

СПЕКТРЫ ОПТИЧЕСКОГО ПОГЛОЩЕНИЯ ИОНОВ Cu^{2+} в LiKSO_4

Изучены спектры оптического поглощения ионов Cu^{2+} в LiKSO_4 . Установлено, что ионы Cu^{2+} замещают катионы K^+ в кислородном октаэдре, образованном ионами кислорода группы SO_4^{2-} . В приближении сильного тетрагонального кристаллического поля определены спектроскопические параметры, характеризующие Cu^{2+} .

Введение. Кристаллы $\text{LiKSO}_4\text{-Cu}^{2+}$ представляют интерес в плане разработки оптических и ЭПР детекторов рентгеновского и электронного излучения как материалы с эффективным атомным номером $Z_{\text{эф}}=14,47$, близким к $Z_{\text{эф}}$ биологической (костной) ткани ($Z_{\text{эф}}^{\text{к.т.}}=12$), что важно для целей персональной дозиметрии. Ранее нами были представлены подробные данные по ЭПР спектрам в этой системе [1].

Кристаллы LiKSO_4 относятся к гексагональной сингонии, элементарная ячейка их представляет собой бипирамиду с базовым ребром 5,13 и высотой 8,10 Å. Пространственная группа $\text{P6}_3\text{-C}_6^6$ [2]. По последним данным, параметры элементарной ячейки LiKSO_4 несколько иные $a=5,143$ Å, $c=8,632$ Å [3]. В элементарной ячейке находятся две молекулы LiKSO_4 , причем ионы калия расположены в октаэдрических пустотах, образованных анионами SO_4^{2-} [4].

Кристаллы LiKSO_4 были получены при температуре 40° из водного раствора с равными долями Li_2SO_4 и K_2SO_4 в исходном растворе. Рост кристаллов начинается при добавлении в исходный раствор нескольких капель серной кислоты. Примесь в раствор добавляли в виде $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в количестве 10 г/л, что было обусловлено низкой

изоморфной емкостью кристаллов LiKSO_4 . Кристаллы, выращенные без добавления примеси, были бесцветны, кристаллы с примесью Cu^{2+} имели бледно-голубую окраску.

Результаты эксперимента. Измерение спектров поглощения в кристаллах $\text{LiKSO}_4\text{-Cu}^{2+}$ проводили с помощью спектрофотометра Cary-14 в спектральном диапазоне 200-2000 нм при комнатной температуре и температуре жидкого азота.

Кристаллы LiKSO_4 обнаруживают полное поглощение в ультрафиолетовой области с резким краем около 400 нм. В ближней ИК-области наблюдается широкая интенсивная полоса поглощения, максимум которой при комнатной температуре расположен около 840 нм. При азотной температуре ее максимум смещается в коротковолновую сторону, а форма полосы свидетельствует о том, что она состоит из нескольких подполос. После разложения ее на составляющие, компоненты имели максимумы при 740, 825, 863, 970, 1040 и 1140 нм (13513, 12121, 11587, 10309, 9615 и 8771 см^{-1}).

Обсуждение. Комплексы Cu^{2+} могут иметь форму либо искаженных октаэдров, переходящих в пределе в плоские квадраты, либо формы тетраэдров. В кристалле LiKSO_4 имеется возможность замещения ионами Cu^{2+} катионов K^+ и Li^+ в кислородных октаэдрах или тетраэдрах соответственно [4]. Результаты ЭПР исследований позволяют предположить, что примесные ионы Cu^{2+} , вероятнее всего, замещают катионы K^+ [1]. При таком гетеровалентном замещении вблизи многовалентных примесей могут располагаться дефекты кристаллической решетки, нейтрализующие их лишний заряд. Такое соседство обуславливает проявление в примесных спектрах эффектов локальной симметрии, которые могут привести к искажению октаэдра, обуславливаемому смещением ионов, находящихся по вершинам октаэдра по оси z. В зависимости от соотношений компонент g-тензоров различают "растянутый" (если $g_z > g_x, g_y$) и "сжатый" (если $g_z < g_x, g_y$) октаэдры. Для компонент g-тензора примесного иона Cu^{2+} в LiKSO_4 имеет место $g_z > g_x, g_y$; следовательно, локальным окружением ионов Cu^{2+} в LiKSO_4 является растянутый октаэдр, на вершинах которого расположены ионы кислорода.

