



**СОФИЙСКИ УНИВЕРСИТЕТ „СВ. КЛИМЕНТ ОХРИДСКИ“
ФИЗИЧЕСКИ ФАКУЛТЕТ**

ЮРИЙ ВЛАДИМИРОВ ЦУКРОВСКИ

**ПОЛУЧАВАНЕ И ИЗСЛЕДВАНЕ НА МАКРО
МОНОКРИСТАЛИ ОТ МАГНЕЗИЕВ СУЛФИТ
ХЕКСАХИДРАТ ($MgSO_3 \cdot 6H_2O$) – ЧИСТИ
И С ПРИМЕСИ**

АВТОРЕФЕРАТ

на дисертация за получаване на
образователната и научна степен „доктор“

Професионално направление:

4.1. Физически науки (Електрични, магнитни и оптични свойства на
кондензираната материя)

Научен консултант:

доц. д-р Петя Петкова

София, 2016

Дисертационният труд е обсъден и одобрен за защита от Катедрения съвет на катедра „Физика на кондензираната материя“ на Физическия факултет на СУ „Св. Климент Охридски“, състоял се на 16.12.2016 г.

Дисертационния труд съдържа 103 страници, 77 фигури и 10 таблици. Цитирани са 42 литературни източника.

Докторантурата е на самостоятелна подготовка, към катедра „Физика на кондензираната материя“ на Физическия факултет на СУ „Св. Климент Охридски“.

Защитата на дисертационната работа ще се състои на от часа в зала А415 на Физическия факултет, Софийски Университет „Св. Климент Охридски“, София, бул. Джеймс Баучър № 5.

Материалите по защитата са на разположение на интересуващите се в библиотеката на Физическия факултет и на сайта на СУ „Св. Климент Охридски“.

Цели и задачи на дисертацията.

Изминалият 20-ти век е белязан с огромен брой научни открития, внедрени в нови технологии, преобразили коренно живота на човечеството. Постиженията са много и важни, във всички сфери на науката и едва ли могат да се изброят изчерпателно – радио, телевизия, атомна енергетика, компютърна и комуникационна техника, космически апарати и орбитални станции, постижения в биологията и медицината и т.н. В основата на този напредък е търсенето и създаването на нови материали с нови свойства, преминаването от микро към нано-размерност на материалите в търсене на нови хоризонти. Изхождайки от тази гледна точка кристалите са добре изучени и класифицирани. Свойствата им зависят в голяма степен от симетриите на кристалната решетка и ефектите, които могат да се наблюдават в тях качествено са известни. Количествените прояви на тези ефекти зависят от конкретния кристал.

Магнезиевият сулфит хексахидрат ($\text{MgSO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) е сравнително просто неорганично съединение с промишлено предназначение, което представлява интерес за изследване основно поради факта, че образува кристали от редкия кристалографски клас C_3 – без център на симетрия. Според теорията кристалите от този клас притежават редица интересни свойства – нелинейни оптични свойства, пиезо- и пиро-електрични свойства, оптична активност и др. Изследването на тези свойства силно се затруднява поради малките линейни размери на получаваните монокристали по естествен път. Това е причината данните в литературата за кристалите от $\text{MgSO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ да са сравнително малко.

Откриването на метода на Ковачев [1] за израстване на монокристали $\text{MgSO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ с макро размери ($25 \div 50 \text{ mm}$) в края на миналия век поставя началото на тяхното изследване от колектив от Софийския и Шуменския университети. От края на 2010 година съм член на този колектив като работя и отговоря за лабораторията за израстване на кристали. В рамките на това участие през изминалите 6 години са и целите и задачите в настоящата дисертация:

1. Усъвършенстване на метода за израстване на макро монокристали $\text{MgSO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – чисти и с примеси;

- Определяне оптимални начални условия (начална температура) за получаване на качествени кристални зародиши;

- Уточняване на алгоритъма за понижаване на температурата при израстването на макро монокристалите в зависимост от наличните примеси.

2. Обобщаване и продължаване на изследванията на свойствата на макро монокристалите $MgSO_3 \cdot 6H_2O$ – чисти и с примеси;

- Анализ на абсорбционните спектри на $MgSO_3 \cdot 6H_2O$ – чист и с примеси;

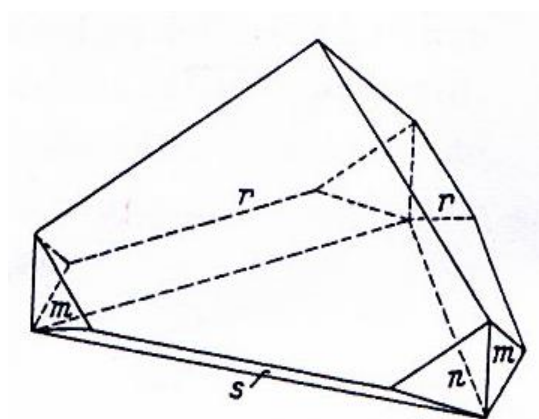
- Анализ на абсорбционните спектри на разтвори $MgSO_3 \cdot 6H_2O$ с примеси и сравнение с тези на съответните кристали;

- Изследване на други свойства на чистите и примесните кристали.

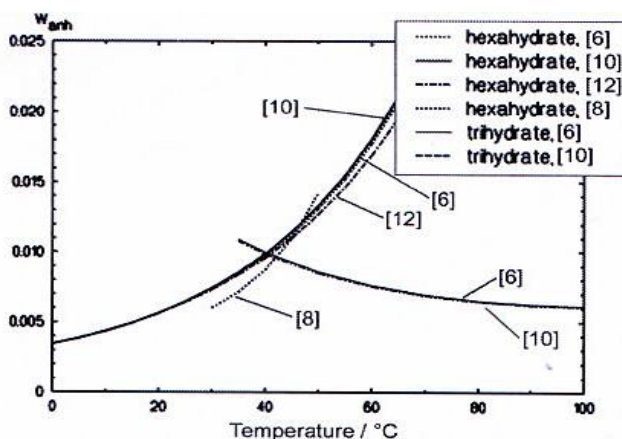
Съдържание на дисертацията.

Дисертацията се състои от въведение, пет глави и заключение.

Въведението предстява литературен обзор на известното за кристалите $MgSO_3 \cdot 6H_2O$ до получаването на първите макро монокристали. Дадени са основните промишлени приложения на съединението и данни за кристалния му строеж [2, 3, 4](фиг.1). От разгледаните изследвания е установено, че кристалите $MgSO_3 \cdot 6H_2O$ с $M_r=212.461g/mol$, са ромбодричен тип (R3), с параметри $a_R=5.911(1)\text{\AA}$, $\alpha=96.25(2)^\circ$, $V=202.6(1)\text{\AA}^3$, $Z=1$, $a_H=8,830(1)\text{\AA}$, $c_H=9,075(1)\text{\AA}$, $D_x=1.742(1)g \cdot cm^{-3}$. Тъй като кристалите $MgSO_3 \cdot 6H_2O$ се получават от воден разтвор на $MgSO_3$, то въпросът за разтворимостта на последния е от изключителна важност.



Фиг.1. Графичен модел на кристалите $MgSO_3 \cdot 6H_2O$ според Klasens [2].



Фиг.2. Разтворимост на $MgSO_3$ (като хексахидрат и трихидрат) във вода като функция на температурата [5].

Разтворимостта е изследвана от много автори и е установено, че $MgSO_3$ кристализира като хексахидрат ($MgSO_3 \cdot 6H_2O$) при температура до

40 – 42.5°C и трихидрат ($\text{MgSO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) над тази температура, като устойчиви фази. Интересен факт е наблюдаваното наличие на хексахидрат при температури над критичната, стигащи до 60°C. Nyvlt [5] обобщава данните от различните автори на фиг.2. Процесът на преминаване на магнезиевия сулфит хексахидрат в трихидрат в метастабилната температурна зона е наблюдаван и описан от Steindl, Röder и др. [6] в динамика (online) с Раманова спектроскопия. Изследвано е влиянието на температурата и рН на средата върху кинетиката на прехода между двете фази.

От разгледаните материали за разтворимостта на MgSO_3 във вода могат да се направят следните изводи:

- MgSO_3 е средно разтворим във вода;
- Във водния разтвор, в зависимост от температурата му, са възможни две фази – $\text{MgSO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{MgSO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$;
- Под 42°C съществува само $\text{MgSO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (стабилна фаза), а над тази температура – и двете фази, като $\text{MgSO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ е стабилната фаза, а $\text{MgSO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – метастабилна фаза до около 100°C;
- С течение на времето при температури над 42°C хексахидратът преминава в трихидрат, като времето за преход зависи от температурата и рН на разтвора;
- В метастабилната зона $\text{MgSO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ образува преситен разтвор и кристализира пръв. Наличието на други вещества в разтвора може допълнително да увеличи разтворимостта му и да възпрепятства кристализацията му.

Кратко изложение на дисертацията

Глава 1 е посветена на получаването на макро монокристали $\text{MgSO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Израстването на макро монокристали $\text{MgSO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ се основава на метода на Ковачев [1]. Съгласно него създаването на макрокристали преминава през два етапа – получаване на кристални зародиши и същинско израстване на макро монокристали. И при двата етапа $\text{MgSO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ се получава чрез химична реакция във воден разтвор. За целта се използва разтворима магнезиева сол (или смес от магнезиеви соли), която взаимодейства с алкален сулфит в присъствието на хидрогенсулфитни йони. Разтворите от двата вида соли се изготвят поотделно и се смесват при повишена температура и в последствие бавно се охлаждат. Рецептата за израстване на макро монокристали от магнезиев

сулфит хексахидрат, посочена в патента, задава само основни насоки и ограничения в сравнително широки граници. Възможността да се променят концентрациите на участващите реагенти и началната температура, както и случайният характер на процеса на образуване на зародиши, изискват търсене на оптимизация на процесите по отношение на крайния резултат. Задачата се усложнява допълнително при добавянето на примесни йони от Ni^{2+} , Co^{2+} и Zn^{2+} (в малки количества) за получаване на примесни кристали. Решение на този проблем се търси по опитен път.

Резултати от проведените опити за получаване на зародиши от чист $\text{MgSO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Табл.1), както и на такива с примеси, са приведени в таблици. Те обхващат период от около 18 години, за които са правени записи в работна тетрадка.

Дата	Na_2SO_3 [g]	SO_3^{2-} [gmol]	Mg^{2+} [ml]	Conc [g/l]	Mg^{2+} [gmol]	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ [g]	HSO_3^- [gmol]	H_2O [ml]	Tstart [°C]	Tcryst [°C]	Result [%]
20.10.1993	2,30	0,0182	9,36	46,11	0,0180	1,35	0,0142	60	50,5	46,5	25
22.10.	2,30	0,0182	10	46,11	0,0192	1,35	0,0142	60	50,5	44,8	8
1.11.	2,30	0,0182	10	46,11	0,0192	1,35	0,0142	60	51,5	50,5	66
15.11.	2,30	0,0182	9,36	46,11	0,0180	1,35	0,0142	60	52,5	0	0
23.11.	2,30	0,0182	10	46,11	0,0192	1,35	0,0142	60	53,2	0	0
16.11.1996	2,30	0,0182	7,3	57,75	0,0176	1,35	0,0142	60	50,4	0	0
22.11.	2,30	0,0182	7,5	57,75	0,0180	1,35	0,0142	60	50,3	26,6	0
03.1.1997	2,32	0,0184	7,5	57,75	0,0180	1,35	0,0142	60	52,2	35,8	8
15.2.2002	2,20	0,0175	10,5	41,15	0,0180	1,25	0,0132	60	48,4	0	0
2.4.	1,80	0,0143	9,05	38,34	0,0145	1,02	0,0107	60	39,5	39,4	80
23.4.	2,20	0,0175	9,05	38,34	0,0145	1,25	0,0132	60	50	0	0
18.2.2009	2,30	0,0182	10,36	44,48	0,0192	1,35	0,0142	60	50,6	50,6	95
10.7.	2,30	0,0182	10,93	42,17	0,0192	1,35	0,0142	60	50,5	47	2
11.7.	2,30	0,0182	10,93	42,17	0,0192	1,35	0,0142	60	50	0	0
13.7.	2,30	0,0182	10,9	42,17	0,0192	1,35	0,0142	63,3	50	50	40
13.7.	2,30	0,0182	10,9	42,17	0,0192	1,35	0,0142	60	50	50	100
27.4.2010	2,30	0,0182	10,9	41,97	0,0191	1,35	0,0142	60	50	50	40
3.5.	2,30	0,0182	10,93	42,17	0,0192	1,35	0,0142	60	50	47	2
10.5.	2,30	0,0182	10,9	41,93	0,0190	1,25	0,0132	60	50	50	1
11.5.	2,30	0,0182	10,93	41,93	0,0191	1,35	0,0142	60	50	43	60
16.5.	2,30	0,0182	10,93	41,93	0,0191	1,3	0,0137	60	50	47	70
15.9.2011	2,30	0,0182	9,64	47,82	0,0192	1,35	0,0142	60	50	48	50

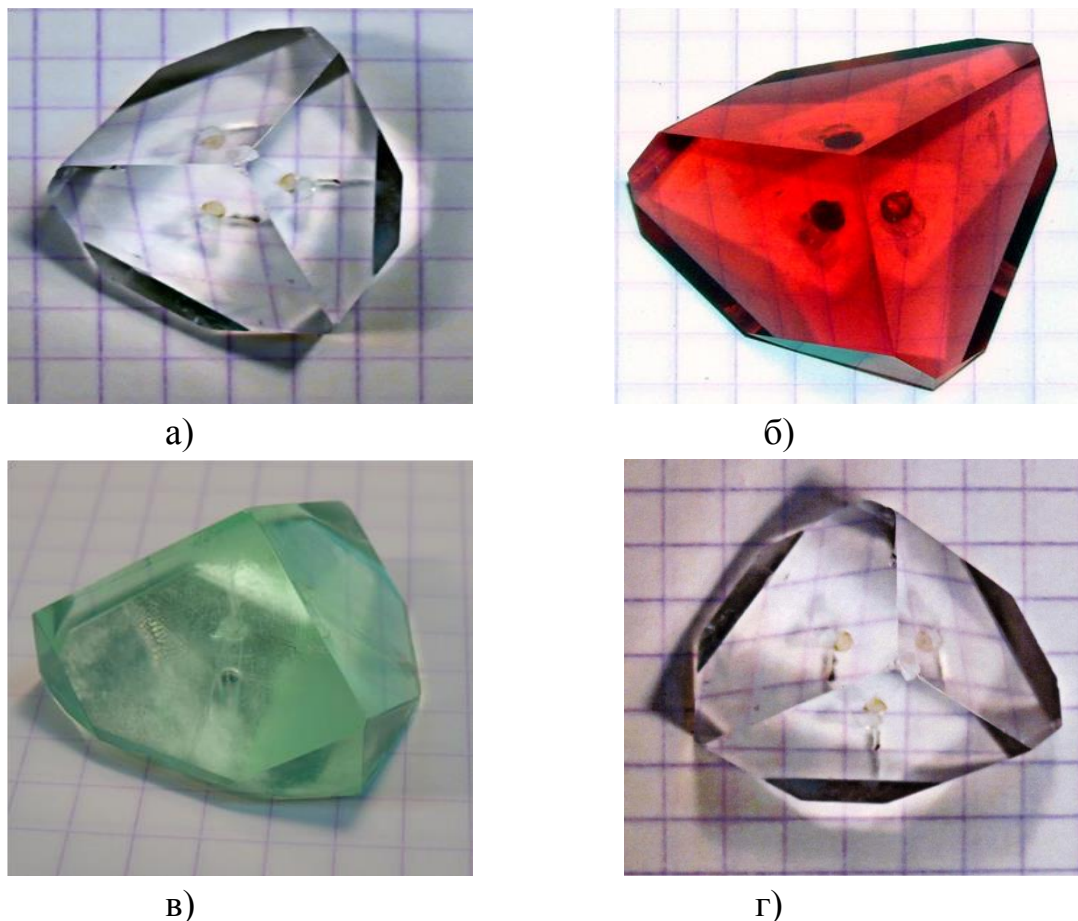
Табл.1. Опити за получаване на зародиши от чист $\text{MgSO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Горната таблица се нуждае от известно разяснение. Количествата на получените сулфитни (SO_3^-) и хидрогенсулфитни (HSO_3^-) йони в разтвора,

