

УДК 538.69 : 539.124.14

Н. А. Сергеев и О. В. Фалалеев

ИЗУЧЕНИЕ СВОБОДНЫХ РАДИКАЛОВ В γ -ОБЛУЧЕННОМ $\text{KN}_3(\text{SeO}_3)_2$ МЕТОДОМ ЭПР

Изучены спектры ЭПР γ -облученного монокристалла и поликристалла $\text{KN}_3(\text{SeO}_3)_2$ в интервале температур от -180 до $+70^\circ\text{C}$ ($T_{\text{пл}}$). Радикал, ответственный за спектр ЭПР, идентифицирован как SeO_3^- . Определены g -тензор и тензор сверхтонкого взаимодействия, а также ориентация радикала в структуре.

Щелочные тригидроселениты (к которым удобно формально отнести селенистую кислоту H_2SeO_3) с общей химической формулой $\text{AH}_3(\text{SeO}_3)_2$ ($A = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{NH}_4$) обладают весьма различными кристаллическими структурами и физическими свойствами [1]. Это обстоятельство делает их очень интересными объектами для многих целей. В частности, представляет интерес использование этого семейства для изучения особенностей образования, строения и поведения свободных радикалов, стабилизированных в твердых телах. В свою очередь всесторонняя информация о свойствах стабильных радикалов необходима для рассмотрения вопроса об использовании последних в качестве молекулярных «зондов», позволяющих привлечь широкие возможности метода ЭПР для исследования физико-химических свойств этих соединений.

Из данного семейства методом ЭПР исследовались γ -облученные селенистая кислота (радикал HSeO_2) [2], тригидроселенит лития (радикал SeO_2^- [3], радикал SeO_3^{2-} [4]) и тригидроселенит натрия (радикал SeO_2^-) [5]. Ниже представлены результаты изучения свободных радикалов, образующихся при комнатной температуре в γ -облученном тригидроселените калия.

Кристаллическая структура $\text{KN}_3(\text{SeO}_3)_2$ подробно исследована независимо двумя группами авторов [6, 7]. Кристаллы этого соединения ромбические; основным структурным элементом является SeO_3 -группа, которая заметно искажена: $\text{Se}-\text{O}_1$ 1,67, $\text{Se}-\text{O}_2$ 1,71, $\text{Se}-\text{O}_3$ 1,73 Å. Величины углов OSeO в среднем составляют около 100° . Характерная особенность кристаллической структуры тригидроселенита калия заключается в наличии четко выраженных сдвоенных слоев, параллельных кристаллографической плоскости bc . Они построены из SeO_3 -групп, соединенных водородными связями и катионами K^+ , причем SeO_3 -группы ориентированы таким образом, что наружу слоев направлены только кислородные атомы O_3 . Между солями имеются лишь слабые ван-дер-ваальсовы силы, что объясняет совершенную спайность параллельно плоскости bc .

Синтез тригидроселенита калия и выращивание монокристаллов проводили по методике [8]. Определение кристаллографических направлений осуществляли с помощью рентгеновского дифрактометра. При этом особое внимание было уделено различению осей b и c , вдоль которых параметры элементарной ячейки довольно близки. Кристаллы облучали при комнатной температуре дозой ~ 10 мрад на γ -установке «Исследователь» в Ин-

ституте химической кинетики и горения СО АН СССР. Регистрацию спектров ЭПР проводили на спектрометре РЭ-1301. Изучали спектры монокристаллов при различных ориентациях вектора магнитного поля \mathbf{H} относительно кристаллографических осей, а также спектры порошка. Точность установки заданной ориентации монокристалла не хуже 2° . Спектры записывали при разных температурах: от -180 до $+70^\circ \text{C}$ (температура плавления вещества). Точность измерения значений g -фактора составляет $\pm 0,001$, сверхтонких расщеплений ± 2 э.

На рис. 1 показан спектр монокристалла, соответствующий направлению вектора \mathbf{H} , указанному с помощью направляющих косинусов в системе координат a, b, c . Интенсивные центральные линии обусловлены радикалами, содержащими немагнитный изотоп ^{76}Se . Боковые компоненты обязаны своим происхождением сверхтонкому взаимодействию неспаренного электрона с магнитным моментом ядра ^{77}Se , спин которого равен $1/2$. Суммарная интенсивность боковых компонент составляет около 8% от общей в соответствии с изотопным составом ядер Se.

