

ФИЗИКА ТВЁРДОГО ТЕЛА

УДК 548.73, 548.55

СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ И НЕЛИНЕЙНО-ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ ТАРТРАТОВ РЯДА МЕТАЛЛОВ

© 2010 г. *М.Л. Лабутина, В.А. Иванов, М.О. Марычев, Н.В. Сомов, Е.В. Чупрунов*

Нижегородский госуниверситет им. Н.И. Лобачевского

masha7000@mail.ru

Поступила в редакцию 04.05.2010

Для ряда монокристаллов тартратов с общей формулой $MeC_4H_4O_6 \cdot nH_2O$ (Me – катион металла), выращенных из геля, определены параметры элементарных ячеек и пространственные группы симметрии, проведен кристаллохимический анализ и вычислены степени инвариантности их функций электронной плотности относительно инверсии. На порошковых образцах указанных кристаллов измерены эффективные квадратичные нелинейные восприимчивости по отношению к порошковому образцу кристалла KDP при возбуждении второй гармоники лазерного излучения с длиной волны 1.064 мкм.

Ключевые слова: тартрат, соль винной кислоты, рентгеноструктурный анализ, псевдосимметрия, нелинейно-оптические свойства.

Целью настоящей работы является выращивание ряда монокристаллов семейства тартратов, определение их симметрии и состава, кристаллохимический анализ, вычисление степени инвариантности функции электронной плотности относительно операции инверсии, а также измерение эффективной квадратичной нелинейной восприимчивости при возбуждении второй гармоники лазерного излучения с длиной волны 1.064 мкм.

Кристаллы тартратов (солей винной кислоты) представляют собой довольно обширный класс соединений с разнообразными формами кристаллизации. Подавляющая часть тартратов металлов кристаллизуется в триклинной, моноклинной и ромбической сингониях [1–15]. Многообразие форм упаковки структурных единиц кристаллов тартратов обусловлено большим числом степеней свободы координации металл – кислотный остаток винной кислоты, а также наличием правых, левых и мезоконфигураций кислотных остатков винной кислоты.

В связи с поиском новых материалов для нелинейной оптики, в частности для исследования преобразования лазерного излучения во вторую оптическую гармонику, были выращены кристаллы ряда тартратов с общей химической формулой $MeC_4H_4O_6 \cdot nH_2O$, где Me – катион металла. Многие тартраты имеют низкую растворимость в воде, поэтому рост кристаллов проходил в геле [16]. Были получены монокристал-

лы с линейными размерами от долей миллиметра до 3–4 мм.

Рентгеноструктурные исследования полученных кристаллов проводились на автоматическом монокристалльном дифрактометре Oxford Diffraction Gemini S с CCD-детектором SAPHIRE III. В экспериментах использовалось излучение MoK_α ($\lambda=0.71073 \text{ \AA}$).

Для каждого кристалла проводилось вычисление степени инвариантности функции электронной плотности $\rho(\vec{r})$ относительно операции инверсии методом, описанным в [17], с помощью функционала псевдосимметрии

$$\eta[\rho(\vec{r})] = \frac{\int_V \rho(\vec{r}) \cdot \rho(-\vec{r}) dV}{\int_V \rho^2(\vec{r}) dV}. \quad (1)$$

Интегрирование в (1) производилось по объему элементарной ячейки V .

Для измерения уровня преобразования излучения лазера во вторую оптическую гармонику выращенные кристаллы исследовались по методике [18], а затем оценивались значения их эффективных относительных квадратичных нелинейных восприимчивостей. Для возбуждения второй гармоники применялся импульсно-периодический YAG:Nd-лазер с длиной волны первичного излучения 1.064 мкм. Образцы при-

**Симметрия, параметры элементарных ячеек, степени инвариантности функций
электронной плотности относительно инверсии
и эффективные квадратичные нелинейные восприимчивости исследованных кристаллов тартратов**

