

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  $\text{ \AA}$ , 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  $2068 \text{ см}^{-1}$ . 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;  $\nu_{no}$  – положение  $n$ -й линии в серии в волновых числах;  $\nu_{00}$  – положение головной линии серии;  $\Delta\nu$  – средний частотный интервал между соседними линиями данной серии. Головные линии находятся при  $2201$  и  $2080 \text{ см}^{-1}$ . 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  $2320$ ,  $2290$ ,  $2240$ ,  $1990 \text{ см}^{-1}$ , кроме того, имеется несколько более слабых максимумов. Расщепление не наблюдается.

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

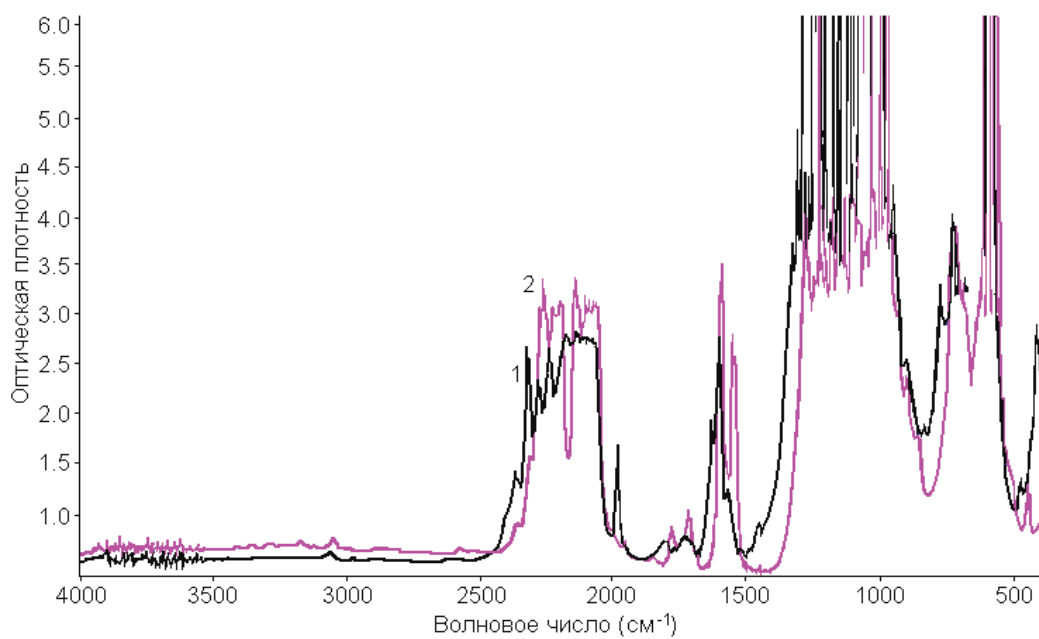


Рис. 1. Спектры поглощения кристаллов: 1 –  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 2 –  $\text{K}_2\text{SO}_4$ .

