

LiKSO₄ 的旋光性和相变

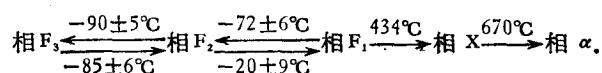
贾惟义 王焕元 沈思祥 黄玉珍 顾本源

(中国科学院物理研究所)

1984 年 2 月 20 日收到

提 要

室温下测量了 LiKSO₄ 单晶的旋光频散特性, 用“晶体”旋光模型可以很好地拟合实验结果. 在 -180℃ 到 680℃ 温度范围内, 测量了 LiKSO₄ 的旋光度, 观测到四个相变:



低温相变具有显著的温度迴线, 相变温度随样品而异. 讨论了上述相变模式与目前已报道的 LiKSO₄ 相变资料之间的关系.

引 言

LiKSO₄(LKS) 单晶在室温下具有热电性, 属于六角晶系, 空间群为 $P6_3-C_6^{(1,2)}$. 由于它的复杂的相变过程以及许多物理性质的反常, 引起人们的广泛兴趣^[3-9]. 本文在室温下测量了 LKS 的旋光频散关系, 在 -180℃ 到 680℃ 温度范围, 研究了旋光度随温度的变化, 观测到四个相变, 讨论了各相的可能的对称性.

旋光频散关系

旋光度测试装置见文献[10]. 实验用的样品是自水溶液中自发结晶生长的. LKS 单晶具有左右旋两种空间构型. 旋光性测量沿光轴 c 进行, 样品 c 向厚度为 1.5—5mm.

图 1 给出 LKS 旋光频散特性, 测量结果和文献 [11] 大致相同. LKS 中 SO₄ 四面体具有螺旋空间分布, 导致 LKS 的旋光性, 应属于“晶体”旋光模型^[10]. 应用计算机最小二乘法拟合旋光频散曲线表明, 单振子“晶体”旋光模型给出最小均方差, 振子波长为 0.01594μm, 振子常数 $B = 1.152$.

低 温 相 变

自室温到 -180℃ 温度范围, 在 6328 Å 波长, 测量了 LKS 的旋光度, 其结果示于图 2. 为保证样品温度均匀, 实验中用开有透光孔的薄铜箔包裹样品, 然后再装到冷指型液氮杜瓦瓶的样品座上, 以保证良好的热接触. 降温速度通常小于 2℃/min, 每个测量点上至少

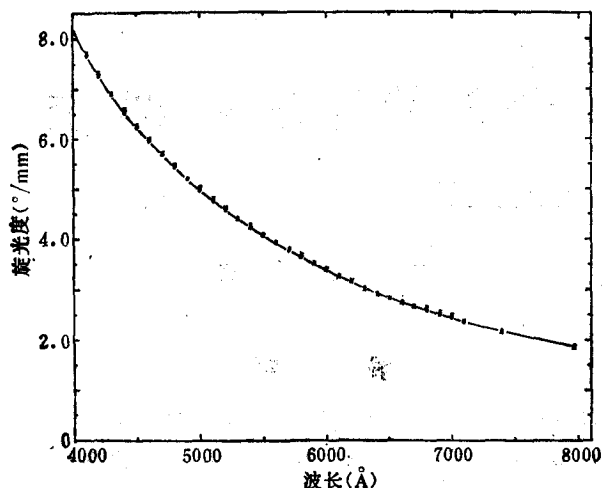


图 1 LKS 的旋光频散特性

实线是理论计算结果;

● 为右旋样品; × 为左旋样品

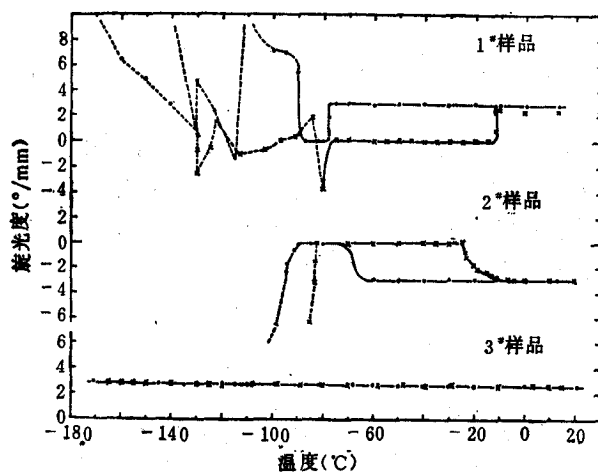
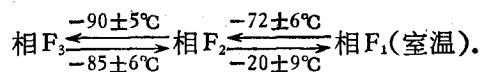


图 2 LKS 低温旋光性及相变过程

$\lambda = 6328 \text{ Å}$. 虚线部分表示数据点随时间无规波动, 不确定. 1* 样品, 室温下右旋; 2* 样品, 室温下左旋; 3* 样品, 室温下右旋; —•— 为降温; —×— 为升温

恒温 5 min. 控温精度为 $\pm 0.2^\circ\text{C}$.

