

УДК 541.124.7; 548.73,75 (575.2) (04)

ИНФРАКРАСНЫЕ СПЕКТРЫ КРИСТАЛЛОВ K_2SO_4 И Na_2SO_4

Г.С. Денисов – докт. физ.-мат. наук, профессор

У.К. Мамытбеков – мл. научн. сотр.

Исследованы инфракрасные спектры облученных и необлученных кристаллов Na_2SO_4 и K_2SO_4 . Установлено, что большинство максимумов поглощения обусловлены анионами SO_4^{2-} . Показано, что при облучении кристаллов происходят изменения заряда и состава аниона SO_4^{2-} .

Ключевые слова: сульфаты; инфракрасные спектры; кристаллы; вибронные колебания; рентгеновское облучение.

Данное исследование было предпринято с целью получения новых материалов, пригодных для использования в качестве рабочего вещества дозиметров для персональной дозиметрии и радиационного мониторинга территорий. В настоящее время установлено, что ионные кристаллы соединения A_2BX_4 принадлежат к пространственной группе D_h . К ним, в частности, относятся сульфаты калия и натрия.

Кристаллы K_2SO_4 при кристаллизации имеют тригональную структуру с параметрами $a = 7,46$, $b = 10,08$, $c = 5,78$ [1, 2]. Структура Na_2SO_4 принадлежит к той же пространственной группе с параметрами $a = 5,607$, $b = 8,955$ и $c = 6,967 \text{ \AA}$ [3, 4]. Комплексы SO_4 в этих кристаллах могут достаточно сильно деформироваться, длина связи S-O колеблется в интервале от 1,368 до 1,496 \AA , а углы O-S-O от 105 до 113,5°.

Относительная простота и сходство двух структур побудили нас сопоставить инфракрасные спектры монокристаллов K_2SO_4 и Na_2SO_4 .

Монокристаллы сульфатов щелочных металлов Na_2SO_4 и K_2SO_4 были выращены двумя способами – из расплава и методом медленного изотермического испарения при постоянной температуре 42°C из насыщенного водного раствора. Полученные кристаллы были прозрачны в видимой области. В обоих случаях результаты исследований были одинаковы.

Образцы для эксперимента были подготовлены в виде плоско-параллельных пластинок размером примерно $8 \times 4 \times 1 \text{ мм}^3$. Кристаллы подвергались рентгеновскому облучению на установке УРС-70, с рентгеновской трубкой 1БПВ1-60 с ванадиевым антикатодом ($U = 55 \text{ кВ}$, $I = 10 \text{ мА}$). Спектры оптического поглощения были зарегистрированы на ИК-Фурье спектрофотометре IR 200 Thermo Nicolet в интервале $4000\text{--}400 \text{ см}^{-1}$.

Спектры инфракрасного поглощения сульфатов натрия и калия состоят из большого количества линий различной интенсивности и ширины (рис. 1). Несмотря на то, что у них много общего, спектры имеют различия.

Наибольшие различия наблюдаются в области $1500\text{--}2100 \text{ см}^{-1}$, причем в области $1500\text{--}1670 \text{ см}^{-1}$ линии спектра поглощения сульфата калия сдвинуты в область меньших волновых чисел по отношению к линиям сульфата натрия (рис. 2).

В области $2000\text{--}2350 \text{ см}^{-1}$ спектры накладываются друг на друга (рис. 3).

В спектре монокристалла K_2SO_4 в этом интервале основные линии расположены около 2342, 2329, 2316, 2297, 2278, 2266, 2252, 2233, 2224, 2211, 220, 2200, 2193, 2154, 2149, 2136, 2116, 2099, 2086, 2080 и 2068 см^{-1} . Можно выделить две серии, положения линий в которых с достаточной степенью точности описываются эмпирической формулой

$$\nu_n = \nu_{00} + n \cdot \Delta\nu,$$

где n – порядковый номер линии в серии; ν_{no} – положение n -й линии в серии в волновых числах; ν_{00} – положение головной линии серии; $\Delta\nu$ – средний частотный интервал между соседними линиями данной серии. Головные линии находятся при 2201 и 2080 см^{-1} . Для первой серии частотный интервал составляет $32,5$, а для второй – $18,3 \text{ см}^{-1}$. Количество линии в сериях одинаково и равно пяти (рис. 4).

