем магнитном поле в трёх взаимно ортогональных плоскостях. Экспериментальное определение главных значений  $g$ -тензора и их ориентации относительно некоторой системы координат, связанной с кристаллом, является очень трудоемкой задачей. В тех случаях, когда спектр ЭПР имеет сложный вид, определение главных значений  $g$ -тензора практически невозможно из-за перекрывания линий в спектре при вращении образца. Поэтому обычно главные  $g$ -величины определяются расчетным путем с использованием экспериментальных данных, полученных при определенных ориентациях кристалла во внешнем магнитном поле. Методы определения главных значений  $g$ -тензора и их направляющих косинусов по экспериментальным данным предложены в работах [8,9].

Если кристалл вращается в произвольной системе координат квадрат эффективного значения  $g$ -фактора определяется выражением:

$$g^2_{эфф} = [e_x, e_y, e_z] \begin{bmatrix} (g^2)_{xx} & (g^2)_{xy} & (g^2)_{xz} \\ (g^2)_{yx} & (g^2)_{yy} & (g^2)_{yz} \\ (g^2)_{zx} & (g^2)_{zy} & (g^2)_{zz} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} e_x \\ e_y \\ e_z \end{bmatrix} \quad (2.16)$$

где  $e_x, e_y, e_z$ - направляющие косинусы, определяющие направление внешнего магнитного поля относительно системы координат  $x, y, z$ .

Компоненты  $(g^2)_{ij}$  определяются экспериментально при изучении угловой зависимости в плоскостях  $xu, yz, xu$ . Выбираемая система координат является ортогональной, и обычно она связывается с осями кристалла.

Рассмотрим плоскость  $xz$ . В данном случае кристалл вращается вокруг оси  $y$ . Расписывая выражения (2.16) для данного случая, получим

$$g^2_{эфф} = (g^2)_{xx} \sin^2\Theta + 2(g^2)_{xz} \sin\Theta \cos\Theta + (g^2)_{zz} \cos^2, \quad (2.17.)$$

где  $\Theta$  - угол между осью "z" и направлением магнитного поля «В». Аналогичные выражения для  $g_{эфф}$  получаются для случаев вращения кристалла в плоскостях "yz" и "xy". Для определения значений  $(g^2)_{ij}$  в каждой плоскости необходимы три измерения [10], но иногда пользуются максимальными и минимальными значениями  $g^2_{эфф}$  в каждой плоскости [12].

Определив компоненты  $(g^2)_{ij}$  во всех плоскостях, мы получим матрицу с шестью независимыми компонентами.

Диагонализируя данную матрицу, определим главные значения  $(g^2)$ , квадратные корни из которых являются главными значениями g-фактора.

$$g^2 = \begin{pmatrix} (g^2)_{xx} & (g^2)_{xy} & (g^2)_{xz} \\ (g^2)_{yx} & (g^2)_{yy} & (g^2)_{yz} \\ (g^2)_{zx} & (g^2)_{zy} & (g^2)_{zz} \end{pmatrix} \quad (2.18)$$

**Ионы со спином  $S=3/2$ .** Ионы трехвалентного хрома в наших кристаллах имеют умеренно короткое время спин-решеточной релаксации, что позволяет проводить ЭПР-эксперименты в интервале температур  $77 \div 300$  К.

Электронная конфигурация ионов  $Cr^{3+} - 3d^3$ ; во внешней оболочке находятся три электрона, основное состояние этого иона в кристаллах имеет эффективный спин  $S=3/2$ .

В методе "спинового гамильтониана", когда кристаллическое поле является низкосимметричным, для описания спектра ЭПР применяется гамильтониан следующего вида [10]:

$$\hat{H} = \beta(g_x B_x \hat{S}_x + g_y B_y \hat{S}_y + g_z B_z \hat{S}_z) + [\hat{S}_z^2 - 1/3S(S+1)] + E(\hat{S}_x^2 - \hat{S}_y^2), \quad (2.19)$$

где  $\beta$ - магнетон Бора;

$g_x, g_y, g_z$  - главные значения фактора спектроскопического расщепления;

$B_x, B_y, B_z$  - проекции постоянного магнитного поля на соответствующие магнитные оси;

$S_x, S_y, S_z$  - компоненты эффективного спина. D и E - константы.

D-константа спин-гамильтониана характеризует расщепление энергетических уровней ионов  $Cr^{3+}$  кристаллическими полями осевой симметрии в отсутствие внешнего магнитного поля. Это расщепление создается частично спин-орбитальным взаимодействием и частично спин-спиновым взаимодействием в асимметричном кристаллическом поле. Оно ответственно за тонкую структуру и в отсутствие магнитного поля называется расщеплением в нулевом поле.

Константа E характеризует расщепление уровней полями более низкой симметрии.

Изотоп  $^{53}Cr$ , природное содержание которого составляет 9,55%, обладает ядерным магнитным моментом со спином, равным  $J=3/2$ . Если у примесного иона ядро обладает магнитным моментом, то благодаря взаимодействию электронного магнитного момента с магнитным моментом ядра парамагнитного иона линии тонкой структуры расщепляются на  $(2J+1)$  - компоненты. Дополнительные линии называются *линиями сверхтонкой структуры*. В случае примеси хрома наблюдается 4 таких линии и их интенсивность приблизительно в 40 раз меньше, чем интенсивность сигнала ЭПР от четных изотопов.

Для описания сверхтонкого взаимодействия к спин-гамильтониану (2.19) добавляют дополнительные члены:

$$\vec{H}_{\text{с.т.с}} = AS_x J_x + BS_y J_y + CS_z J_z. \quad (2.20)$$

Расчет спектра сильно упрощается, когда внешнее магнитное поле направлено вдоль главных осей кристаллического поля. В этом случае недиагональные члены гамильтониана оказываются очень малыми по сравнению с диагональными членами, так что ими можно пренебречь.

Рассмотрим случай, когда  $B//Z$ . Матрица гамильтониана (2.19) при  $B//Z$  имеет вид [13]:

$$\epsilon = \begin{array}{c} \left\langle \frac{3}{2} \right| \\ \left\langle \frac{1}{2} \right| \\ \left\langle -\frac{1}{2} \right| \\ \left\langle -\frac{3}{2} \right| \end{array} \left| \begin{array}{cccc} \frac{3}{2} g_z \beta B_z + D & 0 & \sqrt{3E} & 0 \\ 0 & \frac{3}{2} g_z \beta B_z + D & 0 & \sqrt{3E} \\ \sqrt{3E} & 0 & -\frac{3}{2} g_z \beta B_z + D & 0 \\ 0 & \sqrt{3E} & 0 & -\frac{3}{2} g_z \beta B_z + D \end{array} \right. \quad (2.21)$$

Соответствующее вековое управление данной матрицы легко решается. Корнями векового управления являются [13-14]

$$\begin{aligned} \epsilon_{1,2} &= -\frac{h_z}{2} \pm \sqrt{(h_z + D)^2 + 3E^2}, \\ \epsilon_{3,4} &= -\frac{h_z}{2} \pm \sqrt{(D - h_z)^2 + 3E^2}, \end{aligned} \quad (2.22)$$

где  $h_z = g_z \beta B_z$ .

Аналогично, повторяя всю процедуру расчета при  $H//Y$  и  $H//X$ , получим:

$$\begin{aligned} B//X \quad \epsilon_{1,2} &= \frac{h_x}{2} \pm \sqrt{h_x^2 + D h_x + 3E h_x + D^2 + 3E^2} \\ \epsilon_{3,4} &= -\frac{h_x}{2} \pm \sqrt{h_x^2 + D h_x - 3E h_x + D^2 + 3E^2} \\ B//Y \quad \epsilon_{1,2} &= \frac{h_y}{2} \pm \sqrt{h_y^2 - D h_y - 3E h_y + D^2 + 3E^2}, \\ \epsilon_{3,4} &= -\frac{h_y}{2} \pm \sqrt{h_y^2 + D h_y + 3E h_y + D^2 + 3E^2}, \end{aligned} \quad (2.23)$$

где:  $h_x = g_x \beta B_x$ ,  $h_y = g_y \beta B_y$ .

Начальное расщепление между дублетами с  $S = \pm \frac{3}{2}$  и  $\pm \frac{1}{2}$  определяется равенством:

$$\Delta = 2 \sqrt{D^2 + 3E^2} \quad (2.24)$$

В присутствии магнитного поля происходит дальнейшее снятие вырождения уровней, и если начальное расщепление меньше микроволнового кванта  $h\nu$ , то удастся наблюдать линии, соответствующие трем разрешенным переходом ЭПР ( $\Delta M_s = \pm 1$ ), а именно:

$$M_s = -\frac{1}{2} \leftrightarrow -\frac{3}{2}; \frac{1}{2} \leftrightarrow -\frac{1}{2}; \frac{3}{2} \leftrightarrow \frac{1}{2}. \quad (2.25)$$

Параметры  $g_z$ ,  $D$  и  $E$  определяются подстановкой измеренных значений трех линий, наблюдавшихся при  $B//Z$ , так как в этом случае соотношение для энергетических уровней является наиболее простым, и получены уравнения, где эти параметры зависят только от резонансных значений поля для линий ионов  $\text{Cr}^{3+}$  во внешнем магнитном поле.

Параметры  $g_x$  и  $g_y$  определяются из решения (2.23) при подстановке экспериментальных значений при  $B//X$  и  $B//Y$ .

Для определения знака  $D$  и  $E$  требуется провести дополнительные эксперименты. Определение знака  $D$  осуществляется измерением относительных интенсивностей линий переходов  $\pm \frac{1}{2} \leftrightarrow \pm \frac{3}{2}$  при определенной ориентации с понижением температуры. При низких температурах заселенность верхних уровней будет заметно меньше заселенности нижних уровней, и интенсивность переходов между верхними уровнями будет меньше, чем между нижними.

Если  $D$  положительная, то переход между верхними двумя уровнями, который при низких температурах имеет меньшую интенсивность, происходит при заданной частоте в более слабом поле; если  $D$  отрицательная, то ситуация меняется на противоположную.

## 2. 4. Исследование кристаллов методом люминесценции.

### 2.4.1. Виды люминесценции

По определению С.И. Вавилова люминесценция есть излучение, избыточное над тепловым, при данной температуре и имеющее длительность послесвечения, значительно большую периода световых колебаний. Люминесценцию иначе называют свечением. Для того чтобы такое свечение могло происходить, необходимо предварительно возбудить кристалл, т.е., снабдить его некоторым дополнительным запасом энергии, которая потом могла бы уходить из кристалла в виде световых квантов.

Существуют различные способы возбуждения кристаллов. Соответственно различают следующие виды люминесценции:

- а) фотолюминесценцию (возбуждение светом);
- б) электролюминесценцию (возбуждение электрическим полем);
- в) катодолюминесценцию (возбуждение потоком электроном);
- г) хемилюминесценцию (возбуждение за счет энергии, выделяющейся при химической реакции);
- д) радиолюминесценцию (возбуждение при воздействии  $\gamma$ -частиц или рентгеновского излучения);
- е) триболюминесценцию (механическое возбуждение);
- ж) термолюминесценцию (возбуждение за счет изменения температуры);
- з) биолюминесценцию (возбуждение в результате биологических процессов);
- и) кандолюминесценцию (возбуждение с помощью огня).

**Фотолюминесценция** – свечение под действием световых фотонов, соответствующих ультрафиолетовой или видимой области спектры. Этот тип люминесценции может быть противопоставлен всем остальным способам возбуждения, в нем происходит возбуждение только ионов-активаторов без их ионизации, без побочных осложняющих процессов образования электронно-дырочных центров.

Типы люминесценции, возникающие под действием различных ядерных излучений, объединяют под названием **радиолюминесценция**. Радиолюминесценция всегда может рассматриваться как

сенсibilизированная решеткой люминесценция. Передача энергии возбуждения может осуществляться путем электронно-дырочной рекомбинации или путем перемещения экситонов, а также происходить через промежуточный этап-запасание светосуммы уровнями захвата электронов и дырок. При радиолюминесценции возможно значительное усиление яркости свечения, что имеет важное значение для кристаллов, обладающих в большинстве случаев слабым свечением. Интенсивность люминесценции, наблюдающейся при возбуждении ионизирующим облучением намного превышает интенсивность люминесценции.

**Рентгенолюминесценция** возбуждается с помощью обычных рентгеновских трубок, интенсивность ее увеличивается с увеличением напряжения и силы тока. В спектре редких земель при рентгенолюминесценции возникают многие дополнительные линии в сравнении с оптическим возбуждением.

**Катодолюминесценция** – возбуждение электронами получаемыми и ускоренными катодной трубкой. Она позволяет возбуждать люминесценцию в наибольшем числе минералов и является в этом отношении наиболее универсальным способом возбуждения. Глубина проникновения электрона в кристалл не большая, поэтому плотность возбуждения велика и свечение может достигать очень большой яркости, не достижимой при других способах возбуждения. Катодолуминофоры важная область применения люминесценции в технике (осциллографы, радиолокационные индикаторы и т.д.).

**Протонолюминесценция** – возбуждение свечения положительными ионами водорода с энергией порядка 5 кэВ. Она привлекла внимание в связи с моделированием возможных процессов люминесценции на Луне под действием потока корпускулярных частиц, в основном протонов и ядер гелия.

**Термолюминесценция** имеет двойственное значение. Прежде всего, этот способ выявления центров захвата электронов, возникающих при облучении, но освобождение электронов из ловушек при нагревании может использоваться и как способ возбуждения люминесценции ионов, которые возбуждаются ультрафиолетовым освещением. Этот способ оказывается полезным при наблюдении спектрального состава свечения

имеющего малую интенсивность, при фотовозбуждении, а также при наличии нескольких активаторов, когда может изменяться схема переноса энергии между ними.

**Электролюминесценция** возникает в результате приложения электрического поля с переменным и постоянным напряжением. Осуществляющееся при этом преобразование электрической энергии в световую используется в люминесцентных лампах.

**Хемилюминесценция** – свечение под действием химических препаратов. Почти при всех химических реакциях свободная энергия выделяется в виде тепла и лишь в отдельных случаях (окисление различных веществ кислородом или перекисью водорода) – в виде света.

**Кандалюминесценция** – свечение под действием пламени не являющейся тепловым излучением, имеет радикалорекомбинационную природу, т.е. происходит адсорбция на поверхности кристаллов свободных атомов и радикалов с последующей рекомбинацией их с поверхности кристаллов. Адсорбированные частицы не являются центрами свечения, но служат источником электронов и дырок, переносящих энергию, выделяющуюся при реакции поверхностной рекомбинации к ионам активатора.

Такое деление люминесценции на виды носит чисто символический характер, потому что в большинстве случаев люминесценция вызывается путем действия нескольких возбудителей. В любом случае можно выделить три стадии в процессе возникновения свечения кристаллов:

1. Поглощение энергии (переход кристалла в неравновесное состояние);
2. Трансформация энергии (разного рода промежуточные процессы);
3. Испускание света (переход кристалла в равновесное состояние).

Важнейшей отличительной особенностью люминесценции от других видов излучения является задержание системы в возбужденном состоянии на время, существенно превышающее период световых колебаний. Длительность задержки может быть различной и в зависимости от нее люминесценцию делят на: кратковременное свечение – флюоресценцию ( $10^{-6}$ - $10^{-2}$  с), быстрая фосфоресценция ( $10^{-2}$ -0,5 с), длительное свечение – фосфоресценция (0,1-1 с). Такое деление также весьма условно.

## 2.4.2. Термолюминесценция

Люминесценция минералов при нагревании (термолюминесценция), известная с XVII в., стала методом исследования сравнительно недавно, после того как была понята природа этого явления (Ф. Урбах, 1930 г.): волнообразное разгорание и уменьшение яркости свечения при равномерном нагревании было связано с освобождением электронов из ловушек. Но только после возникновения и развития теории этого явления (с 1945 г. Дж. Т. Рэндалл, М. Е. Ф. Уилкинс, В. В. Антонов-Романовский, М. Л. Кац, Ч. Б. Лущик, М. В. Фок и др.) термолюминесценция получила широкое применение.

Модели и предпосылки, заложенные в работах этих ученых, получили исчерпывающее расчетное выражение. Эта часть теории термолюминесценции, основывающаяся на статистике и кинетике электронных процессов в зонной схеме, представляла до самого последнего времени всю теорию термолюминесценции. Большим ограничением ее являлось то, что природа центров захвата электронов и центров свечения оставалась неизвестной. Расчеты производились над безымянными уровнями захвата и свечения.

Новые предпосылки для развития теории термолюминесценции появились, когда в конце 60-х годов была понята природа центров захвата и свечения в результате установления моделей электронно-дырочных центров и фоточувствительных центров люминесценции в кристаллофосфорах с помощью электронного парамагнитного резонанса. Кинетические теории люминесценции (термолюминесценции и фосфоресценции) развивались главным образом применительно к исследованию люминофоров и термолюминесцентных дозиметров с удалением основного внимания яркости свечения, его длительности затухания.

С 50-х годов начались все более многочисленные исследования возможностей применения термолюминесценции в геологии. С ними связан целый ряд специфических вопросов теории, которые не нашли достаточной разработки в рамках кинетических расчетов без конкретных моделей центров. Поэтому попытки определения и расчета влияния многочисленных геологических факторов на положение пиков и интенсивность термолюминесценции оставались недостаточно обоснованными, хотя при этом и был получен большой и конкретный эмпирический материал. Обнаружение с помощью ЭПР широкого распространения в минералах электронно-дырочных центров создает совершенно новое положение в отношении понимания природы термолюминесценции минералов и является предпосылкой для точной интерпретации пиков кривых термосвечения и их зависимости от физико-химических и геологических факторов.

Все сводные работы по термолюминесценции и ее применению в кристаллофизике основаны на кинетической теории; в ее рамках они представляют полное описание этого явления, но не включают представлений, которые получены в результате расшифровки центров в кристаллах по спектрам ЭПР. Между тем именно интерпретация природы центров захвата и свечения позволяет с большим пониманием рассматривать явление термолюминесценции.

### 2.4.3. Механизм и параметры термолюминесценции.

Установки для регистрации кривых термовысвечивания (кривых термолюминесценции) записывают изменения интенсивности свечения при равномерном повышении температуры (рис. 2.10). Положение пика зависит от скорости нагревания, поэтому при указании его температурного положения необходимо сообщать скорость нагревания (обычно от  $\sim 0,1$ — $0,5^\circ\text{C}/\text{с}$  для получения большего разрешения и до  $\sim 2$ — $10^\circ\text{C}/\text{с}$  при быстрых измерениях или в случае очень малой интенсивности свечения). Повышение скорости нагревания  $0,3^\circ\text{C}/\text{с}$  до  $1^\circ\text{C}/\text{с}$  приводит к смещению пика термовысвечивания на  $\sim 10^\circ\text{C}$  в сторону более высоких температур.

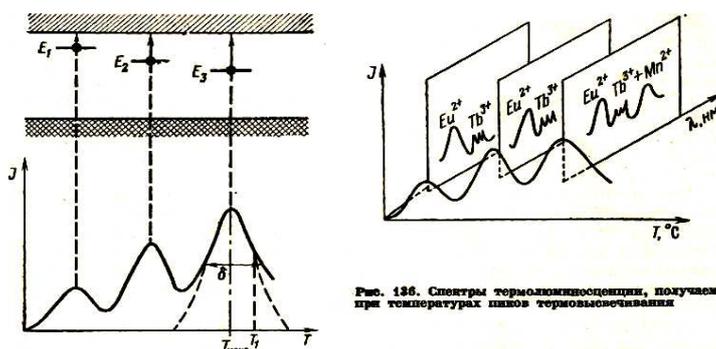


Рис. 136. Спектры термолюминесценции, получаемые при температурах пиков термовысвечивания

Рис. 2.10. Кривая термолюминесценции и некоторые получаемые из нее величины:  $T_{\text{макс}}$  - температура максимума свечения данного пика;  $I$  — интенсивность свечения в максимуме (свечения немонахроматического или при определенной длине волны излучения данного центра свечения);  $\delta$  — ширина пика на половине его высоты;  $T_i$  — температура на спадающей части кривой при половине максимальной интенсивности,  $K$

Интенсивность свечения при количественных оценках измерения в расчете на единицу объема образца при равной площади, одинаковой степени измельчения и с учетом при необходимости различий в прозрачности и окраске. При отборе геологических образцов надо учитывать, что длительное освещение и нагревание солнцем может повлиять на низкотемпературные пики термолюминесценции.

Пики термолюминесценции не несут информации ни о природе соответствующих им центров свечения, ни о природе центров захвата электрона. Эти сведения получаются из дополнительных исследований, в основном с помощью ЭПР.

**Природа центра свечения.** В каждом из пиков термовысвечивания (для образца, находящегося в интервале температур, отвечающих максимуму свечения) получают спектр термолюминесценции, приписывание линий и полос в котором позволяет идентифицировать ион-активатор, рекомбинационный переход или излучение электронно-дырочного центра. В случае если центром свечения является один из ионов редких земель, характерный спектр дает возможность однозначно определить, какой это ион. Если излучение представлено широкой бесструктурной полосой, обращаются к сопоставлению с синтезированными образцами, содержащими различные активаторы.

Таким образом, центр термосвечения — это обычный центр люминесценции, который дает такой же спектр при фото-, катодо-, рентгено- и т. д. люминесценции (с возможным перераспределением интенсивности линий). В этом отношении термолюминесценция — лишь один из способов возбуждения люминесценции. Но нагревание здесь не непосредственно возбуждает люминесценцию, а сообщает энергию активации, освобождающую электроны из центров захвата электронов. Эти электроны возбуждают люминесценцию.

**Природа центра захвата электрона** определяется путем расшифровки электронных и дырочных центров в кристалле по спектрам ЭПР и корреляции температурной устойчивости установленных по этим спектрам центров с температурами пиков термолюминесценции. Иначе говоря, центры захвата электрона, ответственные за пики на кривых термолюминесценции, — это электронные или дырочные центры.

По способу образования этих центров можно различать: 1) природную термолюминесценцию — электронно-дырочные центры (центры захвата) уже существуют в минералах, т. е. образовались в них в природных условиях; 2) искусственную термолюминесценцию — кристалл, нетермолюминесцирующий из-за отсутствия центров захвата, или природный минерал предварительно облучают рентгеновскими или гамма-лучами, или другими видами излучений, вызывающими образование электронных или дырочных центров; нагревание таких облученных

образцов дает термолюминесценцию, сопровождающуюся уничтожением (рекомбинацией) электронно-дырочных центров.

Кривые искусственной термолюминесценции, возникающей в результате облучения образца при низких температурах или при комнатной температуре могут иметь различное значение.

Облучение при низких температурах вызывает образование короткоживущих электронно-дырочных центров, возникающих преимущественно за счет тепловых дефектов. При повышении температуры от азотной до комнатной все эти центры один за другим рекомбинируют или превращаются один в другой, что сопровождается пиками термолюминесценции. Эти центры и соответствующие им пики характеризуют реальную структуру и ее способность к образованию специфических для каждой структуры тепловых дефектов (в сочетании с примесными), но не накопление электронных центров в естественных условиях.

Облучение при комнатной температуре вызывает образование электронно-дырочных центров в основном за счет примесных дефектов, которые не образовались по тем или иным причинам в природных условиях или не полностью перешли в ионизованное состояние. Это облучение выявляет примесные дефекты, т. е. общее число ловушек электронов, существующих в кристалле и могущих захватывать электрон или дырку. Термолюминесценция этих образцов дает пики уже при повышенных температурах.

Таким образом, каждый пик термолюминесценции имеет двойственную природу, и приписывание его также должно быть двойственным: необходимо указать для каждого пика электронно-дырочный центр, который поставляет электроны или дырки, рекомбинирующие при нагревании и тем самым возбуждающие люминесценцию, и центр свечения, на котором происходит высвечивание энергии, поставляемой центром захвата, и который дает сигнал о происходящей при данной температуре рекомбинации центра захвата (рис. 2.11). В этом отношении термолюминесценция — уничтожение электронно-дырочных центров, фиксируемое по люминесценции возбуждаемых этими центрами активаторов или самих центров.

Взаимоотношения центра захвата и центра свечения можно понять, если исходить из существования одновременно двух центров захвата:

электронного и дырочного. Нагревание сообщает энергию активации электронному центру, из которого освобождается электрон (центр при этом уничтожается, например,  $Ti^{3+} \rightarrow e^-Ti^{4+}$ ), мигрирующий к дырочному центру. Рекомбинация этого электрона с дырочным центром (при этом дырочный центр уничтожается, например,  $O^- + e^+ \rightarrow O^{2-}$ ) поставляет энергию, идущую на возбуждение люминесценции.

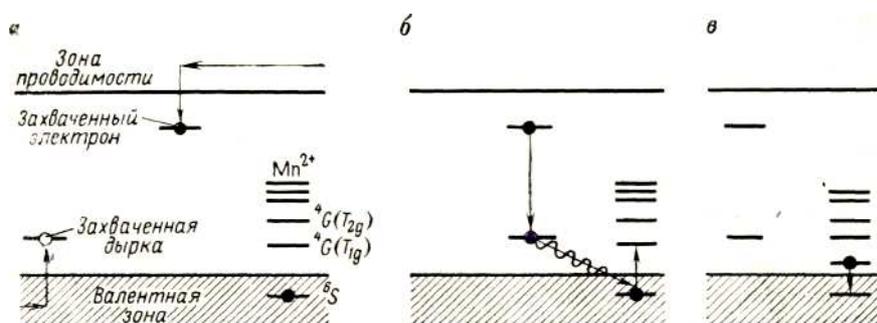
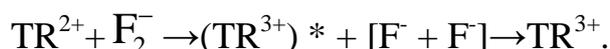


Рис. 2.11. Схемы уровней, описывающих процесс термолюминесценции в кальците: *а* — образование центров захвата электрона и дырки; *б* — рекомбинация центров захвата и возбуждение центра свечения; *в* — излучение  $Mn^{2+}$

Подобным же образом нагревание может освободить дырку из дырочного центра (который при этом уничтожается), мигрирующую к электронному центру с последующей рекомбинацией.

В результате рекомбинации выделяется энергия, идущая на возбуждение люминесценции: а) путем переноса этой энергии (подобно сенсбилизации) к иону-активатору; при этом близко расположенные центры рекомбинации и свечения разделены; рекомбинация различных пар центров (при различных температурах) может приводить к свечению одного и того же активатора; б) путем возникновения в результате рекомбинации состояния, способного люминесцировать. Например, при рекомбинации электронного центра  $TR^{2+}$  в  $CaF_2$  с дырочным центром  $F_1^-$  возникает возбужденное состояние  $(TR^{3+})^*$  которое переходит в основное состояние с излучением:



На кривых термолюминесценции синтетических флюоритов с примесями одного из ионов  $TR^{3+}$ , облученных при азотной температуре, все пики термовысвечивания образца с одним ионом характеризуются

спектром люминесценции этого иона. В образцах с разными  $TR^{3+}$  наблюдаются одни и те же низкотемпературные пики (лишь свечение в них соответствует введенному иону  $TR^{3+}$ ). Это убедительно показывает разделение различных центров захвата и одного центра свечения; наличие одних и тех же центров захвата, обуславливающих низкотемпературные пики, во всех этих синтетических образцах и сенсibilизированный характер переноса энергии от центра захвата к центру свечения. Высокотемпературные пики в синтетических флюоритах связаны с центрами, образующимися с участием активатора, и различны в образцах с примесями разных ионов TR. Такая же зависимость установлена для синтетических ангидритов.

Рекомбинационная схема возбуждения термолюминесценции требует для приписывания пика помимо определения центра свечения указания двух центров захвата — электронного и дырочного.

Эта схема предполагает примерно равное число электронных и дырочных центров и уничтожение их (рекомбинацию) при примерно одной температуре. Однако наблюдение центров по данным ЭПР обычно показывает резкое преобладание одного типа центров. Например, в кварце с примесью Al и без примесей Ti, Ge может наблюдаться интенсивный спектр дырочного центра  $O^- - Al$  без электронных центров, а в кварце с примесью Ti и без Al — спектр одного электронного центра  $Ti^{3+}$ . Чувствительность термолюминесценции к центрам захвата существенно выше, чем чувствительность метода ЭПР, однако в этих примерах с контролируемым набором примесей, нет оснований предполагать наличие разных антицентров с очень малыми содержаниями.

Кроме того, температуры устойчивости этих центров различны. Все это осложняет реальную картину механизма термолюминесценции по сравнению с рекомбинационной схемой.

**Определение параметров термолюминесценции.** По кривой термовысвечивания (см. рис. 2.10) измеряются положение пика термовысвечивания ( $T_{Макс}$ ) и полуширина пика на половине высоты ( $\delta = T_2 - T_{Макс}$ ). Из них определяются параметры центра захвата электрона:

$E$  — «глубина ловушки», т. е. термическая энергия ионизации электронного центра, определяемая расстоянием между положением уровня электронного центра в запрещенной зоне и зоной проводимости. Для вычисления этой величины необходимо знать положение последней

занятой молекулярной орбитали центра в зонной схеме и ее смещение, обусловливаемое тепловой энергией электрона центра (вследствие чего оптическая энергия ионизации центра захвата всегда больше термической);

$s_0$  – частотный фактор, характеризующий центр захвата с точки зрения тепловых колебаний, освобождающих электрон с уровня захвата; имеет величину на 2-4 порядка ниже частоты колебаний кристалла ( $\sim 10^{12} \text{ с}^{-1}$ ), т. е. обычно  $s_0$  равно  $10^{10}$ - $10^8 \text{ с}^{-1}$ .

Определение  $E$  и  $s_0$  по кривым термолюминесценции производится с помощью кинетических уравнений, выражающих зависимость изменения концентраций электронов в центрах захвата (изменения интенсивности термолюминесценции) от температуры и времени.

В основе этих расчетов лежит выражение

$$p = s_0 e^{-E/RT}, \quad (2.26)$$

где  $p$  — вероятность выхода электрона из центра захвата в течение 1 с; с нею связано время жизни  $\tau$  центра захвата, определяющее как длительность фосфоресценции и интенсивность термолюминесценции, так и длительность существования электронного центра на протяжении геологических масштабов времени;

$\tau$  — среднее время жизни электрона в центре захвата обратно пропорционально  $p$ :

$$\tau = \frac{1}{p}; \quad \ln \tau = \frac{E}{kT} - \ln s_0. \quad (2.27)$$

Интенсивность свечения, пропорциональная изменению числа электронов  $n$  за время  $t$ , выражается с помощью дифференциальных уравнений, которые называются кинетическими:

$$I = -dn/dt = -np = -ns_0 e^{-E/kT}.$$

Если же происходит повторный захват электрона («бимолекулярный» процесс), то  $I = -dn/dt = -np$ .

Интегрирование этих кинетических уравнений приводит к формулам для определения концентрации электронов в центрах захвата и интенсивности свечения при температуре  $T$  через три параметра: глубину ловушки  $E$ , частотный фактор  $s_0$  и экспериментально определяемую скорость нагревания  $\beta^\circ \text{C}/\text{с}$ .

## 2.5. Исследование химического сдвига $K_{\alpha_1}$ -линий примесных ионов при рентгеновском облучении.

Для теории твердого тела актуальным остается проблема выяснения природы примесей, взаимодействия примесей с электронной системой кристалл–матрица, образования локальных магнитных моментов. В связи с этим возникает необходимость исследования электронных состояний примесных атомов при их взаимодействии с окружающими их ионами матрицы.

Такую экспериментальную информацию об электронной структуре примесей в кристаллах можно получить исследованием рентгеновских эмиссионных спектров, так как метод рентгеновской спектроскопии позволяет избирательно регистрировать спектры примесных атомов независимо от спектров матрицы.

Рентгеновская спектроскопия изучает переходы между внутренними оболочками атомов, поэтому рентгеновские спектры мало изменяются при переходе от одного соединения к другому, но то малое различие в спектрах одного и того же атома в разных соединениях позволяет использовать рентгеновские спектры для характеристики особенности состояний примесей в твердом теле. Так, например, изменение смещений рентгеновских линий в различных соединениях интерпретируется с учетом эффективных зарядов, электронных уровней их компонентов [15].

В рентгеновской спектроскопии принято все рентгеновские уровни с главными квантовыми числами 1,2,3,4,... обозначать как уровни K, L, M, N... соответственно. В зависимости от квантовых чисел  $e$  и  $j$  каждому такому уровню приписываются индексы I, II, III,... Параллельно применяются и оптические обозначения, так что переход, обуславливающий эмиссию  $K_{\alpha_1}$ -излучения выражается как  $L_{III} \rightarrow K$ , так и  $2P_{\frac{3}{2}} \rightarrow 1S$ . Комбинация греческих букв и численные индексы обозначают

индивидуальные спектральные линии и полосы (табл. 2.3). Все рентгеновские переходы можно разделить на две группы: с участием только внутренних (основных) уровней и с включением внешних (валентных) уровней. Рентгеновские эмиссионные линии, соответствующие переходам внешних электронов, называют полосами.

Число возможных рентгеновских переходов определяется правилами отбора. Наиболее интенсивные линии соответствуют дипольным переходам, которые возможны при изменении квантовых чисел:  $\Delta l = \pm 1$  и  $\Delta j = \pm 1$ ; а более слабые – электрическим квадрупольным переходам, для которых  $\Delta l = 0; \pm 2$  и  $\Delta j = 0; \pm 1; \pm 2$ .

Линии, возникающие при переходе на уровень K со всех вышележащих уровней, образуют K – серию, на уровень L – L – серию, на уровень M – M – серию.

В табл. 2.3 подробно показаны линии K-серий, так как наиболее интенсивным из всех рентгеновских эмиссионных линий является дублет  $K_{\alpha_{1,2}}$ , и именно эти линии используются при рентгеноструктурном исследовании кристаллов и рентгеноспектральном анализе.

Таблица 2.3

**Характеристика и обозначение рентгеновских уровней и спектральных линий**

Квантовый слой	n	$\lambda$	j	термы атомов	рент-е уровни	переходы	Обозначения рент-х линий
K	1	0	1/2	1S	K	L→K, M→K	K
L	2	0	1/2	2S	L <sub>I</sub>	L <sub>I</sub> (2S)→K(1S)	Запрещен
		1	1/2	2P <sub>1/2</sub>	L <sub>II</sub>	L <sub>II</sub> (2P <sub>1/2</sub> )→K(1S)	$K_{\alpha_2}$
			3/2	P <sub>3/2</sub>	L <sub>III</sub>	L <sub>III</sub> (2P <sub>3/2</sub> )→K(1S)	$K_{\alpha_1}$
M	3	0	1/2	3S	M <sub>I</sub>	M <sub>I</sub> (3S) →K(1S)	запрещен
		1	1/2	3P <sub>1/2</sub>	M <sub>II</sub>	M <sub>II,III</sub> (3P) →K(1S)	$K_{\beta_1}$
			3/2	3P <sub>3/2</sub>	M <sub>III</sub>		
		2	1/2	3D <sub>1/2</sub>	M <sub>IV</sub>	M <sub>IV,V</sub> (3D) →K(1S)	запрещен
			3/2	3D <sub>3/2</sub>	M <sub>V</sub>		

Кроме этого, изменения, обусловленные различиями валентности, координации, химической связи, появляются не только в рентгеновских спектрах, определяемых переходами с уровней внешних электронов, участвующих в образовании химической связи, но и в спектрах, определяемых переходами между уровнями внутренних электронов, не участвующих в образовании химической связи. Переходы между внутренними уровнями элемента дают одну и ту же линию во всех его соединениях, и единственным параметром таких спектров является химический сдвиг указанных линий.

Смещение рентгеновских линий данного элемента обусловлено влиянием матрицы, валентным состоянием, координационным окружением и неэквивалентным положением этого элемента. Например, сдвиг  $K_{\alpha}$ -линий элементов групп переходных металлов в различных соединениях составляет  $\approx 1$  эВ при точности измерения 0,15 эВ. Сдвиг  $K_{\alpha}$ -линий представляет разность сдвигов металл-окисел металла около 2-3 эВ. При изменении валентности (степени окисления) сдвиг составляет около 1 эВ.

Физический смысл сдвигов энергетических внутренних 1S, 2S, 2P уровней заключается в следующем. При удалении внешнего электрона с орбитами радиуса r потенциал, создаваемый электронами, экранирующими

взаимодействие внутреннего электрона с ядром, уменьшается на  $V = \frac{e}{r}$ .

Соответственно энергия связи внутреннего электрона с ядром при удалении внешнего электрона увеличивается. Наоборот, при присоединении электрона к атому энергия связи внутреннего электрона уменьшается.

Энергия связи внутреннего электрона – это энергия, необходимая для удаления его из атома (энергия его ионизации), зависящая от заряда иона ( $M^0, M^{1+}, M^{2+}$ ) и от его электронной конфигурации ( $S^2, P^2$  или  $SP^3$  и т.д.). Для внутренних электронов это та же энергия ионизации, что и энергия ионизации различных внешних электронов при различных валентных состояниях атома (ЭИВС).

Для внешних электронов таких данных нет, поэтому обращаются к расчетам ЭИВС внутренних электронов для различных валентных состояний ионов, различных возбужденных состояний ионов в определенном валентном состоянии.

Для ионов в кристаллах необходимо учесть помимо потенциала ионизации валентного состояния (ПИВС) потенциал, создаваемый всеми ионами решетки (маделунговский потенциал). Действие маделунговского потенциала противоположно действию ПИВС и уменьшает химический сдвиг уровня.

Химические сдвиги  $K_\alpha$ -линий представляют разность сдвигов  $2P-$  и  $1S-$  уровней, и, казалось бы, между этими величинами должно быть полное соответствие. Однако между ними существует различие. Оно связано с тем, что маделунговский потенциал кристаллической решетки вызывает одинаковое смещение обоих внутренних уровней, поэтому сдвиг  $K_\alpha$ -линий ( $2P \rightarrow 1S$ ) в отличие от сдвигов  $2P \rightarrow 1S$  уровней не зависит от маделунговского потенциала, т.е. зависимость  $\Delta K_\alpha$  от эффективного заряда не надо рассчитывать отдельно для каждого соединения, вычисляя для него потенциал решетки.

## 2.6. Определение концентрации парамагнитных центров в кристаллах

При измерении концентрации какого-либо парамагнитного центра необходимым условием является равенство ширины ЭПР линий эталона и измеряемого вещества. При этом о точности эксперимента можно говорить только тогда, когда спектры ЭПР эталона и образца регистрируются одновременно.

Для измерения концентрации изоморфно замещенных ионов  $Cr^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$  в ССЦМ и ионов  $Cr^{5+}$ , возникающих после рентгеновского облучения кристаллов с примесью  $CrO_4^{2-}$ , в качестве эталона применялись

двухвалентный марганец в окиси магния ( $N=2,6 \cdot 10^{16}$  спина) и ДФПГ ( $1,4 \cdot 10^{16}$  спина) с известной концентрацией парамагнитных центров.

Концентрация парамагнитных центров, определенная с использованием стандартов концентрации на основе ДФПГ ( $N=1,4 \cdot 10^{16}$ ), приведена в табл. 2.4. Точность измерения составляла  $\pm 10\%$ .

Абсолютное число ионов  $\text{Cr}^{3+}$  и  $\text{Cu}^{2+}$  определялось методом сравнения суммарной площади  $S_{\text{Cr}^{3+}}$ ,  $S_{\text{Cu}^{2+}}$  и  $S_{\text{Mn}^{2+}}$  ЭПР линий, обусловленных переходом  $\frac{1}{2} \leftrightarrow -\frac{1}{2}$ . Расчет проводился по формуле

$$C_{\text{Cr}^{3+}, \text{Cu}^{2+}} = N_s \frac{S_{\text{Cr}^{3+}, \text{Cu}^{2+}}}{S_{\text{Mn}^{2+}}} \cdot \frac{M}{2 A m} \cdot 100 \%, \quad (2.28)$$

где  $n_s$  - число спинов калибровочного образца ( $\text{Mn}^{2+}$ );  $M$ - атомный вес  $\text{Cr}$  или  $\text{Cu}$ ;  $A$ - число Авагадро;  $m$ - масса измеряемого кристалла.

Таблица 2.4  
Концентрация парамагнитных центров в кристаллах сложных сульфатов щелочных металлов

Кристалл	Концентрация примеси в растворе	Концентрация примеси центров в кристалле	Концентрация радиационных центров в кристалле (после 5ч облучения), $\text{см}^{-3}$	
			до отжига	после отжига при $120^\circ\text{C}$
$\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{Cr}^{3+}$ $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{Cr}^{5+}$	2 г/л	0,012 мас. % $0,038 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$	$0,03 \cdot 10^{18}$	
$\text{LiNaSO}_4 - \text{Cr}^{3+}$ $\text{LiNaSO}_4 - \text{Cr}^{5+}$ $\text{LiNaSO}_4 - \text{Cr}^{6+}$ $\text{LiNaSO}_4 - \text{Cr}^{5+}$	0,2 г/л  10 г/л	0,35 мас. % $1,12 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ 0,0320 мас. % $0,102 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$	$0,09 \cdot 10^{19}$  $0,62 \cdot 10^{18}$	$0,87 \cdot 10^{19}$
$\text{LiKSO}_4 - \text{Cr}^{3+}$ $\text{LiKSO}_4 - \text{Cr}^{5+}$ $\text{LiKSO}_4 - \text{Cr}^{6+}$ $\text{LiKSO}_4 - \text{Cr}^{5+}$	1,5 г/л  30 мол %	0,037 мас. % $1,22 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ 0,37 мас. % $0,152 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$	$0,11 \cdot 10^{19}$  $0,07 \cdot 10^{19}$	$0,92 \cdot 10^{19}$
$\text{LiNaSO}_4 - \text{Cu}^{2+}$ $\text{LiKSO}_4 - \text{Cu}^{2+}$ $\text{KNaSO}_4 - \text{Cu}^{2+}$	20 г/л 10 г/л 15 г/л	$0,123 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ $1,42 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ $1,18 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$	— — —	— — —

Количество ионов  $\text{Cr}^{5+}$  определяется по формуле

$$N_{\text{Cr}^{5+}} = N_{\text{ДФПГ}} \frac{S_{\text{Cr}^{5+}}}{S_{\text{ЭПР}}}, \quad (2.29)$$

где:  $N_{\text{ДФПГ}}$  - число спинов в эталоне (ДФПГ);  $S_{\text{Cr}^{5+}}$  - площадь линии ЭПР ионов  $\text{Cr}^{5+}$ ;  $S_{\text{ДФПГ}}$  - площадь линии ЭПР эталона (ДФПГ).

Облученные кристаллы  $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{Cr}^{3+}$  не отжигались из-за их обезвоживания при температуре  $120^\circ\text{C}$ .

## Литература

1. Каминский А.А. Лазерные кристаллы. -М.: Наука, 1975. 256 С.
2. Некоторые вопросы спектроскопии лазерных кристаллов с ионной структурой. /Воронько Ю.К., Осико В.В., Прохоров А.М., Щербаков И.А. -М.: Наука, 1972. С.3-30.
3. Оптические и генерационные свойства смешанных кристаллов  $\text{CdF}_2\text{-YF}_3$ , активированных ионами  $\text{Nd}^{3+}$ . /Багдасаров Х.С., Изотова О.Е., Каменский А.А. //ДАН СССР. 1969. Т.188, №5. С.1042-1044.
4. Оптические материалы для инфракрасной техники. /Воронкова Е.М., Гречушников Б.Н., Дистлер Г.И., Петров И.П. -М.: Наука. 1965. 335 С.
5. Термолюминесцентная дозиметрия. /Шварц К.К., Грант З.А., Межс Т.К., Грубе М.М. -Рига: Зинатне, 1968. 183 С.
6. Иванов В.И. Курс дозиметрии. -М.: Атомиздат, 1978.392 С.
7. Сцинтиляционный метод в радиометрии. /Вяземский В.О., Ломоносов И.И., Писаревский А.Н., и др. -М.: Госкомиздат, 1961. 430 С.
8. Roder U. Storage properties of  $F_A$ - centre holograms. //Opt. Commun. 1972. V. 6, №3. P. 270-274.
9. Парфианович И.А., Саломатов В.Н. Люминесценция кристаллов. -Иркутск: ИГУ, 1988.747 С.
10. Парфианович И.А. Пензина Э.Э. Электронные центры окраски в ионных кристаллах. -Иркутск: Восточно-Сибирское книжное издательство, 1977. 208 С.
11. Грум-Гржимайло С.В., Климушева Г.В. Температурная зависимость широких полос поглощения в спектрах кристаллов различных структур, окрашенных изоморфными примесями. //Тр. Ин-та кристаллографии АН СССР. 1958. вып.8. С. 111-128.
12. McClure R.D.S. Optical spectra of transition metals in corundum. //J.Chem. Phys.V.36, №10. P. 2757-2780.
13. Sugano S., Tanabe Y. Theoretical studies of the absorption bands and lines. //J. Phys. Soc. -Japan, 1958.V.13, №8. P. 880-899.
14. Sugano S., Tsujikawa J. Experimental studies of the Zeeman effects and other properties of the line spectra. //J.Phys. Soc. Japan, 1958. V.13, №8. P. 899-910.

### ГЛАВА 3

## ЭЛЕКТРОННЫЕ ЦЕНТРЫ В ЛЕГИРОВАННЫХ ОКСИДНЫХ КРИСТАЛЛАХ

Примесные ионы и радиационные центры в кристаллах придают им ряд свойств, представляющих интерес для практического использования. Поэтому изучение свойств кристаллов, содержащих примесные ионы и радиационные центры, является актуальной задачей физики твердого тела уже в течение многих лет.

Значительные достижения в данной области были достигнуты благодаря использованию методов оптической спектроскопии и спектрометрии электронного парамагнитного резонанса.

В случае примесных ионов применение оптической спектроскопии позволяет получить такую информацию, как тип окружения и координационное число иона металла путем отнесения их оптических спектров в рамках альтернативных моделей, природа связи металл-лиганд на основе сопоставления значений  $10 Dq$  со спектрохимическим рядом.

Возможности оптической спектроскопии существенно дополняются методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), если примесный ион является парамагнитным. Метод ЭПР основан на резонансом поглощении электромагнитных волн неспаренными электронами, связанными с примесными ионами, в постоянном и переменном магнитных полях. Спектр ЭПР несет сведения о зарядовом состоянии примесного иона, его локальной симметрии в решетке кристалла, а также о взаимодействии примесного иона с ближайшими соседними атомами.

Основной задачей при изучении радиационных центров в твердых телах является установление их атомной структуры и энергетического строения.

Исследование ЭПР радиационных дефектов позволяет идентифицировать их природу, определять их локальную симметрию и получать информацию об их взаимодействии с окружением. Комплексное исследование спектров оптического поглощения и ЭПР радиационных центров позволяет установить энергетические уровни и волновые функции центров, отнести неспаренный электрон к той или иной молекулярной орбитали, т.е. получить сведения об электронном строении центров.

Ниже приведены, экспериментальные данные примесных ионов хрома и меди и радиационных дефектов в сульфатах щелочноземельных металлов.

### 3.1. Спектры оптического поглощения и ЭПР примесных ионов хрома и меди в монокристаллах

#### 3.1.1. Электронные спектры ионов $\text{Cr}^{3+}$ в монокристаллах

Работ по исследованию спектров электронного парамагнитного резонанса и оптического поглощения ионов  $\text{Cr}^{3+}$  в различных монокристаллах очень много. Это обусловлено тем, что, во-первых, ионы  $\text{Cr}^{3+}$  являются химически более устойчивыми, чем ионы хрома в других валентных состояниях, за исключением  $\text{Cr}^{6+}$ , во-вторых, многочисленные исследования проведены в связи с использованием рубина ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}^{3+}$ ) в первых лазерах.

Спектры оптического поглощения примесных ионов  $\text{Cr}^{3+}$  в корунде исследованы во многих работах [1-6]. Спектр состоит из трех широких полос с максимумами при 550,410 и 256 нм. Кроме этих полос имеются узкие линии при 694, 670 и 475 нм, широкие полосы соответствует спин-разрешенным переходам  ${}^4\text{A}_{2\text{G}}(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_{2\text{G}}(\text{F})$ ,  ${}^4\text{A}_{2\text{G}}(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_{1\text{G}}(\text{F})$  И  ${}^4\text{A}_{2\text{G}}(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_{1\text{G}}(\text{P})$ , а узкие слабые линии - спин-запрещенным переходам.

В работе Линса и Нейнхама [7] проведены исследования рубина с различным содержанием ионов хрома, когда концентрация хрома превышала 0,08%, в спектре оптического поглощения в дополнение к вышеуказанным полосам наблюдался пик с максимумом около 340 нм, связанный с парными взаимодействиями ионов  $\text{Cr}^{3+}$ .

При понижении температуры образцов рубина до азотной на длинноволновом спаде полосы с максимумом 550 нм Гречишников и Феофилов [8] наблюдали колебательную структуру с пятью дополнительными максимумами, расположенными почти на одинаковом расстоянии друг от друга, в среднем составляющем температуры ослаблялась и при 100<sup>0</sup>С полностью исчезла. Появление колебательной структуры объясняется взаимодействием оптических электронов с колебаниями решетки.

Дальнейшими исследованиями установлено, что слабые узкие линии, называемые R – и В – линиями, состоят из нескольких компонент. В частности, R-линия является дублетом:  $\text{R}_1(14418 \text{ см}^{-1})$ ,  $\text{R}_2(14447 \text{ см}^{-1})$ , а  $\text{R}_1$ -линия триплетом:  $\text{R}_1^1(15190 \text{ см}^{-1})$ ,  $\text{R}_2^1(15168 \text{ см}^{-1})$ , и  $\text{R}_3^1(21352 \text{ см}^{-1})$  [6, 9].

Спектры электронного парамагнитного резонанса ионов  $\text{Cr}^{3+}$  в корунде исследовались при комнатной температуре [10-12]. Обнаружено, что электрическое поле тригональной симметрии расщепляет основной энергетический уровень иона  $\text{Cr}^{3+}$  на два подуровня с расщеплением  $2D=0,38 \text{ см}^{-1}$ . в спектре ЭПР при некоторых ориентациях разрешаются линии сверхтонкой структуры от ядер  ${}^{53}\text{Cr}$ . Величина константы сверхтонкого расщепления постоянная для всех ориентаций кристалла и равна  $|A|=(16,8\pm 0,04) \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ .

Анализ результатов исследования спектров оптического поглощения и ЭПР показывает, что ионы  $\text{Cr}^{3+}$  в корунде замещают ионы  $\text{Al}^{3+}$  в октаэдрических положениях в кристалле.

Если при исследовании рубина вопрос о том, какой ион замещается ионом  $\text{Cr}^{3+}$  и каково его окружение, легко разрешим, что при исследовании кристаллов типа шпинели при ответе на такие вопросы возникают некоторые трудности. Эти трудности вызваны тем, что примесные ионы хрома в таких кристаллах могут замещать катионы, находящиеся как в октаэдрическом, так и в тетраэдрическом положении. В работе [9] изучены кристаллы  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  и  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  с примесью трехвалентного хрома. В этих кристаллах ионы хрома могут замещать ионы  $\text{Mg}^{2+}$  и  $\text{Zn}^{2+}$ , находящиеся в тетраэдрической координации, или замещать ионы  $\text{Al}^{3+}$  в октаэдрической координации. В спектре оптического поглощения наблюдаются три широкие полосы в видимой и ультрафиолетовой областях, характерные для ионов хрома, локализованных в октаэдрическом положении. По спектрам оптического поглощения для обоих кристаллов были определены параметры Рака  $10Dq=18250 \text{ см}^{-1}$ ,  $B=100 \text{ см}^{-1}$ ,  $C=3200 \text{ см}^{-1}$ .

Спектры ЭПР ионов  $\text{Cr}^{3+}$  в кристаллах  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  были исследованы при комнатной температуре [13]. Были определены параметры аксиального спин-гамильтониана;  $g_{\parallel}=1,986\pm 0,001$ ,  $g_{\perp}=1,993\pm 0,003$ ,  $|2D|=0,8910\pm 0,0006 \text{ см}^{-1}$ . параметры спин-гамильтониана для  $\text{Cr}^{3+}$   $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ , определенные Лоу [14], почти совпадают с выпущенными параметрами для  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ , отличаясь только по величине  $D$ :  $2D=-0,990\pm 0,005 \text{ см}^{-1}$ . результаты исследования спектров оптического поглощения и электронного парамагнитного резонанса однозначно показывают, что в кристаллах  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  и  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  трехвалентный хром замещает ион трехвалентного алюминия и находится в искаженном октаэдре.

Таким образом, в вышеописанных случаях координация ионов всегда является октаэдрической, координация объясняется тем, что энергия экстростабилизации для ионов  $\text{Cr}^{3+}$  в октаэдрической координации почти в три раза больше, чем энергия экстростабилизации их в тетраэдрической координации [15]. Но, несмотря на это, иногда встречаются случаи, когда ионы трехвалентного хрома замещают катионы, находящиеся в тетраэдрической координации. Так, например, при исследовании магнево-хромовой шпинели [16] две полосы поглощения в инфракрасной области с максимумами при  $7750$  и  $10500 \text{ см}^{-1}$  приписаны авторами ионам  $\text{Cr}^{3+}$  в тетраэдрической координации. При этом предполагается, что  $\text{Cr}^{3+}$  меняет валентность до  $\text{Cr}^{4+}$ . При исследовании кристаллов  $\text{LiGa}_5\text{O}_8$  с примесью хрома наблюдались две полосы поглощения с максимумами при  $429$  и  $351 \text{ нм}$  [17]. Теоретические расчеты, приведенные авторами работы [18], оказывают, что эти полосы поглощения обусловлены ионами  $\text{Cr}^{3+}$  в тетраэдрической конфигурации.

Спектры электронного парамагнитного резонанса трехвалентного хрома в тетраэдрической координации исследованы в кристалле  $\text{AlPO}_4$  [19], в фенаките  $\text{Be}_2\text{SiO}_4$  [20] и в  $\text{GaAs}$  [21]. В  $\text{AlPO}_4$  всего 0,3% ионов  $\text{Cr}^{3+}$  локализованы в тетраэдрической координации, а остальные 99,7% – в октаэдрической, поэтому в спектре оптического поглощения полосы, свойственные ионам хрома в тетраэдрической координации, не обнаружены. Но при изучении спектров ЭПР при 1,2-4,2 К выявлены некоторые линии, не наблюдающиеся в спектре ЭПР при комнатной температуре. Эти линии были приписаны ионам  $\text{Cr}^{3+}$ , локализованным в тетраэдрическом окружении. Для регистрации спектров ЭПР ионов  $\text{Cr}^{3+}$  в тетраэдрической позиции необходимы гелиевые температуры. Спектры ЭПР в октаэдрической координации, напротив, наблюдаются даже при комнатной температуре.

В кристалле фенакита линии ЭПР от ионов  $\text{Cr}^{3+}$  в тетраэдрической координации наблюдались при температуре 1,2 К. Удалось определить только эффективные значения g-фактора, так как энергия микроволнового кванта оказалась меньше, чем нулевое расщепление. Обнаружено, что хром в фенаките замещает ионы бериллия или кремния в трех неэквивалентных положениях.

В арсениде галлия изучены спектры ЭПР ионов  $\text{Cr}^{3+}$ , замещающих галлий в тетраэдрической координации. Исследование показало, что при температурах выше 10 К сигналы от  $\text{Cr}^{3+}$  не наблюдаются. Условлено, что центры  $\text{Cr}^{3+}$  претерпевают орторомбическое искажение, обусловленное сильными эффектами Яна-Теллера, и что исчезновение спектра при температурах выше 10К объясняется быстрой переориентацией, которая расширяет линии ЭПР настолько, что они становятся ненаблюдаемыми. Прежде чем будет достигнут режим динамического сужения, спектр становится слишком слабым для наблюдения либо вследствие сильной спин-решеточной релаксации, либо просто вследствие потери интенсивности сигнала из-за повышенной температуры.

Ионы трехвалентного хрома изучены и в некоторых сульфатах. Исследованию трехвалентного хрома в кристаллах  $\text{Cr}(\text{SO}_4)\cdot 18\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_4\text{Cr}(\text{SO}_4)_2\cdot 12\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2\cdot 12\text{H}_2\text{O}$  были посвящены самые ранние работы по электронному парамагнитному резонансу этих ионов в монокристаллах [22]. В кристалле  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3\cdot 18\text{H}_2\text{O}$  наблюдался изотропный сигнал от  $\text{Cr}^{3+}$  с  $g=2,00$  и с шириной линии 35 мТл. Большая ширина линии и изотропность g обусловлены, по-видимому, очень большой концентрацией хрома в кристалле. При исследовании спектра хрома в кристаллах  $\text{NH}_4\text{Cr}(\text{SO}_4)_2\cdot 12\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2\cdot 12\text{H}_2\text{O}$  наблюдался сигнал с  $g=1,99$ ; для обоих кристаллов не удалось определить значение начального расщепления.

Систематические исследования спектров ЭПР ионов трехвалентного хрома в  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Cs}^+$  и  $\text{NH}_3\text{CH}_3$  – хромовых квасцах при комнатной

температуре проведены в работе [23], низкотемпературные измерения были выполнены Блини [24]. Установлено, что при комнатной температуре ионы хрома в этих квасцах локализованы в четырех неэквивалентных позициях. Ионы  $\text{Cr}^{3+}$  находятся в октаэдрическом окружении молекул воды с небольшим тригональным искажением, причем тригональная ось кристаллического поля направлена вдоль нормали к плоскости (III). Это вызывает расщепление основных спиновых уровней  ${}^4A_{2g}(F)$  со значениями начального расщепления, изменяющимися от  $0,12 \text{ см}^{-1}$  для  $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  до  $0,165 \text{ см}^{-1}$  для  $\text{RbCr}(\text{SO}_4) \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ . При понижении температуры происходит изменение абсолютной величины начального расщепления, связанное с низкотемпературными фазовым переходом.

Спектры ЭПР трехвалентного хрома в сульфатных порошках исследованы Тингом и Дадлеем [25]. Ширина линии составляла несколько сот Гаусс, поэтому удалось определить только значение  $g$ - фактора.

В последние годы исследования ионов хрома в сульфатах возобновились. Даниловым исследовались изменения параметров спин-гамилтониана для иона  $\text{Cr}^{3+}$  в квасцах при изменении типа лигандов и температуры исследования [26]. Установлено, что при понижении температуры исследования от комнатной до гелиевой величина начального расщепления в рубидиевых квасцах уменьшается на 38%, а в цезиевых квасцах всего на 8%. При замене лиганда  $\text{H}_2\text{O}$  на  $\text{D}_2\text{O}$  изменения начального расщепления незначительны. Эти же авторы [27] исследовали действие внешнего давления на изменение параметра начального расщепления в некоторых квасцах. Авторы экспериментально доказали, что теоретические выводы Макгарви [28] о положительном знаке начального расщепления в тригонально- растянутом по направлению (111) октаэдре и отрицательном знаке при тригонально- сжатом по направлению (111) октаэдре являются справедливыми.

Исследованию линий запрещенных переходов хрома в квасцах посвятили свою работу Фаркаш и др. [29]. Варьируя концентрацию хрома в образцах, они установили, что низкополевые линии, наблюдаемые в спектре  $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ , обладают интенсивностью в 30 и 40 раз меньшей, чем линии разрешенных переходов. На основе анализа угловой зависимости эти линии приписаны переходам с  $\Delta Ms = \pm 2; \pm 3$ .

Во всех предыдущих работах были исследованы ионы трехвалентного хрома, которые изоморфно замещали трехвалентные катионы в квасцах с общей формулой  $\text{M}^I\text{M}^{III}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ , где  $\text{M}^I\text{M}^{III}$  – одновалентные и трехвалентные ионы. Замещение диамагнитного иона в ионах кристаллах парамагнитным ионом другой валентности не очень затруднено при выращивании кристалла из расплава, когда кристаллизация происходит при высокой температуре. При выращивании же кристаллов из растворов такое замещение является довольно редким: однако в работе [30] наблюдалось замещение трехвалентным хромом двухвалентного катиона в

кристалле  $K_2Zn(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ . Ионы хрома замещали двухвалентные катионы Zn в октаэдрической координации, лигандами которых являются молекулы воды. Полуширина линий ЭПР, равная 1,5 мТл, оказалось меньше, чем в других гидратированных солях, содержащих ионы  $Cr^{3+}$  как примесь. Уменьшение полуширины линии авторами [30] связывалось с уменьшением расстояния «центральной ион лиганд».

Спектры оптического поглощения ионов хрома в сульфатах, как и спектры ЭПР, исследовались в основном только на квасцах [31-33]. В хром-рубидиевых квасцах была обнаружено только одна R-линия в области  $14150 \text{ см}^{-1}$ , а в хром-калиевых квасцах R-дублет в области  $14250 \text{ см}^{-1}$ . положение и число R-линии в кристаллах определяются симметрией кристаллического поля. Как хром-рубидиевые, так и хром-калиевые квасцы относятся к группе симметрии  $O_h$ . Отличие возникает из-за того, что в хром-рубидиевых квасцах ионы  $Cr^{3+}$  находятся в чисто октаэдрическом кристаллическом поле, а в случае  $KCr(SO_4) \cdot 12H_2O$  существует тригональное искажение кристаллического поля, что приводит к появлению второй R-линии [34]. Широкие полосы поглощения кристаллов  $KCr(SO_4) \cdot 12H_2O$  в видимой области имеют максимумы при  $24691$  и  $17500 \text{ см}^{-1}$  [35-36].

Наиболее полно спектры оптического поглощения хрома в сульфатах исследованы в кристалле  $ZnCs(SO_4) \cdot 6H_2O$  [37]. При комнатной температуре спектр состоит из двух сильных и широких полос и одной слабой полосы. Две широкие полосы имеют максимумы при  $17135$  и  $23690 \text{ см}^{-1}$ . слабая полоса, наблюдавшаяся на низкоэнергетической стороне полосы при  $17135 \text{ см}^{-1}$ , расположена при  $14700 \text{ см}^{-1}$ . При охлаждении кристалла до температуры жидкого азота в дополнение к трем полосам, наблюдавшимся при комнатной температуре, обнаруживается еще одна слабая полоса при  $13655 \text{ см}^{-1}$ . широкие полосы при низкой температуре обнаруживают синие смещения, а полоса при  $14700 \text{ см}^{-1}$  остается в том же положении. Полосы при  $13655$  и  $14700 \text{ см}^{-1}$  приписаны спин запрещенным переходам  ${}^4A_{2g}(F) \rightarrow {}^2E_g(G)$  и  ${}^4A_{2g}(F) \rightarrow {}^2T_{1g}(G)$  соответственно.

### **3.1.2. Электронные спектры комплексов $CrO_4^{2-}$ , $CrO_4^{3-}$ и $Cu^{2+}$ в оксидных кристаллах**

В последние годы все большее внимание уделяется изучению строения и локальной симметрии молекулярных центров в различных кристаллах. К числу таких центров относятся и оксианионы хрома  $CrO_4^{2-}$ , в которых ион хрома находится в устойчивом шестивалентном состоянии. Шестивалентный ион хрома диамагнитен, поэтому для его исследования применяется метод изучения электронных и колебательных спектров [38-40].

Шестивалентное состояние хрома является наиболее стабильным, и этом состоянии отсутствуют 3d-электроны, вследствие чего спектр поглощения не объясняется теорией кристаллического поля, т.е. поглощения иона  $\text{Cr}^{6+}$  нельзя объяснить d-d переходами, а следует относить к переходам, обусловленным переносом заряда от лигандов к атомам металла [41].

Ион  $\text{CrO}_4^{2-}$  состоит из пяти атомов и в свободном состоянии имеет симметрию  $T_d$  [41,42]. Поскольку для нелинейной молекулы, состоящей из N-атомов, число возможных колебаний определяется формулой  $3N-6$ , пятиатомный ион  $\text{CrO}_4^{2-}$  может иметь 9 колебаний, которые группируются на четыре нормальных моды колебаний: одно невырожденное полносимметричное колебание типа  $A_1$ , одно дважды вырожденное колебание типа E и два трижды вырожденных антисимметричных колебания типа  $T_2$ . Им соответствуют следующие частоты:  $\nu_1(A_1) = 847\text{см}^{-1}$  частота симметричного растяжения Cr-O;  $\nu_2(E) = 348\text{см}^{-1}$  частота симметричного изгиба Cr-O;  $\nu_1(E_2) = 884\text{см}^{-1}$  трижды вырожденная мода, соответствующая асимметричному растяжению Cr-O;  $\nu_2(T_2) = 368\text{см}^{-1}$  трижды вырожденная мода, соответствующая асимметричному изгибу Cr-O. Все четыре колебания активны только последние два трижды вырожденных колебания.

Дополнительную информацию об ионах хромата в кристаллах можно получить методом ЭПР, предварительно переведя хром в парамагнитное пятивалентное состояние. Превращение хрома из шестивалентного в пятивалентное достигается путем отжига кристалла при различных условиях и воздействием ионизирующих излучений. В практике для такого превращения чаще всего используется радиационное воздействие различными излучениями. Исследования показали, что при облучении хром в ионах  $\text{CrO}_4^{2-}$  превращается в  $\text{Cr}^{5+}$  с одним d- электроном и становится парамагнитным. Возможность превращения  $\text{Cr}^{6+}$  в парамагнитное состояние открывает широкие перспективы применения такого чувствительного метода, как ЭПР, для изучения различных материалов, в составе которых до облучения содержался  $\text{Cr}^{6+}$  как примесь.

Возможность преднамеренного замещения анионной группы  $\text{CrO}_4^{2-}$  в сложных системах исследовались в монокристаллах  $\text{LiKSO}_4$ . Монокристаллы  $\text{LiKSO}_4$  с примесью шестивалентного хрома выращивались при совместной кристаллизации сульфата лития и хромата калия [43]. При увеличении концентрации хромата в растворе от 10 до 50 мол. % содержание  $\text{Cr}^{6+}$  в кристалле изменяется с 0,002 до 0,577 мас. %. В спектре оптического поглощения примесных кристаллов обнаружены полосы с максимумами при 265 и 362 нм [44]. Эти полосы, характерные для тетраэдрических ионов  $\text{CrO}_4^{2-}$ , согласно схеме энергетических уровней [45] приписаны электронному переходу  ${}^1A_1 \rightarrow {}^1T_2$  исследование оптической

активности чистых и примесных кристаллов показало, что вхождение хрома приводит к возникновению циркулярного дихроизма и аномальной оптической активности в этих кристаллах. Установлено, что тетраэдр  $\text{SO}_4^{2-}$  несколько искажен и имеет симметрию  $\text{C}_3$ . при вхождении в кристалл тетраэдр  $\text{CrO}_4^{2-}$  также имеет симметрию  $\text{C}_3$ , но его искажение более существенно.

Превращение иона хромата  $\text{CrO}_4^{2-}$  в  $\text{CrO}_4^{3-}$  и влияние примеси на образование ион-радикалов матрицы при рентгеновском облучении монокристаллов  $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  исследованы в работах Човдари и Секара [46]. До облучения в спектре оптического поглощения примесных кристаллов наблюдались полосы поглощения с максимумами при 240, 270 и 3701 нм. полоса поглощения около 370 нм имеет хорошо разрешенную тонкую структуру с разделением  $760 \text{ cm}^{-1}$ . Эти полосы поглощения идентифицированы как связанные с  $\text{CrO}_4^{2-}$ . При облучении интенсивность этой полосы уменьшается, появляются новые полосы. Сравнивая спектры ЭПР и оптического поглощения чистых и примесных кристаллов, авторы пришли к выводу, что ионы  $\text{CrO}_4^{2-}$  являются эффективными ловушками электронов, при этом с захватом электронов  $\text{CrO}_4^{2-}$  переходит в  $\text{CrO}_4^{3-}$ . Полосы поглощения с максимумами при 270, 370, 600 и 900 нм и связанные с ними ЭПР линии с g-факторами, изменяющимися в интервале от 1,93 до 1,98, идентифицированы как  $\text{CrO}_4^{3-}$ . При длительном облучении электронные спектры ионов  $\text{CrO}_4^{3-}$  исчезают, что является доказательством изменения валентности ионов до  $\text{CrO}_4^{4-}$ .