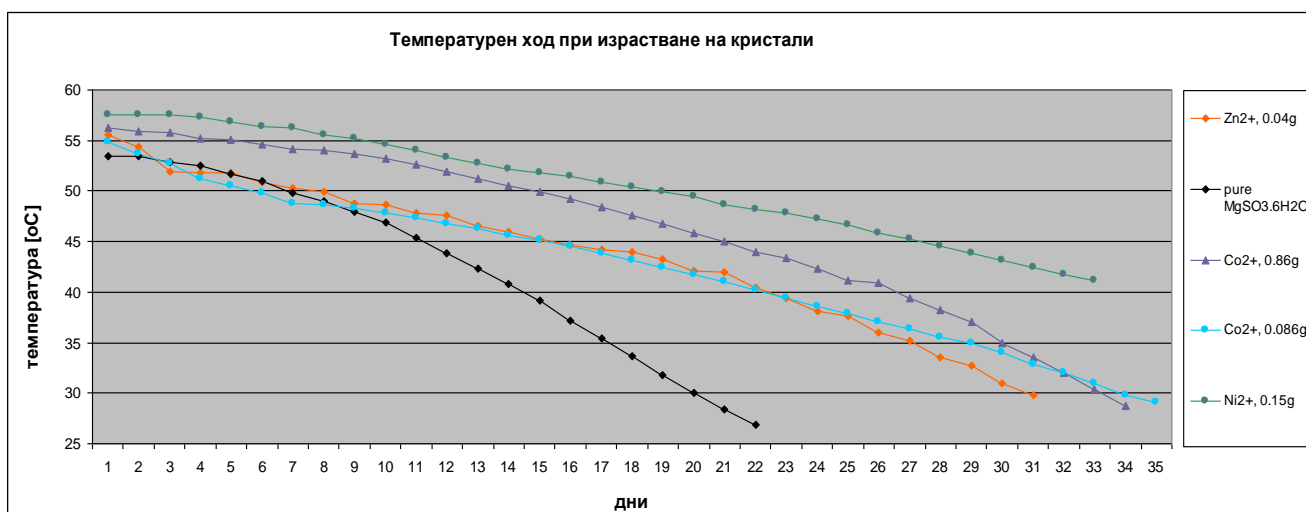
както и на магнезиевите йони (Mg^{2+}) са изчислени в g/mol. Данните в последната колона (Result[%]) в голяма степен са условни и субективни, тъй като дават качествена оценка на кристализацията в опитите. Обикновено във всеки опит са залагани по 3 банки разтвор за зародиши, които приемаме за идентични и поставени в еднакви условия (с редки изключения са поставяни повече съдове). Приемаме резултата за 100% ако във всяка от заложените банки се получат 4÷5 годни зародиша. Отсъствието на кристализация дава 0%, получаването на масова кристализация е оценено с 1%, а наличието на негодни зародиши – с 2÷4%. Един годен зародиш от три съда – 8%. Анализът на резултатите показва, че при приблизително еднакви начални условия (концентрация и температура) се получават различни резултати, т.е. няма повторимост, но с най-висока вероятност за успех са опитите с $T_{start} = 50^{\circ}C$, която може да се приеме за оптимален начален режим. Данните също показват, че по-високи резултати се получават когато температурата на кристализация съвпада с началната или е близка до нея, с понижението на температурата на кристализация резултатите се влошават. Подобни таблици с резултати от експерименти са приведени за зародишите с примеси на кобалтови йони (Co^{2+}), никелови йони (Ni^{2+}) и на йони на цинк (Zn^{2+}), като е отчетено количеството на примеса по отношение на магнезиевите йони (Mg^{2+}). Определени са оптималните начални температури T_{start} за отделните примесни йони – $T_{start} = 50\div 55^{\circ}C$ (за Co^{2+}), $T_{start} = 49\div 52^{\circ}C$ (за Ni^{2+}) и $T_{start} = 46\div 50^{\circ}C$ (за Zn^{2+}).

Процесът на израстване на макрокристали е представен чрез пет типични експеримента – като начални условия и краен резултат. При всеки от тях подготвените разтвори отговарят като концентрации на тези, с които са били получени използваните зародиши, като количеството им представлява n-кратна доза на тази, от която са изготвени зародишите. Приведени са масите на получените основни кристали, както и масите на паразитните кристали, формиращи общата получена кристална маса. Основен кристал е този, който израства от кристалния зародиш заложен на стойка в центъра на разтвора в съответния съд. За съжаление почти винаги се наблюдава вторично образуване на кристали, най-често по дъното на съда, по-рядко по стойката на която е закрепен основния кристал, понякога и върху него, което е най-нежелателно. Обикновено паразитните кристали, макар и значително по-големи от първоначалния зародиш не могат да се използват в последващи експерименти по различни причини – видими

дефекти, израстване по странична стена като основа, слепване на няколко кристала (малки друзи) и др. Получените макро монокристали са дадени на фиг.3а,б,в,г.



Фиг.3. Макрокристали $MgSO_3 \cdot 6H_2O$ – чист (а), $MgSO_3 \cdot 6H_2O:Co$ (б), $MgSO_3 \cdot 6H_2O:Ni$ (в) и $MgSO_3 \cdot 6H_2O:Zn$ (г) (мрежа с растер 5mm).

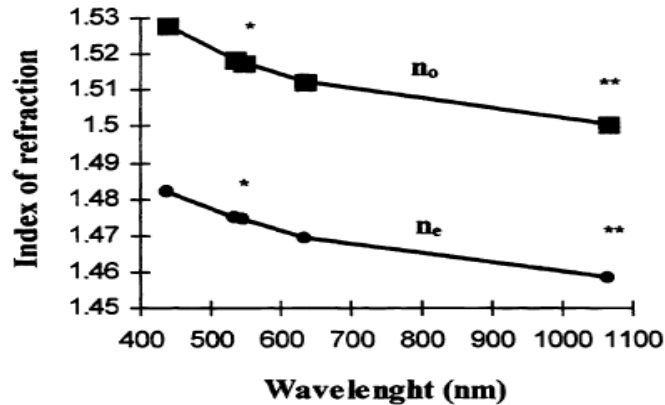


Фиг.4. Графики на температурния ход при израстване на макрокристали от $MgSO_3 \cdot 6H_2O$ – чисти и с примеси.

Графика на температурния ход при израстване на макро монокристалите е дадена на фиг.4. Тя показва, че профилът на температурния ход при изложените експерименти е сходен, само скоростта на понижаване на температурата е различна. При израстването на чисти монокристали $MgSO_3 \cdot 6H_2O$ тя е по-голяма в сравнение с тази на примесните и процесът на израстване е относително по-къс (3÷4 седмици). При израстването на примесните монокристали $MgSO_3 \cdot 6H_2O$ спадането на температурата умишлено се забавя, за да се избегне пренасищането на разтворите по отношение на примесните съставки. Ако това се случи се наблюдава формирането на микрокристална утайка по дъното на съдовете от малко разтворимите примесни сулфити, водещо до обезцветяване на разтворите. Това от своя страна довежда до градиент на концентрацията на примесите в израсналите макрокристали – видимо изсветляване в периферията им по отношение на централните (вътрешни) части на кристалите. За това процесът на израстването им е обикновено 4÷5 седмици. При всички процеси през първите два дни температурата се задържа постоянна, за да се установи равновесие между течната и кристалната фаза на $MgSO_3 \cdot 6H_2O$. Когато това равновесие се достигне (кристалите престанат да нарастват), започва постепенно понижаване на температурата, отначало ръчно, а по-късно автоматично с регулируема скорост, изменяща се от $0.25^{\circ}C$ (в началото) до $1^{\circ}C$ (в края на процеса) за денонощие.

При израстването на макрокристалите се използват български термостати с водна риза. Температурата в термостата се следи и управлява с контактен термометър измерващ температурата във въздушния обем на термостата.

Глава 2 е посветена на нелинейните оптични на свойства на макро монокристалите $MgSO_3 \cdot 6H_2O$. Първо възможно приложение на тези нови кристали е търсено в нелинейната оптика. Монокристалите $MgSO_3 \cdot 6H_2O$ са безцветни и прозрачни, като областта на прозрачност е от 200 до 1500 nm. Изследвани са три кристални образци с дебелина от 6 до 14 mm. За няколко дължини на вълните е измерен коефициентът на пречупване на обикновената n_o и необикновената n_e вълна. Наличието на двойно лъчепречупване в широк диапазон от дължини на вълните позволява намирането на фазов синхронизъм за генерация на втора хармонична в широк честотен обхват. Зависимостите $n(\lambda)$ са приведени на фиг.5. [7]



Фиг.5. Графики на зависимостите $n(\lambda)$ [7].

Точките отбелязани с * и ** са получени при експерименталното определяне на ъглите на фазов синхронизъм за Тип 1 ($o_1-o_1-e_2$) и Тип 2 ($o_1-e_1-e_2$) генерация на втора хармонична с основна честота 1064 nm. За изследването на нелинейните оптични свойства на необработени макро монокристали $MgSO_3 \cdot 6H_2O$ е използван Nd:YAG лазер генериращ наносекундни импулси с продължителност ≈ 20 ns и енергия 10 mJ с дължина на вълната 1064 nm. Енергията е измервана с Energy meter Rj 7200. Получените ъгли на фазов синхронизъм са съответно:

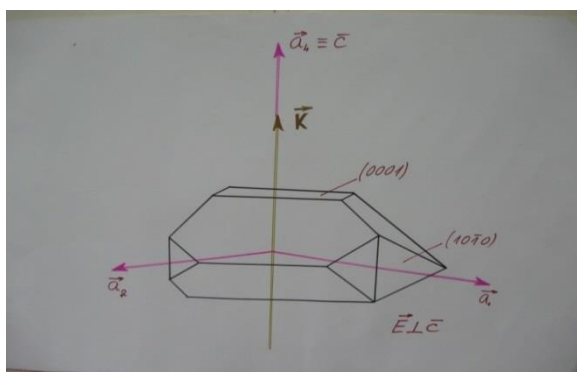
$$\Theta_{pm} (\text{Тип 1}) = 39^{\circ}40' \pm 10' \quad \Theta_{pm} (\text{Тип 2}) = 61^{\circ}10' \pm 10' \quad (1)$$

Получените резултати за ефективността на генерацията на втора хармонична от кристалите $MgSO_3 \cdot 6H_2O$ показват, че тя е сравнима с тази на кристалите от групата на KDP (калиев дихидроген фосфат – KH_2PO_4), т.е. трудно е да се очаква тези нови кристали да се използват във високоефективните честотни конвертори на втора хармонична. Едно възможно тяхно приложение е в корелаторите от втори ред за измерване на продължителността на пико- и фемтосекундни лазерни импулси.

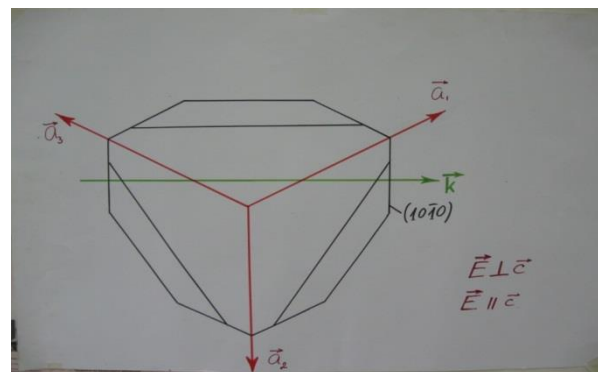
Получена е оценка за стойностите на квадратичната $\chi^{(2)}$ и кубичната $\chi^{(3)}$ нелинейна възприемчивост при стайна температура. В сравнение с нелинейния кристал KDP ефективността на кристалите $MgSO_3 \cdot 6H_2O$ е 20 пъти по-ниска, а $|\chi^{(2)}|_{MgSO_3 \cdot 6H_2O}$ при $\lambda = 1064$ nm е около 22% от тази на KDP. Измерванията на $\chi^{(3)}$ също дават значително по-слаби резултати. Получените стойности са $|\chi^{(3)}|_{MgSO_3 \cdot 6H_2O} \approx 9.1 \times 10^{-15}$ esu при $\lambda = 1064$ nm и $|\chi^{(3)}|_{MgSO_3 \cdot 6H_2O} \approx 1.5 \times 10^{-14}$ esu при $\lambda = 532$ nm. Като големина, тези стойности са сравними със стойностите получени за някои центросиметрични кристали и органични полимери, но са с 5 порядъка по-слаби от $|\chi^{(3)}|$ на произвежданите полупроводникови стъкла.

Чрез сравнение с еталонен образец е определена кубичната нелинейна възприемчивост $|\chi^{(3)}|_{\text{MgSO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} = 6.5 \times 10^{-14}$ esu при $\lambda = 355$ nm. Дисперсията на $\chi^{(3)}$ расте монотонно в интервала 200÷500 nm.

В Глава 3 са разгледани линейните оптични свойства на макро монокристали $\text{MgSO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – чисти и с примеси на Co, Ni и Zn. За изследване на кристалите най-често се използва равнината $(10\bar{1}0)$, която съвпада с двойка успоредни стени на кристала, успоредни на оптичната ос (\bar{c}) или равнината (0001) , която е успоредна на основата на кристала и перпендикулярна на оптичната ос (\bar{c}) (фиг.6).



Фиг.6. Чертеж на кристала $\text{MgSO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – поглед от страни $(1\bar{2}10)$ (върхът на кристала е отрязан успоредно на основата на кристала).



Фиг.7. Чертеж на кристала $\text{MgSO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – поглед от горе (0001) .

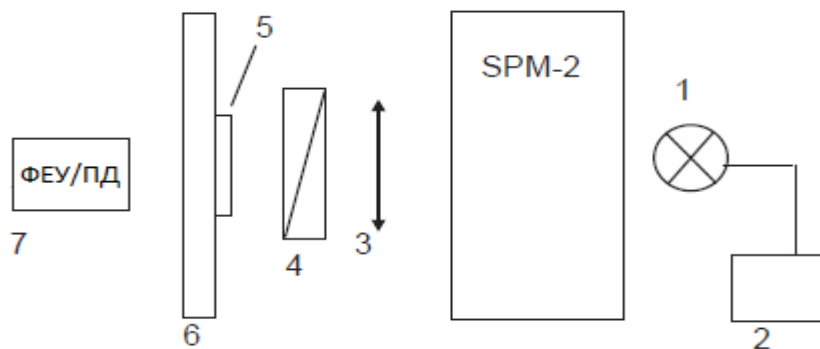
Друг естествен избор е по оста на симетрия на кристала (\bar{c}), която се явява и оптична ос на кристала (фиг.6), и съответно направление перпендикулярно на тази ос. За едно такова възможно направление е избрано отбелязаното с вектора k на фиг.7.

Изследването на поглъщането на светлинна енергия в кристала, в зависимост от спектъра на лъчението, дава ценна информация, както за свойствата му, така и за възможното му приложение в практиката. Снемането на абсорбционни спектри се прави със стандартна експериментална установка – лампа (1), захранващ лампата стабилизирани източник (2), монохроматор SPM-2, колимираща система от кварцови лещи (3), поляризатор (4), кристалодържател (6) с кристал (5) и регистрираща система (7). Последната е фотоумножител (за видимата и ултравиолетовата област) или полупроводников детектор (за близката инфрачервена област) (фиг.8) [8]. Измерва се интензитета на преминалата

през кристала светлина I и същата без кристал I_0 , като коефициентът на абсорбция за всяка дължина на вълната се изчислява по формулата:

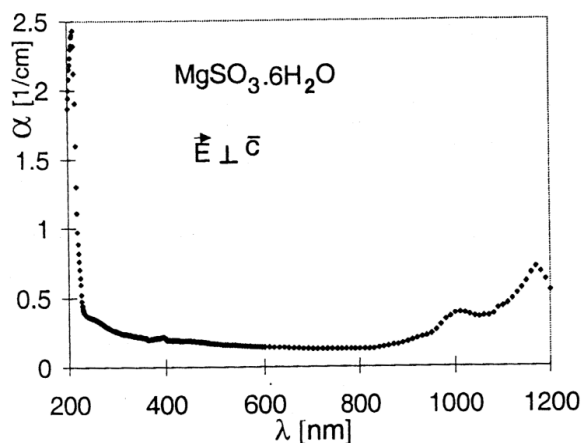
$$\alpha = (1/d) \ln(I_0/I) , \quad (2)$$

където d е дебелината на образца в [cm].

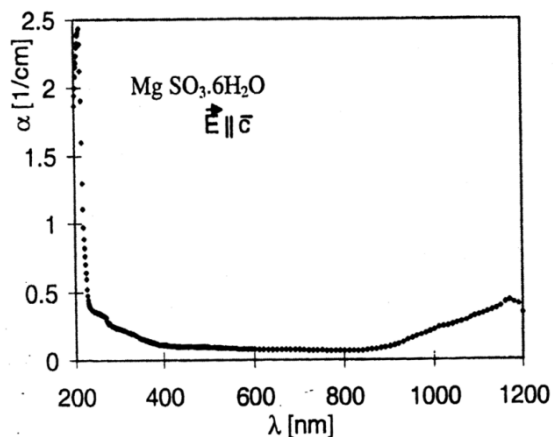


Фиг.8. Схема на опитната постановка [8].

Абсорбционните спектри на кристалите $MgSO_3 \cdot 6H_2O$ са снети с линейно поляризирана светлина с електричен вектор, който трепти перпендикулярно (фиг.9) или успоредно (фиг.10) на оптичната ос \vec{c} на кристала, т.е. $\vec{E} \perp \vec{c}$ или $\vec{E} \parallel \vec{c}$ в спектралния диапазон $270 \div 1200$ nm. (В диапазона $200 \div 270$ nm е използвана неполяризирана светлина.)



