

УДК 535, 548

ОПТИЧНЕ ДВОПРОМЕНЕЗАЛОМЛЕННЯ В КРИСТАЛАХ СОЛЕЙ ТУТТОНА

І. Половинко, С. Рихлюк, С. Свелеба

*Львівський національний університет імені Івана Франка
вул. Ген. Гарнавського, 107, 79017, Львів, Україна
rykhlyuk@gmail.com*

З температурних змін приростів оптичного двоприменезаломлення виявлено фазові переходи за температури близько 200 і 300 К у кристалах $K_2Zn(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ та за температури 280 К для кристалів $K_2Co(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$. З використанням термодинамічної функції Гіббса розраховано залежність зміни приросту діелектричної проникності $\delta(\Delta\epsilon)$ на оптичних частотах від зміни приросту оптичного двоприменезаломлення $\delta(\Delta n)$.

Ключові слова: двоприменезаломлення, функція Гіббса, солі Туттона.

Фізичні властивості кристалів солей Туттона із загальною формулою $Me^I_2Me^{II}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ ($Me^I = K, Rb, NH_4$ та ін.; $Me^{II} = Fe, Co, Ni, Zn$ та ін.; аббревіатура – $Me^I Me^{II} SH$) вивчались в ряді робіт [$K_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (KNSH) [1], $(NH_4)_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (ANSH) [2], $K_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (KFSH) [3], $K_2Co(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (KCSH) [4] та ін.]. Ці кристали становлять як практичний, так і фундаментальний інтерес. Їхня важливість з практичного погляду пов'язана з тим, що вони мають різні лінії оптичного поглинання і можуть бути використані як ефективні оптичні фільтри. Крім того, солі Туттона можна застосовувати для отримання наднизьких температур шляхом адіабатичного розмагнічування [5]. З теоретичного погляду ці кристали можуть слугувати модельними об'єктами для вивчення парамагнітних явищ у чистому вигляді, оскільки двовалентні йони Me^{II} між собою взаємодіють слабо. В [6] розвинуто теорію магнітних властивостей солей Туттона з вмістом іонів кобальту. На даний час досить детально проведені їхні рентгеноструктурні дослідження. Вивчались також спектри оптичного поглинання, комбінаційного розсіювання світла та інфрачервоні спектри [7–11]. За кімнатної температури більшість солей Туттона належить до моноклінної сингонії – просторова група $P2_1/a$ (C_{2h}^5 за Шенфлісом). Їхня елементарна комірка є примітивною і містить дві формульні одиниці. Водночас дослідження оптичного двоприменезаломлення цього типу кристалів у літературі не наведені. В праці [12] вивчено температурні зміни двоприменезаломлення в близьких за структурою кристалах леоніту $K_2Mg(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$, мерейтериту $K_2Fe(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ та манганового леоніту $K_2Mn(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$. Наприклад, у кристалах з вмістом йонів Mn за результатами цих

досліджень було встановлено, що двопронезаломлення зазнає аномалій на переході з вихідної фази з симетрією $C2/m$ при -4 єС у фазу $I2/a$ і далі при -153 єС в іншу фазу з симетрією $P2_1/a$. Особливістю цих переходів є те, що вони відбуваються без зміни точкової групи симетрії C_{2h} .

Нижче наведені низькотемпературні дослідження двопронезаломлення кристалів $K_2Me(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ ($Me = Co, Zn$), загальноприйняте умовне позначення яких відповідно – KCSH та KZSH. Такі дослідження є важливими передусім з погляду їхнього практичного використання як оптичних фільтрів. Тому необхідно знати особливості температурних змін. Як засвідчили попередні дослідження, до таких змін особливо чутливе двопронезаломлення.

