

ПЛЕОХРОЇЗМ У КРИСТАЛАХ КАЛІЮ КОБАЛЬТУ СУЛЬФАТУ ГЕКСАГІДРАТУ

І.І. ПОЛОВИНКО,¹ С.В. РИХЛЮК,¹ В.Б. КОМАН,¹ В.М. ДАВИДОВ²¹Львівський національний університет ім. І. Франка, кафедра нелінійної оптики
(Вул. Тарнавського, 107, Львів 79019; e-mail: rykhlyuk@gmail.com, rykhlyuk@ua.fm)²Львівський національний університет ім. І. Франка, кафедра неорганічної хімії
(Вул. Кирила і Мефодія, 6, Львів 79005)УДК 535.375.54, 539.26
© 2010

Запропоновано новий метод вирощування кристалів калію кобальту сульфату гексагідрату з водного розчину солей K_2SO_4 та $CoCl_2$. На основі рентгеноструктурних досліджень підтверджено хімічний склад вирощених кристалів. Отримано їх спектри пропускання в діапазоні 200–800 нм для кристалографічних орієнтацій (001) та (011). Виявлено явище плеохроїзму, яке пов'язане із смугами поглинання Co^{2+} . Встановлено зв'язок між структурою та оптичними спектральними властивостями отриманих кристалів.

1. Вступ

Дослідження оптичних спектрів кристалів привертає до себе увагу дослідників через необхідність пошуку ефективних оптичних фільтрів. У зв'язку з цим інтенсивно досліджуються солі Туттона [1–12]. Для них отримано дані про кристалічну структуру [1–5]. Низькочастотні коливні спектри кристалів солей Туттона з вмістом іонів Co, Ni, Zn досліджено в роботі [5]. Одним із представників солей Туттона є калій кобальт сульфат гексагідрат $K_2Co(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (KCSH). Ця сіль належить до сполук, які є ізоморфними до $M_2^I[M^{II}(H_2O)_6](SO_4)_2$, де M^I – лужний метал чи NH_4 , M^{II} – двовалентний метал.

Особливості вирощування та діаграми розчинності сульфатів, які, зазвичай, використовуються для вирощування кристалів KCSH, вивчено в [6].

Кристали солі $(NH_4)_2Co(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ можна використовувати для експериментів з адіабатичного розмагнічування, яке використовується для отримання наднизьких температур [7]. Теорію магнітних властивостей солей Туттона з вмістом кобальту розвинуто в

роботі [8], теорію парамагнітного резонансу в гідратованих солях з вмістом кобальту – в роботі [9], а досліди ЯМР на протонах у деяких парамагнітних солях досліджено в [10].

Однак, оптичні властивості KCSH практично не вивчено. Раніше досліджували спектри мішаних кристалів $K_2Co_xNi_{1-x}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ для однієї орієнтації (001) [11]. Наявність низької симетрії кристалів дозволяє очікувати залежності положення смуг поглинання від напрямку поширення світла, тому в даній роботі було проведено дослідження кристалів KCSH у різних орієнтаціях.

2. Методика експерименту

Зразки для дослідження вирощували методом повільного випаровування при кімнатній температурі з водного розчину сульфату калію K_2SO_4 та хлориду кобальту $CoCl_2$, взятих у стехіометричних співвідношеннях. Аналогічну методику було вже застосовано для вирощування кристалів $K_2Zn(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ [12]. Для фільтрування водного розчину використано фільтрувальний папір із середнім діаметром пор 1–2,2 мкм. Оптично прозорі однорідні кристали виростили протягом 40–60 днів.