Фиг.9. Абсорбционен спектър на $MgSO_3 \cdot 6H_2O$ при $\vec{E} \perp \vec{c}$ [8].

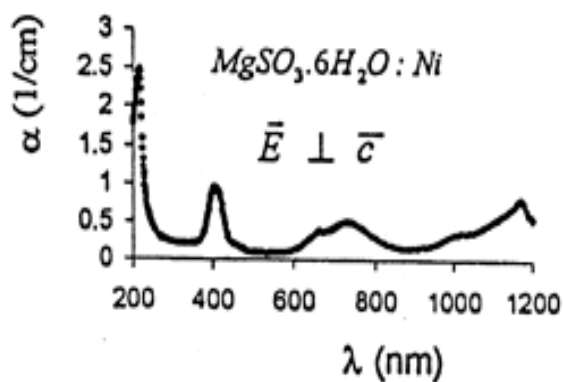


Фиг.10. Абсорбционен спектър на $MgSO_3 \cdot 6H_2O$ при $\vec{E} \parallel \vec{c}$ [8].

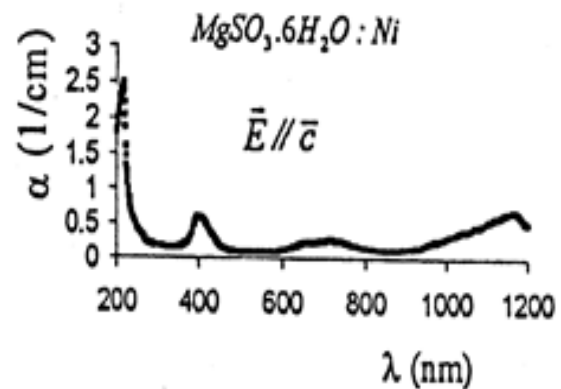
Вижда се, че коефициентът на поглъщане на кристалите $MgSO_3 \cdot 6H_2O$ има ниски стойности в целия изследван вълнов обхват с добре изразен линеен дихроизъм. Спектралното положение на фундаменталния ръб дава възможност да се определи ширината на забранената зона на 5.61 eV (220 nm), което причислява тези кристали към материалите с диелектрични

свойства. Може да се направи предположение, че $\text{MgSO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ има пряка забранена зона. Прави впечатление добре изразената безструктурна област от 260 nm до 900 nm и при двете поляризации. Наличие на структури се забелязва в близката инфрачервена област – за $\vec{E} \parallel \vec{c}$ се наблюдава добре изразен максимум при 1165 nm, а за $\vec{E} \perp \vec{c}$ - максимум на същото място и платовидно коляно при 1000 nm. Тези структури се дължат най-вероятно на кристалната вода в решетката на $\text{MgSO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Влиянието на примесните никелови йони в кристалната структура на $\text{MgSO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ върху абсорбционните спектри е разгледано в [9]. Използвана е същата опитна постановка, при същите условия – неполяризирана светлина в диапазона 200 ÷ 270 nm и поляризирана светлина с $\vec{E} \perp \vec{c}$ или $\vec{E} \parallel \vec{c}$ в спектралния диапазон 270 ÷ 1200 nm. (Вълновият вектор \vec{k} на падащата светлина е с направление $\vec{k} \perp \vec{c}$ или $\vec{k} \parallel (10\bar{1}0)$.) Получените резултати са дадени на фиг.11 и фиг.12.



Фиг.11. Абсорбционен спектър на $\text{MgSO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}:\text{Ni}$ при $\vec{E} \perp \vec{c}$ [9].

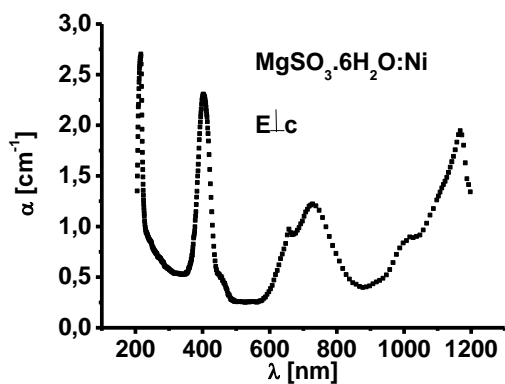


Фиг.12. Абсорбционен спектър на $\text{MgSO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}:\text{Ni}$ при $\vec{E} \parallel \vec{c}$ [9].

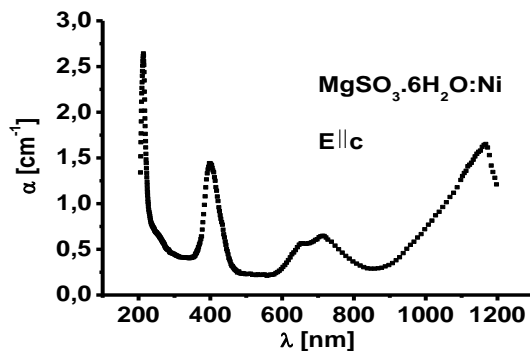
В диапазона 250 ÷ 900 nm на абсорбционния спектър се наблюдават нови структури, дължащи се на примеса, а именно – максимум около 400 nm и особеност в спектъра $\vec{E} \perp \vec{c}$, (пикове при 650 nm и 730 nm) приличаща на дублетна структура.

Подобни резултати се получават и при снемане на абсорбционните спектри при същите условия по отношение на направлението $(1\bar{2}10)$ (за $\vec{E} \perp \vec{c}$ и $\vec{E} \parallel \vec{c}$). Избрано е това направление заради наличието на двойка естествени паралелни стени на кристала с такава ориентация, поради което не се налага допълнителна обработка на образците. Спектрите са дадени на фиг.13 и фиг.14. Наблюдават се същите структури, породени от наличието на примесните Ni йони, чиито позиции не зависят от концентрацията на

примесите и избраното направление ($(10\bar{1}0)$ или $(1\bar{2}10)$). От концентрацията на примесите се влияе само амплитудата на структурите.



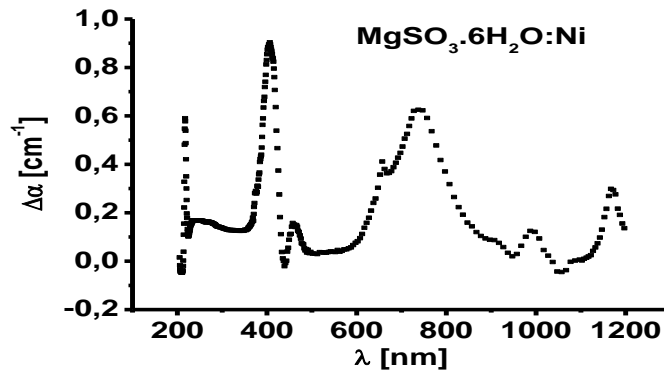
Фиг.13. Абсорбционен спектър на $\text{MgSO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}:\text{Ni}$ при $\vec{E} \perp \vec{c}$ ($1\bar{2}10$).



Фиг.14. Абсорбционен спектър на $\text{MgSO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}:\text{Ni}$ при $\vec{E} \parallel \vec{c}$ ($1\bar{2}10$).

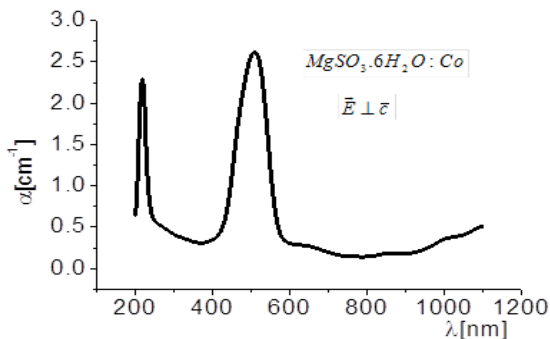
Максимумът на 400 nm е от Лоренцов тип и е свързан с наличието на примесни нива, свързани с 3d-електроните на Ni. Коляното на 440 nm говори за наличието на преходи, които са забранени за $\vec{E} \parallel \vec{c}$ и частично разрешени за $\vec{E} \perp \vec{c}$. За $\vec{E} \parallel \vec{c}$ пикът е от Лоренцов тип. Максимумът при 730 nm също е от Лоренцов тип и образува дублетна структура с този от 650 nm. Структурата на оптичните спектри в близката инфрачервена област на $\text{MgSO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}:\text{Ni}$ съдържа лента на абсорбция, дължаща се на вибрационни преходи на водните молекули.

Снетите зависимости на фиг.13 и фиг.14 показват добре изразен линеен дихроизъм, определен чрез $\Delta\alpha = \alpha_{\perp} - \alpha_{\parallel}$. Спектърът на линейния дихроизъм $\Delta\alpha$ е даден на фиг.15. В зоната на фундаменталния ръб линейният дихроизъм има максимум при 220 nm. Наблюдават се участъци, в които той има отрицателен знак. Положението на максимума на $\Delta\alpha(\lambda)$ е леко отместено в сравнение с този на чистия $\text{MgSO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, което се дължи също на Ni^{2+} йони в кристалната решетка. Максимумът на 400 nm е силно изразен и показва голямата разлика в поглъщането на двете различни поляризации. При 440 nm (където е коляното на фиг.13) се наблюдава смяна на знака на $\Delta\alpha$. В областта 500÷900 nm поведението на $\Delta\alpha$ повтаря хода на α за $\vec{E} \perp \vec{c}$, което показва изразена доминация на поглъщането при тази поляризация. В инфрачервената област (950÷1070 nm) се наблюдава структура, подобна на тази от областта 380÷450 nm, но много по-слабо изразена, което се обяснява с чувствителността на възбудените OH^- групи от посоката на електрическия вектор на падащата поляризирана светлина.

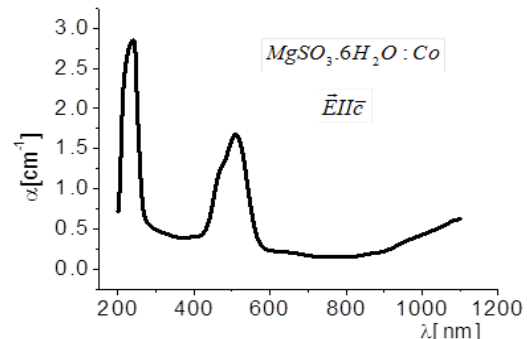


Фиг.15. Спектър на линейния дихроизъм $\Delta\alpha$.

Влиянието на примесните кобалтови йони в кристалната структура на $\text{MgSO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ върху абсорбционните спектри е разгледано в [10]. Използвана е същата опитна постановка и поляризирана светлина с $\vec{E} \perp \vec{c}$ или $\vec{E} \parallel \vec{c}$ в спектралния диапазон $200 \div 1100 \text{ nm}$. (Вълновият вектор \vec{k} на падащата светлина е с направление $\vec{k} \perp \vec{c}$ или $\vec{k} \parallel (1\bar{2}10)$.) Получените резултати са дадени на фиг.16 и фиг.17.



Фиг.16. Абсорбционен спектър на $\text{MgSO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}:\text{Co}$ при $\vec{E} \perp \vec{c}$ ($1\bar{2}10$).



Фиг.17. Абсорбционен спектър на $\text{MgSO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}:\text{Co}$ при $\vec{E} \parallel \vec{c}$ ($1\bar{2}10$).

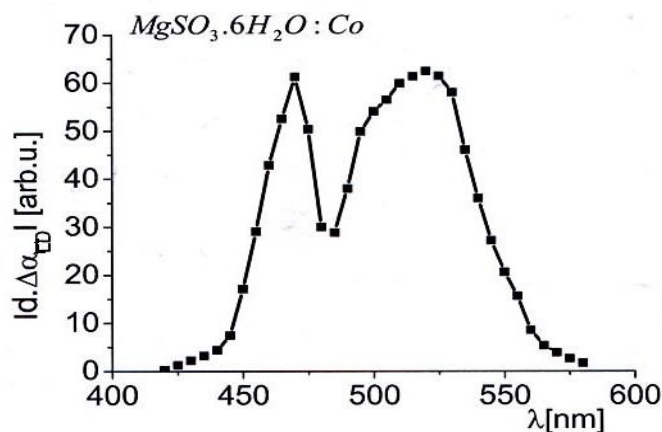
Наличието на примесните атоми води до съществени промени в абсорбционния спектър в областта на фундаменталния ръб и в областта на прозрачност ($250 \div 900 \text{ nm}$) на чистия $\text{MgSO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Отместването на положението на максимума на фундаменталния ръб е значително и при двете поляризации. При $\vec{E} \perp \vec{c}$ максимумът е на 230 nm (на чистия $\text{MgSO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – 221.8 nm), а за $\vec{E} \parallel \vec{c}$ съответно на 252 nm (на чистия $\text{MgSO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – 216.7 nm). Както в предишния случай (примес Ni^{2+}),

наличието на допълнителни примесни нива в забранената зона, дължащи се на кобалтовите йони Co^{2+} , е основния механизъм за обяснение на наблюдаваните спектри. Тези допълнителни нива изместват дъното на зоната на проводимост, което улеснява електронните преходи и води до отместване на структурата на основния ръб към по-големите дължини на вълните. Формата на фундаменталния ръб в дълговълновата си част ($235 \div 265 \text{ nm}$ за $\vec{E} \perp \vec{c}$ и $262 \div 286 \text{ nm}$ за $\vec{E} \parallel \vec{c}$) има експоненциален вид и се подчинява на правилото на Урбах.

В диапазона $430 \div 570 \text{ nm}$ на абсорбционния спектър се наблюдават нови структури, дължащи се на примеса, а именно – максимум на около 500 nm и при двете поляризации и коляно на 465 nm за $\vec{E} \parallel \vec{c}$. И в този случай се предполага, че добре изразеният максимум се дължи на примесни нива в забранената зона, дължащи се на d-електроните на Co^{2+} , като за $\vec{E} \perp \vec{c}$ този максимум е по-голям от този на фундаменталния ръб (фиг.16).

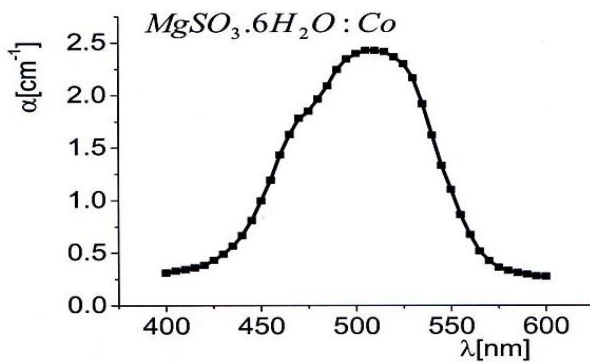
В кристалите $\text{MgSO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}:\text{Co}$ освен наличието на линеен се наблюдава и наличие на кръгов дихроизъм [A2]. Последният се дължи изключително на примесните кобалтови йони Co^{2+} , тъй като в чистия $\text{MgSO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ кръгов дихроизъм не се наблюдава.

За снемането на спектъра на кръговия дихроизъм са използвани образци с $0.1 \div 0.2$ тегловни % Co , с дебелина 15 mm , изрязани и полирани в направление (0001). Изследван е спектралния диапазон $420 \div 580 \text{ nm}$, като са използвани SPM-2 монохроматор, Глен-Тейлърва призма и Soleil-Babinet компенсатор. На фиг.18 е представен полученият спектър на абсолютната стойност кръговия дихроизъм в относителни единици.

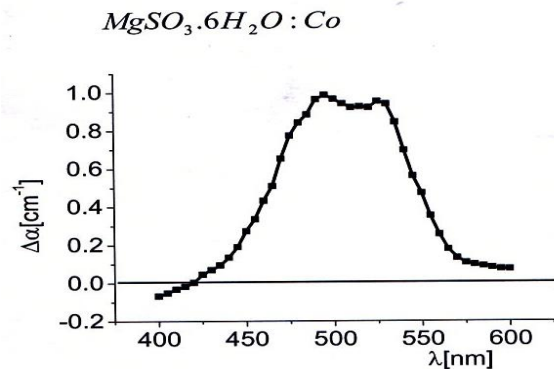


Фиг.18. Спектър на абсолютната стойност на кръговия дихроизъм на $\text{MgSO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}:\text{Co}$ в направление (0001).

Изборът на направление (0001) предполага ориентация на вълновия вектор $\vec{k} \parallel \vec{c}$ и съответно $\vec{E} \perp \vec{c}$. За сравнение използваме спектъра на абсорбционния коефициент на $\text{MgSO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} : \text{Co}$ в направление (0001), снет в диапазона 400 ÷ 600 nm (фиг.19) и спектъра на линейния дихроизъм $\Delta\alpha = \alpha_{\perp} - \alpha_{\parallel}$, определен в същия диапазон, но в направление $(1\bar{2}10)$, даден на фиг.20. (α_{\perp} съответства на $\vec{E} \perp \vec{c}$, α_{\parallel} – на $\vec{E} \parallel \vec{c}$, вълновия вектор на падащата светлина е съответно $\vec{k} \parallel (1\bar{2}10)$ и $\vec{k} \perp \vec{c}$.)



