

УДК 537.86:548.4

ПАРАМАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА СВОБОДНОГО РАДИКАЛА AsO_2^{2-} В ОБЛУЧЕННЫХ КРИСТАЛЛАХ KDP

А.Н. Левченко

Харьковский Национальный Университет им. В. Н. Каразина, пл. Свободы, 4, 61077, Харьков, Украина
тел.: (+38057) 707 53 46, e-mail: Alexander.N.Levchenko@univer.kharkov.ua

Поступила в редакцию 7 апреля 2009 г.

Исследованы спектры электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) свободного радикала AsO_2^{2-} в монокристаллах дигидрофосфата калия (KDP), облученных гамма-квантами и электронами. Измерены угловые зависимости спектров. Определено число магнитонезквивалентных местоположений AsO_2^{2-} в кристаллической решетке KDP. Рассчитаны главные значения g-фактора и тензора сверхтонкого взаимодействия. Установлено, что парамагнитный центр имеет орторомбическую симметрию. Наибольшая компонента тензора сверхтонкого взаимодействия находится в плоскости *ab* кристалла. Плоскости молекулярных ионов и плоскость *ab* кристалла взаимно перпендикулярны. Суперсверхтонкая структура спектров свидетельствует о существовании двух протонов вблизи парамагнитного центра.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: монокристаллы KDP, ионизирующее облучение, свободные радикалы, ЭПР, спиновый гамильтониан.

Досліджені спектри електронного парамагнітного резонансу (ЕПР) вільного радикала AsO_2^{2-} в монокристалах дигідрофосфату калію (KDP), що були опромінені гамма-квантами та електронами. Виміряні кутові залежності спектрів. Визначена кількість магнітонеєквівалентних місцезнаходжень вільних радикалів AsO_2^{2-} в кристалічній решітці KDP. Розраховані головні значення g-фактора і тензора надтонкої взаємодії. Встановлено, що парамагнітний центр має орторомбічну симетрію. Найбільша компонента тензора надтонкої взаємодії знаходиться в площині *ab* кристала. Площини молекулярних іонів і площина *ab* кристала взаємно перпендикулярні. Супернадтонка структура спектрів свідчить про існування двох протонів поблизу парамагнітного центру.

КЛЮЧОВІ СЛОВА: монокристали KDP, іонізуюче опромінення, вільні радикали, ЕПР, спіновий гамільтоніан.

The electron paramagnetic resonance (EPR) spectra of AsO_2^{2-} free radical in potassium dihydrogen phosphate (KDP) single crystals irradiated with gamma rays and electrons have been investigated. The angular dependences of the spectra have been measured. The number of magnetically inequivalent sites for the AsO_2^{2-} in the crystal lattice of KDP has been determined. The principal values of g-factor and hyperfine structure tensor have been calculated. It is found that the radical exhibits orthorhombic symmetry. The largest component of hyperfine tensor is in the *ab* crystal plane. The molecular planes of the free radicals and the *ab* crystal planes are mutually perpendicular. The superhyperfine structure of the spectra indicates an existence of two protons near the paramagnetic center.

KEY WORDS: KDP single crystal, ionizing irradiation, free radicals, EPR, spin Hamiltonian.

В квантовой электронике широко применяются кристаллы дигидрофосфата калия KH_2PO_4 (KDP) [1]. Они используются для модуляции и преобразования лазерного излучения.

При комнатной температуре кристаллы KDP имеют тетрагональную структуру [2]. Она представляет собой две взаимопроникающие катионную и анионную подрешетки, состоящие, соответственно, из ионов K^+ и H_2PO_4^- , в которой соседние группы PO_4^{3-} связаны водородными связями O—H...O. Кристалл имеет три тетрагональные оси *a*, *b* и *c*, две из которых *a* и *b* являются эквивалентными. Проекция направления связей P—O на плоскость *ab* составляет угол 29° с осями *a* и *b* кристалла.