Спектр кристаллов Na_2SO_4 не такой богатый. Наиболее интенсивные максимумы расположены при 2320 , 2290 , 2240 , 1990 см^{-1} , кроме того, имеется несколько более слабых максимумов. Расщепление не наблюдается.

При облучении кристаллов вид спектров поглощения существенно меняется, появляется новый набор линий (рис. 5).

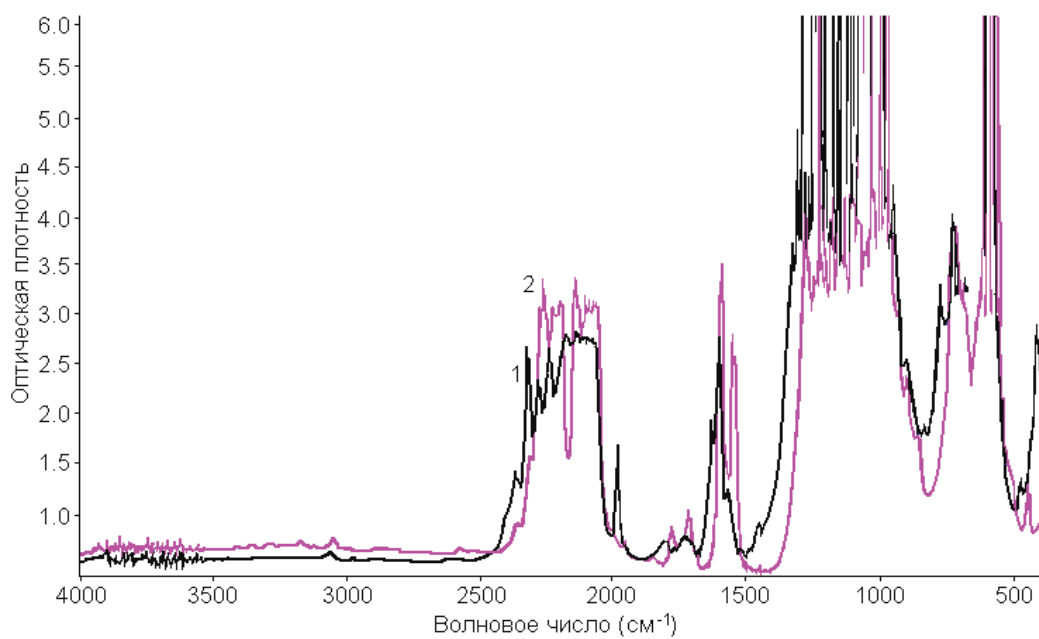


Рис. 1. Спектры поглощения кристаллов: 1 – Na_2SO_4 , 2 – K_2SO_4 .