Фиг.19. Абсорбционен спектър на $\text{MgSO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} : \text{Co}$ за $\vec{E} \perp \vec{c}$ и (0001).



Фиг.20. Спектър на линейния дихроизъм $\Delta\alpha = \alpha_{\perp} - \alpha_{\parallel}$ за $(1\bar{2}10)$.

Спектърът на абсолютната стойност на кръговия дихроизъм има добре изразена структура, състояща се от отделен, добре изразен максимум на 470 nm, друг максимум на 520 nm с коляно в късовълновата му част (около 500 nm). Спектърът на линейния дихроизъм много наподобява този на абсорбционния коефициент, но припокриването на двата максимума е по-слабо изразено. Резултатите от сравнението на трите спектъра са дадени на табл.2. Приблизително еднаквото разположение на трите структури и в трите спектъра подсказва за наличието на общ механизъм за тяхното формиране, който явно е свързан с наличието на примесните кобалтови йони Co^{2+} .

Спектър на	Късовълнов компонент	Среден компонент	Дълговълнов компонент
Кръгов дихроизъм	470 nm (максимум)	500 nm (коляно)	520 nm (максимум)
Абсорбционен коефициент	470 nm (коляно)	500 nm (прип. макс.)	520 nm (прип. макс.)
Линен дихроизъм	475 nm (коляно)	490 nm (максимум)	525 nm (максимум)

Табл.2. Основни спектрални компоненти в трите спектъра.

Изследвани са и абсорбционните ефекти около ръба на поглъщане на чисти и легирани (с Ni или Co) монокристали $\text{MgSO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Експериментите са проведени с линейно поляризирана светлина с $\vec{E} \perp \vec{c}$ и $\vec{E} \parallel \vec{c}$ в направление $(1\bar{2}10)$ с образци от чист и легиран с кобалт или никел $\text{MgSO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [11]. Количеството на примесите е оценено на 0,17 тегловни % и за двата типа примеси. Абсорбционните спектри са снети в областта на фундаменталния ръб – диапазона $208 \div 230 \text{ nm}$ за чистия $\text{MgSO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{MgSO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}:\text{Ni}$ и $200 \div 280 \text{ nm}$ за $\text{MgSO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}:\text{Co}$. Вълновият вектор на падащата светлина е съответно $\vec{k} \parallel (1\bar{2}10)$ и $\vec{k} \perp \vec{c}$. Спектралните позиции на фундаменталния ръб на чистия и дотирания $\text{MgSO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ за двете поляризации $\vec{E} \perp \vec{c}$ и $\vec{E} \parallel \vec{c}$ са приведени в табл.3.

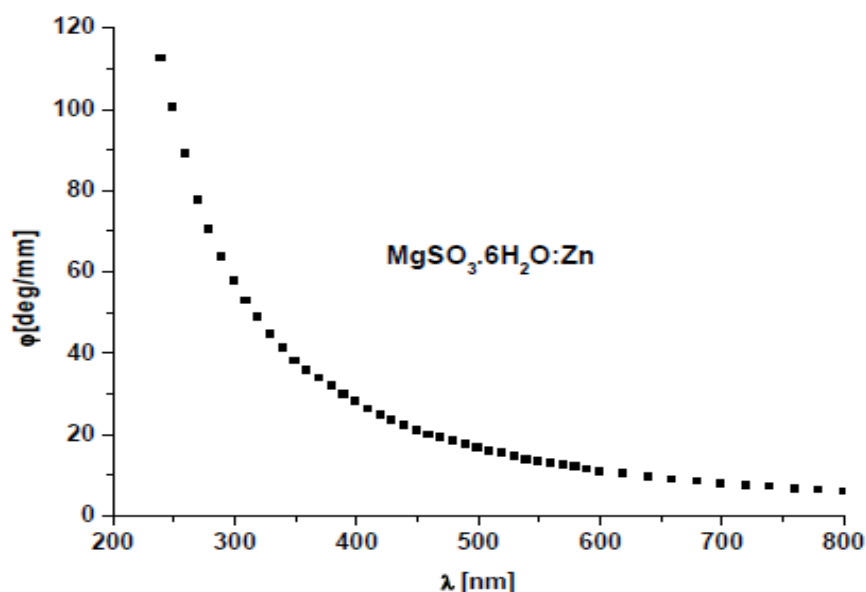
Образец	$\vec{E} \parallel \vec{c}$	$\vec{E} \perp \vec{c}$
$\text{MgSO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	216.7 nm	221.7 nm
$\text{MgSO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}:\text{Ni}$	221.5 nm	223.4 nm
$\text{MgSO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}:\text{Co}$	233.6 nm	256.9 nm

Табл.3. Спектрална позиция на фундаменталния ръб на чист и дотиран $\text{MgSO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ за $\vec{E} \perp \vec{c}$ и $\vec{E} \parallel \vec{c}$.

Вижда се, че влиянието на примесите от кобалт и никел върху абсорбционните спектри в зоната на фундаменталния ръб е значително и за двете поляризации. Наличието на примеси предизвиква отместване на спектралната позиция на фундаменталния ръб към дълговълновата част на спектъра. Оптичната структура на поглъщането за $\vec{E} \perp \vec{c}$ и в трите случая има дублетен характер. Добре изразеният линеен дихроизъм ($\Delta\alpha$) се дължи на анизотропията на кристала, но се повлиява съществено и от наличието на примесите.

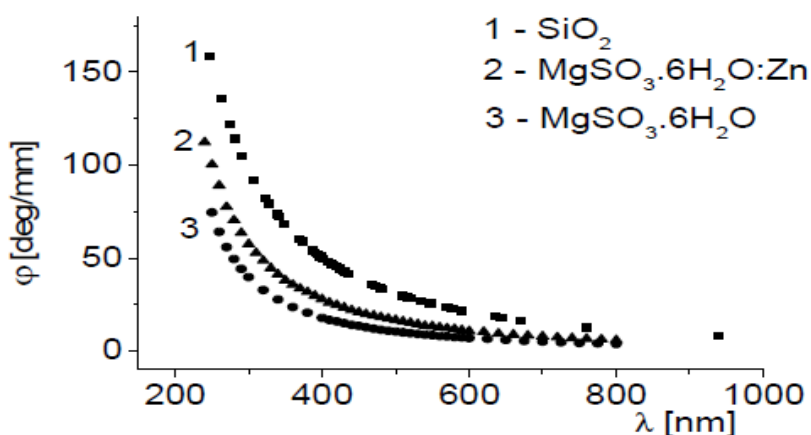
Монокристалите $\text{MgSO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}:\text{Zn}$ проявяват оптична активност, изразяваща се като въртене на равнината на поляризация в направление (0001) (по направление на оптичната ос \vec{c} на кристала) [12]. Изследвани са образци $\text{MgSO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}:\text{Zn}$ с дебелина 10 mm, с полирани повърхнини в направление (0001) . Спектърът на ъгъла на оптично въртене е снет в диапазона $250 \div 800 \text{ nm}$. Получената зависимост $\varphi(\lambda)$ е представена на фиг.21. Графиката показва монотонно нарастване на ъгъла на въртене на равнината на поляризация с намаляването на дължината на вълната, като максимумът се достига при фундаменталния ръб на поглъщане.

Коефициентът на поглъщане на $\text{MgSO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}:\text{Zn}$ в спектралния диапазон $250 \div 800 \text{ nm}$ е малък и сходен с този на чистия $\text{MgSO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.



Фиг.21. Спектър на ъгъла на оптично въртене на $\text{MgSO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}:\text{Zn}$.

За оценка на влиянието на примесия Zn върху ъгъла на въртене φ , на фиг.22 са приведени още спектрите $\varphi(\lambda)$ на чистия $\text{MgSO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, както и този на кварца, взет от литературата [13], който служи за сравнение. То показва, че ъгълът на оптично въртене на $\text{MgSO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}:\text{Zn}$ е по-голям от този на $\text{MgSO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в изследвания спектрален диапазон $250 \div 800 \text{ nm}$, като и двата материала са дясно въртящи. По отношение на кварца ъглите им на въртене са сравними, но по-малки в целия разглеждан диапазон [А3].



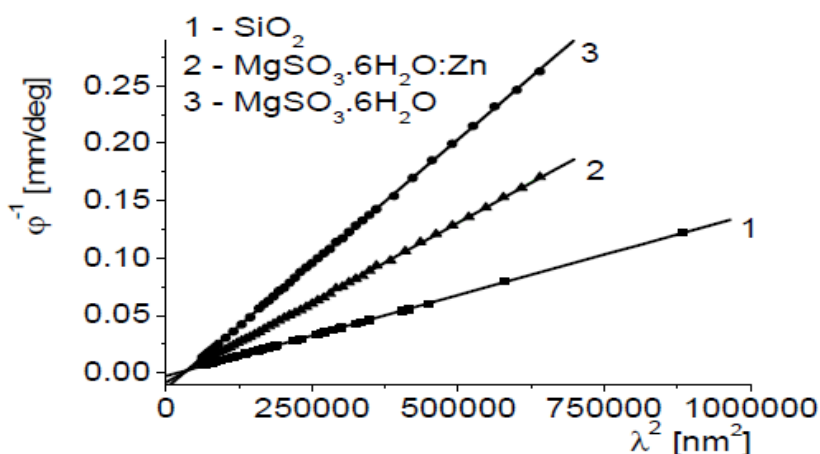
Фиг.22. Спектри на ъгъла на оптично въртене на $\text{MgSO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgSO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}:\text{Zn}$ и SiO_2 .

Спектърът на ъгъла на въртене на равнината на поляризация на оптично активните кристали има сложен характер. По тази причина

зависимостта $\varphi(\lambda)$ е неудобна за директен анализ, а се използва предложението от Кизелъ [13] метод на трансформация на тази зависимост в $1/\varphi = f(\lambda^2)$. Тази трансформация използва модифицираната формула на Друде

$$1/\varphi = A\lambda^2 + B, \quad (3)$$

където A и B са константи и представлява линейна функция по отношение на λ^2 . Според теорията тази формула може да се използва в спектрални области, където поглъщането е пренебрежимо малко и жиротропния параметър е реален. Формулата на Друде може да се използва и като критерий за оценка, при отклонения от линейната зависимост, на влиянието на примесите или за структурни дефекти в кристалната решетка. Прилагането на (3) върху спектрите на оптично въртене на $\text{MgSO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgSO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}:\text{Zn}$ и SiO_2 е показано на фиг.23. Графиките показват линейна зависимост на $1/\varphi$ и за трите разглеждани вещества в спектралния диапазон $250 \div 800 \text{ nm}$ и са в съгласие с формулата на Друде.



Фиг.23. Зависимости $1/\varphi = f(\lambda^2)$ за $\text{MgSO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgSO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}:\text{Zn}$ и SiO_2 .

Анализът на абсорбционните спектри на макро монокристалите $\text{MgSO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – чисти и с примеси е свързан с електронната структура на съединението. От химична гледна точка $\text{MgSO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ е координационно съединение. Характерно за тези съединения е наличието на висока симетрия и присъствието на един атом в централно положение. Общото при тях е, че електроните участващи в химичната връзка принадлежат само на единия реагент преди образуването на съединението, т.е. връзката е донорно-акцепторна.



Приемащия електронната двойка реагент (акцептора) много често е метален йон (M) с различна степен на окисление – M^+ , M^{2+} , M^{3+} и т.н. Другият реагент (донора) може да са молекули или йони, които имат свободна (не участваща в друго свързване) електронна двойка във валентния си електронен слой. Донорите е прието да се наричат лиганди (L), а типът на образуваното съединение се означава като ML_n , където n е броя на лигандите (не задължително от един тип), които влизат в координационната сфера на M.

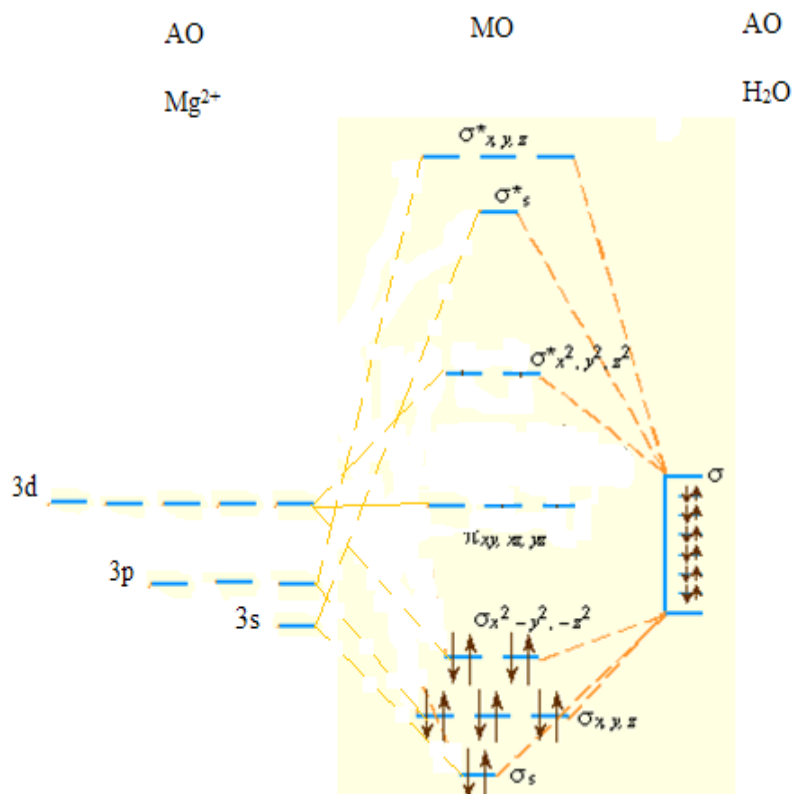
Следователно по-правилното изписване на $MgSO_3 \cdot 6H_2O$ е $[Mg(H_2O)_6]SO_3$, тъй като дава информация за структурата му. Във воден разтвор съединението дисоциира на йони, съответно като $[Mg(H_2O)_6]^{2+}$ и SO_3^{2-} .

Намирането на електронната структура на координационните съединения е сложна квантово-химична задача, която и днес няма задоволително решение. Използват се различни приближени методи за нейното решаване – метод на валентните връзки, теория на кристалното поле, метод на молекулните орбитали. Съчетаването на последните два метода се нарича теория на лигандното поле.

Да разгледаме октаедричния комплекс $[Mg(H_2O)_6]^{2+}$, в който всяка водна молекула (H_2O) може да образува само една σ -връзка с централния йон Mg^{2+} . Шесте σ -орбитали на лигандите се обединяват в шест групови орбитали, всяка от които може да се припокрие само с една от атомните орбитали на йона, насочени към върховете на октаедъра: $d_{x^2-y^2}$, d_z^2 , p_x , p_y , p_z и s . Припокриването на тези орбитали (по двойки) води до образуването на една свързваща молекулна орбитала (СМО) и една антисвързваща молекулна орбитала (АСМО). Орбиталите d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} не са насочени към върховете на октаедъра, за това те не участват в образуването на σ -молекулни орбитали и остават несвързващи молекулни орбитали (НСМО) (фиг.24).

Електронните двойки на лигандите заемат СМО. Подобна схема на запълване може да се използва и при 3s- и 3p-елементите (като централен йон), като техните електрони заемат несвързващите и антисвързващите σ^* -орбитали. Липсата на структури и малката стойност на коефициента на абсорбция α и за двете поляризации на падащата линейно поляризирана светлина (фиг.9 и фиг.10) в диапазона 400÷ 900 nm може да се обясни с отсъствието на електронни преходи в $[Mg(H_2O)_6]^{2+}$ поради запълването на

всички СМО с електрони, което сигурно е изпълнено и за МО на SO_3^{2-} йона.

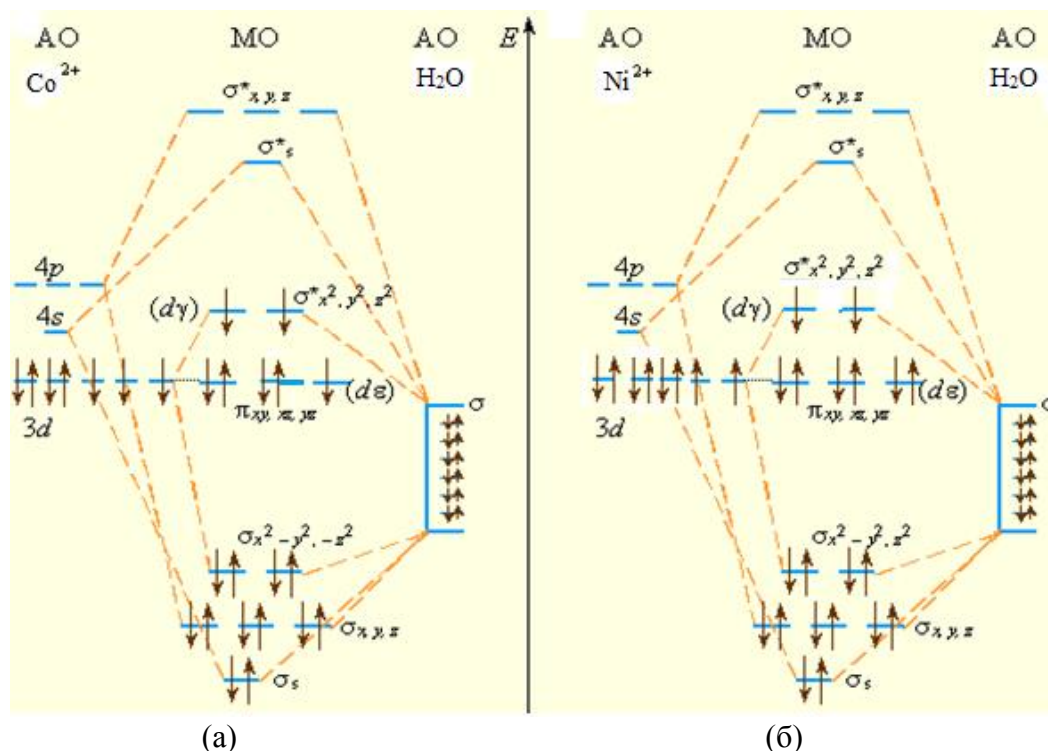


Фиг.24. Схема на запълване на МО на $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$.