Анализ спектров ЭПР показывает, что в данном случае образуется только один тип радикалов. Этот результат существенно отличается от результатов исследования $\text{LiH}_3(\text{SeO}_3)_2$ и $\text{NaH}_3(\text{SeO}_3)_2$, где наблюдалось по два структурно неэквивалентных радикала [4, 5]. Ориентационная зависимость спектров хорошо описывается спиновым гамильтонианом

$$\mathcal{H} = \beta_e S g \mathbf{H} + S \mathbf{A} \mathbf{I} + \beta_N g_N \mathbf{I} \mathbf{H},$$

где g — тензор g -фактора; \mathbf{A} — тензор сверхтонкого взаимодействия; S и \mathbf{I} — операторы спинов электрона и ядра ^{77}Se ; g_N — g -фактор ядра; β_e и β_N — магнетон Бора и ядерный магнетон. Определение параметров спин-гамильтониана проведено при комнатной температуре по стандартной методике диагонализации тензоров g^2 и A^2 [9, 10]. В таблице представлены главные значения и направляющие косинусы главных осей тензоров g и A . Необходимо отметить, что ошибки определения главных значений тензора сверхтонкого взаимодействия заметно превышают указанные выше ± 2 э и обусловлены дополнительными ошибками процесса диагонализации. В принципе это же замечание относится и к тензору g , однако в данном случае, поскольку имеется только один сорт радикалов, анализ формы спектра поликристаллического образца позволяет независимо определить главные значения: g_{xx}, g_{yy}, g_{zz} с высокой точностью. Это в свою очередь помогает уточнить главные направления. Уточнение главных значений тензора A по спектру порошка затруднительно вследствие слабой интенсивности и большой анизотропии боковых компонент. Ошибки определения главных направлений A -тензора $\sim 15^\circ$, главных направлений g -тензора $\sim 5^\circ$.

Полученные величины главных значений тензоров g и A хорошо согласуются с теоретическими и экспериментальными данными для радикала SeO_2^- . Известно [9], что радикалы SeO_2^- , обладающие симметрией C_{2v} ,

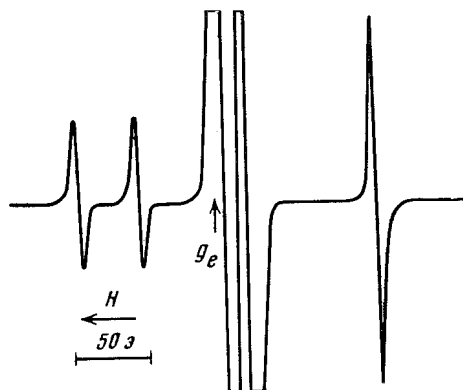


Рис. 1. Спектр ЭПР γ -облученного $\text{KH}_3(\text{SeO}_3)_2$ при $\mathbf{H}(1/\sqrt{2}, 0, 1/\sqrt{2})$, $T = 20^\circ \text{C}$

Главные значения и направляющие косинусы g -тензора и тензора сверхтонкого взаимодействия радикала SeO_2^- в γ -облученном $\text{KN}_3(\text{SeO}_3)_2$

Тензор	Главные значения	Направляющие косинусы		
		a	b	c
g	$g_{xx} = 1,999 \pm 0,002$	0,213	0,754	0,621
	$g_{yy} = 2,030 \pm 0,002$	0,381	-0,642	0,658
	$g_{zz} = 2,005 \pm 0,002$	-0,903	-0,115	0,413
$A = a_{\text{изотр}} + a$	$A_{x'x'} = 296 \pm 5 \text{ э}$	0,092	0,686	0,721
	$A_{y'y'} = \mp 87 \pm 5 \text{ э}$	0,052	-0,727	0,685
	$A_{z'z'} = \mp 104 \pm 5 \text{ э}$	-0,994	0,026	0,102

$$a_{\text{изотр}} = 35, a_{x'x'} = 261, a_{y'y'} = -122, a_{z'z'} = -139 \text{ э}^*$$

* Знаки меньших компонент тензора сверхтонкого взаимодействия выбраны с учетом данных [11].