Под воздействием различных видов облучения в KDP происходит образование радиационных дефектов, которые влияют на физические характеристики кристаллов [3-9]. Изучение различных физических свойств радиационных дефектов необходимо для решения задач, связанных с повышением качества кристаллов.

Известно, что при электронном, нейтронном (реакторном) и γ -облучении в кристаллах KDP, содержащих примесь мышьяка, происходят процессы трансформации примесных дефектов $\text{AsO}_4^{3-} \rightarrow \text{AsO}_4^{4-} \rightarrow \text{AsO}_3^{2-} \rightarrow \text{AsO}_2^{2-}$ [6-9].

В настоящее время имеется несколько сотен работ, посвященных исследованию различных физических свойств радикал-ионов AsO_4^{4-} и AsO_3^{2-} , образующихся в кристаллах типа KDP при облучении [3-9 и др.]. Известно достаточно большое количество работ, в которых эти радикалы применяются в качестве микроскопических зондов, для изучения молекулярного движения и исследования природы фазовых переходов в кристаллах типа KDP.

Парамагнитный центр AsO_2^{2-} исследовался лишь в нескольких работах [10-12]. В монокристаллах типа KDP парамагнитный центр AsO_2^{2-} обнаружен сравнительно недавно [7]. Его магнитные свойства в

кристаллах KDP к настоящему моменту детально не изучались. Сделана лишь грубая оценка констант спинового гамильтониана [8], необходимая для идентификации этого центра.

Цель данной работы – определение структуры и магнитных свойств парамагнитного центра AsO_2^{2-} в облученных кристаллах KDP с помощью метода ЭПР.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Кристаллы KDP выращивались с помощью метода рециркуляции растворителя [1]. Для исследования использовались номинально чистые образцы кристаллов с небольшим содержанием примеси ^{75}As размером $3 \times 3 \times 10 \text{ мм}^3$.

Известно [9], что в кристаллах KDP, содержащих мышьяк, не образуются специфических для конкретного вида облучения радиационных парамагнитных центров. В то же время при различных видах облучения наблюдаются различия в количестве типов центров и их концентрации. В данной работе установлено, что достаточно высокую концентрацию радикалов AsO_2^{2-} можно получить с помощью электронного и γ -облучения.

Для создания радиационных дефектов кристаллы облучались γ -квантами радиоактивного изотопа ^{60}Co (доза $D \sim 10^6$ Гр) и электронами (энергия $E=8$ МэВ, флюенс частиц $\Phi \sim 10^{14} \text{ см}^{-2}$).

Спектры ЭПР измерялись с помощью спектрометра трехсантиметрового диапазона «ИРЭС-1001». Частота высокочастотной модуляции магнитного поля составляла 500 кГц.

Величины магнитных полей переходов определялись с помощью измерителя магнитной индукции «Ш1-1» с точностью ± 0.05 мТл. Измерение резонансной частоты переходов проводилось частотомером «ЧЗ-54» с преобразователем частоты «ЯЗЧ-88».

Для расчета констант применялись методы представленные в работе [13].

Облучение кристаллов и измерение спектров ЭПР проводилось при комнатной температуре.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

После облучения в спектрах ЭПР появлялись серии линий, принадлежащие трем типам свободных радикалов, содержащих мышьяк: AsO_4^{4-} , AsO_3^{2-} , AsO_2^{2-} . Спектр свободного радикала AsO_2^{2-} имеет наименьшее расщепление сверхтонких компонент в сравнении с другими указанными парамагнитными центрами. Спектр облученного кристалла для случая произвольной ориентации магнитного поля относительно осей кристалла представлен на рис. 1.

Молекулярный ион AsO_2^{2-} имеет 19 валентных электронов и является изоэлектронным свободным радикалом PO_2^{2-} , NO_2^{2-} , SO_2^- , O_3^- [10-12, 14]. При исследовании девятнадцатиелектронных радикалов ось x обычно выбирают в направлении перпендикулярном плоскости молекулы, а ось y – вдоль направления связи $\text{O}-\text{O}$ [12]. В этом случае наибольшее главное значение тензора сверхтонкого взаимодействия A_x соответствует направлению x .