在这个温度范围内, 观测到两个相变:



这里我们鉴于国际日渐流行将电极性晶类用 F 作记号, 故将室温相和低温下的两个相分别记作 F_1 , F_2 和 F_3 . 两个低温相都出现温度迴线, 相变温度随样品而异. 相 $F_1 \rightleftharpoons$ 相 F_2 , 旋光度从有限值 $\rightleftharpoons$ 零. 在相变点, 弛豫时间长达 40min. 典型的弛豫行为见图 3. 这是一

级相变的特征。

相 $F_2 \rightarrow$ 相 F_3 , 旋光度由零突然增大, 但即使在一固定温度下, 读数也随时间无规地变化。

Bansal 等人研究了 LKS 的低温 Raman 谱^[9], 认为相 $F_1 \xrightleftharpoons[-35^\circ\text{C}]{-72^\circ\text{C}}$ 相 F_2 , 对应于 $C_6^0 \rightleftharpoons C_3^0$ 对称性改变。 F_2 相被认为可能具有 C_3^0 对称, 无旋光性。 与本文结果相符。

孟庆安等人用 NMR 方法在升温过程中观察到 LKS 在 -78°C 发生相变^[12,13], 由分析 Li 离子在几种可能位置下的势函数, 认为 -78°C 相变很可能相应于 $P6_3(C_6^0) \leftarrow R3(C_3^0)$ 对称性改变。 在 C_3^0 对称性下, 晶体应具有旋光性, 表观上与我们的结果和 Bansal 等人的结果^[9]相矛盾, 实际上不然。 对照我们提出的相变序列, NMR 观察到的相变实际上是相 $F_2 \leftarrow$ 相 F_3 , 相应的对称性改变为 $C_3^0 \leftarrow C_6^0$ 。 相 $F_1 \leftarrow$ 相 F_2 之间的相变, 不涉及 Li 离子的移动, 其周围环境的对称性也不发生明显的改变, 因而 NMR 探测不到它。 由于温度迴线的存在, 降温相变 $F_1 \rightarrow F_2$ 和升温相变 $F_3 \rightarrow F_2$ 的温度部分重叠, 容易混淆。

Tomaszewski 等人测量了 LKS 单晶的 X 射线衍射谱。 对低温相的对称性提出了不同的看法, 认为相 F_2 可能具有 $P6_3mc(C_6^0)$ 对称。 而相 F_3 为正交结构, 具有 $cmc2_1(C_2^0)$ 对称性^[14]。 C_3^0 和 C_2^0 都具有旋光性, C_3^0 和 C_6^0 都不显示旋光性(严格地说, 具有这两种对称性的晶体, 其旋光张量的对称部分为零, 反对称部分可能不为零)^[15]。 因此, 单从旋光性来看, 难于决断对于两个低温相来说哪两种对称性更合理。 但是, C_6^0 和 C_2^0 似乎分别和 Raman 及 NMR 实验结果相矛盾。 例如, NMR 结果清楚地表明, 出现 F_3 相时 Li 离子产生移位, 原胞中有 6 个不等价 Li 位 (每个原胞至少含有 6 个 LiKSO_4 分子), 但 Tomaszewski 等人的文章中图示的原胞只能给出 4 个不等价 Li 位。 Breczewski 等人曾指出^[4], 自室温至 -173°C 晶体一直保持为单轴性质, 光轴方向不变。 这个结果与 F_3 相可能具有 C_3^0 对称性是相容的, 而和 C_2^0 不相容。

Mróz 等人表明^[16], 相 F_3 为铁弹相, 铁弹畴既随温度变化而移动, 也随时间而涨落。 低温下的这种铁弹畴的存在也为 Cach 等人^[17]所证实。 这种应变畴感应的应力双折射会干扰, 甚至会压倒旋光性测量, 造成 F_3 相中表观旋光度数值随时间不停地波动。

