

Инверсия знака вращательной способности и топология гирационной поверхности $\alpha\text{-NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

© Я.О. Довгий, И.Г. Маньковская

Львовский государственный университет,
290602 Львов, Украина

(Поступила в Редакцию 10 февраля 1998 г.)

Установлена точка инверсии знака вращательной способности гиротропных кристаллов $\alpha\text{-NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\lambda_i = 503 \text{ nm}$ при 300 K). В окрестности λ_i существенно изменяется топология гирационной поверхности. Показана возможность применения метода спектрофотометрической поляриметрии для прецизионного контроля установки гиротропного образца в системе "поляризатор-кристалл-анализатор".

Явление инверсии знака вращательной способности гиротропных кристаллов наблюдалось пока что в отдельных случаях [1,2] и поэтому еще мало изучено. Оно представляет как теоретический, так и практический интерес.

В данной работе приводятся результаты спектрополяриметрических исследований одноосных отрицательных кристаллов гексагидрата сульфата никеля $\alpha\text{-NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, которые являются тетрагональными полиморфами соответствующих соединений. Пространственная группа энантиоморфных модификаций — $P4_122 (D_4^4)$ или $P4_322 (D_4^8)$. Появление гиротропии на электронных переходах в этом кристалле в области 200–2500 nm полностью связано с внутриккомплексными взаимодействиями в октаэдрических $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ -кластерах, деформированных кристаллическим полем. В растворе NiSO_4 теряет вращательную способность [3].

Измерение дисперсии вращательной способности $\alpha\text{-NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ проводилось в направлении оптической оси в окрестности точки инверсии $\lambda = \lambda_i$. Поляриметрическая установка была создана на основе автоматизированного серийного спектрометра КСВУ-12.

Функция пропускания света для системы "поляризатор-оптически активный кристалл-анализатор" (РКА) имеет вид

$$I = I_0 \left[\cos \varphi \cos \psi + \frac{\alpha_0}{l} \sin \varphi \left(\sin \psi - \frac{a}{p^2} \sin(2\theta + \psi) \right) \right]^2 + \left[\frac{a}{pl} \sin \varphi \cos(2\theta - \psi) \right]^2, \quad (1)$$

где $\varphi = \frac{\omega}{2c}(n_+ - n_-)d = kd \frac{n_+ - n_-}{2}$; $p = 1/n_+ + 1/n_-$; $l = |1/n_+ - 1/n_-|$; I_0 и I — интенсивности света на входе и выходе системы; d — толщина образца; ψ — угол между направлениями колебаний в поляризаторе и анализаторе; θ — угол между главным направлением поляризатора и кристалла; α_0 — скалярный параметр, характеризующий оптическую активность кристалла; a — параметр, характеризующий линейную анизотропию кристалла; n_+ и n_- — показатели преломления для право- и левовращающе поляризованных световых волн.

Записывались спектры пропускания системы РКА при $\psi_{\pm} = \pi/2 \pm |\beta|$ (рис. 1)

$$T_{\pm\beta}(\lambda) = \cos^2[\varphi(\lambda) - \pi/2 \mp |\beta|] = \sin^2[\varphi(\lambda) \mp |\beta|]. \quad (2)$$

Разностный спектр

$$\Delta T(\lambda) = T_{-\beta}(\lambda) - T_{+\beta}(\lambda) = \sin[2\varphi(\lambda)] \sin|2\beta|, \quad (3)$$

отсюда удельная вращательная способность

$$\rho(\lambda) = \frac{1}{2d} \arcsin \left[\frac{\Delta T(\lambda)}{\sin|2\beta|} \right]. \quad (4)$$

Из выражения (4) видно, что знак вращательной способности однозначно определяется знаком разностного пропускания. В точке инверсии вращательной способности ($\lambda = \lambda_i$) кривые $T_{+\beta}(\lambda)$ и $T_{-\beta}(\lambda)$ пересекаются (рис. 2). Положение точки пересечения не зависит от $|\beta|$.