Неспаренный электрон занимает молекулярную орбиталь $2b_1$, которая в основном состоит из орбитали p_x центрального иона и кислородных орбиталей $2p_x$.

Для исследования парамагнитного центра использовался спин-гамильтониан вида:

$$\hat{\mathcal{H}} = \beta \vec{B} \cdot \mathbf{g} \cdot \hat{\mathbf{S}} + \hat{\mathbf{S}} \cdot \mathbf{A} \cdot \hat{\mathbf{I}} - g_n \beta_n \vec{B} \cdot \hat{\mathbf{I}} + \sum_{i=1}^n \hat{\mathbf{S}} \cdot \mathbf{a}^{(i)} \cdot \hat{\mathbf{I}}_i,$$

где \vec{S} - спин электрона,

\vec{I} - спин ядра,

\mathbf{g} - фактор спектроскопического расщепления,

\mathbf{A} - константа сверхтонкого взаимодействия,

β - магнетон Бора,

\vec{I}_i - спин i -го ядра,

$\mathbf{a}^{(i)}$ - константа суперсверхтонкого взаимодействия с i -м протоном,

g_n - ядерный g -фактор,

β_n - ядерный магнетон Бора,

\vec{B} - магнитное поле;

\vec{S} , \vec{I} , \vec{I}_i , \vec{B} являются векторами, а \mathbf{g} , \mathbf{A} , $\mathbf{a}^{(i)}$ - тензоры 2-го ранга.

Квадрупольное и ядерное Зеемановское взаимодействия являются более слабыми по сравнению с электронным Зеемановским и сверхтонким взаимодействием. При анализе спектров ЭПР они не учитывались.

При параллельной ориентации магнитного поля относительно оси c кристалла ($\mathbf{B}||c$) спектр состоит из четырех компонент, расстояние между которыми в зависимости от рассматриваемых переходов

составляет 7.6–9.7 мТл. Суперсверхтонкая структура состоит из трех линий с соотношением интенсивностей 1:2:1 и расстоянием между компонентами 0.85 мТл в параллельной ориентации.

При вращении магнитного поля в плоскости ac и bc наблюдаются два магнитонезквивалентные местоположения этого радикала. При вращении магнитного поля в плоскости ab число магнитонезквивалентных местоположений равно четырем.

Из угловых зависимостей спектров ЭПР (рис.2) следует, что у каждого из различно ориентированных свободных радикалов ось тензора, соответствующая максимальному значению константы сверхтонкого взаимодействия A_x , лежит в плоскости ab . Её направление достаточно хорошо совпадает с направлением проекции одной из связей P–O на плоскость ab . Плоскость каждого молекулярного иона перпендикулярна плоскости ab кристалла.

Строение радиационного дефекта AsO_2^{2-} и его ориентация в кристаллической решетке позволяют утверждать, что он формируется из примесного аниона AsO_4^{3-} , изоморфно замещающего PO_4^{3-} , вследствие разрыва двух As–O связей.

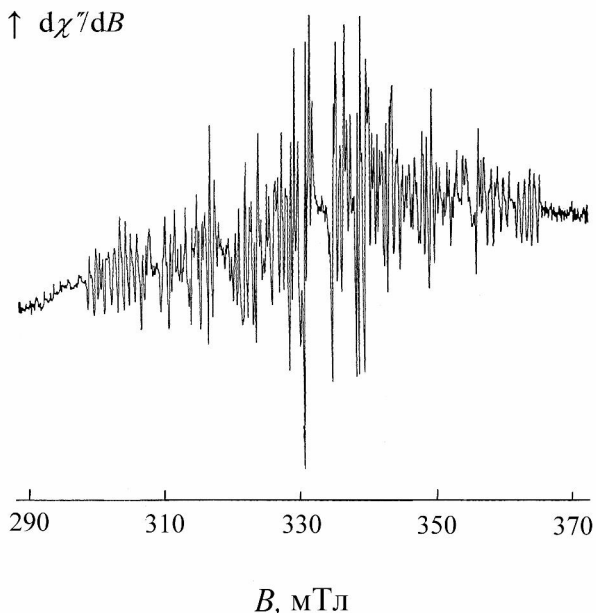


Рис.1. Спектр ЭПР монокристаллов KDP, содержащих ионы мышьяка, при дозах γ -облучения $D > 10^6$ Гр.