С целью изучения ферроэлектрического фазового перехода первого рода были исследованы спектры ЭПР облучения кристаллов  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  с примесью  $\text{CrO}_4^{2-}$  [47]. У необлученных кристаллов линии ЭПР не обнаружены. После облучения в спектре ЭПР, зарегистрированной при комнатной температуре, наблюдаются два триплета с соотношениями интенсивностей компонентов 1:2:1. Эти триплеты идентифицированы как обусловленные суперсверхтонким взаимодействием неспаренного электрона с двумя эквивалентными протонами. Авторы полагают, что при рентген-облучении ион хромата  $\text{CrO}_4^{2-}$  захватывает электроны, и ионы  $\text{Cr}^{6+}$  ( $3d^6$ ) изменяют свою валентность до пятивалентного состояния ( $\text{Cr}^{5+}$ ) с одним  $3d$ -электроном. Анализ значений g-факторов ( $g_x=1,9828$ ,  $g_y=1,9859$  и  $g_z=1,9470$ ) показывает, что ионы  $\text{Cr}^{5+}$  локализованы в тетраэдре и неспаренный электрон располагается в  $dx^2 - y^2$  -орбитали.

Ионы  $\text{CrO}_4^{3-}$  исследованы в кристаллах в основном после их превращения из  $\text{CrO}_4^{2-}$  в различных взаимодействиях. Пятивалентное состояние аномально для хрома из-за его неустойчивости при обычной температуре, поэтому подавляющее большинство работ, посвященных исследованию этого иона в комплексе  $\text{CrO}_4^{3-}$ , выполнено на кристаллах, в

составе которых присутствовали комплексы шестивалентного иона хрома ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ) в виде примеси или как основное вещество; перевод ионов  $\text{Cr}^{6+}$  в  $\text{Cr}^{5+}$  достигается в основном путем радиационного взаимодействия на кристаллы, иногда термическим отжигом.

Ионы  $\text{Cr}^{5+}$  обладают электронной конфигурацией  $3d^1$  и термом  ${}^2D$ . Под взаимодействием электростатического поля октаэдрической симметрии (группа  $O_h$ ) этот терм расщепляется на два:  ${}^2T_2$  и  ${}^2E$ , разность энергий которых равна  $10 Dq$ , причем нижним является терм  ${}^2T_2$ . В тетраэдрическом поле (группа  $T_d$ ) терм  ${}^2D$  также расщепляется на два терма:  ${}^2T_2$  и  ${}^2E$ , но нижним термом является уже терм  ${}^2E$ . Переходу  ${}^2T_2 \leftrightarrow {}^2E$  соответствует широкая полоса поглощения света. При переходе от октаэдрического поля к тетраэдрическому изменяется знак  $Dq$ . Таким образом, у ионов  $\text{Cr}^{5+}$  в различных окружениях наблюдается одна широкая полоса с максимумами в разных областях спектра.

Полосы поглощения, обусловленные ионами  $\text{Cr}^{5+}$  в кристаллах, перекрываются полосами ионов  $\text{Cr}^{6+}$ , поэтому окончательная идентификация ионов  $\text{Cr}^{5+}$  часто проводится по спектрам ЭПР, так как  $\text{Cr}^{5+}$  характеризуется одиночной линией, соответствующей иону со спином  $S=1/2$ , около которого наблюдаются четыре сателлитных линии СТВ с ядрами иона  $\text{Cr}^{5+}$ .

$\text{CrO}_4^{3-}$  исследованы в кристаллах  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  и  $\text{KH}_2\text{AsO}_4$  как прямые добавки [48,49]. Особо следует отметить, что синтез кристалла с примесью  $\text{CrO}_4^{3-}$  из водного раствора – очень сложная задача. В работах [48,50] такая задача успешно решена, однако в них не описаны условия эксперимента, показывающие, каким образом можно достигнут этого результата.

В спектре ЭПР этих кристаллов обнаружена линия, описываемая спин-гамильтонианом с  $S=1/2$ , которая приписана ионам  $\text{Cr}^{5+}$ . При комнатной температуре наблюдается спектр, обнаруживающий осевую симметрию, с компонентами  $g$ -фактора:  $g_{\parallel}=1,955 \pm 0,002$ ,  $g_{\perp}=1,974 \pm 0,002$ . Идентификация иона  $\text{Cr}^{5+}$  основана на измеренных величинах  $g$  и на сверхтонкой структуре  ${}^{53}\text{Cr}$  с  $A_{\parallel}=30,5$  Гс при 77 К [49].

В работах [46-49] ионы  $\text{Cr}^{5+}$ , как и в случае [47], использовались как зонды для изучения низкочастотных флуктуаций вблизи ферроэлектрического перехода в кристаллах.

$\text{Cu}^{2+}$  обладает электронной конфигурацией  $3d^9$ . Комплексы меди могут быть искаженными октаэдрами, переходящими в пределе в плоский квадрат, либо тетраэдры. Как и конфигурации  $d^1$ , конфигурации  $d^9$  принадлежит только одним терм  ${}^2D$ . В кристаллическом поле он расщепляется на два терма:  ${}^2T_1(t_2^5 e^4)$  и  ${}^2E(t_2^6 e^3)$ . При замене электронов на дырки знак  $Dq$  меняется на обратный. Таким образом, у иона  $\text{Cu}^{2+}$  в октаэдрическом поле нижним является терм  ${}^2E$ , а в тетраэдрическом –  ${}^2T_2$ .

Для кубического поля в спектре поглощения кристаллов с примесью  $\text{Cu}^{2+}$  в области  $13000 \text{ см}^{-1}$  наблюдается одна широкая полоса, соответствующая переходу  ${}^2\text{E} \leftrightarrow {}^2\text{T}_2$ , разность между которыми определяет силу кристаллического поля  $10\text{Dq}$  [51].

В спектрах многих естественных минералов (малахит, диоптаз, хризокол, бромантит, лазурит и т.д.) наблюдается широкая полоса, связанная с переходом  ${}^2\text{E} \rightarrow {}^2\text{T}_2$  в ионе  $\text{Cu}^{2+}$ , находящемся в октаэдрическом поле. В действительности ионы  $\text{Cu}^{2+}$  редко находятся в неискаженных октаэдрах. В соединениях ионы  $\text{Cu}^{2+}$  могут быть связаны с лигандами ковалентными связями, в результате чего происходит искажение октаэдрического окружения, кроме этого возможно наиболее часто наблюдаемое тетрагональное искажение, связанное с эффектом Яна-Теллера [52]. Искажение октаэдра вызывает расщепление энергетических уровней  ${}^2\text{E} \rightarrow {}^2\text{T}_2$ , и широкие полосы ионов  $\text{Cu}^{2+}$  в кристаллах расщепляются на несколько компонентов.

Если ион  $\text{Cu}^{2+}$  в кристалле находится в тетраэдрическом поле  $\text{T}_d$ , то нижним термом является терм  ${}^2\text{T}_2$ , и величина  $10\text{Dq}$ , определяемая из энергии перехода  ${}^2\text{E} \rightarrow {}^2\text{T}_2$ , изменяется. Это означает, что полосы поглощения  $\text{Cu}^{2+}$  в кристаллах с К.Ч. 6 и 4 располагаются в различных областях спектра.

Для иона  $\text{Cu}^{2+}$  со спином  $S=1/2$  характерна одна линия ЭПР тонкой структуры. Наличие двух изотопов  ${}^{63}\text{Cu}$  и  ${}^{65}\text{Cu}$  с естественным содержанием 68,9 и 31,1 % соответственно, обладающих одинаковым ядерным спином  $J=3/2$ , приводит к появлению в спектре ЭПР двух серий линий сверхтонкой структуры. Из-за небольшого различия ядерных магнитных моментов изотопов меди эти две серии в спектрах часто не разрешаются.

Из-за простоты спектра ЭПР ионы  $\text{Cu}^{2+}$  применяются как зонды для исследования структуры, фазового перехода кристалла, при этом дополнительно получают информации о валентном состоянии, локальной симметрии самого примесного иона.

С целью определения предпочтительного замещения примесными ионами  $\text{Cu}^{2+}$  одноптипных катионов, относящихся к группе щелочных металлов, в структуре сложных сульфатов исследовались спектры ЭПР и оптического поглощения ионов  $\text{Cu}^{2+}$  в кристаллах  $\text{LiKSO}_4$  [53]. Исследуемые кристаллы были выращены из водного раствора, и исследовались спектры их оптического поглощения, а измерения ЭПР из-за некоторых ограничений эксперимента провели только на порошковых образцах. В спектре порошка, зарегистрированном при комнатной температуре, авторы наблюдали характерную для  $\text{Cu}^{2+}$  линию ЭПР, состоящую из четырех компонентов. Вид спектра соответствовал тому, что ожидается для комплексов меди с октаэдрической координацией и ромбическим искажением. Авторы определили значения  $g$ -фактора по

спектрам, измеренным при разных температурах в интервале 120-300 К. При 120 К получены значения  $g_1=2,3810$ ,  $g_2=2,1754$ ,  $g_3=2,0341$ .

В спектре оптического поглощения, измеренном в интервале от 700 до 1300 нм при комнатной температуре, наблюдаются 4 полосы с максимумами при 766, 863, 973 и 1041 нм. При температуре жидкого азота максимумы этих полос несколько смещались и оказались равными 763,838, 963 и 1038 нм соответственно. Наблюдаемые полосы приписаны иону  $\text{Cu}^{2+}$  в ромбической симметрии  $D_{2h}$  с основным состоянием  $d_{x^2-y^2}$ . Наблюдаемые полосы в порядке увеличения энергии приписаны переходам  $d_{x^2-y^2} \rightarrow d_{z^2}$ ;  $d_{xy}$ ;  $d_{xz}$  и  $d_{yz}$ . По данным ЭПР и оптического поглощения определены параметры орбитального и спин-орбитального взаимодействия. Анализируя полученные данные, авторы, сделали заключение о том, что ионы  $\text{Cu}^{2+}$  в  $\text{LiKSO}_4$  связаны с окружающими лигандами ионными и ковалентными связями.

Выяснение симметрии ближайшего окружения примесного иона, механизма зарядовой компенсации и уточнение структуры кристалла проведены с изучением спектра ЭПР ионов  $\text{Cu}^{2+}$  в сульфатах щелочных металлов [54,55]. В работе [54] исследованы спектры ЭПР ионов  $\text{Cu}^{2+}$  в кристаллах  $\beta$ -модификации  $\text{K}_2\text{SO}_4$ . Кристаллы  $\text{K}_2\text{SO}_4$  ( $\beta$ ) выращены из водного раствора путем медленного испарения. Кристаллы  $\text{K}_2\text{SO}_4$  ( $\beta$ ) кристаллизуются в орторомбической системе и принадлежат к пространственной группе  $P_{\text{nam}}$ . В элементарной ячейке содержится четыре молекулы  $\text{K}_2\text{SO}_4$  и в нем ионы  $\text{K}^+$  имеют различное кислородное окружение, поэтому они обозначаются как  $\text{K}_1^+$  и  $\text{K}_2^+$ . Авторы установили, что наблюдаемый спектр обусловлен тремя различными типами парамагнитных центров, образующихся при замещении ионов  $\text{K}_2^+$  ионами  $\text{Cu}^{2+}$ , определены параметры ромбического спин-гамильтониана  $g_x$ ,  $g_y$ ,  $g_z$  и  $A_x$ ,  $A_y$ ,  $A_z$ . Образование трех типов парамагнитных центров объясняется механизмом зарядовой компенсации, которая имело место при замещении одновалентного иона  $\text{K}_2^+$  двухвалентным ионом  $\text{Cu}^{2+}$  с образованием вакансий в положении соседних ионов  $\text{K}_1^+$ .

Исследование спектров ЭПР примесных ионов  $\text{Cu}^{2+}$  в кристалле  $\text{Rb}_2\text{SO}_4(\beta)$ , имеющем структуру  $\text{K}_2\text{SO}_4$  ( $\beta$ ), проведено в работе [55].

$\text{Rb}_2\text{SO}_4(\beta)$  имеет ту же структуру, что и  $\text{K}_2\text{SO}_4$  ( $\beta$ ), и относится к пространственной группе  $P_{\text{nam}}$ . В единичной ячейке находятся четыре молекулы сульфата рубидия. Кристаллы были получены из водного раствора. Изменение условий роста (температуры испарения, кислотности раствора) существенного влияния на спектр ЭПР не оказало. Менялось лишь качество кристалла.

Изучение угловой зависимости, проведенное при температуре жидкого азота, показало, что наблюдаемый спектр обусловлен четырьмя магнитно-неэквивалентными центрами ромбической симметрии. Каждый центр дал линию поглощения, расщепленную на 4 компоненты сверхтонкой структуры. Спектр ЭПР описывался спин-гамильтонианом ромбической симметрии с параметрами  $g_x = 2,033$ ,  $g_y = 2,162$ ,  $g_z = 2,119$ ,  $A_x = 51,1 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ ,  $A_y = 29,1 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ ,  $A_z = 104,8 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ . Сравнивая полученные значения с результатами работ по  $\text{K}_2\text{SO}_4 (\beta)$ , авторы считают, что ионы меди замещают  $\text{Rb}_2^+$ . Компенсация избыточного положительного заряда осуществляется вакансией в положении соседнего  $\text{Rb}_1^+$ .

### 3.1.3. Изменение валентности примесных ионов $\text{Cr}^{3+}$ при радиационном воздействии

Влияние  $\gamma$ -облучения на образование радиационных центров в рубине подробно изучено Маруямой и Матсудой [56]. Ими обнаружено, что при облучении в спектре оптического поглощения рубина появляются дополнительные полосы с максимумами при 220, 280, 370 и 460 нм, которые в чистом облученном корунде не наблюдаются. Вместе с этим изучение спектров ЭПР ионов трехвалентного хрома до и после облучения показало, что в процессе облучения концентрация примеси уменьшилась на 52 %. На основе этих данных авторы сделали вывод, что при  $\gamma$ -облучении часть трехвалентного хрома переходит в двухвалентное состояние. Оптическая полоса с максимумом 460 нм была приписана ионам  $\text{Cr}^{2+}$ .

Воздействие рентгеновского излучения на рубин изучалось Масоном и Торпом [57]. Исследовались кристаллы, облученные рентгеновским излучением, и кристаллы, которые приобрели оранжевую окраску во время роста. В обоих случаях в спектре электронного парамагнитного резонанса при температуре 4,2К появляется дополнительная линия, интенсивность которой в 100 раз меньше, чем интенсивность линии  $\text{Cr}^{3+}$ . При ориентации кристаллографической оси "С" кристалла параллельно внешнему магнитному полю дополнительная линия наблюдалась около 0,67 Тл. Характер угловой зависимости показывает, что при отклонении от этой ориентации наблюдаемая линия очень быстро смещается в сторону высоких магнитных полей, что характерно для линий, обусловленных запрещенными переходами. Данная линия приписана запрещенному переходу с  $\Delta Ms = 2$  ионам  $\text{Cr}^{4+}$ .

Изменение валентности примесных ионов  $\text{Cr}^{3+}$  происходит не только при облучении, но и при отжиге при определенных условиях. Отжиг рубина в атмосфере кислорода при  $1400^\circ\text{C}$  привел к изменению валентности хрома с образованием  $\text{Cr}^{4+}$ , при этом концентрация ионов  $\text{Cr}^{4+}$ ,

определенная приближенно путем вычитания концентрации  $\text{Cr}^{3+}$  (по данным ЭПР) из общей концентрации хрома, установленной методом эмиссионного анализа, оказалась равной  $1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$  [58].

Сравнения спектров оптического поглощения оранжевых  $\gamma$ -облученных образцов рубина и образцов, которые приобрели оранжевую окраску во время роста, показало, что центры, ответственные за наблюдающиеся в этих кристаллах полосы поглощения, идентичны [59].

Исследование спектральной зависимости отношения квантового выхода люминесценции облученного и необлученного рубина дало возможность сделать вывод о том, что в облученном рубине происходит изменение валентности ионов  $\text{Cr}^{3+}$  путем захвата электронов и дырок [60,61].

Установлено, что изменение концентрации ионов  $\text{Cr}^{3+}$  при оптическом окрашивании составляет 5%, а при  $\gamma$ -облучении дозой  $10^6$  р - около 20%. Противоречивые данные по изменению концентрации трехвалентного хрома проверялись в работах Арифова и др. [62,64]. Варьируя дозу облучения, авторы установили, что при дозе  $10^4$  р уменьшение концентрации хрома в таком валентном состоянии составляло 9%, а при дозе  $10^6$  р - 75%. При дальнейшем увеличении дозы до  $10^8$  р концентрация иона  $\text{Cr}^{3+}$  остается почти такой же, как при дозе  $10^6$  р, т.е. достигает насыщения.

Как отмечено выше, Маруяма и Матсуда полосу с максимумом при 460 нм в спектре оптического поглощения облученного рубина приписывали ионам двухвалентного хрома. Сидорова и др. [65] считают, что данная полоса может быть связана только с четырехвалентным хромом. Поводом для такого заключения явился тот факт, что при введении одновременно с  $\text{Cr}^{3+}$  (энергия ионизации 51 эВ) в качестве примеси ионов  $\text{V}^{3+}$  (48 эВ) и  $\text{Ti}^{3+}$  (43 эВ) в спектре оптического поглощения облученных кристаллов рубина полоса с максимумом при 460 нм отсутствует. Так как способность к захвату дырок в ряду  $\text{Cr}^{3+} - \text{V}^{3+} - \text{Ti}^{3+}$  возрастает, центры окраски в рубине имеют дырочную природу.

В работе [66] для выяснения вопроса о том, каким валентным состоянием хрома вызвано появление дополнительных полос поглощения у облученного рубина [56,65], проведено исследование спектров наведенного поглощения рубина, в который примеси хрома и магния введены одновременно, а также рубина номинально чистого, но облученного  $g$ -излучением дозой  $10^6$  р. Кристаллы рубина, в котором одновременно с хромом присутствуют и ионы магния, первоначально отжигались в вакууме при температуре 2220 К, а затем вторично отжигались в атмосфере кислорода при температуре 1770 К ( $P=10^5$  Па). В результате такой обработки кристаллы приобретали оранжевую окраску, характерную для облученного рубина. Измерение спектров акустического парамагнитного резонанса при температуре 1,7-4,2 К показало, что, когда внешнее магнитное поле параллельно оси С кристалла, наблюдается линия

с резонансным значением магнитного поля 0,18 Тл. Значение g-фактора, равное  $g=3,77$ , несимметричная форма линии с длинным "хвостом" при  $B < B_z$ , температурная зависимость интенсивности линий свидетельствуют о принадлежности данной линии иону  $\text{Cr}^{4+}$ . Поскольку в спектре АПР номинально чистого рубина после  $\gamma$ -облучения регистрировались линии АПР двухвалентного и четырехвалентного хрома [67,68], авторы считают, что образование ионов двухвалентного хрома не вносит заметного вклада в оптическое поглощение, наведенное ионизирующей радиацией, и все четыре полосы спектра наведенного поглощения облученного рубина приписывают центрам, в состав которых входят ионы  $\text{Cr}^{4+}$ . Возникновение ионов четырехвалентного хрома в рубине в сильно окислительных условиях является доказательством того, что в облученном рубине образуются центры дырочного типа с превращением ионов  $\text{Cr}^{3+}$  в  $\text{Cr}^{4+}$ .

Непосредственные данные об изменении валентности примесного иона хрома при  $\gamma$ -облучении рубина получены методом измерения химического сдвига рентгеновских  $K\alpha_1$ -линий [69]. Теоретически вычислено, что при изменении валентности  $\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Cr}^{4+}$  происходит уменьшение энергии  $K\alpha$ -линии хрома, а при превращении трехвалентного хрома в двухвалентный энергия  $K\alpha$ -линии увеличивается. Экспериментальные работы показывают, что при облучении рубина происходит сдвиг рентгеновских  $K_{\alpha_1}$ -линий хрома в сторону уменьшения энергии. Величина сдвига равна  $0,51 \pm 0,13$  эВ. Таким образом, исследования сдвига рентгеновских  $K_{\alpha_1}$ -линий хрома показывают, что ионы  $\text{Cr}^{3+}$  при радиационном воздействии переходят в четырехвалентное состояние.

Повышение или понижение валентности примесных ионов  $\text{Cr}^{3+}$  при облучении, по-видимому, зависит от многих факторов. В частности, установлено, что в корунде с очень низкой концентрацией хрома при облучении образуются преимущественно ионы двухвалентного хрома, а при повышении концентрации хрома повышается вероятность образования четырехвалентного хрома [70].

В работах [71,72] исследовалось влияние высокотемпературного отжига на спектры ЭПР примесных ионов трехвалентного хрома в кристалле  $\text{SrTiO}_3$ . Отжиг в атмосфере кислорода или хлора при температуре 1000 К приводит к появлению дополнительных линий в спектре ЭПР, одновременно с этим происходит уменьшение интенсивности линий иона  $\text{Cr}^{3+}$ . Повторное нагревание в вакууме при температуре 1200 К восстанавливает первоначальный спектр. Установлено, что дополнительные линии были обусловлены ионами  $\text{Cr}^{5+}$ .

Таким образом, анализ имеющихся данных по изменению валентности примесных ионов  $\text{Cr}^{3+}$  в облученных кристаллах показывает, что, несмотря на изобилие экспериментальных данных, задача о направлении валентности ионов хрома полностью еще не решена.

### 3.1.4. ЭПР и оптическое поглощение радиационных дефектов в сульфатах

В большинстве кристаллов-диэлектриков парамагнитный резонанс можно наблюдать после облучения различными видами ионизирующих излучений. В кристаллах возникают центры окраски и ион-радикалы, которые можно однозначно идентифицировать по спектрам ЭПР в сочетании с методами оптической спектроскопии.

При радиационном воздействии в сульфатах обычно образуются серосодержащие ион-радикалы и кислородные центры. Бесприменные кристаллы сульфата лития, облученные электронами, были исследованы в работах [73,76]. В работе [73] исследовались кристаллы, выращенные при температуре 60°C, а в работах [73,75] – кристаллы, выращенные при комнатной температуре. В облученных кристаллах были зарегистрированы спектры ЭПР, состоящие из изотропной линии с  $g$ -фактором, равным  $g$ -фактору свободного электрона, и сверхтонкого дублета. Хотя общее поведение сверхтонкой структуры в зависимости от угла вращения в этих работах кажется сходным, главные  $g$ -величины и главные направления тензоров  $g$  и  $A$  заметно различаются. В работах [75,76] полученное расстояние между двумя протонными сверхтонкими линиями примерно вдвое больше, чем в работе [73].

В работе [76] исследовались монокристаллы сульфата лития, выращенные при комнатной температуре и при температуре 60°C, облученные рентгеновским и ультрафиолетовым излучением. Спектры ЭПР этих кристаллов регистрировались при комнатной температуре и температуре жидкого азота.

У кристаллов, выращенных при комнатной температуре, после рентгеновского облучения в спектре ЭПР наблюдались три группы линий:

1) изотропная линия с  $g$ -фактором свободного спина, обусловленная электроном или дыркой, захваченными на ваканси;

2) сверхтонкий дублет с главными значениями  $g$ -фактора, равными  $g_1=2,006$ ,  $g_2=1,997$ . Следует заметить, что главные значения  $g$ -фактора сверхтонкого дублета очень сильно отличаются от данных, полученных как в работе [73], так и в работах [74,75]. Кроме того, эти линии сверхтонкого дублета расположены по обе стороны от линии свободного спина, тогда как у облученных электронами кристаллов эта пара располагалась, главным образом, в сторону больших значений  $g$ -фактора по сравнению с  $g$ -фактором свободного электрона;

3) две анизотропные линии с главными значениями  $g$ -фактора, равными 2,0078, 2,0115 и 2,0320; авторы идентифицировали их как линии ион-радикала  $SO_4^-$ .

Облучение ультрафиолетовым излучением не создавало в этих кристаллах никаких парамагнитных центров.

При анализе спектра ЭПР кристалла, выращенного при 60°C и облученного рентгеновским излучением, выявляется характерная группа из семи линий, при всех ориентациях имеющая соотношение интенсивности 1:2:3:4:3:2:1, которая обусловлена центром  $\text{Li}_2^+$  ( $g=2,0023$ ). Кроме того, по обе стороны от линии свободного спина наблюдаются две отчетливые пары анизотропных линий. В спектре этих кристаллов, облученных ультрафиолетовым светом, кроме группы из семи линий наблюдается анизотропная линия с  $g$ -фактором, изменяющимся от 2,004 до 2,010.

Оказалось, что условия роста существенно влияют на образование радиационных дефектов не только в кристаллах  $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , но и в кристаллах  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  [77-80]. Монокристаллы  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , выращенные при 35°C, после облучения становились синими, а выращенные при 65°C – пурпурными. Спектры ЭПР кристаллов, выращенных при двух различных температурах, также обнаруживают некоторые различия.

Исследование кристаллов  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , выращенных при 65°C, выявило наличие в спектрах ЭПР двух изотропных линий, обусловленных ион-радикалами  $\text{SO}_4^-$  и  $\text{O}_2^-$ , и двух анизотропных линий, обусловленных группами  $\text{SO}_4^-$  и  $\text{SO}_2^-$  [79-80]. В оптических спектрах этих образцов наблюдались полосы поглощения с максимумами при 226, 329 и 476 нм, приписанные центрам  $\text{SO}_3^-$ ,  $\text{SO}_2^-$ ,  $\text{O}_3^-$  соответственно.

В кристаллах, выращенных при 35°C, содержалась примесь двухвалентного стронция [80]. После облучения у этих кристаллов в дополнение к центрам, наблюдавшимся в работах [78,79], были обнаружены центры дырочного типа. Их появление связано с присутствием примеси стронция, которая в процессе облучения играет роль ловушки для дырок.

Парамагнитные центры облученных кристаллов  $\text{K}_2\text{SO}_4$  исследованы в работах [81,83]. Аики и Хукуда [82] наблюдали в облученных кристаллах сульфата калия четыре различных центра, которые они условно обозначили буквами «*a*», «*b*», «*c*» и «*d*». Центры «*a*» и «*b*» с главными  $g$ -величинами 2,003; 2,009 и 2,057 не идентифицированы окончательно, однако они могут быть предположительно приписаны ионам  $\text{SO}_4^-$ , а центр «*d*» может быть приписан ионам  $\text{SO}_3^-$ . Идентификация линии «*c*» с главными значениями  $g$ -фактора 2,002, 2,030 и 2,040 как обусловленной

ион-радикалом  $\text{SO}_3^-$  - не корректна, так как радикал  $\text{SO}_3^-$  характеризуется изотропным g-фактором, близким к значению g-фактора свободного электрона. Скорее всего, данный спектр обусловлен центром  $\text{SO}_2^-$ , так как значения его g-фактора очень близки к значениям g-фактора для  $\text{SO}_2^-$  в других матрицах.

В работе [81] после рентгеновского облучения при температуре жидкого азота в спектре ЭПР кристаллов  $\text{K}_2\text{SO}_4$  наблюдались линии центров  $\text{SO}_4^-$  со значениями g-фактора 2,0486, 2,0082 и 2,0037. Другой центр, ион-радикал  $\text{SO}_3^-$ , характеризовался g-фактором осевой симметрии –  $g_{\parallel}=2,0023$ ,  $g_{\perp}=2,0033$ . При очень продолжительном облучении для ионов  $\text{SO}_3^-$  удалось наблюдать линии сверхтонкого взаимодействия с ядрами  $^{33}\text{S}$  при таких ориентациях, когда внешнее магнитное поле было параллельно кристаллографическим осям.

Харихаран и Собханадри [83] при облучении кристаллов  $\text{K}_2\text{SO}_4$  рентгеновским и ультрафиолетовым излучением обнаружили некоторые дополнительные линии, которые в работах [81,82] не наблюдались. Облучение привело к появлению сложного спектра, состоящего из нескольких линий. Для выявления структуры сложного спектра были использованы ультрафиолетовое облучение, оптическое и термическое обесцвечивание.

Установлено, что изотропная линия при  $g=2,0125$ , зарегистрированная при комнатной температуре, при понижении температуры до азотной заменяется анизотропным спектром. Значение g-фактора и факт терморазрушения данного центра при  $120^\circ\text{C}$  позволяет его идентифицировать как  $\text{O}_3^-$ . Ион-радикал  $\text{SO}_3^-$ , имеющий согласно работе [81,82] аксиальный спектр, в работе [83] характеризовался изотропным g-фактором со значением 2,0025. Два парамагнитных центра, дающих сильно анизотропные линии, идентифицированы как связанные с  $\text{SO}_4^-$ , их g-величины сравнены с соответствующими величинами в  $\gamma$ -облученном кристалле сульфата калия.

В работе [83] в спектре ЭПР облученного сульфата калия рассматривались некоторые дополнительные линии, которые предыдущими авторами не были обнаружены. Спектр из шести линий приписан анизотропному парамагнитному центру, взаимодействующему с ядрами  $^{35}\text{K}$  и протоном, захваченными в кристалле. Следует отметить, что в отличие от кристаллов сульфата натрия у кристаллов  $\text{K}_2\text{SO}_4$  при

радиационном воздействии никаких оптических полос поглощения не наблюдалось.

В работах [84,85] изучались спектры кристаллов  $\text{KHSO}_4$  облученных рентгеновским излучением при различных температурах. Облучением при 300К приводят к образованию нескольких парамагнитных центров. Ион-радикал  $\text{SO}_4^-$ , имеющий орторомбический g-фактор с главными значениями 2,0048, 2,0089 и 2,0474, может существовать в четырех физически неэквивалентных положениях. Интенсивный изотропный сигнал при 2,0036 обусловлен ион-радикалом  $\text{SO}_3^-$ . Две слабые линии, имеющие один и тот же орторомбический g-фактор, предположительно связаны с ион-радикалом  $\text{SO}_2^-$ .  $\lambda$  – максимумы полос оптического поглощения

Спектры этих же кристаллов при температуре жидкого азота изучались Сунаданой [86]. Изучение угловой зависимости показало, что при 77 К в плоскости «bc» спектр ЭПР состоит из 6 линий –  $A_1, A_2, A_3, A_4, B$  и  $C$ . В плоскостях «ac» и «bc» линия  $B$  расщепляется на

две составляющие. Несмотря на различие в интенсивностях, обе линии были приписаны двум химически неэквивалентным центрам  $\text{SO}_4^-$ , которые стабилизировались в четырех или двух физически неэквивалентных положениях в кристалле. Изотропная линия  $C$  с g-фактором 2,0036 приписана центру  $\text{SO}_3^-$ .

На образование парамагнитных центров существенно влияет присутствие в составе сульфатов молекул воды [87]. Сравнение спектров ЭПР облученных кристаллов  $\text{BeSO}_4, \text{BeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{BeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  показывает, что с увеличением количества кристаллизационной воды наблюдается тенденция к снижению радиолиза основных ионов кристаллической матрицы. По мнению авторов, это связано как с защитным действием молекул воды, так и с особенностями радиационно-химических процессов в кристаллогидратах.

Как отмечено выше, присутствие примеси в составе сульфата натрия приводит к существенному изменению спектра ЭПР. В кристаллах  $\text{KHSO}_4$ , исследованных в работе [84], присутствовали в качестве примеси ионы двухвалентной меди. Наличие этой примеси создавало благоприятные условия для образования ион-радикалов  $\text{SO}_3^-$ .

Таблица 3.1

## Спектроскопические константы серно-кислородных радикалов

Кристалл	Ион-радикал	g-фактор			$\lambda$ , нм	Литература
		$g_x$	$g_y$	$g_z$		
KAl(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·12H <sub>2</sub> O-CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> T=300 К	SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>			2,004	240,270	[100]
	SO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	средняя	2,0065		340	
	O <sub>3</sub> <sup>-</sup>			2,010	450	
NH <sub>4</sub> Al(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·HO <sub>2</sub> -CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> T=300 К	SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>			2,004	240,270	[100]
	O <sub>3</sub> <sup>-</sup>			2,010	450	
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -NaClO <sub>4</sub>	SO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	2,006	2,006	2,031		[97]
	O <sub>3</sub> <sup>-</sup>	2,006	2,008	2,029	480	
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>			2,0035	240,270	[99]
Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O T=77 К	SO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	2,0078	2,0015	2,0320		[85]
	O <sub>3</sub> <sup>-</sup>	2,0078	2,0112	2,0139		
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	SO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	2,0028	2,0271	2,0337		[87-89]
	SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>			2,0045	226	
	SO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	2,0069	2,0076	2,0218	329	
	O <sub>3</sub> <sup>-</sup>			2,0110	476	
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> T=77-300 К	SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>			2,0025	240,270	[90-92]
	SO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	2,0097	2,0082	2,0486		
	O <sub>3</sub> <sup>-</sup>			2,0125		

В работе [88] показано, что двухвалентные ионы Mg<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup> в кристаллах сульфатов являются эффективными ловушками для электронов, оторванных от комплексов SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> при радиационном воздействии. В результате этого в образцах при облучении одновременно с ион-радикалами SO<sub>4</sub><sup>-</sup> образуются ионы Mg<sup>+</sup>, Zn<sup>+</sup>, Cd<sup>+</sup>.

В работах [89-92] исследовалось введение в качестве ловушек примесей ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> и CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. Эти анионные группы, замещая в кристаллах анионы SO<sub>4</sub><sup>-</sup>, захватывают электроны, оторванные от сульфатной группы в процессе облучения. Захват электронов приводит к тому, что эти анионы сами становятся парамагнитными центрами.

Таким образом, из вышеприведенных данных видно, что образование различных серосодержащих и кислородных ион-радикалов в сульфатах является процессом, зависящим от многих факторов, поэтому при исследовании их спектров необходимо по мере возможности создавать одинаковые условия выращивания и измерения. Анализ известных литературных данных о спектроскопических свойствах сульфатов (табл. 3.1.) показал, что сведения о светозапасаии и о запасаии экзосумм в облученных активированных хромом кристаллах сульфатов щелочных металлов отсутствуют.

### **3.2. Спектры ЭПР и оптического поглощения радиационных дефектов в дигидрофосфатах щелочных металлов**

Изучению воздействия ионизирующих излучений на образование структурных дефектов в монокристаллах KDP, обладающих электрооптическими и сегнетоэлектрическими свойствами, и их влияние на различные физические свойства посвящены работы [92-101].

В работах [92,94] исследованы образцы KDP, облученные при температуре 77 К потоками электронов и  $\gamma$  - лучами. Обнаружены интенсивные анизотропные сигналы ЭПР, которые постепенно исчезают при нагревании кристалла выше 160 К. В кратком сообщении [92] впервые сообщалось, что спектр ЭПР облученного состоит из восьми анизотропных линий, которые можно подразделить на четыре пары с расщеплением каждой пары 50 Гс. При вращении образца вокруг ферроэлектрической оси с линии обнаруживают симметрию четвертого порядка со средним значением  $g = 2,03$ . авторы данной работы приписывали спектр к ион - радикалу  $PO_3H$ , а расщепление – сверхтонкому взаимодействию с протонами и ядрами фосфора. Напротив, в работах [93,94] сделано предположение, что радикал имеет структуру  $PO_3H\cdot$ , и что неспаренный электрон имеет небольшую плотность спина на атоме фосфора, а остальная его часть расположена на P – орбите кислорода. У облученного дейтрированного дигидрофосфата калия (DKDP) наблюдался почти изотропный дублет [93], тогда как у недейтрированного кристалла KDP наблюдается большая анизотропия  $g$  - фактора. Этот заметный изотопный эффект интерпретирован как результат быстрого движения парамагнитного центра в дейтрированном кристалле, тогда как в протонированном кристалле такое вращение не происходит. Таким образом, авторы работы [94] предполагают, что радикалы у облученного DKDP были другого типа, хотя они и не предложили какую-либо модель этих радикалов.

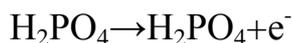
В работе [95] сделана попытка по спектрам ЭПР в X- и К – диапазонах установить, чем обусловлена анизотропия линий в спектрах. Проведен

детальный анализ и объяснены экспериментальные результаты для облученных KDP и DKDP. Из анализа анизотропного  $g$ -тензора сделано заключение, что направление наибольшей  $g$ -величины соответствует направлению P-O связи, следовательно, тетраэдр PO<sub>4</sub> повернут примерно на 13° вокруг оси «с» от первоначального положения.

Авторы работы [95], как и предыдущие авторы [93,94], предполагают, что радикал, образующийся при облучении, является результатом потери атома водорода ионом H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>. Тогда неспаренный электрон локализован главным образом на кислородах, окружающих ион фосфора. Максимальная  $g$ -величина намного больше, чем две другие, а минимальная  $g$ -величина близка к значению ее для свободного электрона ( $g_e = 2,0023$ ). Если учесть, что взаимодействие с ядерным спином водорода ( $J=I/2$ ) в спектре не обнаружено, то этот результат указывает на то, что неспаренный электрон локализован только на одном кислороде, для которого водородная связь с соседним кислородом разорвана. Как было указано выше, у облученного DKDP установлен почти изотропный  $g$ -тензор  $g = 2,02$ , а это означает, что в облученном DKDP неспаренный электрон распределен почти поровну на четырех кислородах.

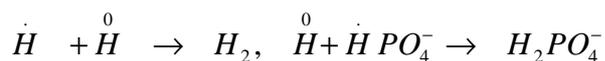
В работе [96] проведено исследование методом ЭПР изменения направления ориентации свободного ион-радикала OPO<sub>3</sub>H<sup>-</sup> во время поляризации облученного KDP электрическим полем напряженностью 9 кВ/см. по мнению авторов [96], как и предыдущих авторов [92,95], парамагнитные центры соответствуют радикалам OPO<sub>3</sub>H<sup>-</sup>, которые образуются при потере атома водорода ионом H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>. Анизотропию  $g$ -фактора приписывают локализации плотности спина неспаренного электрона на отдельных атомах кислорода, а анизотропию сверхтонкой структуры остаточной плотности спина приблизительно 1% на 3S-орбитали фосфора<sup>31</sup>P. В спектре ЭПР при произвольной ориентации кристалла зарегистрировано 16 линий одинаковой интенсивности со сверхтонким расщеплением 32 Гс, которые возникают из-за наличия восьми магнитно-неэквивалентных местоположений кислорода.

По мнению авторов работы [97], наиболее вероятными реакциями радиолиза в KDP



(3.2)

При исследовании спектров ЭПР облученных кристаллов авторы данной работы не обнаружили сигналов, принадлежащих центрам H для KDP и D в случае DKDP, которые образуются в процессе облучения в соответствии с реакцией (I.6). Они объяснили это тем, что, возможно, происходит реакция рекомбинации радикала H по схеме:



Ниже приведена таблица магнитных параметров радикалов  $HPO_4^-$ ,  $DPO_4^-$  и  $D_2PO_4^-$  по [97].

Таблица 3.2

Кристаллы	$KH_2PO_4$	$KDPO_4$	$KD_2PO_4$
Радикалы	$HPO_4^-$	$DPO_4^-$	$D_2PO_4^-$
$g_x$	2,006	2,006	-
$g_y$	2,009	2,009	-
$g_z$	2,049	2,049	-
$\langle g \rangle_{ср.}$	2,021	2,021	2,013
Расщепление СТС	32 Гс	31 Гс	29 Гс

Как видно из таблицы, значения магнитных параметров радикалов  $HPO_4^-$  и  $DPO_4^-$ , наблюдаемых и облученных KDP и DKDP, одинаковы. В данной работе установлено, что при облучении при 77К в KDP образуются только радикалы типа  $HPO_4^-$ , а в – радикалы двух типов  $DPO_4^-$  и  $D_2PO_4^-$ . Невозможность наблюдения радикала типа  $H_2PO_4^-$  в KDP связано с тем, что чрезвычайно коротко его время жизни. В оптическом спектре поглощения облученных кристаллов KDP и DKDP в этой работе наблюдалась широкая полоса поглощения с максимумом при 510 нм.

При температурах от 13 К до комнатной спектры оптического поглощения и термолюминесценции рентгенизованного KDP изучены в работе [98]. Спектры оптического поглощения измерялись в интервале 195-1400 нм. За 750 нм ни у облученных, ни у необлученных кристаллов не наблюдалось полос поглощения. В области 195-350 нм необлученные кристаллы имели две перекрывающиеся полосы с максимумами при 215 и 280нм, простирающиеся за пределы области пропускания прибора. При облучении кристалла эти полосы поглощения изменяются довольно сложным образом. Для исследования их необходимо было провести измерения в вакуумном ультрафиолете, а такие измерения в этой работе не проведены. В интервале 350-750 нм кристаллы обнаруживали оптическое поглощение только после облучения при достаточно низкой температуре. В спектре поглощения облученного кристалла зарегистрированным при 13 К с использованием линейно поляризованного света, были явно видны две полосы, более сильная с максимумом около 550 нм и слабая около 390 нм, а также широкая более слабая полоса с максимумом около 510 нм сходна с полосой, о которой было сообщено в работе [97].

Что касается других представителей этой группы кристаллов (т.е. дигидрофосфатов лития, натрия, аммония), то образование парамагнитных радикалов в них под действием ионизирующих излучений совершенно не

исследовалось.

Анализ литературных данных показывает, что спектроскопические характеристики таких активированных хромом кристаллов, как рубин, ИАГ и александрит, довольно хорошо исследованы. Однако совершенно недостаточно исследована эта примесь в кристаллах дигидрофосфатов щелочных металлов – если по исследованию кристаллов  $\text{KH}_2\text{PO}_4:\text{Cr}^{3+}$  и  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4:\text{Cr}^{3+}$  имеется небольшое число работ, то кристаллы  $\text{LiH}_2\text{PO}_4:\text{Cr}^{3+}$  и  $\text{NaH}_2\text{PO}_4:\text{Cr}^{3+}$  вообще не изучались. Не исследованы изменение зарядового состояния примеси в этих кристаллах при облучении, влияние примеси на образование и устойчивость собственных радиационных дефектов, эмиссионные характеристики таких кристаллов.

### 3.3. Применение щелочноземельных сульфатов в дозиметрии

Разработка детекторов излучения (рентгеновского, гамма-, нейтронного) для персональной дозиметрии является актуальной задачей. Для создания оптимального детектора требуются материалы с эффективным атомным номером  $Z_{\text{эфф}}$ , близким к  $Z_{\text{эфф}}$  биологической ткани ( $Z_{\text{эфф}}=12$ ). Многие исследователи к таким перспективным материалам относят сульфаты щелочных металлов. Одним из первых сульфатов, применяемых в дозиметрии ионизирующего излучения, был активированный разными примесями сернокислый кальций [102-104].

Люминофор на основе сульфата кальция, активированный марганцем ( $\text{CaSO}_4\text{-Mn}$ ), имеет простую кривую высвечивания с одним максимумом ТСЛ при 80-100°C. В зависимости от способа приготовления меняется значение пиковой температуры  $T_M$ , так для монокристалла  $T_M \approx 80^\circ\text{C}$ , для порошка - 100°. Кроме того, монокристалл имеет очень небольшой пик около 235°C. Спектр термолюминесценции состоит из широкой полосы с максимумом в области 500нм.

Нижний предел измерения определяется десятками микрорентген, верхний предел - около  $10^4$  р. Применяя фильтры из кадмия, при помощи  $\text{CaSO}_4\text{-Mn}$  удается регистрировать тепловые нейтроны [105].

$\text{CaSO}_4\text{-Mn}$  быстро теряет дозиметрическую информацию. Согласно данным разных авторов [105-108], потери дозиметрической информации за первые 24 часа составляют от 30 до 70%. Поэтому дозиметр на основе  $\text{CaSO}_4\text{-Mn}$  можно применять только в течение 8-10 часов.

Преимуществом  $\text{CaSO}_4\text{-Mn}$  является то, что при многократном облучении и высвечивании его дозиметрические свойства заметно не изменяются. Он влагоустойчив и нечувствителен к воздействию видимого и ультрафиолетового света [105].

$\text{CaSO}_4\text{-Sm}$  обладает улучшенными дозиметрическими свойствами.

Кривая высвечивания  $\text{CaSO}_4\text{-Sm}$  имеет три максимума, причем средний пик очень слабый, а последний содержит 70-90% всей светосуммы [101]. В спектре термoluminesценции присутствуют пики 560, 595 и 620 нм [104]. Основной пик в кривой термовысвечивания соответствует очень глубоким ловушкам ( $T_0=400^\circ\text{C}$ ), что делает дозиметр устойчивым к высоким температурам. Оптимальные пределы измерения дозы дозиметром на основе  $\text{CaSO}_4\text{-Sm}$  составляют от 10 до  $10^{-4}$  р. Минимальное значение дозы - 0,1 р.

Наиболее распространенной химической системой, применяемой для дозиметрии ионизирующих излучений, является раствор соли  $\text{FeSO}_4$  в разбавленной серной кислоте  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Принцип действия дозиметров на ферросульфате основан на свойстве ионов двухвалентного железа  $\text{Fe}^{2+}$  окисляться под действием излучения до трехвалентного  $\text{Fe}^{3+}$ . Число образовавшихся в результате облучения и завершения всех реакций ионов трехвалентного железа  $\text{Fe}^{3+}$  служит мерой поглощенной энергии. Появление ионов трехвалентного железа характеризуется изменением оптической плотности раствора ферросульфата в дозиметре. Максимум поглощения в спектре видимого света приходится на длину волны 305 нм.

Большинство органических материалов (ткань одежды, пластмасса, бумага, волосы, ногти, кости и т.п.) способны накапливать и сохранять в течение длительного времени свободные радикалы, образующиеся в результате воздействия ионизирующего излучения. Концентрация свободных радикалов пропорциональна поглощенной дозе излучения. Это обстоятельство используют для дозиметрии при аварийном облучении.

Для определения концентрации свободных радикалов в органических веществах наиболее успешно применяется метод ЭПР. Одно из важных преимуществ ЭПР дозиметрии заключается в том, что поглощенная веществом в условиях резонанса мощность переменного электромагнитного поля пропорциональна отношению  $N/T$ , где  $N$  - концентрация свободных радикалов,  $T$  - температура измерения. Такая закономерность открывает уникальную возможность изменять чувствительность метода простым изменением температуры вещества, выступающего в качестве чувствительного дозиметрического детектора. Изменением температуры измерения спектра ЭПР можно перекрыть диапазон измеряемых доз в 5 порядков - от 1 до  $10^5$  р.

Для живой ткани характерно то, что она состоит в основном из легких элементов. Самый легкий элемент - водород - по числу атомов занимает первое место среди элементов ткани, по массе - 65% составляют атомы кислорода (табл.3.3).

Таблица 3.3

## Химический состав биологической ткани [108]

Элемент	Масса, %	Концентрация атомов, см <sup>-3</sup>	Элемент	Концентрация атомов, см <sup>-3</sup>
H – водород	10,0	$6,02 \cdot 10^{22}$	P	$1,90 \cdot 10^{20}$
C – углерод	18,0	$9,02 \cdot 10^{21}$	Ca	$2,26 \cdot 10^{20}$
N- азот	3,0	$1,28 \cdot 10^{21}$	Другие элементы	$\sim 2,0 \cdot 10^{20}$
O – кислород	65,0	$2,45 \cdot 10^{22}$		

Эффективный атомный номер живой биологической ткани равен  $Z_{эфф}=12$ . Поэтому на основе соединения  $CaSO_4$  ( $Z_{эфф}=15,6$ ) был создан один из первых ТЛД-детекторов для целей персональной дозиметрии. Существенным недостатком этого дозиметра является то, что он обладает определенным "ходом жесткости", что приводит к ошибкам в определении поглощенной дозы при персональной дозиметрии. В связи с этим возникает необходимость поиска других сульфатных кристаллов с  $Z_{эфф}$ , почти не отличающимся от  $Z_{эфф}$  живой ткани, такими кристаллами являются сульфаты щелочных металлов (табл.3.4).

Таблица 3.4

## Эффективные атомные номера сульфатов

Вещество	$Z_{эфф}$	Вещество	$Z_{эфф}$
$Li_2SO_4$	11,50	$LiKSO_4$	14,48
$Li_2SO_4 \cdot H_2O$	11,04	$LiNaSO_4$	11,6
$LiKSO_4$	11,64	$KNaSO_4$	14,28
$Na_2SO_4$	11,91	$BeSO_4$	11,65
$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$	9,64	$CaSO_4$	15,60
$NaKSO_4$	11,12	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	14,16
$K_2SO_4$	15,85	$BaSO_4$	45,69
$KHSO_4$	14,62	$FeSO_4$	19,38

Имеется сообщение об использовании  $Li_2SO_4$  в качестве ТЛД для радиационного мониторинга территорий, подвергнутых радиационному заражению. [109]. Нам кажется, что соединение  $LiNaSO_4$  является другим возможным объектом разработки детектора для целей ТЛ-дозиметрии.

## Литература

1. Парфианович И.А. Пензина Э.Э. Электронные центры окраски в ионных кристаллах. -Иркутск: Восточно-Сибирское книжное издательство, 1977. 208 С.
2. Грум-Гржимайло С.В., Климушева Г.В. Температурная зависимость широких полос поглощения в спектрах кристаллов различных структур, окрашенных изоморфными примесями. //Оптика и спектроскопия. 1960.Т.8. вып. 3.С. 342-351.
3. Грум-Гржимайло С.В., Климушева Г.В. Температурная зависимость широких полос поглощения в спектрах кристаллов различных структур, окрашенных изоморфными примесями. //Оптика и спектроскопия. 1960. Т. 8. вып. 3. С.342-351.
4. McClure R.D.S. Optical spectra of transition metals in corundum. //J.Chem. Phys. V.36, №10. P. 2757-2780.
5. Sugano S., Tanabe Y. Theoretical studies of the absorption bands and lines. //J.Phys. Soc. Japan, 1958. V.13, №8. P. 880-899.
6. Sugano S., Tsujikawa J. Experimental studies of the Zeeman effects and other properties of the line spectra. //J.Phys. Soc. Japan, 1958. V. 13, №8. P. 899-910.
7. Lins A., Newnham R.E. Ultraviolet absorption Spectra Ruby. //Phys. Rev., 1961. V.23, №2. P. 500-501.
8. Гречушников Б.Н., Феофилов П.П. Колебательная структура в спектре поглощения рубина. //ЖЭТФ. 1955. Т. 29, вып. 3. С. 384.
9. Wood O.L., YmBusch G.F., Macfarlane R.M., а.о. /Optical spectrum of  $Cr^{3+}$  ions in Spinels. //J. Chem. Phys. 1968. V.48, №11. P. 5255-5263.
10. Маненков А.А., Прохоров А.М. Тонкая структура спектра парамагнитного резонанса иона  $Cr^{3+}$  в хромовом корунде. //ЖЭТФ. 1955. Т. 28, вып. 6. С. 762.
11. Geusic J.E. Paramagnetic fine structure spectrum of  $Cr^{3+}$  in a Single Ruby Crystal. //Phys. Rev. 1956.V.102, №5. P. 1252-53.
12. Зверев Г.М., Прохоров А.М. Тонкая и сверхтонкая структура спектра парамагнитного резонанса  $Cr^{3+}$  в корунде. //ЖЭТФ, 1958. Т.34, вып. 2. С. 513-514.
13. Drumheller Y.E., Lohcer K., Waldner F. Electron paramagnetic resonance of  $Cr^{3+}$  and  $Fe^{3+}$  in sintetic  $ZnAl_2O_4$ -Spinel. Helv. //Phys. Acta. 1964. V. 37, NT-7-8. P. 626-627.
14. Stahl-Brada R., Low W. Paramagnetic resonance spectrum of chromium and manganese in the spinel structure. //Phys. Rev. 1959.V. 116, №3. P. 561-564.
15. Берсукер М.Б. Строение и свойства координационных соединений. -Л.: Химия, 1971. 312 с.
16. Gresovich C., Stubican V.S. Divalent chromium in magnesium-chromium spinels. //J. Phys. Chem. Sol., 1966.V. 27, №9. P. 1379-1384.
17. Szymczak H., Wardzynska -M., Mylnikova I.E. Optical spectrum of

Cr<sup>3+</sup> in the Spinel LiCa<sub>5</sub>O<sub>8</sub>. //J. Phys. C: Solid State Phys. 1975.V. 8, №22. P. 3937-3943.

18. Свиридов Д.Т., Свиридова Р.К. Оптические спектры ионов Cr<sup>3+</sup> в тетраэдрической координации в инвертированной шпинели. //ЖПС, 1981. Т. 34, вып. 4. С. 663-666.

19. Hening I.C., Liebert Z.J., Nan Stapele R.P. Evidence for Cr<sup>3+</sup> in four-coordination: ESR and optical investigations of Cr-doped AlPO<sub>4</sub>-crystals. //Jphys.Chem. Sol. 1967. V. 28, №7. P. 1109-1114.

20. Tsukioka M., Kojima H. Electron spin resonance of Cr<sup>3+</sup> at Tetrahedral sites in phenacite (Be<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>) single crystals. //J.Phys. Soc.Japan. 1973.V.35, №3. P. 818-821.

21. Krebs I.I., Stauss G.H. EPR of Cr (3d<sup>3</sup>) in CaAs-evidence for strong Jahn-Teller effects. //Phys. Rev. B. Solid Stat. 1977. V.16, №1. P. 17-22.

22. Whitwer C.A., Lancaster N., Gordy Walter. Paramagnetic resonance absorption in the Chrome Alums. //Phys. Rev. 1948. V.74, №10. P.1478-1484.

23. Baggyley M.S., Griffiths I.H. Paramagnetic resonance in chromic sulfate alums at room temperatures. //Proc. Roy.Soc. 1950. V. 204, №1076. P. 188-203.

24. Bleaney B. Chromic sulfate alums at low temperatures. //Proc. Roy.Soc. 1950, V.204, №1076. P. 203-216.

25. Ting I., Williams Dudley. Microwave resonance absorption in paramagnetic salts. //Phys.Rev. 1951. V.82, №4. P. 507-510.

26. Danilov A.C., Manogian A. Electron-spin resonance of Cr<sup>3+</sup> in Gallium Alums. // Phys. Rev.B: Solid. State. 1972. V. 6, №11. P.4097-4103.

27. Danilov A.C., Vialan I.C., Manogian A. Effect of uniaxial stress on the zero-field splitting of Cr<sup>3+</sup> in Alums. //Phys.Rev. B: Solid. State. 1973. V.8, №7. P. 3124-3133.

28. McGarvey B.R. Anisotropic hyperfine interaction of Cr<sup>53</sup> in Chromium (3) Acetylacetonate. //J. Chem. Phys.1964. V.40, №3. PO. 809-812.

29. Farcash S.I., Darabant A., Nicula A. Electron spin resonance study of Cr<sup>3+</sup> and Fe<sup>3+</sup> in Alums. //Phys. Stat. Sol. (b), 1976. V.74, №1. P.335-339.

30. Исследование электронного парамагнитного резонанса Cr<sup>3+</sup> в K<sub>2</sub>Zn(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O. /Архангельская Е.А., Зарипов М.М., Польский Ю.Е и др. //ФТТ. 1962. Т.4, вып.9. С.2530-2533.

31. Meijer H.E., Gerritsen H.I. Magnitude of the splitting of the Lowest Level. //Phys.Rev. 1955. V.100, №2. P.742.

32. Freeman A.I., Watson R.E. Calculation of the cristaline field strength Chrome Alum. //Phys. Rev. 1960. V. 120, №4. P. 1254-1260.

33. Uesaks I., Van T., Tsujikawa I. Zeeman effects of absorption line of CsCr Alum. //J Phys. Soc.Japan.1971. V.30, № 1. P.228-233.

34. Poole C.P. The optical spectra and colour Chromium cintaining Solids. //J. Phys. Chem. Sol. V.25, № 11. P. 1169-1182.

35. Грум-Гржимайло С.В., Пастернак А.Б., Свиридова Р.К. Узкие полосы поглощения в спектрах кристаллов различных структур, содержащих хром. Спектроскопия кристаллов. -М., 1966.С.195-198.

36. Свиридов Д.Т., Свиридова Р.К., Смирнов Ю.Ф. Оптические

спектры ионов переходных металлов в кристаллах. -М.: Наука, 1976. 267 с.

37. Lakshmana R., Purandar K. Optical absorption spectrum of  $\text{Cr}^{3+}$  ion doped in Zinc cesium sulphate hexahydrate. //Sol. Stat. Comun. 1981. V.40, №5. P. 567-569.

38. Radhakrishna S., Salagram M. Dichromate and hypochromate centers in magnesium ammonium sulphate hexahydrate crystals. //Cryst. Lattice Defects. 1980. V. 8, No 4. P. 215-221.

39. Radhakrishna S., Sharma B.D. Electronic and vibrational spectra of  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  -ions in potassium halide matrices. //J.Chem. Phys. 1974. V. 61, №10. P. 3925-3930.

40. Оргел Л. Введение в химию переходных металлов (Теория поля лигандов). -М.: Мир, 1964. 210 с.

41. Накомото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. -М.: Мир, 1966. 411 с.

42. Колебание молекул. /Волькенштейн М.В., Грибов Л.А., Ельяшевич М.А., Степанов Б.И. -М.: Наука, 1972. 699 с.

43. 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.

44. Перекалина З.Б., Климова А.Ю., Беляев Л.М. Оптическая активность  $\text{KLiSO}_4$  с примесью хрома. //Кристаллография, 1978. Т. 23, вып.1. С.124-127.

45. Бальхаузен К. Введение в теорию поля лигандов. -М.: Мир, 1964. 360 с.

46. Chowdari B.V.R. and Ravi Sekhar Y. Radiation damage studies of  $\text{CrO}_4^{2-}$  - doped Alums. //J.Chem. Phys. 1981. V.75, №3. P.1074-1084.

47. Manjunath C.V. and Srinivasan R. ESR Study of a  $\text{Cr}^{5+}$  centre in Ferroelectric Ammonium Sulphate. //Phys. State. Sol (b). 1978. V87. N395. P.395-400.

48. 57. Miller K.A., Dalal N.S., Berlinger W. Slow Ferroelectric Cluster Dynamics in  $\text{KH}_2\text{AsO}_4$  and  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  from  $\text{Cr}^{5+}$  paramagnetic resonance. //Phys. Rev. Lett. 1976. V. 36, N 25. P. 1504 - 15-7.

49. Dalal N.S., Reddoch A.H., Northcott D.J. Electric field and line shape studies in the EPR of  $\text{Cr}^{5+}$  in  $\text{KD}_2\text{AsO}_4$  and  $\text{KD}_2\text{PO}_4$ . Are interpretation of the slow dynamics. //Chem. Phys. Lett. 1978. V. 58, N4. P. 553 - 556.

50. Miller K.A., Dalal N.S., Berlinger W. Slow dynamics in KDA, DKDA, KDP and DKDP from  $\text{Cr}^{5+}$  paramagnetic resonance. //Ferroelectrics. 1977. V. 17, N1-2. P.443-445.

51. Reddy K.M., Jacob A.S., Reddy B.Y. Optical absorption spectra of  $\text{Cu}^{2+}$  in bronhanite. //Phys. Stat.Sol.1987. V.139, N2. P. K145-K150.

52. Richardson F.S., Hilmes G. Theory of natural opticfl activity in crystalline  $\text{Cu}^{2+}:\text{ZnSeO}_4$ //mol. Phys. 1975. V.3. N1. P. 237-255.

53. Laksham S.V.J. and A. Sundar Jacob ESR and optical absorption spektra of  $\text{Cu}^{2+}$   $\text{LiKSO}_4$ . //Phys. Letters. 1984. V.10, №2. P. 109-113.

54. Абдулсабиров Р.Ю., Грезнев Ю.С. и Зарипов М.М. Электронный

парамагнитный резонанс ионов  $\text{Cu}^{2+}$  в  $\text{K}_2\text{SO}_4$ . //ФТТ. 1970. Т.12., вып. 12. С. 657-659.

55. Электронный парамагнитный резонанс ионов  $\text{Cu}^{2+}$  в  $\text{Rb}_2\text{SO}_4(\beta)$ . / Абдулсабиров Р.Ю., Богатова Т.Б., Грезнев Ю.С., Зарипов М.М. //ФТТ. 1971. Т.6, вып 3. С. 2490-2492.

56. Maruyama T., Matsyda J. Colour centres in - Irradiated Rudy. //J.Phys. Sos. Japan. 1964 .V. 19, №7, P.1096-1104.

57. Mason D.R., Thorp I.S. Evidence for the existence of  $\text{Cr}^{2+}$  and  $\text{Cr}^{4+}$  in x-irradiated ruby. //Proc. Phys. Soc., 1966, V.87, N555. P. 49.

58. Hoskins R.H., Soffer B.H. Observation of  $\text{Cr}^{4+}$  in  $-\text{Al}_2\text{O}_3$ . //Phys. Rev. 1964. V.133, N2A. P.490-493.

59. Спектры Рубина. /Грум-Гржимайло С.В., Пастернак А.Б., Свиридов Д.Т. и др. / Спектроскопия кристаллов. М.:Наука, 1966. С.168-182.

60. Arkhangel'skii G.E., Morgenshtern Z.L., Neustruev V.V. On the nature of the colour centres of ruby. //Phys. Stat. Sol. 1968. V.29, N 2. P.831-836.

61. Архангельский Г.Е., Моргенштерн З.Л., Неуструев В.Б. Влияния центров окраски на спектр  $\text{Cr}^{3+}$  в рубине. //Изв. АН СССР. Сер. физическая. 1963.Т.33, N 5. С.875-876.

62. Арифов У.А., Бедилов М.Р., Эгамов У. Влияния ионизации ионов трехвалентного хрома на кинетику излучения рубинового лазера. //ДАН СССР, 1974. Т.214, N 2.С. 875-878.

63. Рубиновый лазер в поле - излучения. /Бедилов М.Р., Хабибулаев П.К., Бейсембиева Х.Б. и др. //Укр.физ.журн. 1981. Т.26, N 11. С.1904-1906.

64. Бедилов М.Р., Бейсембиев □ Х.Б., Саидов Р. Действие реакторного и  $\gamma$ - излучения на работу рубинового лазера. //Укр.физ.журн., 1981. Т.26, N,7. С. 1091-1094.

65. Сидорова Е.А., Воынец Ф.К., Сцепуро Н.А. Об оранжевой окраске рубина. //ЖПС. 1973. Т.18, вып.5. С.829-833.

66. Бессонова Т.С., Ганапольский Е.М., Хаимов-Мальков В.Я. О природе оптического поглощения в рубине, наведенного ионизирующей радиацией. //ЖПС. 1981. Т.34, вып.4. С.690-692.

67. Anderson R.C., Bates C.A., Lanssand P.C. The properties of  $(3d^4)$  ions in corundum. 1. EPR Spectra and their interpretation. //J. Phys. C Solid State Phys. 1972. V.5, N 23. P. 3397-3413.

68. Spectre de resonance paramagnetique asoustique de rubis irradies Guerenenr R., Joffin I., Levelut A., Pennl I. //C.R. Acad. Sci. Paris. 1967. V. b. 264. P. 239-242.

69. Изменение валентности ионов хрома при облучении рубина Залюбовский И.И., Кулагин Н.А., Литвинов А.А., Подус А.П. //ФТТ. 1981. Т.23, №3. С. 846-849.

70. О влиянии примеси хрома на дефектность корунда. /Апанасенко А.Л., Забара А.С., Залюбовский И.И., Кулагин Н.А. //Укр. физжурн.1981. Т.26, №9. С. 1559-1561.

71. Lagondijk A., Morel R.I., Glosbeek M. EPR of  $\text{Cr}^{5+}$  in chromium doped  $\text{SrTiO}_3$  single crystals. //J. Chem.Phys.Lett.1972. V.12, №3. P.518-521.

72. Jong H.I., Glosbeek M. Electric field effects in EPR of the  $\text{SrTiO}_3$ :

Cr<sup>5+</sup> Jahn-Teller System. //Solid Stat. Comun. 1978. V.28, №8. P.683-687.

73. Ovenhall D.W. Paramagnetic resonance absorption in molecular crystals: Some comments on the paper by Bigena and Cowen. //J.Phys. Chem. Sol. 1960. V.21, №4. P. 309-310.

74. Aseltine C.L., Kim Y.W. Electron paramagnetic resonance studies of electron irradiated Lithium Sulfate at Liquid nitrogen temperature. //J.Phys.Chem.Sol. 1967. V.28, №5. P. 867-873.

75. Aseltine C.L., Kim Y.W. EPR studies of the thermal decay of the OH radicals in electron irradiated Lithium Sulfate at 77 K. //J.Phys.Chem.Sol. 1968. V.29, №3. P. 531-539.

76. Hariharan N., Sobhanadri J. ESR studies of paramagnetic centres in irradiated Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O. //J.Phys.Chem.Sol. 1969. V.30, №3. P. 778-81.

77. Hariharan N., Sobhanadri J. Effect of crystal growth temperature on the ESR spectra of irradiated Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O and Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O. //Proc. Nucl.Phys. and Solid State Phys. Sympos. Madras. 1968. P.291-294.

78. Hariharan N., Sobhanadri J. Colour centre in certain alkali sulphate crystal:Part 1. Optical absorption in irradiated Sodium Sulphate. //Indian J. Pure appl. Phys. 1968. V.6. P.73-74.

79. Hariharan N., Sobhanadri J. Electron spin resonance in X-irradiated Sodium Sulphate. Part 1. //Mol. Phys. 1969. V.17, №5. P.507-516.

80. Hariharan N., Sobhanadri J. Electron spin resonance in X-irradiated Sodium Sulphate. Part 2. //Mol. Phys. 1970. V.18, №5. P.713-716.

81. Gromov V.V., Norton I.R. Paramagnetic resonance in irradiated potassium sulphate (K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). //Canad., 1966. V.44, №4. P. 527-528.

82. Aiki K., Hykuda K. Electron spin resonance of gamma- irradiated potassium sulphate. //Phys. Soc.Japan. 1967. V.22, №2. P.663.

83. Hariharan N., Sobhanadri J. Paramagnetic centres in ultraviolet and X-irradiated potassium sulphate. //J. Magn. Res. 1969. V.1, №3. P.639-647.

84. Ramasastry C., Sunandana C.S. EPR of X-irradiated potassium Hydrogen Sulphate. //J. Magn. Res. 1976. V.21, №12. P.311-319.

85. Sunandana C.S. Low temperature ESR studies on KHSO<sub>4</sub>. //Phys. State.Sol.(b), 1983. V.119, №1. P. K59-k64.

86. Карасева Л.Г. Громов В.В., Спицин В.И. Спектры ЭПР-облученных кристаллогидратов сульфата бериллия, цинка и кальция. //ДАН СССР. Сер физическая химия. 1973.Т. 208, №1. С.131-134.

87. Moorthy P.W., Weiss J.J. Radiation-induced formation of the Univalent Mg<sup>+</sup>, Zn<sup>+</sup> and Cd<sup>+</sup> from Divalent Cations in irradiated ice. //Nature, 1964. V.201, №28. P.1317-1318.

88. Kumaraswamy A., Sobhanadri J. ESR of X-irradiated Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> doped with NaClO<sub>4</sub>. //Mol. Phys. 1976. V.32, №2. P.387-393.

89. Manjunath C.V., Srinivasan R. ESR study of a Cr<sup>5+</sup> centre in ferroelectric Ammonium Sulphate. //Phys. State. Sol. (b), 1978. V.87, №1. P.395-400.

90. Batley C.E. and Cuesta-Barro R.C. Paramagnetic defects in irradiated ferroelectric (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. //J. Chem.Phys. 1974. V.63, №10. P.4120-4126.

