

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ

ИНСТИТУТ ФИЗИКИ ИМ. Л.В. КИРЕНСКОГО
ИНСТИТУТ МИНЕРАЛОГИИ И ПЕТРОГРАФИИ

И.С. Кабанов
С.В. Горяйнов
И.А. Белицкий

Препринт

НЕЛИНЕЙНЫЕ ОПТИЧЕСКИЕ
СВОЙСТВА
ЭДИНГТОНИТА
И ГЕЙЛАНДИТА

НОВОСИБИРСК 1992

НЕЛИНЕЙНЫЕ ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭДИНГТОНИТА И ГЕЙЛАНДИТА

И.С.Кабанов¹, С.В.Горяинов², И.А.Белицкий²

¹Институт физики, 660036, Красноярск-36, Академгородок.

²Институт минералогии и петрографии, 630090, Новосибирск-90.

Методом генерации второй оптической гармоники при возбуждении неодимовым лазером изучена нелинейная восприимчивость монокристаллов водных алюмосиликатов-цеолитов (эдингтонита и гейландита), которая оказалась порядка кварцевой. В монокристалле эдингтонита найдено направление синхронизма ГВГ, проходящее под углом 65° к направлению спайности $[110]$ в плоскости $\{001\}$. Определена низкотемпературная фаза эдингтонита как моноклиная $P2_1$. Фазовый переход $P2_1 \rightarrow P2$ растянут на значительный температурный интервал от -50 до -120 $^\circ\text{C}$ и состоит из нескольких превращений типа порядок-беспорядок в двух взаимодействующих подрешетках слабо связанных протонов молекул H_2O в двух позициях $W1$ и $W2$.

Обнаружен низкотемпературный фазовый переход в гейландите в области от -70 до -110 $^\circ\text{C}$. Данные ГВГ свидетельствуют о понижении симметрии до триклинной, переход $Cm \rightarrow P1$ начинается при -75 $^\circ\text{C}$. Имеется гистерезис ГВГ при охлаждении и нагревании гейландита.

© И.С.Кабанов, С.В.Горяинов, И.А.Белицкий
Институт минералогии и петрографии СО РАН, 1992

Печатается с авторского оригинала

Нелинейные оптические свойства эдингтонита и гейландита.

(Генерация второй оптической гармоники)

Введение.

Кварц, оптические свойства которого хорошо изучены, широко применяется в оптике, оптоэлектронике, лазерной технике. Родственные кварцу алюмосиликаты (в том числе цеолиты) крайне мало исследованы с точки зрения оптических свойств. Природные цеолиты часто встречаются в виде монокристалльных выделений хорошего, оптического качества, однако большие кристаллы редки. Кристаллизация цеолитов происходит в гидротермальных условиях из однородного раствора. Области гомогенности для большинства цеолитов достаточно узкие, поэтому происходит очистка и стандартизация состава при кристаллизации. Широкими областями гомогенности обладают соединения группы гейландита (прежде всего те цеолиты, в которых отсутствует упорядочение Si-Al и имеется поликатионный состав внутри каналов с частичным заполнением позиций).

Для ряда природных цеолитов найдены условия синтеза, и они выращены в лабораторных условиях гидротермальными методами.

Исследование нелинейных оптических (методом генерации второй гармоники, сокращенно ГВГ [1,2]) и сегнетоэлектрических свойств цеолитов позволит существенно расширить их область приложений.

Основы теории генерации второй оптической гармоники.

Простейшее объяснение генерации второй оптической гармоники [3] можно дать, используя соотношение между поляризацией и электрическим полем

$$P = \chi E (1 + \alpha_1 E),$$

где χ — линейная оптическая восприимчивость, α_1 — коэффициент нелинейной восприимчивости, обычно имеет очень малую величину 10^{-8} в системе СГС.

Зависимость нелинейной поляризации от времени имеет вид

$$|P(t)| = \chi \alpha_1 E_0^2 \sin^2 \omega t = A_0 - A_0 \cos 2\omega t,$$

где $A_0 = (1/2) \chi \alpha_1 E_0^2$.

Основной луч возбуждает в кристалле не только вторую гармонику, но и постоянную поляризацию.

Оптическую поляризацию кристалла можно представить в виде

$$P_i^{2\omega} = \chi_{ijk}^{2\omega} E_j^\omega E_k^\omega,$$

где E_j^ω , E_k^ω - компоненты основного поля возбуждающего пучка,

$\chi_{ijk}^{2\omega}$ - нелинейная оптическая восприимчивость, тензор третьего ранга имеет 27 компонент (индексы равны 1,2,3 для x,y,z).

Рассмотрим возможность ГВГ в кристалле с центром инверсии. Тогда преобразование координат осуществляется матрицей:

$$a_{im} = -\delta_{im} = \begin{vmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{vmatrix},$$

и нелинейная восприимчивость преобразуется следующим образом

$$\chi_{ijk}^{2\omega} = c_{im} c_{jl} c_{ko} \chi_{mlo}^{2\omega} = -\chi_{ijk}^{2\omega}.$$

Отсюда следует, что $\chi_{ijk}^{2\omega} = 0$. Поэтому кристаллы с центром инверсии непригодны для ГВГ. Из 32 кристаллических классов имеется 21 класс без центра инверсии.