Вирощені кристали зображено на рис. 1. Як видно з цього рисунка, вони характеризуються добре розвинутою огранкою. Причому найбільш вираженими гранями є (001) та (011). Крім того, візуально можна побачити, що в різних напрямках вони мають різне забарвлення. Так, в напрямку (001) вони характеризуються світло-червоним, а в (011) – насиче-

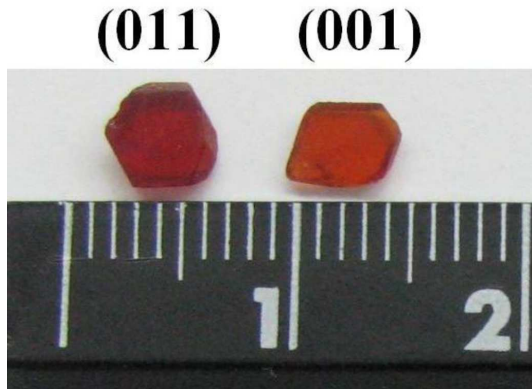


Рис. 1. Фотографія вирощених кристалів KCSH

ним темно-червоним забарвленням. Це вказує на наявність в них плеохроїзму.

Рентгенодифракційні дослідження здійснювали за допомогою порошкового дифрактометра HZG-4A. Джерелом X-променів була трубка з Cu-анодом (випромінювання з довжиною хвилі $\lambda(\text{Cu } K_{\alpha}) = 1,54185 \text{ \AA}$). Структурні дослідження проводились на порошкових зразках, які отримано з вирощених монокристалів. Структурні параметри розраховували за допомогою універсального програмного пакета CSD версії 4.10, що призначений для обробки структурних даних монокристалів та порошоків [13].

Спектри оптичного поглинання вимірювали в неполяризованому світлі при кімнатній температурі за допомогою спектрометра Shimadzu UV-3600 у діапазоні 200–800 нм з кроком 0,2 нм. Зразки для дослідження мали товщину близько 1 мм і їх вирізали перпендикулярно до напрямків (011) та (001). Аналіз спектрів проведено за допомогою методу похідної спектроскопії з використанням програмного пакета Microcal Origin.

3. Результати досліджень

Дифрактограму порошку KCSH наведено на рис. 2. Повний діапазон зміни кута θ , у якому проводили вимірювання, становив 7–73 градуси (крок 0,05 град).

Відповідно до результатів рентгенодифракційних досліджень можна стверджувати, що кристали KCSH належать до моноклінної просторової групи $P2_1/a$, C_{2h} за позначеннями Шенфліса, з параметрами ґратки $a = 9,0514(6) \text{ \AA}$, $b = 12,204(1) \text{ \AA}$, $c = 6,1528(4) \text{ \AA}$, $\beta 104,825(3)^\circ$, $v = 657,1(2) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, і $D_c = 2,2104(5) \text{ г·см}^{-3}$. Ці результати добре узгоджуються із даними роботи [2].

