

ИНФРАКРАСНЫЕ СПЕКТРЫ КРИСТАЛЛОВ LiKSO₄.

Изучены ИК спектры (инфракрасные спектры) необлученных и облученных кристаллов LiKSO₄. Данное исследование было предпринято с целью получения новых материалов, пригодных в качестве рабочего вещества дозиметров для персональной дозиметрии и радиационного мониторинга территорий.

Кристаллы LiKSO₄ были выращены при температуре 35°C методом медленного испарения из насыщенного водного раствора с равными долями Li₂SO₄·H₂O и K₂SO₄ в исходном растворе.

Рост кристаллов начинается при добавлении в исходный раствор нескольких капель серной кислоты. Кристаллы LiKSO₄ относятся к гексагональной сингонии, элементарная ячейка представляет собой призму с базовым ребром 5,13 Å и высотой 8,10 Å. Пространственная группа P6₃-C₆⁶ [1]. По последним данным, параметры элементарной ячейки равны $a=5,143 \text{ Å}$, $c=8,632 \text{ Å}$ [2].

В элементарной ячейке находится две молекулы LiKSO₄, причем ионы калия расположены в октаэдрических пустотах, а ионы лития локализованы в тетраэдрических пустотах, образованных анионами SO₄²⁻ [3,4]. При понижении температуры кристаллы LiKSO₄ претерпевают фазовый переход [5,6]. Ниже 201 К образуется тригональная фаза с пространственной группой P31c(C_{3v}⁴). Кристаллы LiKSO₄ обладают пьезоэлектрическими свойствами. Беспримесные кристаллы были бесцветны.

Исследование спектров ИК кристаллов LiKSO₄ было проведено в Институте физики НАН КР. Кристаллы были подвергнуты рентгеновскому облучению на установке УРС-70 рентгеновской трубкой 1БПВ1-60 с ванадиевым антикатодом ($U = 55 \text{ кВ}$, $I = 10 \text{ мА}$). Спектры оптического поглощения были зарегистрированы на приборе IR 200 Thermo Nicolet FT-IR в интервале 4000-400см⁻¹.

Инфракрасный спектр, записанный для монокристалла LiKSO₄, показан на рис. 1.

Наблюдаемые пики поглощения для монокристалла LiKSO₄ и их интерпретация представлены в таблице 1.

Внутренние фундаментальные частоты колебаний для SO₄²⁻ были зарегистрированы [4] как 981 (ν_1 A₁), 451 (ν_2 E), 1104 (ν_3 F₂) и 613 (ν_4 F₂), где ν_1 обозначает симметрическое растяжение, ν_2 симметрический изгиб, ν_3 асимметрическое растяжение и ν_4 асимметричный изгиб SO₄²⁻ иона. В данном случае только мода F₂ является активной в инфракрасной области. Так как правила отбора в кристалле LiKSO₄ не такие строгие [5], в инфракрасном спектре можно наблюдать все четыре основные частоты.

В спектре кристалла LiKSO₄ наблюдается пик около 900 см⁻¹ (A₁) с небольшим расщеплением, также в этой области имеются два пика F₂. Для пика 613 см⁻¹ (F₂) наблюдается слабое расщепление (~4 см⁻¹). Основная частота 1104 (F₂) подвергается местному групповому расщеплению модами A₁ и E. Более подробное исследование обнаружило расщепление полей внутри кристалла в области 1190 см⁻¹ (A₁) около 60 см⁻¹ и в области 1112 см⁻¹ (E) около 20 см⁻¹. Эти наблюдаемые расщепления полей внутри кристалла согласуются с расщеплением, зарегистрированным для гипса и K₂SO₄.