характеризуются следующими параметрами. Тензор A аксиально-симметричен, причем ось симметрии x перпендикулярна плоскости радикала (направлена параллельно оси p_x -орбитали атома Se). Имеется небольшая изотропная составляющая сверхтонкого взаимодействия, обусловленная частичной поляризацией внутренних s -орбиталей неспаренным электроном [9, 11]. Направлению оси x соответствует минимальное по величине главное значение g -тензора, близкое к чисто спиновому значению; однако на опыте для радикалов SeO_2^- наблюдается небольшое уменьшение g_{xx} -компоненты, которое можно объяснить примесью d -орбиталей. Средняя по величине компонента g_{zz} соответствует направлению биссектрисы угла OSeO , наибольшая g_{yy} — направлению, соединяющему атомы кислорода. В нашем случае тензор A несколько отличается от аксиально-симметричного; направления, соответствующие g_{xx} и $A_{x'x'}$, в пределах ошибок совпадают,

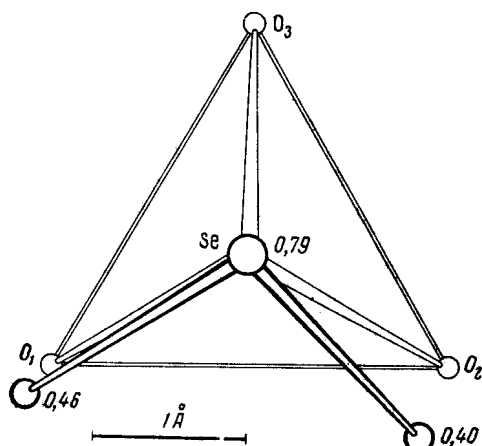


Рис. 2. Ориентация радикала SeO_2^- в проекции на плоскость атомов кислорода

однако две другие пары осей развернуты примерно на 20° . Это обстоятельство, по-видимому, указывает, что симметрия радикала в $\text{KN}_3(\text{SeO}_3)_2$ ниже, чем C_{2v} .

Данные таблицы о направлении главных осей тензора g позволяют сделать качественный вывод об ориентации радикала в кристаллической решетке. На рис. 2 показана ориентация радикала SeO_2^- в проекции на плоскость трех атомов кислорода. Цифрами отмечены высоты соответствующих атомов над плоскостью. Для нахождения координат атомов кислорода, принадлежащих радикалу, использовались значения углов OSeO , равные 100° , и длин связей $\text{Se}-\text{O}$, равные примерно $1,7 \text{ \AA}$. Атомы Se радикала и группы SeO_3 на рис. 2 совпадают. Можно с уверенностью утверждать, что радикал SeO_2^- образовался в результате разрыва связи $\text{Se}-\text{O}_3$, причем оставшаяся группа несколько изменила свою ориентацию. Рас-

характеризуются следующими параметрами. Тензор A аксиально-симметричен, причем ось симметрии x перпендикулярна плоскости радикала (направлена параллельно оси p_x -орбитали атома Se). Имеется небольшая изотропная составляющая сверхтонкого взаимодействия, обусловленная частичной поляризацией внутренних s -орбиталей неспаренным электроном [9, 11]. Направлению оси x соответствует минимальное по величине главное значение g -тензора, близкое к чисто спиновому значению; однако на опыте для радикалов SeO_2^- наблюдается небольшое уменьшение g_{xx} -компоненты, которое можно объяснить примесью d -орбиталей. Средняя по величине компонента g_{zz} соответствует направлению биссектрисы угла OSeO , наибольшая g_{yy} — направлению, соединяющему атомы кислорода. В нашем случае тензор A несколько отличается от аксиально-симметричного; направления, соответствующие g_{xx} и $A_{x'x'}$, в пределах ошибок совпадают,

смотрение структуры $\text{KN}_3(\text{SeO}_3)_2$ позволяет в какой-то степени понять этот результат. Действительно, связь $\text{Se}-\text{O}_3$ — самая слабая, поскольку расстояние между этими атомами наибольшее. Далее, само расположение атома O_3 вблизи плоскости спайности, по которой может быть облегчена диффузия «молекулярных осколков», делает более вероятным отрыв именно этого атома, независимо от того, образуется ли радикал SeO_2^- в первичном акте радиолитического распада или является продуктом химической реакции SeO_3 -группы с другими, первичными, радикалами [12].

Интересной особенностью спектров ЭПР облученного тригидроселенита калия является небольшое расщепление (около 2 э) одной из центральных линий и соответствующих ей боковых компонент, обнаруживаемое при ориентациях вектора H , составляющих одинаковые углы с кристаллографическими осями a , b , c . Оно хорошо видно на рис. 3, где представлена только центральная часть спектра ЭПР. Однако изучение его ориентационной зависимости оказывается затруднительным из-за сильного перекрывания спектральных линий. Это дополнительное расщепление можно приписать сверхтонкому взаимодействию неспаренного электрона с ядром H , откуда следовало бы, что свободным радикалом является HSeO_2 . Наличие такого радикала в облученной селенистой кислоте было доказано в работе [2]. Тем не менее для окончательного вывода необходимо использовать дейтерированный образец тригидроселенита калия*.