Формульная единица	Сингония, пр. гр., Z	Ячейка	$\chi_{2\omega}$ (отн. KDP)	$\eta_{II}[\rho(\vec{r})]$
$\text{FeC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$	Ромбическая, $P2_12_12_1$, 4	$a=7.8838(2) \text{ \AA}$ $b=11.2778(4) \text{ \AA}$ $c=18.3476(6) \text{ \AA}$ $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ $V=1631.34(9) \text{ \AA}^3$	0.06(2)	0.31
$\text{CoC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$	Ромбическая, $P2_12_12_1$, 4	$a=7.8958(1) \text{ \AA}$ $b=11.1865(2) \text{ \AA}$ $c=18.1876(3) \text{ \AA}$ $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ $V=1608.26(7) \text{ \AA}^3$	0.12(3)	0.28
$\text{CaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Ромбическая, $P2_12_12_1$, 4	$a=9.2256(7) \text{ \AA}$ $b=9.6586(8) \text{ \AA}$ $c=10.6048(8) \text{ \AA}$ $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ $V=944.96(13) \text{ \AA}^3$	0.29(1)	0.28
$\text{CuC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Моноклинная, $P2_1$, 4	$a=8.3632(8) \text{ \AA}$ $b=8.7543(7) \text{ \AA}$ $c=12.1270(9) \text{ \AA}$ $\beta=104.632(8)^\circ$ $V=861.23(6) \text{ \AA}^3$	0.32(2)	0.64
$\text{BaC}_4\text{H}_4\text{O}_6$	Ромбическая, $P2_12_12_1$, 4	$a=8.1938(3) \text{ \AA}$ $b=8.3951(3) \text{ \AA}$ $c=9.0374(3) \text{ \AA}$ $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ $V=621.66(4) \text{ \AA}^3$	0.35(1)	0.49
$\text{ZnC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$	Ромбическая, $P2_12_12_1$, 4	$a=7.9292(2) \text{ \AA}$ $b=11.2194(2) \text{ \AA}$ $c=17.9622(4) \text{ \AA}$ $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ $V=1597.93(6) \text{ \AA}^3$	0.48(3)	0.20
$\text{SrC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Моноклинная, $P2_1$, 2	$a=6.4262(3) \text{ \AA}$ $b=10.0366(5) \text{ \AA}$ $c=7.4711(3) \text{ \AA}$ $\beta=102.069(5)^\circ$ $V=471.21(4) \text{ \AA}^3$	0.52(1)	0.83
$\text{MnC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Моноклинная, $P2_1$, 4	$a=7.60834(1) \text{ \AA}$ $b=11.1482(2) \text{ \AA}$ $c=8.9349(7) \text{ \AA}$ $\beta=99.433(2)^\circ$ $V=747.64(2) \text{ \AA}^3$	0.65(1)	0.52
$\text{SnC}_4\text{H}_4\text{O}_6$	Моноклинная, $C2$, 2	$a=9.9038(3) \text{ \AA}$ $b=5.2815(2) \text{ \AA}$ $c=6.4214(2) \text{ \AA}$ $\beta=102.683(3)^\circ$ $V=327.688(19) \text{ \AA}^3$	1.38(2)	0.93

готовлялись в виде порошка со средним размером зерен около 5 мкм. Опорным образцом служил аналогичный порошок кристалла дигидрофосфата калия (KDP).

В таблице для каждого исследованного кристалла тартрата приведены: химическая формула формульной единицы, пространственная группа, число формульных единиц, параметры элементарной ячейки и максимальное значение степени инвариантности $\eta_{II}[\rho(\vec{r})]$, а также эффективная квадратичная нелинейная

восприимчивость. Кристаллы исследованных тартратов приведены в порядке возрастания их эффективной квадратичной нелинейной восприимчивости.

Все структуры кристаллов тартратов можно условно разделить на несколько групп согласно принципу организации структурных единиц в кристаллическом пространстве. Наиболее многочисленная группа кристаллов тартратов металлов образована трехмерным каркасом структурных единиц, в котором вдоль двух направ-

лений имеются довольно обширные сквозные каналы, заполненные кристаллизационной водой. По такому принципу кристаллизуются тартраты железа, кобальта, марганца (каналы вдоль направлений [010] и [001]) и кальция (каналы вдоль направлений [100] и [001]). В данных атомных структурах кристаллов часть молекул воды координирована на ион металла, другая часть заполняет пустоты в сквозных каналах. Степени инвариантности $\eta_I[\rho(\vec{r})]$ этих кристаллов достаточно низки.

К группе слоистых кристаллов можно отнести тартраты меди, цинка и стронция. Тартрат меди представляет собой слоистую структуру без каналов, каждый слой которой разделен слоем кристаллизационной воды. Все слои, образующие атомную структуру кристалла тартрата меди, параллельны плоскости $(\bar{1}10)$. В кристаллах тартратов цинка и стронция слои расположены параллельно плоскости (110). Слои в тартратах цинка и стронция имеют пористую структуру, полости в слоях этих кристаллов образуют сквозные бесконечные каналы. В атомной структуре тартрата цинка каналы лежат вдоль направлений (010) и (001) и заполнены кристаллизационной водой. Структура кристалла тартрата стронция характеризуется одним пустым каналом, лежащим вдоль направления (001). Кроме того, особенностью структуры тартрата стронция является высокое значение величины $\eta_I[\rho(\vec{r})]$, равное 0.83.

Представителем каркасной атомной структуры является кристалл безводного тартрата бария. Структурные единицы данного кристалла образуют жесткий трехмерный каркас без полостей и каналов.