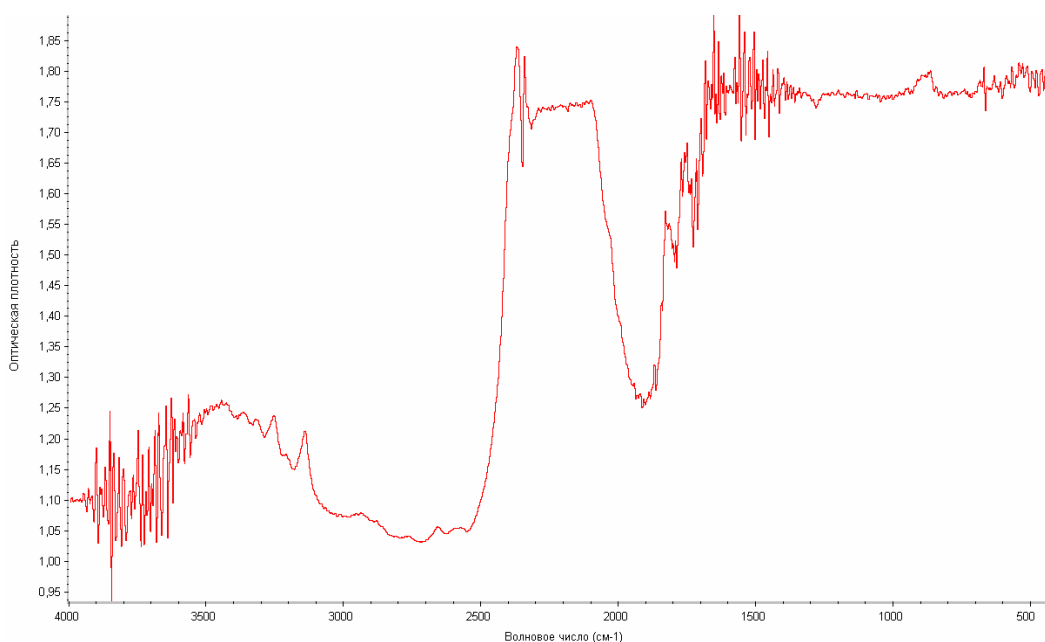


Рис. 1. Инфракрасный спектр, записанный для монокристалла LiKSO_4 в области $450\text{-}4000\text{ см}^{-1}$.

Таблица 1.

Наблюдаемые пики поглощения и их интерпретация для LiKSO_4

| Частоты свободного иона SO_4^{2-} (см^{-1}) | Частота поглощения в кристалле (см^{-1}) | интерпретация |
|---|---|-----------------------------------|
| $\nu_1, 981(\text{A}_1)$ | 900 | Симметричное растягивание |
| $\nu_2, 451(\text{E})$ | 450 | Симметричный изгиб |
| $\nu_3, 1104(\text{F}_2)$ | 1200, 1400, 1500, 1600 | Асимметричное растягивание |
| $\nu_4, 613(\text{F}_2)$ | 615, 620, 624 2170, 2400 | Асимметричный изгиб Комбинация |

Расщепление моды ν_1 (A_1) и добавочные компоненты в дополнение к предсказанному расщеплению моды ν_3 (F_2) вероятней всего происходят от разделения поперечной (Т) и продольной (L) оптических мод, что показано на рис. 2.

Поперечное и продольное распределение согласуются с анализом, основанным на дипольных коэффициентах связи для колебательных мультиплетов внутренних оптических режимов в кристаллах.

Слабые пики при $2170, 2400\text{ см}^{-1}$ присваиваются комбинации и обертоны, а именно $\text{A}_1 + \text{E}$ и 2E .

Итак, в спектре поглощения наблюдается большинство внутренних оптических мод, предсказанных анализом факторгрупп для комплекса SO_4^{2-} в LiKSO_4 .

При облучении кристалла LiKSO_4 общий вид спектра практически не изменяется, однако происходит увеличение интенсивности всех пиков и смещение их в область высоких частот на несколько см^{-1} .