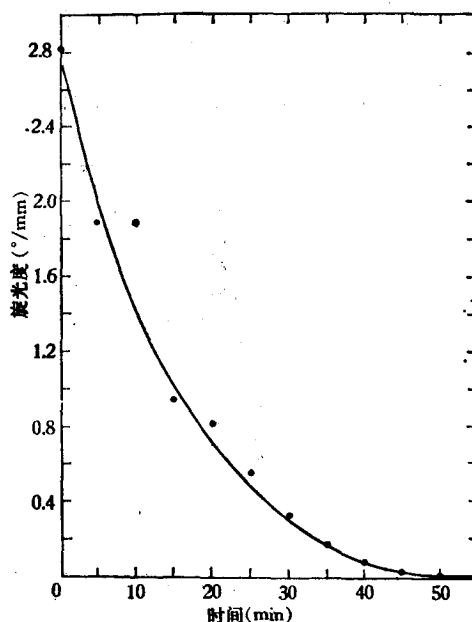


图 3 在相变点 (-78°C), LKS 旋光性随时间变化过程

高 温 相 变

自室温至 680°C , 旋光性研究表明, LKS 又发生两个相变(图 4):

434°C 670°C
相 F_1 (室温) $\longrightarrow$ 相 X $\longrightarrow$ 相 α .

它们都不显示明显的温度迴线,弛豫时间也很短。3*样品在低温下无相变,但在高温区也同样有两个相变点。在相 X,旋光度数值又随时间作无规波动。自高温相缓冷至室温时,晶体的旋光性变得很弱,甚至有时改变旋光符号。我们将自高温冷至室温的 F_1 相称为 F_1' 退火状态,它和原来的室温相 F_1 在结构上完全相同。

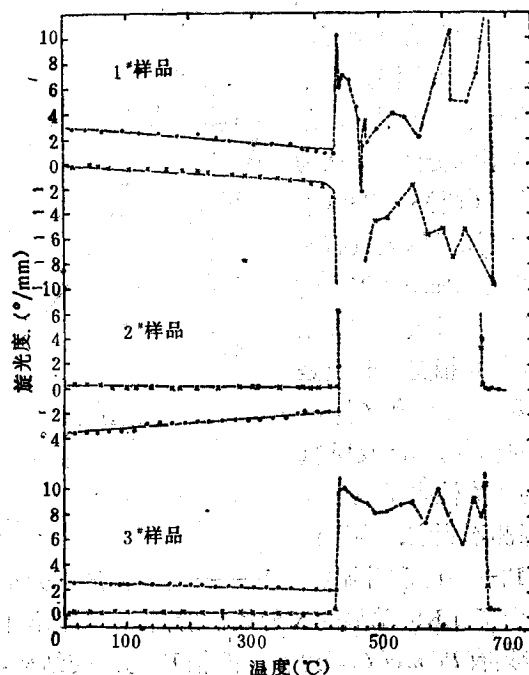
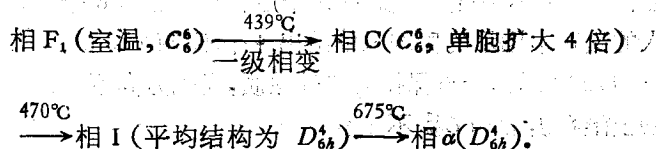


图 4 LKS 在高温区的旋光性及相变 $\lambda = 6328 \text{ \AA}$; 虚线部分表示数据点随时间无规波动, 不确定; — 为升温; —X— 为降温; 样品说明见图 2

最近, 解思深等人^[18]和严启伟^[1]分别用 X 射线粉末照象和中子单晶衍射方法研究了 LKS 在高温区的相变过程。他们提出的相变序列为



相 C 和相 I 分别为公度相和无公度相, 旋光性测量无法区分它们, 我们用相 X 覆盖了这一区域。在高温相, LKS 出现某种程度的无序, 在 437°C 曾观测到电导率有突变^[19], 这对应于 Li 离子的迁移率突然增大。Li 的迁移, 会引起 SO_4 四面体周围环境的畸变, 导致四面体取向的部分无序。这种取向上的无序, 可能是导致相 X 的表观旋光性随时间涨落的原因。

1) 严启伟, 硕士论文, 1983 年。

Bansal 等人最近用 Raman 散射研究了 LKS 高温区相变^[20], 相 $F_1 \xrightarrow[升温]{427^\circ\text{C}}$ 相 $X \xrightarrow[降温]{412^\circ\text{C}}$ 退火