91. Chowdari B.R., Ravi Sekhar Y.  $\text{CrO}_4^{3-}$  centres in  $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  single crystals. //Sol.Stat. Comun. 1979. V.31, №30. P.453-456.
92. Yeffeps F., Wigen P.E., Corren J.A. Electron spin resonance in irradiated  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  and  $\text{KD}_2\text{PO}_4$ . -Bull. //Amer. Phys. Soc. 1961. Ser.II. v. 6. N 2. P. 118.
93. Kohin R.P., Ovenall D.W. ESR in electron – irradiated  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  and  $\text{KD}_2\text{PO}_4$ . //Bull. Amer. Phys. Soc. 1963. Ser. II. v. 8. N 4. P. 343.
94. Hughes W.E., Moulton W.G. Electron spin resonance of irradiated  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  and  $\text{KD}_2\text{PO}_4$ . //J.Chem. Phys. 1963. V.39. N 5. P. 1359-1360.
95. Tsuchida K., Abe R., Naito N. Electron spin resonance of Gamma – Irradiated  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ . //J. Phys.Soc.Japan. 1973. V.35. N 3. P.806-809.
96. Duvarney R.C., Kohin R.P. Domain switching in irradiated ferroelectric  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  absolved by electron spin resonance. //Phys. Rev. Lett. 1968. V.20. N 6. P. 259.-262.
97. Mc Millan J.A., Clemens J.M. Paramagnetic and optical studies of radiation damaga centres in  $\text{K}(\text{H}_{1-x}\text{-D}_x)_2 \text{PO}_4$ . //J.Chem. Phys. 1978. V.68. N 8. P. 3627.-3631.
98. Dieguez E., Cabrera J.M. Optical absorption and thermo-luminescence of X- irradiated KDR. //J. Phys.D.; Appl. Phys. 1981. V.14.
99. Dieguez E., Cabrera J.M., Agullo-Lopez F. Optical absorption and luminescence induced by X-rays in KDP, DKDP and ADP. //J. Chem. Phys. 1984. V.81. N 8. P. 3369-3374.
100. Tsuchida K., Abe R. Anomaly of ESR Line Width in irradiated  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  and  $\text{KD}_2\text{PO}_4$ . //Phys. Soc.Japan. 1975. V.38. N 6. P. 1687-1690.
101. Каменский Н.Е., Вотинов М.П., Берковский., Лужков В.М. Радиационные центры в монокристаллах  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{KD}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{RbH}_2\text{PO}_4$  по данном ЭПР спектроскопии. Спектроскопия диэлектриков и процессы переноса. //Материалы Всесоюзной конференции «Физика диэлектриков и перспективый ее развития». -Ленинград. Т. I. 1973. С. 37.
102. Watnbe K. Properties of  $\text{CaSO}_4\text{-Mn}$  Phosphors Under Vacuum Ultraviolet Excitation. //Phys.Rev. 1956. V.83. P.785-791.
103. Riehi N., Keppel H. Mit Samarium aktiviertes Calciumsulfat als thermolumineszierendes System. //Naturwissensch., 1955. V.42. P.624-625.
104. Применение фосфора  $\text{CaSO}_4\text{-Sm}$  для целей дозиметрии. Красная А.Р., Носенко Б.М., Ревзин Л.С., Ясколко В.Я. //Атомная энергия. 1961.Т.10. С.630-631.
105. Люминесцентные дозиметры  $\gamma$ -излучения,  $\beta$ -частиц и нейтронов на основе фосфоре  $\text{CaSO}_4\text{-Mn}$ . /Архангельская В.А., Вайнберг Б.Н., Кодюков В.М., Разумова Т.К., //Ат. энергия. 1960. Т.8. С.559-561.
106. Носенко Б.М., Ревзин Л.С., Ясколко В.Я. Применение  $\text{CaSO}_4\text{-Mn}$  для целей дозиметрии. //Ж. техн. физ. 1956. Т.26. С.2046-2048.
107. Spurny Z. Ein Thermolumineszenzdosimeter. //Kernenergie. 1962. Bd.5. S.611-615
108. Spurny Z. Thermoluminescent Dosimetry. //Atom Energy Rev.1965.V.3. p.61-115.

109.Sasaki T. Decreases in intensity of exoelectron emission by heavy gamma irradiations. // J. Appl.Phys. 1976. V.47, №5. P.2241-2242.

## ГЛАВА 4

# ЭПР И ОПТИЧЕСКОЕ ПОГЛОЩЕНИЕ ПРИМЕСНЫХ ИОНОВ В МОНОКРИСТАЛЛАХ СЛОЖНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

Развитие квантовой электроники, вычислительной техники, дозиметрии, теории твердого тела, спектроскопии, кристаллографии, кристаллохимии вызвало огромный интерес к исследованию спектров оптического поглощения и электронного парамагнитного резонанса кристаллов, содержащих ионы с достраиваемой 3d-электронной оболочкой.

Экспериментальные исследования показали, что процессы оптического поглощения и люминесценции в кристаллах с примесями связаны с центрами окраски. Кроме этого, основные закономерности оптических и парамагнитных спектров примесных кристаллов можно понять, рассматривая взаимодействия света или радиоволн с незаполненной 3d-электронной оболочкой примесного иона. Энергетический спектр такого иона в первом приближении представляет собой результат Штарковского расщепления уровней примесного иона во внутрикристаллическом электрическом поле, симметрия которого соответствует симметрии положения иона в кристаллической решетке. Это означает, что энергетическое состояние примесного иона в кристалле определяется числом и расположением ближайших ионов (лигандов), окружающих рассматриваемый ион, т.е. координационным числом и симметрией координационной сферы. Ионы группы железа в кристаллах обычно имеют координационное число 6 или 4, причем лиганды (чаще всего двухвалентные ионы кислорода) создают сильное октаэдрическое или тетраэдрическое поле.

Широкие и узкие полосы поглощения этих ионов наблюдаются в видимой, ближней инфракрасной и ультрафиолетовой областях спектра. Широкие полосы обусловлены переходами между расщепленными кристаллическим полем энергетическими уровнями ионов, причем симметрия кристаллического поля определяется симметрией первой координационной сферы. Более тонкие эффекты связаны с деформацией первого координационного многогранника или взаимодействием с ионами более дальних координационных сфер. Обычно первая координационная сфера деформируется за счет несоответствия ионных радиусов замещаемых ионов и действия полей низкой симметрии более далеких координационных сфер.

Для различных кристаллов, содержащих один и тот же ион в определенной валентности и координации, полосы поглощения смещаются по спектру, что обуславливает изменение окраски кристалла. Это смещение связано с изменением потенциала внутрикристаллического поля,

зависящего от структуры кристалла. При изменении координационного числа спектры изменяются, и это дает возможность по спектрам определить валентность и координации ионов. В некоторых случаях интерпретация экспериментальных данных по оптическим спектрам требует тщательного анализа эффектов электронно-колебательного взаимодействия.

В данной главе приведены результаты экспериментального исследования монокристаллов ССЦМ с примесями  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{CrO}_4^{2-}$ . Анализ спектров оптического поглощения и ЭПР проведен на основе теории кристаллического поля. Такой анализ дает возможность понять основные закономерности этих спектров и использовать их на практике [1-5].

#### 4.1.1. Спектры оптического поглощения ионов $\text{Cr}^{3+}$ в моногидрате сульфата лития

Спектры поглощения кристаллов моногидрата сульфата лития при температуре жидкого азота представлены на рис 4.1. Бесприменные кристаллы сульфата лития прозрачны во всей видимой области. Примесь хрома окрашивает кристалл в светло-зеленый цвет.

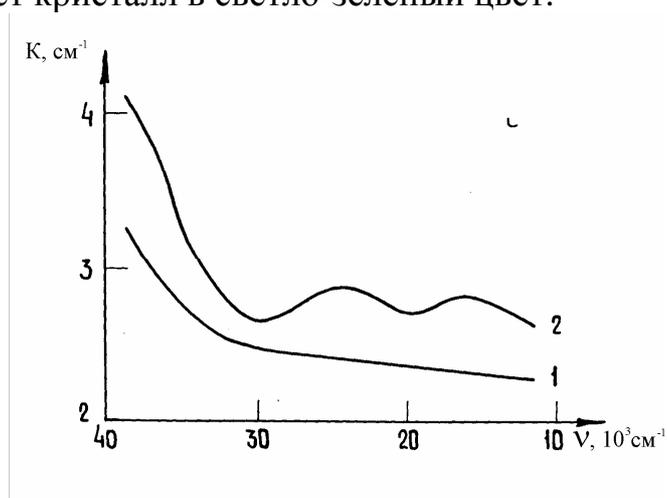


Рис.4.1. Спектры оптического поглощения чистого (1) и содержащего примесь  $\text{Cr}^{3+}$  (2) кристаллов  $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .  $T=77\text{ K}$

В спектре поглощения такого кристалла наблюдаются полосы с максимумами при 17000, 23800 и 37200  $\text{cm}^{-1}$ . С повышением температуры максимумы этих полос незначительно смещаются в длинноволновую сторону и при комнатной температуре расположены около 16600, 23300 и 36300  $\text{cm}^{-1}$ . Так как три широкие интенсивные полосы поглощения в ультрафиолетовой и видимой областях спектра наблюдается у кристаллов, содержащих ион  $\text{Cr}^{3+}$  в октаэдрическом окружении [6,7], то наблюдаемые полосы поглощения можно интерпретировать как обусловленные переходами, происходящими между основными и возбужденными уровнями иона  $\text{Cr}^{3+}$  в кристаллическом поле октаэдрической симметрии.

Согласно теории кристаллического поля [8] под действием октаэдрического поля терм свободного иона  ${}^4F$  расщепляется на три уровня, наименьшим из которых является состояние  ${}^4A_{2g}$ . Полосы поглощения в видимой области при 17000 и 23800  $\text{см}^{-1}$  обусловлены переходами  ${}^4A_{2g}(F) \rightarrow {}^4T_{2g}(F)$  и  ${}^4A_{2g}(F) \rightarrow {}^4T_{1g}(F)$  соответственно, а полосы в ультрафиолетовой области при 37200  $\text{см}^{-1}$  - переходом  ${}^4A_{2g}(F) \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$ . В соответствии с таким отнесением полос поглощения из экспериментальных данных по соотношениям (2.10) определены параметры теории кристаллического поля  $D_q$  и  $B$ . Второй параметр Рака  $C$  вычислен из соотношения  $C/B=4,5$ , приведенного в работе Танабе-Сугано [9]. Величины этих параметров, определенные по положениям полос поглощения при температуре жидкого азота, оказались следующими:  $D_q=1700 \text{ см}^{-1}$ ,  $B=667 \text{ см}^{-1}$ ,  $C=3002 \text{ см}^{-1}$ . Сопоставление полученного значения  $B$  с величиной соответствующего параметра для свободного иона  $\text{Cr}^{3+}$  ( $918 \text{ см}^{-1}$ ) [10] показывает, что для иона хрома, находящегося в сульфате лития, параметр  $B$  уменьшается примерно на 27%, что обусловлено влиянием ковалентности связи.

#### 4.1.2. Спектры оптического поглощения ионов $\text{Cr}^{3+}$ в кристаллах $\text{LiKSO}_4$ и $\text{LiNaSO}_4$

Чистые кристаллы  $\text{LiKSO}_4$  и  $\text{LiNaSO}_4$  прозрачны в видимой области спектра, наблюдается поглощение в ультрафиолетовой области. При наличии в решетке  $\text{LiKSO}_4$  примесных ионов  $\text{Cr}^{3+}$  при комнатной температуре в спектре оптического поглощения обнаруживаются три полосы с максимумами около 35971, 23364 и 16501  $\text{см}^{-1}$ . При понижении температуры до азотной наблюдается общее смещение этих полос в коротковолновую сторону и они расположены при 36363, 23809 и 16722  $\text{см}^{-1}$  (рис.4.2.).

Исследования спектров циркулярного дихроизма кристаллов  $\text{LiKSO}_4$  активированного ионами трехвалентного хрома, показало, что длинноволновая полоса (16722  $\text{см}^{-1}$ ) спектра поглощения состоит из трех компонент с максимумами 13400, 15630, 18150  $\text{см}^{-1}$ . Кроме того, в спектре циркулярного дихроизма появляется новая полоса при 20250  $\text{см}^{-1}$ .

На основании расчета, проведенного методом теории кристаллического поля, можно допустить, что наблюдаемая полоса с максимумом при 20250  $\text{см}^{-1}$  в спектре циркулярного дихроизма обусловлена ионами  $\text{Cr}^{3+}$ , замещающими катионы  $\text{Li}^+$  в тетраэдрической координации [11].

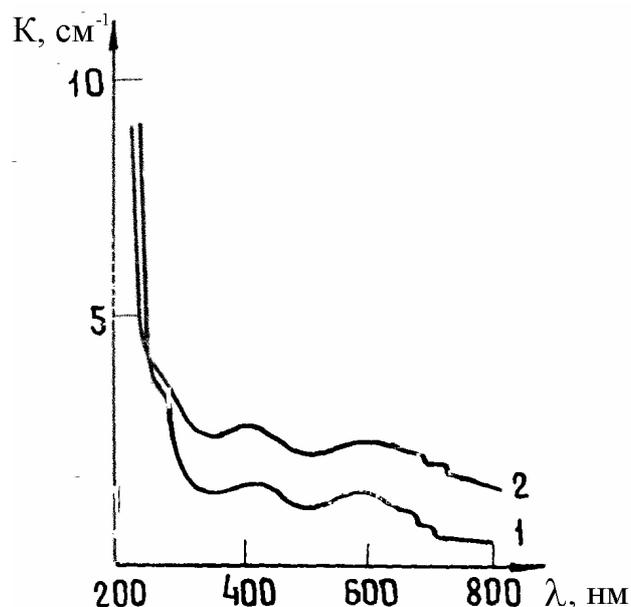


Рис.4.2. Спектры оптического поглощения монокристаллов  $\text{LiNaSO}_4$  (1) и  $\text{LiKSO}_4$  (2) с примесью  $\text{Cr}^{3+}$  при  $T=77\text{ K}$

При понижении температуры с низкоэнергетической стороны полосы при  $16722\text{ cm}^{-1}$  наблюдались две слабые полосы с максимумами около  $15243$  и  $14619\text{ cm}^{-1}$ . В спектре  $\text{LiNaSO}_4$  полосы поглощения, имеющие при комнатной температуре максимумы около  $36363$ ,  $22883$  и  $16666\text{ cm}^{-1}$ , при температуре жидкого азота расположены около  $37037$ ,  $23255$  и  $16806\text{ cm}^{-1}$ . В спектре поглощения этого кристалла, как и в случае  $\text{LiKSO}_4$ , при температуре жидкого азота наблюдались две дополнительные слабые полосы около  $15150$  и  $14530\text{ cm}^{-1}$  (рис.4.2). Интенсивные полосы в ультрафиолетовой и видимой областях спектра идентифицированы в рамках приближения октаэдрического кристаллического поля и приписаны переходам  ${}^4A_{2g}(F) \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$ ,  ${}^4A_{2g}(F) \rightarrow {}^4T_{1g}(F)$  и  ${}^4A_{2g}(F) \rightarrow {}^4T_{2g}(F)$ . В работе Лакшмана и Пурандара [46] исследовались спектры оптического поглощения кристаллов гексагидрата цинко-цезиевого сульфата при различных температурах. Две слабые полосы, имеющие максимумы при азотной температуре около  $14700$  и  $13655\text{ cm}^{-1}$ , приписывались спин-запрещенным переходам  ${}^4A_{2g}(F) \rightarrow {}^4T_{2g}(G)$  и  ${}^4A_{2g}(F) \rightarrow {}^4E_g(G)$ . В кристалле  $\text{RbCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  наблюдалась одна R- линия в области  $14150\text{ cm}^{-1}$ , а в хром-калиевых квасцах, R дублет в области  $14250\text{ cm}^{-1}$  [12-14]. Поэтому две слабые полосы поглощения нами приписаны переходам  ${}^4A_{2g}(F) \rightarrow {}^2T_{1g}(G)$  и  ${}^4A_{2g}(F) \rightarrow {}^2E_g(G)$ . Правильность идентификации полос поглощения подтверждается сравнением данных эксперимента с результатами расчета. Расчеты, проведенные с использованием поправки Трисса, учитывающей межконфигурационное взаимодействие, позволили более точно определить значения спектроскопических констант  $Dq$ ,  $B$ ,  $C$ .

Наилучшее совпадение с экспериментальными данными получено при следующих значениях параметров:  $Dq=1671 \text{ см}^{-1}$ ,  $B=769 \text{ см}^{-1}$ ,  $C=2827 \text{ см}^{-1}$  для  $\text{LiKSO}_4$  и  $Dq=1680 \text{ см}^{-1}$ ,  $B=690 \text{ см}^{-1}$ ,  $C=2988 \text{ см}^{-1}$  для  $\text{LiNaSO}_4$  при  $\alpha = 70 \text{ см}^{-1}$ . Уменьшение величины параметра Рака  $B$  для ионов  $\text{Cr}^{3+}$  в кристаллах  $\text{LiKSO}_4$  и  $\text{LiNaSO}_4$  по сравнению с величиной соответствующего параметра для свободного иона составляет 16 и 25% соответственно. Как и в случае  $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , это уменьшение обусловлено влиянием ковалентности связи.

Положение наблюдаемых экспериментальных полос поглощения кристаллов  $\text{LiKSO}_4\text{-Cr}^{3+}$  и  $\text{LiNaSO}_4\text{-Cr}^{3+}$  в сопоставлении с результатами теоретического расчета приведены в табл.4.1.

Полосы поглощения ионов  $\text{Cr}^{3+}$  в области 660 и 680 нм для  $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  также должны наблюдаться, но они не выявляются, по-видимому, из-за малого количества хрома, вошедшего в кристалл (вследствие низкой изоморфной емкости последнего).

Анализ экспериментальных данных показывает, что во всех кристаллах широкие полосы поглощения при понижении температуры обнаруживают синее смещение, а слабые полосы остаются в том же положении. При охлаждении кристалла происходит изменение величины силы кристаллического поля, обусловленное сжатием решетки, приводящим к более сильному взаимодействию между ионами.

Таблица 4.1

**Полосы поглощения ионов  $\text{Cr}^{3+}$  в кристаллах сульфатов щелочных металлов при 77 К**

Кристалл	Положение полос поглощения			Переход
	Экспериментальное		Расчетное	
	$\lambda, \text{ нм}$	$\nu, \text{ см}^{-1}$	$\nu, \text{ см}^{-1}$	
$\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	268	37200	36700	${}^4A_{2q}(F) \rightarrow {}^4T_{1q}(P)$
	420	23800	23182	${}^4A_{2q}(F) \rightarrow {}^4T_{1q}(F)$
	588	17000	16300	${}^4A_{2q}(F) \rightarrow {}^4T_{1q}(F)$
$\text{LiKSO}_4$	275	36363	37184	${}^4A_{2q}(F) \rightarrow {}^4T_{1q}(F)$
	420	23809	23791	${}^4A_{2q}(F) \rightarrow {}^4T_{1q}(F)$
	-	-	21410	${}^4A_{2q}(F) \rightarrow {}^2T_{2q}(G)$
	598	16722	16710	${}^4A_{2q}(F) \rightarrow {}^2T_{1q}(F)$
	656	15243	15281	${}^4A_{2q}(F) \rightarrow {}^4T_{1q}(G)$
	684	14619	14540	${}^4A_{2q}(F) \rightarrow {}^2E_q(G)$
$\text{LiNaSO}_4$	270	37037	36747	${}^4A_{2q}(F) \rightarrow {}^4T_{1q}(P)$
	430	23255	23300	${}^4A_{2q}(F) \rightarrow {}^4T_{1q}(F)$
	-	-	21443	${}^4A_{2q}(F) \rightarrow {}^2T_{2q}(G)$
	595	16806	16800	${}^4A_{2q}(F) \rightarrow {}^4T_{2q}(F)$
	660	15150	15150	${}^4A_{2q}(F) \rightarrow {}^2T_{1q}(G)$
	688	14534	14530	${}^4A_{2q}(F) \rightarrow {}^2E_q(G)$

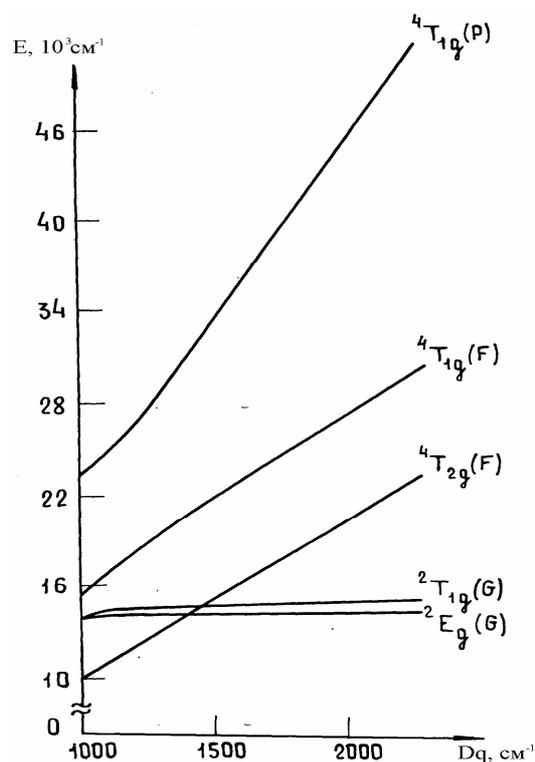


Рис.4.3. Диаграммы энергетических уровней ионов  $\text{Cr}^{3+}$  (конфигурация  $3d$ ) в октаэдрической координации для  $C/B = 4,5$

Такое увеличение силы кристаллического поля вызывает смещение максимумов полос поглощения в сторону больших энергий (рис.4.3.). Энергия внутриконтинуальных спин-запрещенных переходов, как видно из приведенной диаграммы, не зависит от  $Dq$ , поэтому при понижении температуры эти полосы не проявляют заметного смещения.

Следует также отметить, что сравнение спектров поглощения при различных температурах показывает, что при понижении температуры до азотной полосы не обнаруживаются какого-либо расщепления, что указывает на преимущественно октаэдрическую симметрию положение ионов  $\text{Cr}^{3+}$  в кристалле.

#### 4.1.3. Спектры оптического поглощения ионов $\text{CrO}_4^{2-}$ в кристаллах $\text{LiKSO}_4$ и $\text{LiNaSO}_4$

В спектре оптического поглощения кристалла  $\text{LiKSO}_4$  с примесью хрома, измеренном при комнатной температуре, наблюдаются полосы с максимумами при 248, 262 и 366 нм (рис.4.4).

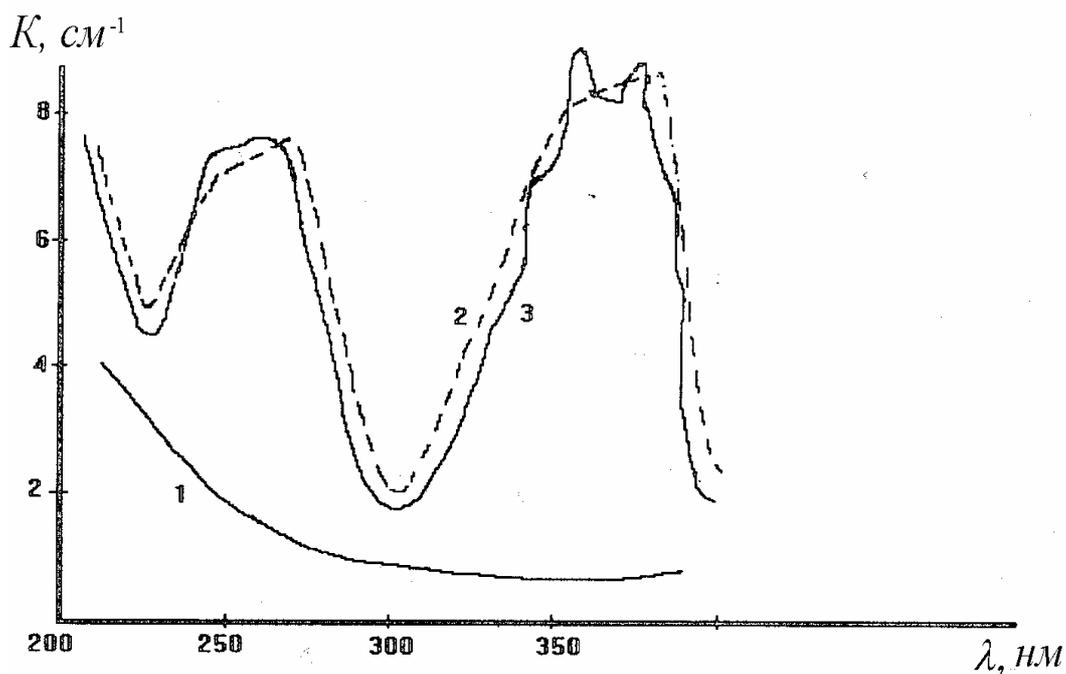


Рис.4.4. Спектры оптического поглощения кристаллов  $\text{LiKSO}_4\text{-CrO}_4^{2-}$  : 1–беспримесный кристалл; 2,3–кристалл с примесью  $\text{Cr}^{6+}$  (0,46 мас%) при 300 и 90 К соответственно

Эти полосы поглощения характерны для тетраэдрических ионов  $\text{Cr}^{6+}$  и могут быть интерпретированы на основе схемы энергетических уровней, предложенной Висте и Грем [13], согласно которой они могут быть отнесены к переходу  ${}^1A_1 \rightarrow {}^1T_2$  в комплексе  $\text{CrO}_4^{2-}$ . Полосы поглощения при 366 и 248 нм обусловлены переходами электронов с несвязывающей орбитали  $t_1$ , на антисвязывающие орбитали  $2e$  и  $4t_2$  соответственно, а полоса при 262 нм - переходам электрона с орбитали  $3t_2$  на  $2e$  (рис.4.5).

В спектре поглощения  $\text{LiKSO}_4\text{-CrO}_4^{2-}$ , измеренном при температуре жидкого азота, обнаружена тонкая структура полосы с максимумом около 366 нм (кривая 3 на рис.4.4). Положения компонент тонкой структуры приведены в табл. 4.2. Внимательное рассмотрение позволяет выделить две серии линий тонкой структуры в спектре примесных кристаллов  $\text{LiKSO}_4$  - 7 компонент со средним разделением  $750 \text{ cm}^{-1}$  (329, 337, 346, 355, 365, 375 и 386 нм) и 4 компонента со средним разделением  $780 \text{ cm}^{-1}$ . Эта тонкая структура связана, вероятно, с взаимодействием между электронным и колебательными переходами.

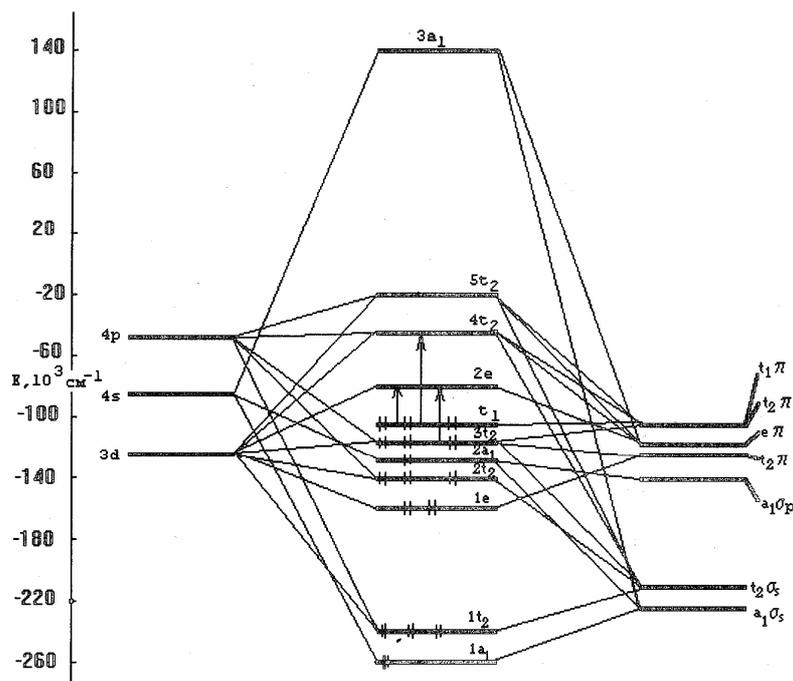


Рис.4.5. Схема уровней энергии молекулярных орбиталей  $\text{CrO}_4^{2-}$

Как известно, ион  $\text{CrO}_4^{2-}$  в свободном состоянии (симметрия  $T_d$ ) имеет четыре нормальных моды колебаний [14,15]. В интервале  $800\text{-}900\text{ см}^{-1}$  лежат частоты двух нормальных колебаний иона хромата - полносимметричного колебания  $V_1$  ( $847\text{ см}^{-1}$ ) и трижды вырожденного колебания  $V_3$  ( $884\text{ см}^{-1}$ ).

При вхождении этого иона в кристаллическую решетку симметрия его понижается, вследствие чего вырождение моды  $V_3$  снимается. При снижении симметрии до  $C_s$  трижды вырожденное колебание  $V_3$  расщепляется на два симметричных колебания  $A^I$  с частотами меньше  $V_3$  и одно антисимметричное колебание  $A^{II}$  с частотой больше  $V_3$  [16,17].

Таблица 4.2

**Положение полос поглощения  $\text{CrO}_4^{2-}$  в кристаллах  $\text{LiKSO}_4$  и их интерпретация**

300 К		77 К		Переход
нм	$\text{см}^{-1}$	нм	$\text{см}^{-1}$	
248	40323	248	40323	${}^1A_1 \rightarrow {}^1T_2(t_1 \rightarrow 4t_2)$
262	38168	260	38462	${}^1A_1 \rightarrow {}^1T_2(3t_2 \rightarrow 2e)$
		329	30395	

		337	29674	
		346	28902	
		350	28571	
		355	28169	
		360	27778	
366	27325	365	27397	${}^1A_1 \rightarrow {}^1T_2(t_1 \rightarrow 2e)$
		370	27027	
		375	26667	
		381	26247	
		386	25907	
Среднее разделение			780	

Поскольку полосы поглощения связаны с переходами на антисвязывающие орбитали, молекулярный ион в возбужденном состоянии расширяется. Это приводит к смещению параболы Кондона для возбужденного состояния по отношению к конфигурации основного состояния, в результате чего становятся разрешенными переходы из основного состояния на все колебательные подуровни возбужденного электронного состояния. Поэтому может наблюдаться тонкая структура спектра оптического поглощения со средним разделением между компонентами, равным частоте нормальных колебаний иона  $\text{CrO}_4^{2-}$ . Учитывая, что частота полностью симметричных колебаний в возбужденном состоянии уменьшается примерно на 10%, можно полагать, что тонкая структура спектров со средним разделением  $730\text{-}750\text{ см}^{-1}$  обусловлена взаимодействием с полностью симметричным колебанием  $\nu_1$ . Четыре линии тонкой структуры со средним разделением  $780\text{ см}^{-1}$ , наблюдавшиеся в спектре примесных кристаллов  $\text{LiKSO}_4$ , обусловлены, вероятно, взаимодействием с низкочастотной составляющей моды  $\nu_3$ .

Спектры поглощения кристаллов, снятые в поляризованном свете, являются более информативными, чем спектры, снятые в естественном свете. Нами были исследованы спектры поглощения для обыкновенного и необыкновенного лучей (E||C и E⊥C). Точность измерения спектров поглощения кристаллов  $\text{LiKSO}_4\text{-CrO}_4^{2-}$  составила 5%. Спектры поглощения для обыкновенного луча (E||C) совпадают со спектром поглощения, измеренным вдоль оптической оси, и имеют две полосы поглощения с максимумами при  $\lambda=265$  и  $362$  нм. В спектрах поглощения необыкновенного луча (E⊥C) имеются полосы поглощения с максимумами

при  $\lambda=260$  и 366 нм. При этом в полосе при 366 нм можно различить тонкую электронно-колебательную структуру, которая состоит из ряда слабых полос с максимумами при 390, 376, 368, 348 нм на фоне основной полосы поглощения [18].

Оптические спектры кристаллов  $\text{LiNaSO}_4$  с примесью шестивалентного хрома очень похожи на аналогичные спектры  $\text{LiKSO}_4\text{-Cr}^{6+}$ , только максимумы полосы поглощения смещены на несколько нанометров. При комнатной температуре полосы поглощения ионов  $\text{Cr}^{6+}$  в  $\text{LiNaSO}_4$  расположены при 246 (в виде “плеча”), 258 и 360 нм [19].

Положения двух основных полос поглощения незначительно отличаются от соответствующих полос в спектре поглощения раствора, из которого выращен кристалл, и они обусловлены тетраэдрическими ионами  $\text{CrO}_4^{2-}$ .

В спектрах поглощения, измеренных при температуре жидкого азота, обнаруживается тонкая структура полосы с максимумом около 360 нм. Положения компонент тонкой структуры приведены в табл.4.3. Как видно из таблицы, в спектре  $\text{LiKSO}_4\text{-CrO}_4^{2-}$  наблюдается только одна серия тонкой структуры с разделением  $740 \text{ см}^{-1}$ . Эта тонкая структура обусловлена, вероятнее всего, как и в случае  $\text{LiNaSO}_4$  взаимодействием с полносимметричным колебанием  $\text{V}_1$ . Вторая серия, наблюдаемая в спектре  $\text{LiKSO}_4\text{-CrO}_4^{2-}$ , в данном случае отсутствует [19].

Таблица 4.3

**Положение полос поглощения  $\text{CrO}_4^{2-}$  в кристаллах  $\text{LiNaSO}_4$  и их интерпретация**

300 К		77 К		Переход
нм	$\text{см}^{-1}$	нм	$\text{см}^{-1}$	
246	40650	250	40000	${}^1\text{A}_1 \rightarrow {}^1\text{T}_2(\text{t}_1 \rightarrow 4\text{t}_2)$
258	38760	260	38461	${}^1\text{A}_1 \rightarrow {}^1\text{T}_2(3\text{t}_2 \rightarrow 2\text{e})$
		336	29762	
		346	28902	
		356	28090	
360	27777	365	27397	${}^1\text{A}_1 \rightarrow {}^1\text{T}_2(\text{t}_1 \rightarrow 2\text{e})$
		373	26809	
		384	26041	
Среднее разделение			740	

#### 4.1.4. Спектры оптического поглощения ионов

#### $\text{Cu}^{2+}$ в $\text{LiKSO}_4$ и $\text{KNaSO}_4$

Свободному иону  $\text{Cu}^{2+}$  с электронной конфигурацией  $3d^9$  принадлежит только один терм  ${}^2D$ . В октаэдрическом поле пятикратно вырожденное основное состояние  ${}^2D$  расщепляется на нижний дублет  ${}^2E$  и верхний триплет  ${}^2T_2$ . Поэтому для кристаллов, содержащих ионы  $\text{Cu}^{2+}$  в кубическом кристаллическом поле, должна наблюдаться только одна широкая полоса поглощения, соответствующая электронному переходу  ${}^2E_g \rightarrow {}^2T_2$ . Разность энергий между этими энергетическими уровнями равна  $10Dq$ , так что положение этой полосы оптического поглощения определяет силу кубического кристаллического поля.

Однако ионы  $\text{Cu}^{2+}$  в кристаллах редко находятся в правильном (неискаженном) октаэдрическом окружении. Наиболее часто встречается тетрагональное искажение октаэдра, что приводит к понижению симметрии центра. При понижении симметрии окружения иона изменяется и вид спектра поглощения. Вместо одной широкой полосы, характерной для меди в правильном октаэдрическом окружении, при тетрагональном искажении кристаллического поля должны наблюдаться две часто неразрешающиеся полосы поглощения. При ромбическом искажении число их увеличивается до трех, при сильной тетрагональности до четырех. При наличии в структуре кристалла ионов  $\text{Cu}^{2+}$ , находящихся в положениях с различной симметрией окружения, спектр поглощения кристалла будет представлять собой суперпозицию соответствующих спектров [20,23].

Кристаллы  $\text{LiKSO}_4 - \text{Cu}^{2+}$  обнаруживают полное поглощение в ультрафиолетовой области с резким краем около 400 нм, в ближней ИК-области наблюдается широкая интенсивная полоса с максимумом около 840 нм, а также слабая полоса поглощения при 1960 нм (см. рис.4.6). Форма полосы поглощения при 840 нм свидетельствует о том, что она состоит, по крайней мере из трех полос. После разложения сложной полосы на составляющие компоненты выявляются максимумы при 1040, 970 и 825 нм. Положения полос поглощения и их интерпретация приведены в табл.4.4.

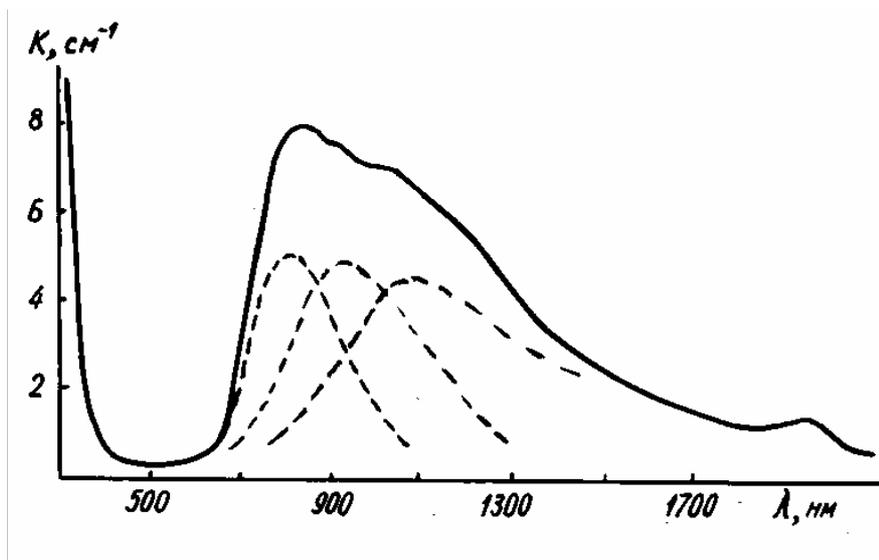


Рис.4.6. Спектр оптического поглощения кристалла LiKSO<sub>4</sub>-Cr<sup>2+</sup>, снятый при комнатной температуре. Толщина образца 8 мм

Пятикратно вырожденное основное состояние  $3d^9$  ионов в октаэдрическом поле расщепляется на нижний дублет  ${}^2E$  и верхний триплет  ${}^2T_2$ . В полях более низкой симметрии (как будет показано нами ниже методом ЭПР, локальной симметрией иона  $Cu^{2+}$  является  $C_1$ ) вырождение уровней снимается полностью и число полос поглощения увеличивается.

Полосы поглощения при 1040, 970 и 825 нм обусловлены переходами с основного уровня  ${}^2E_g(d_{x^2-y^2})$  на возбужденные энергетические уровни  ${}^2T_{2g}(d_{xy})$ ,  ${}^2T_{2g}(d_{xz})$  и  ${}^2T_{2g}(d_{yz})$ . Положение полос поглощения иона  $Cu^{2+}$  несколько отличается от положения, приведённого в работе [24]. Полоса при 1960 нм ( $5100 \text{ см}^{-1}$ ), обнаруженная нами впервые в спектре поглощения кристалла  $LiKSO_4-Cu^{2+}$ , обусловлена расщеплением основного уровня  ${}^2E_g$  вследствие эффекта Яна-Теллера (рис.4.7) и связана с электронным переходом  ${}^2E_g(d_{x^2-y^2}) \rightarrow {}^2E_g(d_{z^2})$ .

Таблица 4.4

**Положения полос поглощения  $Cu^{2+}$  в кристаллах  $LiKSO_4$  и их интерпретация ( $T=300 \text{ К}$ )**

нм	$\text{см}^{-1}$	Переход ${}^2E_g(d_{x^2-y^2})$
825	12000	${}^2T_{2g}(dyz)$
970	10300	${}^2T_{2g}(dxz)$
1040	9600	${}^2T_{2g}(dxy)$
1960	5100	${}^2E_g(d_{z^2})$

Энергия ян-теллеровской стабилизации  $E_{\text{ЯТ}}$  для основного уровня  ${}^2E$  определяется как 1/4 часть ян-теллеровского расщепления [25]. Значение ян-теллеровского расщепления основного уровня, определяемое непосредственно из оптического перехода, равно  $5100 \text{ см}^{-1}$ . Тогда энергия ян-теллеровской стабилизации ( $E_{\text{ЯТ}}$ ) основного уровня ( ${}^2E_g$ ) будет равна  $1280 \text{ см}^{-1}$ .

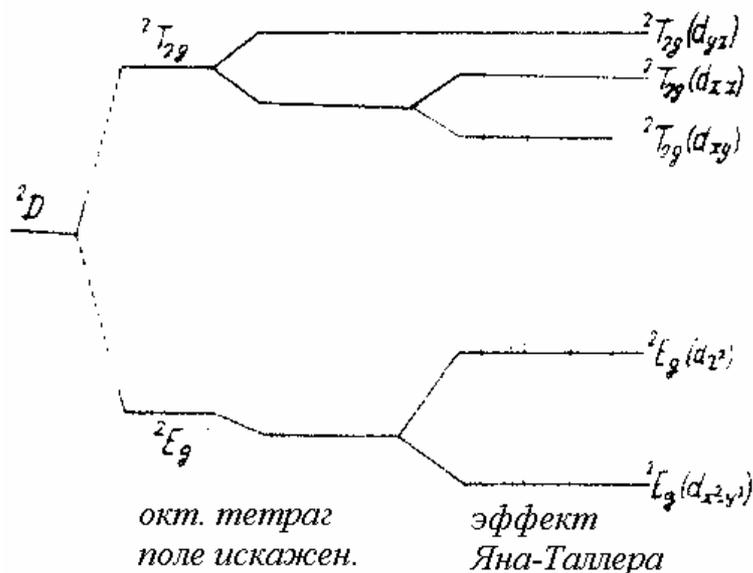


Рис.4.7. Схема энергетических уровней иона  $\text{Cu}^{2+}$  в кристаллическом поле

В спектре оптического поглощения кристалла  $\text{KNaSO}_4\text{-Cu}^{2+}$  наблюдается широкая слабая полоса в области от 640 до 900 нм с максимумом при 848 нм. Форма этой полосы свидетельствует о том, что она состоит, по крайней мере из трех полос, но разложение ее на составляющие не производилось, поэтому она интерпретирована в общем виде как обусловленная электронным переходом  ${}^2E_g \rightarrow {}^2T_{2g}$ . Разность энергий между этими энергетическими уровнями равна  $10Dq$ , отсюда определена сила кристаллического поля для  $\text{Cu}^{2+}$  в  $\text{KNaSO}_4$ ;  $Dq = 1180 \text{ см}^{-1}$ .

В спектрах оптического поглощения кристаллов  $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{LiNaSO}_4$  с примесями двухвалентной меди полосы примесных ионов не обнаружены. По-видимому, поглощение ионов меди в исследованных образцах не наблюдается из-за низкого содержания ионов  $\text{Cu}^{2+}$  в исследованных образцах.

#### 4.1.5. ЭПР ионов $\text{Cr}^{3+}$ в $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Ионы трехвалентного хрома в моногидрате сульфата лития представляют собой парамагнитную примесь, имеющую умеренно короткое время спин-решеточной релаксации, что позволяет проводить ЭПР-эксперименты в интервале температур от 77 до 300 К. Электронная конфигурация трехвалентного хрома- $3d^3$ , основное состояние этого иона в  $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  характеризуется спином  $S=3/2$ ; в магнитном поле оно дает начало трем разрешенным переходам ЭПР ( $\Delta M_s = \pm 1$ ), а именно,  $\frac{1}{2} \leftrightarrow M_s = -\frac{1}{2} \leftrightarrow \frac{3}{2}$ ,  $\frac{1}{2} \leftrightarrow -\frac{1}{2}$  и  $\frac{3}{2} \leftrightarrow \frac{1}{2}$ . Спектр ЭПР ионов  $\text{Cr}^{3+}$ , снятый при комнатной температуре для случая Н//в, показан на рис.4.8.

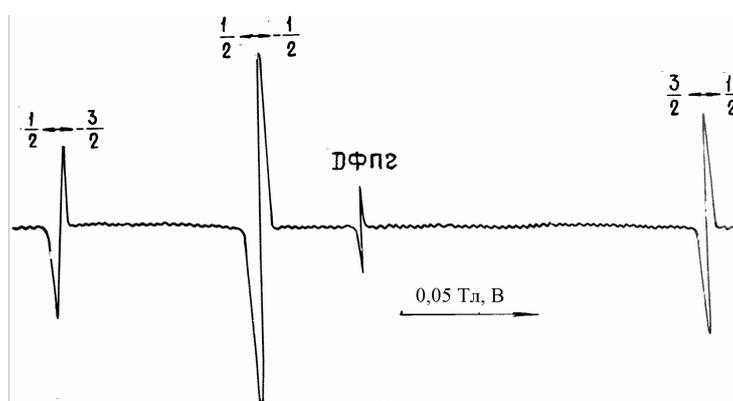


Рис.4.8. Спектр ЭПР ионов  $\text{Cr}^{3+}$  в  $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  при комнатной температуре

При отклонении от этой ориентации каждая линия расщепляется на две составляющие. В спектрах ЭПР проявляются два типа комплексов ионов хрома (I и II), отличающихся ориентацией относительно кристаллографических осей (рис.4.9).

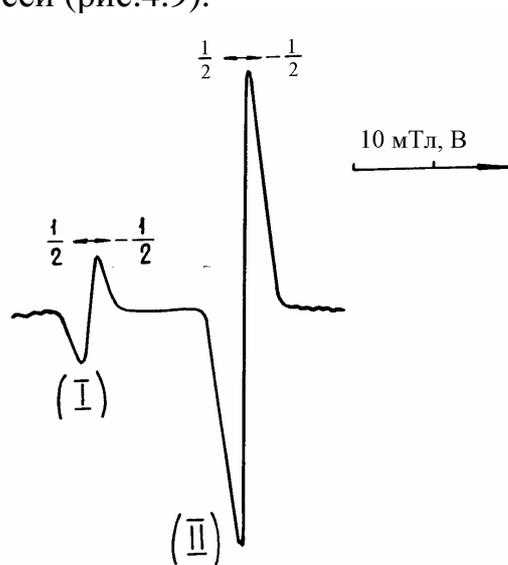


Рис.4.9. Линии ЭПР ионов  $\text{Cr}^{3+}$ , относящиеся к двум разным комплексам

Сравнение интенсивности линий, обусловленных переходами  $-\frac{1}{2} \leftrightarrow \frac{1}{2}$  для различных комплексов хрома, показывает, что интенсивность линии комплекса I в 4,5 раза меньше, чем интенсивность линии комплекса II (рис.4.9). Очевидно, что энергия стабилизации ионов  $\text{Cr}^{3+}$  в комплексе II выше, чем в комплексе I. Измерение полуширины линий показало, что для обоих комплексов она равна 2,2 мТл. С понижением температуры линии ЭПР начинают сужаться и при 243 К около каждой линии комплекса II появляются две симметрично расположенные сателлитные линии. Из-за малой интенсивности линии для комплексов I появление таких спутников у линий этого комплекса не обнаружено. Дальнейшее понижение температуры до азотной не приводит к заметному изменению спектра ЭПР  $\text{Cr}^{3+}$  (рис.4.10).

Неизменность спектра ЭПР ионов  $\text{Cr}^{3+}$  в температурном интервале 243-77 К обусловлена отсутствием в данном интервале температур фазовых изменений в структуре моногидрата сульфата лития [26]. При температуре жидкого азота ширина линии перехода  $-\frac{1}{2} \leftrightarrow \frac{1}{2}$  составляла около 1,4 мТл, что позволило измерить соотношение интенсивностей основных и сателлитных линий, показанных на рис.4.10. Оказалось, что интенсивность сателлитных линий примерно в 40 раз меньше, чем интенсивность основных линий. Появление у основных линий спутников с такой интенсивностью является следствием взаимодействия магнитного момента электронов хрома с ядерным магнитным моментом изотопа  $^{53}\text{Cr}$ , естественная распространенность которого составляет 9,55% [27]. Наблюдение только двух наиболее удаленных линий квадруплета сверхтонкого взаимодействия объясняется малостью магнитного момента ядра ( $\mu = -0,47354$ ) при сравнительно большом значении спина ( $J = \frac{3}{2}$ ) [28].

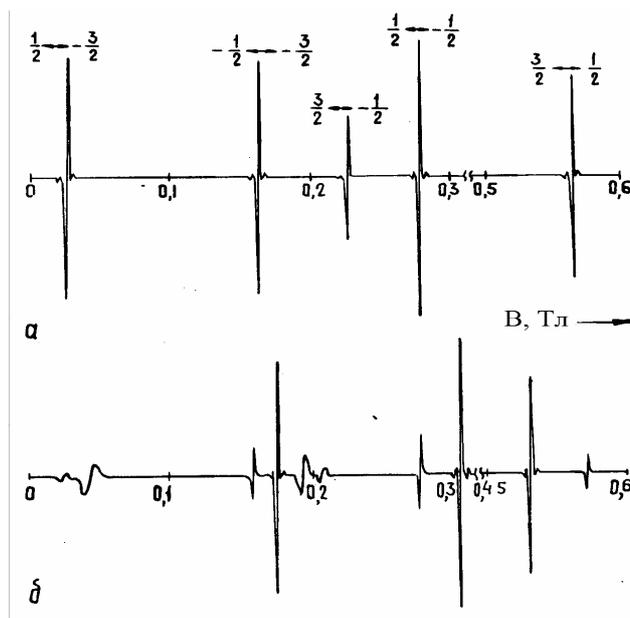


Рис.4.10. Спектры ЭПР ионов  $\text{Cr}^{3+}$  в кристалле  $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  снятые при температуре жидкого азота: а –  $B \parallel b$ , б –  $B \wedge b = 10^\circ$

Анализ угловой зависимости положения линий, полученной при температуре жидкого азота (рис.4.11.), показывает, что симметрия кристаллического поля ниже ромбической.

Установлено, что оси комплексов отклонены на  $3^0$  от направления кристаллографической оси "a", а оси X и Y расположены в плоскости "bc". Факт наблюдения двух различных комплексов хрома в моноклинной решетке говорит о том, что локальная симметрия ионов  $Cr^{3+}$  -  $C_1$  [29].

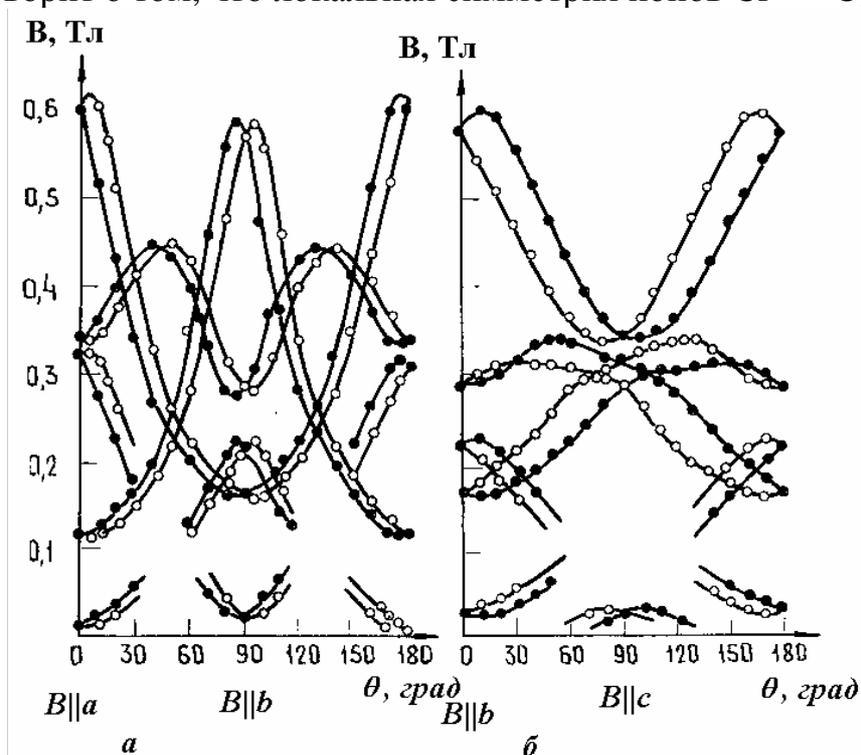


Рис.4.11. Угловые зависимости спектров ЭПР ионов  $Cr^{3+}$  в кристалле  $Li_2SO_4 \cdot H_2O$ : а – в плоскости "ab", б – в плоскости "bc"

Спектр ЭПР данных ПЦ мы описывали с помощью спин-гамильтониана ромбической симметрии с  $S = \frac{3}{2}$  [30,31].

$$\bar{H} = \beta(g_x H_x \bar{S}_x + g_y H_y \bar{S}_y + g_z H_z \bar{S}_z + D[\bar{S}_z^2 - \frac{1}{3}\bar{S}^2(S+1)] + E(\bar{S}_x^2 - \bar{S}_y^2) + AJS. \quad (4.1)$$

Наилучшее совпадение рассчитанных угловых зависимостей с экспериментальными данными получается при следующих параметрах спин-гамильтониана:

$$g_x = 1.985, g_y = 1.984, g_z = 1.988.$$

$$D = 0.130 \text{ см}^{-1}, E = 0,016 \text{ см}^{-1} \quad (4.2)$$

$$|A| = 17,8 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}.$$

Величина начального расщепления

$$\Delta = 2\sqrt{D^2 + 3E^2} = 0,266 \text{ см}^{-1}. \quad (4.3)$$

Расщепление уровней энергии основного состояния  ${}^4A_{2g}$  (F) трехвалентного хрома  $Li_2SO_4 \cdot H_2O$  в зависимости от величины магнитного поля рассчитано для ориентации  $V//X$ ,  $V//Y$ ,  $V//Z$  с использованием значений параметров спин-гамильтониана. На рисунке 4.10. стрелками показаны экспериментально наблюдаемые переходы для одного из комплексов при ориентации  $V//Z$ .

#### 4.1.6. Спектры ЭПР ионов $Cr^{3+}$ в $LiKSO_4$ и $LiNaSO_4$

Спектры ЭПР смешанных сульфатов лития-калия и лития-натрия с примесью хрома изучались на радиоспектрометре X-диапазона при комнатной температуре. Спектры ЭПР, снятые в Q-диапазоне, для обоих кристаллов состоят из большого числа линий, сильно различающихся по интенсивности, причем большинство линий расположены в слабых полях по отношению к линии ДФПГ, что может свидетельствовать о том, что начальное расщепление основного уровня в магнитном поле больше величины радиочастотного кванта ( $\Delta > h\nu$ ). Как известно, при  $\Delta > h\nu$  спектр ЭПР  $Cr^{3+}$  сильно усложняется [32]. Разрешенные переходы  $3/2 \leftrightarrow 1/2$  в слабых магнитных полях не могут осуществляться, так как величина микроволнового кванта меньше расстояния между этими уровнями, а переходы  $\frac{3}{2} \leftrightarrow -\frac{1}{2}$  требует слишком сильных магнитных полей. Для наблюдения разрешенных переходов необходимы измерения при большой величине  $h\nu$ , поэтому наблюдаются только запрещенные переходы с  $\Delta M_s = \pm 2, \pm 3$ , в результате чего в спектре появляется большое число линий. Поэтому дальнейшее исследование спектров ионов трехвалентного хрома продолжалось на спектрометрах Q-диапазона.

При произвольной ориентации кристаллов относительно внешнего магнитного поля спектр ЭПР является очень сложным, состоящим из большого числа линий. Наиболее простой вид как в случае  $LiKSO_4-Cr^{3+}$ , так и в случае  $LiNaSO_4-Cr^{3+}$ , спектр имеет при ориентации магнитного поля параллельно оси "С" кристалла. На рисунке 4.12 показан зарегистрированный при такой ориентации спектр ЭПР кристалла  $LiKSO_4-Cr^{3+}$ .

При отклонении от этой ориентации каждая линия спектра кристалла  $LiKSO_4-Cr^{3+}$  расщепляется на 4 составляющие, а в случае  $LiNaSO_4-Cr^{3+}$  на 2 составляющие. При вращении кристалла в плоскости  $ab^*$  вокруг главной оси С, ориентированной перпендикулярно внешнему магнитному полю, вид спектра ЭПР для обоих кристаллов повторяется с периодичностью  $60^\circ$ , что характерно для гексагональных кристаллов.

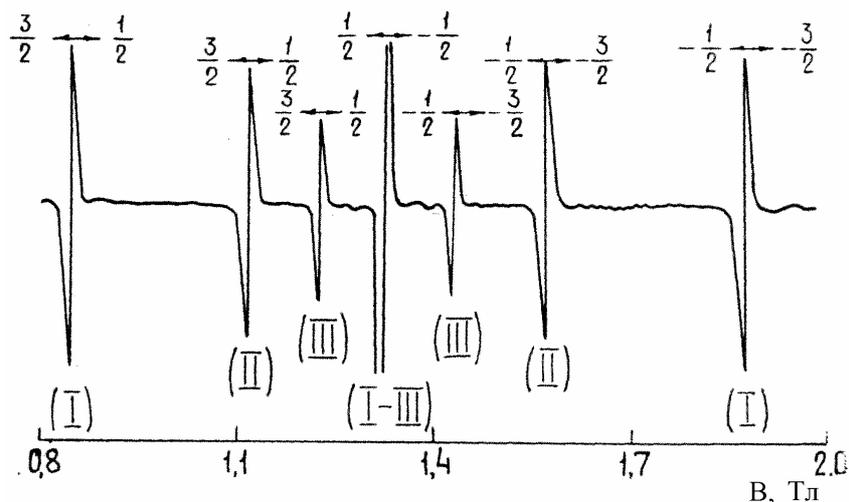


Рис.4.12. Спектр ЭПР ионов  $\text{Cr}^{3+}$  в кристалле  $\text{LiKSO}_4$  при 300 К ( $B//c$ )

Анализ угловых зависимостей показал, что в решетке  $\text{LiKSO}_4$  ионы  $\text{Cr}^{3+}$  локализованы в 12, а в  $\text{LiNaSO}_4$  – в 6 неэквивалентных положениях, различающихся ориентацией главных осей кристаллического поля относительно кристаллографических осей. Угловая зависимость положения линий от ионов  $\text{Cr}^{3+}$  в одной из неэквивалентных позиций показана для обоих кристаллов на рис.4.13.

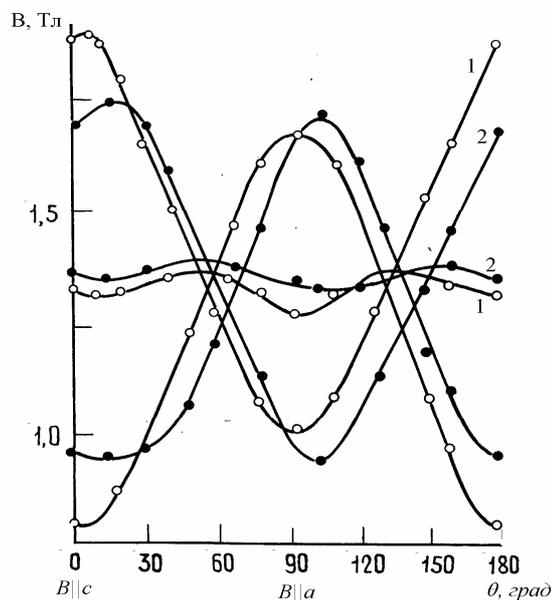


Рис.4.13. Угловые зависимости положения линий для одного типа позиций комплексов  $\text{Cr}^{3+}$  в кристалле  $\text{LiKSO}_4$  (1) и  $\text{LiNaSO}_4$  (2)

Спектр, показанный на рис.4.12, представляет собой суперпозицию спектров от ионов  $\text{Cr}^{3+}$  во всех 12 ориентационно - неэквивалентных

положениях. Центральная линия, соответствующая переходу  $-\frac{1}{2} \leftrightarrow \frac{1}{2}$ , является итогом наложения линий от всех 12 комплексов хрома. Остальные линии, являющиеся как отмечено выше, четырехкратно ориентационно-вырожденными, представляют собой каждая результат наложения линий от 4 комплексов хрома. Для комплексов, дающих крайние линии в этом спектре, главные оси внутрикристаллического поля расположены в плоскостях “ $ab$ ”, “ $b^*c$ ” и “ $ca$ ”, а для остальных комплексов они несколько отклонены от этих плоскостей. Наблюдение 6 магнитно-неэквивалентных комплексов в кристалле  $\text{LiNaSO}_4$  свидетельствует о том, что комплексы хрома имеют локальную симметрию  $C_1$ .

В кристалле  $\text{LiKSO}_4$  с пространственной группой  $R_{63}-C_6^6$  следует ожидать образования шести магнитно-неэквивалентных комплексов  $\text{Cr}^{3+}$  [29]. В наших экспериментах с  $\text{LiKSO}_4$  наблюдается в 2 раза большее число магнитно-неэквивалентных комплексов  $\text{Cr}^{3+}$ .

Удвоение числа возможных магнитно-неэквивалентных комплексов  $\text{Cr}^{3+}$  обусловлено, вероятно, двойникованием структуры кристалла  $\text{LiKSO}_4$ , вызванным влиянием примеси сульфата хрома на процесс кристаллизации.

Эффект двойникования широко известен и хорошо изучен в природных минералах и синтетических кристаллах  $\text{ZnS}$  [33], причем показано, что двойникование существенно зависит от наличия примесей в кристалле. Так, например, в  $\text{ZnS}$  примесь  $\text{Mn}$  значительно увеличивает объем разупорядоченных областей. Подобные двойниковые структуры наблюдались и в случае  $\text{NH}_4\text{N}_2\text{PO}_4$  с примесью трехвалентного хрома [34]. Таким образом, в случае  $\text{LiKSO}_4$  образуются 6 магнитно-неэквивалентных комплексов хрома с локальной симметрией  $C_1$ , которая эффективно удваивается за счет двойникования структуры  $\text{LiKSO}_4$ .

Для описания спектра ионов  $\text{Cr}^{3+}$  в  $\text{LiKSO}_4$  и  $\text{LiNaSO}_4$  мы использовали спин-гамильтониан (4.1.) без учета эффектов низкой симметрии.

Воспользовавшись точными решениями векового уравнения гамильтониана [31] и экспериментальными данными, мы получили значения параметров спин-гамильтониана, которые сведены в табл.4.5.

Определение величины начального расщепления основного уровня  $^4A_{2g}(F)$  ионов трехвалентного хрома в кристаллах  $\text{LiKSO}_4$  и  $\text{LiNaSO}_4$  показало, что оно составляет  $\Delta = 0,514$  и  $0,495 \text{ см}^{-1}$  соответственно. Проведено измерение полуширины линий, соответствующих различным переходам в ионах  $\text{Cr}^{3+}$  в кристаллах  $\text{LiKSO}_4$  и  $\text{LiNaSO}_4$ .

Таблица 4.5

**Параметры спин-гамильтониана для Li(K,Na)SO<sub>4</sub>**

Параметры спин-гамильтониана	Кристаллы	
	LiKSO <sub>4</sub>	LiNaSO <sub>4</sub>
$g_x$	1,982	1,972
$g_y$	1,980	1,968
$g_z$	1,988	1,977
$ D , \text{см}^{-1}$	0,251	0,213
$ E , \text{см}^{-1}$	0,032	0,073

Для обоих кристаллов полуширины линий, соответствующих переходам  $\pm \frac{1}{2} \leftrightarrow \pm \frac{3}{2}$ , при различных ориентациях изменяется от 3 до 6 мТл. Такое изменение полуширины линий, соответствующих переходам  $-\frac{3}{2} \leftrightarrow -\frac{1}{2}$  и  $\frac{1}{2} \leftrightarrow \frac{3}{2}$ , объясняется неоднородностью электрического поля, действующего на ион Cr<sup>3+</sup> в кристалле [35]. Подобное явление не наблюдается для линий, относящихся к переходу  $-\frac{1}{2} \leftrightarrow \frac{1}{2}$ , так как электрическое поле не влияет на расщепление этих уровней, связанных с одним крамерсовым дублетом. Измерения показали, что действительно полуширина линии, относящейся к переходу  $-\frac{1}{2} \leftrightarrow \frac{1}{2}$  ионов трехвалентного хрома, при любой ориентации образца постоянна и равна 2,6 мТл для LiKSO<sub>4</sub> и 2,9 мТл для LiNaSO<sub>4</sub>. Такая большая величина полуширины линий ЭПР ионов Cr<sup>3+</sup> не позволяет при комнатной температуре наблюдать линии сверхтонкого взаимодействия.

Как видно из табл.4.5, ионы Cr<sup>3+</sup> в LiNaSO<sub>4</sub> характеризуются  $g$ -факторами, соответствующими центрам с ромбической или с еще более низкой локальной симметрией.

Поэтому возникает необходимость исследования спектров оптического поглощения ионов Cr<sup>3+</sup> в LiNaSO<sub>4</sub> с учетом низкосимметричности их окружения.

Из теории кристаллического поля следует, что влияние тетрагонального искажения ( $D_{4h}$ ) локальной симметрии ионов Cr<sup>3+</sup> обуславливает расщепление состояний  ${}^4T_{2g}$  и  ${}^4T_{1g}$  [36].

$${}^4T_{2g} \rightarrow {}^4B_{2g} + {}^4E_g, \quad (4.4)$$

$${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4A_{2g} + {}^4E_g,$$

а уровень  ${}^4A_{2g}$  преобразуется в  ${}^4B_{1g}$ .

Параметры тетрагонального кристаллического поля  $D_s$  и  $D_t$  определяются по следующим соотношениям с использованием данных измерений спектра оптического поглощения  $\text{LiNaSO}_4$  в поляризованном свете:

$$\begin{aligned} {}^4B_{1g} \rightarrow {}^4B_{2g} &= 10Dq, \\ {}^4B_{1g} \rightarrow {}^4E^a_g &= 10Dq - \frac{35}{4}D_z, \\ {}^4B_{1g} \rightarrow {}^4E^b_g &= 10Dq + 12B - 4D_s - 5D_z \\ {}^4B_{1g} \rightarrow {}^4A_{2g} &= 10Dq + 12B + 2D_s - \frac{25}{4}D_z. \end{aligned} \quad (4.5)$$

В спектре оптического поглощения  $\text{LiNaSO}_4\text{-Cr}^{3+}$ , снятого в поляризованном свете, наблюдались полосы поглощения с максимумами при 163000 [ ${}^4B_{1g} \rightarrow {}^4B_{2g}$ ,  $U_{||}$ -полоса], 22800 [ ${}^4B_{1g} \rightarrow {}^4A_{2g}$ ,  $Y_{||}$ -полоса], 16100 [ ${}^4B_{1g} \rightarrow {}^4E_g^{(a)}$ ,  $U_{\perp}$ -полоса] и 22400  $\text{см}^{-1}$  [ ${}^4B_{1g} \rightarrow {}^4E_g^{(b)}$ ,  $Y_{\perp}$ -полоса]. Используя экспериментальные данные, из (4.5) имеем  $Dq=1630 \text{ см}^{-1}$ ,  $B=542 \text{ см}^{-1}$ ,  $D_s=72 \text{ см}^{-1}$ ,  $D_z=23 \text{ см}^{-1}$ .

В  $\text{LiNaSO}_4$  ионы  $\text{Cr}^{3+}$  окружены шестью ионами кислорода. Параметр спин-орбитального взаимодействия  $\lambda$  иона  $\text{Cr}^{3+}$  в этом комплексе определяется из ЭПР и оптических данных [37]:

$$g_{11} = 2,0023 - \frac{8\lambda}{\Delta} \quad \text{и} \quad g_{\perp} = 2,0023 - \frac{8\lambda}{\Delta}, \quad (4.6)$$

$$\text{где } g_{11} = g_z, \quad g_{\perp} = \frac{g_x + g_y}{2},$$

$$\Delta = E({}^4B_{1g}) - E({}^4B_{2g}),$$

$$\Delta^1 = E({}^4B_{1g}) - E({}^4E_g).$$

Считая  $\Delta = 16300 \text{ см}^{-1}$ ,  $\Delta^1 = 16100 \text{ см}^{-1}$ ,  $g_{11} = 1,977$  и  $g_{\perp} = 1,970$ , получим  $\lambda = 51$  и  $66 \text{ см}^{-1}$ . Отсюда  $\lambda_{\text{ср}} = 58 \text{ см}^{-1}$ .

Параметр спин-орбитального взаимодействия, определяемый из оптических данных по эмпирической формуле [36]

$$\lambda = 0,0101(B+1,080)^3 + 0,0062, \quad (4.7)$$

оказался равным  $53 \text{ см}^{-1}$ . Таким образом, параметры спин-орбитального взаимодействия, определяемые из оптических и ЭПР данных, оказались близкими.