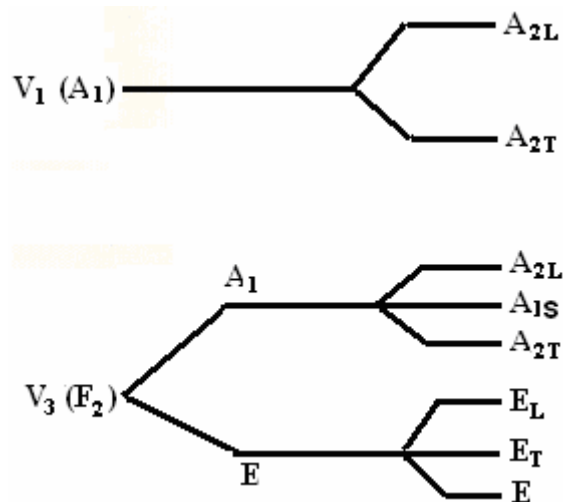
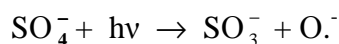
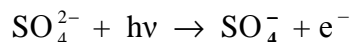


Рис. 2. Расщепление мод $v_1 (A_1)$ и $v_3 (F_2)$ в кристалле $LiKSO_4$.

Увеличение интенсивности наблюдаемых пиков можно связать с радиационным повреждением комплекса SO_4^{2-} , при облучении которого происходит образование серно-кислородных радикалов по следующей схеме:



Для подтверждения полученных результатов были исследованы спектры ЭПР кристалла $LiKSO_4$. Спектр ЭПР облученного кристалла при произвольной ориентации довольно сложен. Вид спектра существенно упрощается, когда магнитное поле направлено параллельно одной из осей кристалла.

Спектр ЭПР, измеренный при комнатной температуре в плоскости “ ab^* ”, когда кристаллографическая ось “ a ” кристалла расположена параллельно направлению внешнего магнитного поля, показан на рис.3. Линии, условно обозначенные в спектре А и Х, являются анизотропными, а линии С и F- изотропными. Отметим, что значение g-фактора изотропной линии С равно значению g-фактора эталона ($g=2,0036$).

На рис.4 показаны угловые зависимости положения линий в спектре ЭПР облученных кристаллов $LiKSO_4$ в плоскости “ ab ”. Как видно из этого рисунка, положения линий в магнитном поле повторяются через каждые 60° , что характерно для гексагональных кристаллов. Главные значения g-фактора и направляющие косинусы главных направлений относительно ортогональных осей ab^*c , определенные методом Шонланда, приведены в табл.2.

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^- .