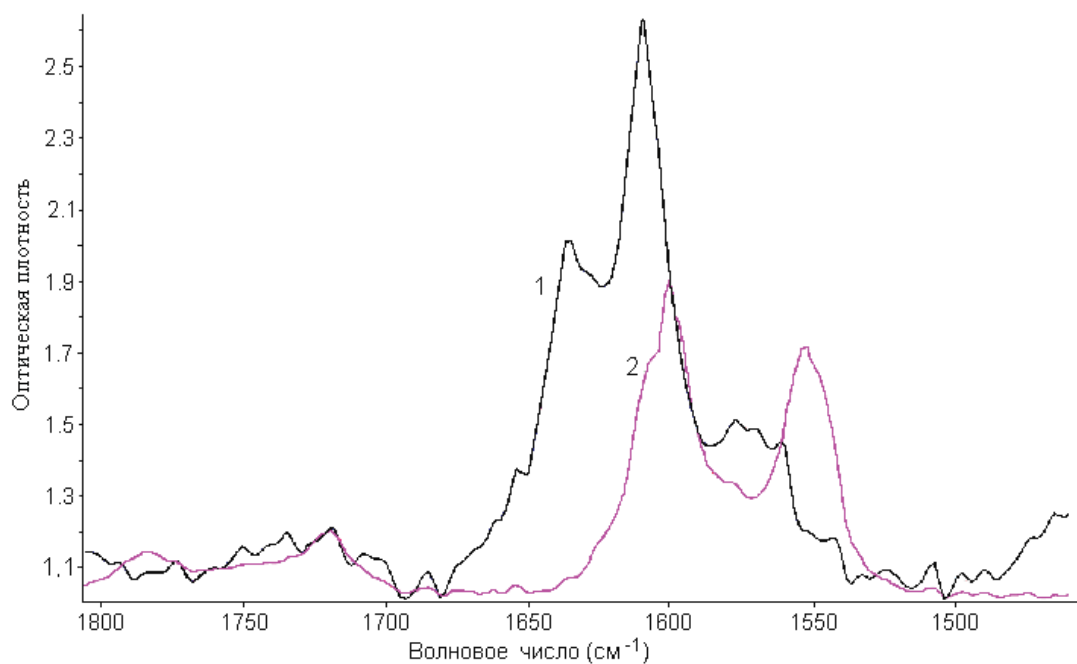


Рис. 2. Спектры поглощения кристаллов: 1 – Na_2SO_4 , 2 – K_2SO_4 в обл. 1500–1800 cm^{-1} .

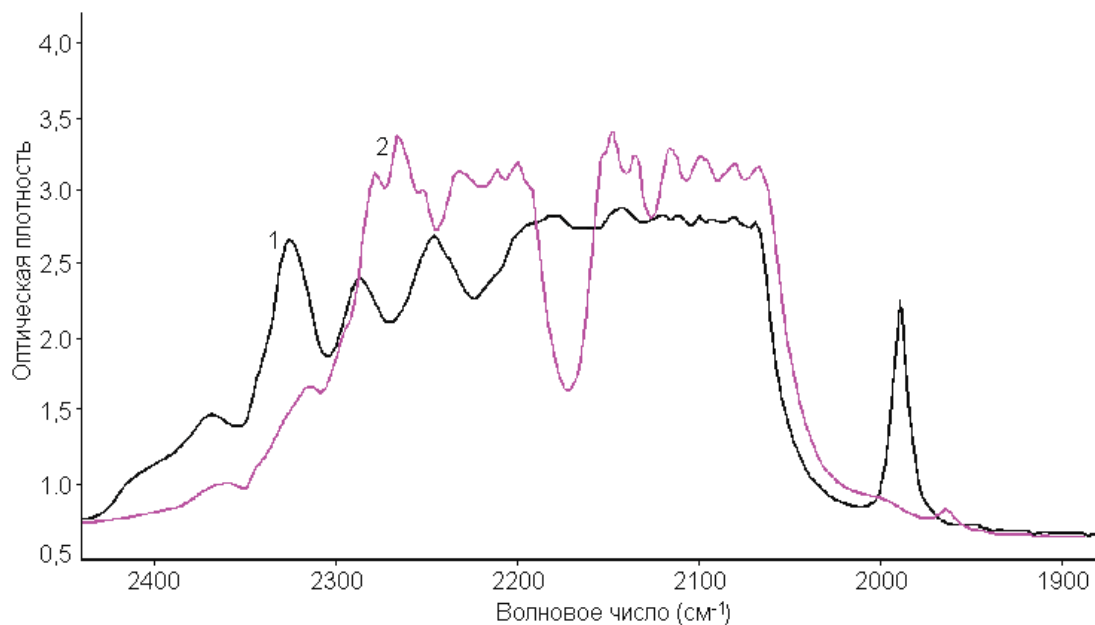


Рис. 3. Спектры поглощения кристаллов: 1 – Na_2SO_4 , 2 – K_2SO_4 .