Наблюдаваната промяна в поведението на α в диапазона 900÷ 1200 nm се обяснява с вибрационни преходи във водните молекули [14]. Снети са абсорбционните спектри на $\text{MgSO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{MgSO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} : \text{Ni}$ в спектралната област 900÷1225 nm с линейно поляризирана светлина (с $\vec{E} \perp \vec{c}$ и $\vec{E} \parallel \vec{c}$) при стайна температура, като светлината се разпространява в направление $(10\bar{1}0)$. Наличието на примесни йони на Ni^{2+} много слабо влияе на поглъщането и линейния дихроизъм в разглеждания спектрален диапазон и в областта 1000÷1200nm може да се пренебрегне.

Влиянието на примесните йони на Co^{2+} и Ni^{2+} в спектъра на поглъщане се проявява най-силно в областта 400 ÷ 900 nm [A4] . И двата вида йони са от същия изоморфен ред на магнезиевите йони Mg^{2+} и ги заместват в октаедрите $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. Това предположение се основава на близкия йонен радиус на Mg^{2+} , Co^{2+} и Ni^{2+} , както и на кристалната структура на $\text{CoSO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{NiSO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, установена в [2]. Октаедричните комплекси $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ и $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ съществено се различават по

запълването на молекулните орбитали (МО) с електрони от октаедричния комплекс $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, тъй като Co и Ni принадлежат на групата на d-елементите. Схемата на запълване на МО на двата комплекса е дадена на фиг.25.

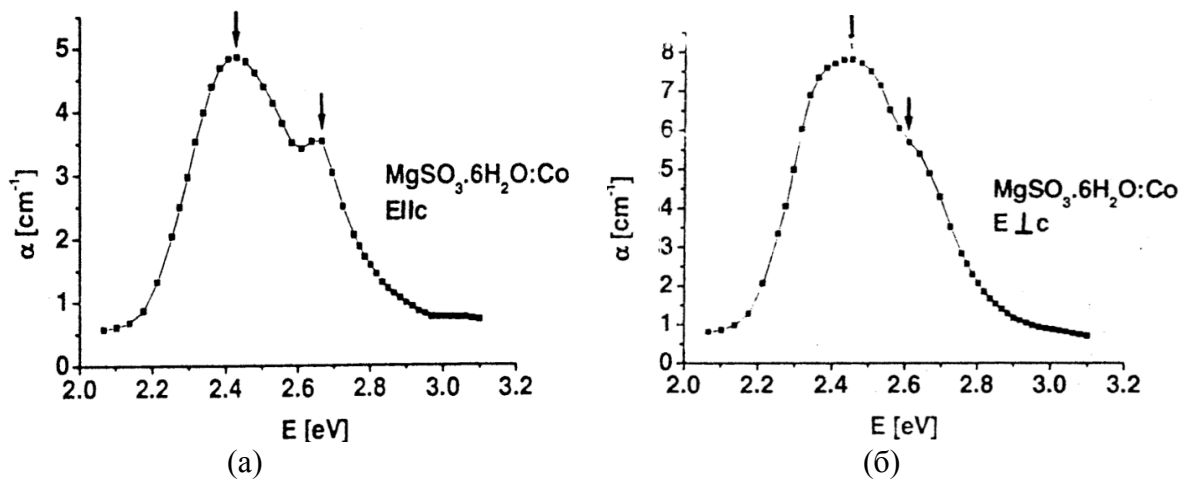


Фиг.25. Схема на запълване на МО на $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ (а) и $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ (б).

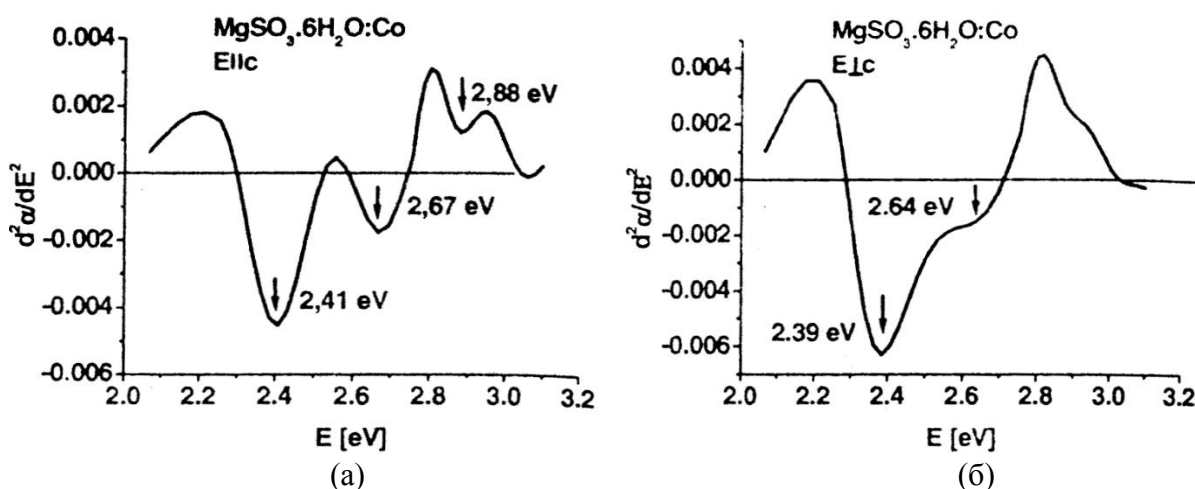
Абсорбционният спектър на $\text{MgSO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}:\text{Co}$, представен като $\alpha(E)$, където E е енергията на светлинните кванти в [eV], за двете поляризации на падащата светлина – $\vec{E} \perp \vec{c}$ и $\vec{E} \parallel \vec{c}$, е даден на фиг.26 в спектралната област $2.06 \div 3.1$ eV. И при двете поляризации се наблюдават добре изразени структури, свързани с електронни преходи в комплекса $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. Сложната картина се получава от припокриването на няколко спектрални линии с различни амплитуди. Броят им може да се определи от графиката на първата производна $d\alpha/dE$, а точното им положение – от втората производна $d^2\alpha/dE^2$ (фиг.27).

Графиката на втората производна $d^2\alpha/dE^2$ дава наличието на три линии на поглъщане – 2.41 eV (19400 cm^{-1} , $\lambda = 514 \text{ nm}$), 2.67 eV (21500 cm^{-1} , $\lambda = 464 \text{ nm}$) и 2.88 eV (23200 cm^{-1} , $\lambda = 430 \text{ nm}$) за $\vec{E} \parallel \vec{c}$ и две линии за $\vec{E} \perp \vec{c}$, съответно при 2.39 eV (19300 cm^{-1} , $\lambda = 518 \text{ nm}$) и 2.64 eV (21300

cm^{-1} , $\lambda = 469 \text{ nm}$). Третият преход (при 2.88 eV) вероятно е забранен за $\vec{E} \perp \vec{c}$. Според [15] спектърът на $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ се състои от три спектрални ивици: 8000 cm^{-1} , 19600 cm^{-1} , 21000 cm^{-1} (стр.244). Първата – 8000 cm^{-1} , се намира в близката инфрачервена област ($\lambda = 1250 \text{ nm}$) и е извън разглежданите графики.



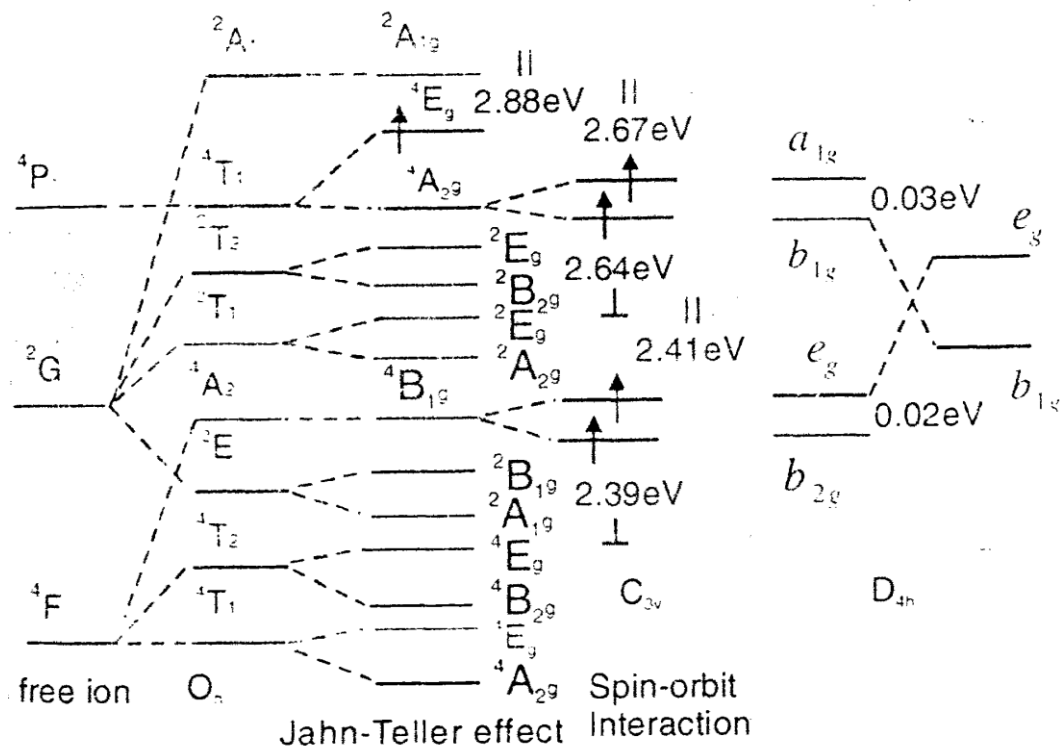
Фиг.26. Абсорбционни спектри на $\text{MgSO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}:\text{Co}$ за $\vec{E} \parallel \vec{c}$ (а) и $\vec{E} \perp \vec{c}$ (б).



Фиг.27. Графики на вторите производни $d^2\alpha/dE^2$ за $\vec{E} \parallel \vec{c}$ (а) и $\vec{E} \perp \vec{c}$ (б).

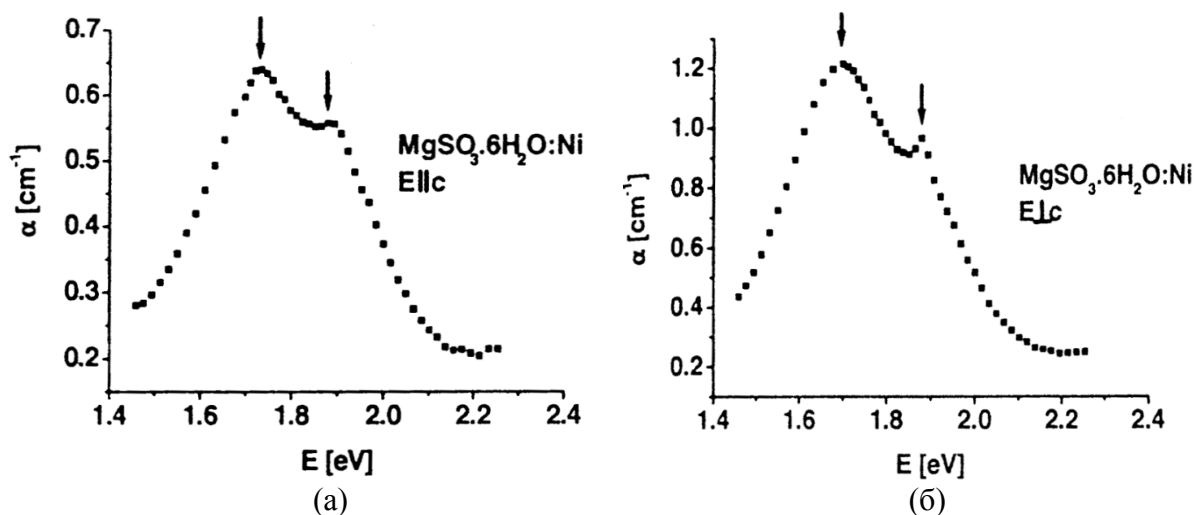
От теорията на координационните съединения е известно, че при тези от тях, с електронна конфигурация на d-слоя d^1 , d^2 , d^4 , d^7 и d^9 се проявява ефектът на Ян – Телер от първи род. Той се изразява в деформация на октаедрите – удължаване или скъсяване по една от осите и снемане на израждането на орбиталите по енергия. Деформацията е най-силно изразена при асиметрично запълване на e_g -орбиталите – при d^7 и d^9 конфигурациите. Йонът Co^{2+} спада към d^7 , с конфигурация в

октаедричното лигандно поле $t_{2g}^5 e_g^2$ (фиг.25а). Орбиталите t_{2g} (d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}) не са запълнени изцяло, а орбиталите e_g ($d_{x^2-y^2}$ и d_{z^2}) са с по един електрон (по правилото на Хунд) и комплексът $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ е високо-спинов. Ефектът на Ян – Телер намалява симетрията на комплекса ML_6 от O_h като го трансформира в ML_4X_2 със симетрия D_{4h} (C_{3v} с отчитане на спин-орбиталното взаимодействие). По-ниската симетрия D_{4h} води до разцепването на t_{2g} и e_g на четири групи орбитали – a_{1g}, b_{1g}, b_{2g} и e_g , като e_g остава двукратно изродена. Отделно спин-орбиталното взаимодействие разцепва нивата ${}^4\text{B}_{1g}$ (${}^4\text{A}_2$) и ${}^4\text{A}_{2g}$ (${}^4\text{T}_1$) на две поднива, на които се реализират наблюдаваните преходи за $\vec{E} \parallel \vec{c}$ и $\vec{E} \perp \vec{c}$ в Co^{2+} (фиг.28).

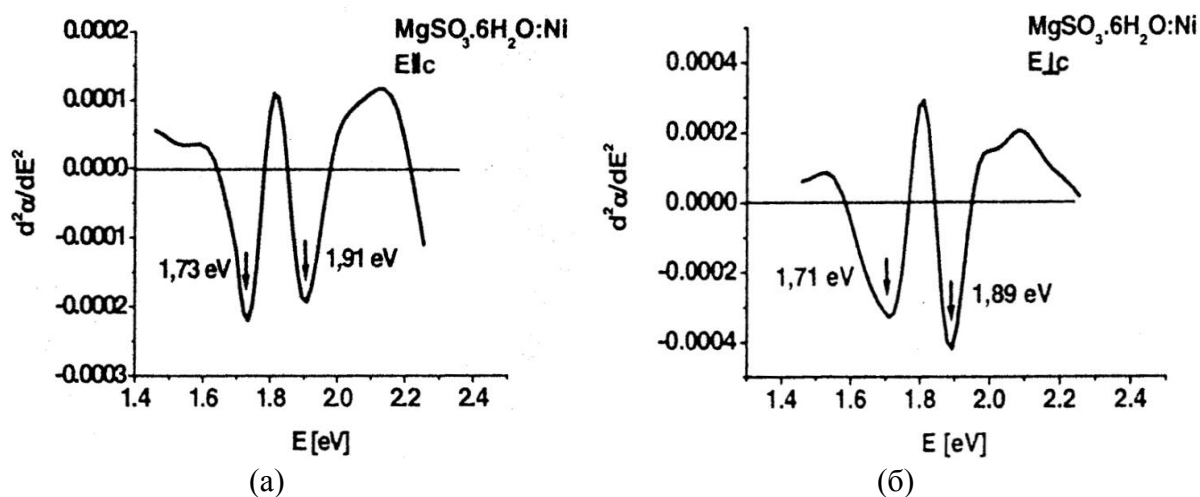


Фиг.28. Схема на енергетичните преходи в $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$.