Ионные кристаллы, парамагнетизм которых обязан элементам 3d-переходных групп, часто содержат выделенные комплексы  $\text{Mx}_n$  октаэдрической ( $n = 6$ ) или тетраэдрической ( $n = 4$ ) симметрии. В центре такого комплекса находится атом металла  $M$  с незаполненной оболочкой, в вершинах октаэдра (тетраэдра) располагаются отрицательные ионы.

В кристалле  $\text{LiNaSO}_4$  примесный ион  $\text{Cr}^{3+}$  ( $3d^3$ ) находится в октаэдрическом окружении. Окружающими ионами являются

отрицательные ионы  $O^{2-}$  анионной группы  $SO_4^{2-}$ . Волновая функция данного комплекса имеет следующий вид:

$$\Psi = \alpha \Psi_{Cr^{3+}} + \beta \sum_{i=1}^6 C_i \varphi_i O^{2-}, \quad (4.8)$$

где  $\Psi_{Cr^{3+}}$  - атомная орбиталь центрального атома;

$\varphi_{iO^{2-}}$  - атомная орбиталь  $i$ -го лиганда;

$\alpha$  и  $\beta$  - коэффициенты, определяющие степень смешивания.

Пренебрегая перекрытием орбит центрального атома орбитами лигандов, имеем

$$\alpha^2 + \beta^2 = 1, \quad (4.9)$$

отсюда

$$\beta = \sqrt{1 - \alpha^2}. \quad (4.10)$$

Если  $\alpha^2 = 1$ , то  $\beta = 0$  и связь является чисто ионной.

Если электрон распределен поровну между обеими орбитами, то  $\alpha = \beta$ , тогда из (4.8)  $\alpha = \beta = \pm \sqrt{\frac{1}{2}}$  и связь является ковалентной.

Промежуточные значения  $\alpha$  указывают на существование связи смешанного типа.

Константа спин-орбитального взаимодействия иона в кристалле ( $\lambda$ ) связана с величиной этого параметра для иона в свободном состоянии ( $\lambda_0$ ) соотношением

$$\lambda = \alpha^2 \lambda_0. \quad (4.11)$$

Значение  $\alpha^2$  для  $LiNaSO_4$ , по данным оптического поглощения, равно  $\alpha^2 = 0,57$ , а по данным ЭПР,  $\alpha^2 = 0,63$ . Таким образом, величина  $\alpha^2$  существенно отличается от единицы, что указывает на существование ковалентной связи в  $LiNaSO_4-Cr^{3+}$ .

#### 4.1.7. Изоморфизм ионов $Cr^{3+}$ в матрицах $Li_2SO_4 \cdot H_2O$ , $LiKSO_4$ и $LiNaSO_4$

На спектры оптического поглощения кристаллов, активированных ионами железа, оказывают большое влияние те детали их структуры, которые определяют координацию примесных ионов. Это относится и к спектрам кристаллов, содержащих примесные ионы хрома.

Ионы трехвалентного хрома в кристаллах характеризуются, как правило, координационным числом, равным 6, в ряде случаев к.ч.=4 и еще реже к.ч.=8 [38, 39, 40]. Замещение ионами  $\text{Cr}^{3+}$  катионов  $\text{Ca}^{2+}$  в кристаллах  $\text{CaF}_2$ , где ионы  $\text{Ca}^{2+}$  окружены восемью ионами фтора, имело место только при добавлении в исходный расплав некоторого количества  $\text{PbF}_2$  [41]. При введении солей  $\text{Cr}^{3+}$  в расплав  $\text{CaWO}_4$  выращенный кристалл  $\text{CaWO}_4$  приобретал оранжевую окраску, связанную с наличием  $\text{Cr}^{6+}$  [42]. Присутствие шестивалентного хрома в системе  $\text{CaWO}_4\text{-Cr}$  - объясняется вхождением хрома в тетраэдрические пустоты и изменением при этом окислительно-восстановительного потенциала пары  $\text{Cr}^{3+}\text{-Cr}^{6+}$  в сторону, способствующую образованию  $\text{Cr}^{6+}$ .

Известно, что в кристалле моногидрата сульфата лития катионы расположены в тетраэдрических пустотах, образованных ионами кислорода сульфатной группы [44]. В кристаллах  $\text{LiKSO}_4$  и  $\text{LiNaSO}_4$  ионы лития находятся в тетраэдре, а ионы  $\text{K}^+$  и  $\text{Na}^+$  имеют шестерную и восьмерную координации соответственно [45, 46].

Таким образом, в структуре кристалла  $\text{Li}_2\text{SO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$  примесный ион  $\text{Cr}^{3+}$  может замещать ионы лития в тетраэдрических пустотах, а в кристаллах  $\text{LiKSO}_4$  и  $\text{LiNaSO}_4$  возможно замещение ионами хрома ионов лития в позициях с четверной координацией или ионов калия и натрия, для которых координационные числа равны 6 и 8 соответственно.

Тщательное исследование спектров оптического поглощения ионов  $\text{Cr}^{3+}$  во всех кристаллах при комнатной температуре и температуре жидкого азота показало, что полосы с максимумами около 7750 и 10500  $\text{см}^{-1}$ , соответствующие тетраэдрическим комплексам трехвалентного хрома [38], не обнаружены. Следует отметить, что образование комплексов шестивалентного хрома в кислородном тетраэдре при выращивании кристаллов из растворов с добавлением трехвалентного хрома исключено, так как в спектре оптического поглощения этих кристаллов отсутствуют полосы поглощения, характерные для шестивалентного хрома (о присутствии шестивалентного хрома в кристалле свидетельствует в спектре оптического поглощения характерных полос с максимумами около 240, 270 и 370 нм [47, 48]).

Комплексное исследование спектров оптического поглощения и электронного парамагнитного резонанса примесных ионов трехвалентного хрома в кристаллах  $\text{Li}_2\text{SO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{LiKSO}_4$  и  $\text{LiNaSO}_4$  показало, что локальное окружение примесного иона во всех кристаллах является октаэдрическим несмотря на различия их кристаллических структур. В видимой и ультрафиолетовой областях спектра имеют одинаковое количество полос поглощения, которые смещены по спектру в зависимости от силы кристаллического поля, действующего на примесный ион. Так как во всех кристаллах лигандами являются ионы кислорода, то различия этого действия в различных кристаллах обусловлены только различным расстоянием от центрального иона до лигандов.

Как известно, сила кристаллического поля определяется по формуле [49]

$$Dq = \text{const} \frac{Q \langle \bar{r}^4 \rangle}{R^2} \quad (4.12)$$

где Q- эффективный заряд лигандов,

$\langle \bar{r} \rangle$ - средний радиус 3d-орбитали,

$\langle R \rangle$ - расстояние между переходным ионом и лигандами.

Поэтому сравнение значений силы кристаллического поля примесного иона  $\text{Cr}^{3+}$  в исследуемых кристаллах и анализ этих данных с учетом параметров структуры дает возможность определить место локализации примесных ионов в кристалле.

Экспериментально обнаружено увеличение силы кристаллического поля в ряду соединений  $\text{LiKSO}_4$ - $\text{LiNaSO}_4$ - $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (табл.4.6).

Таблица 4.6

**Некоторые параметры кристаллического поля в ССЦМ**

Параметры	$\text{LiKSO}_4$	$\text{LiNaSO}_4$	$\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
$\Delta = 10Dq, \text{cm}^{-1}$	16710	16800	17000
d, E	$d_{k-o}=2,95$	$d_{\text{Na-o}}=2,60$	$d_{\text{Li}_2\text{-o}}=1,99$
d, E	$d_{\text{Li-o}}=1,95$	$d_{\text{Li-o}}=1,98$	$d_{\text{Li}_2\text{-o}}=1,97$

Рассмотрение данных, приведенных в последних двух строчках табл.4.6, показывает, что в случае замещения ионами хрома ионов лития во всех трех кристаллах значения силы кристаллического поля должны были бы быть практически одинаковыми, так как расстояния между литием и кислородом в них различаются лишь во втором знаке. Экспериментально наблюдается иная зависимость, соответствующая уменьшению расстояния между вторым катионом и кислородом. Анализ данных позволяет предположить, что ионы хрома в моногидрате сульфата лития и смешанных сульфатах лития-калия, лития-натрия замещают ионы лития, калия и натрия соответственно.

Эти выводы находят дополнительное подтверждение при оценке концентрации примеси  $\text{Cr}^{3+}$  в кристаллах  $\text{LiKSO}_4$ ,  $\text{LiNaSO}_4$  и  $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  по спектрам оптического поглощения ионов  $\text{Cr}^{3+}$ .

Как видно из оптических данных (см. табл.4.1), наблюдение полос поглощения в области около 660 и 680 нм в кристаллах  $\text{LiKSO}_4$   $\text{LiNaSO}_4$  и отсутствие этих полос в спектре оптического поглощения  $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  связаны с большими концентрациями примесного иона  $\text{Cr}^{3+}$  в  $\text{LiKSO}_4$  и  $\text{LiNaSO}_4$ , чем в  $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Попытка увеличить концентрации  $\text{Cr}^{3+}$  в кристалле,  $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  с увеличением концентрации  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  в

растворе от 2 до 50 г/л оказалась безрезультатной, в то время как даже при незначительных концентрациях  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  в растворе  $\text{LiKSO}_4$  и  $\text{LiNaSO}_4$  были получены кристаллы с интенсивно-зеленой окраской.

Таким образом, более высокая изоморфная емкость кристаллов  $\text{LiKSO}_4$  и  $\text{LiNaSO}_4$  по отношению к ионам, нежели таковая у кристаллов  $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , прямо указывает на большую вероятность замещения ионами хрома  $\text{K}^+$  -или  $\text{Na}^+$  - позиций, чем  $\text{Li}^+$  - позиций в  $\text{Li}(\text{Na},\text{K})\text{SO}_4$  [1-5].

#### 4.1.8. Спектры ЭПР ионов $\text{Cu}^{2+}$ в $\text{LiKSO}_4$

Медь в наиболее обычном двухзарядном состоянии ( $\text{Cu}^{2+}$ ) имеет электронную конфигурацию  $3d^9$ . Для этого иона со спином  $S=1/2$  характерна одна линия тонкой структуры. Наличие двух изотопов  $^{63}\text{Cu}$  и  $^{65}\text{Cu}$  с естественным содержанием 68,9 и 31,1% соответственно, обладающих одинаковым ядерным спином  $J=3/2$ , приводит к появлению в спектре двух серий линий сверхтонкой структуры. Из-за небольшого различия ядерных магнитных моментов изотопов меди эти две серии в спектрах часто не разрешаются.

Спектры ЭПР ионов  $\text{Cu}^{2+}$  описываются спин-гамильтонианом ромбической симметрии с учетом сверхтонкого взаимодействия [50]:

$$H = \beta(g_x H_x S_x + g_y H_y S_y + g_z H_z S_z) + A_x J_x S_x + A_y J_y S_y + A_z J_z S_z, \quad (4.13)$$

где  $\beta$  - магнетон Бора;  $g_x, g_y, g_z$  - главные значения тензора спектроскопического расщепления;  $B_x, B_y, B_z$  - проекция магнитного поля на главные магнитные оси;  $S_x, S_y, S_z$  - компоненты оператора электронного спина;  $J_x, J_y, J_z$  - компоненты оператора ядерного спина;  $A_x, A_y, A_z$  - компоненты тензора сверхтонкого взаимодействия. Для приближенного определения параметров спин-гамильтониана, описывающего ионы  $\text{Cu}^{2+}$  в  $\text{LiKSO}_4$ , нами первоначально были сняты спектры ЭПР порошка при  $T=300$  и  $77$  К. На рисунке 4.14 показаны спектры ЭПР порошка  $\text{LiKSO}_4\text{-Cu}^{2+}$ , снятые при комнатной температуре и температуре жидкого азота. Наблюдение трех поворотных точек в спектре является доказательством ромбической или более низкой локальной симметрии примесного иона и ось  $z$  данного центра совпадает с осью для которых компонента  $g$ - фактора будет сильнее отличаться от двух других компонент,  $g_y$  - промежуточная компонента.

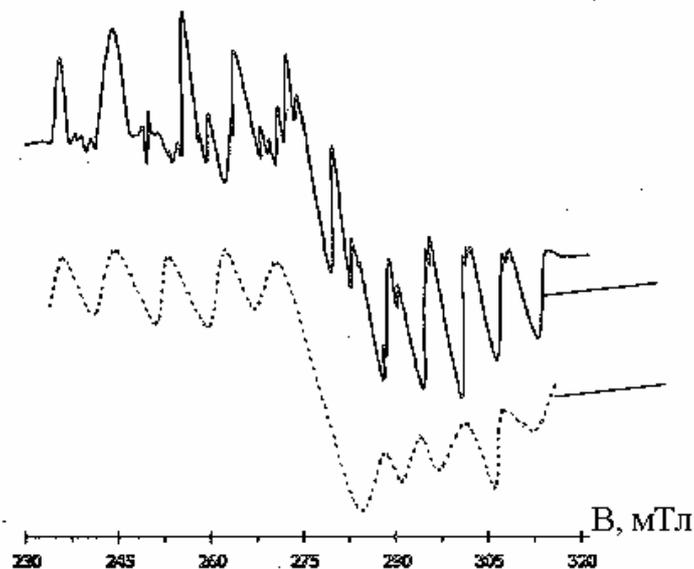


Рис.4.14. Спектры ЭПР ионов  $\text{Cu}^{2+}$  в порошке  $\text{LiKSO}_4$  при 300 К (1) и 77 К (2)

Кроме этого, в спектре отчетливо проявились эффекты, обусловленные сверхтонким взаимодействием, когда каждая сверхтонкая линия имеет свой собственный предел для максимальных и минимальных полей. Например, при  $T=77$  К в спектре  $\text{Cu}^{2+}$  в порошках  $\text{LiKSO}_4$  видны дополнительные линии, они малоинтенсивны чем основной кватрет. Известно, что в спектрах парамагнитного резонанса ионов, у которых основной, более чем двукратно вырожденный уровень расщеплен кристаллическим электрическим полем на величины порядка  $10^{-2} - 10^{-1} \text{ см}^{-1}$  и которые к тому же обладают сверхтонкой структурой, часто наблюдаются дополнительные сверхтонкие линии, которые кажутся соответствующими переходам, при которых ядерное магнитное квантовое число изменяется на  $\pm 1$ . Поэтому эти линии идентифицируются как запрещенные сверхтонкие линии с  $\Delta m = \pm 1$ .

Главные  $g$ -величины и параметры СТС ионов  $\text{Cu}^{2+}$  в порошках, определяемые в наших исследованиях приведены в табл.4.7. Они близки к значениям полученными в работе [24].

В спектре ЭПР кристалла  $\text{LiKSO}_4\text{-Cu}^{2+}$ , зарегистрированном при комнатной температуре при произвольной ориентации кристалла, наблюдается 24 линии. При  $H//c$  наблюдается всего 4-линии одинаковой интенсивности (рис.4.15), а при  $H//a$  и  $H//b^*$  спектр состоит из 8 линий, подразделенных на две группы, различающиеся тем, что интенсивность четырех линий группы А вдвое больше, чем линий группы В (рис.4.16). Для снятия угловой зависимости наблюдаемых ЭПР - линии ионов  $\text{Cu}^{2+}$  в качестве ортогональных осей выбраны кристаллографические оси кристалла “ $a$ ”, “ $c$ ” и ось, перпендикулярная к ним.

Таблица 4.7

**Параметры спинового гамильтониана для парамагнитных  
центров  $\text{Cu}^{2+}$  в порошках  $\text{LiKSO}_4$**

Главные g- величины					
T=300 К			T=77 К		
$g_x$	$g_y$	$g_z$	$g_x$	$g_y$	$g_z$
2,436	2,1638	2,3641	2,0517	2,1721	2,3843
Компоненты тензора СТС					
$ A_x  \cdot 10^{-4}$	$ A_y  \cdot 10^{-4}$	$ A_z  \cdot 10^{-4}$	$ A_x  \cdot 10^{-4}$	$ A_y  \cdot 10^{-4}$	$ A_z  \cdot 10^{-4}$
см <sup>-1</sup>					
64,8	-	97,1	70,6	31,3	104,8

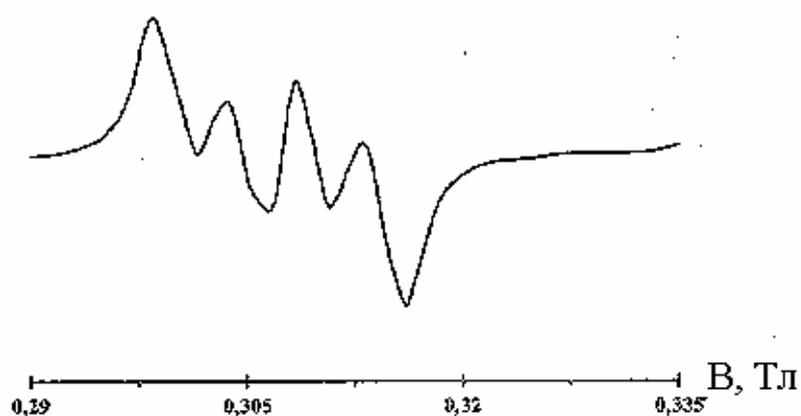


Рис.4.15. Спектры ЭПР ионов  $\text{Cu}^{2+}$ , снятый при T=300 К,  
кристалл  $\text{LiKSO}_4$ , ориентация  $B//c$

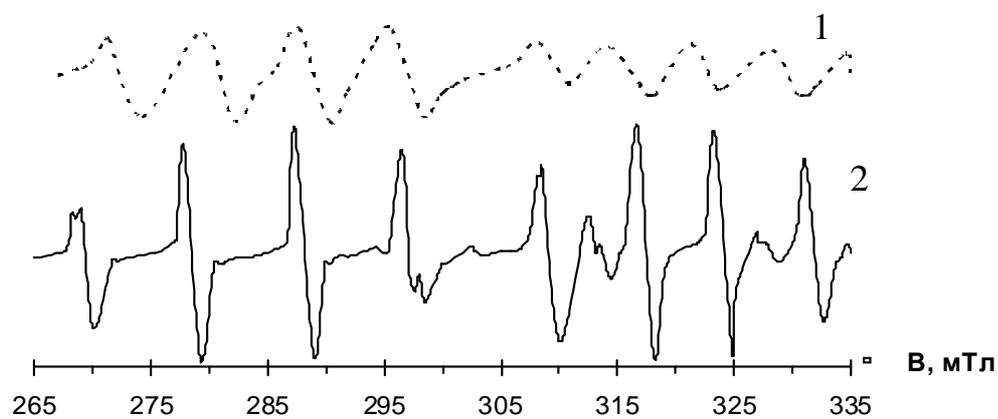


Рис.4.16. Спектр ЭПР монокристаллов  $\text{LiKSO}_4\text{-Cu}^{2+}$   $B//a$   
T=300 К (1), T=77К (2)

Изучением угловой зависимости установлено, что наблюдаемые линии ЭПР разбиваются на четыре группы (рис.4.17), каждая из которых состоит из 4 линий сверхтонкой структуры (СТС). Как указано выше, для иона  $\text{Cu}^{2+}$  со спином  $S=1/2$  характерна одна линия тонкой структуры. Расщепление ее на четыре линии обусловлено сверхтонким взаимодействием не спаренного электрона с ядром преобладающего изотопа меди  $^{63}\text{Cu}$  с ядерным спином  $J=3/2$ . Сверхтонкая структура, обусловленная вторым изотопом меди  $^{65}\text{Cu}$  с примерно вдвое меньшим естественным содержанием и таким же ядерным спином, в спектре при комнатной температуре не наблюдалась, по-видимому, из-за значительной ширины линий.

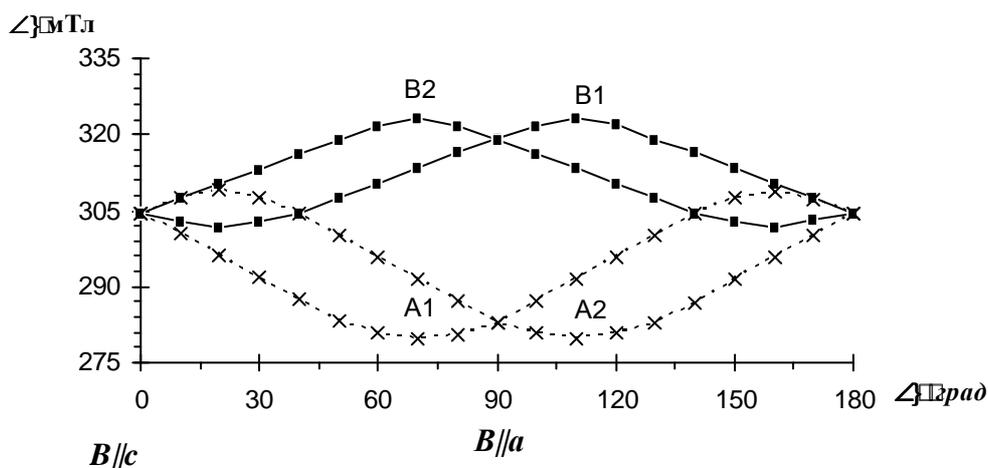


Рис.4.17 Угловые зависимости ЭПР линий ионов  $\text{Cu}^{2+}$  в  $\text{LiKSO}_4$ , Плоскость “ca”,  $T=300\text{ K}$

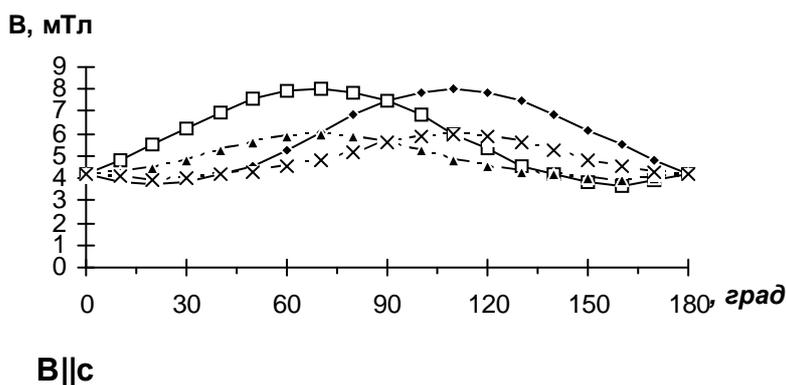


Рис. 4.18. Угловые зависимости констант СТС ионов  $\text{Cu}^{2+}$  в  $\text{LiKSO}_4$ , снятые в плоскости “ca”  $T=300\text{ K}$

Угловые зависимости констант СТС приведены на рис.4.18.

Спектры всех четырех групп линий описываются спин-гамильтонианом (СГ) ромбической симметрии (4.13), параметры которого приведены в табл.4.8.

При понижении температуры гексагональные кристаллы  $\text{LiKSO}_4$  претерпевает фазовый переход, и при температурах ниже 201 К они образуют тригональную фазу с пространственной группой  $P3_1C_3$  [51]. Чтобы выяснить, влияет ли фазовый переход  $\text{LiKSO}_4$  на локальную симметрию примесных ионов, было проведено исследование спектров этих кристаллов при температуре жидкого азота.

Таблица 4.8

**Значения  $g$ -факторов для ионов  $\text{Cu}^{2+}$  в монокристалле  $\text{LiKSO}_4$   $T=300$  К**

Типы центров	$g$ -величины	Направляющие косинусы		
		$a$	$b^*$	$c$
$A_{1,2}$	$g_x=2,0597$	$\mu 0,9101$	$\pm 0,9101$	$\mu 0,3670$
	$g_y=2,2069$	$\mu 0,2361$	$\pm 0,4067$	$\mu 0,9825$
	$g_z=2,3797$	$\mu 0,9522$	$\pm 0,0829$	$\mu 0,2939$
$B_{1,2}$	$g_x=2,0567$	$\pm 0,8786$	$\mu 0,3311$	$\mu 0,3441$
	$g_y=2,2121$	$\pm 0,3959$	$\mu 0,0819$	$\mu 0,9169$
	$g_z=2,3650$	$\pm 0,2752$	$\mu 0,9399$	$\mu 0,2020$

Изучение показало, что охлаждение не изменяет количество линий в спектре ЭПР, но все линии становятся значительно уже. Если при комнатной температуре полуширина линий составляла 2,8 мТ, то при температуре жидкого азота - 1,6 мТ. Значительное уменьшение ширины линий ЭПР от ионов  $\text{Cu}^{2+}$  в кристалле  $\text{LiKSO}_4$  позволило наблюдать на крайних компонентах квартетов изотопической структуры от обоих изотопов  $^{63}\text{Cu}$  и  $^{65}\text{Cu}$  (см. рис.4.16). Как отмечено выше, оба изотопа имеют одинаковый ядерный спин  $J=3/2$ , ядерные магнитные моменты их несколько различаются (2,226 и 2,386 ядерных магнетонов для  $^{63}\text{Cu}$  и  $^{65}\text{Cu}$  соответственно). Соотношение между константами сверхтонкой структуры для ориентации Н//а составляет  $A^{65}/A^{63}=1,073$ , что хорошо согласуется с результатами, полученными в работе [52] для сульфата рубидия с примесью меди.

Таблица 4.9

**Компоненты тензора сверхтонкого взаимодействия для ионов  $\text{Cu}^{2+}$  в монокристалле  $\text{LiKSO}_4$ .  $T=300$  К**

Типы центров	Константы СТС ( $10^{-4}\text{см}^{-1}$ )	Направляющие косинусы относительно осей		
		$a$	$b^*$	$c$
$A_{1,2}$	$ A_x =61,7$	$\pm 0,0120$	$\mu 0,9679$	$\pm 0,2512$
	$ A_y =44,3$	$\pm 0,2856$	$\mu 0,2380$	$\pm 0,9287$
	$ A_z =95,5$	$\pm 0,9583$	$\mu 0,0827$	$\pm 0,2736$
$B_{1,2}$	$ A_x =62,2$	$\pm 0,9357$	$\mu 0,0930$	$\mu 0,3402$
	$ A_y =40,3$	$\pm 0,2863$	$\mu 0,3634$	$\mu 0,8865$
	$ A_z =94,9$	$\pm 0,2061$	$\mu 0,9270$	$\mu 0,3134$

На рис.4.19 и 4.20 представлены угловые зависимости положения линий ЭПР и констант СТС ионов  $\text{Cu}^{2+}$  в  $\text{LiKSO}_4$ , зарегистрированные при азотной температуре в плоскости "bc".

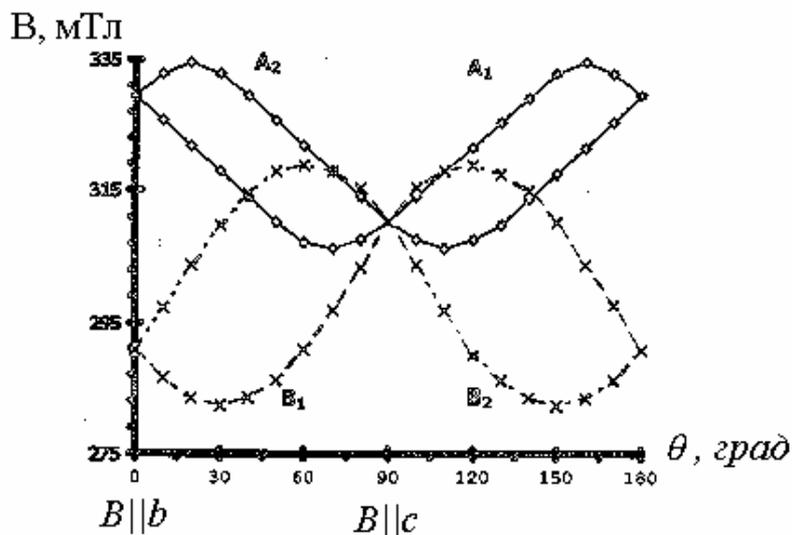


Рис.4.19. Угловые зависимости линий ЭПР ионов  $\text{Cu}^{2+}$  в кристалле  $\text{LiKSO}_4$ , снятые в плоскости "b\*c", при  $T=77\text{ K}$

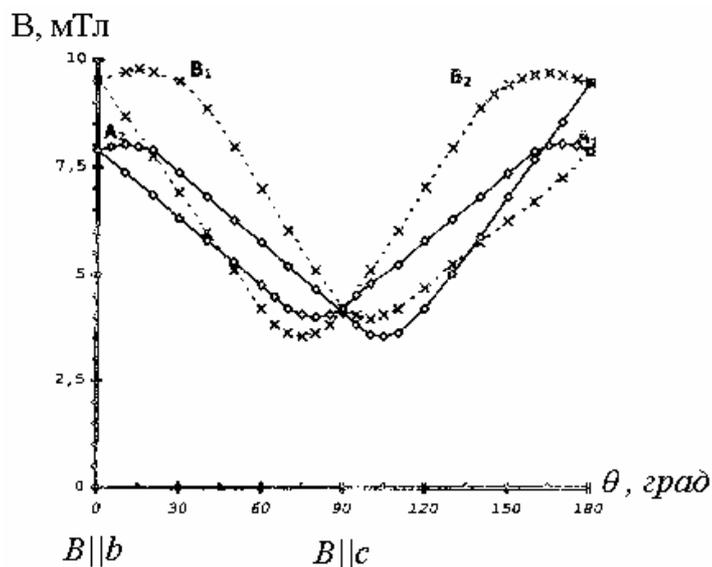


Рис.4.20. Угловые зависимости констант СТС ионов  $\text{Cu}^{2+}$  в кристалле  $\text{LiKSO}_4$ , снятые в плоскости "b\*c", при  $T=77\text{ K}$

Изучение показало, что характер угловых зависимостей при 77 К остается таким же, как и при комнатной температуре. Это не противоречит теоретическим предсказаниям, так как результаты теоретико-группового

анализа показывают, что по количеству и характеру линий высокотемпературная гексагональная фаза ( $P6_3-C_6$ ) и низкотемпературная тригональная фаза ( $P31c-C_{3v}$ ) кристалла  $LiKSO_4$  не должны различаться [29]. Такие же закономерности обнаруживались при изучении спектров ЭПР ион-радикалов  $SO_4^-$  в облученных кристаллах  $LiKSO_4$  при температурах 300 и 77 К [53]. Спектры ЭПР, снятые при 77 К, описываются спин-гамильтонианом (4.13). Параметры спин-гамильтониана и направляющие косинусы главных направлений  $g$ -тензора константы СТС приведены в таблице 4.9а.

Таблица 4.9а

**Значения  $g$ -факторов для ионов  $Cu^{2+}$  в монокристалле  $LiKSO_4$ .  $T=77$  К**

Типы центров	$g$ -величины	Направляющие косинусы относительно осей		
		$a$	$b^*$	$c$
$A_{1,2}$	$g_x=2,0309$	$\mu 0,2004$	$\pm 0,9053$	$\mu 0,3745$
	$g_y=2,1867$	$\mu 0,2412$	$\pm 0,4169$	$\mu 0,8764$
	$g_z=2,3983$	$\mu 0,9494$	$\pm 0,0851$	$\mu 0,3024$
$B_{1,2}$	$g_x=2,0332$	$\pm 0,8237$	$\mu 0,4172$	$\mu 0,3840$
	$g_y=2,0332$	$\pm 0,5058$	$\mu 0,4172$	$\mu 0,3840$
	$g_z=2,3964$	$\pm 0,2571$	$\mu 0,8785$	$\mu 0,4020$

Таблица 4.9б

**Компоненты тензора сверхтонкого взаимодействия для ионов  $Cu^{2+}$  в монокристалле  $LiKSO_4$ .  $T=77$  К**

Типы центров	Константы СТС ( $10^{-4} \text{ см}^{-1}$ )	Направляющие косинусы относительно осей		
		$a$	$b^*$	$c$
$A_{1,2}$	$ A_x =78,2$	$\mu 0,0133$	$\mu 0,9864$	$\pm 0,1637$
	$ A_y =20,6$	$\mu 0,2563$	$\mu 0,1549$	$\pm 0,9641$
	$ A_z =106,3$	$\pm 0,9665$	$\mu 0,0546$	$\pm 0,2508$
$B_{1,2}$	$ A_x =79,7$	$\pm 0,8768$	$\mu 0,0107$	$\mu 0,4825$
	$ A_y =18,2$	$\pm 0,4687$	$\mu 0,2571$	$\mu 0,8451$
	$ A_z =105,1$	$\pm 0,1140$	$\mu 0,9663$	$\mu 0,2301$

Согласно [29], в кристаллах с пространственными группами  $P6_3$  (высокотемпературная фаза  $LiKSO_4$ ) и  $P31c$  (низкотемпературная фаза) могут образоваться два типа дефектов с локальной симметрией  $C_3$  и один с

локальной симметрией  $C_1$ . Центры симметрии  $C_3$  должны иметь одно выделенное направление, параллельное кристаллографической оси  $C$ , но спектры ЭПР с аксиальной симметрией в наших экспериментах не наблюдались.

Центры с симметрией  $C_1$  должны располагаться в решетке в 6 магнитно-неэквивалентных положениях. В наших экспериментах при произвольной ориентации кристалла наблюдалось 24 линии ЭПР, что соответствует шести квартетам. Таким образом, полученные результаты позволяют заключить, что двухвалентная медь располагается в кристаллической решетке  $LiKSO_4$  в положениях с локальной симметрией  $C_1$ , причем количество магнитно-неэквивалентных положений равно 6. Для ориентации  $B//c$  спектры всех 6 положений совпадают. Это позволяет сделать вывод о том, что

оси электрического поля центров составляют одинаковые углы с кристаллографической осью "С". Оси  $Z$  парамагнитных центров  $A$  наклонены под углом  $70^\circ$  к кристаллической оси  $C$ . Для центров, ответственных за линии  $B$ , главные оси  $Z$  расположены почти в плоскости "са".

Полученные результаты дают информацию об электронном основном состоянии примесных ионов  $Cu^{2+}$  в кристаллах. Согласно [24], для ромбических  $g$ -величин ( $g_z > g_y > g_x$ ) 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  $dx^2 - y^2$   $R < 1$ . Полученное экспериментальное соотношение между компонентами  $g$ -тензора дает величину  $R < 1$ , т.е. электронным основным состоянием ионов меди в кристалле  $LiKSO_4$  является преимущественно  $dx^2 - y^2$ .

Параметры спин-гамильтониана играют важную роль в квантовой химии при изучении электронного строения и природы химической связи молекулярных систем и координационных соединений. Параметр связи  $\alpha$  с константой спин-орбитального взаимодействия иона в кристалле связан с соотношением

$$\alpha^2 = \frac{\lambda}{\lambda_0} \quad (4.14)$$

где  $\lambda_0$  - константа спин-орбитального взаимодействия свободного иона. Параметр  $\alpha^2$  - показывает насколько смешаны волновые функции центрального парамагнитного иона и окружающих его лигандов. Если

$\alpha^2=1$ , химическая связь является чисто ионной. При значении  $\alpha^2=0,5$  электроны, осуществляющие связь, с равной вероятностью распределяются между центральным ионом и лигандами. В этом случае химическая связь является ковалентной. Промежуточные значения  $\alpha^2$  указывают на существование связи смешанного типа, при этом величина  $\alpha^2$  характеризует вероятность нахождения неспаренного электрона на центральном ионе, а величина  $\frac{1}{n} \cdot (1 - \alpha^2)$  на каждом из лигандов.

$$P_{\text{теор}}=0,036 \text{ см}^{-1} [54].$$

Для иона  $\text{Cu}^{2+}$  вычислены параметры связи  $\alpha^2$ , константа квадрупольного взаимодействия  $P$ , контактное взаимодействие Ферми  $K$  с использованием соотношений приведенных в работе Като и Аве [55]

$$P=14(A_2 - A_3) / 17(\Delta g_3 - \Delta g_2);$$

$$\alpha^2 = \frac{6}{7} [(A_3 - A_1) / p - \Delta g_1 + \frac{11}{14} \Delta g_3 - \frac{6}{14} \Delta g_2]; \quad (4.15)$$

$$K=A_2 / p + \frac{2}{7} \alpha^2 + \Delta g_2 - \frac{3}{14} \Delta g_3,$$

где  $\Delta g_1 = g_e - g_1$ ,  $\Delta g_2 = g_e - g_2$  и  $\Delta g_3 = g_e - g_3$  при  $g_e = 2,0023$ . Полученные данные записаны в табл.4.10. Комплексы  $\text{Cu}^{2+}$  могут иметь форму либо искаженных октаэдров, переходящих в пределе в плоские квадраты, либо формы тетраэдров.

Таблица 4.10

Значение параметров связи  $\alpha^2$  ( $\beta^2$ ), константы квадрупольного взаимодействия  $P$  и контактного взаимодействия Ферми  $K$  для  $\text{Cu}^{2+}$  в  $\text{LiKSO}_4$

Параметр	Порошок		Кристалл			
	T=120K [58]	T=77 K	T=300 K		T=77 K	
			A <sub>1,2</sub>	B <sub>1,2</sub>	A <sub>1,2</sub>	B <sub>1,2</sub>
P(см <sup>-1</sup> )	-0,0245	-0,0268	-0,0097	-0,0116	-0,0304	-0,0388
K (см <sup>-1</sup> )	-0,0659	-0,0945	-0,3930	-0,3149	-0,0645	-0,0345
$\alpha^2$	0,6517	0,6342	0,8963	0,8071	0,6357	0,5891
$\beta^2$	0,3483	0,3658	0,1237	0,1929	0,3642	0,4109

В кристалле  $\text{LiKSO}_4$  имеется возможность замещения ионами  $\text{Cu}^{2+}$  катионов  $\text{K}^+$  и  $\text{Li}^+$  в кислородных октаэдрах или тетраэдрах соответственно

[56,57]. Сопоставление ионных радиусов  $K^+$  ( $R_K^+=1,33\text{\AA}$ )  $Li^+$  ( $R_{Li^+}=0,68\text{\AA}$ ) и  $Cu^{2+}$  ( $R_{Cu^{2+}}=0,80\text{\AA}$ ) позволяет допускать, что примесные ионы  $Cu^{2+}$ , вероятнее всего замещают катионы  $K^+$ . Конфигурация свободного иона  $Cu^{2+}$  ( $3d^9$ ) и октаэдрическое поле ромбической симметрии расщепляет основной терм  $^2D$  на низко расположенный дублет и верхний триплет. При использовании волновых функций, диагонализующих матрицу оператора энергии взаимодействие иона  $Cu^{2+}$  с электрическим полем ромбической симметрии, взятых из работы [58] было получено волновая функция основного состояния для центров А и В в виде

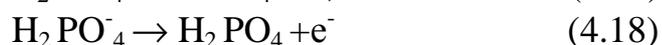
$$\Psi_1^A = 0,7973 \frac{1}{\sqrt{2}} (|2\rangle_+ + |-2\rangle) + 0,6035|0\rangle, \quad (4.16)$$

$$\Psi_1^B = 0,7675 \frac{1}{\sqrt{2}} (|2\rangle_+ + |-2\rangle) + 0,6410|0\rangle$$

#### 4.2.1. Собственные радиационные парамагнитные центры в облученных кристаллах дигидрофосфатов щелочных металлов

Исследованию собственных радиационных парамагнитных центров, образующихся в кристаллах КДР в результате воздействия ионизирующих излучений, посвящен целый ряд работ [59-66]. Установлено, что независимо от природы ионизирующего излучения (гамма - лучи, рентгеновы лучи и потоки электронов высоких энергий) облученные при 77 К кристаллы КДР дают интенсивные анизотропные сигналы ЭПР. При произвольной ориентации кристалла в спектре наблюдалось 8 пар линий одинаковой интенсивности с одинаковым расщеплением между компонентами. Спектр приписан ион-радикалам  $HPO_4^-$ , образующимся при облучении в результате потери атома водорода ионом  $H_2PO_4^-$ . Созданные облучением ион-радикалы устойчивы только при низких температурах, при нагревании кристалла выше 160 К принадлежащий им спектр ЭПР не регистрируется.

Согласно [64], наиболее вероятными реакциями при радиоллизе дигидрофосфатов являются



Ион-радикалы  $HPO_4^-$ , образующиеся по реакции (4.17), в облученных кристаллах КДР давали спектр ЭПР с главными значениями g-тензора, равными 2,006, 2,009 и 2,049.

Незаряженные радикалы  $\text{H}_2\text{PO}_4$ , образующиеся по реакции (4.18), в облученных кристаллах КДР не обнаружены, однако при облучении дейтрированных кристаллов ДКДР, полученных путем нескольких перекристаллизаций из растворов в тяжелой воде, зарегистрирован изотропный дублет с  $g=2,013$ , приписанный дейтрированному аналогу этого радикала-  $\text{D}_2\text{PO}_4$  [59].

Дублетная структура спектров с одинаковым расстоянием между компонентами свидетельствует о том, что в ответственных за эти спектры парамагнитных центрах существует сверхтонкое взаимодействие неспаренного спина с ядрами, обладающими ядерным спином  $J=1/2$ . В вышеуказанных радикалах  $\text{HPO}_4^-$  и  $\text{H}_2\text{PO}_4$  такими ядрами являются ядра  $^{31}\text{P}$  (естественное содержание 100%).

Радикалы  $\text{H}_2\text{PO}_4$ , образующиеся при низкотемпературном облучении неустойчивы при комнатной температуре и полностью разрушаются при хранении в течение получаса.

#### **4.2.2. Оптические спектры поглощения ионов $\text{Cr}^{3+}$ в монокристаллах КДР и АДР.**

Беспримесные кристаллы дигидрофосфатов калия и аммония прозрачны во всей видимой области спектра, а в ультрафиолетовой области наблюдается рост поглощения в коротковолновую сторону. Окраска кристаллов с примесью хрома в зависимости от концентрации изменяется от светло-зеленой до зеленой. В спектрах поглощения таких кристаллов при 90К наблюдаются полосы как в видимой, так и в ультрафиолетовой области (рис.4.21). С повышением температуры максимумы этих полос поглощения незначительно смещаются в длинноволновую сторону, причем величина смещения для разных полос различна.

Поскольку эти кристаллы дают спектры ЭПР и две широкие полосы поглощения в видимой области спектра характерны для ионов  $\text{Cr}^{3+}$  [67,68], полученные данные позволяют заключить, что ионы хрома входят в структуру дигидрофосфатов калия и аммония в трехвалентном состоянии.

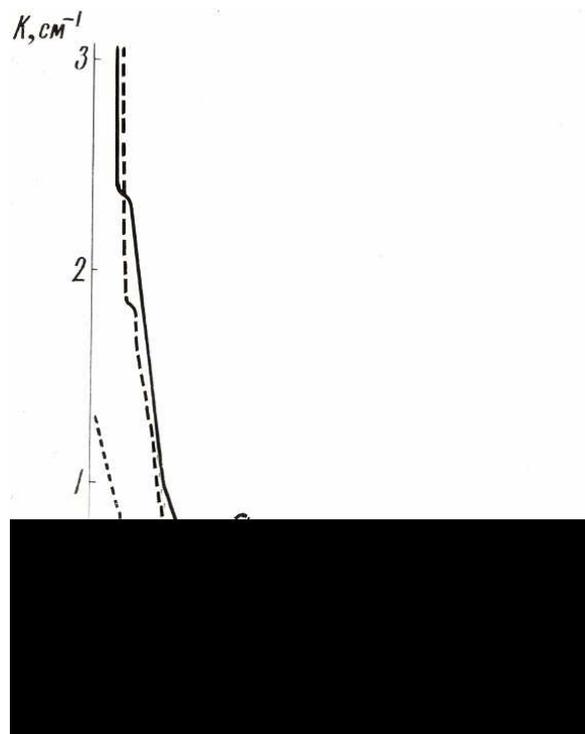


Рис. 4.21. Спектры поглощения кристаллов дигидрофосфатов калия и аммония с примесью  $\text{Cr}^{3+}$   
 1-беспримесный АДР; 2-АДР:  $\text{Cr}^{3+}$ ; 3-КДР:  $\text{Cr}^{3+}$ ; Спектры 1 и 2 измерены при комнатной температуре, спектр 3 - при азотной.

Отсутствие какого-либо расщепления в спектре оптического поглощения при температуре жидкого азота и наблюдение спектров ЭПР примесных кристаллов при комнатной температуре свидетельствуют об октаэдрической координации ионов  $\text{Cr}^{3+}$ , что позволяет произвести предварительное отнесение полос поглощения по диаграмме энергетических уровней, рассчитанной для ионов конфигурации  $3d^3$  в октаэдрической координации в работе [69]. Под действием октаэдрического поля основное состояние  ${}^4F$  свободного иона  $\text{Cr}^{3+}$  с электронной конфигурацией  $3d^3$  расщепляется на три уровня  ${}^4A_2$ ,  ${}^4T_2$ , и  ${}^4T_1$ , наинизшим из которых является  ${}^4A_2$ . Полосы поглощения исследованных кристаллов в областях 613-616, 422-432 и 270-275 нм обусловлены спин-разрешенными переходами  ${}^4A_2({}^4F) \rightarrow {}^4T_2({}^4F)$ ,  ${}^4A_2({}^4F) \rightarrow {}^4T_1({}^4F)$  и  ${}^4A_2({}^4F) \rightarrow {}^4T_1({}^4P)$  соответственно, а слабые полосы в областях 680-685 и 645-650 нм - спин-запрещенными переходами с того же основного уровня на  ${}^2E_g({}^2G)$  и  ${}^2T_1({}^2G)$  соответственно, как явствует из сопоставления экспериментальных полос поглощения с диаграммой, рассчитанной Танабе и Сугано (рис.4.22).

В соответствии с таким отнесением полос поглощения из экспериментальных данных можно определить параметры теории кристаллического поля - силу кубического кристаллического поля  $D_q$ , определяющую величину расщепления термов в кубическом кристаллическом поле, и параметры межэлектронного взаимодействия  $B$  и

С (параметры Рака), определяющие разделение термов в результате электростатического отталкивания электронов. Положение первой разрешенной по спину полосы поглощения определяет величину  $D_q$ :

$${}^4A_2({}^4F) \rightarrow {}^4T_2({}^4F) = 10 D_q = \Delta \quad (4.19)$$

Для определения параметра В использовались следующие выражения, полученные диагонализацией матрицы энергии терма  ${}^4T_1({}^4P, {}^4F)$

$${}^4A_2({}^4F) \rightarrow {}^4T_1({}^4F) = 7,5B + 15 D_q - 5\alpha^-(v^-) \quad (4.20)$$

$${}^4A_2({}^4F) \rightarrow {}^4T_1({}^4P) = 7,5B + 15 D_q + 5\alpha^+(v^-) \quad (4.21)$$

где

$$(v^-) = (1/2) \sqrt{(10Dq - 9B + 10\alpha)^2 + 144B^2 + 80q\alpha - 120B\alpha}$$

а  $\alpha$ -поправка Трисса, учитывающая межконфигурационное взаимодействие.

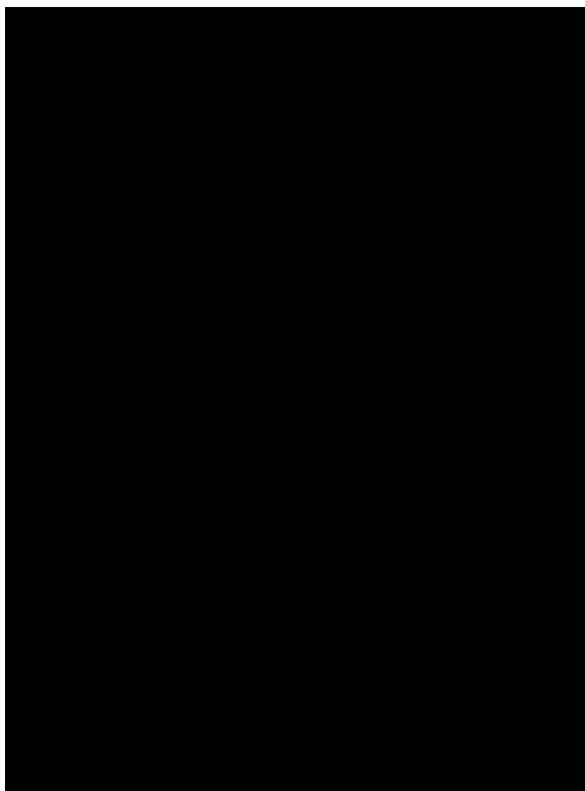


Рис. 4.22 Диаграмма энергетических уровней для ионов с электронной конфигурацией  $3d^3$  в октаэдрической координации для  $C/B=4,5$ . На диаграмме значками отмечены экспериментальные положения полос поглощения ионов  $Cr^{3+}$  в кристаллах:  $\Delta$ -в АДР;  $\circ$ -в КДР.

Расчеты выполнены на ЭВМ по программе, составленной сотрудниками лаборатории спектроскопии кристаллов Института кристаллографии АН СССР. Наилучшее соответствие между экспериментальными и рассчитанными теоретически положениями полос поглощения получено при значениях параметров, приведенных в таблице 4.11.

Таблица 4.11.

Оптимизированные параметры теории кристаллического поля для ионов  $\text{Cr}^{3+}$  в монокристаллах

Кристалл	$Dq, \text{см}^{-1}$	$B, \text{см}^{-1}$	$C, \text{см}^{-1}$
$\text{KH}_2\text{PO}_4: \text{Cr}^{3+}$	1628	746	3357
$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4: \text{Cr}^{3+}$	1623	738	3323

Рассчитанные при таких значениях параметров частоты переходов в сопоставлении с экспериментальными данными представлены в таблице 4.12.

Таблица 4.12.

Вычисленные и экспериментальные значения частот переходов для ионов  $\text{Cr}^{3+}$  в монокристаллах АДР (в  $\text{см}^{-1}$ )

Терм	АДР	
	расчет	Эксп.
${}^2E (t_2^3)$	14604	14530
${}^2T_1 (t_2^3)$	15323	15340
${}^4T_2 (t_2^2 {}^3T_{1e})$	16243	16250
${}^2T_2 (t_2^3)$	21439	-
${}^4T_{1e} (t_2^2 {}^3T_{1e})$	23156	23150
${}^2A_1 (t_2^2 E_e)$	28476	-
${}^2T_2 (t_2^2 {}^3T_{1e})$	31045	-
${}^2T_1 (t_2^2 {}^1T_{2e})$	31354	-
${}^2T_1 (t_2^2 {}^3T_{1e})$	36177	-
${}^4T_1 (t_2^2 {}^3A_2)$	36179	36600

По литературным данным [70], для свободного иона  $\text{Cr}^{3+}$  параметр Рака  $B$ , характеризующий межэлектронное отталкивание, составляет  $918 \text{ см}^{-1}$ . Сопоставление полученных нами значений (см. табл. 4.11.) с этой величиной показывает, что в кристаллах этот параметр хрома уменьшен на 15-20 %. Это свидетельствует о том, что связь иона  $\text{Cr}^{3+}$  с окружающими лигандами не является чисто ионной.

Степень ковалентности связи можно оценить по константе спин-орбитального взаимодействия  $\lambda$ , связанной с параметром  $B$  эмпирическим соотношением [71]:

$$\lambda = 0,011(B + 1,080)^3 + 0,0062. \quad (4.22)$$

Константа спин-орбитального взаимодействия иона в кристалле  $\lambda$  связана с величиной этого параметра для иона в свободном состоянии  $\lambda_c$  соотношением

$$\lambda = \alpha^2 \lambda_0 \quad (4.23)$$

Коэффициент  $\alpha^2$  показывает, насколько смешаны волновые функции центрального атома и окружающих его лигандов. Если  $\alpha^2=1$ , связь является чисто ионной. При  $\alpha^2=0,5$  электроны, осуществляющие связь, с равной вероятностью распределяются между центральным атомом и лигандами и связь является ковалентной. Промежуточные значения  $\alpha^2$  указывают на существование связи смешанного типа, при этом величина  $\alpha^2$  характеризует вероятность нахождения электрона на центральном атоме, а величина  $(1 - \alpha^2)/n$  – на каждом из  $n$  лигандов.

Константа спин-орбитального взаимодействия, вычисленная по эмпирической формуле (4.22), оказалась для АДР  $\lambda=72\text{см}^{-1}$ . Для свободного иона  $\text{Cr}^{3+}$ , по данным [72],  $\lambda_0=91\text{см}^{-1}$ . Это дает  $\alpha^2$  равное 0,79 для АДР, т.е. для  $\text{Cr}^{3+}$  в исследованных кристаллах связывающие электроны большую часть времени находятся на орбиталях центрального иона  $\text{Cr}^{3+}$ , а не на орбиталях лигандов.

### **4.3. Парамагнитные центры тетраэдрической конфигурации в облученных монокристаллах бихроматов щелочных металлов**

Спектры ЭПР иона  $\text{Cr}^{5+}$  рентгенизованных монокристаллов бихромата калия впервые исследованы нами. Спектр оказался довольно сложным, для упрощения его облученный образец подвергался непродолжительному отжигу при температуре  $120^\circ\text{C}$ . После такой обработки наблюдался сигнал ЭПР, состоящий из сильной центральной линии и четырех почти эквидистантных сателлитов одинаковой интенсивности (рис.4.23.а). Этот спектр был интерпретирован как обусловленный ионами  $\text{Cr}^{5+}$ , который имеет один неспаренный электрон ( $S=1/2$ ). Для него возможны только переходы  $-1/2 \rightarrow +1/2$ , соответствующие правилу отбора  $\Delta M_s = \pm 1$ .

Появление четырех слабых сателлитов (линий сверхтонкой структурой) обусловлена тем, что 9,55% природного хрома составляет нечетный изотоп  $^{53}\text{Cr}$ , обладающий ядерным спином  $I=3/2$  и не большим магнитным моментом  $\mu = -0,47353$  [73].

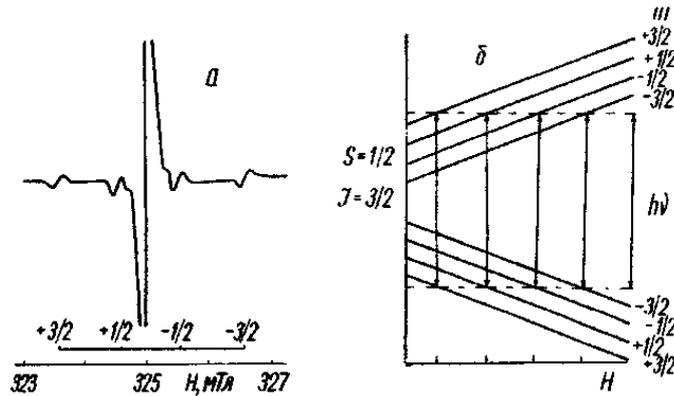


Рис.4.23. Спектр ЭПР стабилизированных ионов  $\text{Cr}^{5+}$  в монокристалле бихромата калия, зарегистрированный при 77 К (а), и энергетические уровни иона  $\text{Cr}^{5+}$  (б).

Возможны  $(2I+1)$  различных ориентаций ядерного спина в магнитном поле, создаваемом окружающими электронами, поэтому каждый из двух спиновых уровней расщепляется на  $(2I+1)$  уровней, что в случае взаимодействия с ядром со спином  $I=3/2$  приводит к появлению восьми различных уровней энергии. Энергии уровней определяется следующим уравнением:

$$E = g\beta H M_s + A M_s M_J, \quad (4.24.)$$

где  $A$  называется константой сверхтонкой структуры. Правила отбора  $\Delta M_s = \pm 1$  и  $\Delta M_J = 0$  допускают переходы только между уровнями с одинаковыми значениями  $M_J$ , вследствие чего появляются четыре линии сверхтонкой структуры. При обычных и не слишком низких температурах расстояния между подуровнями сверхтонкого взаимодействия невелики и заселенность всех подуровней примерно одинакова, поэтому линии сверхтонкой структуры имеют одинаковую интенсивность. Таким образом, спектр образцов, содержащих природный хром, должен состоять из интенсивной центральной линии, обусловленной четными изотопами хрома (главным образом основным изотопом  $^{52}\text{Cr}$ ), и четырех эквидистантных линий сверхтонкой структуры, обусловленных изотопом  $^{53}\text{Cr}$ , что и наблюдается в экспериментах. Интенсивность каждой линии сверхтонкой структуры составляла примерно 2% интенсивности центральной линии, что хорошо согласуется с соотношением распространенности изотопов хрома.

В опубликованной несколько позже работе Кришнамурти [74] был также исследован спектр ЭПР монокристалла бихромата калия, облученных А, В, С и Д. Отмечается, что при понижении температуры жидкого азота линии А и В несколько усиливаются, а линии С и Д исчезают. При комнатной температуре были изучены угловые зависимости положения линий и определены главные значения  $g$ -тензора центра,

ответственного за наиболее интенсивную линию А. Эта линия была идентифицирована как обусловленная радикалами  $\text{CrO}^{3-}_4$ , образующимися в кристалле  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  в результате облучения. Остальные линии спектра интерпретированы не были. Проведенные нами тщательные исследования показали, что температурное поведение линий в спектре ЭПР облученного кристалла бихромата калия существенно отличается от описанного в работе [74]. Прежде всего, следует отметить, что линии С и Д при низких температурах не исчезают; кроме того, при температуре жидкого азота наблюдались новые линии, не обнаруженные в работе [74]. Чтобы наглядно показать это отличие, на рис. 4.24 приведены полные спектры ЭПР, снятые при двух ориентациях кристалла (линии Д, не изменяющиеся при изменении температуры, на рисунке не показаны). При ориентации 1- $\text{H}||\text{a}^*$ , как в работе Кришнамурти, каждая из линий А, В и Д состоит из двух линий (кривая 1), линия С расположена близко к высокополевой линии В.

Чтобы было удобнее следить за изменением линии С, была выбрана другая ориентация кристалла ( $\text{H}^{\wedge}\text{a}^*=45^\circ$ ), при которой линия С расположена более обособленно и не перекрывается другими линиями. При такой ориентации кристалла линии А и В сливаются в одну линию (кривая 2). Дальнейшее исследование угловых зависимостей показало, что при низких температурах линия С также состоит из двух линий, сливающихся в одну только при определенных ориентациях. Как будет показано ниже, расщепление линий на две компоненты связано с существованием двух магнитно-неэквивалентных положений одного и того же парамагнитного центра.

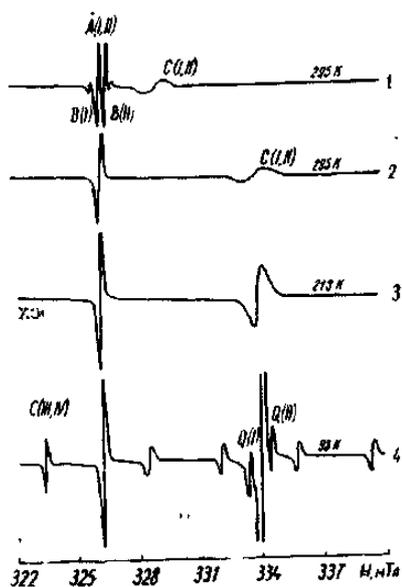


Рис. 4.24. Спектры ЭПР облученного кристалла бихромата калия, зарегистрированные при различных температурах для двух ориентаций магнитного поля: 1- $\text{H}||\text{a}^*$ ; 2-4- угол между направлением магнитного поля и осью  $\text{a}^*$  составляет  $45^\circ$ .

Поэтому на рис. 4.24 и в дальнейшем принято следующее обозначение: линии, принадлежащие парамагнитным центрам одного и того же типа, обозначается одной буквой, а их различные неэквивалентные положения указываются в скобках римскими цифрами.

При положении температуры линии А (I,II) и С (I,II) усиливаются (кривая 3), и при приближении к температуре жидкого азота линия С становится самой интенсивной линией в спектре (кривая 4). При этом возле линии С (I,II) наблюдаются две новых линии Q (I,II) и еще четыре эквидистантных линии с суммарной интенсивностью, составляющей 8-9% интенсивности линии С (I,II). При той ориентации, когда линий С (I) и С (II) не сливаются в одну линию, по обе стороны от них наблюдаются четыре пары слабых эквидистантных линий. При температуре 93 К в спектре наблюдается новая низкополевая линия С (III, IV), которая также состоит из двух близко расположенных линбий примерно одинаковой интенсивности. Соотношение интенсивностей линий С (I,II) и С (III, IV) равно примерно 15:1. При большом усилении рядом с линией С (III, IV) регистрируются линии Q (III, IV) и линии сверхтонкой структуры, аналогичные наблюдающимся по соседству с линией С (I,II). Как показано выше, спектр, состоящий из центральной интенсивной линией и четырех эквидистантных сателлитов, характерен для иона  $\text{Cr}^{5+}$ , поэтому можно заключить, что с этим ионом связаны как линией С (I,II), так и линии С (III, IV).

Поскольку изменение валентности ионов может происходить и в результате теплового воздействия [75,76], представляло интерес попытаться перевести хром в кристаллах бихромата калия из непарамагнитного шестивалентного в парамагнитное пятивалентное состояние путем отжига образца и сравнить результаты с полученными на облученных кристаллах. Установлено, что в результате теплового воздействия в кристаллах действительно создаются парамагнитные центры, дающие сигналы ЭПР, однако сопоставление со спектром облученного кристалла показывает, что в спектре образца, подвергнутого термообработке, линии А(I,II), В (I,II), и Д(I,II) отсутствуют.

Угловые зависимости положения линий А (I,II) и С (III, IV) в двух плоскостях показаны на рис. 4.25. Линии А (I,II) менее анизотропны, что особенно четко проявляется в плоскости  $ca^*$ . Изменение расстояния между компонентами сверхтонкой структуры линии С (I,II) при вращении кристалла в плоскостях  $ca^*$  и  $a^*b^*$  показано на рис. 4.26. В обеих плоскостях оно примерно в одинаковой степени анизотропно.

Исследование образования парамагнитных центров при облучении проведено также на монокристаллах кристаллогидратов  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Li}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . После рентгеновского облучения эти монокристаллы слегка темнеют и обнаруживают сложное ЭПР поглощение.

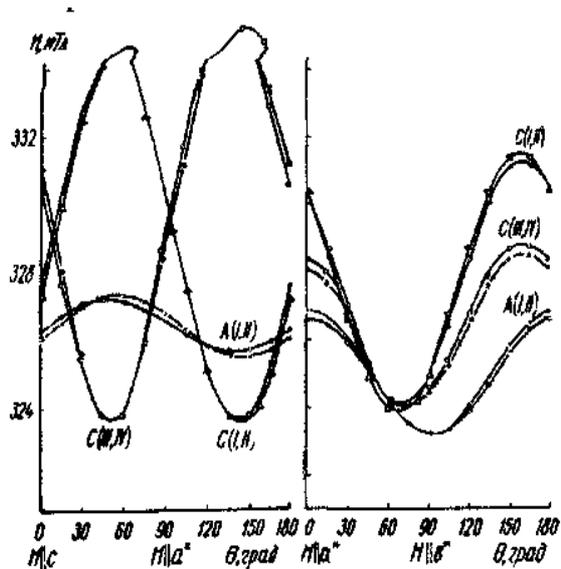


Рис. 4.25. Угловые зависимости положения линий А и С в спектре ЭПР облученного кристалла  $K_2Cr_2O_7$ , зарегистрированные при вращении кристалла в плоскостях  $sa^*$  и  $a^*b^*$ .

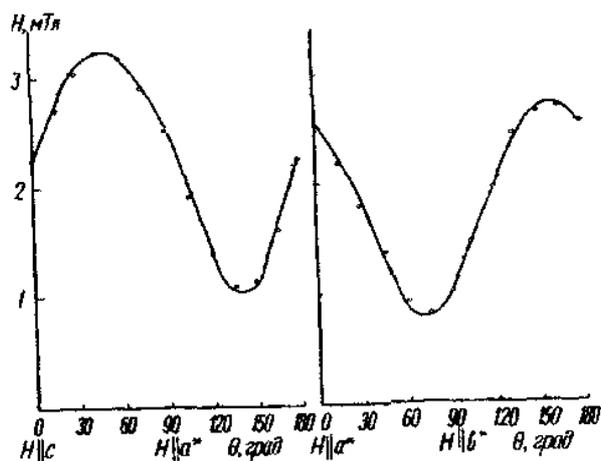


Рис.4.26. Угловые зависимости разделения между компонентами сверхтонкой структуры линии С облученного кристалла  $K_2Cr_2O_7$ , снятые при вращении кристалла в плоскостях  $sa^*$  и  $a^*b^*$ .

В случаях, когда магнитное поле направлено параллельно одной из кристаллографических осей кристалла, спектры (рис.4.27), но при такой ориентации наблюдается несколько линий различной интенсивности; наиболее интенсивные из них обозначены С(I, IV).

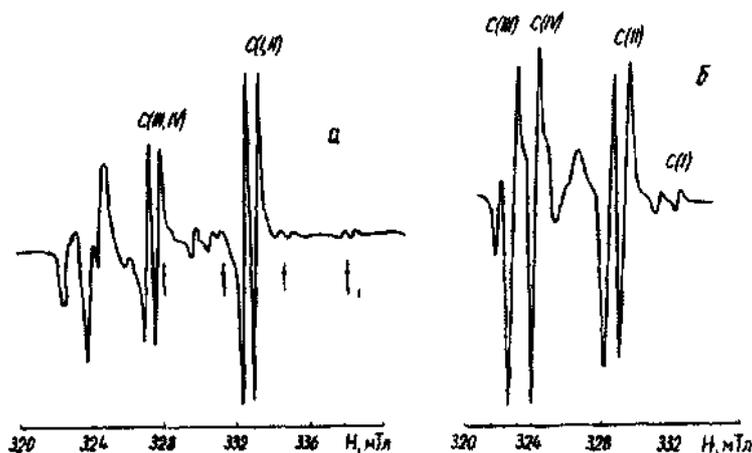


Рис.4.27. Спектры ЭПР облученных кристаллов  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (а) и  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (б), зарегистрированные при температуре жидкого азота при  $\text{H} \parallel \text{c}$  и  $\text{H} \parallel \text{a}$  соответственно.

В спектре облученного бихромата натрия, зарегистрированном при  $\text{H} \parallel \text{c}$ , проявляются линии сверхтонкой структуры (на рис.4.27, а указаны стрелками); особенно хорошо видны высокополевые компоненты, не перекрывающиеся другими линиями. При некоторых ориентациях образца и при большом усилении подобные же линии сверхтонкой структуры наблюдаются и в спектре облученного бихромата лития. Это свидетельствует о том, что линии С(I, IV) в спектрах ЭПР обоих кристаллов связаны с ионами  $\text{Cr}^{5+}$ .

Каждая из линий С(I, IV) при всех ориентациях кристалла представляет собой дублет со средним расщеплением между компонентами дублета 0,8 мТл для бихромата натрия и 1,0-1,2 мТл для бихромата лития.

Ни при каких ориентациях кристалла линии, описывающие угловое изменение положений компонент дублетов, не пересекаются между собой. Поскольку такое поведение характерно для линий суперсверхтонкой структуры [77], можно заключить, что они обусловлены суперсверхтонким взаимодействием с ядром со спином 1/2. В исследованных кристаллогидратах такими ядрами могут быть протоны кристаллизационной воды.

Следует отметить, что дублеты С(I) и С(II), С(III) и С(IV) бихромата натрия в плоскости  $\text{sa}^*$  попарно совпадают. Это свидетельствует об эквивалентности обуславливающих их центров в отношении вращения вокруг кристаллографической оси b.

В спектре облученного кристалла бихромата наблюдается еще одна группа слабых линий, состоящая по крайней мере, из двух дублетов. В плоскости  $\text{sa}^*$  она изотропна, а в других плоскостях является сильно анизотропной. Природу центров, ответственных за эту группу линий, выяснить не удалось, так как из-за не большой интенсивности и

перекрывания при вращении кристалла с другими линиями не возможно было исследовать угловую зависимость положения линий этой группы и, следовательно, определить главные значения  $g$ -тензора.