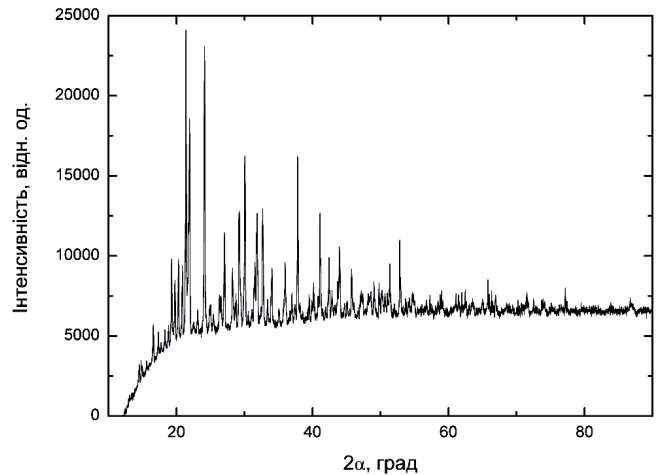


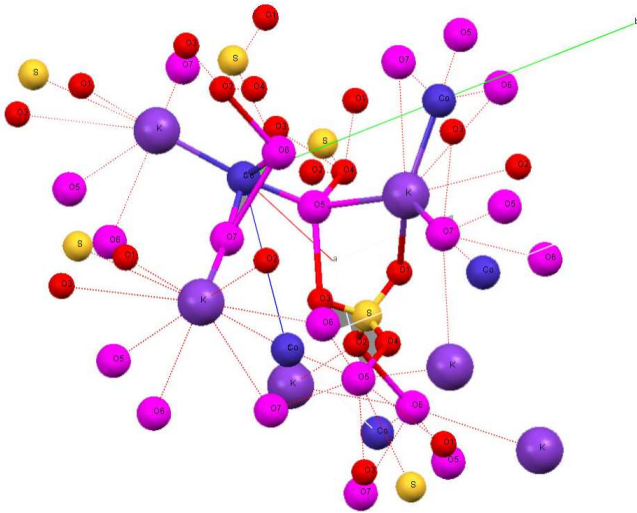
Рис. 2. Дифрактограма порошку $\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{CoCl}_2$

Крім того, було здійснено програмний аналіз результатів рентгеноструктурних досліджень, який дозволив отримати атомні параметри кристалів KCSH, що представлено у табл. 1.

На основі отриманих результатів, та даних роботи [12] можна виділити елементарну комірку кристала $\text{K}_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, яка показана на рис. 3. Як видно з цього рисунка, іон кобальту розміщений у октаедричному оточенні. На рис. 3 показано просторову геоме-

Т а б л и ц я 1. Атомні параметри для $\text{K}_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (координати [Å] та еквівалентний ізотропний температурний параметр [Å²])

Атом	Координати Å			Еквівалентний ізотропний температурний параметр $B(\text{is/eq})$, Å ²
	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	
Co	0	0	0	1,531
S	0,411(2)	0,1340(12)	0,725(2)	1,212
O1	0,403(3)	0,232(2)	0,573(4)	0,623
O2	0,559(3)	0,068(2)	0,768(4)	0,623
O3	0,283(3)	0,066(2)	0,628(4)	0,623
O4	0,395(3)	0,171(2)	0,934(5)	0,623
O5	0,177(3)	0,115(2)	0,179(4)	0,623
O6	-0,174(3)	0,119(2)	0,041(4)	0,623
O7	-0,007(3)	-0,067(2)	0,293(4)	0,623
K	0,1311(13)	0,3493(9)	0,349(2)	1,595
H1	0,207(3)	0,093(2)	0,282(5)	0,935
H2	0,244(3)	0,122(2)	0,106(4)	0,935
H3	-0,253(3)	0,105(2)	-0,046(4)	0,935
H4	-0,143(3)	0,176(2)	0,009(4)	0,935
H5	-0,071(4)	-0,065(2)	0,336(5)	0,935
H6	0,030(3)	-0,134(3)	0,338(5)	0,935

Рис. 3. Елементарна комірка кристала $K_2Co(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$

трію октаедра CoO_6 . Всі позиції октаедричного оточення іона Co^{2+} зайняті іонами кисню ($2 \times O5$, $2 \times O6$, $2 \times O7$). Окрім того, у структурі чітко спостерігаються тетраедричні групи SO_4 , які розміщено між іонами калію. Слід також відзначити, що октаедр CoO_6 дещо стиснутий у напрямку $O7-Co1-aO7$. Це можна пояснити наявністю водневих зв'язків, які впливають на атоми кисню.

Спектри оптичного поглинання кристалів KCSH для поширення світла вздовж напрямків, перпендикулярних до кристалографічних площин (001) та (011), наведено на рис. 4. Із цього рисунка видно, що отримані спектри мають по одному максимуму, хоча і якісно відрізняються між собою. Так, пік поглинання інтенсивніший для орієнтації (001), ніж для (011). Причому останній дещо зміщений у бік нижчих частот.