Зразки для досліджень вирощували методом повільного випаровування за кімнатної температури з водного розчину сульфату калію K_2SO_4 та хлоридів відповідних металів ($CoCl_2$ і $ZnCl_2$), узятих у відповідних стехіометричних співвідношеннях. Для фільтрування водного розчину використовували фільтрувальний папір з отворами середнього діаметра 1–2 мкм. Оптично прозорі кристали для досліджень виростили протягом близько 30 днів. Вирощені кристали мали добре розвинуте огранування. Зокрема, кристали KCSH вирізняються добре вираженими гранями (100) та (011). Крім того, можна візуально побачити, що в різних напрямках ці кристали мають різне забарвлення. При поширенні світла по напрямку (100) вони мають світло-червоне забарвлення, а у випадку поширення світла в напрямку (011) – насичене темно-червоне. Як засвідчили детальні дослідження цих кристалів [13], такі зміни кольору пов'язані з явищем плеохроїзму.

Для вимірювання змін двопронезаломлення використано метод Сенармона, який дає високу точність вимірювання ($\sim 10^{-7}$). Результати температурних досліджень приростів оптичного двопронезаломлення показані на рис. 1, 2. Зокрема, на рис. 1 зображено залежність $\delta(\Delta n) = f(T)$ для кристала KZSH у температурному інтервалі 140–320 К. Як бачимо, з підвищенням температури в інтервалі 140–200 К спостерігають монотонне зростання $\delta(\Delta n)$, а за температури 200 К зафіксовано скачок. Надалі виявляється монотонна зміна двопронезаломлення, яка виходить на насичення при 250–288 К, після чого простежено незначне спадання $\delta(\Delta n)$.

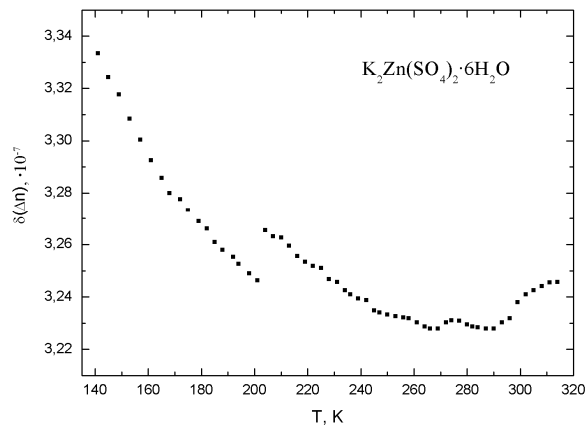


Рис. 1. Температурна поведінка приросту зміни оптичного двоприменезаломлення $\delta(\Delta n)$ для кристала $K_2Zn(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$.

Деякі інші температурні зміни двоприменезаломлення спостерігають для кристалів KCSH. Як бачимо з рис. 2, монотонне зростання $\delta(\Delta n)$ продовжується до 280 К, де є стрибкоподібне зростання, після чого двоприменезаломлення практично не змінюється. Отже, як впливає з наведених результатів, у кристалах KZSH можна очікувати два переходи за температур 200 і 300 К, а для кристалів KCSH – один за температури 280 К.