Поведение тех анизотропных линий, для которых не удалось изменить угловую зависимость расстояния между линиями сверх тонкой структуры, описано спин – гамильтонианом без учета сверх тонкого взаимодействия (2.4). Для линий С (I,II) в спектре облученных кристаллов бихромата калия получены данные о сверхтонкой структуре (рис.4.26), поэтому для описания их поведения к спин - гамильтониану (2.4) необходимо добавить члены, учитывающие сверхтонкое взаимодействие. В том случае, когда оси тензоров  $A$  и  $g$  не совпадают, т.е. когда тензор  $A$  не может быть диагонализирован в системе координат, связанной с главными осями  $g$  тензора, эти члены имеют следующий вид:

$$H_{cmc} = A_{xx} \hat{S}_x \hat{J}_x + A_{yy} \hat{S}_y \hat{J}_y + A_{zz} \hat{S}_z \hat{J}_z + A_{xy} \hat{S}_x \hat{J}_y + A_{yx} \hat{S}_y \hat{J}_x + \\ A_{yz} \hat{S}_y \hat{J}_z + A_{zy} \hat{S}_z \hat{J}_y + A_{xz} \hat{S}_x \hat{J}_z + A_{zx} \hat{S}_z \hat{J}_x. \quad (4.25)$$

В случае совпадения осей тензоров  $A$  и  $g$  это выражение упрощается:

$$H_{cmc} = A_x \hat{S}_x \hat{J}_x + A_y \hat{S}_y \hat{J}_y + A_z \hat{S}_z \hat{J}_z \quad (4.26)$$

Главные значения тензоров  $g$  и  $A$  и направляющие косинусы, определяющие ориентацию главных осей этих тензоров ( $x, y, z$ ) относительно кристаллографических осей  $a, b (b^*)$  и  $c$ , определялись методом Шонланда [78] с использованием ЭВМ. Полученные значения этих величин для исследованных линий приведены в табл. 4.13 и 4.14.

Угловые зависимости, рассчитанные теоретически с использованием полученных величин, представлены сплошными линиями на рис. 4.25, 4.26, 4.27. Как видно из приведенных рисунков, совпадение с экспериментальными данными, обозначенными точками, крестиками треугольниками, хорошее.

Приведенные в таблицах данные показывают, что для обеих линий А(I,II) главные значения  $g$ -тензоров очень близки между собой, но различаются направляющими косинусами. То же можно сказать и о линиях С(I, IV). Это наводит на мысль о том, что все линии одного вида (А или С) обусловлены центрами одного и того же типа, но различающимися ориентацией в кристаллической решетке.

В пользу такого заключения свидетельствует и тот факт, что для линий С(I, IV) зависимость интенсивности от мощности СВЧ – излучения, падающего на образец, имеет одинаковый характер изменения (рис. 4.28); также одинаковый, но другой характер изменения интенсивности имеют линии А(I,II).

Расчеты, проведенные на основе теории возмущений [27,79], показали, что парамагнитных центров, находящихся в сжатом

тетраэдрическом окружении,  $g_{\parallel} > g_{\perp}$ ; для центров, находящихся в растянутом тетраэдрическом окружении, знак в этом неравенстве меняется на обратный. И хотя эти расчеты выполнены в приближении аксиального поля, полученные соотношения остаются справедливыми и для более низких симметрии ( $g_z > g_x$ ,  $g_y$ - для центров, находящихся в сжатом тетраэдрическом окружении  $g_z < g_x$ ,  $g_y$ - для центров, находящихся в растянутом тетраэдрическом окружении).

Таблица 4.13

Главные значения  $g$ - и  $A$ - тензоров и направляющие косинусы их главных направлений для парамагнитных центров, создаваемых облучением в кристаллах бихромата калия

Линии	Главные значение тензоров	Направляющие косинусы относительно осей		
		a*	b*	c
A(I)	$g_z=1,984$	-0,0660	0,9929	0,0987
	$g_y=1,969$	-0,6310	-0,1180	0,7625
	$g_x=1,959$	-0,7650	-0,0127	0,6394
A(II)	$g_z=1,985$	-0,0618	0,9822	0,1745
	$g_y=1,968$	-0,4520	-0,1870	0,8720
	$g_x=1,959$	-0,8900	-0,0200	0,4550
C(I)	$g_z=1,915$	-0,7997	-0,2500	0,5486
	$g_y=1,967$	-0,1885	0,9373	0,2894
	$g_x=1,989$	-0,5699	0,2429	0,7849
C(II)	$g_z=1,914$	0,7910	-0,2800	0,5436
	$g_y=1,970$	0,2210	0,9396	0,2634
	$g_x=1,988$	-0,5707	-0,1968	0,7970
C(III)	$g_z=1,910$	0,6387	-0,0468	-0,7680
	$g_y=1,967$	0,2502	-0,9311	0,2648
	$g_x=1,978$	0,7150	-0,3622	0,5985
C(IV)	$g_z=1,908$	0,6500	-0,1061	-0,7525
	$g_y=1,969$	0,3231	-0,9145	0,3303
	$g_x=1,980$	0,7146	0,3915	0,5797
	$A_z=3,4$ м Тл	0,7431	-0,2480	0,6206
	$A_y=1,1$ м Тл	-0,6277	-0,0880	0,7773
	$A_x=0,7$ м Тл	0,2300	0,9660	0,1150
Примечание. Расчеты выполнены по результатам измерений при 77К.				

Таблица 4.14

Главные значения  $g$  – тензоров и направляющие косинусы их главных направлений для парамагнитных центров, создаваемых облучением в монокристаллах бихроматов натрия и лития

Линии	Главные значение тензоров	Направляющие косинусы относительно осей		
		$a^*$	$b^*$	$c$
<i>Бихромат натрия</i>				
C(I,II)	$g_z=1,916$	0,2418	$\pm 0,2467$	-0,9383
	$g_y=1,977$	0,9400	$\pm 0,2999$	0,1670
	$g_x=1,988$	-0,2404	$\pm 0,9215$	0,3029
C(III,IV)	$g_z=1,917$	0,8050	$\pm 0,3474$	-0,4810
	$g_y=1,979$	0,5333	$\pm 0,0400$	0,8444
	$g_x=1,985$	-0,2600	$\pm 0,9368$	0,2400
<i>Бихромат лития</i>				
C(I)	$g_z=1,922$	-0,9442	0,2343	0,2316
	$g_y=1,974$	0,7676	-0,5637	0,8232
	$g_x=1,985$	0,3265	0,7456	0,5810
C(II)	$g_z=1,922$	-0,6778	0,4129	0,6083
	$g_y=1,976$	0,6686	0,0102	0,7436
	$g_x=1,985$	-0,3396	-0,9124	0,2286
C(III)	$g_z=1,921$	-0,1940	-0,7538	0,6278
	$g_y=1,975$	0,2493	0,6566	-0,7118
	$g_x=1,987$	0,9489	-0,0179	0,3147
C(IV)	$g_z=1,921$	-0,0258	0,9837	0,1776
	$g_y=1,978$	0,3194	-0,1677	0,9583
	$g_x=1,984$	-0,8843	-0,1034	0,4558
Пр и м е ч а н и е: Расчеты выполнены по результатам измерений При 77 К.				

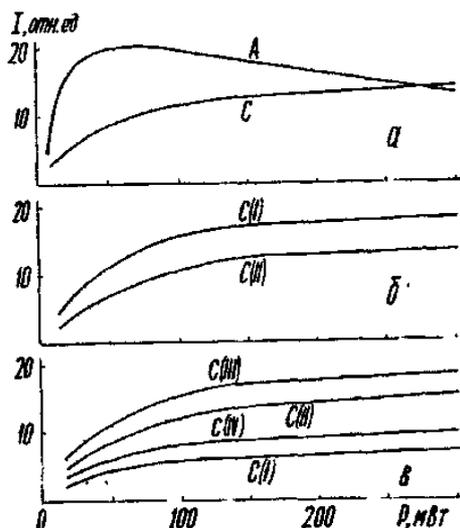


Рис. 4.28. изменения интенсивности линии А и С в спектрах ЭПР облученных кристаллов бихроматов калия (а), натрия (б) и лития (в) в зависимости от мощности СВЧ – излучения.  $T=300\text{K}$ .

Полученные нами соотношения между компонентами g-тензора (см. табл. 4.13 и 4.14.) позволяют заключить, что в центрах, ответственные за линии А, ионы  $\text{Cr}^{5+}$  находятся в сжатых тетраэдрах, а в центрах, ответственных за линии С, - в растянутых тетраэдрах.

Основной структурной единицей в кристаллах бихроматов щелочных металлов является диортогруппа  $\text{Cr}_2\text{O}_7$  (рис. 4.29) [80,81], состоящая из двух соединенных вершинами кислородных тетраэдров, в центрах которых находятся ионы хрома. Длины шести из восьми связей Cr-O в ионе  $\text{Cr}_2\text{O}_7$  близки между собой и составляют 1,51-1,69 Å, а две остающиеся связи Cr- $\text{O}_m$  с общим (мостиковым) кислородом несколько растянуты (1,73-1,87Å), вследствие чего ионы  $\text{Cr}^{6+}$  в этих кристаллических структурах находятся в растянутых кислородных тетраэдрах.

Если при облучении никаких изменений, кроме преобразования  $\text{Cr}^{6+} \rightarrow \text{Cr}^{5+}$ , не происходит, то в созданных облучением парамагнитных центрах ионы  $\text{Cr}^{5+}$  будут оставаться в растянутых кислородных тетраэдрах. Такая возможность, по-видимому, реализуется в кристаллах бихроматов натрия и лития, в которых создают парамагнитные центры одного типа (С) с ионами  $\text{Cr}^{5+}$ , находящимися, как показано выше, в растянутом тетраэдрическом окружении.

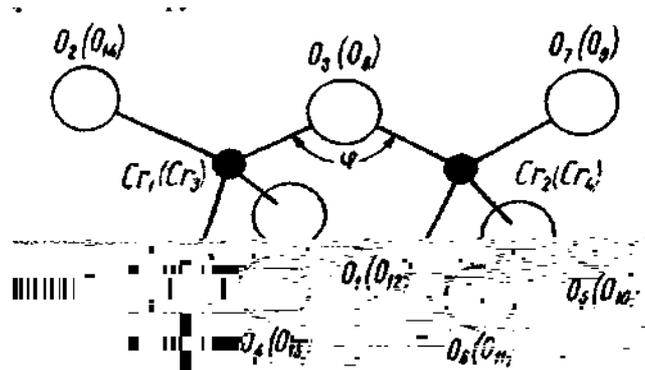


Рис.4.29. Структура иона  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ .

В каждой элементарной ячейке содержится четыре молекулы [82,83], так что имеет четыре иона  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ . Они подразделены на две группы по два иона. В каждой группе ионы  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  кристаллографически эквивалентны, следовательно, в элементарной ячейке имеется два неэквивалентных положения этого иона. Поскольку в каждом ионе  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  два иона хрома, в элементарной ячейке бихроматов щелочных металлов имеется четыре неэквивалентных положения хрома и в результате облучения с равной вероятностью могут создаваться парамагнитные центры, находящиеся в четырех неэквивалентных положениях, что и наблюдается в экспериментах.

Одновременно с преобразованием  $\text{Cr}^{6+} \rightarrow \text{Cr}^{5+}$  может происходить и нарушение не которых связей, причем наиболее вероятным является нарушение самых растянутых связей Cr-O<sub>м</sub>. В таком случае мостиковый кислород сместится в сторону ненарушенной связи, в результате чего один из ионов хрома окажется в сжатом кислородном тетраэдре, а второй – в растянутом, так как мостиковый кислород в структуре кристалла не может удалиться настолько, чтобы не оказывать влияния на второй ион хрома. Можно полагать, что такая возможность реализуется в кристаллах бихромата калия, в которых при облучении создаются парамагнитные центры двух типов. Это не исключает возможности образования в этих кристаллах парамагнитных центров без нарушения связи. Как показали эксперименты, интенсивность линий А меньше, чем линий С, что свидетельствует о большей концентрации центров, ответственных за линии С. Это косвенно доказывает, что центры, ответственные за линии С, создаются в кристаллах бихромата калия в результате обоих процессов.

Как для линий А, так и для линий С g-факторы анизотропны, что свидетельствует о ромбической или более низкой симметрии обуславливающих их центров. Несовпадение на 5-7° главных направлений тензоров g и А для линий С кристаллов бихромата калия (см. табл. 4.13) позволяет заключить, что симметрия этих центров триклинная или моноклинная. Анализ, проведенный в работе [84], показывает, что в кристаллах низких симметрий (триклинной, к которой принадлежит бихромат калия, и моноклинной, к которой принадлежат бихроматы

натрия и лития) центры более высокой симметрии вообще образоваться не могут. Однако при анализе данных ЭПР обычно допускается рассматривать центры низкой симметрии в приближении ромбической симметрии, поэтому мы будем рассматривать оба центра как ромбические с локальной симметрией  $C_{2v}$ .

Как показано выше, в обоих типах центров ион  $Cr^{5+}$  находится в искаженном (растянутом или сжатом) тетраэдрическом окружении. В часто тетраэдрическом кристаллическом поле основное состояние  ${}^2D$  иона  $Cr^{5+}$  расщепляется на верхний триплет и нижний дублет. При снижении симметрии до аксиальной дублет расщепляется на орбитальные состояния  $d_z^2$  и  $d_{x^2-y^2}$ , причем  $g_{//} > g_{\perp}$  ( $g_z > g_x = g_y$ ), если неспаренный электрон локализуется на орбитали  $d_z^2$ , и  $g_{//} > g_{\perp}$ , когда он локализуется на  $d_{x^2-y^2}$  [27,79]. При более низких симметриях кристаллического поля происходит смешивание орбиталей  $d_z^2$  и  $d_{x^2-y^2}$ , но вышеприведенные соотношения между главными значениями  $g$ -тензора остаются справедливыми, с той разницей, что при  $g_z > g_x, g_y$  основным состоянием является  $d_z^2$  с небольшим примешиванием  $d_{x^2-y^2}$ , а при  $g_z < g_x, g_y$  -  $d_{x^2-y^2}$  с примешиванием  $d_z^2$ .

Волновые функции состояний  $d_z^2$  и  $d_{x^2-y^2}$  с учетом смешивания этих орбиталей могут быть записаны в виде [85,86]:

$$\left. \begin{aligned} \Psi_{z^2} &= ad_{z^2} + ed_{x^2-y^2}, \\ \Psi_{x^2-y^2} &= ad_{x^2-y^2} - ed_{z^2} \\ a^2 + e^2 &= 1 \end{aligned} \right\} \quad (4.27)$$

Полученные нами соотношения между компонентами  $g$ -тензоров (см. табл. 4.13 и 4.14) свидетельствуют о том, что основными состояниями ионов  $Cr^{5+}$  в центрах, ответственных за линии А и С, являются  $d_z^2$  и  $d_{x^2-y^2}$  соответственно.

Расчеты, выполненные Мак-Гарви [85,86] на основании теории возмущений второго порядка, привели к следующим соотношениям для параметров спин-гамильтониана:

Для основного состояния  $d_z^2$ :

$$\left. \begin{aligned} g_z &= g_e - 8e^2 \lambda / \Delta E_{xy}, \\ g_x &= g_e - 2\lambda(\sqrt{3}a + e)^2 / \Delta E_{yz}, \\ g_y &= g_e - 2\lambda(\sqrt{3}a - e)^2 / \Delta E_{xz}, \\ A_z - P &\left[ -\chi + \frac{4(a^2 - e^2)}{7} + \frac{(\sqrt{3}a + 3e)}{14(\sqrt{3}a - 3e)}(g_e - g_y) + \frac{(\sqrt{3}a - 3e)}{14(\sqrt{3}a + e)}(g_e - g_x) + (g_z - g_e) \right], \\ A_x - P &\left[ -\chi - \frac{2(a^2 - e^2)}{2} - \frac{4\sqrt{3}}{7}ae + \frac{\sqrt{3}a}{14e}(g_e - g_z) - \frac{(\sqrt{3}a + 3e)}{14(\sqrt{3}a - e)}(g_e - g_y) - (g_e - g_x) \right], \\ A_y - P &\left[ -\chi - \frac{2(a^2 - e^2)}{7} + \frac{4\sqrt{3}}{7}ae - \frac{\sqrt{3}a}{14e}(g_e - g_z) - \frac{(\sqrt{3}a - 3e)}{14(\sqrt{3}a + e)}(g_e - g_x) - (g_e - g_y) \right]. \end{aligned} \right\} \quad (4.28)$$

Для основного состояния  $d_{x-y}^2$ :

$$\left. \begin{aligned} g_z &= g_e - 8a^2 \lambda / \Delta E_{xy}, \\ g_x &= g_e - 2\lambda(a - \sqrt{3} \epsilon)^2 / \Delta E_{yz}, \\ g_y &= g_e - 2\lambda(a + \sqrt{3} \epsilon)^2 / \Delta E_{xz}, \\ A_z &= P \left[ -\chi - \frac{4(a^2 - \epsilon^2)}{7} - \frac{(3a + \sqrt{3} \epsilon)}{14(a + \sqrt{3} \epsilon)} (g_e - g_y) - \frac{(3a + \sqrt{3} \epsilon)}{14(a - \sqrt{3} \epsilon)} (g_e - g_x) + (g_z - g_e) \right], \\ A_x &= P \left[ -\chi + \frac{2(a^2 - \epsilon^2)}{7} - \frac{4\sqrt{3}}{7} a\epsilon + (g_x - g_y) + \frac{(3a - \sqrt{3} \epsilon)}{14(a + \sqrt{3} \epsilon)} (g_e - g_y) + \frac{\epsilon}{7a} (g_e - g_x) \right], \\ A_y &= P \left[ -\chi + \frac{2(a^2 - \epsilon^2)}{7} - \frac{4\sqrt{3}}{7} a\epsilon + (g_y - g_e) + \frac{(3a + \sqrt{3} \epsilon)}{14(a - \sqrt{3} \epsilon)} (g_e - g_y) - \frac{\epsilon}{7a} (g_e - g_z) \right]. \end{aligned} \right\} \quad (4.29)$$

Здесь  $\chi$ -безразмерный параметр, учитывающий примешивание конфигурации с неспаренными S-электронами; P - константа анизотропного сверхтонкого взаимодействия, которая обычно выражает формулой [79]:

$$P = 2,0023 g_N \beta_N \langle r^{-3} \rangle \quad (4.30)$$

Используя экспериментальные значения компонент g- и A-тензоров, можно из этих уравнений определить входящие в них величины. В тех случаях, когда главные значения тензора сверхтонкого взаимодействия определить не удалось, можно воспользоваться для определения параметров  $v^2$  и  $\lambda/\Delta E_{ij}$  первыми тремя уравнениями систем (4.28) и (4.29), приняв допущение  $\Delta E_{yz} = \Delta E_{xz}$ . Результаты расчетов, проведенных по уравнениям для главных значений g- тензоров, приведены в табл. 4.15.

Сопоставление результатов, полученных нами для парамагнитных центров, ответственных за линии С, показывает, что во всех трех кристаллах степень искажения кислородных тетраэдров почти одинакова. Малость значений  $v^2$  свидетельствует о том, что вклад возбужденных состояний в основное состояние ограничен.

Таблица 4.15

Значения величин  $v^2$ ,  $\lambda/\Delta E_{xy}$  и  $\lambda/\Delta E_{xz}$  для ионов  $Cr^{5+}$  в растянутых (линии С) и сжатых (линии А) кислородных тетраэдрах

Кристалл	Линии	$v^2$	$\lambda/\Delta E_{xy}$	$\lambda/\Delta E_{xz}$
$Li_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$	С	0,0042	0,0101	0,0188
$Na_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$	С	0,0038	0,0108	0,0099
$K_2Cr_2O_7$	А	0,0104	0,2200	0,0065
$K_2Cr_2O_7$	С	0,0167	0,0111	0,0113

Для линий С в кристаллах бихромата калия были определены и главные значения А-тензора. Это позволило произвести более полные расчеты, используя все шесть уравнений системы (4.29). Возможны восемь различных комбинаций знаков компонент А-тензора, поэтому могут получиться различные решения системы (4.29). Анализ показал, что при  $A_z < 0$  для линий С (I,II) получаются нереальные значения Р, поэтому такая возможность должна быть исключена. При  $A_z > 0$  возможны несколько решений. Для устранения неопределенности были вычислены контактный потенциал  $H_k$  и плотность неспаренных спинов на ядре  $\chi$

$$\chi = -\frac{3}{2} \langle r^{-3} \rangle. \quad (4.31)$$

Вычисления показали, что только при положительных значениях всех компонент А-тензора получаются значения  $H_k$  и  $\chi$ , близкие к полученным для ионов  $Cr^{5+}$  в других системах [79,87]. Это позволяет заключить, что все компоненты А-тензора являются положительными. При таком условии получены следующие значения параметров:  $v^2=0,0082$ ,  $\alpha=0,63$ ,  $P=-23,54 \cdot 10^{-4}$ ,  $\chi=-2,21$  а.е.,  $\lambda/\Delta E_{xy}=0,0111$ ,  $\lambda/\Delta E_{yz}=0,0052$ ,  $\lambda/\Delta E_{xz}=0,0244$ .

Результаты расчета позволяют высказать некоторые соображения относительно химической связи парамагнитных центров  $CrO_4^{3-}$  в облученных кристаллах бихромата калия. Как известно [88], значение  $P_0$  для свободного иона  $Cr^{5+}$  равно  $-50,2 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ . Полученное нами значение составляет 47% указанной величины и значительно ближе к значениям этого параметра для ионов  $Cr^{2+}$  и  $Cr^{3+}$ , которые равны соответственно  $-34,6 \cdot 10^{-4}$  и  $-39,7 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$  [79]. Это можно свидетельствовать о значительном переносе заряда от ионов кислорода к центральному иону  $Cr^{5+}$ .

Как отмечено выше, в спектре ЭПР облученного кристалла бихромата калия по соседству с линией С наблюдались слабые линии Q, интенсивность которых составляет примерно 5% интенсивности центральной линии С. Ни при каких ориентациях кристалла линии Q не могут быть отделены от центральных линий С. Это позволяет предположить, что эти линии также связаны с  $Cr^{5+}$  и представляют собой линии суперсверхтонкой структуры, появление которых вызвано существованием различных изотопов хрома. Как отмечено выше, природный хром имеет несколько четных не обладающих ядерным спином изотопов, основным из которых является изотоп  $^{52}Cr$ , и нечетный изотоп  $^{53}Cr$ , обладающий ядерным спином и небольшим магнитным моментом. В ионе  $Cr_2O_7^{2-}$  на расстоянии примерно  $3\text{ \AA}$  друг от друга могут находиться как два одинаковых атома ( $^{52}Cr-^{52}Cr$  или  $^{53}Cr-^{53}Cr$ ), так и два различных атома ( $^{52}Cr-^{53}Cr$ ). Для комбинаций с одинаковыми атомами эффект суперсверхтонкого взаимодействия не должен проявляться в спектре, поскольку четные изотопы не обладают ядерным спином, а пары нечетных изотопов присутствуют в очень низкой концентрации. Вероятность

образования пар  $^{52}\text{Cr}$ - $^{53}\text{Cr}$  составляет 0,053. Наблюдаемое экспериментально соотношение интенсивностей линий Q и C очень близко к этой величине, поэтому можно считать, что появление в спектре ЭПР линий Q обусловлено суперсверхтонким взаимодействием неспаренного электрона, локализованного на  $^{52}\text{Cr}$ , с ядром расположенного по соседству  $^{53}\text{Cr}$ . Поскольку ядерный спин  $^{53}\text{Cr}$  равен 3/2, должны были бы наблюдаться четыре линии суперсверхтонкой структуры, однако экспериментально наблюдались только две. По всей вероятности, две другие линии суперсверхтонкой структуры перекрываются сильной центральной линией C.

По соседству с линиями A в спектре облученного кристалла бихромата калия наблюдались линии B. Из-за меньшей интенсивности и перекрывания при многих ориентациях кристалла с линиями A исследование углового изменения положения линий B провести не удалось, поэтому природа центров, ответственных за эти линии, окончательно не установлена. Качественная оценка позволила установить, что угловые зависимости положения линий A и B сходны. Это позволяет предположить, что линии B обусловлены ионами  $\text{Cr}^{5+}$  в таких же центрах, как и ответственные за линии A (т.е. в сжатых кислородных тетраэдрах), но несколько отличающимся расположением в решетке и меж ионными расстояниями. Такое же предположение выдвинуто Кришнамурти [74], который считал, что некоторые из слабых линий, наблюдавшихся им вблизи линий A, могут быть обусловлены такими же центрами, как центры, дающие линии A, но несколько отличающимся расположением в кристаллической решетке.

## Литература

1. Alybakov A.A., Bujko V.M., Sharsheev K. Optical absorption spectra of  $\text{Cr}^{3+}$  ions in Lithium Sulphate single crystals. //Krist. und Technic.1979. Bd.14, №8, S.1005-1010.
2. Alybakov A.A., Bujko V.M., Sharsheev K. Optical absorption spectra of  $\text{Cr}^{3+}$  ions in  $\text{LiNaSO}_4$  and  $\text{LiKSO}_4$  crystals. //Cryst.Res. and Technol. 1982. V.17, №9. P.k92-k94.
3. Алыбаков А.А., Буйко В.М., Шаршеев К. Спектры ЭПР и оптического поглощения облученных кристаллов  $\text{LiKSO}_4$  с примесью трехвалентного хрома. //Физические свойства диэлектрических кристаллов. -Фрунзе, 1983. С. 29-37.
4. Алыбаков А.А., Шаршеев К. Спектры ЭПР ионов  $\text{Cr}^{3+}$  в  $\text{LiKSO}_4$  и  $\text{LiNaSO}_4$ . //Изв. АН Кирг. ССР. 1984. №3. С.20-22.
5. Электронные спектры облученных кристаллов  $\text{LiNaSO}_4 \cdot \text{Cr}^{3+}$ . /Акчалов Ш., Алыбаков А.А., Буйко В.М., Шаршеев К.Ш. //Магнитооптические свойства некоторых комплексных соединений. -Фрунзе, 1984. С. 33-46.

6. Freeman A.I., Watson R.E. Calculation of the cristaline field strength Chrome Alum. //Phys. Rev. 1960. V. 120, №4. P. 1254-1260.
7. Свиридов Д.Т., Смирнов Ю.Ф. Теория оптических спектров ионов переходных металлов. -М.: Наука, 1977. 328 с.
8. Теория кристаллического поля и потические спектры примесных ионов с незаполненной 3d-оболочкой. /Вонсовский С.В., Грум-Гржимайло С.В., Черепанов В.И., Мень А.Н., Свиридов Д.Т., Смирнов Ю.Ф. Никифоров А.Е. // -М.: Наука, 1969. 179с.
9. Tanabe Y., Sugano S. On the absorption spectra of complex ions. //J.Phys.Soc. Japan. 1954. V.9, №5. P.753-780.
10. Crystal-field spectra of  $d^{3,7}$  ions.3. Spectrum of  $Cr^{3+}$  in various octahedral crystal fields. /Wood D.L., Ferguson I., Кнох., Dillon I.E //J. Chem. Phys. 1963. V.39, №4. P.890-898.
11. Исследование линейного и циркулярного дихроизма кристалла  $KLiSO_4$  с примесью  $Cr^{3+}$  облученного рентгеновскими лучами./ Калдыбаев К.К., Тынаев А.Ж., Перекалина З.Б., Шаршеев К.Ш. Клименко О.И. //Вестник ИГУ, 1999. №1.
12. McGarvey B.R. Anisotropic hyperfine interaction of  $Cr^{53}$  in Chromium (3) Acetylacetonate. //J. Chem. Phys.1964. V.40, №3. PO. 809-812.
13. Farcash S.I., Darabant A., Nicula A. Electron spin resonance study of  $Cr^{3+}$  and  $Fe^{3+}$  in Alums. //Phys. Stat. Sol. (b), 1976. V.74, №1. P.335-339.
14. Исследование электронного парамагнитного резонанса  $Cr^{3+}$  в  $K_2Zn(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ . /Архангельская Е.А., Зарипов М.М., Польский Ю.Е и др. //ФТТ. 1962. Т.4, вып.9. С.2530-2533.
15. Накомото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. -М.: Мир, 1966. 411 с.
16. Schubnikov A.W. Uber die Symmetrie der Krystall von Kalium dichromate. //Zs.Krist.1931. Bd76. P.469-471.
17. Sing R., Agarwal S.K. Electronic and vibration spectra of  $MnO_4^{2-}$  in KBr crystals. //J.Phys.Chem.Solid. 1975. V.36, No 10. P.1072-1075.
18. Калдыбаев К.К., Шаршеев К.Ш. Попов С.Е. Исследование линейного и циркулярного дихроизма кристаллов  $KLiSO_4$  с примесью шестивалентного хрома. //Проблемы спектроскопии и спектрометрии. -Екатеринбург, 1998. 268 с.
19. Шаршеев К., Кудабаев К.,Ордобаева Ч.Т. /Парамагнитные дефекты в облученных кристаллах  $LiNaSO_4$  с примесью  $CrO_4^{2-}$  //Проблемы спектроскопии и спектрометрии. -Екатеринбург, 1999.
20. Mathur S.C. Suri P.R. Effect of Solid dilution on the crystal spectra of copper potassium sulphate. //J. Phys and Chem. Solids. 1918.V.29, №11. P.2068-2070.
21. Kuroda Noritaka. Ordering Effect on optical Spektrum of  $Cu^{++}$  in  $NH_4Br$ . //J. Phys.Soc. Jap. 1970. V. 29, №36. P.806-809.

22. Matsumoto N., Nakagawa H., Huwatara H. Optical Properties of Copper Impurities in  $\text{CdCl}_2$  and  $\text{CdBr}$ . //J. Phys. Soc. Jap. 1978. V 44, №3. P.957-964.
23. Richardson F.S., Hilmes G. Theory of natural optical activity in crystalline  $\text{Cu}^{2+}:\text{ZnSeO}_4$ . //Mol. Phys. 1975. V.3. №1. P. 237-255.
24. Laksham S.V.J. and A. Sundar Jacob ESR and optical absorption spektra of  $\text{Cu}^{2+} \text{LiKSO}_4$ . //Phys. Letters. 1984. V.10, №2. P.109-113.
25. Шашкин С.Ю., Никифоров А.Е. Расчет констант ян-теллеровской связи и энергий d-d-перехода в кристалле  $\text{K}_2\text{CuF}_4$ . //Физ. тверд. тела.1983. Т.25, вып. 1. С.84-89.
26. Dubois M., Berge P., Benveniste M., Blanc G. Influence des impuretes sur les properietes optiques du fluorure de lithium irradie. //J. Phys. 1964. V. 25, No 10. P.3791-3795.
27. Вертц Дж., Болтон Дж. Теория и практические приложения метода ЭПР. Под ред. проф. Л.А.Блюменфельда. -М.: Мир, 1975. 548с.
28. Альтшулер С.А., Козырев Б.М. ЭПР соединений элементов промежуточных групп. -М.: Наука, 1972. 672 с.
29. Мейлман М.Л., Самойлович М.И. Введение в спектроскопию ЭПР активированных монокристаллов. -М.: Атомиздат, 1977.270 с.
30. Waller W.G., Rogers T.M. Determination of g-Tensors from experiment g-Value differences. //J. Magn. Res. 1974. V. 13, №1. P.53-55.
31. Зарипов М.М. Щекун Л.Я. Электронный парамагнитный резонанс в кристаллах. //Парамагнитный резонанс. -Казань: Изд-во Казанского университета, 1964. С.5-41.
32. Мак-Лечлан Э., Керрингтона А. Магнитный резонанс и его применение в химии. -М.: Мир, 1970. 447с.
33. Альтшулер С.А.Козырев Б.М. Электронно- парамагнитный резонанс. -М.: Физматгиз, 1961. 368с.
34. ESR  $\text{Cr}^{3+}$  in  $\text{NH}_4\text{N}_2\text{PO}_4$  //Nimori K., Kawano T., Fujita N. //J.phys.Soc.Japan. 1970. V28. P.801-802.
35. Arkhangelskii G.E., Morgenshtern Z.L., Neustruev V.B. Effect of colour centres on  $\text{Cr}^{3+}$  spectrum in ruby. //Phys.Stat. Sol.1969. V.36, N 2. P.451-457.
36. Arkhangelskii G.E., Morgenshtern Z.L., Neustruev V.B. On the nature of the colour centres of ruby. //Phys. Stat. Sol. 1968. V.29, N 2. P.831-836.
37. Trappeniers N.J., Stibbe F.S., Kao J.L. Optical absorption spectrum of  $\text{Cr}^{3+}$  ions doped in  $\text{CsCl}$ . //Phys.Solidi (b). 1981. V.105, N.1. P.243-247.
38. Reddy P.P., Reddy Y.P. Absorption spektrum of  $\text{Cr}^{3+}$  Zn Calsium Tartarate tetrahydrate. //Solid State Commun., 1979. V.32, N5. P.409-412.
39. Wood O.L., YmBusch G.F., Macfarlane R.M., a.o. /Optical spectrum of  $\text{Cr}^{3+}$  ions in Spinels. //J. Chem. Phys. 1968. V.48, №11. P. 5255-5263.
40. Маненков А.А., Прохоров А.М. Тонкая структура спектра парамагнитного резонанса иона  $\text{Cr}^{3+}$  в хромовом корунде. //ЖЭТФ. 1955. Т.28, вып.6. С.762.

41. Берсукер М.Б. Строение и свойства координационных соединений. -Л.: Химия, 1971. 312 с.
42. Poole C.P. The optical spectra and colour Chromium containing Solids. //J. Phys. Chem. Sol. V.25, № 11. P. 1169-1182.
43. Грум-Гржимайло С.В., Пастернак А.Б., Свиридова Р.К. Узкие полосы поглощения в спектрах кристаллов различных структур, содержащих хром. Спектроскопия кристаллов. -М., 1966. С.195-198.
44. Ziegler C.E. The crystal structure of Lithium Sulphate mono-hydrate //Zs.Krist. 1934. Bd.89, №4. S.456-461.
45. Сандомирский П.А., Мешалкин С.С., Рожденственская И.В. Кристаллическая структура А-фазы  $\text{LiKSO}_4$ . //Кристаллография, 1978, Т.23, вып.1. С.124-127.
46. Morosin B., Smith D.L. The crystal structure Lithium Sodium Sulphate. //Acta Cryst. 1967. V.22. P.906-910.
47. Radhakrishna S., Sharma B.D. Electronic and vibrational spectra of  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  -ions in potassium halide matrices. //J.Chem. Phys. 1974. V.61, №10. P.3925-3930.
48. Chowdari B.V.R. and Ravi Sekhar Y. Radiation damage studies of  $\text{CrO}_4^{2-}$  doped Alums. //J.Chem. Phys. 1981. V.75, №3. P. 1074-1084.
49. Марфунин А.С. Введение в физику минералов. -М.: Недра, 1974. 324 с.
50. Chowdari B.V.R., Ravisekhar Y. Optical properties of dichromatic centres in some lattise. //Chem. Phys.Lett. 1978. V.53, N2.P.311-315.
51. New phase transition in  $\text{LiKSO}_4$ . /Bansal M.L., Deb S.K., Roy A.P., Sahni V.E. //Solid. State Comun. 1980. V. 36, №12. P.1047-1050.
52. Электронный парамагнитный резонанс ионов  $\text{Cu}^{2+}$  в  $\text{Rb}_2\text{SO}_4(\beta)$ . /Абдулсабиров Р.Ю., Богатова Т.Б., Грезнев Ю.С., Зарипов М.М. //ФТТ. 1971. Т.6, вып 3. С.2490-2492.
53. Шаршеев К.Ш., Боромбаев М.К., Мусаев К.М. Исследование кристаллической структуры монокристаллов  $\text{KNaSO}_4$ . //Тез.докл.1-й Респ.конф. молодых учителей и преподавателей физики. -Фрунзе, 1990. С.139.
54. Dalal N.S., Reddoch A.H., Northcott D.J. Electric field and line shape studies in the EPR of  $\text{Cr}^{5+}$  in  $\text{KD}_2\text{AsO}_4$  and  $\text{KD}_2\text{PO}_4$ . Are interpretation of the slow dynamics. // Chem. Phys. Lett. 1978. V. 58, N 4. P. 553 - 556.
55. Kato T. and Abe R. Elektron Spin Resonance of  $\text{Cu}^{2+}$  Doped in TGS. //J.Phys.Soc.Japan.1973. V.35, N6. P.1643-1648.
56. 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.
57. Перекалина З.Б., Климова А.Ю., Беляев Л.М. Оптическая активность  $\text{KLiSO}_4$  с примесью хрома. // Кристаллография, 1978. Т. 23, вып.1. С. 124-127.

58. Reddy K.M., Jacob A.S., Reddy B.Y. Optical absorption spectra of  $\text{Cu}^{2+}$  in bronhanite. // *Phys. Stat. Sol.* 1987. V.139, N2. P.K145-K150.
59. Jeffers F., Wigen P.E., Cowen J.A. Electron spin resonance in irradiated  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ . // *Bull. Amer. Phys. Soc.* - 1961. – Ser. II. –V.6. –No.2.-P. 118.
60. Kohin R.P., Ovenall D.W. ESR in electron- irradiated  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  and  $\text{KD}_2\text{PO}_4$ . // *Bull. Amer. Phys. Soc*
61. Hughes W.E., Moulton W.G. . Electron spin resonance of irradiated  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  and  $\text{KD}_2\text{PO}_4$ . // *J. Chem. Phys.* - 1963. – Ser.-V. 39. –No. 5.-P. 1359-1360.
62. Tsuchida K., Abe R., Naito M. Electron spin resonance of gamma – irradiated  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ . // *J. Phys. Soc. Japan.* -1973. -V. 35. –No. 3. -P. 806-809.
63. Duvarney R.C., Kohin R.P. Domain switching in irradiated ferroelectric  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  observed by electron spin resonance. // *Phys. Rev. Lett.* - 1968. – V.20. –No. 6. -P.259-262.
64. McMillan J.A., Clemens J.M. Paramagnetic and optical studies of radiation damage centres in  $\text{K}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$ . // *J. Chem. Phys.* - 1978. -V. 68. – No. 8. -P. 3627-3631.
65. Tsuchida K., Abe R. Anomaly of ESR line width in irradiated  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  and  $\text{KD}_2\text{PO}_4$ . // *J. Phys. Soc. Japan.* -1975. -V. 38. –No. 6. -P. 1687-1690.
66. Каменский Н.Е., Вотинов М.П., Берковский Б.П., Лужков В.М. Радиационные центры в монокристаллах  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{KD}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{RbH}_2\text{PO}_4$  по данным ЭПР спектроскопии. // *Материалы Всесоюзной конференции «Физика диэлектриков и перспективы ее развития».* -Ленинград. Т.1.-1973.-С.37.
67. Свиридов Д.Т., Свиридова Р.К., Смирнов Ю.Ф. Оптические спектры ионов переходных металлов в кристаллах. –М.: Наука. -1976. -276 с.
68. Вонсовский С.В., Грум – Гржимайло С.В., Черепанов В.И., Мень А., Свиридов Д.Т., Смирнов Ю.Ф., Никифоров А.Е. Теория кристаллического поля и оптические спектры примесных ионов с незаполненной d – оболочкой. –М.: Наука. – 1969. – 179 с.
69. Tanabe Y., Sugano S. On the absorption spectra of complex ions. // *J. Phys. Soc. Japan.* -1954. -V. 9. –No. 5. -P. 753-780.
70. Wood D.L., Ferguson J., Konx K., Dillon J.F. Crystal – field spectra of  $d^{3,7}$  ions. Spectrum of  $\text{Cr}^{3+}$  in various octahedral crystal fields. // *J. Chem. Phys.* - 1963. -V. 39. –No. 4. -P. 890-898.
71. Trappeniers N.J., Stibbe F.S., Kao J.L. Optical absorption spectrum of  $\text{Cr}^{3+}$  ions doped in  $\text{CsCl}$ . // *Phys. Stat. sol. (b).* – 1981. V. 105. – No. 1. –P. 243-247.
72. Blume M., Watson R.E. Theory of spin –orbit coupling in atoms. II. Comparison of theory with experiment. // *proc. Roy. Sos.*-1963. –V. A271. – No. 1347. –P. 565-578.

73. Вейсс Р. Физика твердого тела. –М.: Атомиздат, 1968. 456 с.
74. Krishnamurthy M.V. ESR study of gamma – irradiated single crystals of  $K_2Cr_2O_7$ . // J. Phys. And Chem. Solids. 1974. V. 35. No 4. P. 606-608.
75. Constantinescu O., Pascaru I. and Constantinescu M. ESR study of some Cr (VI) irradiated compounds. //Rev. Roum. Phys. 1968. V.13. No 7. P. 607-614.
76. Грунин В.С., Патрина И.Б., Зонн З.Н. Примеси и локализация электронов в  $Na_2Mo_2O_7$  по данным ЭПР. //ДАН СССР. 1982. Т. 262. №5. С. 1166-1167.
77. Эткинс П., Саймонс М. Спектры и строение неограниченных радикалов. -М.: Мир, 1970. 310 с.
78. Schonland D.S. On the Determination of the principal g – values in Electron Spin Resonance. // Proc. Phys. Soc. 1959. V. 73. Pt. 5. No 473. P.788-792.
79. Banks E., Greendlatt M., McGarvey B.R. ESR and optical spectroscopy of  $CrO_4^{3-}$  in chlorospodiosite. //J. Chem. Phys. 1967. V. 47. no 10. P. 3772 – 3780.
80. Будылин Б.В., Воробьев А.А. Действие излучений на ионные структуры. -М.: Госатомиздат, 1962. 167 с.
81. Булка Г.Р., Винокуров В.М., Кузьмин Э.А., Хаританов Ю.А., Белов Н.В. Локализация протонов в кристаллических структурах  $Na_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$  и  $Li_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$  при помощи протонного магнитного резонанса. // Кристаллография. 1973. Т. 18. №5. С. 984-987.
82. Kuz'min E.A., Ijukhin V.V., Kharitonov Yu.A., Belov N.V. Crystal Structure of  $K_2Cr_2O_7$  and a Structural Aspect of its Morphology. //Krist. Und Tehn. 1969. V.4. No 4. P. 441-461.
83. Хаританов Ю.А., Кузьмин Э.А., Белов Н.В. Определение кристаллической структуры натрового хромпика  $Na_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$ . //Кристаллография. 1970. Т. 15. №5. С. 942-948.
84. Мейлман М.Л., Самойлович М.И. Введение в спектроскопию ЭПР активированных монокристаллов. -М.: Атомизат, 1977. 266 с.
85. McGarvey B.R. Electron spin resonance of metal complexes. London: Pt. I. Adam Hilger Ltd, 1969.
86. Мак – Гарви Б.Р. Электронный парамагнитный резонанс комплексных соединений переходных металлов. Каррингтон А., Мак – Лечлан А.Д. Магнитный резонанс и его применение в химии. -М.: Мир, 1970. С. 341-441.
87. Muller K.A. Hyperfine structure constant A for iron group impurities in crystals. //proc. XVI – th congress AMPERE. Bucharest, 1970.
88. McGarvey B.R. The isotropic hyperfine interaction. //J. Phys. Chem. 1967. V.71. No 11. P.51-67.

## ГЛАВА 5. СЕРНО-КИСЛОРОДНЫЕ РАДИКАЛЫ В ОБЛУЧЕННЫХ КРИСТАЛЛАХ СЛОЖНЫХ СОЕДИНЕНИЙ СУЛЬФАТОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

Воздействие радиации на кристаллы приводит к изменению их дефектной структуры и, как следствие, физических и химических свойств. Установление природы процессов создания и преобразования дефектной структуры кристаллов, обусловленных радиацией, связи радиационно-индуцированной дефектности с изменением свойств кристаллов является одной из важных задач радиационной физики твердого тела. Практический интерес к таким исследованиям обусловлен необходимостью решения проблем повышения надежности приборов и устройств, работающих в поле радиации, перспективностью радиационных технологий, позволяющих целенаправленно модифицировать свойства материалов.

Центры окраски, возникающие при воздействии ионизирующей радиации на сульфатные кристаллы, в подавляющем большинстве образуются в процессе радиолиза с захватом электронов или дырок. Эти центры образуются, как правило, на примесных дефектах или вблизи их, являясь, таким образом, своеобразными индикаторами микро-изоморфных замещений в структуре кристалла. Взаимодействия ионизирующей радиации (рентгеновское и  $\gamma$ -излучение) с веществом происходят тремя основными путями: комптоновское рассеивание, фотоэлектрическое поглощение и образование электронно-позитронных пар. Процессы образования фотоэлектронов и комптоновских электронов дают свободные электроны и дырки, которые, двигаясь по решетке кристалла, захватываются в областях с эффективным положительным или отрицательным зарядом.

При исследовании серно-кислородных радикалов для правильной идентификации применялся метод ЭПР в комплексе с оптической спектроскопией и термолюминесценцией. В данной главе представлены результаты исследования ион-радикалов в монокристаллах  $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{LiKSO}_4$ ,  $\text{LiNaSO}_4$  и  $\text{KNaSO}_4$  при рентгеновском облучении.

## 5.1. Серно-кислородные радикалы в облученных кристаллах моногидрата сульфата лития с примесью хрома

Выращенные при различных условиях синтеза беспримесные кристаллы  $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , облученные разными видами излучения, изучены в ряде работ [1-3]. Нами изучены спектры ЭПР облученных рентгеновским излучением кристаллов  $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  с примесью трехвалентного хрома. Спектр состоит из семи линий. Две дублетные линии (D и E) и одна триплетная линия (F) расположены в области сильных магнитных полей относительно линии ДФПГ. Изотропная линия С по положению в магнитном поле почти совпадает с эталонной линией. Около изотропной линии в области низких магнитных полей расположена слабоанизотропная линия, угловая зависимость положения которой могла быть исследована только после упрощения спектра в результате отжига (В линия). Кроме отмеченных линий в спектре имеются еще две линии ( $A_1$  и  $A_2$ ), расположенные в области низких магнитных полей относительно изотропной линии.

Сравнение спектров ЭПР облученных чистых и содержащих примесь хрома кристаллов сульфата лития показывает, что линии, обозначенные  $A_1$ ,  $A_2$ , В, С, наблюдаются как у чистых, так и у примесных кристаллов (рис.5.1,а, 5.1,б). Поэтому можно полагать, что появление их связано с наличием в облученных кристаллах серно-кислородных радикалов. Линии D, E, F присутствуют только в спектре кристаллов, содержащих примесь хрома, значит, они связаны с центрами, в состав которых прямо или косвенно входят ионы хрома.

Сопоставление наших данных с опубликованными результатами других исследований, полученных на чистых кристаллах сульфата лития, выращенных при различных температурах, показывает, что линии В и С наблюдаются только у кристаллов, выращенных при температуре около  $60^\circ\text{C}$ , тогда как линии  $A_1$  и  $A_2$  наблюдаются как у кристаллов, выращенных при температуре  $60^\circ\text{C}$ , так и у кристаллов, выращенных при комнатной температуре [3,4].

Угловые зависимости линий  $A_1$  и  $A_2$  одинаковы, при отжиге эти линии исчезают одновременно. Это дает основание полагать, что линии  $A_1$  и  $A_2$  обусловлены радикалами одного и того же вида. Главные значения g-тензора для этих линий равны 2,0324; 2,0126 и 2,0019. Харихаран и Собханадри [3,7] показали, что главные значения g-фактора для радикала  $\text{SO}_4^-$  равны 2,0320, 2,0078 и 2,0115 в кристаллах сульфата натрия, выращенных при  $60^\circ\text{C}$ ; приведенные данные свидетельствуют о довольно сильной анизотропии g-фактора радикала  $\text{SO}_4^-$ , в нашем случае g-фактор линий  $A_1$  и  $A_2$  также обнаруживает довольно сильную анизотропию, и его главные значения близки к вышеприведенным значениям для радикала  $\text{SO}_4^-$ . Это позволяет нам приписать линии  $A_1$  и  $A_2$  радикалу  $\text{SO}_4^-$ .

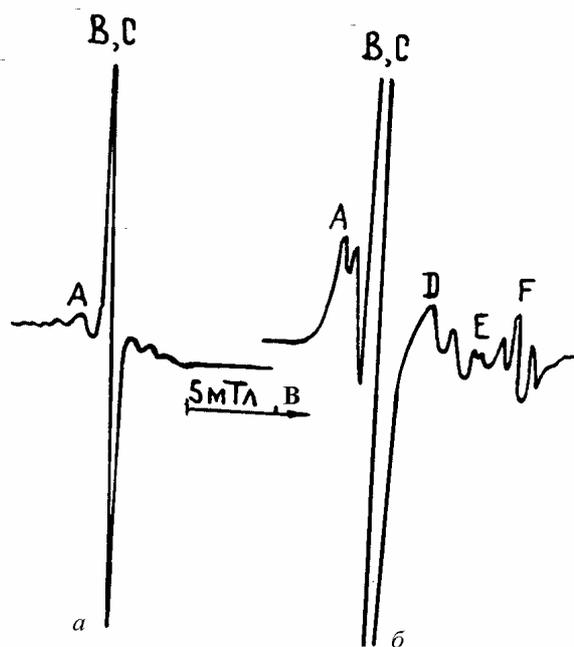


Рис.5.1. Спектры ЭПР облучённых кристаллов  $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , снятые в плоскости "bc" при комнатной температуре. Направление оси  $b$  составляет с направлением внешнего магнитного поля  $50^\circ$ :  $a$ —чистый кристалл;  $b$ —кристалл с примесью хрома

Линия В намного интенсивнее остальных линий спектра, имеет малую анизотропию  $g$ -фактора. Главные значения его равны 2,0116, 2,0079 и 2,0050. По данным работы [6], слабой анизотропией и близкими главными значениями  $g$ -фактора (2,0218, 2,0076 и 2,0069) обладает ион-радикал  $\text{SO}_2^-$  в сульфате натрия, в сульфате бария главные значения  $g$ -фактора для этого радикала равны 2,0270, 2,0070 и 2,0045 [8]; в сульфате натрия, выращенном при  $25^\circ\text{C}$ , они равны 2,0102; 2,0075 и 2,0013 [9]. Сопоставив полученные нами и другими исследователями результаты, мы приписали линию В ион-радикалу  $\text{SO}_2^-$ .

Линия С почти изотропна и по положению в магнитном поле практически совпадает с линией ДФПГ, то есть для нее значение  $g$ -фактора равно 2,0036. Слабоанизотропные линии с  $g=2,0036$  наблюдались при исследовании облученных сульфатов бария, стронция и некоторых каркасных алюмосиликатов и были приписаны ион-радикалам  $\text{SO}_3^-$ . Кроме того, почти во всех сульфатах при облучении различными видами излучения образуются ион-радикалы  $\text{SO}_3^-$  с изотропным  $g$ -фактором, изменяющимся от 2,0025 в  $\text{K}_2\text{SO}_4$  [10] до 2,0045 в кристалле  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  [7]. Поэтому линия С нами идентифицирована как обусловленная ион-радикалом  $\text{SO}_3^-$ .

Расчеты, проведенные в работе [11], показали, что ион-радикалу  $\text{SO}_4^-$  соответствуют полосы оптического поглощения с максимумами,

расположенными между 200 и 250 нм, а радикалам  $\text{SO}_3^-$  - в интервале 270-300 нм. По данным этих же авторов,  $\text{SO}_3^-$  центр обуславливает полосу поглощения в области 300-400 нм, но в нашем исследовании в спектре оптического поглощения облученных кристаллов никаких полос поглощения не обнаружено. Анализ экспериментальных данных работ предыдущих авторов показывает, что не всегда обнаружение серно-кислородных радикалов методом ЭПР сопровождается выявлением соответствующих полос в спектре оптического поглощения [4,9,12].

## 5.2. Серно- кислородные радикалы в $\text{LiKSO}_4$

При облучении кристаллов  $\text{LiKSO}_4$  образуется ряд парамагнитных центров. Спектр ЭПР облученного кристалла при произвольной ориентации довольно сложен. Вид спектра существенно упрощается, когда магнитное поле направлено параллельно одной из осей кристалла. Несмотря на некоторые различия в интенсивностях, количество линий в спектрах ЭПР при различных температурах остается одинаковым.

Спектр ЭПР, измеренный при комнатной температуре в плоскости “ $ab^*$ ”, когда кристаллографическая ось “ $a$ ” кристалла расположена параллельно направлению внешнего магнитного поля, показан на рис.5.2. Линии, условно обозначенные в спектре А и X, являются анизотропными, а линии С и F- изотропными. Отметим, что значение g-фактора изотропной линии С равно значению g-фактора эталона ( $g=2,0036$ ).

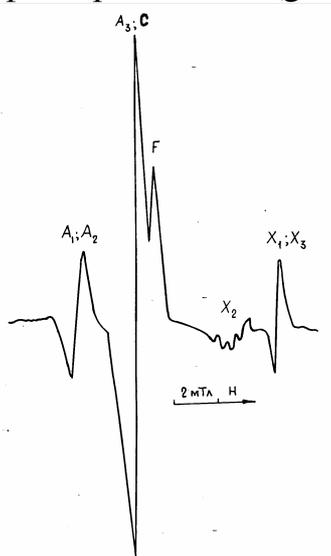


Рис. 5.2. Спектр ЭПР  $\text{LiKSO}_4$ ,  $B//a$ .  $T=300\text{K}$

На рис.5.3 показаны угловые зависимости положения линий в спектре ЭПР облученных кристаллов  $\text{LiKSO}_4$  в плоскости “ $ab$ ”. Как видно из этого рисунка, положения линий в магнитном поле повторяются через каждые  $60^\circ$ , что характерно для гексагональных кристаллов.

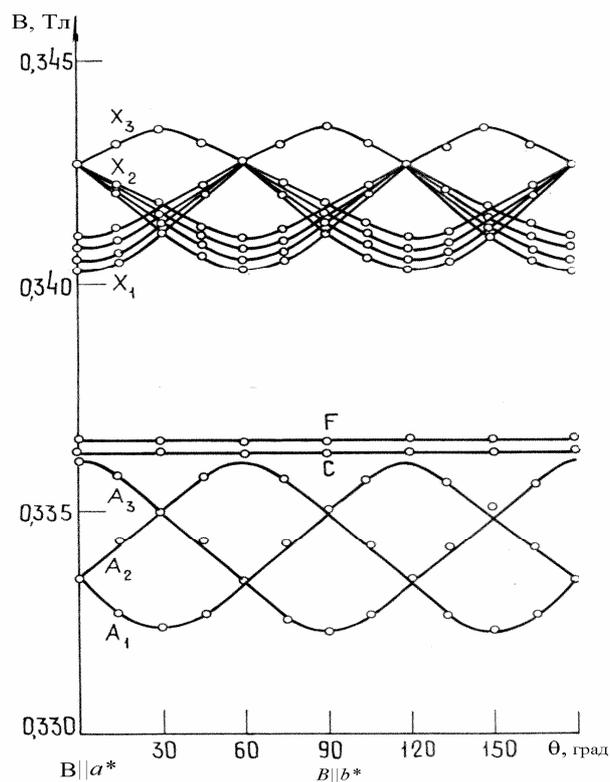


Рис.5.3. Угловые зависимости положения линий облучённых кристаллов  $\text{LiKSO}_4$ , снятые при  $T=300\text{K}$  в плоскости " $ab^*$ "

Угловая зависимость линий групп А и Х хорошо описывается спин-гамильтонианом для  $S=\frac{1}{2}$ . Главные значения g-фактора и направляющие косинусы главных направлений относительно ортогональных осей  $ab^*c$ , определенные методом Шонланда, приведены в табл.5.1.

Таблица 5.1

Главные значения g-факторов и направляющие косинусы главных направлений для парамагнитных центров в облученных кристаллах  $\text{LiKSO}_4$ , при  $T=300\text{K}$

Линия	Главные значения g-фактора	Направляющие косинусы относительно осей		
		a	b*	c
A <sub>1,2</sub>	2,0039	μ 0,5	0,866	0
	2,0174	0	0	1
	2,0277	±0,866	0,5	0
A <sub>3</sub>	2.0039	1	0	0
	2,0174	0	0	1
	2,0277	0	1	0
X <sub>1</sub>	1,9593	0	0	1
	1,9598	0	1	0
	1,9757	1	0	0

X <sub>2,3</sub>	1,9619	±0,8639	0,5037	0
	1,9738	μ 0,5030	0,8642	0
	1,9759	0	0	1
F	2,0023	изотропная		
C	2,0036	изотропная		

ось  $b^*$  перпендикулярно плоскости  $ca$ .

Анализ табличных данных и угловых зависимостей в других плоскостях показывает, что значения  $g$ -факторов для всех трех линий группы А равны друг другу. Поэтому все три линии -  $A_1$ ,  $A_2$  и  $A_3$  - приписаны одному и тому же центру. Сравнение с данными других авторов, полученными при изучении различных сульфатов, позволяет идентифицировать этот парамагнитный центр как ион-радикал  $SO_4^-$ .

Высокополевые линии  $X_1$ ,  $X_2$  и  $X_3$  также обусловлены одним и тем же центром, который локализован в трех различных положениях в решетке. При определенных ориентациях каждая из линий  $X_1$ ,  $X_2$  и  $X_3$  расщепляется на четыре компоненты с соотношением интенсивностей 1:1:1:1. Максимальное расщепление между составляющими квартетной линии равно 0,6 мТл. Такое расщепление одиночной линии имеет место при взаимодействии центра, ответственного за линию X, с ядром, имеющим спин  $-\frac{3}{2}$ . Такими изотопными ядрами в  $LiKSO_4$  являются ядра  $^7Li$  (естественное содержание 92,58%),  $^{35}K$  (естественное содержание 93,1%),  $^{33}S$  (естественное содержание 0,67%).

Поскольку содержание  $^{33}S$  очень мало, взаимодействие с серой можно из рассмотрения исключить. Содержание обладающих магнитными моментами ядер изотопов нуклидов лития и калия почти одинаково, поэтому взаимодействие с ними равновероятно, то есть центр X расположен либо по соседству с  $^7Li$ , либо рядом с  $^{35}K$ .

Высокополевые линии X, характеризующиеся аксиально-симметричным  $g$ -фактором, могут быть обусловлены либо электронами, локализованными на вакансиях, либо примесными ионами металла, которые захватывают электрон в процесс облучения и становятся парамагнитными.

При сопоставлении спектров ЭПР облученных кристаллов  $LiKSO_4$  и  $LiKSO_4-Cr^{3+}$ , которые подвергались облучению одинаковыми дозами, обнаружено, что интенсивность линии X в примесном кристалле в 60 раз больше, чем в беспримесном кристалле. Природа центра X до конца неясна, но исследование этих линий помогло нам разобраться в совокупности спектров, создаваемых различными парамагнитными центрами в кристалле, и выделить линии, связанные с изменением валентности примесного иона  $Cr^{3+}$  в результате облучения.

Изотропная линия C, наблюдаемая в облученных кристаллах  $LiKSO_4$ , имеет значение  $g=2,0036$ , что совпадает со значением  $g$ -фактора для ДФПГ. Эта величина близка к значению  $g$ -фактора ион - радикала  $SO_3^-$  в других изученных сульфатах [9,12,13], поэтому можно полагать, что линия C обусловлена этим ион-радикалом, образовавшимся при облучении.

Изотропная линия F, совпадающая по положению в магнитном поле с положением линии свободного электрона, нами приписана электрону, захваченному анионной вакансией. В спектре ЭПР облученных кристаллов с примесью  $\text{Cr}^{3+}$  данная линия не появляется. Отсутствие линии F в спектре ЭПР облученных примесных кристаллов объясняется уменьшением вероятности образования анионных вакансий при введении  $\text{Cr}^{3+}$ .

В работе Банзала [14] сообщалось, что при понижении температуры до 201К в структуре  $\text{LiKSO}_4$  имеет место фазовый переход. Наблюдаемая при комнатной температуре гексагональная ( $C_6^h$  - P6<sub>3</sub> c) фаза при 201К переходит в тригональную ( $C_{3v}^4$  - P31 c) фазу.

Сравнение спектра ЭПР облученного кристалла  $\text{LiKSO}_4$ , снятого при температуре жидкого азота, со спектром ЭПР, снятым при комнатной температуре, показало, что при понижении температур  $\square$  положения линий C,  $\square\square$  и X почти не изменяются (рис.5.4 и 5.5). Что касается спектров ЭПР ион-радикалов  $\text{SO}_4^-$ , то, как будет показано ниже, при изменении температуры исследования от 300 К до 77 К заметно изменяется как количество линий группы A, так и значения их g-факторов и направляющие косинусы главных направлений.

Из рис. 5.4 хорошо видно, что в плоскости "ab" линии  $A_1$ ,  $A_2$  и  $A_3$  одинаково анизотропны и максимумы (минимумы) кривых, описывающих угловые изменения их положений, смещены относительно друг друга одинаково (на  $60^\circ$ ), что является характерным для тригональной фазы кристалла  $\text{LiKSO}_4$ .

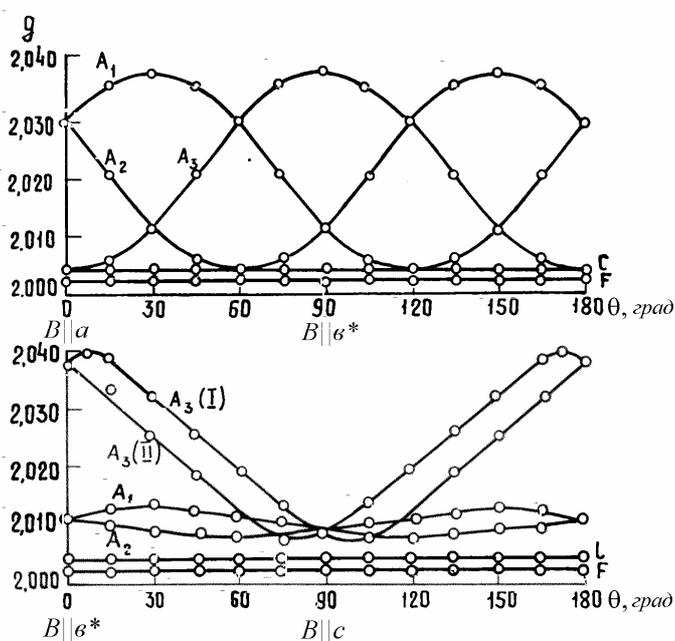


Рис. 5.4. Угловые зависимости положения линий ЭПР в плоскостях "ab\*" и "b\*c\*" кристалла  $\text{LiKSO}_4$ . При  $T=77\text{K}$

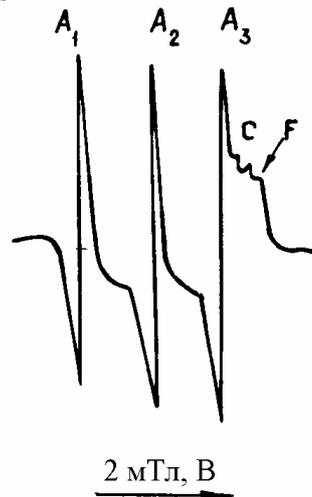


Рис. 5.5. Спектр ЭПР, снятый в плоскости "ab\*", когда угол между осью *a* и направлением магнитного поля составляет 20°. T=77 К

В плоскости "*b*\**c*" линии  $A_1$ ,  $A_2$  менее анизотропны, чем линия  $A_3$ . Линия  $A_3$  в этой плоскости представляет собой дублет; компоненты дублета  $A_3(I)$  и  $A_3(II)$  одинаково анизотропны, максимумы их угловых зависимостей смещены относительно друг друга на 20°. Это свидетельствует о том, что парамагнитные центры, обуславливающие линию  $A_3$ , находятся в решетке в различных положениях, эквивалентных в отношении вращения вокруг оси "С" и неэквивалентных в отношении вращения вокруг оси "а". Линия  $A_3(I)$  и  $A_3(II)$  имеют примерно одинаковые интенсивности и каждая из них вдвое слабее линий  $A_1$  и  $A_2$ .

В плоскости "*ca*" угловые зависимости положения линий  $A_1$  и  $A_2$  точно такие же, как и дублетной линии  $A_3$  в плоскости "*b*\**c*", только являются их зеркальным отражением. Анизотропия линии  $A_3$  в плоскости "*ca*" выражена слабее.

Анализ полученных данных позволяет предположить, что линии  $A_1$  и  $A_2$  также являются дублетами и в плоскости "*ca*" распадаются на компоненты  $A_1(I)$  и  $A_1(II)$ ,  $A_2(I)$  и  $A_2(II)$ . Однако вместо ожидаемых четырех линий наблюдаются лишь две линии  $A_1$ ,  $A_2$ , так как сигналы ЭПР от этих центров взаимно налагаются. Логичность такого заключения становится очевидной, если рассмотреть приведенные в табл. 5.2. направляющие косинусы главных направлений для этих центров.

Таблица 5.2.

Главные значения g-факторов и направляющие косинусы главных направлений для парамагнитных центров  $A_i$  при 77К

Линия	Главные значения g-фактора	Направляющие косинусы относительно осей		
		$a$	$b^*$	$c$
$A_1$	2,0016	0,4319	0,7636	0,4799
	2,0076	0,2289	0,4236	-0,8765
	2,0381	-0,8724	0,4873	$\pm 0,0381$
$A_2$	2,0016	-0,4319	0,7636	0,4799
	2,0076	0,2289	-0,4236	0,8765
	2,0381	0,8724	0,4873	$\pm 0,0381$
$A_3$	2,0037	0,0000	$\pm 0,1503$	0,9886
	2,0075	1,0000	0,0000	0,0000
	2,0387	0,0000	0,9855	$\pm 0,1696$

ось  $b^*$  перпендикулярно плоскости " $ca$ "

Равноудаленность главных направлений центров, ответственных за линии  $A_1$  и  $A_2$ , от осей координат приводит к тому, что сигналы центров  $A_1(I)$  и  $A_2(II)$ ,  $A_1(II)$  и  $A_2(I)$  попарно совпадают. Справедливость заключения о дублетности всех трех линий группы А подтверждается тем, что при произвольной ориентации кристалла в спектре ЭПР наблюдается все шесть линий группы А с одинаковой интенсивностью.

Таким образом, при температуре жидкого азота ион-радикалы локализованы в шести ориентационно - неэквивалентных положениях в элементарной ячейке.

В работе Фонсека и других [15], исследованы облученные рентгеновским излучением при температуре жидкого азота кристаллы  $LiKSO_4$ . В спектре ЭПР наблюдались линии, обусловленные ион-радикалами  $SO_4^-$  локализованными в трех ориентационно неэквивалентных положениях, и при 300 К, и при 77К. Обнаружение всего трех ориентационно неэквивалентных положений ион-радикалов при температуре жидкого азота противоречит нашим результатам и объясняется тем, что угловые зависимости положений линий в работе [15] были изучены только в плоскости " $ab$ ", поэтому расщепление каждой линии, обусловленной ион-радикалом  $SO_4^-$ , на две составляющие не было обнаружено. Анализ значений g-факторов ион радикалов  $SO_4^-$  при комнатной температуре и температуре жидкого азота, приведенный в работе Фонсека, показывает, что при понижении температуры анизотропия линий ЭПР центров  $SO_4^-$  заметно увеличивается. Если при комнатной

температуре значения  $g$ -фактора были равны:  $g_1=2,0044$ ,  $g_2=2,0198$  и  $g_3=2,0294$ , то при 77К они имели следующие значения:  $g_1=2,0020$ ,  $g_2=2,0083$  и  $g_3=2,0399$ . Сравнение данных Фонсека с нашими данными показывает, что, несмотря на разные условия образования ион-радикалов  $SO_4^-$  значения  $g$ -факторов почти совпадают друг с другом.

Следует отметить, что после облучения кристаллы  $LiKSO_4$  остаются такими же прозрачными, как и до облучения. Исследование оптических спектров облученных кристаллов  $LiKSO_4$  при комнатной температуре и температуре жидкого азота показало, что в спектре полосы поглощения характеризующие серно-кислородные радикалы  $SO_4^-$ ,  $SO_3^-$  и  $SO_2^-$  не обнаружены.