Т а б л и ц я 2. Частоти елементарних коливань для кристала KCSH при поширенні світла вздовж напрямків перпендикулярно до кристалографічних площин (001) і (011)

	(011)		(001)	
	Положення піка (cm^{-1})	Амплітуда піка (cm^{-1})	Положення піка (cm^{-1})	Амплітуда піка (cm^{-1})
A	–	–	19127 ± 38	25
B	19809 ± 40	33	–	–
C	–	–	20229 ± 40	18
D	21515 ± 41	31	21435 ± 43	19
E	23065 ± 46	14	–	–
F	–	–	24654 ± 49	11

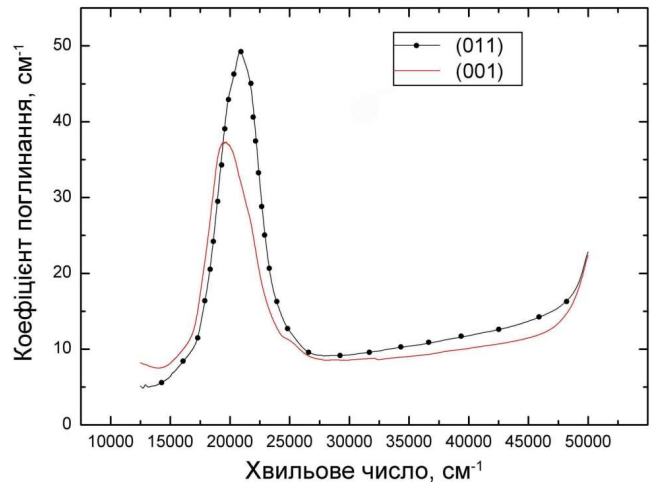


Рис. 4. Оптичні спектри поглинання кристала KCSH для поширення світла вздовж напрямків перпендикулярно до кристалографічних площин (001) і (011)

Згідно з методом похідної спектроскопії з графічних залежностей оптичних спектрів було знайдено другі похідні (рис. 5, *a, б*) з використанням комп'ютерного розрахункового програмного пакета. За максимумами смуг у від'ємній частині графіків було визначено імовірні положення максимумів найпростіших гаусових функцій. Використовуючи ці дані, досліджувані спектри було апроксимовано набором функцій Гауса (рис. 5, *в, г*). Отримані таким чином частоти максимумів елементарних смуг та значення пікових коефіцієнтів поглинання наведено у табл. 2.

Як видно з рис. 5, *в, г* та табл. 2, у спектрах поглинання кристалів KCSH спостерігається 6 ($A-F$) різних смуг. Причому смуга D проявляється для обох досліджуваних напрямків поширення світла, що відповідають перпендикулярам до площин (011) та (001). Причому, як видно з рис. 5, її інтенсивність є різною для різних напрямків поширення світла. Смуги B (19778 cm^{-1}) і D (20815 cm^{-1}) проявляються для поширення світла вздовж напрямку, який перпендикулярний до площини (011), а смуги A, C, F – до (001).

4. Обговорення

З рис. 4 і 5, *в, г*, а також табл. 2 можна зробити висновок, що явище плеохроїзму в кристалах KCSH однозначно пов'язане з анізотропією спектрів оптичного поглинання для різних напрямків поширення світла. Для пояснення спостережуваного явища в першому наближенні можемо вважати, що розщеплення енер-