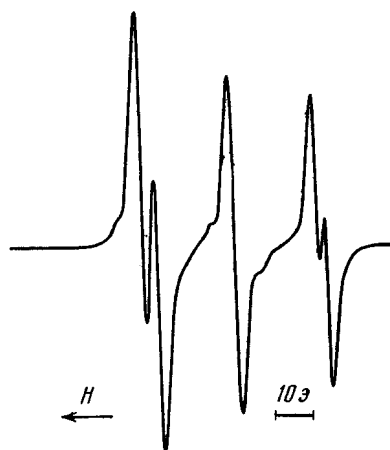


Рис. 3. Центральная часть спектра ЭПР при $H(1/\sqrt{3}, 1/\sqrt{3}, 1/\sqrt{3})$, $T = 20^\circ \text{C}$

В заключение остановимся на результатах предварительного анализа температурных изменений спектров ЭПР. При нагревании образца вплоть до температуры плавления вещества, изменений в форме спектров не обнаруживается. Интересно отметить высокую температурную стабильность изучаемых радикалов: они начинают рекомбинировать лишь в непосредственной близости от температуры плавления, и то с довольно малой скоростью. Так, например, контрольный эксперимент с отжигом радикалов в течение 16 час. при температуре $69,7^\circ$ с последующей регистрацией спектров при комнатной температуре показал, что концентрация свободных радикалов уменьшается всего в четыре раза.

Особый интерес представляло наблюдение спектров монокристаллов при температурах ниже -60°C . Этот интерес обусловлен тем, что при -62°C в $\text{KN}_3(\text{SeO}_3)_2$ происходит фазовый переход, сопровождающийся аномалией многих физических свойств [4, 8].

Оказалось, что в спектрах ЭПР монокристалла, начиная с -62°C , наблюдаются небольшие расщепления сверхтонких линий, плавно увеличивающиеся при понижении температуры. Изменения в спектрах имеют обратный характер и наибольшей величины (около 5 э) достигают при $H \parallel c$. Вид угловых зависимостей свидетельствует о возникновении двух структурно неэквивалентных радикалов при фазовом переходе. По-

* Изучение монокристалла дейтерированного образца, проведенное позднее, подтвердило предположение, что в γ -облученном $\text{KN}_3(\text{SeO}_3)_2$ образуется радикал HSeO_2 .

видимому, происходит разориентация радикалов на небольшой угол, плавно увеличивающийся с понижением температуры.

Скачкообразных изменений в спектрах ЭПР в точке фазового перехода обнаружить не удалось.

Выражаем благодарность А. Г. Лундину за интерес к работе и полезное обсуждение, В. В. Иванькину и Л. Г. Фалалеевой за помощь в проведении эксперимента, В. А. Толкачеву — за любезное содействие в облучении образцов.

ЛИТЕРАТУРА

1. L. A. Shuvalov, N. V. Gordeyeva et al. *J. Phys. Soc. Japan, Suppl.*, **28**, 75 (1970).
2. L. Jardine, D. E. O'Reilly, T. Tsang. *J. Chem. Phys.*, **48**, 1417 (1968).
3. R. Blinc. *Advances in magnetic resonance*. Ed. J. S. Waugh. vol. 3, p. 195. Academic Press, New York — London, 1968.
4. H. Iwasaki. *J. Phys. Soc. Japan*, **20**, 1783 (1965).
5. R. Blinc, S. Poberaj, M. Schara, J. Stepišnik. *J. Phys. Chem. Solids*, **27**, 1391 (1966).
6. F. Hansen, R. Hazell, S. E. Rasmussen. *Acta Chem. Scand.*, **23**, 2563 (1969).
7. Л. В. Горбатый, В. И. Пономарев, Д. М. Хейкер. *Кристаллография*, **16**, 899 (1971).
8. Л. А. Шувалов, Н. Р. Иванов, Т. К. Ситник. *Кристаллография*, **12**, 366 (1967).
9. П. Эткинс, М. Саймонс. *Спектры ЭПР и строение неорганических радикалов*. «Мир», М., 1970.
10. А. Керрингтон, Э. Мак-Лечлан. *Магнитный резонанс и его применение в химии*. «Мир», М., 1970.
11. I. Chen, T. P. Das. *J. Chem. Phys.*, **45**, 3526 (1966).
12. В. В. Воеводский. *Физика и химия элементарных химических процессов*. «Наука», М., 1969.

Институт физики СО АН СССР
Красноярск

Статья поступила
26 апреля 1972 г.