Как видно из рис. 2, при 300 K в геометрии $a = 0$, $\alpha_0 = l \neq 0$ ($\mathbf{k} \parallel \mathbf{c}$) для кристалла $\alpha\text{-NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $\lambda_i = 503 \text{ nm}$.

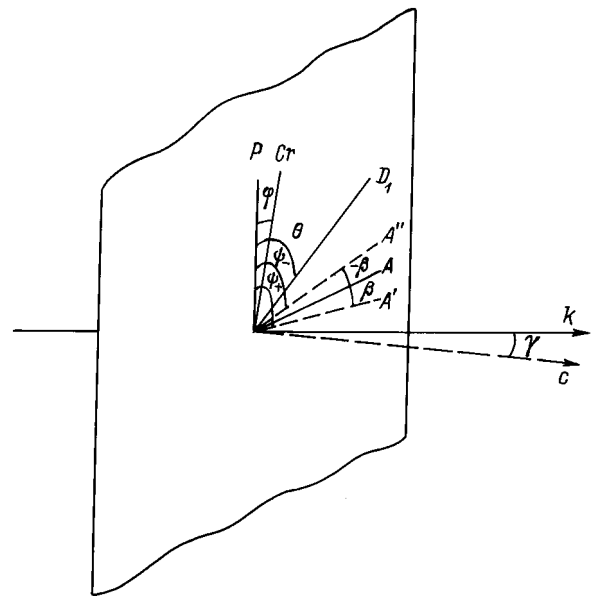


Рис. 1. Основные векторы системы РКА.

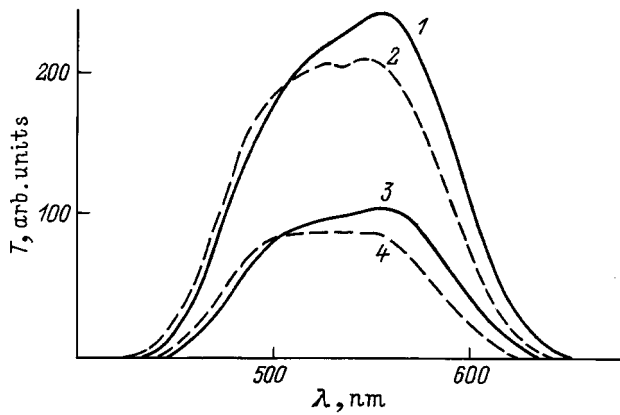


Рис. 2. Спектры пропускания кристалла $\alpha\text{-NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в системе РКА при $\mathbf{k} \parallel \mathbf{c}$, $\beta = \pm 20^\circ$ (1, 2) и $\pm 10^\circ$ (3, 4). $T = 300\text{ K}$.

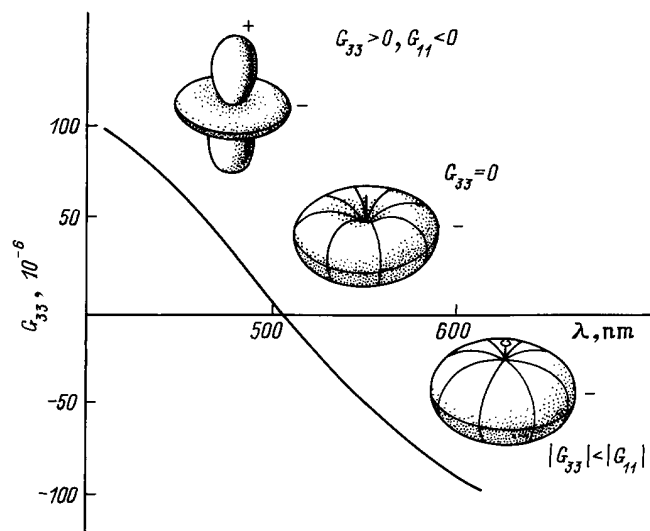


Рис. 3. Зависимость компоненты $G_{33}(\lambda)$ и дисперсия гирационной поверхности кристалла $\alpha\text{-NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в окрестности точки инверсии.