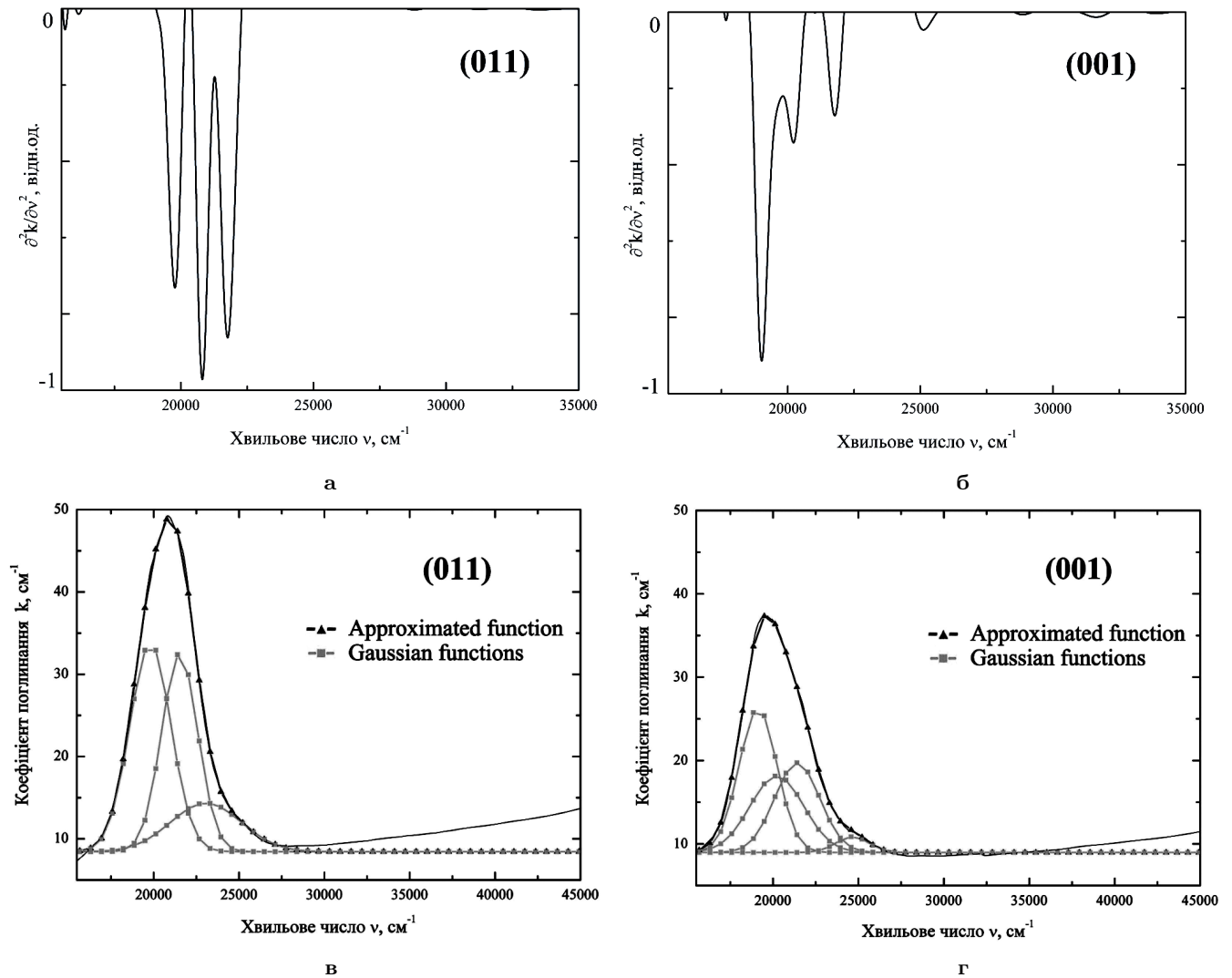


Рис. 5. Другі похідні від спектрів поглинання для різних напрямків поширення світла (а, б) та апроксимація спектрів кристала KCSH гаусовими функціями (в, г)

гетичних рівнів іона Co^{2+} зумовлено симетрією O , викликаною октаедричним оточенням атомів кисню (рис. 3). Однак згідно з [4] у цьому випадку у спектрах поглинання спостерігались би лише дві смуги (рис. 6). Оскільки, як видно з рис. 5 та табл. 2, у спектрах спостерігається 6 елементарних смуг поглинання, то є очевидним, що оточення іона Co у кристалах KCSH є нижчим від октаедричного. Для знаходження структури енергетичних рівнів використаємо запропонований Бете метод пониження симетрії [15]. У нашому випадку згідно з цим методом, прийемо, що група O містить підгрупу D_4 , тобто октаедр деформується вздовж вертикальної осі четвертого порядку.