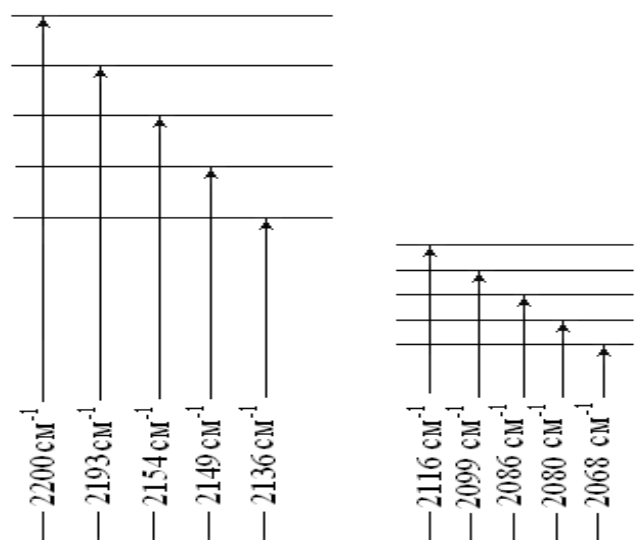


Рис. 4. Вибронные переходы иона SO_4^{2-} в монокристалле K_2SO_4 .

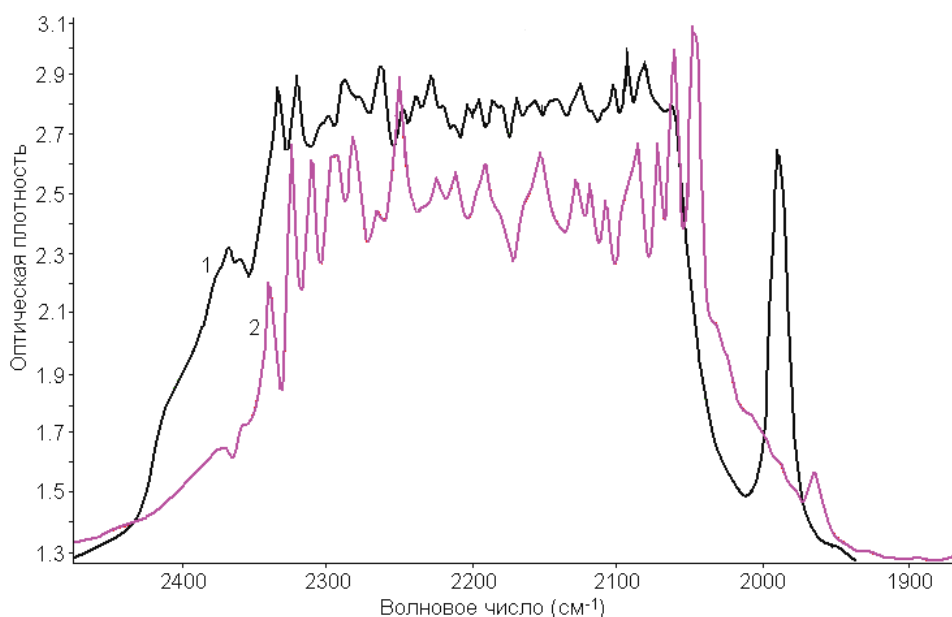


Рис. 5. Спектры поглощения облученных 1 час кристаллов: 1 – Na₂SO₄, 2 – K₂SO₄.

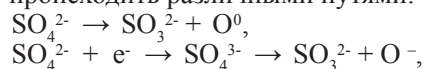
В необлученных монокристаллах сульфатов лития и натрия колебания комплекса SO₄²⁻ можно описать как колебания отдельных молекул [5]. В этом случае, молекула характеризуется набором собственных колебаний, обусловленных числом ее степеней свободы.

В работе [6] для базовых частот колебаний комплекса SO₄ симметрии T_d приведены значения 981(A₁), 451 (E), 1104 (F₂) и 613 (F₂) см⁻¹, причем только состояния F₂ являются активными в инфракрасной области. Так как правила отбора в кристалле не такие строгие, в его инфракрасном спектре можно наблюдать все четыре основные частоты.

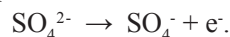
Кроме собственных колебаний молекулы SO₄, в монокристаллах Na₂SO₄ и K₂SO₄ возможны и другие колебания, обусловленные взаимодействием этой молекулы или ее отдельных атомов с ионами Na⁺ и K⁺. Поэтому ИК-спектр этих кристаллов очень насыщен.