Свободному иону 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_g и верхний триплет ${}^2T_{2g}$. Смещение ионов, находящихся на вершинах октаэдра, наиболее часто обуславливает тетрагональное искажение, что приводит к понижению симметрии центра. При понижении симметрии окружения иона Cu^{2+} изменяется и 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 неразрешающихся. При ромбическом искажении число их увеличивается до трех, при сильном тетрагональном искажении – до четырех.

В тетрагональном кристаллическом поле уровень ${}^2T_{2g}$ расщепляется на ${}^2T_{2g}(d_{xy})$ и ${}^2T_{2g}(d_{xz}, d_{yz})$, а 2E_g на ${}^2E_g(d_{x^2-y^2})$ и ${}^2E_g(d_{z^2})$ соответственно. При сильном тетрагональном искажении вырождение энергетических уровней полностью снимается, т.е. ${}^2T_{2g}(d_{xz}, d_{yz})$ расщепляется на ${}^2T_{2g}(d_{xz})$ и ${}^2T_{2g}(d_{yz})$. Полосы поглощения при 13513, 12121, 10309 и 8771 см^{-1} обусловлены переходами с основного уровня ${}^2E_g(d_{x^2-y^2})$ на

возбужденные энергетические уровни ${}^2T_{2g}(d_{yz})$, ${}^2T_{2g}(d_{xz})$, ${}^2T_{2g}(d_{xy})$ и ${}^2E_g(d_{z^2})$ соответственно (рис. 1). При приближении сильного тетрагонального кристаллического поля спектроскопические параметры, характеризующие примесный ион Cu^{2+} в кристалле, определяются следующей формулой [5].

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

Для ионов Cu^{2+} в кристаллах LiKSO_4 эти параметры оказались равными $D_q=1030 \text{ см}^{-1}$, $D_s=1710 \text{ см}^{-1}$, $D_t=386 \text{ см}^{-1}$.

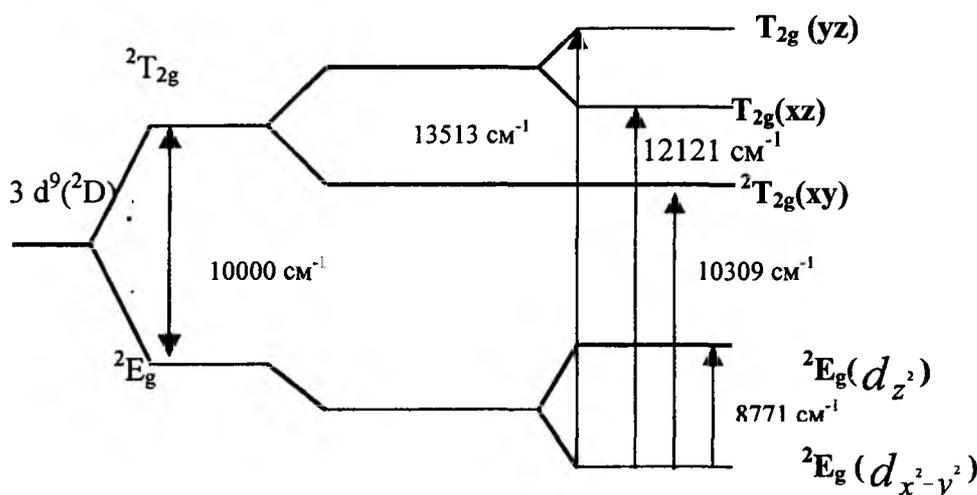


Рис. 1. Схема энергетических уровней иона Cu^{2+} в кристаллическом поле

ЛИТЕРАТУРА

1. Шаршеев К.Ш. Спектры ЭПР монокристаллов $\text{LiKSO}_4\text{-Cu}$ //Проблемы спектроскопии и спектрометрии: Межвуз. сб. науч. тр. Вып.1. –Екатеринбург, 1998. –С.47-59.
2. Bradley A.I. The crystals structure of Lithium potassium sulfate //Phil. Mag.1925.V.49.-№16. P.1225-1237.
3. Сандомирский П.А., Мешалкин С.С., Рождественская И.В. Кристаллическая структура А-фазы LiKSO_4 //Кристаллография. –Т.23. –Вып.1. –1978. –С. 124-127.
4. Климова А.Ю., Перекалина З.Б., Смирнова Н.Л., Власова М.Н. Выращивание кристаллов $\text{KLiS}(\text{Cr})\text{O}_4$ //Проблемы кристаллологии. –М.: МГУ, 1976. –С.310-313.
5. Satyanarayana N., Radhakrishna S. Optical absorption spectra of ion Cu^{2+} in $\text{Cd}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ single rystals //Solidi. State. Commun. –1985.54, №10. – P.891-894.