### 5.3. Радикалы в кристаллах $LiNaSO_4$

Необлученные кристаллы смешанного сульфата лития-натрия прозрачны во всей видимой и ультрафиолетовой области спектра. При облучении кристаллы приобретают пурпурную окраску. Появление окраски у кристаллов  $LiNaSO_4$  при облучении отличает данный кристалл от кристаллов  $Li_2SO_4 \cdot H_2O$  и  $LiKSO_4$ , которые после радиационного воздействия остаются прозрачными. Из результатов предыдущих исследований известно, что в спектре оптического поглощения облученных кристаллов  $Li_2SO_4 \cdot H_2O$  [4] и  $K_2SO_4$  [16] никаких полос оптического поглощения, обусловленных серно-кислородными радикалами, не было обнаружено, хотя наличие этих центров было определено методом ЭПР. Кристаллы же  $LiNaSO_4$  при облучении становились пурпурными, как и облученные кристаллы  $Na_2SO_4$  [5]. Отсюда можно сделать вывод о том, что приобретение окраски кристаллами  $LiNaSO_4$  при рентгеновском облучении связано с наличием в структуре ионов натрия.

В спектре оптического поглощения облученных кристаллов  $LiNaSO_4$  обнаружены полосы поглощения с максимумами при 230, 320, 450 и 660 нм. Полоса поглощения при 230 нм нами приписана ион-радикалу  $SO_3^-$ . В спектре облученного кристалла  $Na_2SO_4$  центр  $SO_3^-$  характеризовался полосой поглощения с максимумом при 226 нм [5].

В спектре облученного кристалла сульфата натрия была обнаружена полоса поглощения при 329 нм, которая была приписана ион-радикалу  $SO_2^-$  [5]. В спектре оптического поглощения облученных кристаллов квасцов ион радикалу  $SO_2^-$  соответствовала полоса поглощения с

максимумом при 370 нм [17]. Исходя из этого, полосу поглощения при 320 нм, наблюдаемую в спектре оптического поглощения облученных кристаллов  $\text{LiNaSO}_4$ , мы отнесли к ион-радикалу  $\text{SO}_2^-$ .

В работе Харихарана, где изучались спектры оптического поглощения облученных кристаллов  $\text{NaSO}_4$ ,  $\text{O}_3^-$  характеризовался полосой поглощения при 476 нм [12]. Поэтому полосу поглощения при 450 нм можно отнести к центру  $\text{O}_3^-$ .

В спектре ЭПР облученных кристаллов  $\text{LiNaSO}_4$ , снятом при комнатной температуре, наблюдается семь линий различной интенсивности, которые условно обозначены как линии  $A_{1-4}$ ,  $B_{1,2}$  и  $C$  (рис. 5.6,а). Линия  $C$ , полуширина которой равна 1 мТл, является суперпозицией нескольких линий. При понижении температуры исследования до температуры жидкого азота линия  $C$  сужается настолько, что вместо одной линии наблюдается три линии –  $D_1$ ,  $D_2$  и  $C$  (рис.5.6,б). Полуширина линии  $C$  при температуре жидкого азота равна всего 0,3 мТл.

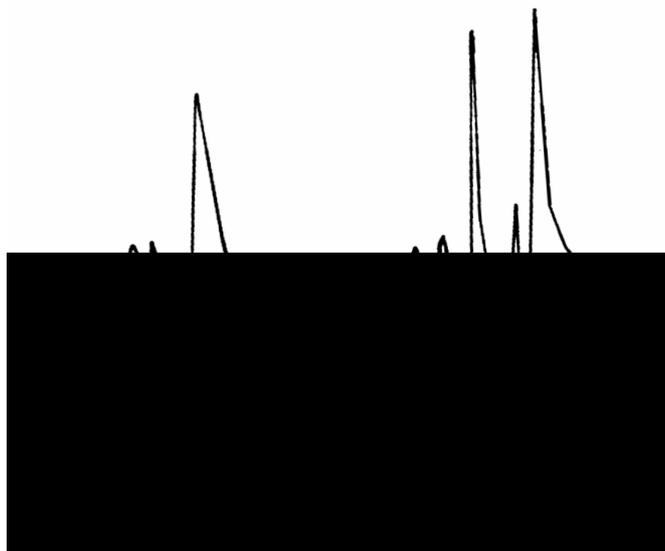


Рис.5.6. Спектры ЭПР облученных кристаллов  $\text{LiNaSO}_4$ , снятые при комнатной температуре (а) и при температуре жидкого азота (б) в плоскости "са", когда ось "с" составляет  $30^\circ$  с направлением внешнего поля

Анализ угловой зависимости линий ЭПР облученных при комнатной температуре кристаллов  $\text{LiNaSO}_4$  (рис.5.7) показывает, что группы линий  $A$  и  $B$  описываются спин-гамильтонианом аксиальной симметрии со спином  $S = \frac{1}{2}$ :

$$\vec{H} = \beta [g_{\perp}(B_x \vec{S}_x + B_y \vec{S}_y) + g_{\parallel} B_z \vec{S}_z] \quad (5.1)$$

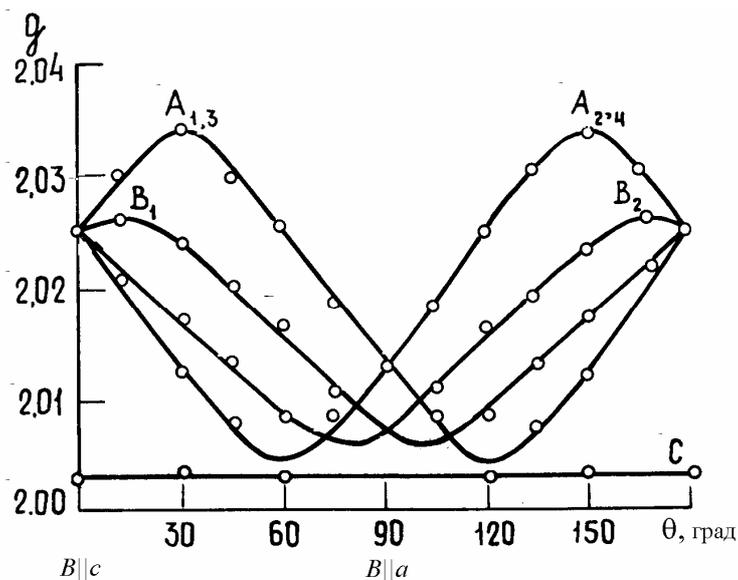


Рис.5.7. Угловая зависимость положений линий ЭПР облучённых кристаллов  $\text{LiNaSO}_4$  в плоскости "ca", снятой при 300 К

Значения  $g$ -факторов были равны:  $g_{\parallel}=2,0053$ ,  $g_{\perp}=2,0341$  для линий  $A_{1-4}$  и  $g_{\parallel}=2,0074$ ,  $g_{\perp}=2,0268$  для линий  $B_{1,2}$ . Линии  $C$  являются изотропными и обладают  $g$ -фактором 2,0045.

Сопоставление снятых при различных температурах спектров ЭПР (рис.5.6,а,б) и угловых зависимостей (рис.5.7 и 5.8) показывает, что при понижении температуры исследования до температуры жидкого азота в спектре ЭПР появляются линии, которые при комнатной температуре не наблюдались.

Выше отмечено, что сужение ЭПР-линий при температуре жидкого азота позволяет регистрировать изменения положений линий  $D_{1,2}$  при вращении кристалла во внешнем магнитном поле. Кроме этих линий наблюдалась изотропная линия  $E$  со значением  $g$ -фактора, равным 2,0204 и линии, условно обозначенные  $A_{5,6}$ , которые имеют угловые зависимости, сходные с угловыми зависимостями линий  $A_{1-4}$ . Линии групп  $A_{1-4}$  и  $B_{1,2}$ , наблюдаемые при комнатной температуре, наблюдаются и при температуре жидкого азота, но они становятся более анизотропными и их угловые зависимости описываются спин-гамильтонианом ромбической симметрии. Главные значения  $g$ -факторов и направляющие косинусы главных направлений линий, зарегистрированных при температуре жидкого азота, приведены в табл.5.3.

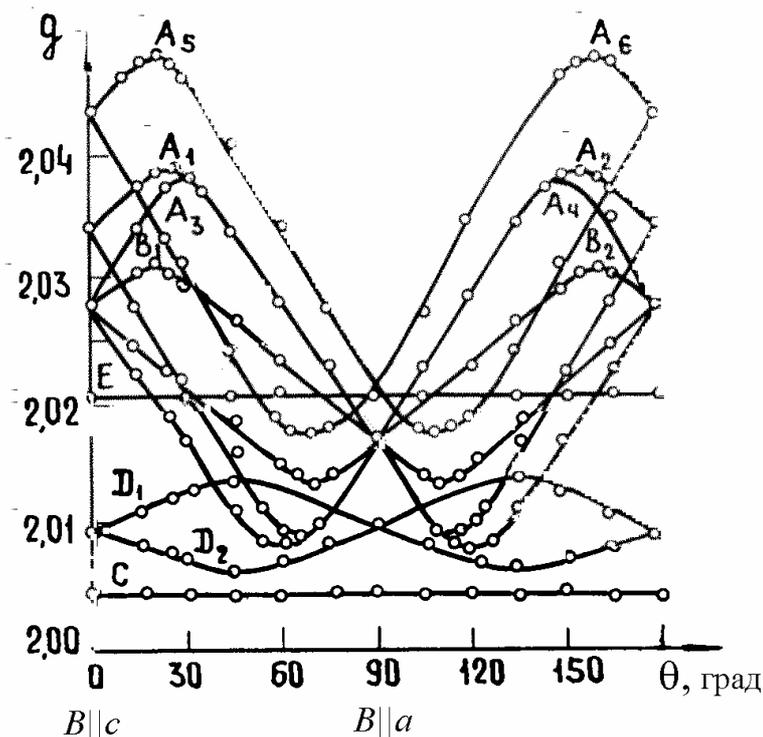


Рис.5.8. Угловая зависимость положений линий ЭПР облучённых кристаллов  $\text{LiNaSO}_4$  в плоскости "ca", снятой при 77 К.

Интенсивная изотропная линия С с  $g=2,0045$  принадлежит ион-радикалу  $\text{SO}_3^-$ . Подобный радикал с  $g=2,004$  Субба и др. [18] наблюдали в гамма-облученных солях, содержащих ионы  $\text{SO}_3^-$ . Громов и Мортон также наблюдали идентичный радикал в облученных кристаллах  $\text{K}_2\text{SO}_4$  [13] с изотропным  $g$ -фактором 2,0033. Однако сверхтонкая структура от  $^{33}\text{S}$ , присутствующая в спектре ЭПР радикала  $\text{SO}_3^-$  по данным авторов [19], не наблюдается в случае  $\text{LiNaSO}_4$ . Это объясняется низким естественным содержанием изотопа  $^{33}\text{S}$  (0,74%). Однако присутствие полосы с максимумом при 226 нм в спектре поглощения облученных  $\text{LiNaSO}_4$ , линия отжигается при той же температуре, что и линия С в спектре ЭПР, служит подтверждением того, что линия С обусловлена центром  $\text{SO}_3^-$ .

Таблица 5.3

Главные значения  $g$ -факторов и направление косинусы главных направлений центров в  $\text{LiNaSO}_4$

Линия	Главные значения $g$ -факторов	Направляющие косинусы относительно осей		
		$a$	$b^*$	$c$
A <sub>1</sub>	2,0058	-0,6539	-0,5209	0,5209
	2,0143	-0,7448	-0,7448	0,1821
	2,0429	0,3797	0,3797	0,8340
A <sub>2</sub>	2,0048	0,6418	0,5511	0,5332
	2,0158	0,6550	0,7443	0,1303

	2,0425	0,3987	-0,3771	0,8359
A <sub>3</sub>	2,0102	0,9053	-0,1927	0,3786
	2,0174	-0,1882	-0,9386	0,2893
	2,0409	-0,3809	0,2861	0,8792
A <sub>4</sub>	2,0111	-0,9237	0,2589	0,2824
	2,0162	0,0984	0,9286	0,3578
	2,0412	0,3703	-0,2659	0,8901
A <sub>5</sub>	2,0148	0,4483	-0,8311	0,3290
	2,0236	0,8272	0,5215	0,2156
	2,0483	-0,3265	0,2268	0,9158
A <sub>6</sub>	2,0140	-0,5471	0,7654	0,3389
	2,0247	-0,7692	-0,6015	0,2156
	2,0480	0,3302	-0,2288	0,9158
B <sub>1</sub>	2,0101	0,2559	-0,9632	0,0802
	2,0239	0,9078	0,1873	0,3702
	2,0312	-0,3339	0,1649	0,9281
B <sub>2</sub>	2,0098	-0,3698	0,9281	0,0425
	2,0137	-0,8694	-0,3549	0,3440
	2,0310	0,3278	-0,1125	0,9380
Д <sub>1</sub>	2,0062	0,6044	-0,0070	0,7959
	2,0112	-0,5330	-0,8476	0,0106
	2,0162	-0,5921	0,5307	0,6053
Д <sub>2</sub>	2,0052	-0,6211	0,0081	0,7837
	2,0105	0,4813	0,8594	0,1728
	2,0151	0,6185	-0,5113	0,5966

Ось  $b^*$  перпендикулярно плоскости "ca".

Линия, условно обозначенная буквой Д<sub>1,2</sub>, значительно интенсивнее, чем другие линии. Для них характерна очень малая анизотропия g-фактора, главные значения которого были равны 2,0057; 2,0108 и 2,0157 (среднее значение 2,0107). Эти линии принадлежат радикалу O<sub>3</sub><sup>-</sup>. Согласно авторам [4,6] радикалы O<sub>3</sub><sup>-</sup> в облученных кристаллах Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O имеют главные значения g-факторов 2,0078; 2,0112 и 2,0139.

Как было отмечено выше, в спектре оптического поглощения облученных кристаллов LiNaSO<sub>4</sub> наблюдалась полоса поглощения с максимумом при 320 нм, приписываемая ион-радикалу SO<sub>2</sub><sup>-</sup>. Главные значения g-факторов линий В<sub>1,2</sub> близки к значениям g-факторов для ионов SO<sub>2</sub><sup>-</sup> в других сульфатах (см. табл.5.1). Изучение угловых зависимостей показывает, что в элементарной ячейке имеется два возможных положения радикалов SO<sub>2</sub><sup>-</sup>.

Линии группы  $A_{1-6}$  обладают сходными угловыми зависимостями, и их  $g$ -факторы имеют близкие главные значения, различаясь только по значениям направляющих косинусов главных направлений. При этом между линиями  $A_{1-4}$  и  $A_{5,6}$  имеются и существенные отличия. Во-первых, если линии  $A_1, A_2, A_3$  и  $A_4$  наблюдаются даже при комнатной температуре, то для обнаружения линий  $A_{5,6}$  необходимы низкотемпературные измерения. Во-вторых, интенсивности линий  $A_{1-4}$  намного больше, чем интенсивности линий  $A_{5,6}$ . На основании сравнения значений  $g$ -факторов ион-радикалов  $SO_4^-$  в различных матрицах все линии группы  $A$  можно связать с ион-радикалами  $SO_4^-$ , локализованными в шести ориентационно неэквивалентных положениях в решетке кристалла  $LiNaSO_4$ .

Интерпретация результатов низкотемпературных исследований спектров облученных кристаллов  $LiNaSO_4$  оспаривается Лееманом [20]. Лееман полагает, что нами, во-первых, перепутаны кристаллографические оси “ $c$ ” и “ $a$ ”, и, во-вторых, линии  $A_{1-4}$  и  $B_{1,2}$  должны быть обусловлены одними и теми же центрами, а линии  $A_{1-4}$  и  $A_{5,6}$  - разноименными.

Первое замечание Леемана не подтверждается нашими экспериментами по изучению изменения спектра ЭПР при непрерывном изменении температуры регистрации от 300 К до 77 К в двух ориентациях –  $B//a$  и  $B//c$  (рис.5.9).

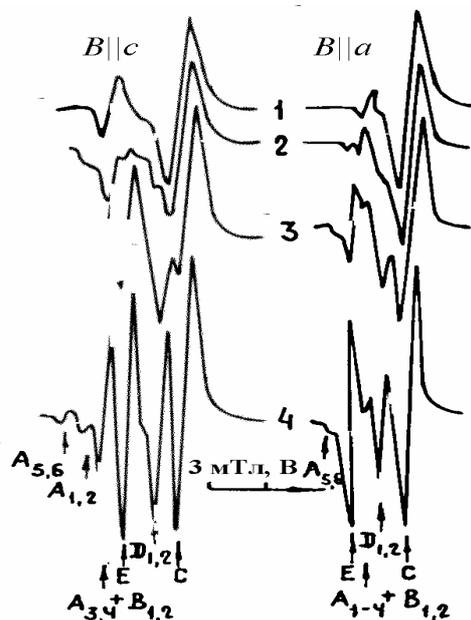


Рис.5.9. Спектры ЭПР облучённых кристаллов  $LiNaSO_4$ , зарегистрированные при  $T=300$  К (1), 173 К (2), 123 К (3) и 77 К (4)

При понижении температуры исследования до температуры жидкого азота в спектре происходят некоторые изменения. Низкополевая суммарная линия при  $B//C$  расщепляется на отдельные линии. Наблюдение при такой ориентации нескольких линий не является следствием ошибки, а вызвано изменением свойства кристаллов при изменении условий

эксперимента. Мы полагаем, что наблюдаемые изменения характера спектра ЭПР при изменении температуры исследования обусловлены, по-видимому, наличием низкотемпературного фазового перехода в структуре  $\text{LiNaSO}_4$  по аналогии с низкотемпературным фазовым переходом, обнаруженным в структуре  $\text{LiKSO}_4$  [14].

Второе замечание Леемана о линиях  $A_{1-4}$  и  $B_{1,2}$  также не согласуется с данными исследования термической стабильности этих линий. Установлено, что линии группы  $A_{1-4}$  полностью разрушаются при  $120^\circ\text{C}$ , в то время как полное разрушение линии  $B_{1,2}$  имеет место при  $180^\circ\text{C}$ .

Различная термическая стабильность линий А и В указывает на то, что эти линии обусловлены разноименными центрами. Провести подобные исследования с линиями  $A_{5,6}$  не удалось, так как эти линии наблюдаются только при температуре жидкого азота. Но несмотря на это, отнесение линий  $A_{1-4}$  и  $A_{5,6}$  к ион-радикалу  $\text{SO}_4^-$  нам кажется обоснованным. Линии различной интенсивности ион-радикала  $\text{SO}_4^-$ , наблюдаемые при различных температурах, наблюдались ранее в облученных кристаллах  $\text{KHSO}_4$  и  $\text{NaHSO}_4$  [13, 16]. В спектре ЭПР этих кристаллов при комнатной температуре наблюдались 4 линии ЭПР одинаковой интенсивности. При понижении температуры исследования до температуры жидкого азота в спектре появились еще 2 линии, интенсивность которых намного меньше, чем интенсивность линий наблюдаемых при комнатной температуре. По-видимому, такое явление является характерным для парамагнитных центров  $\text{SO}_4^-$ .

В наших кристаллах, кроме линии  $A_{1-6}$  и  $B_{1,2}$ , при температуре жидкого азота наблюдалась также изотропная линия Е ( $g=2,0104$ ), интенсивность которой сравнима с интенсивностью линий ЭПР ионов  $\text{SO}_3^-$ . Подобная линия с  $g=2,0210$  раньше обнаруживалась только в спектре ЭПР облученного рентгеновским излучением  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , [7]. Авторы [7] приписали эту линию ион-радикалу  $\text{SO}_4^-$ , хотя такое отнесение очень спорно, так как только радикалы  $\text{SO}_4^-$  с кубической симметрией характеризуется изотропными  $g$ -фактором [21]. Образование кубических центров в тригональном кристалле считается невозможным [22]. Поэтому изотропная линия Е в  $\text{LiNaSO}_4$  не может быть обусловлено ион-радикалам  $\text{SO}_4^-$ . Появление низкополевой изотропной линии только при облучении сульфатов, в состав которых входят ион натрия, наводит на мысль о том, что за образование центров с изотропным  $g=2,0204$ , вероятно, отвечают ионы натрия.

## 5.4. Радикалы в кристаллах $\text{KNaSO}_4$

Серно-кислородные радикалы в кристаллах  $\text{KNaSO}_4$  образуются при облучении рентгеновским излучением. В спектре ЭПР облученного кристалла  $\text{KNaSO}_4$ , снятом при комнатной температуре в произвольной ориентации кристалла относительно внешнего магнитного поля, наблюдается пять линий. Если кристаллографические оси  $\text{KNaSO}_4$  располагаются параллельно внешнему магнитному полю, то спектр существенно упрощается. Как видно из рис.5.10, при  $B//c$  спектр состоит из двух линий. Как показало дальнейшее исследование, одна из этих линий состоит из наложенных трех линий с одинаковой интенсивностью ( $A_1$ ,  $A_2$  и  $A_3$ ), а другие – из наложенных двух частично перекрывающихся линий  $S$  и  $F$ . Разделение малоанизотропной линии  $F$  и изотропной линии  $S$  происходит при  $B//a$ . Анизотропия ЭПР линий  $A_{1,2,3}$  намного больше, чем анизотропия линии  $F$ , и их угловые зависимости при вращении кристалла относительно внешнего магнитного поля в кристаллографических плоскостях “ $ab$ ”, “ $b^*c$ ” и “ $ca$ ” идентичны (рис.5.11). При вращении кристалла в плоскости “ $ab^*$ ” характер угловых зависимостей наблюдаемых линий имеет следующие особенности. Линия  $S$  – изотропная, анизотропия линий  $F$  составляет всего  $\Delta B = 0,3 \text{ мТл}$ , а линии  $A_{1,2,3}$  имеют схожую угловую зависимость, при этом их максимумы сдвинуты относительно друг друга на  $60^\circ$ . Анизотропия линий  $A_{1-3}$  по полю составляют  $\Delta B = 4,26 \text{ мТл}$ .

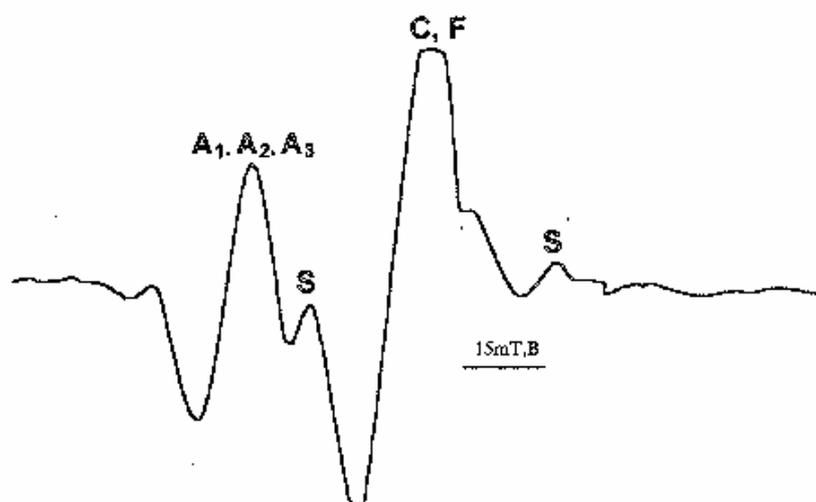


Рис.5.10. Спектр ЭПР облучённых кристаллов  $\text{KNaSO}_4$ , плоскость “ $ca$ ”,  $B//C$

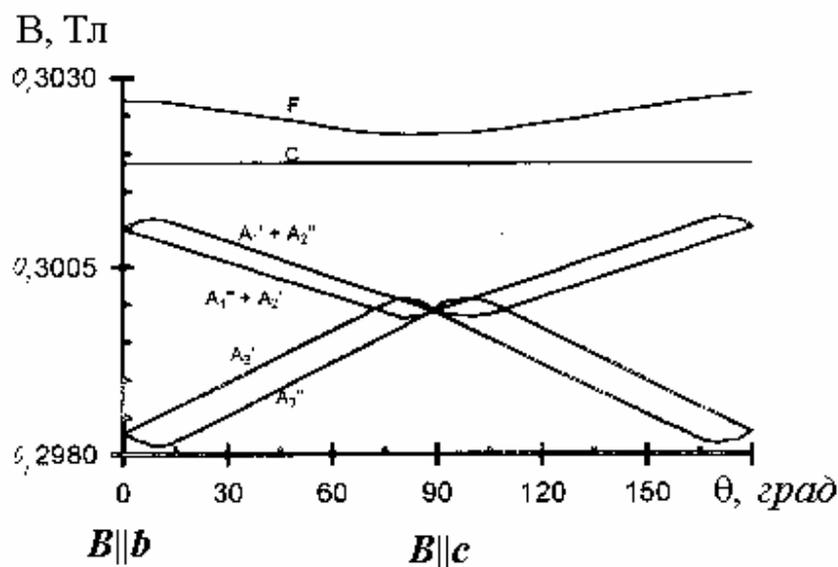


Рис. 5.11. Угловая зависимость линий ЭПР облучённых при  $T=300\text{K}$  кристаллов  $\text{KNaSO}_4$ , снятая в плоскости " $b^*c$ "

В плоскости " $ca$ " линия  $C$  остается изотропной, анизотропия линий  $F$  всего  $\Delta V=0,41$  мГл. Вид угловых зависимостей линий  $A_{1-3}$  существенно отличается от вышеприведенного. В частности линия  $A_3$  расщепляется на две составляющие, и их максимумы и минимумы расположены симметрично по обе стороны кристаллографических осей " $c$ " и " $a$ " под углом  $10^\circ$ . На первый взгляд кажется, что линии  $A_1$  и  $A_2$  разделяются. Но идентичность угловых зависимостей наводит на мысль, что они обусловлены одними и теми же парамагнитными центрами. Следовательно, линии  $A_1$  и  $A_2$  должны расщепляться на две составляющие, и мы имели бы угловую зависимость квартетных линий. Такое несоответствие, по-видимому, объясняется следующим образом. В плоскости " $b^*c$ " действительно происходит расщепление линий  $A_1$  и  $A_2$  ( $A_1 \rightarrow A_1^I + A_1^{II}$  и  $A_2 \rightarrow A_2^I + A_2^{II}$ ). Но, из-за полной схожести свойств линий  $A_1$  и  $A_2$  их составляющие взаимно перекрываются по схеме  $A_1^I + A_2^{II}$  и  $A_1^{II} + A_2^I$ , в результате наблюдаются всего две линии.

Угловые зависимости линий, полученные при вращении кристаллов в плоскости " $ca$ ", полностью идентичны с угловыми зависимостями, полученными в плоскости " $b^*c$ ", с той лишь разницей, что начало графика в плоскости " $ca$ " смещено на  $90^\circ$  и положения линий по полю при  $V//a$  немного отличаются от положений линии при  $V//b^*$ .

Повторение графика угловых зависимостей через каждые  $60^\circ$  в плоскости " $ab$ " и общая схожесть угловых зависимостей в плоскостях " $b^*c$ " и " $ca$ " являются характерными для ЭПР линий, наблюдаемых в кристаллах и относящихся к "средним сингониям", к которым причисляются и  $\text{KNaSO}_4$  с пространственной группой  $\bar{R}3m$  и с гексагональной сингонией.

Значением g- факторов и направляющих косинусов, наблюдаемых ЭПР линий, в KNaSO<sub>4</sub> приведены в табл.5.4.

Из анализа угловых зависимостей выше приведенных ЭПР линий и рассчитанных главных значений их g-факторов и направляющих косинусов можно сделать следующие выводы. А-линия: соответствующие главные значения g-факторов для ЭПР линий, условно обозначенные как А<sub>1</sub>-А<sub>3</sub>, очень близки между собой, они отличаются только по значениям направляющих косинусов.

Таблица 5.4

Главные значения g-факторов и направляющие косинусы главных направлений для парамагнитных центров в облученных при T=300 К кристаллах KNaSO<sub>4</sub>

Линии ЭПР	Главные значения g-факторов	Значение направляющих косинусов		
		a	b*	c
A <sub>1</sub>	g <sub>x</sub> =2,0062	0,4795	0,8608	0,1708
	g <sub>y</sub> =2,0108	0,1107	0,0921	μ 0,9834
	g <sub>z</sub> =2,0310	μ 0,8661	0,5006	0,0619
A <sub>2</sub>	g <sub>x</sub> =2,0062	0,4795	0,8608	0,1708
	g <sub>y</sub> =2,0108	0,1107	0,0921	±0,9834
	g <sub>z</sub> =2,0316	±0,8661	0,5006	0,0619
A <sub>3</sub>	g <sub>x</sub> =2,0033	±0,9786	0,0148	0,2048
	g <sub>y</sub> =2,0107	0,2058	0,1679	0,9642
	g <sub>z</sub> =2,0310	0,0065	μ 0,9857	0,1683
F	g <sub>x</sub> =1,9976	1	0	0
	g <sub>y</sub> =1,9990	0	1	0
	g <sub>z</sub> =2,0009	0	0	1
C	g=2,0036	Изотропная линия		

Отсюда вытекает, что они, вероятно, всего обусловлены однотипными парамагнитными центрами, которые возникают при облучении рентгеновским излучением монокристаллов KNaSO<sub>4</sub>. Главные значения g- факторов этих линий близки по величине соответствующим главным значениям g- факторов ион-радикалов SO<sub>4</sub><sup>-</sup>, что наблюдалось авторами [1-7,9,10,12,16]. Поэтому, линии А<sub>1</sub>, А<sub>2</sub>, и А<sub>3</sub> обусловлены ион-радикалами, которые образуются при облучении кристаллов KNaSO<sub>4</sub> по следующей схеме:



Расщепление каждой линии А<sub>1-3</sub> на две составляющие обусловлено тем, что ион-радикалы SO<sub>4</sub><sup>-</sup> в кристалле KNaSO<sub>4</sub> обладают двукратной ориентационной неэквивалентностью.

Величина главных значений  $g$ - факторов малоанизотропных линий  $F$  меньше, чем  $g$ - фактор свободного электрона ( $g=2,0023$ ). Обычно таким  $g$ -фактором характеризуются электронные парамагнитные центры, поэтому линия  $F$  нами приписана центру, который образуется при захвате электронов катионными вакансиями.

Третья изотропная ЭПР линия  $C$  с  $g$ - фактором, равным 2,0036, является очень интенсивной линией, при большем усилении прибора около нее наблюдаются сателлитные линии, обусловленные изотопами сверхтонкого взаимодействия серы  $^{33}_{16}\text{S}$ . Это указывает на то, что линия  $C$  обусловлена ион-радикалом  $\text{SO}_3^-$ .

## 5.5. Термическая устойчивость серно-кислородных радикалов

Создаваемые облучением серно-кислородные радикалы обладают различной термической устойчивостью. Для определения температурной области, в которой происходит наиболее быстрое разрушение радикалов, были проведены эксперименты по изохронному отжигу парамагнитных центров, связанных с этими радикалами. Спектры ЭПР регистрировались после охлаждения предварительно отожженных при соответствующих температурах кристаллов до комнатной температуры. На кристаллах  $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  такое исследование не проводилось, так как при  $120^\circ\text{C}$  этот кристаллогидрат разрушается вследствие потери кристаллизационной воды. Вид получаемых зависимостей  $J=f(T)$  позволял установить порядок кинетики процессов термического разрушения центров.

Для определения энергии активации термического разрушения радикалов использовался другой метод-исследование термического разрушения центров при двух температурах. Это исследование проведено и на кристаллах  $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  с использованием отжига при невысоких температурах. В результате исследования изохронного отжига установлено, что наиболее быстро разрушаются дырочные центры  $\text{SO}_4^-$ . Обусловленные ими спектры в беспримесных кристаллах  $\text{LiKSO}_4$  и  $\text{LiNaSO}_4$  исчезают полностью уже при  $100+120^\circ\text{C}$ . Несколько более устойчивыми являются электронные центры  $\text{SO}_3^-$  и  $\text{SO}_2^-$ , которые полностью разрушаются при температуре  $280^\circ\text{C}$  и  $180^\circ\text{C}$  соответственно. Кривые изохронного разрушения ион-радикалов в облученном кристалле  $\text{LiNaSO}_4$  показаны на рис.5.12.

В процессе изохронного отжига серно-кислородных радикалов установлено, что в кристаллах  $\text{LiKSO}_4$  и  $\text{LiNaSO}_4$  процесс разрушения ион-радикалов  $\text{SO}_4^-$ ,  $\text{SO}_3^-$  и  $\text{SO}_2^-$  является мономолекулярным. Определение порядка реакции разрушения и предельных температур, при которых полностью разрушаются серно-кислородные радикалы, позволило нам вычислить значения энергии активации по результатам исследования изотермического отжига с точностью  $\pm 0,01$  эВ. Изменение концентрации радикалов в зависимости от времени отжига в случае мономолекулярного процесса изотермического разрушения описывается уравнением [21]:

$$N = N_0 \cdot e^{-pt} \quad (5.3)$$

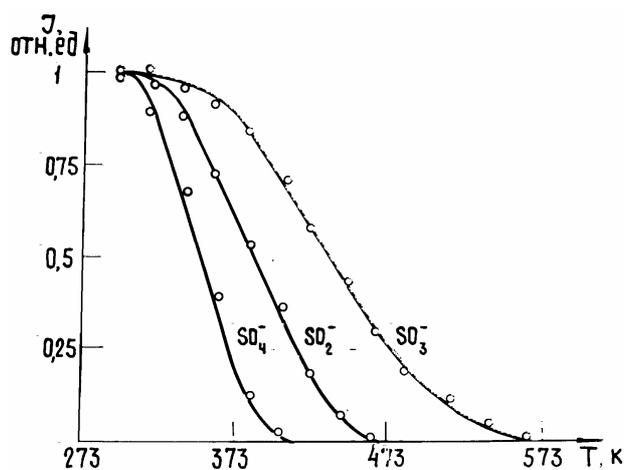


Рис.5.12. Изохронный отжиг радикалов  $\text{SO}_4^-$ ,  $\text{SO}_3^-$  и  $\text{SO}_2^-$  в кристалле  $\text{LiNaSO}_4$

Интенсивность линии ЭПР, пропорциональная концентрации радикалов, определялась с использованием выражения [23].

$$J = y_{\max} \cdot (\Delta H_{\max})^2, \quad (5.4)$$

где  $y_{\max}$  — амплитуда сигнала (измерена между точками максимального наклона),  $\Delta H_{\max}$  — полуширина линии.

Параметр  $p$  в (5.3) связан с энергией активации  $E$  соотношением

$$p = A \cdot e^{-E/kT}, \quad (5.5)$$

где  $A$  — частотный фактор. При изучении изотермического разрушения одного и того же центра при двух температурах энергия активации определяется по формуле [24]

$$E = K \cdot \frac{T_1 \cdot T_2}{T_1 - T_2} \cdot \ln \frac{P_2}{P_1} \quad (5.6)$$

Значения параметров  $P_1$  и  $P_2$  определялись по наклону экспериментальных полулогарифмических зависимостей интенсивности сигнала ЭПР от длительности изотермического отжига (рис.5.13).

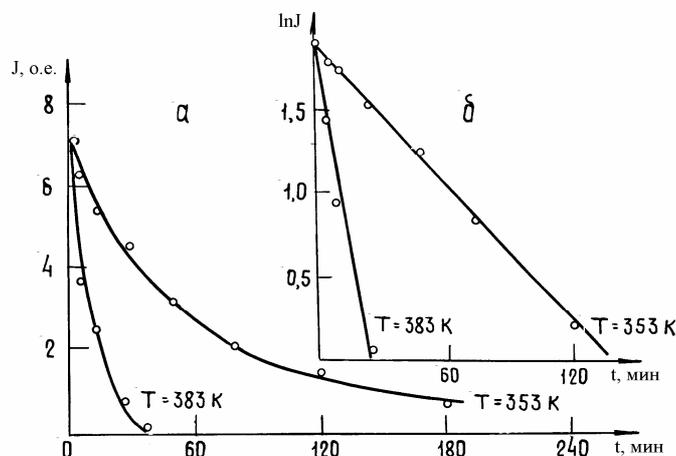


Рис. 5.13. Разрушение радикалов  $\text{SO}_4^-$  в зависимости от длительности изотермического отжига (а); та же зависимость, перестроенная в полулогарифмическом масштабе (б)

Определенные таким образом энергии активации термического разрушения парамагнитных центров приведены в табл.5.5.

Таблица 5.5

Энергии активации, эВ, термического разрушения серно-кислородных радикалов в облученных кристаллах

Кристалл	$\text{SO}_4^-$	$\text{SO}_3^-$	$\text{SO}_2^-$
$\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	0,72	-	-
$\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{Cr}^{3+}$	0,81	-	-
$\text{LiKSO}_4$	0,64	1,07	-
$\text{LiKSO}_4 - \text{Cr}^{3+}$	0,71	1,17	-
$\text{LiNaSO}_4$	0,69	1,15	0,86
$\text{LiNaSO}_4 - \text{Cr}^{3+}$	0,78	1,24	0,91

Как видно из таблицы, наименее устойчивыми во всех кристаллах являются радикалы  $\text{SO}_4^-$ , а наиболее устойчивыми – радикалы  $\text{SO}_3^-$ . По устойчивости к температурному отжигу ион-радикал  $\text{SO}_2^-$  занимает среднее место между ион-радикалами  $\text{SO}_4^-$  и  $\text{SO}_3^-$ . Термическая устойчивость серно-кислородных радикалов исследована и в кристаллах с примесью ионов  $\text{Cr}^{3+}$ . Установлено, что введение примеси трехвалентного хрома в кристалл несколько повышает термоустойчивость парамагнитных центров, связанных с ион-радикалами  $\text{SO}_4^-$ ,  $\text{SO}_3^-$  и  $\text{SO}_2^-$ .

## 5.6. Термостимулированная люминесценция и термостимулированная экзоэлектронная эмиссия

Для более глубокого понимания природы термической стабильности дефектов в кристаллах сложных сульфатов щелочных металлов, наряду с ЭПР были проведены исследования спектров термостимулированной люминесценции (ТСЛ) и термостимулированной экзоэлектронной эмиссии (ТСЭЭ) как необлученных, так и облученных кристаллов СЦМ.

Исследования кривых ТСЛ сложных сульфатов щелочных металлов первоначально были проведены в Институте физики НАН Кырг. республики. Детальные синхронные измерения ТСЛ и ТСЭЭ были проведены с помощью доцента Сюрдо А.И. в лаборатории профессора Кортова В.С.

Результаты измерений кривых ТСЛ кристаллов  $\text{LiNaSO}_4\text{-Cr}$  в интервале температур 80-500 К и 293-500 К приведены на рис.5.14 и рис.5.15 соответственно.

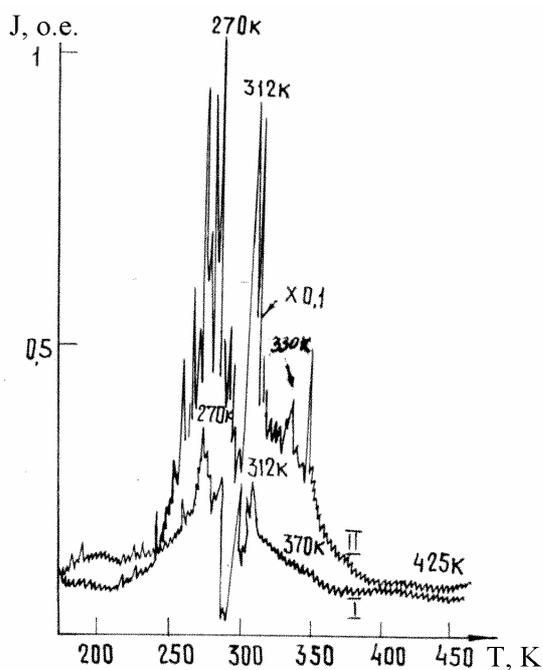


Рис. 5.14. Спектры ТСЛ кристаллов  $\text{LiNaSO}_4\text{-Cr}^{3+}$  в интервале температур 80–500 К: 1 – необлучённый кристалл; 2 – облучённый кристалл

Как в необлученном (кривая 1), так и в облученном (кривая 2) рентгеновским излучением образцах  $\text{LiNaSO}_4\text{-Cr}$  наблюдаются максимумы термолюминесценции при 270, 310-320, 365-380 и 420-430 К. В облученных образцах, кроме того, имеется максимум ТСЛ при 460 К. Интенсивность ТСЛ облученных кристаллов на 1-2 порядка выше таковой для необлученных образцов. Важной особенностью термоспектров является наличие тонкой структуры в пиках ТСЛ, которая может быть

объяснена проявлением в данном классе соединений пирозлектрических свойств и, как следствие этого, возникновением при нагревании микропробоев по макродефектам кристаллической структуры [25].

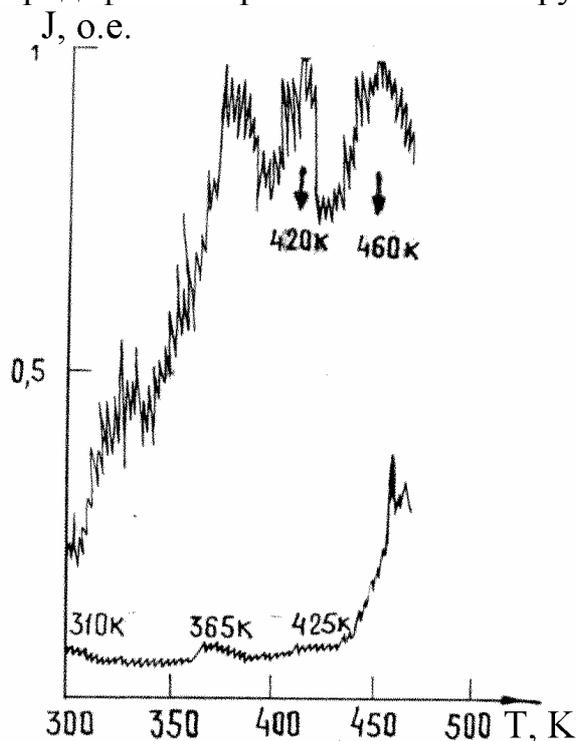


Рис. 5.15. Спектры ТСЛ кристаллов  $\text{LiNaSO}_4\text{-Cr}^{3+}$  в интервале температур 293–500 К: 1–необлучённый кристалл; 2–облучённый кристалл

Исследования изотермического затухания свечения при температурах, соответствующих максимумам термопиков, показали, что затухание свечения подчиняется экспоненциальному закону, следовательно, кинетика процесса термолюминесценции является мономолекулярной. В таком случае можно определить энергию активации, соответствующую каждому термопику, по формуле Урбаха [24],

$$E = \frac{T_m(K)}{450}, \quad (5.7)$$

где  $T_m$  - температура максимума термопика.

Значения энергий активации оказались следующими: 0,6; 0,07; 0,84; 0,9<sub>3</sub> и 1,0 эВ для полос при 270, 320, 380, 420 и 460 К соответственно.

Сравнение значений энергий активации, определенных методом ЭПР и методом ТСЛ (см. табл.5.5) в облученном кристалле, позволяет сделать заключение, что термопики с максимумами при 380 и 420 К (энергия активации соответственно равна 0,8 и 0,9 эВ) обусловлены ион-радикалами  $\text{SO}_4^-$  и  $\text{SO}_2^-$  соответственно. Для выяснения природы других термопиков требуется дальнейшее исследование с применением дополнительных методов. Следует отметить, что сравнение кривых ТСЛ бесприемных кристаллов и кристаллов с примесью трехвалентного хрома обнаруживает

их большое сходство в позициях пиков ТСЛ. Однако при равных условиях облучения и регистрации интенсивность пиков термолюминесценции примесного кристалла намного (на один-два порядка) выше, чем беспримесного. Выше приведенные данные свидетельствуют о том, что при введении примеси в кристалле не создаются новые уровни захвата, а лишь увеличивается концентрация носителей заряда, существующих и в беспримесном образце на этих уровнях захвата.

Результаты проведенного исследования ТСЛ показывают, что обладая малым значением эффективного атомного заряда ( $Z=11,6$ ), кристаллы  $\text{LiNaSO}_4\text{-Cr}^{3+}$  пригодны для использования в качестве рабочего вещества для термолюминесцентного дозиметра рентгеновского излучения в присутствии  $\gamma$ -фона.

Одновременное исследование спектров ТСЛ и ТСЭЭ показало, что процессы ТСЛ сопровождаются эмиссией термоэлектронов в широком интервале температур (80-500 К). Обнаружено существование как у необлученных, так и облученных кристаллов двух типов кинетики термостимулированной экзоэлектронной эмиссии – псевдостационарной (в интервале температур 80-300 К) и в виде отдельных максимумов (два термопика при 370 К и 425 К). Существование ТСЭЭ у необлученных кристаллов объясняется, по-видимому, наличием у них пирозлектрических свойств. Предварительное возбуждение кристаллов рентгеновским излучением заметно усиливало интенсивность эмиссионного тока во всем интервале температур измерения. Это дает основание считать, что природа экзоэмиссионных максимумов может быть связана с образованием и термоионизацией электронных уровней захвата, которые обычно создаются структурными дефектами. Наиболее заметное проявление данного эффекта у примесных кристаллов  $\text{LiNaSO}_4$  обусловлено, вероятно, влиянием примесного иона  $\text{Cr}^{3+}$ , замещающего одновалентные катионы в кристалле. При таком замещении происходит изменение степени дефектности и разупорядоченности решетки и, как следствие, изменение динамики поверхностных эмиссионных явлений.

Кроме фундаментального значения результаты исследований ТСЭЭ обладают также и практической значимостью, которая заключается в возможности разработки новых эффективных рабочих веществ для термоэлектронного эмиттера. Например, рабочее вещество для термоэлектронного эмиттера на базе  $\text{LiNaSO}_4\text{-Cr}^{3+}$  (0,00-0,04 мас.%) обладает повышенной интенсивностью эмиссионного тока при невысоких температурах эксплуатации без предварительного возбуждения рентгеновским или электронным излучением.

Примесь хрома вводят в исходный раствор в виде  $\text{Cr}(\text{SO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  в количестве 0,05-02 г/л. Содержание хрома, вошедшего в кристалл, составляло 0,001-0,04 мас.%. Верхний предел равен предельному практическому значению изоморфной емкости. Нижний предел

определяется из условия обеспечения положительного эффекта (обеспечения повышенного значения эмиссионного тока).

Данные по предложенному рабочему веществу приведены в табл.5.6.

Таблица 5.6

Параметры эмиссионного тока термоэкзоэлектронного эмиттера на основе  $\text{LiNaSO}_4\text{-Cr}$

Материалы эмиттера	Рабочий диапазон температур К.	Интенсивность эмиссионного тока J, имп./с	J/J эталона
Эталон $\text{LiNbO}_3$	373–393; 473	$1,2 \cdot 10^5$	1,0
$\text{LiNaSO}_4\text{-Cr}$ , 0,005 мас.%	350–450	$1,3 \cdot 10^5$	1,1
$\text{LiNaSO}_4\text{-Cr}$ , 0,001 мас.%	350–450	$2,5 \cdot 10^5$	2,1
$\text{LiNaSO}_4\text{-Cr}$ , 0,035 мас.%	350–450	$3 \cdot 10^5$	2,5
$\text{LiNaSO}_4\text{-Cr}$ , 0,04мас.%	350–450	$3 \cdot 10^5$	2,5

Ввести в кристалл  $\text{LiNaSO}_4$  хром в количестве более 0,04 мас.% не удается из-за низкой изоморфной емкости литий-натриевого сульфата.

Как видно из табл.5.6, интенсивность эмиссионного тока предложенного рабочего вещества для термоэкзоэлектронного эмиттера на основе  $\text{LiNaSO}_4\text{-Cr}^{3+}$  в 1,1-2,5 раза превышает интенсивность эмиссионного тока известного рабочего вещества для термоэкзоэлектронного эмиттера на основе  $\text{LiNO}_3$  [25].

Дополнительные технико-экономические преимущества предлагаемого рабочего вещества для термоэкзоэлектронного эмиттера в сравнении с известными заключаются в следующем:

- дешевизна ингредиентов;
- простота и дешевизна технологии синтеза кристаллов: не требуется какой-либо аппаратуры по разогреву расплава-раствора по вытягиванию кристаллов, по созданию специальной атмосферы, т.к. кристаллы  $\text{LiNaSO}_4$  получают простым методом медленного охлаждения насыщенного раствора при легко достижимых температурах 40-60°C.

Важным дополнительным преимуществом предлагаемого рабочего вещества для термоэкзоэлектронного эмиттера является его способность к повышенной интенсивности эмиссионного тока не только при повышенных (350-450 К), но и при пониженных относительно комнатной температурах (270-320 К). Последнее обстоятельство позволяет использовать кристаллы  $\text{LiNaSO}_4\text{-Cr}^{3+}$  в качестве эталонного рабочего вещества для термоэкзоэлектронного эмиттера для калибровки экзоэмиссионных спектрометров в широком диапазоне температур, включая низкие [26].

## ЛИТЕРАТУРА

1. Aseltine C.L., Kim Y.W. Electron paramagnetic resonance studies of electron irradiated Lithium Sulfate at Liquid nitrogen temperature. //J.Phys.Chem.Sol. 1967. V.28, №5. P. 867-873.
2. Aseltine C.L., Kim Y.W. EPR studies of the thermal decay of the OH radicals in electron irradiated Lithium Sulfate at 77 K. //J.Phys.Chem.Sol. 1968. V.29, №3. P. 531-539.
3. Hariharan N., Sobhanadri J. ESR studies of paramagnetic centres in irradiated  $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . //J.Phys.Chem.Sol. 1969. V.30, №3. P.778-81.
4. Hariharan N., Sobhanadri J. Effect of crystal growth temperature on the ESR spectra of irradiated  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  and  $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . //Proc. Nucl.Phys. and Solid State Phys. Sympos. Madras. 1968. P.291-294.
5. Hariharan N., Sobhanadri J. Colour centre in certain alkali sulphate crystal: Part 1. Optical absorption in irradiated Sodium Sulphate. //Indian J. Pure appl. Phys. 1968. V.6. P.73-74.
6. Hariharan N., Sobhanadri J. Electron spin resonance in X-irradiated Sodium Sulphate. Part 1. //Mol. Phys. 1969.V.17, №5. P.507-516.
7. Hariharan N., Sobhanadri J. Electron spin resonance in X-irradiated Sodium Sulphate. Part 2. //Mol. Phys. 1970. V.18, №5. P.713-716.
8. Kristek M.ESR Measurements from X-Ray Irradiated  $\text{BaSO}_4$  Single Crystals. //Phys.State.Sol. (a). 1980. V.57, N181. P.171-178.
9. Hariharan N., Sobhanadri J. Paramagnetic centres in ultraviolet and X-irradiated potassium sulphate. //J. Magn. Res. 1969. V.1, №3. P.639-647.
10. Gromov V.V., Norton I.R. Paramagnetic resonance in irradiated potassium sulphate ( $\text{K}_2\text{SO}_4$ ). //Canad., 1966. V.44, №4. P. 527-528.
11. Morton J.R., Bishop P.M., Randic M. Electronic structure of Sulfate, thiosulfate and related ions. //J.Chem.Phys.1966.V.45,N6.P.1885-1888.
12. Aiki K., Hykuda K. Electron spin resonance of gamma- irradiated potassium sulphate. //Phys. Soc.Japan. 1967. V. 22, №2. P.663.
13. Sunandana C.S. Low temperature ESR studies on  $\text{KHSO}_4$ . //Phys. State.Sol.(b), 1983. V.119, №1. P. K59-k64.
14. New phase transition in  $\text{LiKSO}_4$ . /Bansal M.L., Deb S.K., Roy A.P., Sahni V.E. //Solid. State Comun. 1980. V. 36, №12. P.1047-1050.
15. Fonseka S.H., Ribeiro G.M., Gazzinelli R., Chaves A.S. //Solid State Comun.1983. V.46, N3. P.221-225.
16. Ramasastry C., Sunandana C.S. EPR of X-irradiated potassium Hydrogen Sulphate. //J. Magn. Res. 1976. V.21, №12. P.311-319.

17. Chowdari B.V.R. and Ravi Sekhar Y. Radiation damage studies of  $\text{CrO}_4^{2-}$  doped Alums. //J.Chem. Phys. 1981. V.75, №3. P.1074-1084.
18. Ramasastry S., Subba R. ESR X-Ray Irradiated crystals  $\text{NaHSO}_4$ . //Proc.Nucl.Phys. and Solid State Phys. Symp.Ahmedabad,1976. V.19, S.1. P.386-387.
19. Alubakov A.A., Bujko B.M., Sharsheev K. Centres in X-irradiated  $\text{LiNaSO}_4$  Single Crystals. //Crystal Res and Tehnol. 1981. V.16, N5. P.K611-K616.
20. Lehmann G. Comments on "Paramagnetic Centres in X-irradiated  $\text{LiNaSO}_4$  Singl Crystals". //Crystal.Res. and Tehnol. 1983. V.18, N7. P.K75-K76.
21. Марфунин А.С. Спектроскопия, люминесценция и радиационные центры в минералах. М.: Недра, 1975. 327с.
22. Batley C.E. and Cuesta-Barro R.C. Paramagnetic defects in irradiated ferroelectric  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ . //J. Chem.Phys. 1974.V.63,№10.P.4120-4126.
23. Вертц Дж., Болтон Дж.Теория и практические приложения метода ЭПР. Под ред. проф. Л.А.Блюменфельда. М.Мир, 1975. 548с.
24. Келли Б. Радиационные повреждения твердых тел. М. :Атомиздат, 1970. 236.
25. Кортон В.С., Зацепин А.В., Гапрандашвили А.И. Термостимулированная электронная эмиссия ниобата лития. //ФТТ. 1979. Т.21. вып 12. С.1897-1899.
26. Алыбаков А.А., Шаршеев К., Сюрдо А.И. Термостимулированная люминесценция кристаллов двойных сульфатов  $\text{LiNaSO}_4$ . //Химия твердого тела: Межвузовский сборник научных трудов. Свердловск,1984. С.155-158.

## ГЛАВА 6. ИЗМЕНЕНИЕ ВАЛЕНТНОСТИ ПРИМЕСНЫХ ИОНОВ ПРИ РЕНТГЕНОВСКОМ ОБЛУЧЕНИИ МОНОКРИСТАЛЛОВ СЛОЖНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

С развитием космической техники (не говоря о традиционных областях применения кристаллов в зоне радиационного действия) целый ряд кристаллов начал использоваться в зоне действий радиации, и прежде всего ионизирующего излучения. Под ионизирующей радиацией понимается излучение, не приводящее к образованию дефектов смещения (вакансий и междоузельных атомов). При этом происходит перераспределение зарядов по дефектам и центрам захвата, всегда существующим в кристалле. В серно-кислородных кристаллах, в отличие от щелочно-галогидных кристаллов, где даже воздействие квантов с энергией около 10 эВ приводит к распаду электронных возбуждений на структурные дефекты, дефект смещения не создается при гамма-излучениях, рентгеновском и электронном облучении небольшой мощности с энергией до  $10^7$  эВ.

Таким образом, воздействие ионизирующего излучения приводит к изменению электронного состояния примесей, к захвату или освобождению зарядов электронными и дырочными структурными дефектами и комплексами. Это касается, прежде всего, диэлектриков, к которым относятся и сложные соединения щелочных металлов (ССЦМ), в связи с малой подвижностью зарядов. Перераспределение зарядов приводит к образованию радиационных центров окраски и появлению дополнительного поглощения, обусловленного воздействием излучения.

Исследованию радиационно-спектральных свойств посвящено очень большое количество работ, и этот интерес с каждым годом увеличивается. Это связано с тем, что все кристаллы являются в той или иной степени примесными и большинство из них приобретает дополнительное поглощение при облучении ионизирующим излучением.

Идеальные кристаллы должны быть радиационно-стойкими по отношению к ионизирующему излучению. Однако получить кристаллы с содержанием примесей менее  $10^{-4}$  мас.% очень сложно. Кроме того, изменение режимов при синтезе кристаллов приводит к образованию избыточной концентрации тех или иных дефектов, и появляется возможность обмена зарядами между структурными и примесными дефектами. Ситуация может осложниться и большой вероятностью образования разновалентных состояний примеси в кристаллах. Даже при изовалентном замещении ионами переходных металлов ионов решетки практически всегда наблюдается образование неизовалентных состояний

этих ионов в кристаллах. Именно эти ионы, требующие зарядовой компенсации, играют важную роль в радиационно-спектральных процессах в кристаллах, хотя даже при изовалентном замещении из-за наличия электронных и дырочных центров примесные ионы часто подвержены изменению валентного состояния.

Среди экспериментальных методов, пригодных для исследования влияния облучения на примесные кристаллы, наибольшей информативностью обладают метод ЭПР и метод определения химического сдвига рентгеновских линий примесных ионов.

Метод ЭПР позволяет установить электронное состояние парамагнитных примесей. Изменение числа 3d- электронов примеси приводит к изменению спектра ЭПР либо к уменьшению его интенсивности. В данное время это один из наиболее распространенных методов исследования валентных переходов парамагнитных примесей.

Однако на практике из-за наличия значительного числа примесей и сложной дефектной структуры реальных кристаллов только одним физическим методом очень трудно произвести измерение валентности, поэтому необходимо комплексное применение нескольких методов. Для исследования изменения валентности примесных ионов  $\text{Cr}^{3+}$  в кристаллах сложных сульфатов щелочных металлов нами использовались методы оптического поглощения (ОП) электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) и химического сдвига рентгеновских характеристических излучений (ХС).

В данной главе приведены основные результаты по исследованию изменения валентности примесных ионов  $\text{Cr}^{6+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  и  $\text{Cu}^{2+}$  в кристаллах сложных сульфатов щелочных металлов и дигидрофосфатов калия и аммония при рентгеновском облучении [1-4].

## **6.1. Электронные центры облученных кристаллов сложных сульфатов щелочных металлов (ССЩМ) с примесью трехвалентного хрома**

### **6.1.1. Спектры ЭПР облученных кристаллов моногидрата сульфата лития, содержащего примесь хрома**

В спектре облученного сульфата лития, содержащего примесь хрома, обнаруживаются новые линии (условно обозначенные буквами D, E и F), которые в беспримесных облученных образцах не были обнаружены (рис.6.1).

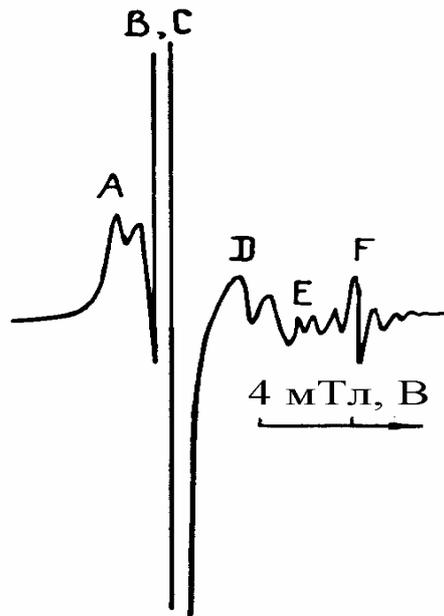


Рис.6.1. Спектры ЭПР облученных кристаллов  $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{Cr}^{3+}$ , снятые в плоскости в случае, когда угол  $b^{\wedge}V$  равен  $50^\circ$ .  $T=300\text{K}$

На рис.6.2 и 6.3 показаны угловые зависимости положения линий при вращении кристалла в двух плоскостях. По угловым зависимостям методом Шонланда определены главные значения  $g$ -факторов (табл.6.1).

Линии D, E и F, наблюдаемые только в спектре примесного кристалла, являются анизотропными и расположены со стороны высоких магнитных полей относительно изотропной линии C, приписываемой ион-радикалу  $\text{SO}_3^-$  (см.гл.5.1).

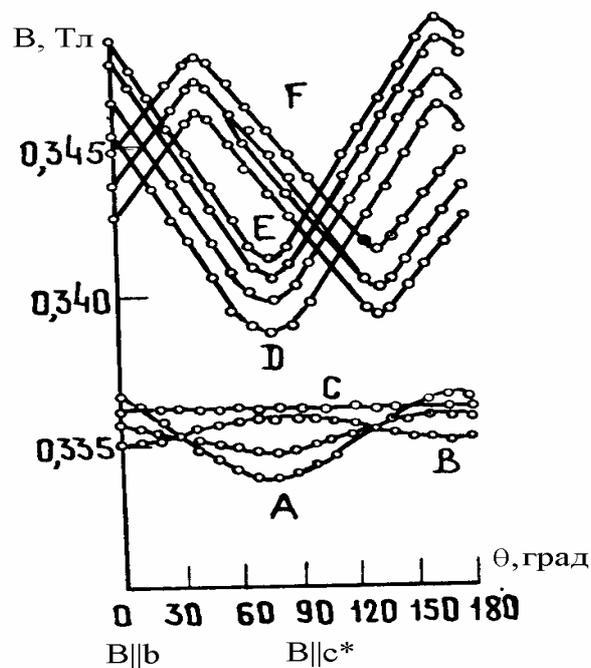


Рис.6.2. Угловая зависимость положения линий ЭПР облучённого кристалла  $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  при вращении вокруг оси  $a$

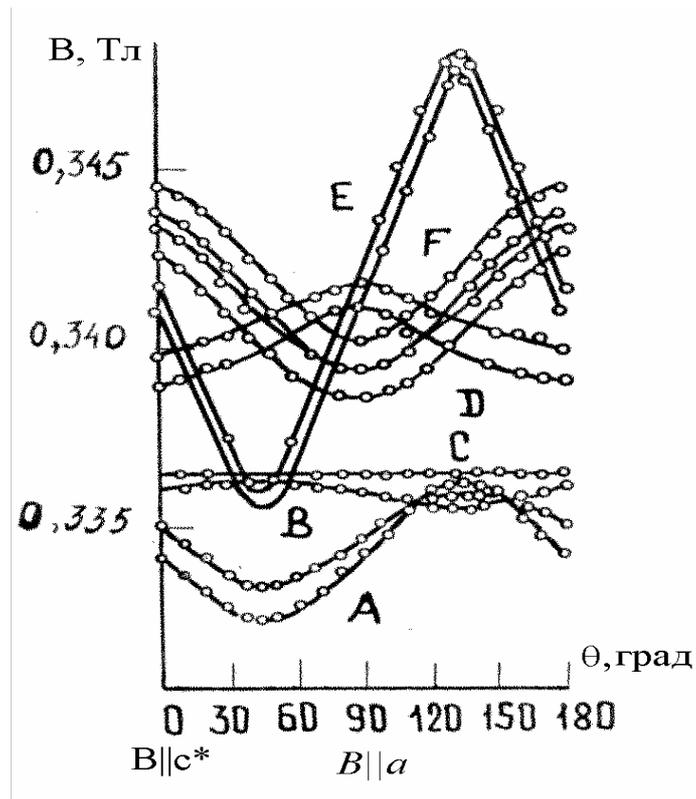


Рис.6.3. Угловая зависимость положения линий ЭПР облучённого кристалла  $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  при вращении вокруг оси  $b$

Таблица 6.1

### Главные значения g-факторов

Группы линий	g-фактор			ССТС, мТл		
	$g_x$	$g_y$	$g_z$	$ A_x^H $	$ A_y^H $	$ A_z^H $
D	1,9925	1,974	1,9360	0,56	0,81	1,49
E	1,9072	1,9502	2,0187		0,62	
F	1,9901	1,9737	1,9404	0,84	1,06	1,46

Наибольшей анизотропией обладают дублетная линия E, расстояние между компонентами которой при всех ориентациях одинаково (0,62 мТл); линия E термически наименее устойчива, она исчезает при нагревании кристалла до  $90^\circ\text{C}$ . Природа центра, обуславливающего линию E, до конца не выяснена. Анализ значений g-факторов показывает, что это электронный центр, связанный с примесью  $\text{Cr}^{3+}$ .

Линия D является дублетом, а линия F - квартетом, состоящим из линии одинаковой интенсивности, который при некоторых ориентациях кристалла относительно магнитного поля превращается в триплет с соотношением интенсивностей 1:2:1 (см. рис.6.2 и 6.3). Линии D и F термически довольно устойчивы, интенсивность их существенно не изменяется даже при длительном (30 часов) отжиге при  $90^\circ\text{C}$ . Одинаковая термическая устойчивость и близость значений g-факторов линий D и F

свидетельствуют о том, что обе линии обусловлены центрами одного и того же типа, отличающимися только расположением в кристаллической решетке.

Поскольку линии D и F наблюдаются только у облученного примесного кристалла, они, бесспорно, связаны с центрами, содержащими ионы хрома. Причиной их появления является изменение валентности хрома при облучении. Подтверждением изменения валентности ионов  $\text{Cr}^{3+}$  при рентгеновском облучении служит уменьшение интенсивностей линии ЭПР трехвалентного хрома.

Уменьшение интенсивностей имеет место и для полос поглощения, характерных для ионов  $\text{Cr}^{3+}$ , при этом в спектре оптического поглощения облученных кристаллов  $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  появляется дополнительная полоса поглощения с максимумом при 350 нм (рис.6.4). Обесцвечивание облученных кристаллов при освещении ультрафиолетовым излучением, а также при отжиге ( $90^\circ\text{C}$ ) показало, что полоса поглощения при 355 нм является довольно устойчивой. Оптическое и термическое обесцвечивание кристаллов в течение 30 часов существенно не изменило данную полосу.

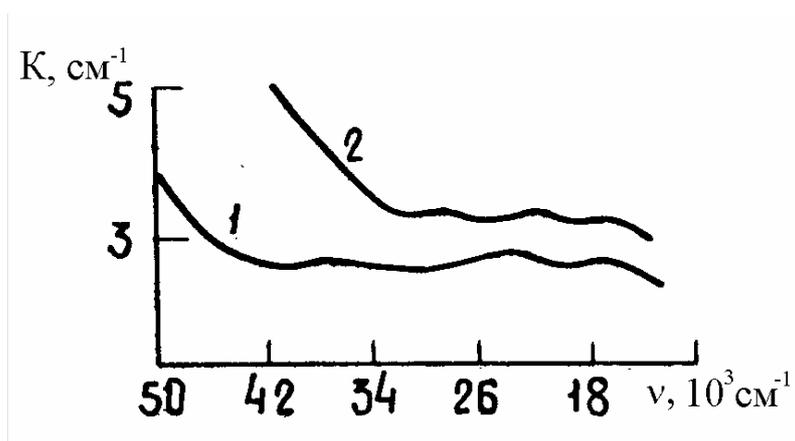


Рис.6.4. Спектры поглощения кристалла моногидрата сульфата лития с примесью хрома до рентгеновского облучения (1) и после облучения в течении 4 часов (2).  $T=300\text{K}$

Угловая зависимость положения линий D и F хорошо описывается спин-гамильтонианом с  $S=\frac{1}{2}$ :

$$H = \beta(g_x B_x S_x + g_y B_y S_y + g_z B_z S_z) + JA^H S \quad (6.1)$$

Член  $JA^H S$  учитывает суперсверхтонкое взаимодействие с магнитными ядрами. Расщепление линии D на дублет с равными интенсивностями и линии F на квартет с соотношением интенсивностей 1:1:1:1 указывает на то, что в состав центра D входит ядро со спином  $J=\frac{1}{2}$ , а центр F содержит два таких ядра. В структуре  $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  такими ядрами являются только протоны, присутствующие в составе молекулы воды. Значения g-факторов и константы ССТС приведены для обоих центров в табл.6.1.

### 6.1.2. Спектры ЭПР и оптического поглощения облученных кристаллов $\text{LiKSO}_4$ с примесью трехвалентного хрома

При облучении кристаллов  $\text{LiKSO}_4$  с примесью трехвалентного хрома рентгеновским излучением происходит ослабление полосы поглощения при 598 нм (определенных данных об изменении других полос поглощения нет из-за усиления фона), что свидетельствует об уменьшении количества ионов  $\text{Cr}^{3+}$  в кристалле. Одновременно с ослаблением полосы при 598 нм в спектре облученного кристалла появляется новая полоса поглощения в области 355 нм (рис.6.5). Наиболее четко эта полоса проявляется после отжига облученного кристалла при  $200^\circ\text{C}$  в течение 5 минут.