Существенное различие спектров поглощения кристаллов Na₂SO₄ и K₂SO₄ в области 1500–1800 см⁻¹ (смещение максимумов поглощения в низкочастотную область при замене атомов натрия на более тяжелые атомы калия, см. рис. 2), позволяет предположить, что эти полосы поглощения обусловлены валентными колебаниями Me-O, так как частота валентных колебаний K-O меньше частоты Na-O, поскольку атомная масса и ионный радиус калия больше, чем соответствующие параметры натрия.

Если кристаллы подвергнуть облучению ионизирующей радиацией, то анионный комплекс изменяется. В работах [7, 8] показано, что разрушение комплекса SO₄²⁻ при облучении может происходить различными путями:



или



Во вновь образованных комплексах валентные расстояния, валентные углы и заряды на атомах по сравнению с SO₄²⁻ также изменяются. Известно [8], что для сложных ионов изменение валентности очень сильно сказывается на местоположении характеристических полос поглощения в ИК-спектре. В частности, увеличение валентности катиона смещает полосы поглощения в область более высоких частот. Вследствие этого спектры облученных кристаллов характеризуются своим набором ИК-линий поглощения, отличающихся от спектров необлученных кристаллов, что и наблюдается в нашем случае (рис. 3).

Выше было показано, что вибронные колебания проявляются в спектрах необлученных кристаллов K₂SO₄, а в спектрах облученных они отсутствуют. Это значит, что большинство максимумов поглощения обусловлены анионами SO₄²⁻. При облучении эти комплексы превращаются в другие, не дающие вибронных колебаний.

В отличие от K₂SO₄, в случае необлученных кристаллов Na₂SO₄ электронно-колебательные

серии не обнаружены, а в спектрах облученных кристаллов они есть (рис. 4). Более того, в спектрах облученных монокристаллов Na_2SO_4 обнаружены две эквидистантные серии:

$$2116 \text{ см}^{-1} + n \cdot 26 \text{ см}^{-1} \text{ и } 2249 \text{ см}^{-1} + n \cdot 27,5 \text{ см}^{-1}.$$

Очевидно, что они принадлежат не анионным комплексам SO_4^{2-} , а другим серно-кислородным группировкам, возникающим в результате облучения. Для уточнения полученных результатов необходимо провести дальнейшее исследование.

Литература

1. *Eysel W.* Structure und Kristallchemische Verwandtschaft bei Verbindungen $A_2(BX_4)$ und $A(BX_3)$: Dissertation-Aachen, 1971. – 167 S.
2. *Абдулсабиров П.К., Грезнев Ю.С., Заринов М.М.* Электронный парамагнитный резонанс ионов Cu^{2+} в K_2SO_4 // ФТТ. – 1970. – Т. 12. – №12. – С. 257–259.
3. *Eyse W., Höfer H.H., Keester K.L., Hahn Th.* Crystal chemistry and structure of Na_2SO_4 and its solid solutions // Acta Crystallogr. – 1985. – V. 43. – B41. – №1. – P. 5–11.
4. *Александров К.С., Безносиков Б.В.* Структурные фазовые переходы в кристаллах. – М.: Наука, 1992. – С. 7–22.
5. *Бургина Б.Е., Пономарева В.Г., Балтахинов В.П., Костровский В.Г.* Спектроскопическое исследование строения и механизма протонной проводимости $CsHSO_4$ и композитов $CsHSO_4/SiO_2$ // Журнал структурной химии. – 2005. – Т. 46. – №4, июль-август. – С. 630–640.
6. *Kishan Kumar V.S., Acharyulu B.S.V.S.R. and Sastri S.B.S.* Absorption, Emission and Thermoluminescence of Copper Doped Alkali Sulphate Phosphors // Phys. Stat. Sol. (b). – 1993. – 175. – P. 287–297.
7. *Нурахметов Т.Н., Мурзахметов М.К., Акижанов Р.Н., Амандосов А.Т.* Радиационные дефекты в облученном K_2SO_4-Cu // Оптика и спектроскопия. – 1999. – Т. 86. – №4. – С. 619–620.
8. *Osman M.A., Hefni M.A., Mahfous R.M. and Ahmad M.M.* Spectroscopic Studies and electrical conductivity Behavior of γ -Irradiated $Li_2SO_4-Na_2SO_4$ Mixed System // Radiation Effects & Defects in Solids. – 2001. – Vol. 153. – P. 115–138.