Незвідні представлення O і D_4 зв'язані співвідношеннями:

$$P_\lambda = \frac{1}{g_{D_4}} \sum_R \chi^O(R) \chi^{D_4}(R), \quad (1)$$

де χ^O і χ^{D_4} – характери матриць, що описують представлення груп O і D_4 відповідно. P_λ визначає скільки разів представлення D_4 міститься у незвідному представленні O . Користуючись позначенням представлень згідно з [15], запишемо:

$$A_{2g} \rightarrow B_1,$$

$$T_{1g} \rightarrow A_2 + E,$$

$$T_{2g} \rightarrow B_2 + E. \quad (2)$$

Як видно з (2), представлення E являє собою єдине вироджене представлення групи D_4 . Це виродження можна зняти, виділяючи одну з осей другого порядку і понижуючи симетрію комплексу, зображеного на рис. 3, до моноклінної (C_2). Використовуючи таблицю характеристик групи C_2 , по аналогії з (1), отримуємо:

$$B_1 \rightarrow A,$$

$$E \rightarrow B_2 + B_3,$$

$$A_2 \rightarrow B_1,$$

$$B_2 \rightarrow B_1. \quad (3)$$

Результати проведеного таким чином аналізу розщеплення енергетичних рівнів представлено на рис. 6.

Базисами представлень B_1, B_2, B_3 є вектори, скомпановані вздовж осей z, y, x відповідно. Таким чином, можна очікувати, що коливання електричного вектора світлової хвилі вздовж кожної з трьох кристалофізичних осей будуть супроводжуватися двома смугами поглинання. З аналізу отриманих результатів можна однозначно стверджувати, що смуга A відповідає переходу $A - B_3(T_1)$, а смуги B і C – переходам з основного на рівні $B_1(T_1)$ та $B_2(T_1)$ відповідно. У спектрах обох досліджуваних зразків спостерігається смуга D , яка відповідає переходу $A - B_3(T_2)$. Наявність смуги D (рис. 5, 6, з) в розкладах спектрів для двох напрямків поширення світла (перпендикулярно площинам (011) та (001)) пов'язана з тим, що як у першому випадку, так і в другому випадку коливання вектора світлової хвилі може відбуватися вздовж напрямку осі x .

Як видно з табл. 2 за явище плеохроїзму відповідають усі смуги ($A-F$), оскільки вони або значно змінюють свою інтенсивність при різних геометріях експерименту (D), або проявляються лише в певних орієнтаціях (A, B, C, E, F).

5. Висновки

З водного розчину K_2SO_4 та $CoCl_2$ вирошено кристали KCSH доброї оптичної якості. Рентгенодифракційними методами підтверджено їх будову. Виявлено явище плеохроїзму, яке проявлялось у відмінності забарвлень кристалів, взятих в орієнтаціях (001) та (011). Вимірюючи оптичні спектри пропускання

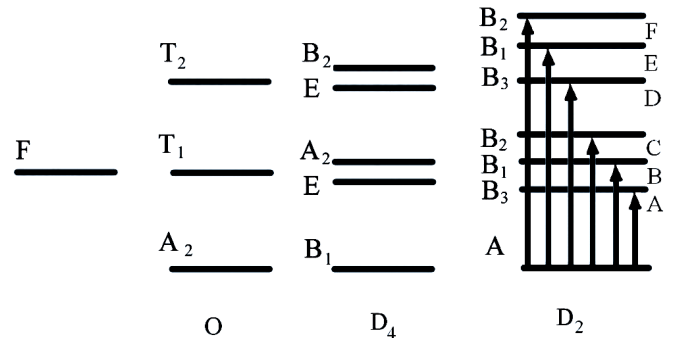


Рис. 6. Розщеплення рівнів для Co^{2+}

кристалів KCSH та розкладаючи їх на елементарні смуги, показано, що у спектрах поглинання спостерігається 6 смуг з максимумами при частотах 19127, 19809, 20229, 21435, 21515, 23065 та 24654 cm^{-1} . Аналіз у межах групового підходу показав, що внаслідок низької симетрії оточення іона кобальту слід очікувати, що при довільному поширенні світлової хвилі у кристалі KCSH коливання її електричного вектора будуть виникати у трьох кристалографічних напрямках, причому для кожного з них слід очікувати двох смуг поглинання. Таким чином, у довільному напрямку поширення світла можна спостерігати різне забарвлення кристала. Такий ефект плеохроїзму є перспективним для створення керованих оптичних поляризаційних фільтрів.