状态的 F_1 。根据他们的分析, 在高温相 X , 晶体中 SO_4 四面体的取向无序, 形成某种畴结构。在降温时, 这种状态被冻结起来。其结果, 经历高温相变而返回室温后, 晶体状态不能复原。这种取向畴可以取四种在能量上等价的组态之一。这四种组态可分别记为 A , B , C 和 D 。 B , C 和 D 结构可以分别由 A 结构变换而来: $(xyz) \rightarrow (yxz)$, $(xyz) \rightarrow (xy\bar{z})$ 和 $(xyz) \rightarrow (yx\bar{z})$ 。实际退火相 F_1 晶体是这四种组态共存, 形成畴结构。各组态的比例可以不同, 记为 $p_1A + p_2B + p_3C + p_4D$, 其中 $p_1 + p_2 + p_3 + p_4 = 1$ 。中子和 X 射线测量指出^[18], $(p_1 + p_3) = 0.8$, $(p_2 + p_4) = 0.2$ 。Bansal 等人的 Raman 散射结果给出^[20] $(p_2 + p_4) = 0.06$ 。

畴 $A(C)$ 和畴 $B(D)$ 的旋光性符号正好相反, 乃是左右对映体。同一样品每次经过热循环之后, 或者不同样品之间, $(p_1 + p_3)$ 和 $(p_2 + p_4)$ 的比例不同, 因此可以出现弱的剩余左旋态, 剩余右旋态或零旋态, 旋光符号也可以与原来不同。这正是我们实验中所观测到的。我们用偏光显微镜观测处于退火状态的 F_1 样品, 证实存在着这种左右旋对映体畴结构。图 5 是这种畴结构照片。照明光波长为 $6328 \text{ \AA}$ 。(a) 和 (b) 分别相应着检偏器自无样品时的消光位置(正交位置)逆时针或顺时针转动某一角度 ($\sim 4^\circ$), 它们中的亮区分别相应着右旋畴和左旋畴。图 5(a) 和 (b) 大致上是互补的。畴的实际线度约为 0.1 mm 。对于图 5 所示的样品, 由旋光测量结果可以得到, 室温下退火状态 F_1 样品中, $(p_2 + p_4) \approx 0.45$ 。

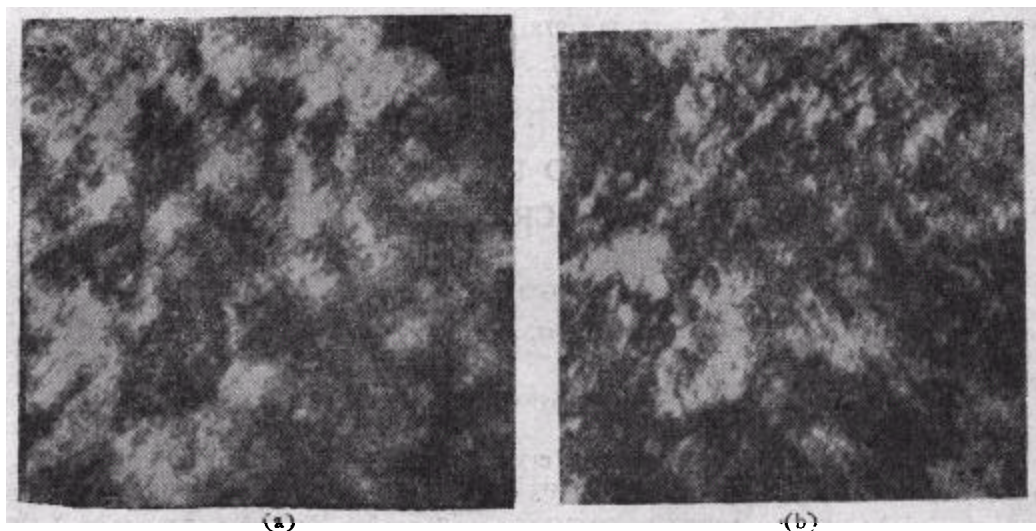


图 5

相 α 具有 $\alpha\text{-K}_2\text{SO}_4$ 结构^[18], 后者的结构为 $P63/mmc(D_{6h}^4)^{[21]}$, 无旋光性, 这也与我们的测量结果一致。此外, Drozdowski 等人在研究 LKS 的布里渊散射时发现, LKS 的弹性常数在 $+60^\circ\text{C}$ 有突变, 认为是相变引起的^[22]。在我们的测量中, 在这个温度附近, 未发现旋光异常。

本工作是在李荫远教授的热情关心下进行的。房耕同志参加过早期工作。曾和曹琪娟、孟庆安、解思深、张绪信等同志进行过有益的讨论。在此表示衷心感谢。