Абсорбционният спектър на $\text{MgSO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}:\text{Ni}$, представен като $\alpha(E)$, за двете поляризации на падащата светлина – $\vec{E} \perp \vec{c}$ и $\vec{E} \parallel \vec{c}$, е даден на фиг.29 в спектралната област $1.46 \div 2.26$ eV. И при двете поляризации се наблюдават добре изразени сходни структури, свързани с електронни преходи в комплекса $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. И в този случай се наблюдава припокриване на спектрални линии с различни амплитуди. Броят им се определя от графиката на първата производна $d\alpha/dE$, а точното им положение – от втората производна $d^2\alpha/dE^2$ (фиг.30).



Фиг.29. Абсорбционни спектри на $\text{MgSO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}:\text{Ni}$ за $\vec{E} \parallel \vec{c}$ (а) и $\vec{E} \perp \vec{c}$ (б).

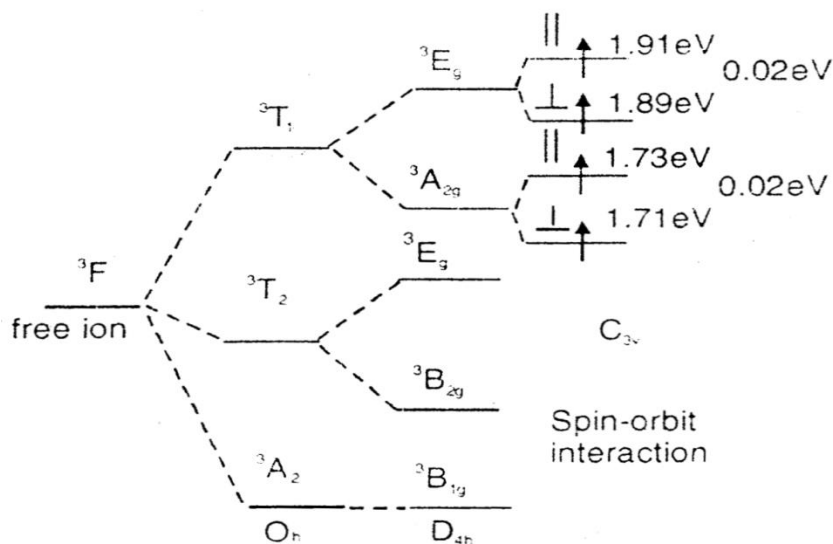


Фиг.30. Графики на вторите производни $d^2\alpha/dE^2$ за $\vec{E} \parallel \vec{c}$ (а) и $\vec{E} \perp \vec{c}$ (б).

Графиката на втората производна $d^2\alpha/dE^2$ дава наличието на две линии на поглъщане и при двете поляризации – 1.73 eV (13950 cm^{-1} , $\lambda = 716 \text{ nm}$) и 1.91 eV (15400 cm^{-1} , $\lambda = 649 \text{ nm}$) за $\vec{E} \parallel \vec{c}$, както и 1.71 eV (13800 cm^{-1} , $\lambda = 725 \text{ nm}$) и 1.89 eV (15250 cm^{-1} , $\lambda = 656 \text{ nm}$) за $\vec{E} \perp \vec{c}$. Според [16] спектърът на $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ се състои от три спектрални ивици: 8500 cm^{-1} , 15400 cm^{-1} , 26000 cm^{-1} (стр.93). Първата – 8500 cm^{-1} , се намира в близката инфрачервена област ($\lambda = 1176 \text{ nm}$), а последната е в ултравиолетовата област ($\lambda = 384 \text{ nm}$). И двете са извън разглежданите графики.

Йонът Ni^{2+} е d^8 , с конфигурация в октаедричното лигандно поле $t_{2g}^6 e_g^2$ (фиг.25б). Орбиталите $t_{2g} (d\epsilon) - (d_{xy}, d_{xz}, d_{yz})$ са запълнени изцяло, а

орбиталите e_g (dy) – ($d_{x^2-y^2}$ и d_{z^2}) са с по един електрон (по правилото на Хунд) и комплексът $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ е високо-спинов. Основното състояние е ${}^3A_{2g}({}^3F)$. Възможните преходи [16] са съответно: ${}^3A_{2g}({}^3F) \rightarrow {}^3T_{2g}({}^3F)$, ${}^3A_{2g}({}^3F) \rightarrow {}^3T_{1g}({}^3F)$ и ${}^3A_{2g}({}^3F) \rightarrow {}^3T_{1g}({}^3P)$. В диапазона $\lambda = 400 \div 900 \text{ nm}$ се реализира преходът ${}^3A_{2g}({}^3F) \rightarrow {}^3T_{1g}({}^3F)$, следователно наблюдаваните структури на фиг.29 се явяват фина структура на този преход, получена от разцепването на терма ${}^3T_{1g}({}^3F)$. Най-вероятната причина за това е деформация на октаедъра [15], (стр.274) и намаляване на симетрията на комплекса от O_h (ML_6) на D_{4h} (ML_4X_2). (C_{3v} с отчитане на спин-орбиталното взаимодействие.) Последното разцепва нивата ${}^3A_{2g}({}^3T_1)$ и ${}^3E_g({}^3T_1)$ на по две поднива (фиг.31). Енергетичната разлика и при двете поднива е 0.02 eV.



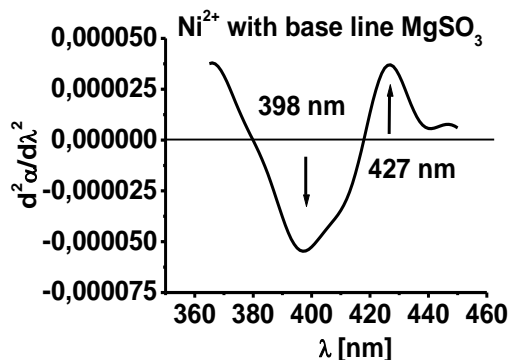
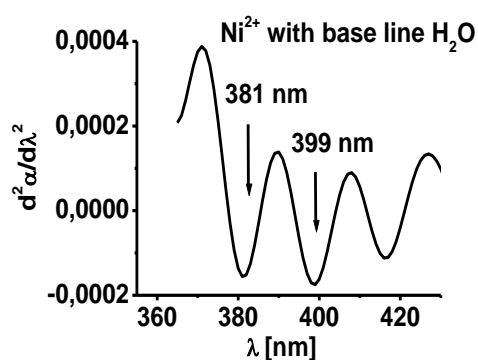
Фиг.31. Схема на енергетичните преходи в $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$.

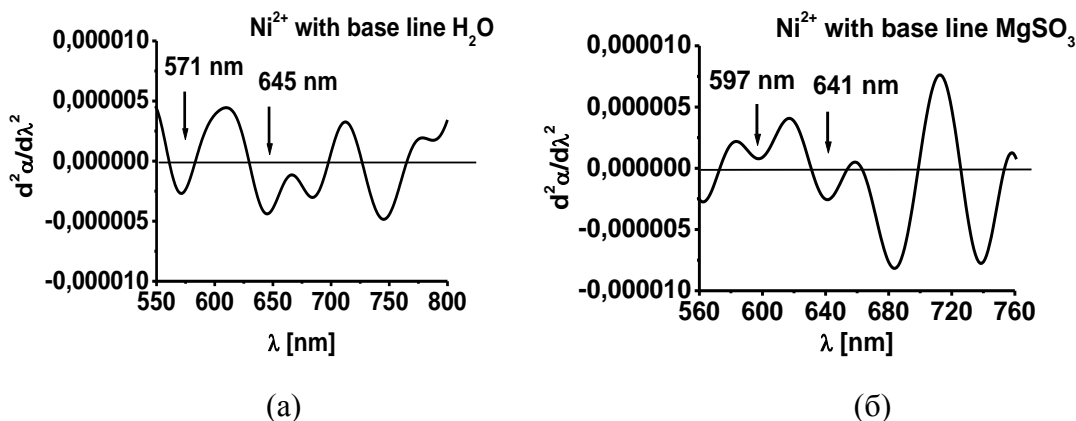
Глава 4 разглежда оптичните свойства на разтвори на $\text{MgSO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ с примеси на Co, Ni и Cr и техни комбинации. Израстването на монокристали $\text{MgSO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, като технология, може да се счита за изяснено, което дава възможност за организиране на постоянното им производство. Във видимата част на спектъра на поглъщане на $\text{MgSO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ не се наблюдават собствени линии на абсорбция, а само на примесните елементи, ако има такива. Това дава възможност да се моделира спектъра на поглъщане, в зависимост от нуждите, като се вкарват изоморфно примесни йони в окислително състояние $2+$ (M^{2+}) в кристалната решетка на $\text{MgSO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, като е желателно те да образуват комплекси от типа $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. На тези условия отговарят много d- и f-елементи. Получаването на нов тип примесен кристал $\text{MgSO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}:\text{M}$ е свързано с

много експерименти – от получаването на качествени зародиши до израстването на големи монокристали. Като време този процес отнема месеци, а понякога и години. Интерес би представлявало и едновременното легиране с два примеса с еднаква или различна концентрация по отношение на магнезиевите йони.

Много по-лесно е да се получат ненаситени водни разтвори $\text{MgSO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}:\text{M}$ с ниска концентрация на примеса (поради малката разтворимост на повечето сулфити). Изследването на техните спектри на поглъщане би дало предварителна информация за това какви линии на абсорбция да се очакват в кристалната им форма. За целта е необходимо да се изследват абсорбционните спектри на водните разтвори на $\text{MgSO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}:\text{Co}$ и $\text{MgSO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}:\text{Ni}$ и да се сравнят получените спектри с тези на кристалните форми.

Изследваните разтвори са приготвени по същия начин, както при разтворите за получаване на зародиши, но с ниска концентрация на субстанциите, за да се избегне кристализация. Никеловият примес участва като $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, който внася готови комплекси $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ в разтвора. За снемане на абсорбционните спектри се използва същата опитна постановка както при кристалите, като на мястото на кристала е поставена кювета с $d = 0.995 \text{ cm}$. Снети са спектрите в два поддиапазона – при $\lambda = 360 \div 460 \text{ nm}$ и $\lambda = 550 \div 800 \text{ nm}$ [A5], като от тях са извадени спектрите на поглъщане на: а) дестилирана вода (H_2O); и б) воден разтвор на $\text{MgSO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – чист (без Ni^{2+}). Получените разликови спектри са с много малки стойности на α . Наблюдава се припокриване на спектални линии с различни амплитуди. Броят им се определя от графиката на първата производна $d\alpha/d\lambda$, а точното им положение – от втората производна $d^2\alpha/d\lambda^2$ (фиг.32).





Фиг.32. Графики на производните $d^2\alpha/d\lambda^2$ по отношение на H_2O (а) и $MgSO_3 \cdot 6H_2O$ (б) в спектралните области $\lambda = 360 \div 460$ nm и $\lambda = 550 \div 800$ nm

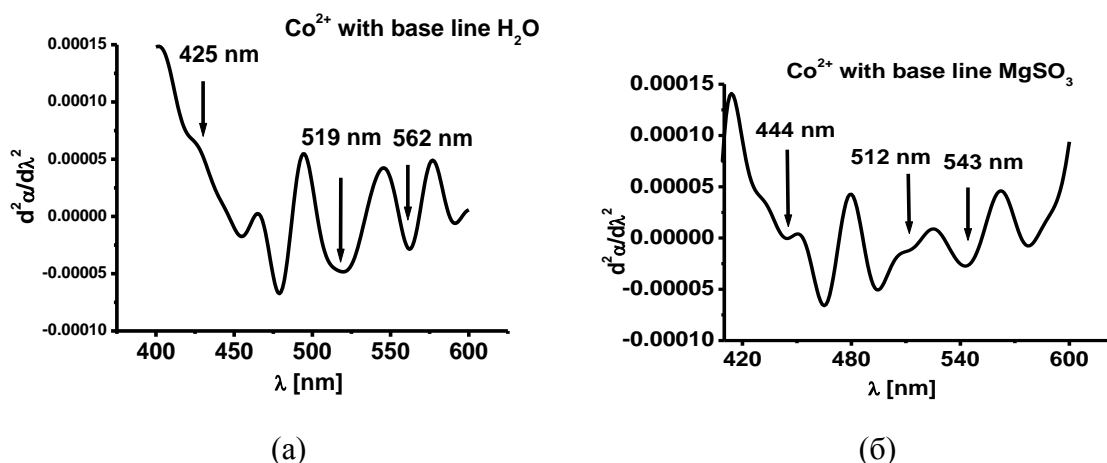
При комплексът $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ могат да се наблюдават три ивици на поглъщане, които са свързани с преходите ${}^3A_{2g}({}^3F) \rightarrow {}^3T_{2g}({}^3F)$, ${}^3A_{2g}({}^3F) \rightarrow {}^3T_{1g}({}^3F)$ и ${}^3A_{2g}({}^3F) \rightarrow {}^3T_{1g}({}^3P)$. В нашия случай преходите на електроните в $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ са два както следва: ${}^3A_{2g}({}^3F) \rightarrow {}^3T_{1g}({}^3F)$ (в спектралната област $550 \div 800$ nm) и ${}^3A_{2g}({}^3F) \rightarrow {}^3T_{1g}({}^3P)$ (в спектралната област $360 \div 460$ nm). Графиките на фиг.32 дават линии на поглъщане при 381 nm, 399 nm, както и при 571 nm, 645 nm по отношение на H_2O . Съответно 398 nm, 427 nm и 597 nm, 641 nm по отношение на $MgSO_3 \cdot 6H_2O$. Според [A5] линиите на поглъщане на $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ в разглежданите диапазони са $\lambda = 384$ nm и $\lambda = 649$ nm. В кристалът $MgSO_3 \cdot 6H_2O:Ni$ наблюдаваните линии са $\lambda = 716$ nm и $\lambda = 649$ nm за $\vec{E} \parallel \vec{c}$, както и $\lambda = 725$ nm и $\lambda = 656$ nm за $\vec{E} \perp \vec{c}$. За удобство всички данни са дадени в табл.4.

$[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ в средата на:	Спектрална област	
	360 ÷ 460 nm	550 ÷ 800 nm
дестилирана H_2O	381 nm, 399 nm	571 nm, 645 nm
разтвор $MgSO_3 \cdot 6H_2O$	398 nm, 427 nm	597 nm, 641 nm
кристал $MgSO_3 \cdot 6H_2O:Ni$	400 nm, 440 nm	649 nm, 716 nm 656 nm, 725 nm 650 nm, 730 nm
Според [16]	384 nm	649 nm

Табл.4. Линии на поглъщане на $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ в различни среди.

Сравнението на данните показва, че няма съществена разлика в поглъщането на комплекса $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ във воден разтвор на $\text{MgSO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и в кристала $\text{MgSO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}:\text{Ni}$. Линията около 400 nm се проявява и в трите случая, като в среда на $\text{MgSO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ се разцепва (линиите 427 nm и 440 nm). Същото се наблюдава и при линията 650 nm.

Подобна схема на изследване е използвана при разтворите $\text{MgSO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ с кобалтови йони Co^{2+} . Кобалтовият примес участва като $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, който внася готови комплекси $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ в разтвора. Снетите спектри са в диапазона $\lambda = 400 \div 600$ nm, както и в предния случай от тях са извадени спектрите на поглъщане на дестилирана вода (H_2O) и воден разтвор на $\text{MgSO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – чист (без Co^{2+}). Получените разликови спектри също са с много малки стойности на α . На фиг.33 е показана изчислената втора производна $d^2\alpha/d\lambda^2$ на коефициента на поглъщане.



Фиг.33. Графики на производните $d^2\alpha/d\lambda^2$ по отношение на H_2O (а) и $\text{MgSO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (б) в спектралната област $\lambda = 400 \div 600$ nm

Според [15] спектърът на $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ се състои от три спектрални ивици: 8000 cm^{-1} ($\lambda = 1250 \text{ nm}$), 19600 cm^{-1} ($\lambda = 510 \text{ nm}$), 21000 cm^{-1} ($\lambda = 476 \text{ nm}$) (стр.244). Първата – 8000 cm^{-1} , се намира в близката инфрачервена област и е извън разглежданите графики. Данни за спектъра на поглъщане без да се правят корекции по отношение поглъщането на водата и разтворът на $\text{MgSO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ са приведени в [А6]. В диапазона $\lambda = 400 \div 600$ nm се реализират преходите ${}^4\text{T}_1 ({}^4\text{F}) \rightarrow {}^4\text{A}_2 ({}^4\text{F})$ и ${}^4\text{T}_1 ({}^4\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_1 ({}^4\text{P})$. Графиките на фиг.33 дават линии на поглъщане при 425 nm, както и при 519 nm, 562 nm по отношение на H_2O . Съответно 444 nm и 512 nm, 543 nm по отношение на $\text{MgSO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Без да се правят корекции по отношение

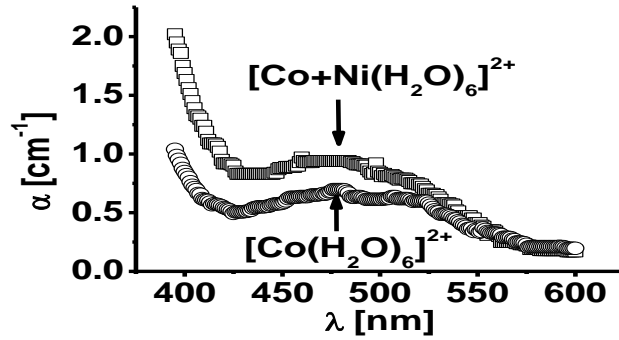
поглъщането на водата и разтворът на $\text{MgSO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ получаваме 456 nm, 479 nm и 519 nm, като тези данни са потвърдени и в [A7]. В кристалът $\text{MgSO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} : \text{Co}$ наблюдаваните линии са $\lambda = 465 \text{ nm}$ и $\lambda = 500 \text{ nm}$ за $\vec{E} \parallel \vec{c}$, както и $\lambda = 470 \text{ nm}$ и $\lambda = 500 \text{ nm}$, $\lambda = 520 \text{ nm}$ за $\vec{E} \perp \vec{c}$. За удобство всички данни са дадени в табл.5.