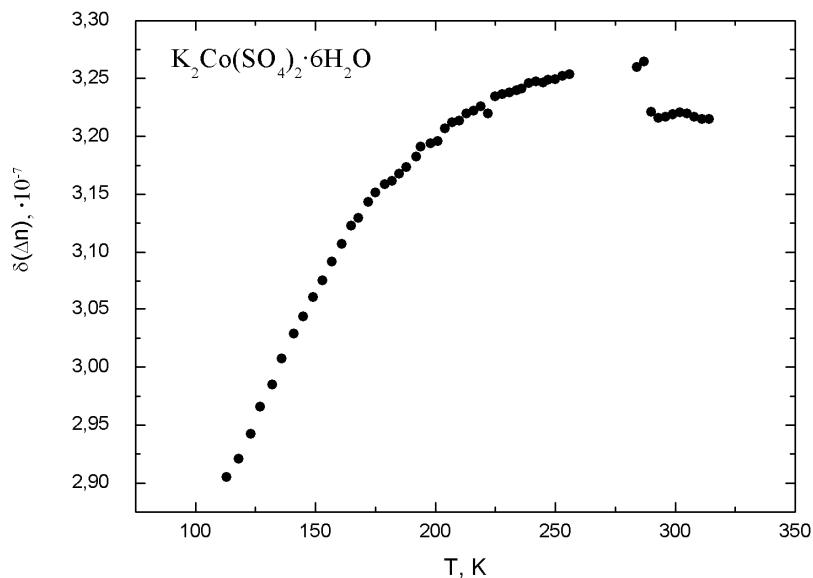


Рис. 2. Температурна поведінка приросту зміни оптичного двоприменезаломлення $\delta(\Delta n)$ для кристала $K_2Co(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$.

Для пояснення отриманих залежностей температурних змін приросту оптичного двопронезаломлення $\delta(\Delta n)$ в кристалах KZSH та KCSH скористаємось термодинамічною функцією Гіббса [14]

$$G = U - xX - E \frac{D}{4\pi} - TS, \quad (1)$$

або

$$dG = -x_{kl}dX_{kl} - \frac{D_m}{4\pi}dE_m - SdT. \quad (2)$$

Тут за незалежні змінні прийнято три компоненти напруженості електричного поля ($m = 1, 2, 3$), шість компонент напружень X_{kl} ($l = 1 \dots 6$) і температуру T . Тепловий внесок у першому наближенні можемо відкинути, оскільки його значення для ефектів другого та третього порядків є незначним. Якщо взяти до уваги тільки електромагнітну хвилю оптичної частоти E_m , то отримаємо

$$dG = -\frac{D_m}{4\pi}dE_m = -\frac{\varepsilon_m E_m}{4\pi}dE_m \quad (3)$$

В експерименті, який ми провели, світло поширювалось під кутом 45° до двох вибраних осей. Тому в загальному випадку запишемо

$$-dG = \frac{\varepsilon_m}{4\pi}E_m dE_m + \frac{\varepsilon_n}{4\pi}E_n dE_n = \frac{\varepsilon_m \sqrt{2}}{4\pi}(\varepsilon_m + \varepsilon_n)EdE, \quad (4)$$

де E_m, E_n – амплітуди падаючого випромінювання вздовж осей m і n

З використанням оптичних поляризаційних констант $a_i = 1/\varepsilon_i$ останній вираз перепишемо у вигляді

$$-dG = \frac{\sqrt{2}}{8\pi} \left(\frac{1}{a_m} + \frac{1}{a_n} \right) EdE = \frac{\sqrt{2}}{8\pi} \left(\frac{a_m + a_n}{a_m a_n} \right) EdE \quad (5)$$

Оскільки $a_i = 1/n_i^2$, то

$$-dG = \frac{\sqrt{2}}{8\pi} \frac{1}{a^2} \left(\frac{(n_m - n_n)^2 + 2n_m n_n}{n_m^2 n_n^2} \right) EdE = \frac{\sqrt{2}}{8\pi} n^4 \left(\frac{\Delta n^2 + 2n^2}{n^4} \right) EdE \quad (6)$$

Тут уведено позначення $n_m n_n = n^2$, $n_m - n_n = \Delta n$

У кінцевому підсумку, диференціал термодинамічного потенціалу

$$-dG = \frac{\sqrt{2}}{8\pi} (\Delta n^2 + 2n^2) EdE, \quad (7)$$

так що приріст термодинамічного потенціалу $G = \int |dG|$ має вигляд

$$G = \frac{\sqrt{2}}{16\pi} \Delta n^2 E^2 + \frac{\sqrt{2}}{8\pi} n^2 E^2 \quad (8).$$

Основний внесок у температурну зміну термодинамічного потенціалу дасть перший доданок у (8). Уведемо величину

$$\Delta G = \frac{\sqrt{2}}{16\pi} \Delta n^2 E^2 \quad (9).$$

Як і треба було очікувати, друга похідна

$$\delta(\Delta\varepsilon) = \frac{\partial^2 \Delta G}{\partial E^2} = \frac{\sqrt{2}}{8\pi} \delta(\Delta n)^2 \quad (10)$$

дасть температурні залежності приросту діелектричної проникності на оптичних частотах.