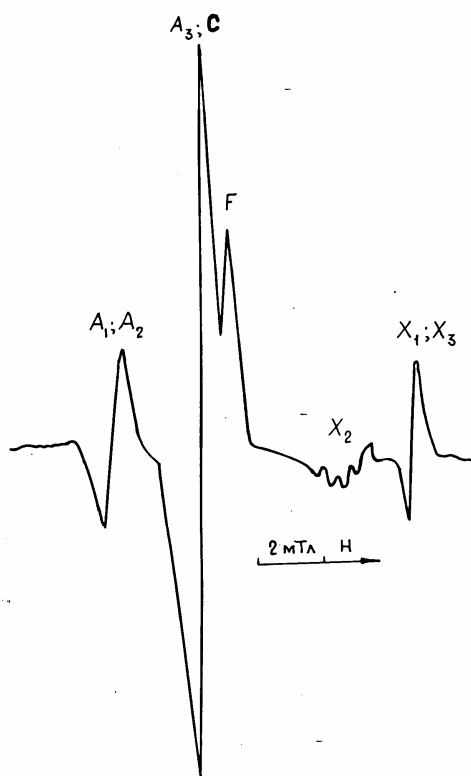


Рис. 3. Спектр ЭПР LiKSO_4 , $B//a$. $T=300\text{K}$

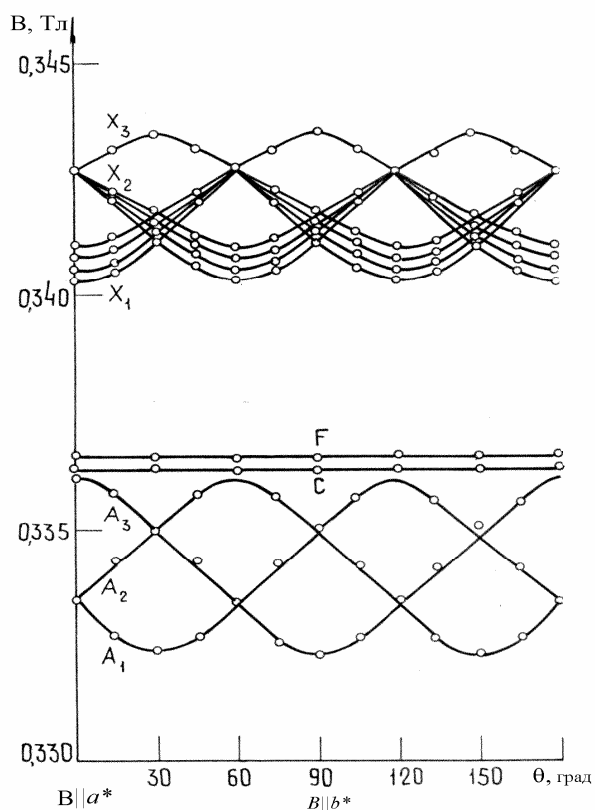


Рис. 4. Угловые зависимости положения линий облучённых кристаллов LiKSO_4 , снятые при $T=300\text{K}$ в плоскости " ab^* "

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 [7,8,9], 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 работе Фонсека и других [10] 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 77 К. 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 совпадает друг с другом.

Таблица 2.

Главные значения g-факторов и направляющие косинусы главных направлений для парамагнитных центров в облученных кристаллах LiKSO_4 , при T=300K

| Линия | Главные значения g-фактора | Направляющие косинусы относительно осей | | |
|------------------|----------------------------|---|--------|---|
| | | a | b* | c |
| A _{1,2} | 2,0039 | $\mp 0,5$ | 0,866 | 0 |
| | 2,0174 | 0 | 0 | 1 |
| | 2,0277 | $\pm 0,866$ | 0,5 | 0 |
| A ₃ | 2,0039 | 1 | 0 | 0 |
| | 2,0174 | 0 | 0 | 1 |
| | 2,0277 | 0 | 1 | 0 |
| X ₁ | 1,9593 | 0 | 0 | 1 |
| | 1,9598 | 0 | 1 | 0 |
| | 1,9757 | 1 | 0 | 0 |
| X _{2,3} | 1,9619 | $\pm 0,8639$ | 0,5037 | 0 |
| | 1,9738 | $\mp 0,5030$ | 0,8642 | 0 |
| | 1,9759 | 0 | 0 | 1 |
| F | 2,0023 | изотропная | | |
| C | 2,0036 | изотропная | | |

ось b* перпендикулярна плоскости са.

Все полученные данные свидетельствуют о том, что наблюдаемые в оптическом спектре кристалла LiKSO_4 пики обусловлены серно-кислородными радикалами.

Литература:

1. Bradley A.I. The crystal structure of Lithium potassium sulphate. //Phil. Mag.1925.V.49, N.16.P.1225-1237.
2. Сандомирский П.А., Мешалкин С.С., Рождественская И.В. Кристаллическая структура А-фазы LiKSO_4 . //Кристаллография, 1978, Т. 23, вып. 1. С. 124-127.
3. 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.
4. Перекалина З.Б., Климова А.Ю., Беляев Л.М. Оптическая активность KLiSO_4 с примесью хрома // Кристаллография, 1978. Т. 23, вып.1. С.124-127.
5. Tomaszewski P.E., Likaszewicz. K. Orthorombic Low-temperature Phase of LiKSO_4 .//Phys. Stat. Sol (a). 1982.V.71.№1.p.
6. New phase transition in LiKSO_4 . /Bansal M.L., Deb S.K., Roy A.P., Sahni V.E.

//Solid. State Comun. 1980.V. 36, №12.P.1047-1050.

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

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

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

10. Fonseka S.H., Ribeiro G.M., Gazzinelli R., Chaves A.S.//Solid State Comun.1983.V.46, N3. P.221-225.