Отдельно хотелось бы выделить атомную структуру кристалла тартрата олова. На данном образце нами была получена самая высокая степень генерации второй оптической гармоники (см. табл.). Структурной особенностью данного кристалла является то, что он построен из бесконечных одномерных цепочек атомов, направленных вдоль [001]. Каждая такая атомная цепочка состоит из последовательности олово – кислотный остаток винной кислоты и имеет спиралеобразную форму. Винт указанной спирали закручен вправо. Расстояние между атомными спиралями составляет приблизительно 1.8 Å, максимальный диаметр полости между витками спирали достигает 3 Å. Можно предположить, что в данные полости могут внедряться молекулы воды либо некоторые небольшие ионы. Другой особенностью этого кристалла является высокая псевдосимметричность его структуры относительно операции инверсии. Степень инвариантности $\eta_I[\rho(\vec{r})]$ кристалла тартрата олова дос-

тигает значения 0.93. На основании этого факта можно предположить возможность структурного фазового перехода в данном кристалле [19], а также ряда других эффектов, проявляющихся в псевдосимметричных кристаллах.

Полученные данные о выращенных кристаллах могут быть использованы для установления групп изоструктурных кристаллов, пригодных для выращивания кристаллов тартратов смешанных составов с модифицированными нелинейно-оптическими свойствами.

Работа поддержана Федеральной целевой программой «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 годы (государственный контракт № П987 от 20 августа 2009 г.) и грантом ведущих научных школ III-4034.2010.5.

Список литературы

1. Ambady G.K. // Acta Cryst. B. 1968. V. 24. P. 1548.
2. Ambady G.K. // Acta Cryst. B. 1969. V. 25. P. 602.
3. Gonzalez-Silgo C., Gonzalez-Platas J., Ruiz-Perez C. et al. // Acta Cryst. C. 1999. V. 55. P. 740.
4. Hawthorne F.C., Borys I., Ferguson R.B. // Acta Cryst. B. 1982. V. 38. P. 2461.
5. Boese R., Heinemann O. // Z. Kristallogr. 1995. V. 205. P. 348.
6. Kaduk J.A. // Powder Diffr. 2007. V. 22. P. 74.
7. Yu-fang Pan, Wen-guan Lu // Jiangxi Shifan Daxue Xuebao Ziran Kexueban (Chin.) (J. Jiangxi Normal Univ. (Nat. Sci.)). 2006. V. 30. P. 209.
8. Prout C.K., Carruthers J.R., Rossotti F.J.C. // J. Chem. Soc. A. 1971. P. 3336.
9. Templeton D.H., Zalkin A., Zhang D. // ACA. 1984. Ser. 2. V. 12. P. 28.
10. Fangfang Jian, Pusu Zhao, Qingxiang Wang // J. Coord. Chem. 2005. V. 58. P. 1133.
11. Ruiz-Perez C., Hernandez-Molina M., Gonzalez-Silgo C. et al. // Acta Cryst. C. 1996. V. 52. P. 2473.
12. Wicharz R., Warchow R., Jaeckel M. // Z. Kristallogr. 1997. V. 212. P. 81.
13. Templeton L.K., Templeton D.H., Zhang D. et al. // Acta Cryst. C. 1985. V. 41. P. 363.
14. De Ridder D.J.A., Goubitz K., Sonneveld E.J. // Acta Cryst. C. 2002. V. 58. P. 596.
15. Clark J.R. // Acta Cryst. 1964. V. 17. P. 459.
16. Гениш Г. Выращивание кристаллов в гелях. М.: Мир, 1973. 112 с.
17. Чурунов Е.В. // Кристаллография. 2007. Т. 52, №1. С. 5.
18. Kurtz S.K., Perry T.T. // J. Appl. Phys. 1968. V. 39. № 8. P. 3798.
19. Иванов В.А., Фаддеев М.А. Псевдосимметрия неорганических кристаллов, претерпевающих фазовый переход // Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского. Серия Физика твердого тела. Вып. 1(7). Н. Новгород: Изд-во ННГУ, 2004. С. 111–116.

**STRUCTURAL CHARACTERISTICS AND NONLINEAR OPTICAL PROPERTIES
OF SOME METAL TARTRATE CRYSTALS**

M.L. Labutina, V.A. Ivanov, M.O. Marychev, N.V. Somov, E.V. Chuprunov

Cell parameters and space group symmetry have been determined for some gel-grown tartrate crystals with the general formula $MeC_4H_4O_6 \cdot nH_2O$ (Me is a metal cation). Crystal-chemical analysis has been carried out and the degrees of invariance of the electron density functions with respect to inversion have been calculated. The effective values of the quadratic nonlinear susceptibility of these crystal powder samples have been measured in the SHG experiment of 1064 nm laser radiation in relation to a powder sample of the KDP crystal.

Keywords: tartrate, salt of tartaric acid, X-ray structural analysis, pseudosymmetry, nonlinear optical properties.