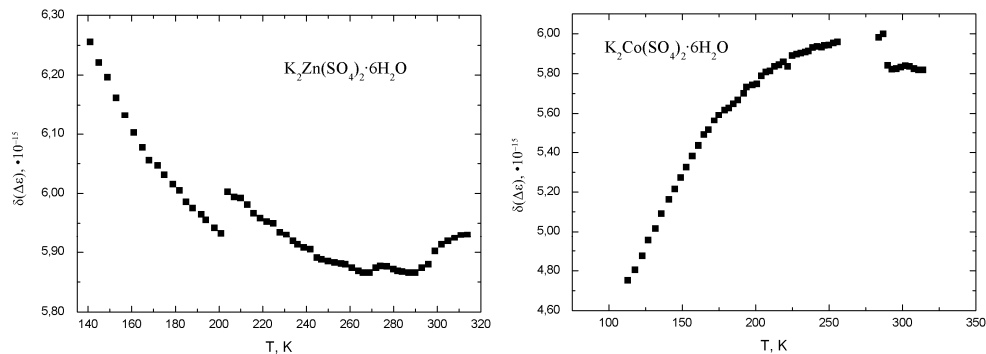


Рис. 3. Температурна еволюція $\delta(\Delta\varepsilon_{mn})$ кристалів KZSH та KCSH.

Як приклад, на рис. 3 показані температурні залежності приростів різниці діелектричної проникності $\delta(\Delta\varepsilon_{mn})$ від температури для кристалів KZSH та KCSH.

Отже, досліджено температурні залежності змін приросту оптичного двопронезаломлення $\delta(\Delta n)$. Виявлено аномалії, що відповідають фазовим переходам, за температури близько 200 і 300 К у кристалах $K_2Zn(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ та за температури 280 К для кристалів $K_2Co(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$. З використанням термодинамічної функції Гіббса розраховано залежність зміни приросту діелектричної проникності $\delta(\Delta\varepsilon_{mn})$ на оптичних частотах від зміни приросту оптичного двопронезаломлення $\delta(\Delta n)$.

1. He Y., Chen J., Su G. et al. Growth of potassium nickel sulfate hexahydrate (KNSH) crystal and its characterization // J. Cryst. Growth. 2001. Vol. 233. P. 809–812.