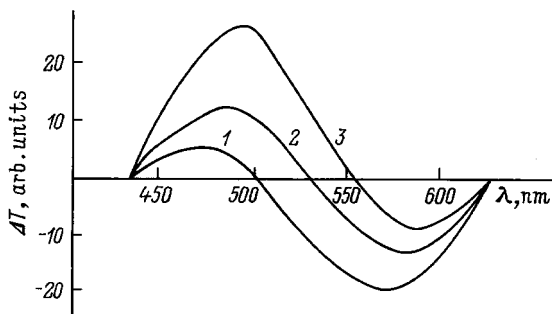


Рис. 4. Смещение кривых $\Delta T(\lambda)$ при незначительном отклонении кристалла от ориентации $\mathbf{k} \parallel \mathbf{c}$, $\gamma = 0'$ (1), $6'$ (2), $11'$ (3).

Ход дисперсии вращательной способности гексагидрата сульфата никеля определяется структурой спектра кругового дихроизма и в области 400–750 nm связан

главным образом с переходами ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}$, которые с учетом симметричных правил отбора становятся возможными благодаря конфигурационным взаимодействиям соответствующих компонент спин-орбитального расщепления [4].

Изменяя геометрию эксперимента и используя преимущества компьютеризированной спектрополяриметрии, можно было проследить за качественным изменением формы гирационной поверхности кристалла $\alpha\text{-NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в окрестностях точки инверсии вращательной способности (рис. 3), поскольку $G_{33} = 0$ при $\lambda = \lambda_l$, $G_{33} > 0$ при $\lambda < \lambda_l$, $G_{33} < 0$ при $\lambda > \lambda_l$.

В заключение отметим, что метод спектрофотометрической поляриметрии весьма чувствителен к изменениям γ (рис. 1). Так, при отклонении направления луча относительно оптической оси кристалла на несколько угловых минут точка пересечения кривых $T_{+\beta}(\lambda)$ и $T_{-\beta}(\lambda)$ заметно смещается (рис. 4). Это обусловлено влиянием эллиптичности

$$\Delta T(\lambda) = \frac{\alpha_0}{l} \sin 2\varphi \sin |2\beta| \left[1 - \frac{a}{p^2} \cos 2\theta \right] + \frac{2a}{l^2 p^2} \sin^2 \varphi \sin |2\beta| \sin 2\theta \times \left[\left(1 + \frac{\alpha_0^2}{p^2} \right) a \cos 2\theta - \alpha_0^2 \right]. \quad (5)$$

Из последнего соотношения следует, что условие $\Delta T = 0$ приводит к двум решениям. Первое тривиальное $\varphi = 0$, которое соответствует точке инверсии при $\gamma = 0$. Второе решение

$$\varphi = \text{arccctg} \left[\frac{a}{lp^2} \sin 2\theta \left(\alpha_0 - \frac{a \cos 2\theta}{\alpha_0(1 - a/p^2 \cos 2\theta)} \right) \right] \quad (6)$$

дает сложную зависимость функции разностного пропускания $\Delta T(\lambda)$ от параметров линейного и циркулярного двупреломления.

Список литературы

- [1] Ya.O. Dovhyj. Phys. Stat. Sol. (b) **15**, 2, 77 (1966).
- [2] S. Hirotsu. J. Phys. C: Sol. Stat. Phys. **8**, 12 (1975).
- [3] В.А. Кизель, В.И. Бурков. Гиротропия кристаллов. Наука, М. (1980).
- [4] M.H.L. Pryce, G. Agnetta, T. Farofano. et al. Phil. Mag. **10**, 477 (1964).