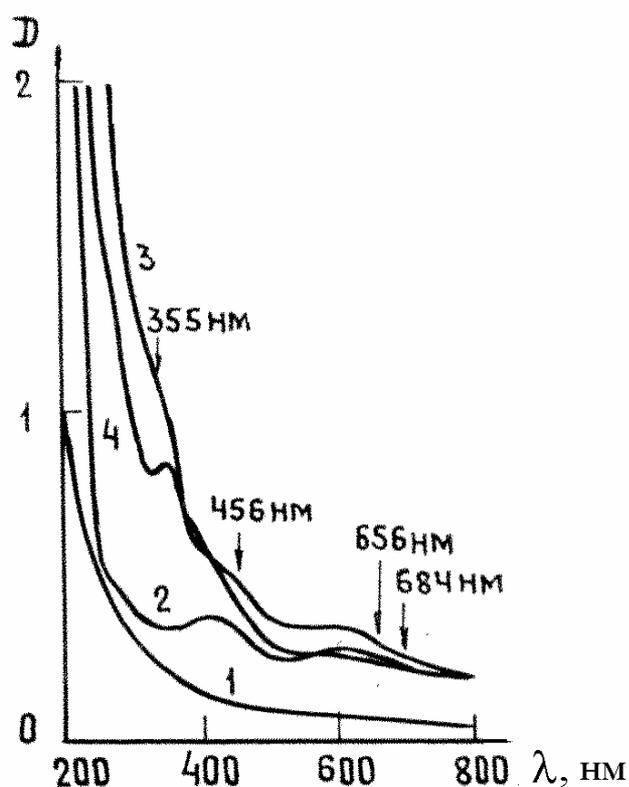


Рис.6.5. Спектры оптического поглощения кристаллов  $\text{LiKSO}_4$ : 1 – беспримесный кристалл; 2 – кристалл с примесью хрома; 3 – кристалл с примесью хрома после рентгеновского облучения в течении 3 ч; 4 – кристалл с примесью хрома после 3 ч рентгеновского облучения и в последующего отжига при  $200^\circ\text{C}$  в течение 5 мин.  $T=300\text{K}$

При температуре жидкого азота полоса поглощения при 355 нм имеет тонкую структуру, состоящую из шести компонент со средним расщеплением 830 см (рис.6.6). Положение компонент тонкой структуры приведены в табл.6.2. Рост полосы поглощения в области 355 нм при ослаблении полос поглощения, обусловленных ионами  $\text{Cr}^{3+}$ ,

свидетельствует о ее связи с центрами, образовавшимися в результате изменения валентности ионов  $\text{Cr}^{3+}$ .

Одновременно с ослаблением спектра, обусловленного ионами трехвалентного хрома, у облученного кристалла появляется ряд новых линий. Спектр ЭПР кристалла, облученного рентгеновским излучением в течение 50 часов, представлен на рис.6.7. Сопоставление со спектром ЭПР облученного беспримесного кристалла показывает, что наряду с линиями ион-радикалов  $\text{SO}_4^-$ ,  $\text{SO}_3^-$  и линией X в высокополевой стороне спектра облученного примесного кристалла наблюдается дополнительная группа слабых линий.

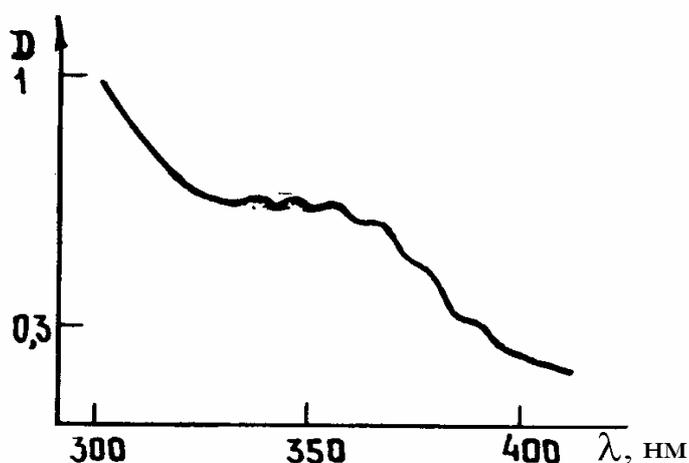


Рис.6.6. Тонкая структура полосы поглощения облучённого кристалла  $\text{LiKSO}_4\text{-Cr}^{3+}$ , зарегистрированная при температуре жидкого азота

Таблица 6.2

**Положения компонент тонкой структуры полосы поглощения при 355нм, наблюдавшейся при 77 К в спектре облученного кристалла**

Положения компонент тонкой структуры		$\Delta \nu$	Примечание
$\lambda$ , нм	$\nu$ , $\text{см}^{-1}$	$\text{см}^{-1}$	
335	29851	0	Среднее расстояние между компонентами составляет $830\text{см}^{-1}$
345	28986	865	
355	28169	817	
365	27397	722	
376	26596	801	
389	25707	889	

Поскольку эта группа линий не наблюдалась ни у облученного беспримесного кристалла, ни у необлученного примесного кристалла, можно полагать, что она обусловлена парамагнитными центрами, образовавшимися при облучении в результате изменения валентности ионов  $\text{Cr}^{3+}$ . Интенсивность этих линий была недостаточна для исследования угловых зависимостей, поэтому были проведены измерения на образцах, отоженных после облучения при температуре  $200^\circ\text{C}$  в течение 5 минут, поскольку после такой обработки становилась наиболее отчетливой полоса оптического поглощения с максимумом при  $355\text{nm}$ , появляющаяся в спектре облученных кристаллов  $\text{LiKSO}_4\text{-Cr}^{3+}$ .

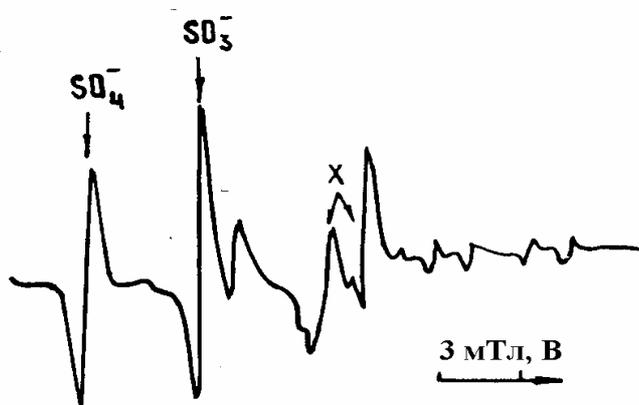


Рис.6.7. Спектр ЭПР кристалла  $\text{LiKSO}_4\text{-Cr}^{3+}$  после рентгеновского облучения, зарегистрированный при температуре жидкого азота.  
Ориентация  $B//a$

Спектр ЭПР облученного кристалла смешанного сульфата лития-калия с примесью хрома, отоженного при  $200^\circ\text{C}$ , показан на рис.6.8.

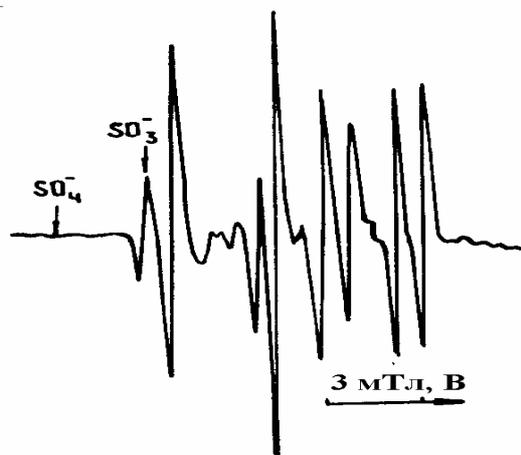


Рис.6.8. Спектр ЭПР кристалла  $\text{LiKSO}_4\text{-Cr}^{3+}$  после отжига при  $200^\circ\text{C}$  в течение 5 мин, зарегистрированный при температуре жидкого азота.  
Ориентация  $B//a$

Сопоставление рис.6.7 и рис.6.8 показывает, что интенсивность высокополевой группы линий в результате отжига при 200°C значительно возрастает, тогда как линии ион-радикала  $SO_4^-$  и X-линии практически исчезают, а линия радикала  $SO_3^-$  ослабляется. Угловые зависимости положения высокополевых линий в плоскостях “ $ab^*$ ” и “ $ca$ ” показаны на рис.6.9 и 6.10.

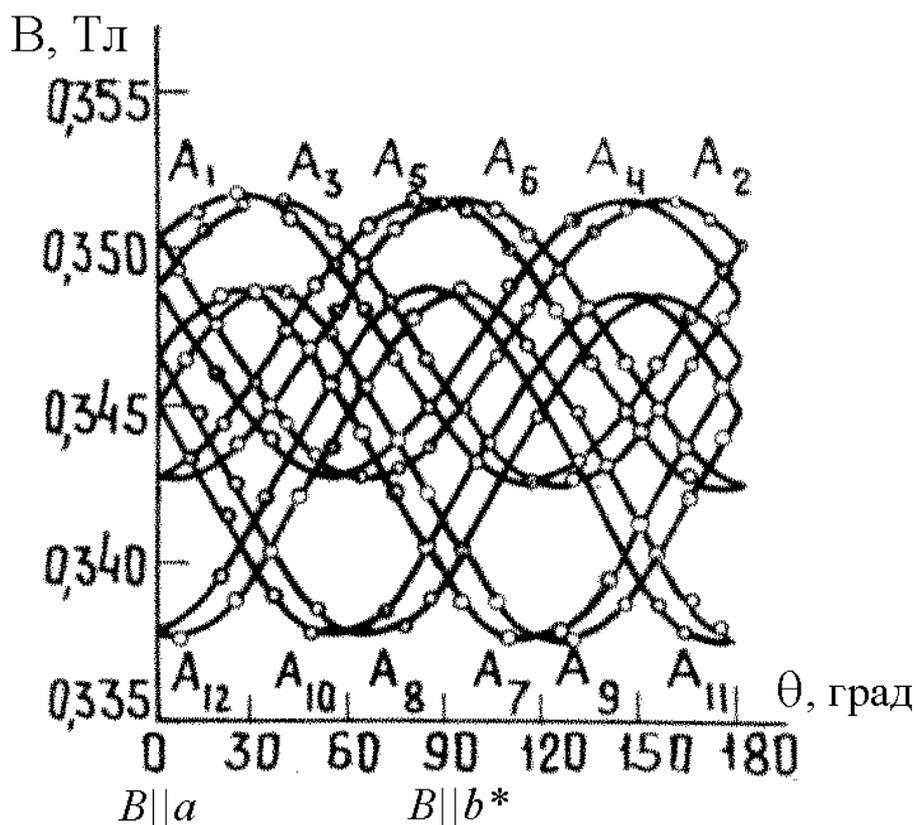


Рис.6.9. Угловые зависимости положения линий ЭПР в спектре кристалла  $LiKSO_4-Cr^{3+}$ , подвергнутого рентгеновскому облучению в течение 50 ч и последующему отжигу при 200°C в течение 5 мин, зарегистрированные в плоскости “ $ab$ ”.  $T=77$  К

При ориентации  $B//a$  эта группа состоит из шести линий примерно одинаковой интенсивности, при отклонении от этой ориентации в плоскости “ $ab^*$ ” каждая из линий расщепляется на две, а в плоскости “ $ca$ ”-на четыре линии. Все линии являются анизотропными. Вид угловых зависимостей свидетельствует о том, что в элементарной ячейке имеются два структурно-неэквивалентных типа центров, каждый из которых расположен в 12 различных позициях.

Существование в кристалле центров в 24 ориентационно неэквивалентных позициях можно объяснить удвоением числа линий за счет эффекта двойникования структуры кристалла  $\text{LiKSO}_4$ . Наблюдение двух структурно неэквивалентных парамагнитных центров, каждый из которых содержит 6 магнитно-неэквивалентных комплексов, говорит о том, что локальная симметрия этих центров- $C_1$ .

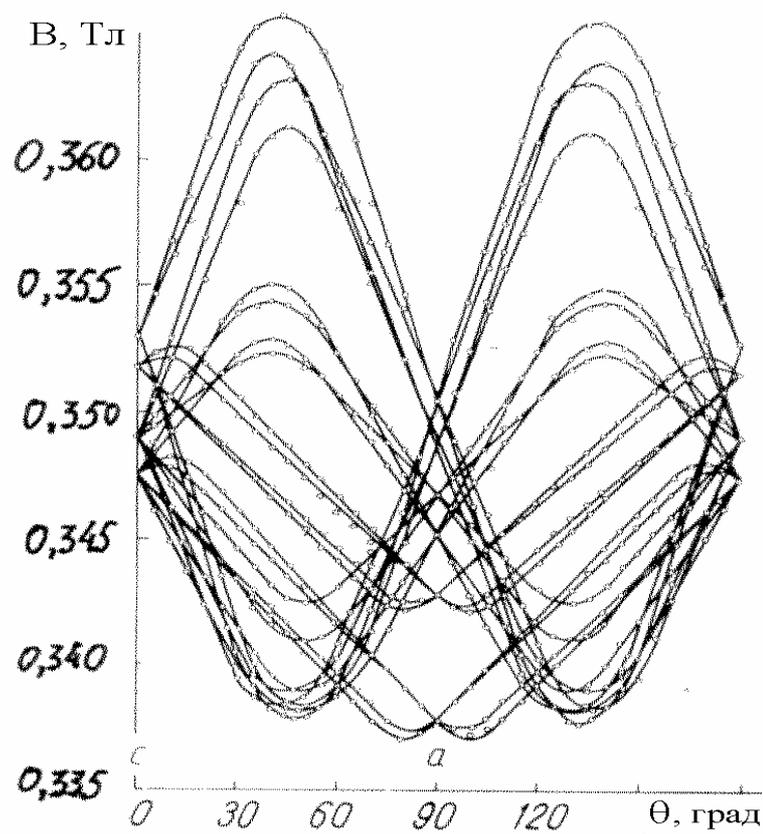


Рис.6.10. Угловые зависимости положения линий ЭПР в спектре кристалла  $\text{LiKSO}_4\text{-Cr}^{3+}$ , зарегистрированные в плоскости "ca".  $T=77\text{ K}$

Для описания угловых зависимостей положений линий мы использовали спин-гамильтониан (6.1) без члена, учитывающего ССТВ. Значение g-факторов вместе со значениями направляющих косинусов приведены в табл.6.3.

Таблица 6.3

Главные значения  $g$ -фактора и направляющие косинусы главных направлений для парамагнитных центров, образовавшихся в облученных кристаллах  $\text{LiKSO}_4\text{-Cr}^{3+}$  в результате изменения валентности хрома

Линии	Главные $g$ -величины	Направляющие косинусы относительно осей		
		$a$	$b^*$	$c$
$A_1(1,2)$	1,824	$\pm 0,6303$	$\pm 0,2922$	0,7193
	1,967	$\mu 0,4537$	$\pm 0,8906$	0,0329
	1,995	$\mu 0,6353$	$\mu 0,3384$	0,6941
$A_2(1,2)$	1,839	$\mu 0,6639$	$\pm 0,3268$	0,6717
	1,966	$\pm 0,5085$	$\pm 0,8577$	0,0757
	1,999	$\mu 0,5600$	$\mu 0,3363$	0,7381
$A_3(1,2)$	1,844	$\pm 0,6365$	$\pm 0,3801$	0,6711
	1,966	$\mu 0,4466$	$\pm 0,8911$	$\mu 0,0809$
	1,998	$\mu 0,6283$	$\mu 0,2488$	0,7371
$A_4(1,2)$	1,848	$\mu 0,6252$	$\pm 0,4018$	0,6691
	1,966	$\pm 0,5242$	$\pm 0,8489$	$\mu 0,0311$
	1,994	$\mu 0,5826$	$\mu 0,3309$	0,7424
$A_5(1,2)$	1,830	$\mu 0,0959$	$\pm 0,7031$	0,7046
	1,966	$\pm 0,9028$	$\mu 0,3211$	0,2859
	1,995	$\mu 0,2969$	$\mu 0,6994$	0,6501
$A_6(1,2)$	1,834	$\pm 0,0046$	$\pm 0,7073$	0,7069
	1,962	$\pm 0,9501$	$\mu 0,2192$	0,2221
	1,995	$\mu 0,3034$	$\mu 0,6743$	0,6733
$A_7(1,2)$	1,898	$\pm 0,6172$	$\mu 0,0752$	0,7832
	1,940	$\mu 0,6430$	$\mu 0,6437$	0,4151
	2,017	$\mu 0,4774$	$\pm 0,7548$	0,4498
$A_8(1,2)$	1,908	$\pm 0,5494$	$\pm 0,1241$	0,8263
	1,935	$\mu 0,7160$	$\pm 0,5894$	0,3742
	2,013	$\mu 0,4419$	$\mu 0,7963$	0,4130
$A_9(1,2)$	1,897	$\pm 0,6778$	$\pm 0,0647$	0,7324
	1,945	$\mu 0,4385$	$\mu 0,7725$	0,4779
	2,021	$\mu 0,5975$	$\pm 0,6291$	0,4659
$A_{10}(1,2)$	1,906	$\pm 0,6748$	$\mu 0,0703$	0,7346
	1,941	$\mu 0,4806$	$\pm 0,7353$	0,4779
	2,016	$\mu 0,5776$	$\mu 0,6703$	0,4659
$A_{11}(1,2)$	1,893	$\mu 0,0877$	$\mu 0,7474$	0,6586
	1,965	$\pm 0,4866$	$\pm 0,5413$	0,6857
	2,006	$\mu 0,8737$	$\pm 0,3768$	0,3078
$A_{12}(1,2)$	1,893	$\pm 0,1091$	$\pm 0,7488$	0,6538
	1,967	$\pm 0,4469$	$\pm 0,5557$	0,7011
	2,005	$\mu 0,8801$	$\mu 0,3758$	0,2901

Ось  $b^*$  перпендикулярно плоскости "ca".

### 6.1.3. Электронные спектры облученных кристаллов $\text{LiNaSO}_4\text{-Cr}^{3+}$

Кривая 1 на рис.6.12 – спектр поглощения кристалла  $\text{LiNaSO}_4$  с примесью трехвалентного хрома, подвергнутого рентгеновскому облучению в течение 3 часов и отожженного при температуре  $200^\circ\text{C}$  в течение 5 минут, снятый при комнатной температуре. Сопоставление со спектром необлученных кристаллов (рис.6.11) показывает, что в результате облучения ослабляется полоса поглощения в области  $595\text{nm}$  и появляется новая полоса поглощения около  $350\text{nm}$ . Об изменении других полос поглощения, наблюдавшихся до облучения, трудно сказать что-либо определенное из-за усиления фона.

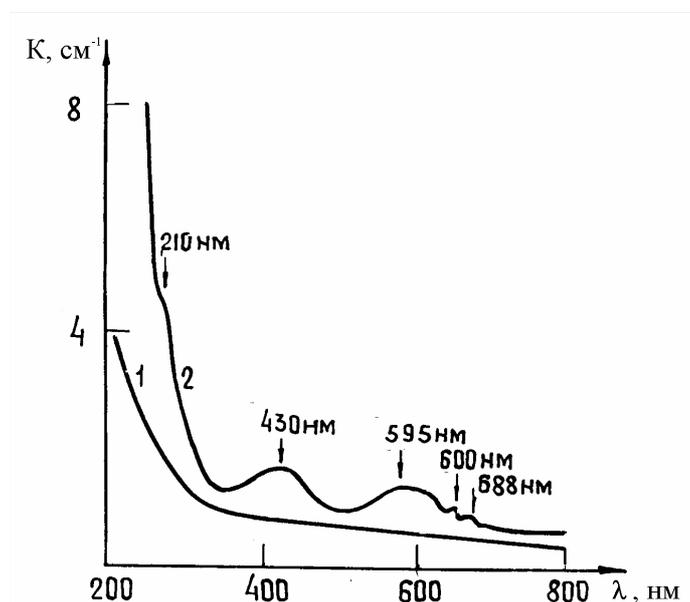


Рис.6.11. Спектры оптического поглощения беспримесного кристалла  $\text{LiNaSO}_4$  (1) и кристалла с примесью хрома (2), снятые при  $T=77\text{K}$

Следует отметить, что создаваемая облучением новая полоса поглощения в области  $350\text{nm}$  становится более четкой после кратковременного отжига облученного кристалла при температуре  $200^\circ\text{C}$ , а при регистрации спектра поглощения такого кристалла при температуре жидкого азота эта полоса имеет ярко выраженную тонкую структуру (кривая 2, на рис.6.12). Положения компонент тонкой структуры полосы поглощения  $\lambda=350\text{nm}$  приведены в табл.6.4.

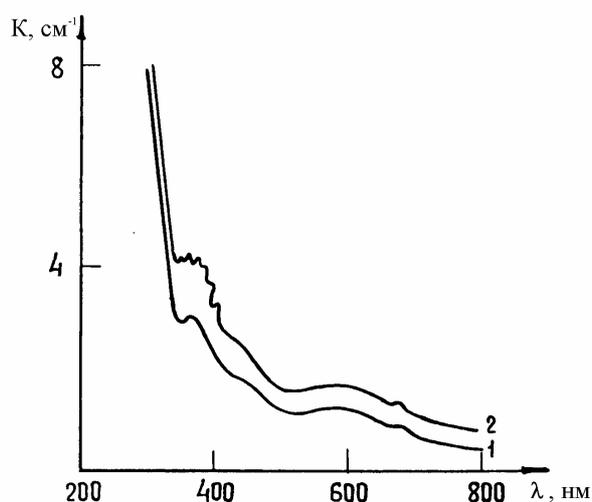


Рис.6.12. Спектры облучённого кристалла после отжига при 200°С в течении 5 минут, снятые при T=300 К (1) и T=77 К (2)

Таблица 6.4.

**Положения компонента тонкой структуры**

Положения компонент		$\Delta\nu, \text{см}^{-1}$	Примечание
$\lambda, \text{нм}$	$\nu, \text{см}^{-1}$		
337	29673	0	Среднее расщепление 806 $\text{см}^{-1}$
347	28818	855	
356	28089	729	
366	27322	767	
377	26525	797	
390	25641	884	

Рост полосы поглощения 350 нм при ослаблении поглощения, обусловленного ионами  $\text{Cr}^{3+}$ , свидетельствует о том, что за нее ответственны центры, образовавшиеся при облучении в результате изменения валентности ионов  $\text{Cr}^{3+}$ . Изменение интенсивности оптических полос, соответствующих иону  $\text{Cr}^{3+}$ , при рентгеновском облучении сопровождается изменением интенсивности линий ЭПР ионов  $\text{Cr}^{3+}$ .

Поскольку интенсивность сигнала ЭПР пропорциональна концентрации обуславливающих его центров, то ослабление линии после облучения свидетельствует об уменьшении количества ионов  $\text{Cr}^{3+}$ , происходящем в результате изменения валентности хрома под действием облучения.

Одновременно с ослаблением спектра ЭПР ионов  $\text{Cr}^{3+}$  у облученного кристалла появляется ряд новых линий. Спектр ЭПР кристалла  $\text{LiNaSO}_4\text{-Cr}^{3+}$ , облученного рентгеновским излучением, представлен на рис.6.13.

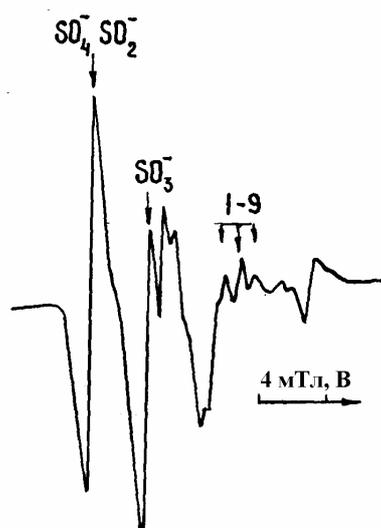


Рис.6.13. Спектр ЭПР облучённого кристалла  $LiNaSO_4$  с примесью хрома, зарегистрированный при  $B//c$ .  $T=77$  К

Как и в облученном беспримесном кристалле  $LiNaSO_4$  (см. 5.3.), в кристалле  $LiNaSO_4-Cr^{3+}$  под действием рентгеновского облучения создаются парамагнитные ион-радикалы  $SO_4^-$ ,  $SO_3^-$ ,  $SO_2^-$ , линии ЭПР которых расположены вблизи сигнала от эталона ДФПГ со стороны низких магнитных полей, но не появляются центры, дававшие у беспримесного кристалла изотропную линию с  $g=2,0204$ . В высокополевой области спектра облученного примесного кристалла появляется новая группа слабых линий. Поскольку эта группа линий не наблюдалась ни у облученного беспримесного кристалла, ни у необлученного примесного кристалла, можно заключить, что она обусловлена парамагнитными центрами, образовавшимися при облучении в результате изменения валентности ионов  $Cr^{3+}$ .

Как было показано выше, полоса оптического поглощения центров, создаваемых облучением из ионов  $Cr^{3+}$ , наиболее четко проявляется после кратковременного отжига облученного кристалла, поэтому было проведено исследование ЭПР обработанных таким способом образцов. Спектр ЭПР такого кристалла, зарегистрированный при  $B//c$ , показан на рис.6.14.

Сопоставление спектров, представленных на рис.6.13 и 6.14, показывает, что в результате нагревания кристалла до  $200^{\circ}C$  линии ион-радикалов сильно ослабляются, а высокополевая группа линий становится наиболее интенсивной. Увеличение интенсивности этих линий и упрощение спектра в результате отжига линий ЭПР серно-кислородных радикалов позволило исследовать угловые зависимости положения линий

высокополевой группы. Результаты этого исследования представлены на рис.6.15 и 6.16.

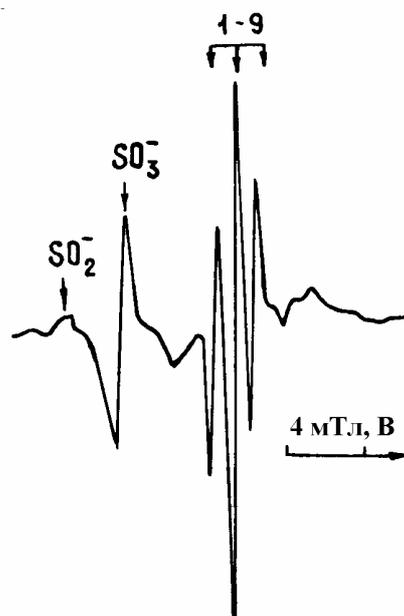


Рис.6.14. Спектр ЭПР облучённого кристалла  $\text{LiNaSO}_4$  после отжига при  $200^\circ\text{C}$ , зарегистрированный при  $B//c$ .  $T=77\text{ K}$

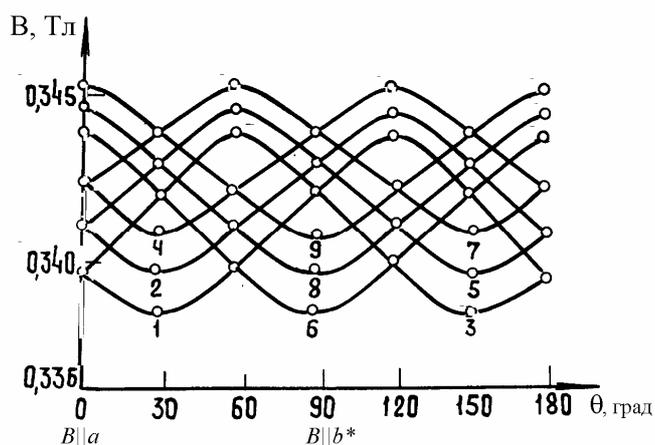


Рис.6.15. Угловая зависимость линий в спектре ЭПР облучённого кристалла  $\text{LiNaSO}_4\text{-Cr}^{3+}$  (плоскость "ab")

Как видно из приведенных рисунков, спектр, являющийся относительно простым при ориентации  $B//c$  (когда в нем наблюдается всего 3 линии), значительно усложняется при отклонении от такой ориентации. В плоскости " $b^*c$ " максимальное число линий достигает 6, в плоскостях " $ab^*$ " и " $ca$ "-9.

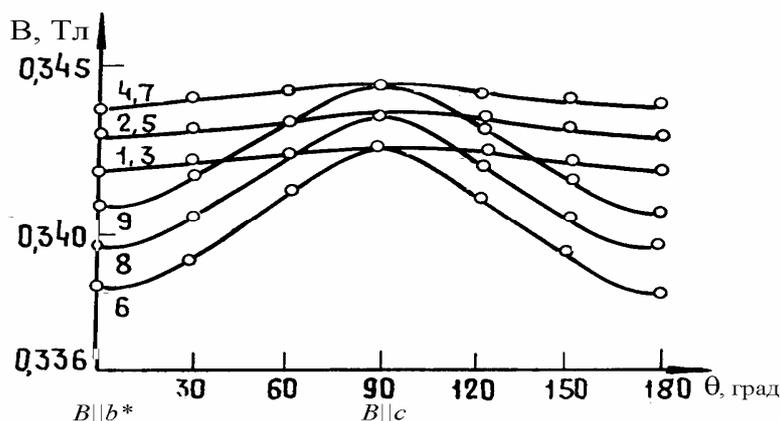


Рис.6.16. Угловая зависимость линий в спектре ЭПР облучённого кристалла  $\text{LiNaSO}_4\text{-Cr}^{3+}$  (плоскость " $b^*c$ ")

Эти линии обладают одинаковой довольно сильной анизотропией в плоскости " $ab^*$ ", а в двух других анизотропия их различна. Наблюдалось вырождение этих 9 линий в триплет при ориентации  $B//c$ . Это свидетельствует о том, что наблюдаемые сигналы ЭПР обусловлены тремя парамагнитными центрами с небольшим различием параметров.

Угловые зависимости положений наблюдаемых линий ЭПР описываются спин-гамильтонианом с  $S = -\frac{1}{2}$  – формула (6.1) без дополнительного члена, учитывающего взаимодействие с магнитными ядрами. Главные значения  $g$ -тензоров и направляющие косинусы главных направлений по отношению к ортогональным осями  $a$ ,  $b^*$  и  $c$ , определенные методом Шонланда, приведены в табл.6.5. Номера линий в таблице соответствуют обозначениям, указанным на рис.6.15 и 6.16. Видно, что линии 1,3,6; 2,5,8 и 4,7,9 принадлежат различным парамагнитным центрам.

Наблюдение трех структурно-неэквивалентных центров с тремя магнитно-неэквивалентными комплексами в каждом свидетельствует о том, что при понижении температуры до азотной происходит, по-видимому, изменение структуры  $\text{LiNaSO}_4$  с появлением дополнительной фазы.

Анализ значений  $g$ -факторов линий 1-9 показывает, что они близки между собой, поэтому можно полагать, что они обусловлены одними и теми же ионами. Мы считаем, что этими ионами могут быть ионы хрома, образованные в результате изменения валентности примесных ионов  $\text{Cr}^{3+}$  при рентгеновском облучении.

Таблица 6.5

**Главные значения g-фактора и направляющие косинусы  
главных направлений для центров, созданных рентгеновским  
облучением в кристалле  $\text{LiNaSO}_4\text{-Cr}^{3+}$**

№ линии в спектре ЭПР	Главные g- величины	Направляющие косинусы относительно осей		
		<i>a</i>	<i>b</i> *	<i>c</i>
1,3	$g_x=1,960$	$\mu 0,5198$	0,8020	0,2941
	$g_y=1,967$	0,0391	$\mu 0,3236$	$\pm 0,9456$
	$g_z=1,991$	$\pm 0,8534$	0,5021	0,1402
6	$g_x=1,957$	1	0	0
	$g_y=1,967$	0	0	1
	$g_z=1,991$	0	1	0
2,5	$g_x=1,953$	$\mu 0,5282$	0,8005	0,2829
	$g_y=1,961$	0,0303	$\mu 0,3109$	$\pm 0,9489$
	$g_z=1,984$	$\pm 0,8486$	0,5103	0,1399
8	$g_x=1,953$	1	0	0
	$g_y=1,961$	0	0	1
	$g_z=1,984$	0	1	0
4,7	$g_x=1,948$	$\mu 0,5195$	$\mu 0,8141$	0,2595
	$g_y=1,954$	0,0191	$\mu 0,2939$	$\pm 0,9556$
	$g_z=1,975$	$\mu 0,8542$	0,5007	0,1395
9	$g_x=1,948$	1	0	0
	$g_y=1,954$	0	0	1
	$g_z=1,977$	0	1	0

Ось  $b^*$  перпендикулярно плоскости “ $ca$ ”

В пользу такой интерпретации свидетельствуют следующие факты. Во-первых, при отжиге кристаллов интенсивность линий 1-9, наблюдаемых в облученных примесных кристаллах, намного увеличивается, что является свидетельством взаимосвязи этих линий с полосой поглощения с максимумом при 350 нм в спектре оптического поглощения. Во-вторых, анализ угловых зависимостей показывает, что локальная симметрия центра, ответственного за линии 1-9, ромбическая или ниже ромбической. Это можно объяснить образованием катионных вакансий в решетке при замещении трехвалентным примесным ионом одновалентного катиона основания. Причем возможны несколько способов локализации и понижения симметрии парамагнитных центров (различные расположения катионных вакансий относительно примесного иона).

#### 6.1.4. Анализ спектров ЭПР и оптического поглощения

В предыдущих разделах отмечалось, что при облучении кристаллов  $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{LiKSO}_4$  и  $\text{LiNaSO}_4$  с примесью трехвалентного хрома происходит уменьшение интенсивностей линий ЭПР, обусловленных ионами  $\text{Cr}^{3+}$ . Исследование кинетики уменьшения интенсивности линий ЭПР  $\text{Cr}^{3+}$  детально проведено для перехода  $-1/2 \leftrightarrow 1/2$ , так как интенсивность линий данного перехода не зависит от ориентации кристалла относительно внешнего магнитного поля [5]. Как видно из рис.6.17, для всех кристаллов наиболее быстрое ослабление интенсивности линий наблюдается в начале облучения. При длительности облучения 1,5-2 часа ослабление замедляется, а при продолжении облучения дольше 9-10 часов интенсивность линии остается практически неизменной. В процессе рентгеновского облучения интенсивность линий ЭПР, обусловленных примесными ионами  $\text{Cr}^{3+}$ , во всех кристаллах уменьшалась на 70-85%.

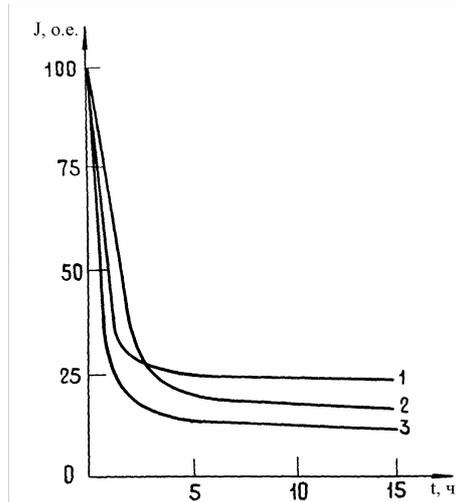


Рис.6.17. Уменьшение интенсивности линий ЭПР  $\text{Cr}^{3+}$  (переход  $-\frac{1}{2} \leftrightarrow \frac{1}{2}$ ) при рентгеновском облучении: 1-  $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ; 2 -  $\text{LiKSO}_4$ ; 3 -  $\text{LiNaSO}_4$

По данным Бедилова и др. [6], при дозе  $\gamma$ -облучения  $10^6$  р рубина максимальное уменьшение концентрации примесного хрома составляло 75%. При дальнейшем увеличении дозы  $\gamma$ -облучения концентрация ионов хрома оставалась постоянной. Если учесть, что мощность источника излучения в наших экспериментах составляла 20000 р/ч, то наши данные хорошо согласуются с данными вышеназванных авторов.

Одновременно с ослаблением спектра ЭПР, обусловленного ионами  $\text{Cr}^{3+}$ , у облученного кристалла появляется ряд новых линий парамагнитного резонанса. Результаты изучения кинетики накопления новых парамагнитных центров, связанных с ионами хрома, образовавшимися из  $\text{Cr}^{3+}$  при рентгеновском облучении примесных кристаллов, показаны на рис.6.18.

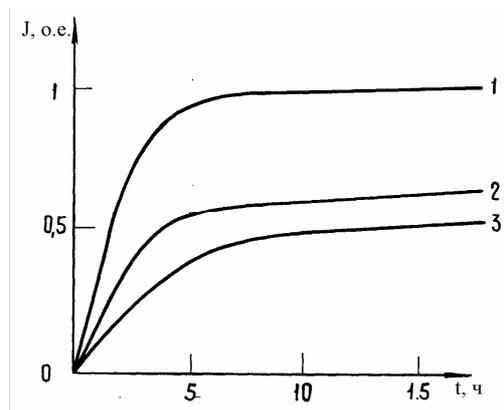


Рис.6.18. Зависимость интенсивности линии ЭПР ионов  $\text{Cr}^{5+}$  от времени облучения рентгеновскими лучами

Как видно из рисунка, при увеличении длительности рентгеновского облучения интенсивность этих линий возрастает, причем наиболее быстро — в начальный период облучения. Характерно, что замедление роста интенсивности данных линий происходит в том же интервале доз облучения, где наблюдалось и замедление ослабления линий трехвалентного хрома. Такое соответствие подтверждает сделанное в предыдущих разделах заключение о том, что образование новых центров связано с изменением валентности ионов хрома.

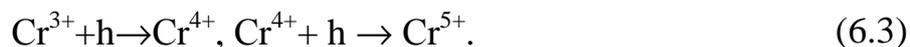
Установлено, что угловые зависимости положения линий ЭПР новых центров хорошо описываются спин-гамильтонианом со спином  $S=1/2$ . В работе [7] подробно рассматривались случаи, когда спектры ЭПР ионов хрома в различных валентных состояниях могут быть описаны спин-гамильтонианом с  $S=1/2$ .

Анализ полученных нами данных (табл.6.3 и табл.6.5) позволяет сделать вывод о том, что ответственными за наблюдаемые линии в нашем случае могут быть только ионы  $\text{Cr}^+$  или  $\text{Cr}^{5+}$ .

В принципе, при рентгеновском облучении может произойти как захват электрона ионом хрома, приводящий к превращению типа



а при захвате еще одного электрона — к превращению в  $\text{Cr}^+$ , так и захват дырок, приводящий к превращениям



Если для иона  $\text{Cr}^{5+}$ , имеющего на внешней электронной оболочке один электрон, спин равняется  $S=1/2$ , то ионы  $\text{Cr}^+$  могут иметь такой спин только при определенных условиях.

В обычном состоянии на внешней электронной оболочке иона  $\text{Cr}^+$  находятся 5 электронов с суммарным спином  $S=5/2$ . В сильном же кристаллическом поле четыре электрона спариваются на орбиталях с наиболее низкой энергией, в результате чего образуются комплексы с одним неспаренным электроном и эффективный спин равняется  $S=1/2$ .

По литературным данным, для 3d-ионов случай сильного кристаллического поля имеет место только для комплексов цианидов [8]. Исследования спектров ЭПР и оптического поглощения ионов  $\text{Cr}^{3+}$  в низкоспиновых состояниях были проведены в кристаллах и растворах, например в комплексах цианидов [9-12]. В работе Бернала [13] исследованы спектры ЭПР и оптического поглощения комплекса  $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{CN})_5\text{NO}]$  в водном растворе. В анионной группе  $[\text{Cr}(\text{CN})_5\text{NO}]^{3-}$  ионы одновалентного хрома находятся в октаэдре, лигандами являются 5 ионов  $\text{CN}^-$  и ион  $\text{NO}^-$ . Спектр ЭПР показывает, что состояние иона  $\text{Cr}^{3+}$  характеризуется спином  $S=1/2$ . Было определено значение изотропного g-фактора, оно равнялось  $g=1,995$ . В спектре оптического поглощения были обнаружены три полосы с максимумами при 730, 451 и 330 нм, причем самой интенсивной является полоса при 451 нм. В наших спектрах полоса в области 450 нм не наблюдалась.

Электронные спектры ионов  $\text{Cr}^{5+}$  в кристаллах  $\text{Ca}_2\text{PO}_4\text{Cl}$  изучены в работах Бенкса и других [14-16]. В спектре ЭПР наблюдалась сильная центральная линия с четырьмя сателлитными линиями сверхтонкой структуры, описываемая спин-гамильтонианом со спином  $S=1/2$ . В спектре оптического поглощения в ультрафиолетовой и видимой областях обнаружены полосы поглощения с максимумами при 17000, 27940 и  $37250\text{см}^{-1}$ . Интенсивность полосы поглощения при  $27940\text{см}^{-1}$  почти в 14 раз больше, чем интенсивность полосы при  $17000\text{см}^{-1}$ . При понижении температуры исследования до азотной у полосы поглощения при  $27940\text{см}^{-1}$  обнаруживается тонкая структура, состоящая из шести компонентов. Среднее разделение между компонентами составляло  $769\text{см}^{-1}$ . Сравнение данных оптических измерений для ионов  $\text{Cr}^{5+}$  в  $\text{Ca}_2\text{PO}_4\text{Cl}$  с данными, приведенными нами в табл.6.2 и 6.4, показывает, что дополнительная полоса, появляющаяся в спектре оптического поглощения облученных кристаллов в области 350 нм, скорее всего, обусловлена пятивалентными ионами хрома. Следует отметить, что тонкая структура полосы 350 нм характерна для тетраэдрических комплексов пятивалентного хрома. Но, как было нами установлено, примесные ионы  $\text{Cr}^{3+}$  в кристаллах  $\text{Li}_2\text{SO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{LiKSO}_4$  и  $\text{LiNaSO}_4$  находятся в октаэдрическом окружении.

Для объяснения этого экспериментального факта необходимо допустить, что образование  $\text{Cr}^{5+}$  из  $\text{Cr}^{3+}$  в процессе радиационного воздействия требует появления новых катионных вакансий в непосредственной близости от места локализации примесного иона. Образование этих вакансий, вероятно, приводит не только к понижению симметрии окружения, но и к изменению конфигурации окружения. Как показало наблюдение спектров ЭПР при комнатной температуре, появление колебательной структуры в полосе 350 нм является характерной чертой низкосимметричных центров  $\text{Cr}^{5+}$ .

В свободном состоянии ион хромата  $\text{CrO}_4^{2-}$  имеет симметрию  $T_d$  с девятью степенями свободы, вырожденными в четыре нормальные моды колебаний. По данным Накомото, частоты этих мод следующие:

$\nu_1(A_1)=847 \text{ см}^{-1}$  - частота симметричного растяжения Cr-O;  $\nu_2(E)=348 \text{ см}^{-1}$  - симметричный изгиб Cr-O;  $\nu_3(T_2)=884 \text{ см}^{-1}$  - трижды вырожденное асимметричное растяжение Cr-O;  $\nu_4(T_2)=368 \text{ см}^{-1}$  - трижды вырожденный асимметричный изгиб Cr-O. В работе [17] отмечено, что свободные ионы  $\text{PO}_4^{3-}$  и  $\text{CrO}_4^{3-}$  имеют симметрию  $T_d$  с девятью степенями свободы, вырожденными в четыре нормальные моды колебаний, как и в хромате  $\text{CrO}_4^{2-}$ .

Появление тонкой структуры у полосы  $28000 \text{ см}^{-1}$ , соответствующей переходу  $A_1 \rightarrow ({}^2B-{}^2E)$  ( $T_2$ ) для ионов пятивалентного хрома, объясняется взаимодействием с одной из компонент моды  $\nu(T_1)$  [16]. Трижды вырожденная мода  $\nu_3(T_1)$  при понижении симметрии расщепляется на три компонента. В работе [16] показано, что в случае симметрии Cs полосы поглощения, обусловленные взаимодействием с компонентами моды  $\nu_3$ , располагались при  $889, 896$  и  $939 \text{ см}^{-1}$ . Если учесть, что в возбужденном состоянии частота этих мод уменьшается примерно на 10 %, то появление шести компонентов тонкой структуры со средним разделением  $803 \text{ см}^{-1}$  для  $\text{LiNaSO}_4$  и  $830 \text{ см}^{-1}$  для  $\text{LiKSO}_4$ , бесспорно, обусловлено взаимодействием с одной из составляющих моды  $\nu(T_1)$ .

Таким образом, результаты экспериментов по исследованию спектров оптического поглощения и ЭПР свидетельствуют о том, что при облучении наиболее вероятным оказывается образование пятивалентного хрома из  $\text{Cr}^{3+}$ .

## **6.2. Спектры ЭПР кристаллов дигидрофосфатов калия и аммония с примесью хрома и их изменение при облучении**

Сравнительное исследование спектров оптического поглощения необлученных и подвергнутых рентгеновскому облучению кристаллов дигидрофосфатов щелочных металлов и аммония с примесью хрома показало, что облучение приводит к заметно изменению спектров. В спектре поглощения кристалла АДР:  $\text{Cr}^{3+}$  (рис. 6.19) в результате облучения заметно ослабляются полосы поглощения хрома, расположенные в видимой части спектра, при этом одновременно появляется новая полоса поглощения с максимумом при  $362 \text{ нм}$ .

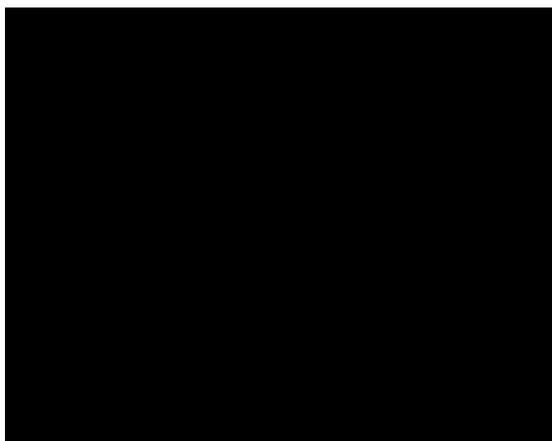


Рис. 6.19. Спектры поглощения беспримесного кристалла АДР (1) и кристалла АДР:  $\text{Cr}^{3+}$  (2 и 3) до облучения (1 и 2) и после 20 часов рентгеновского облучения (3).  $T=90\text{K}$ .

Об изменении полосы поглощения с максимумом при 273 нм трудно сказать что-либо определенное из-за сильного фонового поглощения в ультрафиолетовой области. Следует отметить, что ранее при исследовании кристаллов КДР:  $\text{Cr}^{3+}$  мы наблюдали такие же изменения спектра поглощения при облучении [18]. Характерной особенностью возникшей в результате облучения полосы поглощения в области 360 нм было наличие тонкой структуры из 6 компонент, проявлявшейся при низкотемпературных измерениях. На кристаллах АДР: $\text{Cr}^{3+}$  низкотемпературные измерения провести не удалось, т.к. кристаллы при температуре жидкого азота растрескивались, поэтому тонкая структура новой полосы поглощения не зарегистрирована.

Ослабление полос поглощения, обусловленных ионами  $\text{Cr}^{3+}$ , указывает на уменьшение количества ответственных за этих полосы примесных ионов. Можно предположить, что уменьшение количества ионов  $\text{Cr}^{3+}$  происходит в результате изменения их зарядового состояния при облучении. Одновременное ослабление полос поглощения, обусловленных примесью  $\text{Cr}^{3+}$ , и рост новой полосы поглощения в области 360 нм у кристаллов АДР:  $\text{Cr}^{3+}$  свидетельствует о том, что новая полоса связана с центрами, образующимися в результате радиационно-стимулированного изменения зарядового состояния ионов хрома. Приводимые ниже результаты исследования спектров ЭПР облученных кристаллов с примесью  $\text{Cr}^{3+}$ , а также сдвига рентгеновских эмиссионных  $K_{\alpha}$  –линий хрома позволили установить, что зарядовое состояние хрома при облучении изменяется от +3 до +5.

### 6.2.1. Изменение спектров оптического поглощения ионов $\text{Cr}^{3+}$ в кристаллах дигидрофосфата аммония под действием рентгеновского облучения.

Беспримесные необлученные кристаллы дигидрофосфатов калия и аммония не содержат парамагнитных ионов и не дают сигналов ЭПР. Кристаллы с примесью  $\text{Cr}^{3+}$  дают ЭПР – поглощение, как при комнатной температуре, так и при температуре жидкого азота. Спектры состоят из большого числа линий, сильно различающихся по интенсивности, причем большинство линий расположены в низкочастотной стороне по отношению к линии эталона (ДФПГ) (рис. 6.20).

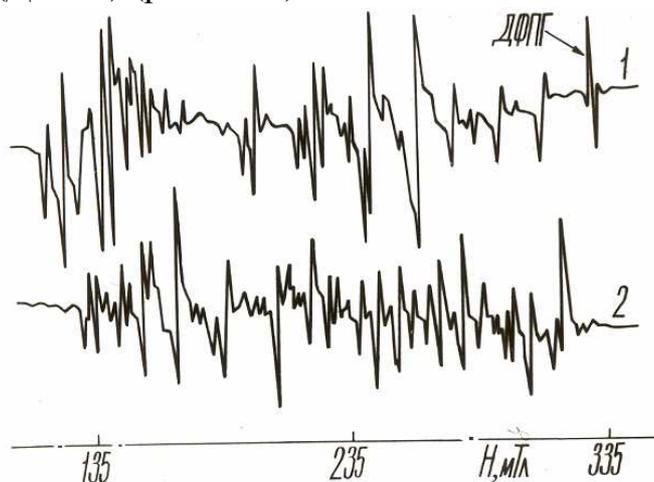


Рис. 6.20. Спектры ЭПР ионов  $\text{Cr}^{3+}$  в кристаллах дигидрофосфатов щелочных металлов и аммония при 300 К: 1-КДР; 2-АДР.

Сложность спектров ЭПР обусловлена несколькими причинами. Во-первых, основное состояние ионов  $\text{Cr}^{3+}$  со спином  $S=3/2$  четырежды вырождено по спину. Внешнее магнитное поле снимает это вырождение полностью, и в спектре ЭПР могут наблюдаться линии, соответствующие трем разрешенным переходам. К дальнейшему усложнению спектра приводит наличие сверхтонкого взаимодействия. Природный хром представляет собой смесь четных изотопов  $^{50}\text{Cr}$ ,  $^{52}\text{Cr}$  и  $^{54}\text{Cr}$ , ядра которых не обладают магнитными моментами, и нечетного изотопа  $^{53}\text{Cr}$ , имеющего ядерный спин  $J=3/2$  и небольшой магнитный момент. На неспаренный электрон ионов нечетного изотопа хрома одновременно с внешним магнитным полем будет действовать дополнительное магнитное поле, создаваемое ядерным магнитным моментом, в результате чего каждая линия, соответствующая переходу в этом ионе, будет иметь сверхтонкую структуру, состоящую из четырех компонентов одинаковой интенсивности. Таким образом, спектр, соответствующий природному хрому, должен состоять из сильных линий тонкой структуры,

обусловленных четными изотопами хрома, и соответствующих каждой тонкой линии четырех сателлитов с общей интенсивностью, соответствующей естественному содержанию нечетного изотопа, т.е. ~9,6% от интенсивности центральной линии. И наконец, третьей причиной усложнения спектров является, по-видимому, то что исследованные кристаллы относятся к средним и низшим сингониям в которых возможны несколько магнитно неэквивалентных положений примесных ионов, вследствие чего при произвольной ориентации кристалла в магнитном поле каждой из вышеуказанных линий может соответствовать несколько компонент.

Из-за сложности спектров нам не удалось исследовать угловые зависимости положения линий в них, поэтому параметры, характеризующие парамагнитные центры  $\text{Cr}^{3+}$  в этих кристаллах, не определены.

В результате рентгеновского облучения уменьшается интенсивность всех линий в спектрах ЭПР кристаллов с примесью хрома. Исследование кинетики ослабления наиболее интенсивных линий показало, что наиболее быстрое ослабление их во всех кристаллах наблюдается в начале облучения (рис. 6.21).

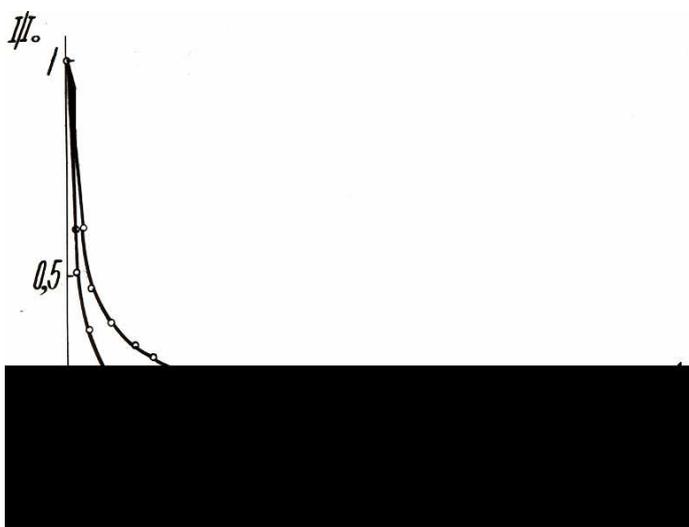


Рис. 6.21. Измерение интенсивности низкополевых линий в спектрах ЭПР ионов  $\text{Cr}^{3+}$  в кристаллах дигидрофосфатов щелочных металлов и аммония в зависимости от длительности рентгеновского облучения 1-КДР; 2-АДР.

При продолжении облучения дольше 1,5-2 часов оно замедляется, и при длительности облучения более 8-10 часов интенсивность линий остается практически неизменной. Указанные закономерности являются общими для всех исследованных кристаллов. Ослабление сигналов в

спектрах ЭПР при облучении согласуется с отмеченным выше ослаблением обусловленных примесью хрома полос в спектрах оптического поглощения. Оба эти факта свидетельствуют об уменьшении количества ответственных за сигналы ЭПР и полосы оптического поглощения ионов  $\text{Cr}^{3+}$ .

Одновременно с вызванным облучением ослаблением сигналов ЭПР от  $\text{Cr}^{3+}$  в спектрах облученных кристаллов регистрируются новые дополнительные линии, расположенные поблизости от линии эталона (рис. 6.21.). Регистрация спектров при большем усилении и более медленной развертке магнитной поля показала, что новые линии подразделяются на две группы-линии А и В, расположенные в низкопольной стороне от линии ДФПГ, и линии С и Д в высокопольной стороне (рис. 6.22). Линии А и В наблюдались и у облученных беспримесных кристаллов (см. раздел 4.2.1), что свидетельствует об их принадлежности собственным радиационным дефектам фосфатов щелочных металлов. Высоко-полевые линии С и Д наблюдаются только у облученных кристаллов с примесью хрома.

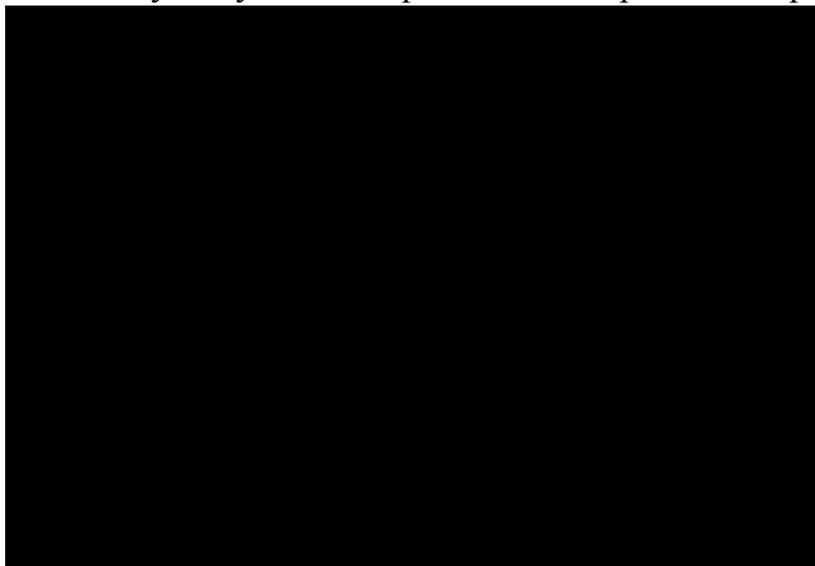


Рис. 6.22. Изменение спектра ЭПР кристалла КДР:  $\text{Cr}^{3+}$  под действием рентгеновского облучения.

1-необлученный кристалл; 2-после 30 минут облучения.

Появление и усиление их с увеличением длительности облучения при одновременном ослаблении спектров от  $\text{Cr}^{3+}$  позволяет заключить, что они обусловлены центрами, образующимися в результате радиационно-стимулированного изменения состояния ионов  $\text{Cr}^{3+}$ , т.е. теми же центрами, которые в спектре поглощения облученного кристалла АДР:  $\text{Cr}^{3+}$  давали новую полосу в области 360нм.

В спектре ЭПР облученного примесного кристалла АДР при произвольной ориентации образца группа линий С состоит из 12 линии.

Эти линии анизотропны во всех трех ортогональных плоскостях, как при азотной, так и при комнатной температуре. Они более интенсивны при комнатной температуре, поэтому угловые зависимости их положений были исследованы при комнатной температуре (рис. 6.23).

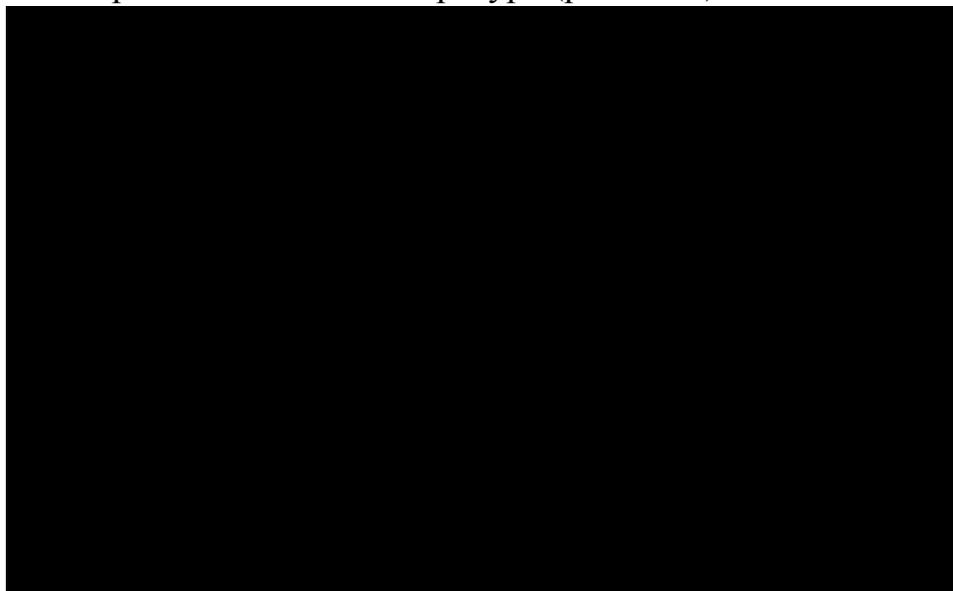


Рис. 6.23. Угловые зависимости положения линий, появившихся в спектре ЭПР кристалла АДР:  $\text{Cr}^{3+}$  в результате рентгеновского облучения в течение 1,5 часов.  $T=300$  К.

Из угловых зависимостей положения линий С видно, что эту группу можно разделить на две подгруппы - четыре линии с одинаковой сильной анизотропией и восемь менее анизотропных линий; линии каждой подгруппы при ориентации  $\text{H} \parallel c$  сливаются в одну линию, что свидетельствует о магнитной эквивалентности центров при такой ориентации образца.

Линии Д ведут себя по-другому. При комнатной температуре наблюдается единственная широкая линия Д, проявляющая аксиальную симметрию. При низкой температуре ( $\sim 210\text{K}$ ) при отклонении от ориентации  $\text{H} \parallel c$  эта линия расщепляется и при произвольной ориентации образца спектр состоит из восьми линий Д одинаковой интенсивности. Исследование термической устойчивости примесно-радиационных центров показало, что центры, ответственные за спектр С, при отжиге разрушаются раньше, чем центры, ответственные за спектр Д, поэтому исследование угловых зависимостей положения линий Д производилось на образцах, подвергнутых отжигу при  $430$  К в течение 5 минут. Угловые зависимости положений для линии Д, зарегистрированные при комнатной температуре, представлены на рис. 6.24.

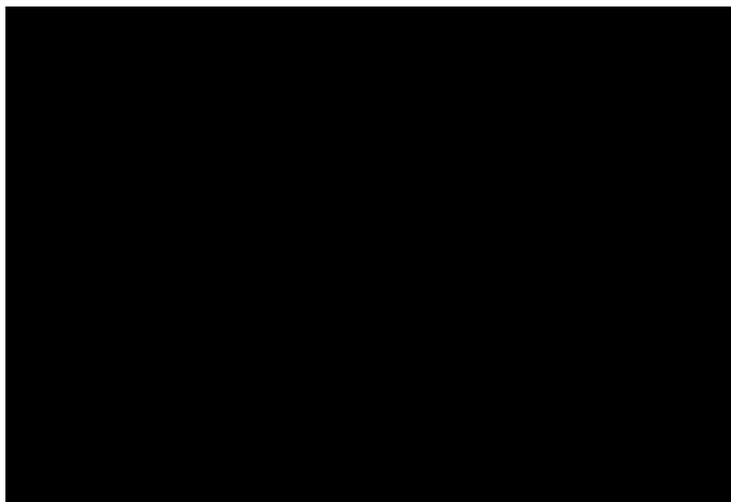


Рис. 6.24. Угловые зависимости положения линий Д в спектре ЭПР облученного кристалла АДР:  $\text{Cr}^{3+}$  при 300 К. 1-в плоскости ав; 2- в плоскости вс; 3- в плоскости ас.

Сверхтонкая структура в этих спектрах не наблюдалась, поэтому спектры описаны обычным спин-гамильтониан ромбической симметрии с  $S=1/2$  без учета сверхтонкого взаимодействия. Полученные главные значения  $g$ -тензора и направляющие косинусы главных направлений по отношению к осям кристаллов приведены в табл. 6.6. для линий группы С и в табл. 6.7. для линий группы Д.

Анализ угловых зависимостей и результатов расчета, приведенных в таблице 6.6, указывает на то, что за линии группы С в спектре кристалла АДР ответственны центры двух типов. Первые, дающие линии 1-4 с сильной анизотропией, находятся в решетке кристалла в четырех магнитно – неэквивалентных положениях; вторые, ответственные за менее анизотропные линии 5-12, находятся в восьми магнитно – неэквивалентных положениях.

Как отмечено выше, кристаллы АДР принадлежат к классу  $D_{2d}^{12}$ . результаты теоретико – группового анализа [19] указывают на возможность образования в таких кристаллах пяти типов парамагнитных центров – двух с тетрагональной локальной симметрией  $S_4$ , двух с моноклинной симметрией  $C_2$  и одного с триклинной симметрией  $C_1$ . Центры с тетрагональной локальной симметрией, характеризующейся аксиальным  $g$  – тензором, ответственны за наблюдавшийся при комнатной температуре спектр Д с  $g_{\parallel}=1,963$  и  $g_{\perp}=1,979$ .

Таблица 6.6.

Главные значения g-тензора и направляющие косинусы главных направлений для центров, ответственных за линии С в спектрах облученных кристаллов АДР с примесью хрома.

№ линии в спектре	Значение g-тензора	Направляющие косинусы относительно осей		
		а	в	с
1-2	$g_1=1,891$ $g_2=1,965$ $g_3=1,984$	0,9638 0,1921 0,1681	$\pm 0,2636$ $\pm 0,3985$ $\pm 0,7865$	$\pm 0,03994$ 0,8968 $\pm 0,5943$
3-4	$g_1=1,891$ $g_2=1,965$ $g_3=1,984$	0,2649 0,4477 0,7795	$\pm 0,9633$ $\pm 0,2112$ $\pm 0,1627$	$\pm 0,0442$ $\pm 0,8690$ $\pm 0,8690$
5-6	$g_1=1,952$ $g_2=1,976$ $g_3=1,992$	0,9002 0,5745 0,1484	$\pm 0,3386$ $\pm 0,4337$ $\pm 0,4664$	$\pm 0,2739$ $\pm 0,6941$ $\pm 0,8720$
7-8	$g_1=1,952$ $g_2=1,976$ $g_3=1,992$	0,2916 0,4025 0,4074	$\pm 0,9270$ $\pm 0,5837$ $\pm 0,1900$	$\pm 0,2360$ $\pm 0,0752$ $\pm 0,8933$
9-10	$g_1=1,957$ $g_2=1,983$ $g_3=1,991$	0,8665 0,5071 0,0558	$\pm 0,3221$ $\pm 0,5909$ $\pm 0,6958$	$\pm 0,3814$ $\pm 0,6274$ $\pm 0,7161$
11-12	$g_1=1,957$ $g_2=1,983$ $g_3=1,991$	0,2843 0,3156 0,5277	$\pm 0,9140$ $\pm 0,5680$ $\pm 0,1525$	$\pm 0,2894$ $\pm 0,7602$ $\pm 0,8357$

Таблица 6.7.

Главные значения g-тензора и направляющие косинусы главных направлений для центров, ответственных за линии Д в спектре облученного кристалла АДР: Cr<sup>3+</sup>

Температура, К	Значение g-тензора	Направляющие косинусы относительно осей		
		а	в	с
300	$g_{\parallel}=1,963$ $g_{\perp}=1,979$			
210	$g_1=1,982$ $g_2=1,965$ $g_3=1,933$	-0,1079 $\pm 0,8315$ -0,5630	-0,8663 -0,0346 0,4370	0,4878 0,5545 0,7023
	$g_1=1,989$ $g_2=1,969$ $g_3=1,938$	-0,1470 $\pm 0,8640$ -0,5020	0,8840 0,1583 -0,3925	0,4433 0,4769 0,7707
	$g_1=1,981$ $g_2=1,960$ $g_3=1,937$	$\pm 0,7750$ $\pm 0,2604$ -0,4173	-0,0123 0,8420 -0,6269	0,6290 0,4722 0,6571
	$g_1=1,988$ $g_2=1,969$ $g_3=1,938$	$\pm 0,8410$ $\pm 0,2263$ -0,3643	-0,0444 0,8470 -0,5380	0,5385 0,4803 0,7604

Каждый из центров симметрии  $C_2$  может находиться в решетке в четырех магнитно – неэквивалентных положениях. Этому условию соответствует центр, дающий линии 1-4 с сильной анизотропией.

Второй тип центров с такой же симметрией в кристаллах АДР не обнаружен. Центры с триклинной локальной симметрией могут находиться в решетке в восьми магнитно – неэквивалентных положениях, что соответствует центрам, дающим менее анизотропные линии 5-12.

Поскольку линии С и Д наблюдаются только в спектрах облученных кристаллов с примесью хрома и отсутствуют в спектрах беспримесных кристаллов, они бесспорно, связаны с центрами, образовавшимся в результате радиационно – стимулированного изменения состояния примесных ионов.

В принципе при рентгеновском облучении возможен захват примесными ионами, как электронов, так и дырок. В случае захвата

электронов положительный заряд ионов  $\text{Cr}^{3+}$  будет уменьшаться, в случае захвата дырок (отдачи электронов) – увеличиваться. Наши исследования показали, что спектры С и Д описываются спин – гамильтониана с  $S = 1/2$ , следовательно, за эти спектры не могут быть ответственны ионы  $\text{Cr}^{2+}$  и  $\text{Cr}^{4+}$ , обладающие целочисленным спином. Ион  $\text{Cr}^{5+}$  с электронной конфигурацией  $3d^1$  обладает спином  $S = 1/2$ , так что в случае образования таких ионов для объяснения наших экспериментальных данных не требуется никаких допущений. Ион  $\text{Cr}^+$  с электронной конфигурацией  $3d^5$  обладает спином  $S = 5/2$ , однако в ряде соединений обнаружены низкоспиновые комплексы ионов  $\text{Cr}^+$  и других ионов с конфигурацией  $3d^5$  [20], эффективным спином которых является  $S_{\text{эфф.}} = 1/2$ . Это реализуется в тех случаях, когда величина расщепления в кристаллическом поле больше энергии межэлектронного отталкивания; при этом четыре d – электрона спариваются на орбиталях с наименьшей энергией, результатом чего является образование парамагнитного центра с одним неспаренным электроном.

Для выяснения вопроса о зарядовом состоянии хрома в облученных кристаллах было предпринято исследование химического сдвига рентгеновских эмиссионных  $K\alpha_1$  – линий хрома.