2. *Su G., Zhuang X., He Y., Li Z., Wang G.* Ammonium nickel sulfate hexahydrate crystal: a new ultraviolet light filter // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2002. Vol. 35. P. 2652–2655.
3. *Ballirano P., Belardi G.* Rietveld refinement of the Tutton salt $K_2[Fe(H_2O)_6](SO_4)_2$ // *Acta Cryst.* 2006. Vol. E62. P. 58–60.
4. *Kirfel A., Klapper H., Schöfer W., Schwabenlönder F.* The crystal structure of Tutton's salt type $K_2Co(H_2O)_6(SO_4)_2$. A combined X-ray and neutron study // *Z. Kristallogr.* 1998. Vol. 213. P. 456–460.
5. *Miedema A. R., Broek van den J., Postma H., Huiskamp W. J.* The magnetic behaviour of manganese- and cobalt ammonium tutton salt below 1°K // *Physica.* 1959. Vol. 25. Is. 7. P. 1177–1192.
6. *Farach H. A., Poole C. P.* Low-temperature spin orientation in cobalt Tutton's salt. III // *J. Phys. C.* 1978. Vol. 11. № 22. P. 4547.
7. *Whitnall J. M., Kennard C. H.* The Stereochemistry of Tutton's Salts $X_2[M(H_2O)_6](YO_4)_2$ // *J. Sol. State Chem.* 1977. Vol. 22. P. 379–383.
8. *Половинко І. І., Рухлюк С. В., Коман В. Б., Карбовнык І. Д.* Модифікація оптичних спектрів смешаних кристалів $K_2Co_xNi_{1-x}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ // *Журн. прикл. спектроскопії.* 2009. Т. 76. № 1. С. 126–130.
9. *Polovynko I., Rykhlyuk S., Karbovnyk I.* et al. A new method of growing $K_2Co_xNi_{1-x}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ ($x = 0; 0.4; 0.8; 1$) mixed crystals and their spectral investigation // *J. of Cryst. Growth.* 2009. Vol. 311. Is. 23, 24. P. 4704–4707.
10. *Половинко І. І., Рухлюк С. В., Давидов В. М.* Модифікація структури кристалів K_2SO_4 домішками $ZnCl_2$ // *Укр. фіз. журн.* 2007. Т. 52. № 7. С. 671–675.
11. *Половинко І., Рухлюк С., Коман В.* Дослідження оптичних спектрів кристалів $K_2Mg_xNi_{1-x}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ // *Теор. електротехніка.* 2009. Вип. 60. С. 163–167.
12. *Hertweck B., Giester G., Libowitzky E.* The crystal structures of the low-temperature phases of leonite-type compounds, $K_2Me(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ ($Me^{2+} = Mg, Mn, Fe$) // *American Mineralogist.* 2001. Vol. 86. P. 1282–1292.
13. *Половинко І. І., Рухлюк С. В., Коман В. Б., Давидов В. М.* Плеохроїзм у кристалах калію кобальту сульфату гексагідрату // *Укр. фіз. журн.* 2010. Т. 55. № 2. С. 175–180.
14. *Най Дж.* Физические свойства кристаллов. М.: Мир, 1967. 385 с.

OPTICAL BIREFRINGENCE IN TUTTON'S SALTS CRYSTALS

I. Polovynko, S. Rykhlyuk, S. Sveleba

*Ivan Franko National University of Lviv, Faculty of Electronics
Tarnavsky Str. 107, UA-79017 Lviv, Ukraine
rykhlyuk@gmail.com*

Phase transitions at temperatures about 200 K and 300 K in the Tutton salt $K_2Zn(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ crystals and at 280 K for $K_2Co(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ crystals were found out from the temperature changes of optical birefringence. Dependence of dielectric permittivity $\delta(\Delta\epsilon)$ on optical frequencies from the optical birefringence $\delta(\Delta n)$ was calculated with usage of the Gibbs thermodynamic function.

Key words: optical birefringence, Gibbs function, Tutton salts

**ОПТИЧЕСКОЕ ДВУЛУЧЕПРЕЛОМЛЕНИЕ В КРИСТАЛЛАХ СОЛЕЙ
ТУТТОНА****И. Половинко, С. Рыхлюк, С. Свелеба**

*Львовский национальный университет имени Ивана Франко
ул. Ген. Тарнавского, 107, 79017, Львов, Украина
rykhlyuk@gmail.com*

Из зависимо температурных зависимостей приростов оптического двулучепреломления обнаружены фазовые переходы при температурах около 200 и 300 К в кристаллах солей Туттона $K_2Zn(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ и при температуре 280 К для кристаллов $K_2Co(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$. С использованием термодинамической функции Гиббса рассчитано зависимость изменения прироста диэлектрической проницаемости $\delta(\Delta\epsilon)$ на оптических частотах от изменения прироста оптического двулучепреломления $\delta(\Delta n)$.

Ключевые слова: двулучепреломление, функция Гиббса, соли Туттона.

Стаття надійшла до редколегії 01.04.2010

Прийнята до друку 26.05.2010