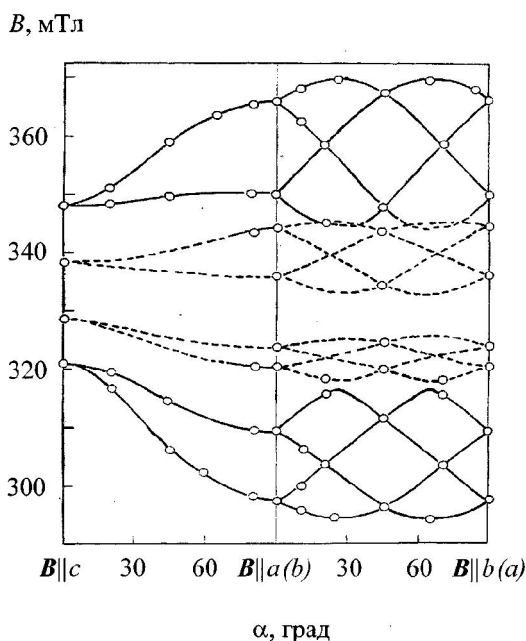


Рис.2. Угловая зависимость спектра ЭПР парамагнитного центра AsO_2^{2-} в облученных кристаллах KDP.

Значения магнитных параметров исследуемого свободного радикала представлены в табл.1. Погрешности g_x , g_y , g_z не превышают ± 0.003 , ± 0.006 , ± 0.003 , а погрешности A_x , A_y , A_z находятся в пределах ± 10 , ± 25 , ± 10 МГц, соответственно.

Из известных девятнадцатиэлектронных свободных радикалов наиболее близким по константам сверхтонкого взаимодействия к молекулярному иону AsO_2^{2-} является PO_2^{2-} [14]. Это можно объяснить тем, что константы сверхтонкого взаимодействия A_0 и B_0 для ядер ^{31}P и ^{75}As [12] близки по величине: 10188.28, 286.00 и 9531.32, 254.45 МГц, соответственно.

Парамагнитный центр AsO_2^{2-} имеет орторомбическую симметрию ($g_x \neq g_y \neq g_z$, $A_x \neq A_y \neq A_z$), в то время как тензоры \mathbf{g} и \mathbf{A} радикал-иона PO_2^{2-} имеют аксиальную (или близкую к аксиальной) симметрию (табл.1). Это отличие в парамагнитных свойствах свободного радикала AsO_2^{2-} от PO_2^{2-} связано с определенной вероятностью нахождения неспаренного электрона на орбитали $4d_{xz}$ мышьяка [11].

Наличие «триплетной» суперсверхтонкой структуры в спектрах ЭПР позволяет предположить о взаимодействии неспаренного электрона с двумя ядрами химических элементов, имеющими спин $I=1/2$. При исследовании парамагнитного центра AsO_2^{2-} в кристалле DKDP (дейтерированный аналог KDP) «триплетная» суперсверхтонкая структура не наблюдается. Это указывает на взаимодействие неспаренного электрона с 2 протонами. С учетом двух протонов химическую формулу исследуемого парамагнитного центра можно записать как H_2AsO_4 .

Свободные радикалы AsO_2^{2-} обладают очень высокой стабильностью в кристаллах KDP при комнатной температуре. В кристаллах, хранящихся при комнатной температуре, спектры радикалов наблюдались в течение более 10 лет.