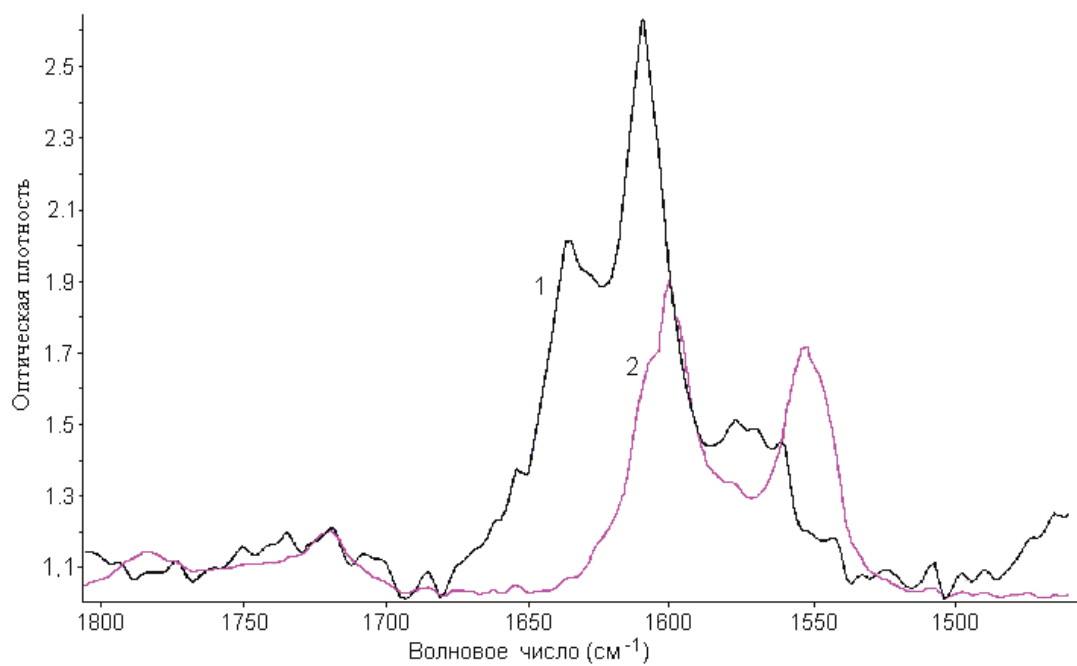


Рис. 2. Спектры поглощения кристаллов: 1 –  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 2 –  $\text{K}_2\text{SO}_4$  в обл. 1500–1800  $\text{cm}^{-1}$ .

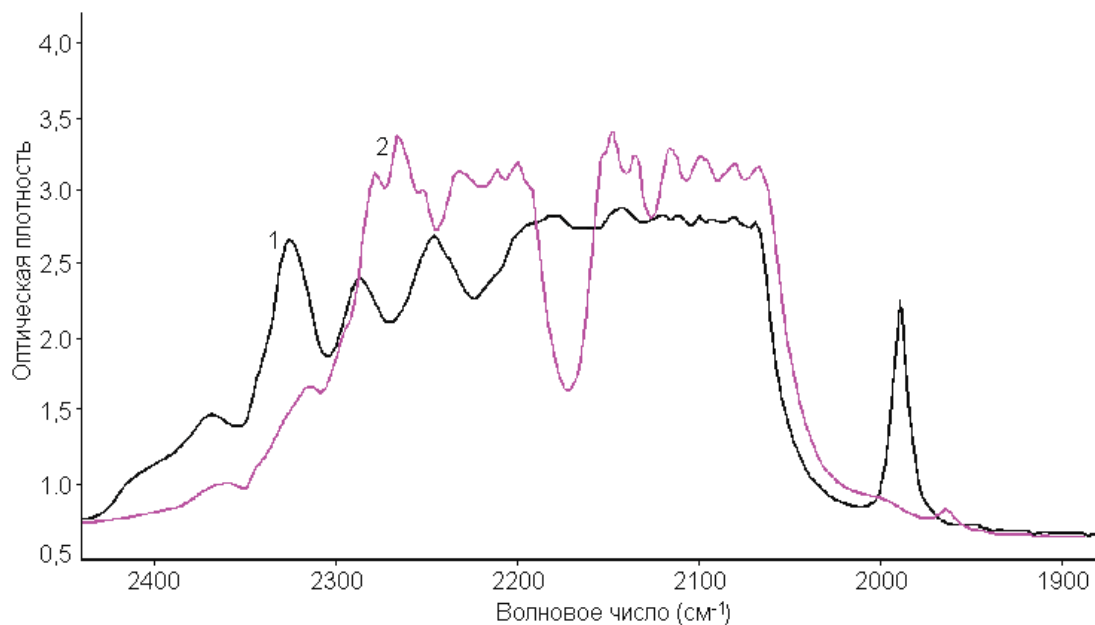


Рис. 3. Спектры поглощения кристаллов: 1 –  $Na_2SO_4$ , 2 –  $K_2SO_4$ .

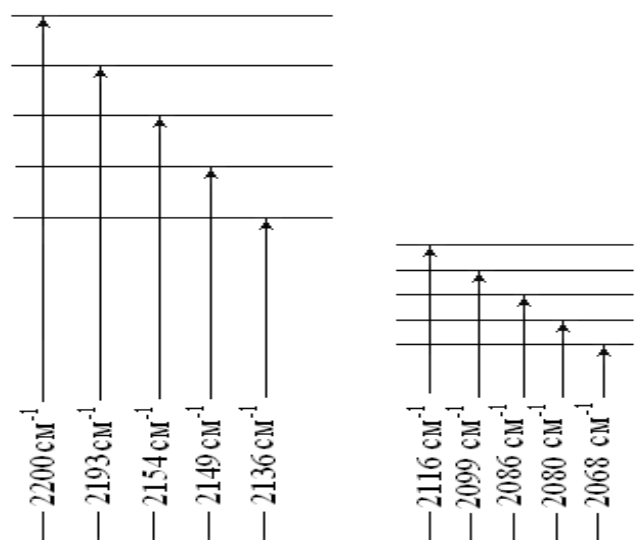


Рис. 4. Вибронные переходы иона  $SO_4^{2-}$  в монокристалле  $K_2SO_4$ .