[$\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6$] ²⁺ в средата на:	Спектрална област	
	400 ÷ 500 nm	500 ÷ 600 nm
дестилирана H_2O	425 nm	519 nm, 562 nm
разтвор $\text{MgSO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	444 nm	512 nm, 543 nm
Според [A6]	456 nm, 479 nm	519 nm
кристал $\text{MgSO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} : \text{Co}$	465 nm, 470 nm	500 nm, 500 nm, 520 nm
Според [15]	476 nm	510 nm

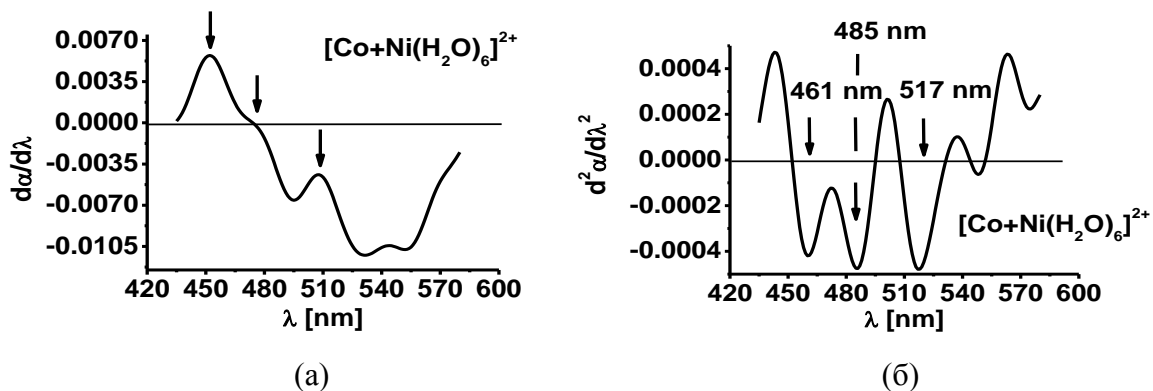
Табл.5. Линии на поглъщане на $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ в различни среди.

Сравнението на данните показва, че няма съществена разлика в поглъщането на комплекса $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ във воден разтвор на $\text{MgSO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и в кристала $\text{MgSO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} : \text{Co}$. Линията около 470 nm се проявява в трите последни случая, като в среда на $\text{MgSO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ се разцепва (линиите 456-465 nm и 470-479 nm). Същото се наблюдава и при линията 510 nm.

Направен е анализ на абсорбционния спектър на разтвор $\text{MgSO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} : \text{Co} + \text{Ni}$. Използваният разтвор е получен подобно на предните два случая и е с ниска концентрация на участващите компоненти. Това е необходимо както за да се избегне кристализация, така и да може да се счита, че двата типа комплекси - $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ и $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ не взаимодействат по между си в разтвора. Полученият спектър на поглъщане е даден на фиг.34. в диапазона $\lambda = 400 \div 600 \text{ nm}$ [A6]. За сравнение на фигурата е начертан и спектъра на поглъщане на $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. Вижда се, че добавянето на $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ в разтвора с $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ води до съществено увеличение на поглъщането особено при по-малките дължини на вълните. Аналогично на предните два случая са изчислени първата и втората производни на спектъра на поглъщане на $[\text{Co} + \text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. Резултатът е даден на фиг.35. Според фиг.35б) спектърът на комплекса съдържа линиите 461 nm, 485 nm и 517 nm.



Фиг.34. Спектри на поглъщане на комплексите $[\text{Co}+\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ и $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ в спектралната област $400 \div 600 \text{ nm}$

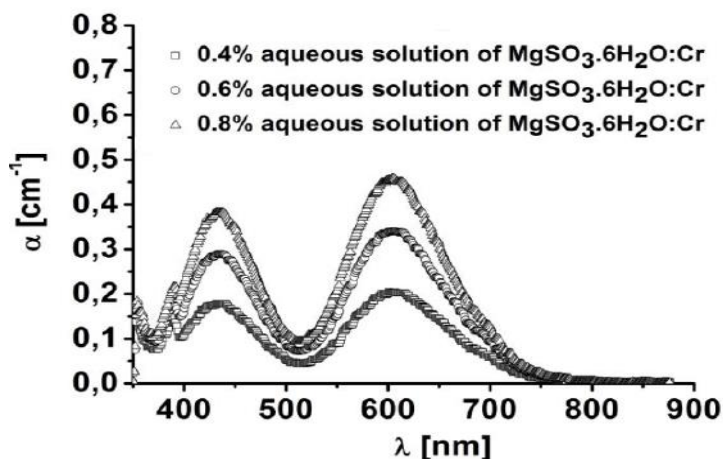


Фиг.35. Изчислена първа (а) и втора (б) производна на коефициента на поглъщане за комплекса $[\text{Co}+\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$

Сравнението на тези стойности с намиращите се в Табл.4 и Табл.5 показва, че и трите наблюдавани линии трябва да са на $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, като получените стойности са в рамките на допустимите отклонения. Това означава, че наличието на $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ в разтвора, при тези ниски концентрации, не променя съществено положението на линиите на поглъщане на комплекса $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, но увеличава самото поглъщане. Вероятно същото се отнася и за линиите на $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, т.е. спектърът на поглъщане на разтвора с $[\text{Co}+\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ съдържа линиите на поглъщане на двата съставляващи комплекса, които остават неповлияни едни от други. Дали това остава вярно и за кристалите $\text{MgSO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}:\text{Co}+\text{Ni}$ предстои да се установи при снемане на абсорбционния им спектър. Зародиши за израстване на такива кристали с равни (а и с различни) концентрации на Ni^{2+} и Co^{2+} вече са подготвени. Получаването на макро монокристали $\text{MgSO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}:\text{Co}+\text{Ni}$ ще бъде реализирано в близко бъдеще.

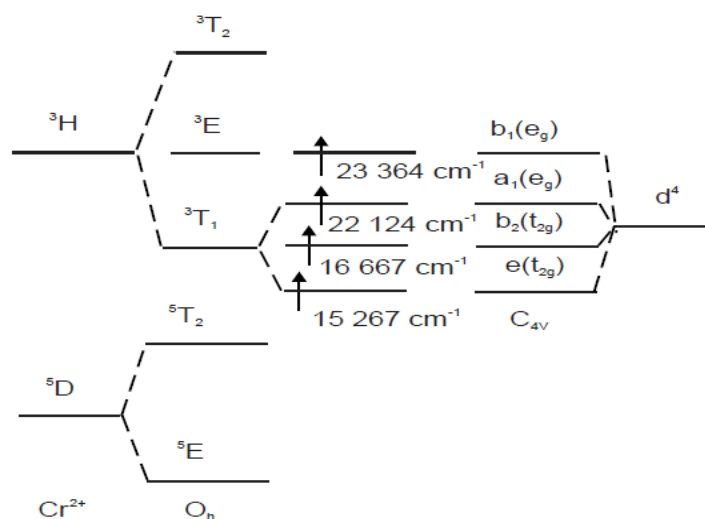
За изследване на поглъщането на комплекса $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ в среда на $\text{MgSO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ са приготвени три разтвора с ниска нарастваща концентрация

– 0.4%, 0.6% и 0.8%. Субстанцията съдържаща легиращия елемент в разтворите е $\text{CrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Абсорбционните спектри, снети в спектралния диапазон $375 \div 900 \text{ nm}$, са показани на фиг.36, като поглъщането нараства с нарастването на концентрацията на примеса [A8]. Аналогично на предишните разглеждания са изчислени първите и вторите производни на спектрите на поглъщане за трите концентрации на хромни йони Cr^{2+} . Те показват наличието на четири ивици на поглъщане, локализирани в интервалите $426 \div 430 \text{ nm}$, $448 \div 456 \text{ nm}$, $596 \div 604 \text{ nm}$ и $651 \div 659 \text{ nm}$.



Фиг.36. Спектри на поглъщане на комплекса $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ в спектралната област $375 \div 900 \text{ nm}$

Cr^{2+} има четири d-електрона в най-външния си електронен слой, т.е. има конфигурация d^4 , които в октаедрично обкръжение се разпределят като $t_{2g}^3 e_g^1$ в слабо поле на лигандите. Всички електрони са на различни d-орбитали и комплексът $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ е високо-спинов по правилото на Хунд.



Фиг.37. Схема на енергетичните нива на $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$.

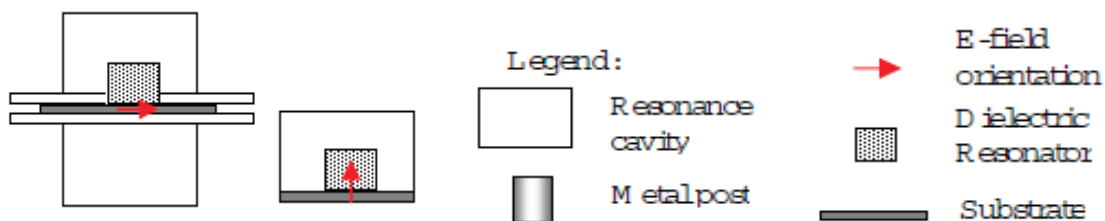
Основното терм е 5D с основно състояние 5E [17]. Ефектът на Ян-Телер от първи род се проявява в деформация на октаедричния комплекс и понижаване на симетрията от O_h на D_{4h} , което частично сменя израждането на орбиталите – e_g (a_1, b_1), t_{2g} (b_2, e) (e остава двукратно изродена). Спин-орбиталното взаимодействие дестабилизира допълнително комплекса и понижава симетрията му в C_{4v} (фиг.37). Важно е да се отбележи, че йонът Cr^{2+} много лесно се окислява до Cr^{3+} (с конфигурация d^3), като образува комплекс $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ във воден разтвор. Основният терм на този комплекс е 4F с основно състояние ${}^4A_{2g}$. Наблюдаваните ивици на поглъщане са 17400 cm^{-1} ($\lambda = 574\text{ nm}$), 24500 cm^{-1} ($\lambda = 408\text{ nm}$) и 38000 cm^{-1} ($\lambda = 263\text{ nm}$) [15] (стр.244). Следователно спектрите на поглъщане на двата комплекса съществено се различават.

Глава 5 съдържа изследвания на други свойства на монокристалите $MgSO_3 \cdot 6H_2O$ – чисти и с примеси на Co . Те включват изследване на диелектричната проницаемост на плоско-паралелни пластини от $MgSO_3 \cdot 6H_2O$ – чист и с примес на Co , изследване на магнитните свойства на пластини $MgSO_3 \cdot 6H_2O:Co$ и измерване скоростта на надлъжна акустична вълна в кристал $MgSO_3 \cdot 6H_2O$.

Познаването на относителната диелектрична проницаемост (ϵ_r) и ъгълът на загуби ($tg \delta_\epsilon$) е важно с оглед на бъдещи приложения на кристалите в практиката. Измерването на тези параметри се прави на фиксирани честоти, тъй като и двата параметъра са честотно-зависими. В общия случай ϵ_r е тензор, който при едноосните кристали може да се представи като

$$\epsilon_r = \begin{pmatrix} \epsilon_{r1} & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_{r1} & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_{r1} \end{pmatrix} \quad (5)$$

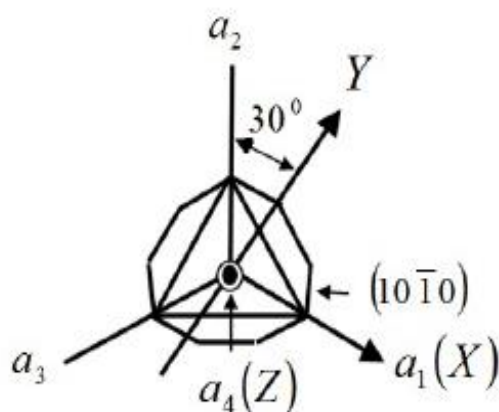
За измерване на двете компоненти на ϵ_r могат да се използва методът на двата резонатора – два цилиндрични резонатора използващи различни модове – TE_{011} и TM_{010} . Разновидност на този метод е използването на сплит-пост диелектричен резонатор (СПДР) [18]. Той представлява цилиндричен, ринг или призматичен диелектричен резонатор поставен в метална кухина (фиг.38).



Фиг.38. Двойка СПДР за измерване на диелектричната анизотропия [18].

Съществена част от метода е използването на 3D електромагнитен симулатор и създаването на подходящ 3D-модел, осигуряващ висока точност и ефективност на изчисленията. Изследваният образец се поставя в резонатора, сменя се резонансната крива и се определя качествения фактор. С електромагнитния симулатор се моделира получаването на същата резонансна крива и качествения фактор, при което се получават съответните компоненти на диелектричната проницаемост и ъгъла на загуби.

Изследвани са образци от чист $\text{MgSO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{MgSO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}:\text{Co}$ във вид на тънки пластини (с дебелина $\sim 1 \text{ mm}$) с правоъгълна форма изрязани перпендикулярно съответно: на оста x (x – пластини); на оста y (y – пластини) (фиг.39) [19].



Фиг.39. Кристалографски (a_1, a_2, a_3, a_4) и кристалофизични (X, Y, Z) оси на кристала $\text{MgSO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (поглед по оста Z) [19].

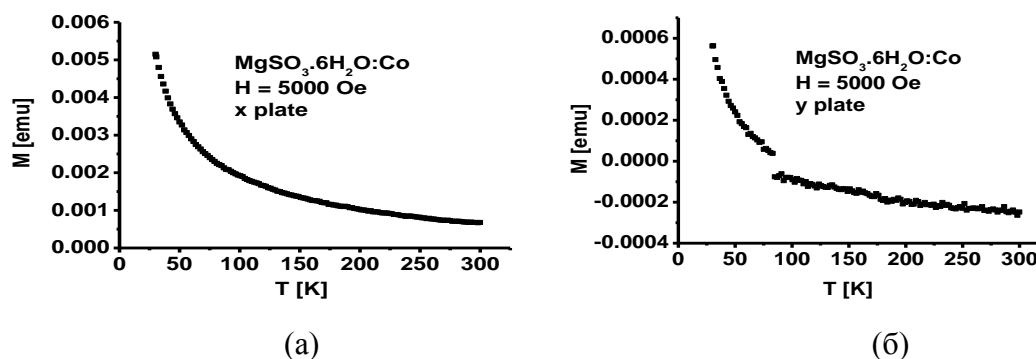
Резултатите от измерванията са дадени в табл.6. Тези резултати не дават точна оценка за X и Y компонентите на ϵ_r , което наложи допълнителни измервания. За целта бе направен образец с форма на правилен паралелепипед с размери $6.2 \times 5.6 \times 7.6 \text{ mm}$ от $\text{MgSO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}:\text{Co}$ и повторени измерванията. Получените резултати са: по оста X – $\epsilon_r = 5.33$ с $\text{tg } \delta_\epsilon = 3.82 \cdot 10^{-4}$; по оста Y – $\epsilon_r = 5.30$ с $\text{tg } \delta_\epsilon = 5.2 \cdot 10^{-4}$; по оста Z – $\epsilon_r = 4.55$ с

$\text{tg } \delta_\epsilon = 2.75 \cdot 10^{-4}$. Тези стойности изглеждат по-реалистични в сравнение с тези в табл.6. Причината вероятно е свързана с деполяризиращия фактор, който се проявява по-силно при тънките пластини.