1. P. Ballirano and G. Belardi, Acta Cryst. E **62**, 458 (2006).
2. A. Kirfel, H. Klapper, W. Schafer, and F. Schwabender, Z. Kristallogr. **213**, 456 (1998).
3. J.M. Whitnall and C. Kennard, J. of Solid State Chem. **22**, 379 (1977).
4. Э. Ливер, *Электронная спектроскопия неорганических соединений* (Мир, Москва, 1987).
5. M.V. Barashkov, A.A. Zazhigin, A.I. Komyak, and S.N. Shashkov, J. Appl. Spectr. **67**, 605 (2000).
6. L.V. Soboleva and L.F. Kirpichnikova, Crystallogr. Rep. **46**, 306 (2001).
7. H.A. Farach and C.P. Poole, J. Phys. C **11**, 4547 (1978).
8. K. Kambe, S. Koide, and T. Usui, Prog. Theor. Phys. **7**, 15 (1952).
9. A. Abragam and M.H.L. Pryce, Proc. R. Soc. London, Sect. A **206**, 173 (1951).
10. В.А. Столяров, Письма в ЖЭТФ **6**, 476 (1967).
11. И.И. Половинко, С.В. Рыхлюк, В.Б. Коман, И.Д. Карбовнык, Журн. прикл. спект. **76**, 126 (2009).
12. И.И. Половинко, С.В. Рыхлюк, В.М. Давидов, УФЖ **52**, 671 (2007).

13. L.G. Akselrud, Yu.N. Gryn, and P.Yu. Zavaliy, in *Abstracts of the 12th European Crystallographic Meeting, Moscow, August 20–29, 1989*, Vol. 3, p. 155.
14. L.G. Akselrud, Yu.N. Grin, V.K. Pecharsky, and P.Yu. Zavaliy, *CSD97 – Universal Program Package for Single Crystal and Powder Structure Data Treatment, Version 7* (1997).
15. Р. Нокс, А. Голд, *Симметрия в твердом теле* (Наука, Москва, 1970).

Одержано 10.04.09

ПЛЕОХРОИЗМ В КРИСТАЛЛАХ КАЛИЯ КОБАЛЬТА СУЛЬФАТА ГЕКСАГИДРАТА

И.И. Половинко, С.В. Рыхлюк, В.Б. Коман, В.М. Давыдов

Резюме

Предложен новый метод выращивания кристаллов калий кобальт сульфат гексагидрата из водного раствора солей K_2SO_4 и $CoCl_2$. На основе рентгеноструктурных исследований подтвержден химический состав выращенных кристаллов. Получены их спектры оптического поглощения в диапазоне 200–800 нм для кристаллографических ориентаций (001) и (011). Обнаружен плеохроизм, относящийся к полосам поглощения

Co^{2+} . Установлена связь структуры и оптических спектральных свойств полученных кристаллов.

PLEOCHROISM IN POTASSIUM COBALT SULFATE HEXAHYDRATE CRYSTALS

I.I. Polovinko¹, S.V. Rykhlyuk¹, V.B. Koman¹, V.M. Davydov²

¹Ivan Franko Lviv National University,
Faculty of Nonlinear Optics
(107, Tarnavskiyi Str., Lviv 79019, Ukraine),

²Ivan Franko Lviv National University,
Faculty of Inorganic Chemistry
(6, Kyrylo and Mefodii Str., Lviv 79005, Ukraine)

Summary

A new method of growing potassium cobalt sulfate hexahydrate crystals from an aqueous solution of K_2SO_4 and $CoCl_2$ salts has been proposed. On the basis of X-ray diffraction researches, the chemical composition of crystals grown was confirmed. The corresponding transmission spectra in the range 200–800 nm were obtained for the crystallographic orientations (001) and (011). The pleochroism phenomenon associated with Co^{2+} absorption bands has been revealed. A relationship between the structural and optical spectral properties of the crystals obtained has been found.