Таблица 1. Магнитные параметры \mathbf{g} и \mathbf{A} девятнадцатиэлектронных свободных радикалов в различных кристаллических матрицах.

Свободный радикал	Кристалл	Вид облучения	g_x	g_y	g_z	A_x (МГц)	A_y (МГц)	A_z (МГц)	Ссылки
AsO_2^{2-}	KH_2PO_4	γ , e^- ^a	1.998	2.005	1.980	697 ^b	-273 ^b	-252 ^b	-
AsO_2^{2-}	CaCO_3	x , γ , n ^a	1.9991	1.9910	2.0150	614	-173	-152	[10-12]
PO_2^{2-}	BaSO_4	γ	1.9992	1.9992	2.0037	840	255	258	[14]
PO_2^{2-}	P_2O_5		2.0014	1.9989	1.9989	994	-122	-122	[12]

^a x , γ , e^- , n – рентгеновское, гамма, электронное и нейтронное виды ионизирующего облучения, соответственно.

^b Выбор знаков главных значений тензора сверхтонкого взаимодействия $A_x > 0$ и $A_y, A_z < 0$ сделан в соответствии с результатами работы [10]. В указанной работе они определены для радикала AsO_2^{2-} в кристалле CaCO_3 методом двойного электронно-ядерного резонанса (ДЭЯР) при 4.2 °К.

ВЫВОДЫ

В результате проведенного исследования определены главные значения тензоров \mathbf{g} и \mathbf{A} парамагнитного центра AsO_2^{2-} в кристаллах KDP, облученных γ -квантами и электронами. Определена симметрия, местоположение и число различно-ориентированных свободных радикалов AsO_2^{2-} в кристаллической решетке дигидрофосфата калия.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пузиков В. М., Сало В. И., Колыбаева М. И., Притула И. М., Смирнова О. М., Ткаченко В. Ф., Велихов Ю. Н. Монокристаллы KDP/DKDP для мощных лазеров. Выращивание, свойства, применение. Харьков. «Ин-т монокристаллов». 2004. 336 с.
2. Eimerl D. // *Ferroelectrics*. 1987. Vol. 72. P. 397-441.
3. Dalal N. S., McDowell C. A., Srinivasan R. // *Chem. Phys. Lett.* 1969. Vol. 4. P. 97-100.
4. Dalal N. S., Disckinon J. R., McDowell C. A. // *J. Chem. Phys.* 1972. Vol. 57. P. 4254-4265.
5. Gaillard J., Constantinescu, O. Lamotte B. // *J. Chem. Phys.* 1971. Vol. 55. P. 5447-5452.
6. Шульга В. М., Левченко О. М. // *Укр. фіз. журн.* 1992. Т. 37. N 7. С. 1067-1070.
7. Shulga V. M., Levchenko A. N. // *Magnetic Resonance and Related Phenomena: Extended abstracts of the 27th Congress Ampere, Kazan, 21-28 aug. 1994. Kazan. 1994. Vol. 1. P. 515-516*
8. Левченко О.М. Автореферат. дис...канд. фіз.-мат. наук. Харків, 1998. 17 с.
9. Левченко А.Н. // *Вісник Харківського національного ун-ту ім. В.Н. Каразіна*. 2008. № 834: Радіофізика та електроніка. Випуск 13. С. 95-99.
10. Marshall S. A., Serway R. A. // *J. Chem. Phys.* 1969. Vol. 50. P. 435-439.
11. Chan S. S., Marshall S. A., Serway R. A. // *Phys. Stat. Sol. (b)*. 1973. Vol. 59. P. 687-692.
12. Callens F., Maes F., Moens P., Matthys P., Boesman E. // *J. Phys.: Condens. Matter*. 1992. Vol. 4. P. 6593-6602.
13. Stoll S., Schweiger A. // *J. Magn. Reson.* 2006. Vol. 178(1). P. 42-55.
14. Ryabov I. D., Bershov L. V. Ganeev I. G. // *Phys. Chem. Minerals*. 1989. Vol. 16. P. 374-377.