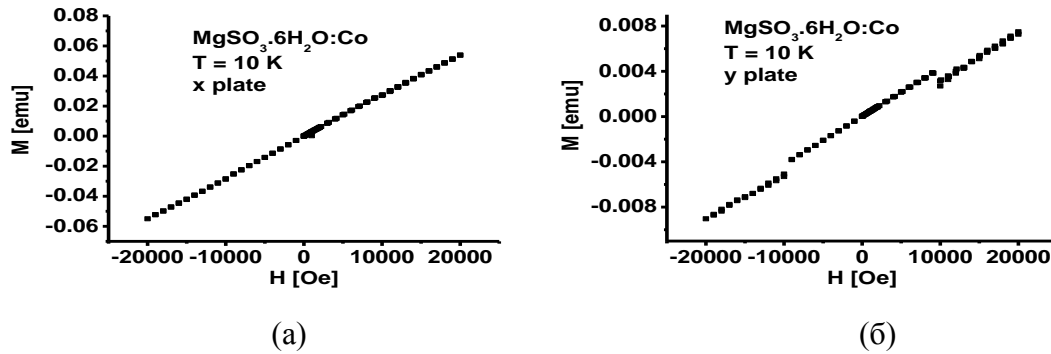
Пластина MgSO ₃ .6H ₂ O	X		Y		Z	
	ϵ_r	$\text{tg } \delta_\epsilon$	ϵ_r	$\text{tg } \delta_\epsilon$	ϵ_r	$\text{tg } \delta_\epsilon$
X – чиста	4.0	$7.51 \cdot 10^{-4}$	4.786	$7 \cdot 10^{-4}$	4.255	$5.7 \cdot 10^{-4}$
Y – чиста	3.855	$3.1 \cdot 10^{-4}$	3.675	$1.2 \cdot 10^{-3}$	4.75	$2.75 \cdot 10^{-4}$
X – с Co	4.045	$2.9 \cdot 10^{-4}$	4.965	$2.52 \cdot 10^{-4}$	4.3	$2.75 \cdot 10^{-4}$
Y – с Co	4.81	$5.1 \cdot 10^{-4}$	3.815	$1.27 \cdot 10^{-3}$	4.245	$2.55 \cdot 10^{-4}$

Табл.6. Стойности на ϵ_r и $\text{tg } \delta_\epsilon$ по осите X, Y и Z.

Изследването на магнитните свойства на x- и y-пластини от MgSO₃.6H₂O:Co (същите използвани за измерване на диелектричната проникваемост) е проведено с Physical Property Measurement System – 9 в БАН. Тази система осъществява температурен контрол в диапазона 1,9÷300 K с точност 0,01K и хомогенно магнитно поле до 9T (нехомогенност - 0.01%) в обем 5.5 x 1.0 x 1.0 cm. Снети са зависимостите на намагнитеността като функция на температурата $M = M(T)$, (фиг.40) и намагнитеността като функция на интензитета на приложеното магнитно поле $M = M(H)$, (фиг.41). Прави впечатление разликата от един порядък в големината на намагнитеността на x- и y-пластините ($M_x \sim 10^{-3}$, $M_y \sim 10^{-4}$) при една и съща интензивност на приложеното магнитно поле. Графиката $M_x(T)$ показва поведение на парамагнетик (фиг.40а), докато тази за y-пластините (фиг.40б) има особеност – $M = 0$ при $T \sim 80$ K , като над тази температура има малки отрицателни стойности с шумоподобен характер.



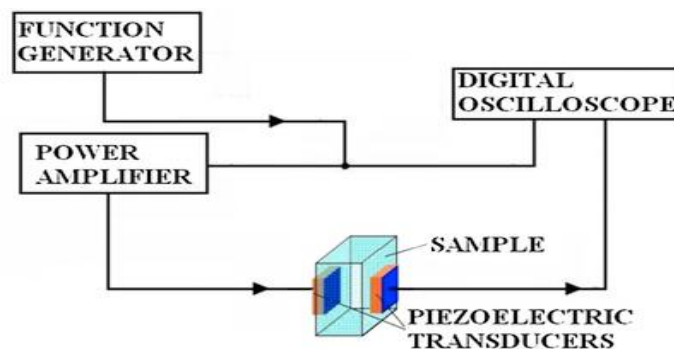
Фиг.40. Графики на зависимостта $M = M(T)$ за x- пластини (а) и y-пластини (б) при $H = 5000$ Oe



Фиг.41. Графики на зависимостта $M = M(H)$ за x- пластини (а) и у-пластини (б) при $T = 10$ К

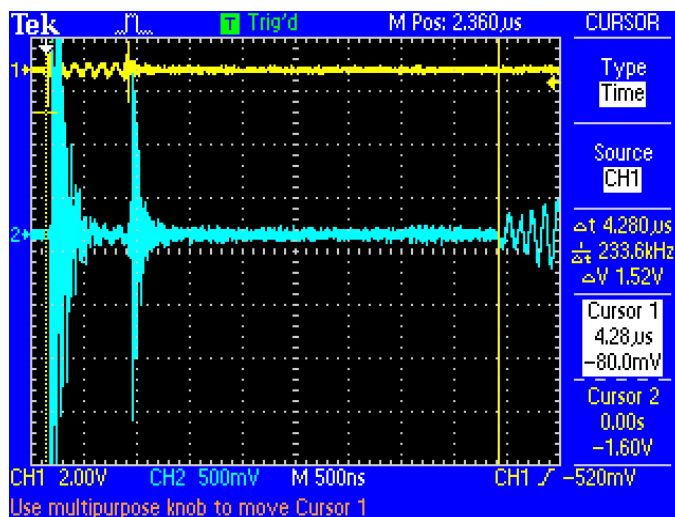
Дали при температури $T > 80$ К у-пластините проявяват диамагнитни свойства е нужно извършването на допълнителни измервания. Зависимостта $M = M(H)$ е линейна и за двата типа пластини (фиг.41), като наблюдаваните прекъсвания при -10000 Ое и $+10000$ Ое са апаратурен ефект и се дължат на превключване на обхватите по H (фиг.41б). Наклонът на правите дава магнитна възприемчивост $\chi_x \sim 3 \cdot 10^{-6}$ и $\chi_y \sim 4 \cdot 10^{-7}$. Може да се изчисли ефективната стойност на магнитния момент μ_{eff} при $T = 10$ К с получените стойности на χ . Пресмятанията дават съответно $\mu_{\text{effx}} = 4.8 \mu_B$, $\mu_{\text{effy}} = 1.8 \mu_B$, където μ_B е магнетона на Бор ($= 9,2732 \cdot 10^{-24} \text{ J.T}^{-1}$). Първият резултат е в рамките на очакваното ($4.3 \div 5.2 \mu_B$), докато втория е 2.(б) пъти по-малък. Получените резултати показват значителна анизотропия в магнитните свойства на кристалите $\text{MgSO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} : \text{Co}$ в разглежданите направления x и y .

Акустичните свойства на кристалите $\text{MgSO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ досега не са изследвани. Основната причина за това е липсата на образци с достатъчно големи размери. За измерване на скоростта на акустичната вълна е използвана следната опитна постановка, показана на фиг.42.



Фиг.42. Блок-схема на опитната постановка за определяне на скоростта на акустичната вълна

От функционалният генератор се формира импулс с продължителност няколко периода на синусов сигнал с честота $f = 7.68$ MHz, който се подава едновременно към единия канал на цифровия осцилоскоп и към усилвателя на мощност. Последният усилва сигнала и го подава към пиезоелектричен преобразувател, залепен към единия край на изследваната пластина. Преобразувателят създава ултразвукова акустична вълна със същата честота, която след време t достига противоположния край на пластината, където е залепен друг пиезоелектричен преобразувател. Последният генерира електрически сигнал който се подава на другия канал на цифровия осцилоскоп. Получената осцилограма е показана на фиг.43.



Фиг.43. Осцилограма на наблюдаваните сигнали – жълт (входен), синьо-зелен (изходен).

Маркерите на осцилоскопа са поставени в началото и на двата сигнала като времето между тях е $t = 4.28 \mu s$. Дължината на пластинката е $l = 24.72$ mm. Следователно скоростта на акустичната вълна е $v = l/t = 5775.7$ m/s. Скорости от този порядък имат много кристали и метали, напр. неръждаемата стомана има $v = 5790$ m/s.

Заклучението обобщава направените изследвания в дисертацията и дава насоки за бъдещи задачи като: получаване на макро монокристали $MgSO_3 \cdot 6H_2O$ с други, неизползвани до сега примеси или комбинации от примеси; адаптиране на метода (патента) за създаване на макро монокристали от други малко разтворими съединения; потвърждаване наличието на пиезоефект в кристалите $MgSO_3 \cdot 6H_2O$ и др.

Основни приноси в дисертацията

1. На базата на статистика от множеството експерименти, проведени през изминалите 20 години, са установени препоръчителните начални температури T_{start} за получаване на кристални зародиши $\text{MgSO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (50°C) и зародиши с примеси ($46\div 55^\circ\text{C}$), в зависимост от вида на примеса и концентрацията му.
2. Изяснен е алгоритъма за управление на температурния режим на термостатите при израстване на макрокристалите от $\text{MgSO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – чисти и с примеси.
3. За първи път са получени кристални зародиши от $\text{MgSO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ с два примеса (кобалт + никел) с равни и различни концентрации.
4. Сравнени са спектрите на поглъщане на примесните кристали $\text{MgSO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ със спектрите на поглъщане на водни разтвори на същите комплекси. Полученото сходство в спектрите дава възможност да се прогнозира спектрите на поглъщане на кристалите $\text{MgSO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ с други примеси, различни от използваните до сега, както и на такива с два примеса, по спектрите на поглъщане на водните им разтвори.
5. По микровълнов метод са определени относителната диелектрична проникваемост (ϵ_r) и ъгълът на загуби ($\text{tg } \delta_\epsilon$) на образци от чист $\text{MgSO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{MgSO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}:\text{Co}$.
6. Измерена е скоростта на надлъжна акустична вълна в образец от чист $\text{MgSO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Публикации използвани в дисертацията

A1. Bunzarov Zh., Kovachev Tz., Dimov T., Iliev I., Petkova P., Lyutov L., Tzoukrovsky Y., *Growth of first ever macrocrystals of $MgSO_3 \cdot 6H_2O$ – representative of rare crystallographic C_3 class*, Ist National Crystallographic Symposium – Proceedings, 2009, 21-22

A2. Bunzarov Zh., Iliev I., Dimov T., Petkova P., Kovachev Tz., Lyutov L., Tzoukrovsky Y., *Circular Dichroism in Magnesium Sulfite Hexahydrate, Doped with Cobalt*, Int. Conf. on Ultrafast and Nonlinear Optics (UFNO2009), Proc. of SPIE, Vol. 7501, 2009, 75010X1 – 75010X6

A3. Dimov T., Bunzarov Zh., Iliev I., Petkova P., Tzoukrovsky Y., *Dispersion of optical activity of magnesium sulfite hexahydrate single crystals*, J. of Physics: Conf. Series **253**, 012080-1 – 012080-5, (2010)

A4. Petkova P., Bunzarov Zh., Iliev I., Dimov T., Tzoukrovsky Y., *3d electron transitions in Co- and Ni-doped $MgSO_3 \cdot 6H_2O$* , Phys. Scr. **T149** (2012), 014062

A5. Petkova P., Vasilev P., Mustafa M., Nedkov V., Tacheva J., Tzoukrovsky Y., *Optical spectra of complexes $[M(H_2O)_6]^{2+}$ and $MSO_3 - (H_2O)_2$ ($M=Ni^{2+}$)*, Bulg. Chem. Comm., Vol. 42 (pp. 1 – 5), 2015

A6. Petkova P., Vasilev P., Mustafa M., Nedkov V., Tacheva J., Tzoukrovsky Y., *Aqueous solutions of $MgSO_3 \cdot 6H_2O:M$ ($M = Co$ or $Co+Ni$) for laser applications*, Proc. SPIE 9447, 18th International School on Quantum Electronics: Laser Physics and Applications, 94471K (January 8, 2015); doi:10.1117/12.2176130

A7. Petkova P., Tzoukrovsky Y., Vasilev P., *Lorentz Dispersion Model of Cobalt Containing Compounds*, AIP Conference Proceedings (приета за печат)

A8. Petkova P., Nedkov V., Tacheva J., Vasilev P., Ismailov I., Mustafa M., Tzoukrovsky Y., *Electron Transitions in Cr^{2+} in the aqueous solutions of $MgSO_3 \cdot 6H_2O:Cr$* , J. of Physics: Conf. Series **558**, (2014) 012029

Намерени независими цитирания

1. Yanlu Li, Weilin Fan, Sun Honggang, Xingfeng Cheng, Pan Li, Xian Zhao, *Electronic, optical and lattice dynamic properties of the novel diamond-like semiconductors Li_2CdGeS_4 and Li_2CdSnS_4* , J. Phys.: Condens. Matter 23(22), 225401, June 2011 - цитира **A3**
2. Brik M., Camardello S., Srivastava A., Avram N., Suchoki A., *Spin-forbidden Transitions in the Spectra of Transition Metal Ions and Nephelauxetic Effect*, ECS Journal of Solid State Science and Technology, 5 (1), R3067- R3077 (2016) - цитира **A4**

ЛИТЕРАТУРА

1. Ковачев Ц. Патент № 34515/07.07.1994г.
2. Klasens H. A., Perdok W. and Terpstra P., *Crystallography of Magnesium-Sulphite, Cobalt-Sulphite and Nickel-Sulphite*, Z. Krist., 1936, 94
3. Flack H., *Etude de la Structure Crystalline du Sulfite de Magnesium Hexahydrate, MgSO₃.6H₂O*, Acta Cryst. B29, 1973, 656-658
4. Andersen L., Lindqvist O., *Neutron Diffraction Refinement of Magnesium Sulfite Hexahydrate, MgSO₃.6H₂O*, Acta Cryst., 1984, C40, 584-586
5. Nyvlt J., *Solubilities of Magnesium Sulfite*, J. of Thermal Analysis and Calorimetry, Vol.66, 2001, 509 – 512
6. Steindl M., Röder T. and etc., *Monitoring of The Phase Transition of Magnesium Sulphite Hydrates by Online Raman Spectroscopy*, Lenzinger Berichte, 83, 2004, 55-59
7. Bunzarov Zh., Saltiel S., Kovachev Tz., Ljutov L., Russev D., *MgSO₃.6H₂O – a new crystal for nonlinear optics*, Proc. SPIE Vol. 3052 , 1996, (SPIE, Bellingham, WA pp. 197-200)
8. Bunzarov Zh., Petkova P., Dimov T., Iliev I., *Absorption Spectrum of MgSO₃.6H₂O*, Coll. Papers, Physics, Shumen University, 1, 2004, 39-42
9. Petkova P., Bunzarov Zh., Iliev I., Dimov T., *Absorption spectra of Magnesium Sulphite Hexahydrate doped with Nickel*, American Institute of Physics, vol.899, 2007, 329-330.
10. Petkova P., Bunzarov Zh., Iliev I., Dimov T., *Absorption Spectra of MgSO₃.6H₂O doped with Co*, ROCAM'09, (Brasov, Romania), Book of Abstracts, 2009, p. 30
11. Bunzarov Zh., Iliev I., Dimov T., Petkova P., *Fundamental Absorption Edge of Pure and Doped Magnesium Sulfite Hexahydrate (MgSO₃.6H₂O) Single*

Crystals, Bulgarian Chemical Communications, Vol. 43, Number 2 (pp. 198–202), 2011

12. Dimov T., Bunzarov Zh., Iliev I. Petkova P., *Optical Rotation of MgSO₃.6H₂O doped with Zn*, J. of Physics: Annual of Konstantin Preslavsky University, Shumen, vol. XX B1(6-9) (Faculty of Natural Sciences), 2010

13. Кизель, В.А., Бурков, В.И., *Гиротропия кристаллов*, Москва, “Наука”, 1980, стр.277

14. Bunzarov Zh., Dimov T., Petkova P., Iliev I., *Optical Properties of Crystal Water in MgSO₃.6H₂O Single Crystals*, AIP Conf. Proc., Vol. 1162, 2009, (210-214).

15. Николов Г., *Структура и свойства на координационни съединения*, София, “Наука и изкуство“, 1977

16. Драго Р., *Физические методы в химии*, т.2, Москва, Мир, 1981

17. *Advanced Aspects of Spectroscopy*, Edited by Muhammad Akhyar Farrukh, InTech, Chapters published August 29, 2012 under CC BY 3.0 license, <http://www.intechopen.com/books/advanced-aspects-of-spectroscopy>, open access

18. Hadjistamov B., Dankov P., *Measurement of Dielectric Substrate Parameters Using Split-Post Dielectric Resonator Assisted by 3D Simulators*, Bulg. J. Phys. **38** (2011), 191-198

19. Hristova A., Dimov T., Iliev I., *Impurity absorption in uniaxial gyrotropic crystals of magnesium sulfite hexahydrate*, Bulg. Chem. Comm., Vol.47, Special Issue B, pp. 80-83, 2015

Благодарности

Изказвам сърдечна благодарност на доц. д-р Петя Петкова от Шуменския университет за оказаната помощ и ценни съвети като мой научен консултант.

Благодаря на колегите си от катедра РФЕ за подкрепата и специално на доц. д-р Пламен Данков и инж. Валда Левчева за помощта при измерване на диелектричната проницаемост на кристалните образци.

Благодаря на колегите от катедра ФКМ и всички колеги от Физическия факултет, които бяха съпричастни към моята работа.

Благодаря и на колегите от групата по израстване и изследване на кристалите, към която се числя, от Софийския и Шуменския университети, за дългогодишното сътрудничество, направило възможно написването на този труд.

Благодаря на семейството си за проявеното търпение и разбиране.

Благодаря Ви!