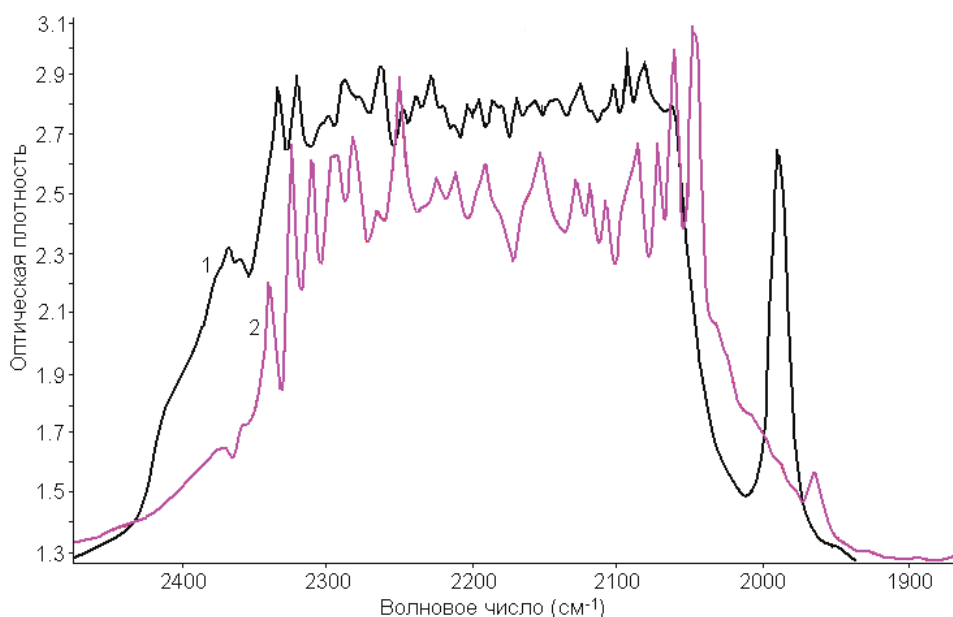


Рис. 5. Спектры поглощения облученных 1 час кристаллов: 1 –  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 2 –  $\text{K}_2\text{SO}_4$ .

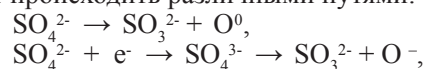
В необлученных монокристаллах сульфатов лития и натрия колебания комплекса  $\text{SO}_4^{2-}$  можно описать как колебания отдельных молекул [5]. В этом случае, молекула характеризуется набором собственных колебаний, обусловленных числом ее степеней свободы.

В работе [6] для базовых частот колебаний комплекса  $\text{SO}_4$  симметрии  $T_d$  приведены значения  $981(A_1)$ ,  $451(E)$ ,  $1104(F_2)$  и  $613(F_2)$   $\text{cm}^{-1}$ , причем только состояния  $F_2$  являются активными в инфракрасной области. Так как правила отбора в кристалле не такие строгие, в его инфракрасном спектре можно наблюдать все четыре основные частоты.

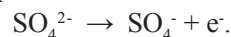
Кроме собственных колебаний молекулы  $\text{SO}_4$ , в монокристаллах  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и  $\text{K}_2\text{SO}_4$  возможны и другие колебания, обусловленные взаимодействием этой молекулы или ее отдельных атомов с ионами  $\text{Na}^+$  и  $\text{K}^+$ . Поэтому ИК-спектр этих кристаллов очень насыщен.

Существенное различие спектров поглощения кристаллов  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и  $\text{K}_2\text{SO}_4$  в области  $1500\text{--}1800$   $\text{cm}^{-1}$  (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  $\text{Me-O}$ , так как частота валентных колебаний  $\text{K-O}$  меньше частоты  $\text{Na-O}$ , 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  $\text{SO}_4^{2-}$  при облучении может происходить различными путями:



или



Во вновь образованных комплексах валентные расстояния, валентные углы и заряды на атомах по сравнению с  $\text{SO}_4^{2-}$  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  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , а в спектрах облученных они отсутствуют. Это значит, что большинство максимумов поглощения обусловлены анионами  $\text{SO}_4^{2-}$ . При облучении эти комплексы превращаются в другие, не дающие вибронных колебаний.

В отличие от  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , в случае необлученных кристаллов  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  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 Р.К., Грезнев Ю.С., Зарипов М.М.* Электронный парамагнитный резонанс ионов  $Cu^{2+}$  в  $K_2SO_4$  // ФТТ. – 1970. – Т. 12. – №12. – С. 257–259.
3. *Eysel 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  $\gamma$ -Irradiated  $Li_2SO_4-Na_2SO_4$  Mixed System // Radiation Effects & Defects in Solids. – 2001. – Vol. 153. – P. 115–138.