### **6.3. Исследование химического сдвига $K\alpha_1$ -линий примесных ионов при рентгеновском облучении**

#### **6.3.1. Рентгеновская спектроскопия примесных атомов в твердых телах**

Для теории твердого тела актуальным остается проблема выяснения природы примесей, взаимодействия примесей с электронной системой кристалл–матрица, образования локальных магнитных моментов. В связи с этим возникает необходимость исследования электронных состояний примесных атомов при их взаимодействии с окружающими их ионами матрицы.

Такую экспериментальную информацию об электронной структуре примесей в кристаллах можно получить исследованием рентгеновских эмиссионных спектров, так как метод рентгеновской спектроскопии позволяет избирательно регистрировать спектры примесных атомов независимо от спектров матрицы.

Рентгеновская спектроскопия изучает переходы между внутренними оболочками атомов, поэтому рентгеновские спектры мало изменяются при переходе от одного соединения к другому, но то малое различие в спектрах одного и того же атома в разных соединениях позволяет использовать рентгеновские спектры для характеристики особенности состояний примесей в твердом теле. Так, например, изменение смещений рентгеновских линий в различных соединениях интерпретируется с учетом эффективных зарядов, электронных уровней их компонентов [21].

В рентгеновской спектроскопии принято все рентгеновские уровни с главными квантовыми числами 1,2,3,4,... обозначать как уровни К, L, M, N... соответственно. В зависимости от квантовых чисел  $l$  и  $j$  каждому такому уровню приписываются индексы I, II, III,... Параллельно применяются и оптические обозначения, так что переход, обуславливающий эмиссию  $K_{\alpha_1}$ -излучения выражается как  $L_{III} \rightarrow K$ , так и  $2P_{\frac{3}{2}} \rightarrow 1S$ . Комбинация греческих букв и численные индексы обозначают индивидуальные спектральные линии и полосы (табл.6.8). Все рентгеновские переходы можно разделить на две группы: с участием только внутренних (основных) уровней и с включением внешних (валентных) уровней. Рентгеновские эмиссионные линии, соответствующие переходам внешних электронов, называют полосами.

Число возможных рентгеновских переходов определяется правилами отбора. Наиболее интенсивные линии соответствуют дипольным переходам, которые возможны при изменении квантовых чисел:  $\Delta l = \pm 1$  и  $\Delta j = \pm 1$ ; а более слабые – электрическим чисел:  $\Delta l = \pm 1$  и  $\Delta j = \pm 1$ ; а более слабые – электрическим квадрупольным переходам, для которых  $\Delta l = 0; \pm 2$  и  $\Delta j = 0; \pm 1; \pm 2$ .

Линии, возникающие при переходе на уровень К со всех вышележащих уровней, образуют К – серию, на уровень L – L – серию, на уровень M – M – серию. В табл.6.8 подробно показаны линии К-серий, так как наиболее интенсивным из всех рентгеновских эмиссионных линий является дублет  $K_{\alpha_{1,2}}$ , и именно эти линии используются при рентгеноструктурном исследовании кристаллов и рентгеноспектральном анализе.

Таблица 6.8

### Характеристика и обозначение рентгеновских уровней и спектральных линий

Квантовый слой	n	$\lambda$	j	термы атомов	рент-е уровни	переходы	обозначения рент-х линий
К	1	0	1/2	1S	К	$L \rightarrow K, M \rightarrow K$	К
L	2	0	1/2	2S	$L_I$	$L_I(2S) \rightarrow K(1S)$	Запрещен
		1	1/2	$2P_{\frac{1}{2}}$	$L_{II}$	$L_{II}(2P_{\frac{1}{2}}) \rightarrow K(1S)$	$K_{\alpha_2}$
			3/2	$P_{\frac{3}{2}}$	$L_{III}$	$L_{III}(2P_{\frac{3}{2}}) \rightarrow K(1S)$	$K_{\alpha_1}$
M	3	0	1/2	3S	$M_I$	$M_I(3S) \rightarrow K(1S)$	запрещен
		1	1/2	$3P_{\frac{1}{2}}$	$M_{II}$	$M_{II,III}(3P) \rightarrow K(1S)$	$K_{\beta_1}$
			3/2	$3P_{\frac{3}{2}}$	$M_{III}$		
		2	1/2	$3D_{\frac{1}{2}}$	$M_{IV}$	$M_{IV,V}(3D) \rightarrow K(1S)$	запрещен
			3/2	$3D_{\frac{3}{2}}$	$M_V$		

Кроме этого, изменения, обусловленные различиями валентности, координации, химической связи, появляются не только в рентгеновских спектрах, определяемых переходами с уровней внешних электронов, участвующих в образовании химической связи, но и в спектрах, определяемых переходами между уровнями внутренних электронов, не участвующих в образовании химической связи. Переходы между внутренними уровнями элемента дают одну и ту же линию во всех его соединениях, и единственным параметром таких спектров является химический сдвиг указанных линий. Смещение рентгеновских линий данного элемента обусловлено влиянием матрицы, валентным состоянием, координационным окружением и неэквивалентным положением этого элемента. Например, сдвиг  $K_{\alpha}$ -линий элементов групп переходных металлов в различных соединениях составляет  $\approx 1$  эВ при точности измерения 0,15 эВ. Сдвиг  $K_{\alpha}$ -линий представляет разность сдвигов металл-окисел металла около 2-3 эВ. При изменении валентности (степени окисления) сдвиг составляет около 1 эВ.

Физический смысл сдвигов энергетических внутренних 1S, 2S, 2P уровней заключается в следующем. При удалении внешнего электрона с орбитали радиуса  $r$  потенциал, создаваемый электронами, экранирующими взаимодействие внутреннего электрона с ядром, уменьшается на  $V = \frac{e}{r}$ . Соответственно энергия связи внутреннего электрона с ядром при удалении внешнего электрона увеличивается. Наоборот, при присоединении электрона к атому энергия связи внутреннего электрона уменьшается.

Энергия связи внутреннего электрона – это энергия, необходимая для удаления его из атома (энергия его ионизации), зависящая от заряда иона ( $M^0, M^{1+}, M^{2+}$ ) и от его электронной конфигурации ( $S^2, P^2$  или  $SP^3$  и т.д.). Для внутренних электронов это та же энергия ионизации, что и энергия ионизации различных внешних электронов при различных валентных состояниях атома (ЭИВС).

Для внешних электронов таких данных нет, поэтому обращаются к расчетам ЭИВС внутренних электронов для различных валентных состояний ионов, различных возбужденных состояний ионов в определенном валентном состоянии.

Для ионов в кристаллах необходимо учесть помимо потенциала ионизации валентного состояния (ПИВС) потенциал, создаваемый всеми ионами решетки (маделунговский потенциал). Действие маделунговского потенциала противоположно действию ПИВС и уменьшает химический сдвиг уровня.

Химические сдвиги  $K_{\alpha}$ -линий представляют разность сдвигов 2P- и 1S- уровней, и, казалось бы, между этими величинами должно быть полное соответствие. Однако между ними существует различие. Оно

связано с тем, что маделунговский потенциал кристаллической решетки вызывает одинаковое смещение обеих внутренних уровней, поэтому сдвиг  $K_{\alpha}$ - линий ( $2P \rightarrow 1S$ ) в отличие от сдвигов  $2P \rightarrow 1S$  уровней не зависит от маделунговского потенциала, т.е. зависимость  $\Delta K_{\alpha}$  от эффективного заряда не надо рассчитывать отдельно для каждого соединения, вычисляя для него потенциал решетки.

### **6.3.2. Исследование химического сдвига $K_{\alpha_1}$ -линий примесных ионов хрома в кристаллах сложных сульфатов щелочных металлов при рентгеновском облучении**

При исследовании химического сдвига  $K_{\alpha_1}$  – линий хрома в кристаллах сложных сульфатов щелочных металлов использовался метод сравнения с эталонами. В качестве эталонов были использованы металлический хром, рубин, в котором содержание трехвалентного хрома составляло 0,5%, и монокристаллы бихромата калия, в котором, как известно, хром находится в шестивалентном состоянии. Время съемки зависело от концентрации хрома в образце; время, необходимое для получения хороших линий, составляло 15 минут при съемке металлического хрома и бихромата калия, 30 минут при съемке рубина, 4-6 часов при съемке облученных кристаллов с примесью хрома. Следует указать, что в качестве реперной точки линии трехвалентного хрома можно было бы использовать линии, полученные от необлученных исследуемых смешанных сульфатов с примесью трехвалентного хрома. Однако из-за невысокого содержания примеси в образцах время съемки было бы длительным, что привело бы к изменению валентности большей части примеси, поскольку эмиссионные линии при использовании прибора ФРС-КД-1 возбуждаются рентгеновским излучением. Определенные экспериментальные положения  $K_{\alpha_1}$ –линий эталонных образцов приведены на рис.6.25 и в табл.6.9. Точность измерений составляет  $\pm 0,12$  эВ. Корректность определения положений максимумов  $K_{\alpha_1}$ –линий эталонных образцов оценивается сравнением экспериментально определяемого положения максимума  $K_{\alpha_1}$ –линии металлического хрома со справочными данными. По справочным данным,  $K_{\alpha_1}$ –линия металлического хрома расположена при 5414, 72эВ [22]. Результаты нашего измерения (табл.6.9.) в пределах погрешности эксперимента совпадают со справочными данными.

Как видно из приведенных данных, при переходе от металлического хрома к  $Cr^{6+}$  наблюдается сдвиг  $K_{\alpha_1}$ –линии в сторону меньших энергий.

Смещение рентгеновских характеристических линий примесных ионов при облучении монокристаллов обуславливается либо изменением химической связи примесного иона с окружающими его лигандами, либо изменением валентности самого примесного иона.

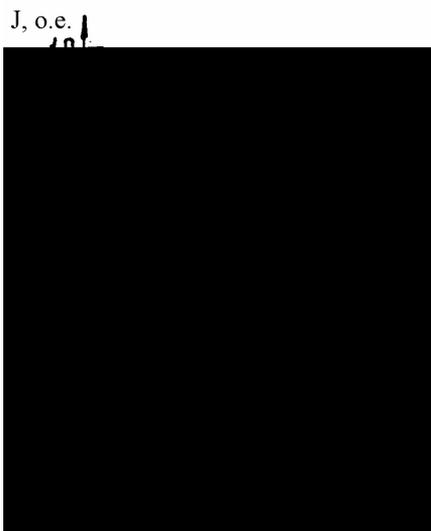


Рис.6.25.  $K\alpha_1$ -линия эталонных образцов: 1–металлический хром; 2–рубин; 3– $K_2Cr_2O_7$

Таблица 6.9

**Положение  $K\alpha_1$ -линий хрома в различных валентных состояниях**

Образец	Валентное состояние хрома	Положение линий, эВ
Металлический хром	$Cr^0$	5414,63
Рубин	$Cr^{3+}$	5414,15
$K_2Cr_2O_7$	$Cr^{6+}$	5413,44

Характерные значения сдвига  $K\alpha_1$ -линий ионов группы переходных металлов, обусловленного изменением химической связи, составляют величину порядка 0,1 эВ, что имеет место в том случае, когда число 3d-электронов не меняется. При изменении числа 3d-электронов величина сдвига  $K\alpha_1$ -линий составляет около 1 эВ. Кроме этого, знаки сдвига  $K\alpha_1$ -линий для этих случаев различны. Знак сдвига рентгеновских линий при изменении числа 3d-электронов примесного иона отрицателен, т.е. при увеличении валентности иона (с уменьшением числа 3d-электронов) энергия рентгеновских линий уменьшается, тогда как знак сдвига рентгеновских линий при уменьшении числа S- и P- электронов, участвующих в химической связи, всегда положителен. Уменьшение энергии рентгеновских линий объясняется тем, что при уменьшении числа  $3d^n$ -электронов внешняя оболочка примесного иона значительно сжимается и электронная плотность в близлежащих областях ядра увеличивается. Это приводит к уменьшению энергии связи 1S-электрона с ядром в большей степени, чем у 2P-электрона, что является причиной уменьшения энергии  $K\alpha_1$ -линий [23].

На рисунках 6.25 и 6.26 показаны рентгеновские спектры эталонных образцов и кристаллов сульфатов лития, лития-калия и лития-натрия с примесью трехвалентного хрома, подвергнутых рентгеновскому облучению в течение 6 часов, а также спектр кристалла сульфата лития с примесью хромата калия, также подвергнутого рентгеновскому облучению в течение 8 часов.

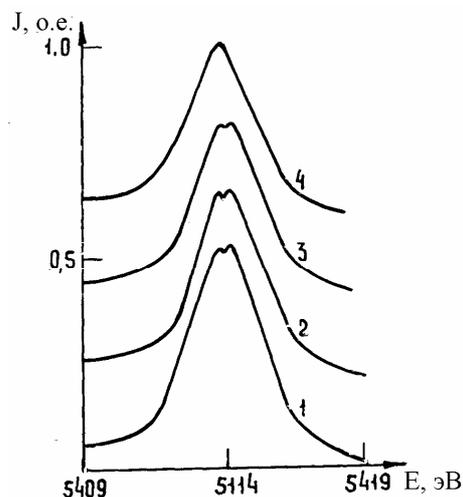


Рис.6.26.  $K\alpha_1$ -линии облученных кристаллов: 1- $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{Cr}^{3+}$ ; 2- $\text{LiNaSO}_4 \cdot \text{Cr}^{3+}$ ; 3- $\text{LiKSO}_4 \cdot \text{Cr}^{3+}$ ; 3- $\text{LiKSO}_4 \cdot \text{Cr}^{6+}$

У кристаллов с примесью  $\text{Cr}^{3+}$ , подвергнутых рентгеновскому облучению, ясно различимы два максимума  $K\alpha_1$ -полосы, а у облученного кристалла с примесью хромата калия - одна полоса. Положения максимумов приведены в табл.6.10.

Таблица 6.10

**Положение  $K\alpha_1$ -линий хрома в облученных кристаллах сульфатов щелочных металлов**

Кристалл	Положения $K\alpha_1$ -линий, эВ	
	$K\alpha_1^I$	$K\alpha_1^{II}$
$\text{LiKSO}_4 \cdot \text{Cr}^{3+}$		5413,67
$\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{Cr}^{3+}$	5414,21	5413,79
$\text{LiKSO}_4 \cdot \text{Cr}^{3+}$	5414,21	5413,79
$\text{LiNaSO}_4 \cdot \text{Cr}^{3+}$	5414,21	5413,79

$K\alpha_1$  – полоса облученного кристалла  $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{KCrO}_4$ , смещенная на 0,23 эВ в высокоэнергетическую сторону по сравнению с  $K\alpha_1$ -полосой шестивалентного хрома, может рассматриваться как обусловленная ионом  $\text{Cr}^{5+}$ , так как установлено, что при облучении таких кристаллов происходит превращение  $\text{Cr}^{6+} \rightarrow \text{Cr}^{5+}$  [24].

Из двух максимумов, наблюдаемых у исследованных облученных кристаллов сульфатов щелочных металлов с примесью  $\text{Cr}^{3+}$ , положение

первого в пределах погрешности эксперимента совпадает с положением максимума трехвалентного хрома в рубине. Следовательно, он обусловлен ионами  $\text{Cr}^{3+}$ , т.е. теми примесными ионами, валентность которых не успела измениться за время облучения. Положение второго максимума в пределах погрешности эксперимента совпадает с положением  $K_{\alpha_1}$ -полосы облученного кристалла  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , что позволяет его приписать  $\text{Cr}^{5+}$ .

Таким образом, результаты исследования химического сдвига  $K_{\alpha_1}$ -линий в облученных кристаллах сульфатов щелочных металлов с примесью трехвалентного хрома позволяют заключить, что наблюдаемые у облученных кристаллов новые спектры ЭПР, отсутствующие у беспримесных кристаллов, и дополнительная полоса поглощения с максимумом около  $28000 \text{ см}^{-1}$  обусловлены ионами хрома в пятивалентном состоянии. Предположение о принадлежности их к одновалентным ионам хрома, возникающим в сильных кристаллических полях, должно быть исключено, так как при переходе хрома в одновалентное состояние должна была бы наблюдаться  $K_{\alpha_1}$ -линия, положение максимума которой было бы близко к 5414, 67 эВ, однако она не наблюдалась.

В пользу сделанного заключения о переходе части ионов  $\text{Cr}^{3+}$  при радиационном воздействии в состояние  $\text{Cr}^{5+}$  свидетельствуют эксперименты по отжигу образцов в  $\text{Li}(\text{Na},\text{K})\text{SO}_4$  при температуре  $200^\circ\text{C}$ . Исследование показало, что после такой термообработки облученных кристаллов  $\text{Li}(\text{Na},\text{K})\text{SO}_4$  интенсивность оптических и ЭПР полос, связанных с ионом  $\text{Cr}^{5+}$ , возрастает, сигналы от ион-радикалов  $\text{SO}_3^-$  значительно ослабляются, сигналы ЭПР от ион-радикалов  $\text{SO}_4^-$  практически исчезают. Увеличение количества свободных дырок может способствовать протеканию реакции (5.3). Следует отметить, что аналогичная термообработка необлученных кристаллов, в которых серно-кислородные радикалы отсутствуют, не приводит к появлению сигналов ЭПР и полосы поглощения, связываемых с ионом  $\text{Cr}^{5+}$ .

### **6.3.3. Химический сдвиг эмиссионных $K\alpha_1$ – линий хрома при рентгеновском облучении примесных кристаллов дигидрофосфатов и бихроматов**

Изменение зарядового состояния элемента приводит к изменению положения его рентгеновских эмиссионных линий [25]. Наиболее удобной для исследования химического сдвига является  $K\alpha_1$  – линия, которая по интенсивности примерно вдвое превышает  $K\alpha_2$  – линию.

При исследовании химического сдвига  $K\alpha_1$  – линий хрома в качестве эталонов были использованы рубин, в котором содержание трехвалентного

хрома составляло 0,5 вес. %, и монокристаллы бихромата калия, в которых хром находится в шестивалентном состоянии. Измерения проводились на приборе ФРС – КД – 1, созданном в Институте физики металлов УРО АН СССР (г.Свердловск). Рентгеновские эмиссионные линии хрома возбуждались рентгеновским излучением от трубки с медным антикатодом, работающей при напряжении 42 кВ и силе тока 80 мА. В зависимости от концентрации хрома в образце время съемки, необходимое для получения четких линий, было различно для рубина порядка 30 минут, для бихромата калия 15 минут, для облученных кристаллов с примесью  $\text{Cr}^{3+}$  4-6 часов. Эмиссионные  $\text{K}\alpha_1$  – линии необлученных образцов не были получены, т.к. в процессе съемки образцы становились облученными.

На рис. 6.27 показаны  $\text{K}\alpha_1$  – линии эталонных образцов и исследованных облученных кристаллов с примесью трехвалентного хрома.

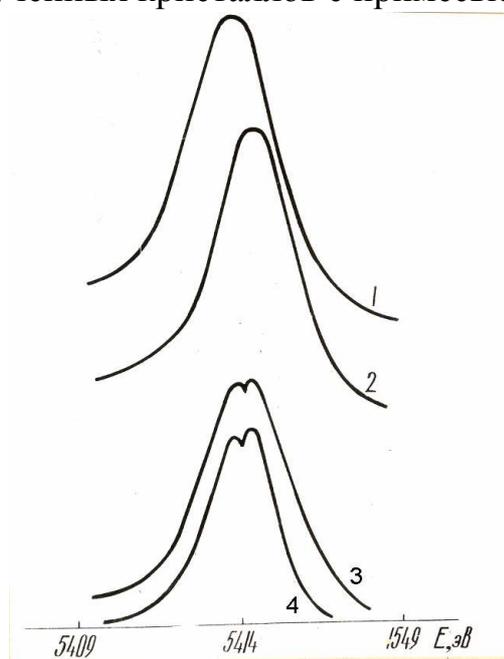


Рис. 6.27.  $\text{K}\alpha$  – линии хрома в эталонных образцах и в исследованных облученных кристаллах 1 –  $\text{Cr}^{6+}$  в  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ; 2-  $\text{Cr}^{3+}$  в рубине; 3-облученный АДР:  $\text{Cr}^{3+}$ ; 4- облученный КДР:  $\text{Cr}^{6+}$ .

Как видно из рисунка, у эталонных образцов наблюдается один максимум, а у облученных кристаллов с примесью  $\text{Cr}^{3+}$  ясно различимы два максимума. Экспериментальные положения максимумов  $\text{K}\alpha_1$  – полос приведены в таблице 6.11. Точность измерений  $\pm 0,12$  эВ.

У облученных образцов положение первого максимума совпадает в пределах погрешности эксперимента с положением  $\text{K}\alpha_1$  – линии ионов  $\text{Cr}^{3+}$  в рубине, следовательно, он обусловлен теми ионами

Таблица 6.11.

Положение рентгеновских эмиссионных  $K\alpha_1$  – линий хрома в эталонных и исследованных образцах

образец	Зарядовое состояние хрома	положение $K\alpha_1$ – линий, эВ	
Рубин	+3	5414,15	
$K_2Cr_2O_7$	+6	5413,44	
АДР: $Cr^{3+}$ облуч.		5414,20	5413,78

хрома, зарядовое состояние которых в процессе облучения не изменилось. Второй максимум облученных образцов находится между  $K\alpha_1$  – линиями ионов  $Cr^{3+}$  и  $Cr^{6+}$ . Взаимное расположение  $K\alpha_1$  – линий эталонных образцов позволяет заключить, что низкоэнергетическое смещение линии указывает на увеличение положительного заряда хрома. Поскольку ионы  $Cr^{4+}$  с целочисленным спином не могут быть ответственны за наблюдаемые спектры ЭПР (как указано выше, они описываются спин – гамильтонианом с  $S = 1/2$ ), полученные результаты позволяют заключить, что при облучении ионы  $Cr^{3+}$  превращаются в  $Cr^{5+}$  в результате последовательного захвата двух дырок (отдачи двух электронов).

#### 6.4. Электронные центры облученных кристаллов сложных сульфатов щелочных металлов с примесью $CrO_4^{2-}$ и $Cu^{2+}$

##### 6.4.1. Спектры оптического поглощения ЭПР облученных монокристаллов $LiKSO_4$ и $LiNaSO_4$ с примесью $CrO_4^{2-}$

Необлученные кристаллы  $LiKSO_4$  и  $LiNaSO_4$  с примесью хромата не дают ЭПР–поглощения ни при комнатной, ни при азотной температуре. На рис.6.28 приведены спектры оптического поглощения облученных кристаллов  $LiKSO_4-CrO_4^{2-}$ .

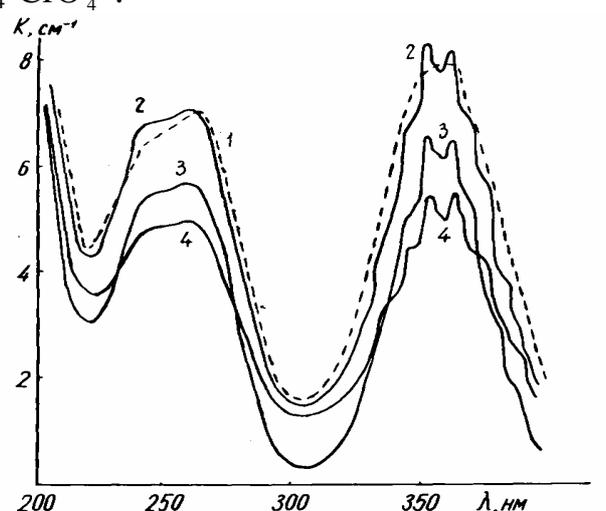


Рис.6.28. Спектры оптического поглощения кристаллов  $LiKSO_4-CrO_4^{2-}$ , измеренные при 300 К (1) и 90 К (2-4): 1,2–до облучения; 3,4–после 5 и 10 часов рентгеновского облучения соответственно

Аналогичный спектр имеет и облученный кристалл  $\text{LiNaSO}_4\text{-CrO}_4^{2-}$ . Из рисунка видно, что в результате рентгеновского облучения все полосы поглощения ослабевают, что свидетельствует об уменьшении концентрации ионов  $\text{CrO}_4^{2-}$  в кристаллах. Уменьшение концентрации ионов  $\text{CrO}_4^{2-}$ , как будет показано ниже, методом ЭПР обусловлено образованием ионов  $\text{CrO}_4^{3-}$  в результате захвата электронов ионами  $\text{Cr}^{6+}$ . Известно [15,16], что эти ионы имеют интенсивную полосу поглощения в области 360 нм, т.е. в той же области, где обнаруживается длинноволновая полоса поглощения ионов  $\text{CrO}_4^{2-}$ . Переход хрома из шестивалентного состояния в пятивалентное в результате захвата электрона при облучении приведет к образованию ионов  $\text{CrO}_4^{3-}$ . Таким образом, более интенсивное поглощение облученных кристаллов в области 360 нм является результатом наложения близко расположенных полос поглощения ионов  $\text{CrO}_4^{2-}$  и  $\text{CrO}_4^{3-}$ .

В облученных рентгеновским излучением кристаллах образуются парамагнитные центры. В спектре ЭПР при температуре жидкого азота наблюдаются две группы линий, расположенные по обеим сторонам линии эталона (ДФПГ). Низкополевые линии подробно исследованы в спектре ЭПР чистых облученных кристаллов, и они обусловлены ион-радикалами  $\text{SO}_4^-$  и  $\text{SO}_3^-$  (см.5.2 и 5.3).

В группе линий, расположенной в высокополевой области относительно линии ДФПГ, при произвольной ориентации кристалла  $\text{LiKSO}_4$  наблюдается 12 линий, при ориентации поля В в плоскости “ $ab^*$ ”-3, в плоскости “ $b^*c$ ”-4 и в плоскости “ $ca$ ”-6.

В плоскости “ $ab$ ” линии  $A_1$ ,  $A_2$  и  $A_3$  одинаково анизотропны и максимумы (минимумы) кривых, описывающих угловые изменения их положений, смещены относительно друг друга на  $60^\circ$ , что является характерным для тригональной фазы кристалла  $\text{LiKSO}_4$ . В плоскости “ $b^*c$ ” линия  $A_3$  представляет собой дублет; компоненты дублета  $A_3(\text{I})$  и  $A_3(\text{II})$  одинаково анизотропны, максимумы их угловых зависимостей смещены относительно друг друга на  $10^\circ$ . Это говорит о том, что парамагнитные центры, обуславливающие линию  $A_3$ , находятся в решетке в различных положениях, эквивалентных по отношению вращения вокруг оси “ $a$ ”. Линии  $A_3(\text{I})$  и  $A_3(\text{II})$  имеют примерно одинаковые интенсивности, и каждая из них в два раза слабее линий  $A_1$  и  $A_2$ . В плоскости “ $ca$ ” при определенных ориентациях кристалла линии  $A_3(\text{I})$  и  $A_3(\text{II})$  дополнительно расщепляются на дублеты (рис.6.29).

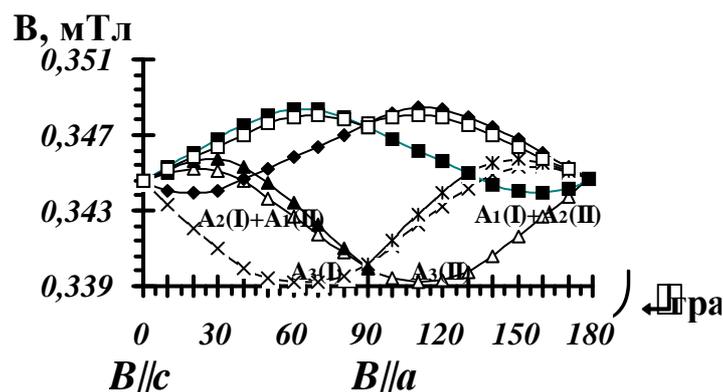


Рис.6.29. Угловые зависимости линий ЭПР ионов  $\text{Cr}^{5+}$  в облучённых кристаллах  $\text{LiKSO}_4\text{-CrO}_4^{2-}$ , в плоскости "ca" ( $T=77\text{ K}$ )

Характер угловых зависимостей этих дублетов одинаков, и возможно, что такое расщепление обусловлено структурными особенностями кристалла  $\text{LiKSO}_4$ .

В плоскости "b\*c" линии  $A_1$  и  $A_2$  тоже должны расщепляться на дублеты, но их компоненты, перекрываясь, дают суммарную линию  $A_1(1)+A_2(2)$  и  $A_1(2)+A_2(1)$ , поэтому их интенсивности остаются такими же, как и интенсивности линий  $A_1$  и  $A_2$  в плоскости "ab".

В плоскости "ca" угловые зависимости положений линий  $A_1$  и  $A_2$  в общем виде схожи с угловыми зависимостями линии  $A_3$ , только их максимумы и минимумы сдвинуты на  $90^\circ$  относительно экспериментальных положений линии  $A_3$ .

Анализ полученных данных позволяет предположить, что линии  $A_1(I)$  и  $A_1(II)$ ,  $A_2(I)$  и  $A_2(II)$  также являются дублетными, и в плоскости "ca" должны были наблюдаться 2 квартета линии  $A_1$  и  $A_2$ . Но из-за взаимных перекрываний линий  $A_1$  и  $A_2$  вместо двух квартетов наблюдались еще две дублетные линии в высоких магнитных полях относительно группы линий  $A_3$ .

Анализ угловой зависимости линий ЭПР облученных кристаллов  $\text{LiKSO}_4$  с примесью  $\text{CrO}_4^{2-}$  при температуре жидкого азота показывает, что линия  $A_{1-3}$  описывается спин-гамильтонианом ромбической симметрии со спином  $S=\frac{1}{2}$

Из угловых зависимостей видно, что локальная симметрия парамагнитных центров, ответственных за линии  $A_{1-6}$ , является ниже ромбической, и для ее описания следует применять спин-гамильтониан (2.1).

Результаты расчетов по вычислению главных значений g- факторов и их направляющих косинусов приведены в табл.6.12. Как видно из таблицы, парамагнитные центры, ответственные за линии  $A_{1-3}$ , располагаются в шести ориентационно неэквивалентных положениях элементарной ячейки  $\text{LiKSO}_4$ .

В спектре ЭПР облученных кристаллов  $\text{LiNaSO}_4\text{-CrO}_4^{2-}$  при произвольной ориентации наблюдается 6 линий. Анализ угловых зависимостей показывает, что такое же количество линии ЭПР наблюдалось во всех плоскостях. На рис.6.30 показаны угловые зависимости ЭПР–линий снятые в плоскости “ca”. Все линии группы  $A_{1-6}$  обладают сходными угловыми зависимостями, и их g–факторы имеют близкие главные значения, различаясь только по значениям направляющих косинусов главных направлений.

Исходя из этого можно считать, что линии  $A_{1-6}$  обусловлены парамагнитным центром локализованных в структуре шести ориентационно – неэквивалентных положений.

Таблица 6.12

Главные значения g-факторов и направляющие косинусы главных направлений центров в  $\text{LiKSO}_4\text{-Cr}^{6+}$

Линия	Главное значение g-фактора	Направляющие косинусы относительно осей		
		<i>a</i>	<i>b*</i>	<i>c</i>
$A_1(\text{I,II})$	$g_x=1.9156$	0,0349	$\pm 0,9878$	$\pm 0,1516$
	$g_y=1.9479$	0,3936	$\mu 0,1528$	$\pm 0,9065$
	$g_z=1.9894$	0,9186	$\pm 0,0283$	$\mu 0,3941$
$A_2(\text{I,II})$	$g_x=1.9196$	0,8332	$\mu 0,4995$	$\mu 0,2369$
	$g_y=1.9452$	0,1300	$\pm 0,2276$	$\pm 0,9650$
	$g_z=1.9862$	0,5372	$\mu 0,8333$	$\mu 0,1305$
$A_3(\text{I,II})$	$g_x=1.9163$	$\pm 0,9141$	0,0961	$\mu 0,3939$
	$g_y=1.9469$	$\mu 0,3530$	0,3583	$\pm 0,8622$
	$g_z=1.9851$	$\pm 0,1951$	0,9438	$\mu 0,2668$

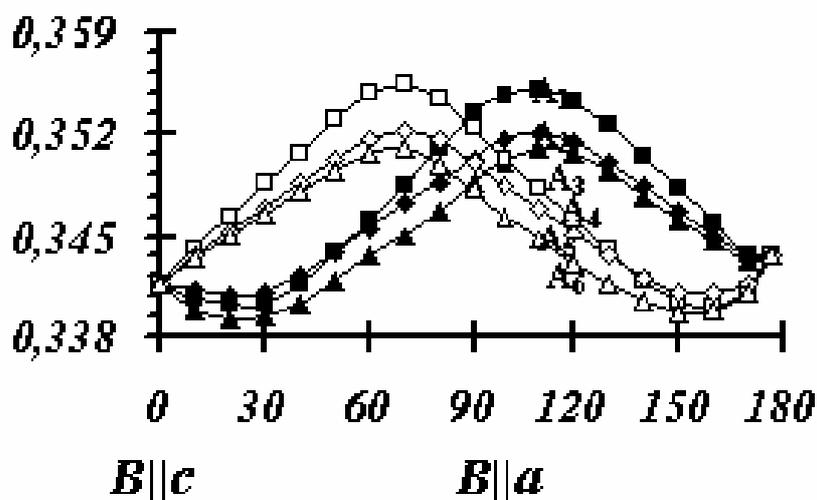


Рис.6.30. Угловые зависимости положения линий ЭПР ионов  $\text{Cr}^{5+}$  облучённых кристаллов  $\text{LiNaSO}_4\text{-CrO}_4^{2-}$ , снятые при температуре жидкого азота в плоскости “ca”

Как видно из табл.6.12 и табл.6.13, главные значения  $g$ -фактора для всех линий у обоих кристаллов близки между собой, но отличаются ориентацией главных направлений. Среднее значения компонент  $g$ -тензора:

$g_x=1,9172$	$g_y=1,9467$	$g_z=1,9869$	$\text{LiKSO}_4 - \text{CrO}_4^{2-}$
$g_x=1,9372$	$g_y=1,9520$	$g_z=1,9896$	$\text{LiNaSO}_4 \text{CrO}_4^{2-}$

Таблица 6.13

**Главные значения  $g$ -тензора и направляющие косинусы главных направлений центров  $\text{Cr}^{5+}$  в  $\text{LiNaSO}_4\text{-Cr}^{6+}$**

Линия	Главное значение $g$ -фактора	Направляющие косинусы относительно осей		
		$a$	$b^*$	$c$
$A_1$	$g_x=1,9295$	0,9017	-0,2531	-0,3429
	$g_y=1,9445$	0,3636	0,9185	0,1547
	$g_z=1,9881$	0,2726	-0,2667	0,9244
$A_2$	$g_x=1,9389$	0,8404	-0,3493	-0,4143
	$g_y=1,9559$	0,3389	0,9061	0,2531
	$g_z=1,9886$	0,2977	-0,3469	0,8893
$A_3$	$g_x=1,9432$	0,4611	-0,7649	-0,4496
	$g_y=1,9556$	0,7840	0,5702	-0,2450
	$g_z=1,9923$	0,4403	-0,2451	0,8637
$A_4$	$g_x=1,9295$	0,7951	-0,5036	0,3376
	$g_y=1,9445$	0,5641	0,8238	0,0537
	$g_z=1,9882$	0,2457	-0,2365	-0,9400
$A_5$	$g_x=1,9389$	0,7876	-0,4561	0,4141
	$g_y=1,9559$	0,4890	0,8542	-0,1761
	$g_z=1,9886$	0,2860	-0,3329	-0,8984
$A_6$	$g_x=1,9432$	0,4611	-0,7649	0,4496
	$g_y=1,9556$	0,7840	0,5702	0,2450
	$g_z=1,9923$	0,4403	-0,2451	-0,8637

В облученных беспримесных кристаллах  $\text{LiKSO}_4$  и  $\text{LiNaSO}_4$  эти группы линий отсутствовали. Это позволяет заключить, что за эти линии ответственны парамагнитные центры, образовавшиеся при облучении из примесных ионов  $\text{CrO}_4^{2-}$ . Наиболее вероятной является схема преобразования ионов  $\text{Cr}^{6+}$  с захватом электронов в  $\text{Cr}^{5+}$  по схеме



Кристаллы  $\text{LiKSO}_4$  и  $\text{LiNaSO}_4$  относятся к гексагональной и тригональной сингонии и обладают точечными группами симметрии  $P6_3(C_6^6)$  и  $P31c(C_{3v}^4)$  соответственно. Согласно [26], в структуре кристаллов  $\text{LiKSO}_4$  и  $\text{LiNaSO}_4$  возможно образование парамагнитных центров с

магнитной кратностью, равной шести только тогда, когда локальная симметрия центра является триклинной ( $C_1$ ). Наблюдение шести магнитно-неэквивалентных положений ионов  $Cr^{5+}$  в кристаллах  $LiNaSO_4$  указывает на то, что локальная симметрия этих парамагнитных центров является триклинной ( $C_1$ ). Такой же симметрией обладают парамагнитные центры, связанные с ионами  $Cr^{5+}$  в кристаллах  $LiKSO_4$ . Удвоение числа линий связано, по-видимому, с двойникованием кристаллов  $LiKSO_4$ .

#### 6.4.2. ЭПР монокристаллов $LiKSO_4-Cu^{2+}$ , облученных рентгеновским излучением

Чистые, беспримесные кристаллы  $LiKSO_4$  непарамагнитны. При облучении рентгеновским излучением кристаллы  $LiKSO_4$  приобретают черноватую окраску, но в спектре оптического поглощения в интервале длин волн  $200 \leq \lambda \leq 800$  нм не обнаружено никаких оптических полос поглощения. Вместе с этим в спектре ЭПР облученных монокристаллов  $LiKSO_4$  обнаружены ряд линий, которые были идентифицированы как линии, соответствующие ион-радикалам  $SO_4^-$  и  $SO_3^-$ .

При облучении кристаллов  $LiKSO_4$  с примесью двухвалентной меди рентгеновским излучением происходит ослабление интенсивности линий ЭПР и оптического поглощения, связанных с ионом  $Cu^{2+}$ , что свидетельствует об уменьшении количества ионов  $Cu^{2+}$  в кристалле. Отсюда следует, что облучение приводит к изменению валентности ионов меди в кристалле.

Одновременно с ослаблением ЭПР, обусловленного ионами двухвалентной меди, у облученного кристалла появляется ряд новых линий. Спектры ЭПР чистых и примесных кристаллов, облученных рентгеновским излучением в течение 8 часов, представлены на рис.6.31.

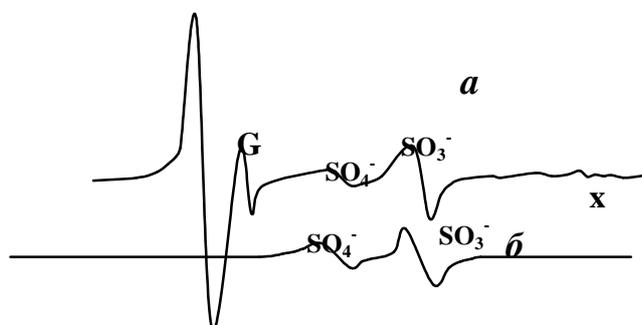


Рис.6.31 Спектры ЭПР облучённых рентгеном монокристаллов  $LiKSO_4$ : а–кристалл с примесью  $Cu^{2+}$   $B//c$ ; б–чистый кристалл  $LiKSO_4$   $B//c$ .  
 $T = 300$  К

Сопоставление со спектром ЭПР облученного беспримесного кристалла показывает, что наряду с линиями ион-радикалов  $SO_4^-$ ,  $SO_3^-$  в облученных примесных кристаллах наблюдаются две новые линии, условно обозначенные как D и G. Эти линии обусловлены парамагнитными центрами, образовавшимися в кристаллах  $LiKSO_4$  после введения в их состав примесного иона  $Cu^{2+}$ .

На рисунке 6.32 показаны угловые зависимости положения линии D и G в спектре ЭПР облученных кристаллов в плоскости “ca”. Как видно из этого рисунка, при отклонении от ориентации кристалла  $B//c$  линия D расщепляется на 4 компоненты, а линия G не расщепляется. С другой стороны, интенсивность линии D намного больше, чем интенсивность линии G. Кроме этого, положение линий в магнитном поле в плоскости “ab” повторяется через каждые  $60^\circ$ , а вид угловых зависимостей линий в плоскостях “bc” и “ca” очень схож. Угловая зависимость линий группы D и G хорошо описывается спин-гамильтонианом со спином  $S=1/2$ . Главные значения g-факторов и направляющие косинусы главных направлений относительно ортогональных осей  $ab^*c$ , определенные методом Шонланда, приведены в табл.6.14.

При анализе табличных параметров ЭПР описывающих линий D и G нами рассмотрены следующие возможности образования парамагнитных центров:

- во-первых, как отмечено выше, уменьшение интенсивности оптических полос поглощения и линий ЭПР, обусловленных примесными ионами  $Cu^{2+}$ , показывает, что при радиационном взаимодействии количество  $Cu^{2+}$  в кристалле уменьшается. Уменьшение количества примесных ионов вызвано изменением валентности примесного иона  $Cu^{2+}$  при рентгеновском облучении по следующей схеме; с захватом электронов



или с захватом дырок



Электронная конфигурация ионов  $Cu^+ - 3d^{10}$ , поэтому суммарный спин для  $Cu^+ - S=0$ . Следовательно, ион  $Cu^+$  является непарамагнитным.

Электронная конфигурация ионов  $Cu^{3+} - 3d^8$ , она расщепляется так же, как и в случае конфигурации  $d^3$ . Спектр парамагнитного резонанса ожидается таким, какой имеет место для спинового триплета. Значение g-фактора изменится в пределах от 2,15 до 2,35.

Ионы  $Cu^{3+}$  в  $Al_2O_3$  характеризуются почти изотропными g-факторами,  $g_{\parallel}=2,0788$  и  $g_{\perp}=2,0772$ , ширина линий составляет 20 Гс [8].

Таблица 6.14

**Главные значения g- факторов и направляющие косинусы  
главных направлений для парамагнитных центров в облученных  
кристаллах  $\text{LiKSO}_4\text{-Cu}^{2+}$**

Линия ЭПР	Главные значение g- факторов	Значение относительно направляющих кристаллографических косинусов осей		
		<i>a</i>	<i>b</i> *	<i>c</i>
D <sub>1</sub>	$g_1 = 1,9967$	$\pm 0,6969$	$\pm 0,5815$	$\mu 0,4196$
	$g_2 = 2,0126$	$\mu 0,5362$	$\pm 0,8324$	$\pm 0,1395$
	$g_3 = 2,0523$	$\pm 0,4390$	$\pm 0,1173$	$\pm 0,8908$
D <sub>2</sub>	$g_1 = 1,9967$	$\mu 0,4479$	$\mu 0,7711$	0,4523
	$g_2 = 2,0126$	$\pm 0,5362$	$\pm 0,8324$	$\pm 0,1395$
	$g_3 = 2,0523$	$\pm 0,2339$	$\pm 0,4172$	0,8781
G	$g_1 = 2,0049$	1	0	0
	$g_2 = 2,0162$	0	1	0
	$g_3 = 2,0346$	0	0	1

- Но значение g-факторов линий D и G ближе к g-факторам ион-радикала  $\text{SO}_4^-$  чем g-факторам  $\text{Cu}^{3+}$  [9]. Поэтому линии ЭПР D и G хотя не обусловлены ион-радикалами, но вероятность того, что они связаны с парамагнитными центрами, имеющие в своем составе  $\text{SO}_4^-$ , не исключается. Такими дефектами, которые в комплексе с  $\text{SO}_4^-$  образуют парамагнитные центры, являются катионные вакансии, возникающие в кристалле  $\text{LiKSO}_4$  при замещении моновалентных катионов  $\text{K}^+$  или  $\text{Li}^+$  двухвалентными  $\text{Cu}^{2+}$ .

Из вышесказанного можно сделать заключение, что линии ЭПР D и G вероятнее всего, связаны с парамагнитными центрами со сложной структурой типа  $\text{V}_\text{K}-\text{SO}_4^-$  и  $\text{V}_\text{Li}-\text{SO}_4^-$ . Образование таких комплексов наблюдалось в облученных сульфатах бария [27].

### 6.4.3. Образование радикалов в кристаллах $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{Li}(\text{Na},\text{K})\text{SO}_4$ при облучении

Для выяснения влияния металлических примесей на образование серно-кислородных радикалов были приготовлены два образца с равными массами, которые облучались при одинаковых условиях (по времени и температуре облучения). Спектры ЭПР этих образцов снимались при одинаковых ориентациях, так как при произвольных ориентациях происходят различные перекрытия линий, вызывающие искусственное изменение их интенсивностей.

**Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O.** При облучении этих монокристаллов рентгеновским излучением образуются SO<sub>4</sub><sup>-</sup>, SO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>2</sub><sup>-</sup>, результаты измерения концентраций серно-кислородных радикалов, образующихся под действием рентгеновского излучения в чистых и активированных ионами Cr<sup>3+</sup> кристаллов, представлены в табл.6.15.

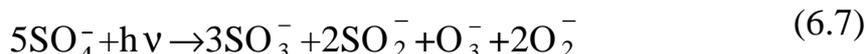
Таблица 6.15

**Соотношение концентраций ион-радикалов в чистых и примесных кристаллах Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O после облучения**

	J (интенсивности линий ЭПР, о.е.)		
	SO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>2</sub> <sup>-</sup>
Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O	83	70	24
Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O-Cr <sup>3+</sup>	17,5	385	61
J <sub>пр</sub> /J <sub>чис</sub>	0,2108	5,50	2,5416

Как видно из таблицы, введение примеси Cr<sup>3+</sup> способствует образованию ион-радикалов SO<sub>3</sub><sup>-</sup> и SO<sub>2</sub><sup>-</sup>, в то время как выход ион-радикалов SO<sub>4</sub><sup>-</sup> уменьшается.

При облучении сульфатов образование серно-кислородных радикалов происходит по следующей схеме [28];



Согласно реакции (6.7) образование ион-радикалов SO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>2</sub><sup>-</sup> при облучении сульфатов сопровождается разрушением SO<sub>4</sub><sup>-</sup>. Результаты эксперимента показывают, что введение примеси Cr<sup>3+</sup> способствует увеличению выхода ион-радикалов SO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>2</sub><sup>-</sup> и уменьшению выхода ион-радикалов SO<sub>4</sub><sup>-</sup>.

**LiKSO<sub>4</sub>.** В облученных чистых монокристаллах LiKSO<sub>4</sub> образуются серно-кислородные радикалы SO<sub>4</sub><sup>-</sup> и SO<sub>3</sub><sup>-</sup>. Результаты изучения влияния металлических примесей на образование при рентгеновском облучении ион-радикалов представлены в табл.6.16.

Таблица 6.16

**Сравнение интенсивностей ЭПР-линий ион-радикалов  $SO_4^-$ ,  
 $SO_3^-$  и  $SO_2^-$  в кристаллах  $LiKSO_4$**

	J (интенсивности линий ЭПР, о.е.)		
	$SO_4^-$	$SO_3^-$	$SO_2^-$
$LiKSO_4$	4	18	-
$LiKSO_4+Cr^{6+}$	50	31	20
$J_{пр}/J_{чис}$	12,5	1,72	-
$LiKSO_4+Cr^{3+}$	40	99	-
$J_{пр}/J_{чис}$	10	5,5	-
$LiKSO_4+Cu^{2+}$	2,8	22	-
$J_{пр}/J_{чис}$	0,7	1,2	-

Как видно из таблицы, введение металлических примесей влияет на образование серно-кислородных радикалов. Обращает внимание влияние ионов хрома в валентном состоянии  $Cr^{6+}$  на образование ион-радикалов  $SO_2^-$ , которые не создаются в чистых кристаллах  $LiKSO_4$ . Это объясняется ролью ион-радикалов  $SO_4^-$ , образующихся в большой концентрации после облучения.

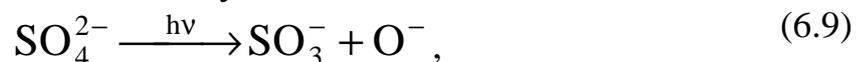
Действительно, из многочисленных литературных данных следует, что примесные ионы  $Cr^{6+}$  являются хорошими ловушками для электронов, образующихся при ионизации ионов  $SO_4^{2-}$  (6.6), при этом образуется устойчивое валентное состояние ионов хрома  $Cr^{5+}$



Последующее разложение ион-радикала  $SO_4^-$  по реакции (6.7) приводит к образованию ион-радикалов  $SO_2^-$  по реакции (6.7).

Следует отметить, что добавление в кристаллы примеси  $Cr^{3+}$  не приводит к заметным изменениям в эффективности образования ион-радикалов  $SO_4^-$ .

Добавление примеси  $Cr^{6+}$  и  $Cr^{3+}$  оказывает противоположное влияние на образование ион-радикалов  $SO_3^-$ . В отличие от  $SO_4^-$  ион-радикал  $SO_3^-$  является электронным центром, он образуется в результате захвата электрона при генерации анионной вакансии в комплексе  $SO_4^{2-}$  под действием излучения и последующего захвата электрона, отдаваемого межзельным ионом  $O^{2-}$  по следующей схеме:



т.е. из анионной группы вырывается один из кислородов и образуется кислородная вакансия, которая является хорошей ловушкой для электронов. В целом примесный ион  $Cr^{3+}$  может под внешним

воздействием отдавать или получать электроны, переходя в другое валентное состояние по нижеприведенной схеме:



или



По-видимому, в нашем случае имеет место вторая схема радиолиза, примесный ион  $\text{Cr}^{3+}$  отдает электроны, которые захватываются кислородной вакансией анионного комплекса  $\text{SO}_4^{2-}$ . Поэтому, при облучении кристаллов  $\text{LiKSO}_4$  с примесью  $\text{Cr}^{3+}$  вероятность образования ион-радикала  $\text{SO}_3^-$  значительно больше, чем в чистом кристалле. Поскольку ионы  $\text{Cr}^{6+}$  являются хорошими ловушками для электронов, то образования  $\text{SO}_3^-$  в кристаллах  $\text{LiKSO}_4 + \text{Cr}^{6+}$  лишь незначительно, чем в чистых.

Присутствие в составе кристалла  $\text{LiKSO}_4$  примесных ионов  $\text{Cu}^{2+}$  не приводит к заметному изменению образования центров  $\text{SO}_4^-$ ,  $\text{SO}_3^-$ . Но добавление ионов  $\text{Cu}^{2+}$  способствует образованию новых центров, которые ранее не наблюдались ни в одних из облученных образцах.  **$\text{LiNaSO}_4$ .** В облученных монокристаллах  $\text{LiNaSO}_4$  образуются ион-радикалы  $\text{SO}_4^-$ ,  $\text{SO}_3^-$ ,  $\text{SO}_2^-$  и  $\text{O}_3^-$ . Результаты измерения влияния примесей на образование ион-радикалов  $\text{SO}_4^-$ ,  $\text{SO}_3^-$  и  $\text{SO}_2^-$  показаны в табл.6.16.

Таблица 6.17

**Отношение интенсивностей линий ЭПР ион-радикалов  $\text{SO}_4^-$ ,  $\text{SO}_3^-$  и  $\text{SO}_2^-$  в чистом и примесном кристаллах  $\text{LiNaSO}_4$  ( $J_{\text{прим}}/J_{\text{чист}}$ )**

	$\text{LiNaSO}_4\text{-Cr}^{6+}$	$\text{LiNaSO}_4\text{-Cr}^{3+}$	$\text{LiNaSO}_4\text{-Cu}^{2+}$
$\text{SO}_3^-$	2,0	1,2	1,6
$\text{SO}_4^-$	2,51	2,1	1,25
$\text{SO}_2^-$	0,473	2,2	1,17

Анализ табличных данных показывает, что в отличие от  $\text{LiKSO}_4$  в кристаллах  $\text{LiNaSO}_4$  влияние примеси на образование серно-кислородных радикалов не очень ярко выражено. Это объясняется, по-видимому, тем, что в облученных кристаллах  $\text{LiNaSO}_4$  наряду с ион-радикалами  $\text{SO}_3^-$  и  $\text{SO}_4^-$  появляются ион-радикалы  $\text{SO}_2^-$  и  $\text{O}_3^-$ , которые являются конкурирующими ловушками электронов и дырок. Вследствие этого процесса перераспределение электронов в кристаллах  $\text{LiNaSO}_4$  с различными примесями имеет довольно сложный характер.

## Литература

1. Алыбаков А.А., Буйко В.М., Шаршеев К. Спектры ЭПР и оптического поглощения облученных кристаллов  $\text{LiKSO}_4$  с примесью трехвалентного хрома. //Физические свойства диэлектрических кристаллов. -Фрунзе, 1983. С.29-37.
2. Электронные спектры облученных кристаллов  $\text{LiNaSO}_4: \text{Cr}^{3+}$ . Акчалов Ш., Алыбаков А.А., Буйко В.М., Шаршеев К.Ш. //Магнитооптические свойства некоторых комплексных соединений. -Фрунзе, 1984. С.33-46.
3. Шаршеев К., Ордобаева Ч.Т. Парамагнитный резонанс ионов  $\text{Cr}^{5+}$  в облученных кристаллах  $\text{LiKSO}_4\text{-CrO}_4^{2-}$ . //Проблемы спектроскопии и спектрометрии. -Екатеринбург, 1999.Т.2.С.15-18.
4. Спектры ЭПР и оптического поглощения облученных кристаллов  $\text{LiKSO}_4$  с примесью шестивалентного хрома. /Алыбаков А.А., Буйко В.М., Кудобаев К., Шаршеев К. //Изв. АН Кирг. ССР. 1983. №6. С.10-12.
5. Грум-Гржимайло С.В., Климушева Г.В. Температурная зависимость широких полос поглощения в спектрах кристаллов различных структур, окрашенных изоморфными примесями. //Тр. Ин-та кристаллографии АН СССР. 1958. вып.8. С.111-128.
6. Рубиновый лазер в поле - излучения. /Бедилов М.Р., Хабибулаев П.К., Бейсембиева Х.Б. и др. //Укр.физ.журн. 1981. Т.26, N 11. С.1904-1906.
7. Мейлман М.Л., Самойлович М.И. Введение в спектроскопию ЭПР активированных монокристаллов. // -М.: Атомиздат, 1977. 270С.
8. Абрагам А., Блини Б. Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов. -М.: Мир. 1972. Т.1. 651 с. 1973. Т.2. 349 С.
9. Kuska H.A., Rogers M.T. Single-crystal ESR spectra and covalent bonding in  $\text{Cr}(\text{CN})_5\text{NO}^{3-}$  ion. //J. Chem. Phys. 1965. V.42, №9. P.3034-3039.
10. Forman I., Hayes R.G. Electron paramagnetic resonance studies of  $\text{Mn}(\text{CN})_5\text{NO}^{3-}$  and  $\text{Cr}(\text{CN})_5\text{NO}^{3-}$  in dilute single crystals. //J.Chem. Phys. 1965. V.43, №1. P.15-22.
11. Hayes R.G. On the electron paramagnetic resonance spectrum of the  $\text{Cr}(\text{CN})_5\text{NO}_3^-$  ion. //J. Chem. Phys. 1963. V.38, №10. P.2580-2581.
12. McGarvey R.R., Pearlman I. Evidence for a nonaxial NO from the Spin-Hamiltonian parameters of the  $\text{Cr}(\text{CN})_5\text{NO}_3^-$  Anion. //J.Chem. Phys. 1967. V.46, №12. P.4992-4994.
13. Bernal I., Harrison S.E. Electron spin resonance and optical absorption of  $\text{K}_3\text{Cr}(\text{CN})_5\text{NO}\cdot\text{H}_2\text{O}$ . //J.Chem.Phys. 1961. V.34, №1. P.102-106.

14. Banks E., Greenblat M., McGarvey B.R. ESR and optical spectroscopy of  $\text{CrO}_4^{3-}$  in Chlorospodosite. //J.Chem. Phys. 1967. V.47, №10. P.3772-3780.
15. Banks E., Greenblat M., Holt S.L. 80 K crystal spectrum of  $\text{Ca}_2(\text{CrO}_4, \text{PO}_4)\text{Cl}$ . //J.Chem. Phys. 1968. V.49, №3. P.1431-1432.
16. Simo C., Banks E., Holt S.L. Electron structure of  $\text{CrO}_4^{3-}$  in  $\text{Ca}_2(\text{CrO}_4, \text{PO}_4)\text{Cl}$ . //Inorg.Chem. 1970. V.9, №1. P.183-186.
17. Jain S.C., Waller A.V.R., Agarwal S.K. Vibrational and electronic spectra of alkali Halides doped with  $\text{CrO}_4^{2-}$  ions. //J.Phys.Chem.Sol. 1973. V.34, №2. P.209-215.
18. Alybakov A.A., Arbotoev O.M., Gubanova V.A., and Kudabaev K.  $\text{Cr}^{5+}$  paramagnetic centers in X-irradiated  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ :  $\text{Cr}^{3+}$  single crystals. // Phys. stat.sol. 1985. v. 128. No. 1. P. K93-K96.
19. Мейльман М.Л., Самойлович М.И. Введение в спектроскопию ЭПР активированных монокристаллов. -М.: Атомиздат. 1977. 266с.
20. Куска Х., Роджерс М. ЭПР комплексов переходных металлов. -М.: Мир. 1970. 219 с.
21. Баринский Р.Л., Нефедов В.И. Рентгеноспектральные определения заряда атомов. -М.: Наука, 1966. С.247.
22. Блохин М.А., Швейцер И.Г. Рентгеноспектральный справочник. -М.: Наука, 1982. 373 С.
23. Alybakov A.A., Gubanova V.A., and Kudabaev K., Sharsheev Irradiation-induced change of valence of  $\text{Cr}^{3+}$  ions doped in alkali Sulphates. // Crystal Res.and Tehnol. v. 19, N 12. P. K93-K96.
24. Спектры ЭПР и оптического поглощения облученных кристаллов  $\text{LiKSO}_4$  с примесью шестивалентного хрома. /Алыбаков А.А., Буйко В.М., Кудабаяев К., Шаршеев К. //Изв.АН Кирг. ССР. 1983. №6. С.10-12.
25. Баринский Р.Л., Нефедов В.И. Рентгеноспектральный определение заряда атомов. -М.: Наука. 1966. 247 с.
26. Calarese A., Hayes R.G. Studies of the valence electron levels of  $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^-$ ,  $\text{MnO}_4^-$ ,  $\text{VO}_4^{3-}$  and  $\text{FeO}_4^{2-}$  by x-ray photoelectron spectroscopy. //J.Amez. Chem. Soc.1973. V.95, №9. P.2819-2822.
27. Krystek M. ESR Measurements from X-Ray Irradiated  $\text{BaSO}_4$  Single Crystals. //Phys.State.Sol. (a). 1980. V.57, N181. P.171-178.
28. Chowdari B.V.R. and Ravi Sekhar Y. Radiation damage studies of  $\text{CrO}_4^{2-}$  doped Alums.//J.Chem. Phys. 1981.V.75, №3.P. 1074-1084.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

<b>ПРЕДИСЛОВИЕ.....</b>	<b>3</b>
<b>ГЛАВА 1. СИНТЕЗ МОНОКРИСТАЛЛОВ СЛОЖНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ .....</b>	<b>6</b>
1.1. Методика выращивания монокристаллов из водных растворов.....	6
1.2. Классификация методов выращивания монокристаллов из водных растворов.....	7
1.3. Зарождение кристаллов.....	10
1.4. Роль механических примесей и стенок при образовании зародышей кристаллов.....	12
1.5. Растворение кристаллов, сходство и различие между растворением и ростом кристаллов.....	15
1.6. Искусственное выращивание кристаллов.....	16
1.7. Выращивания монокристаллов $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , $\text{LiKSO}_4$ , $\text{LiNaSO}_4$ и $\text{KNaSO}_4$ .....	17
1.8. Выращивание монокристаллов $\text{KH}_2\text{PO}_4$ и $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ .....	25
1.9. Выращивание монокристаллов $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ .....	29
Литература.....	31
<b>ГЛАВА 2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА И ОБРАБОТКИ ДАННЫХ.....</b>	<b>35</b>
2.1. Приготовление образцов для исследования и проведения измерений.....	35
2.2. Оптические спектры поглощения кристаллов.....	37
2.2.1. Исследование кристаллов методом оптического поглощения.....	37
2.2.2. Параметры спектров поглощения.....	39
2.2.3. Методика обработки результатов измерения спектров оптического поглощения ионов $\text{Cr}^{3+}$ и $\text{Cu}^{2+}$ .....	42
2.2.4. Электронный парамагнитный резонанс монокристаллов .....	45
2.3.1. Основные принципы электронного парамагнитного резонанса.....	46
2.3.2. Физический смысл параметров спектров ЭПР.....	60
2.3.3. Определение параметров спин-гамильтониона парамагнитных ионов.....	66
2.4. Исследования кристаллов методом люминесценции .....	71

2.4.1. Виды люминесценции.....	71
2.4.2. Термолюминесценция.....	74
2.4.3. Механизм и параметры термолюминесценции.....	75
2.5. Исследование химического сдвига $K\alpha_1$ - линий примесного ионов при рентгеновском облучении.....	81
2.6. Определение концентрации парамагнитных центров в кристаллах.....	83
Литература.....	85

### **ГЛАВА 3. ЭЛЕКТРОННЫЕ ЦЕНТРЫ В ЛЕГИРОВАННЫХ ОКСИДНЫХ КРИСТАЛЛАХ.....86**

3.1. Спектры оптического поглощения и ЭПР примесных ионов хрома и меди в монокристаллах.....	87
3.1.1. Электронные спектры ионов $Cr^{3+}$ в монокристаллах.....	87
3.1.2. Электронные спектры комплексов $CrO_4^{2-}$ , $CrO_4^{3-}$ и $Cu^{2+}$ в оксидных кристаллах.....	91
3.1.3. Изменение валентности примесных ионов $Cr^{3+}$ при радиационном воздействии.....	97
3.1.4. ЭПР и оптическое поглощение радиационных дефектов в сульфатах.....	100
3.2. Спектры ЭПР оптического поглощения радиационных дефектов в дигидрофосфатах щелочных металлов.....	105
3.3. Применение щелочно -земельных сульфатов в дозиметрии.....	108
Литература .....	111

### **ГЛАВА 4. ЭПР И ОПТИЧЕСКОЕ ПОГЛОЩЕНИЕ ПРИМЕСНЫХ ИОНОВ В МОНОКРИСТАЛЛАХ СЛОЖНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ.....117**

4.1.1. Спектры оптического поглощения ионов $Cr^{3+}$ в моногидрате сульфата лития .....	118
4.1.2. Спектры оптического поглощения $Cr^{3+}$ в кристаллах $LiKSO_4$ и $LiNaSO_4$ .....	119
4.1.3. Спектры оптического поглощения ионов $CrO_4^{2-}$ $LiKSO_4$ и $LiNaSO_4$ .....	122

4.1.4. Спектры оптического поглощения ионов $\text{Cu}^{2+}$ в $\text{LiKSO}_4$ и $\text{KNaSO}_4$ .....	127
4.1.5. ЭПР ионов $\text{Cr}^{3+}$ в $\text{Li}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ .....	130
4.1.6. Спектры ЭПР ионов $\text{Cr}^{3+}$ в $\text{LiKSO}_4$ и $\text{LiNaSO}_4$ .....	133
4.1.7. Изоморфизм ионов $\text{Cr}^{3+}$ в матрицах $\text{Li}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ , $\text{LiKSO}_4$ и $\text{LiNaSO}_4$ .....	138
4.1.8. Спектры ЭПР ионов $\text{Cu}^{2+}$ в $\text{LiKSO}_4$ .....	141
4.2.1. Собственные радиационные парамагнитные центры в облученных кристаллах дигидрофосфатов щелочных металлов.....	150
4.2.2. Оптические спектры поглощения ионов $\text{Cr}^{3+}$ в монокристаллах КДР и АДР.....	151
4.3. Парамагнитные центры тетраэдрической конфигурации в облученных монокристаллах бихроматов щелочных металлов.....	155
Литература.....	169

## **ГЛАВА 5. СЕРНО-КИСЛОРОДНЫЕ РАДИКАЛЫ В ОБЛУЧЕННЫХ КРИСТАЛЛАХ СЛОЖНЫХ СУЛЬФАТОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ.....175**

5.1. Серно-кислородные радикалы в облученных кристаллах моногидрата сульфата лития с примесью хрома.....	176
5.2. Серно -кислородные радикалы в $\text{LiKSO}_4$ .....	178
5.3. Радикалы в кристаллах $\text{LiNaSO}_4$ .....	184
5.4. Радикалы в кристаллах $\text{KNaSO}_4$ .....	191
5.5. Термическая устойчивость серно-кислородных радикалов.....	194
5.6. Термостимулированная люминесценция и термостимулированная экзоэлектронная эмиссия.....	197
Литература.....	200

## **ГЛАВА 6. ИЗМЕНЕНИЕ ВАЛЕНТНОСТИ ПРИМЕСНЫХ ИОНОВ ПРИ РЕНТГЕНОВСКОМ ОБЛУЧЕНИИ МОНОКРИСТАЛЛОВ СЛОЖНЫХ СУЛЬФАТОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ.....203**

6.1. Электронные центры облученных кристаллов сложных сульфатов щелочных металлов (ССЦМ) с примесью трехвалентного хрома.....	204
6.1.1. Спектры ЭПР облученных кристаллов моногидрата сульфата лития, содержащего примесь хрома.....	204

6.1.2. Спектры ЭПР и оптического поглощения облученных кристаллов $\text{LiKSO}_4$ с примесью трехвалентного хрома.....	208
6.1.3. Электронные спектры облученных кристаллов $\text{LiNaSO}_4\text{-Cr}^{3+}$ .....	214
6.1.4. Анализ спектров ЭПР и оптического поглощения.....	220
6.2. Спектры ЭПР кристаллов дигидрофосфатов калия и аммония с примесью хрома и их изменение при облучении.....	223
6.2.1. Изменение спектров оптического поглощения ионов $\text{Cr}^{3+}$ в кристаллах дигидрофосфата аммония под действием рентгеновского облучения. ....	225
6.3. Исследование химического сдвига $K_{\alpha_1}$ -линий примесных ионов хрома при рентгеновском облучении.....	232
6.3.1. Рентгеновская спектроскопия примесных атомов в твердых телах.....	232
6.3.2. Исследование химического сдвига $K_{\alpha_1}$ -линий примесных ионов хрома при рентгеновском облучении .....	235
6.3.3. Химический сдвиг эмиссионных $K_{\alpha_1}$ -линий хрома при рентгеновском примесных кристаллов дигидрофосфатов и бихроматов..	238
6.4. Электронные центры облученных кристаллов сложных сульфатов щелочных металлов с примесью $\text{CrO}_4^{2-}$ и $\text{Cu}^{2+}$ .....	240
6.4.1. Спектры оптического поглощения ЭПР облученных монокристаллов $\text{LiKSO}_4$ и $\text{LiNaSO}_4$ с примесью $\text{CrO}_4^{2-}$ .....	240
6.4.2. ЭПР монокристаллов $\text{LiKSO}_4\text{-Cu}^{2+}$ , облученных рентгеновским излучением.....	245
6.4.3. Образование радикалов в кристаллах $\text{Li}_2\text{SO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Li}(\text{Na,K})\text{SO}_4$ при облучении.....	247
Литература.....	251

Шаршеев Каныбек

НОВЫЕ ОПТИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ  
МОНОКРИСТАЛЛОВ СЛОЖНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЩЕЛОЧНЫХ  
МЕТАЛЛОВ

Редактор издательства: Ч.А. Жакыпова  
Технический редактор: О.И. Клименко  
Компьютерная верстка: К.К. Мамбетова  
Э.К. Иманакунова

---

Подписано к печати 26.02.10 г.  
Формат 60 x 84 1/16 Печать офсетная.  
Заказ 321. Тираж 250 экз.

---

Отпечатано в полиграфическом комплексе  
БГУ им. К.Тыныстанова.  
г. Каракол, ул. Ж. Абдрахманова 103.