Тензор нелинейной восприимчивости симметричен по двум последним индексам, то есть по компонентам возбуждающего электрического поля,

$$\chi_{ikl}^{2\omega} = \chi_{ilk}^{2\omega}.$$

Для упрощения записи два последних индекса, принимающих значения от 1 до 3, заменяются одним m , принимающим значения от 1 до 6, согласно таблице 1. В целях сокращения в последующем верхние обозначения 2ω для χ_{ilm} не записаны.

$$\chi_{ilm} = \chi_{ilm} \quad \text{при } j = k,$$

$$\chi_{ilm} = \chi_{ilm} + \chi_{ilk} \quad \text{при } j \neq k.$$

Табл. 1. Замена тензорных индексов матричными.

Тензорная запись	11	22	33	23,32	31,13	12,21
Матричная запись	1	2	3	4	5	6

В дальнейшем, когда написаны два индекса, подразумевается матричная запись, а когда написаны три индекса – тензорная запись.

Согласно Клейману [3] число независимых компонент χ_{ijk} можно уменьшить при выполнении некоторых условий, которые имеют место в прозрачных кристаллах, очень слабо поглощающих излучение основного луча и второй гармоники. При этом выполняются следующие соотношения Клеймана:

$$\chi_{ijk} = \chi_{jik}.$$

Это следует из того, что произведение $\vec{P} \cdot d\vec{E}$ представляет собой полный дифференциал. Из равенства

$$\partial P_z / \partial E_y = \partial P_y / \partial E_z$$

следует возможность перестановки первых двух индексов у компонент тензора χ_{ijk} .

Для примера составляющая поляризации P_1 в сокращенных обозначениях имеет вид

$$P_1 = \chi_{11}E_1^2 + \chi_{12}E_2^2 + \chi_{13}E_3^2 + \chi_{14}E_2E_3 + \chi_{15}E_1E_3 + \chi_{16}E_1E_2.$$

Часто компоненты нелинейной восприимчивости обозначают теми же символами, что и пьезоэлектрические модули d_{1j} , причем

$$d_{1m} = \chi_{1m} = \chi_{1jk} \quad \text{при } j = k \text{ и}$$

$$d_{1m} = \chi_{1m} / 2 = (\chi_{1jk} + \chi_{1kj}) / 2 \quad \text{при } j \neq k.$$

В дальнейшем будем придерживаться этих обозначений для тензора нелинейной восприимчивости.

Например, для кристалла KDP возникающая поляризация второй гармоники выражается в виде:

$$P_1 = 2d_{14}E_2E_3, \quad P_2 = 2d_{14}E_1E_3, \quad P_3 = 2d_{36}E_1E_2.$$

Общий вид матрицы коэффициентов нелинейной восприимчивости приведен в таблице 2.

Табл. 2. Матрица коэффициентов нелинейной восприимчивости

d_{11}	d_{12}	d_{13}	d_{14}	d_{15}	d_{16}
d_{21}	d_{22}	d_{23}	d_{24}	d_{25}	d_{26}
d_{31}	d_{32}	d_{33}	d_{34}	d_{35}	d_{36}

При переходе от одной системы координат к другой коэффициенты d_{1kl} преобразуются по закону $d_{1kl}' = c_{1m} c_{kn} c_{l0} d_{mno}$ (подразумевается суммирование в правом выражении по дополнительным индексам). Тензор ГВГ симметричен по двум компонентам возбуждающего электрического поля: $d_{1kl} = d_{1lk}$.

Найдем коэффициенты d_{1j} в кристалле моноклинной системы класса 2 при наличии оси 2-ого порядка вдоль z. При повороте на 180° вокруг z матрица преобразования координат имеет вид:

$$c_{1m} = \begin{vmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix}$$

В результате перемножения трех матриц $c_{1m} c_{kn} c_{l0}$ с ненулевыми c_{11}, c_{22}, c_{33} отличными от нуля коэффициентами d_{1kl} будут те, которые содержат одну или 3 тройки в индексах. В этом случае $d_{1kl}' = (+1)d_{1kl}$ согласно симметрии кристалла.

Ненулевые коэффициенты $d_{1kl} \neq 0$ следующие: d_{113}, d_{123} (и симметричные им). Аналогично, ненулевые коэффициенты $d_{2kl} \neq 0$ следующие: d_{213}, d_{223} . Тогда как ненулевыми компонентами тензора для поляризации P_3 будут $d_{311}, d_{322}, d_{333}$ и d_{312} .

Итак, в случае оси второго порядка вдоль z матрицу коэффициентов нелинейной восприимчивости для класса 2 в сокращенной записи можно представить в виде:

$$\begin{vmatrix} 0 & 0 & 0 & d_{14} & d_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{24} & d_{25} & 0 \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} & 0 & 0 & d_{36} \end{vmatrix}$$

В ромбической системе по найденным законам преобразования действие двойной оси, параллельной z, приводит к указанным нулевым компонентам, а действие двойной оси, параллельной x, обращает в нуль все d_{1kl} , в индексах которых нет цифры 1 или есть две единицы. Действие двойной оси, параллельной y, обращает аналогично в нуль все d_{1kl} , в индексах которых нет цифры 2 или есть две 2. В результате ненулевыми d_{1kl} останутся только $d_{123}, d_{231}, d_{312}$.

Таким образом, при наличии трех осей второго порядка матрицу коэффициентов нелинейной восприимчивости для класса 222 в сокращенной записи можно представить в виде:

$$\begin{vmatrix} 0 & 0 & 0 & d_{14} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & d_{25} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & d_{36} \end{vmatrix}$$

Найдем интенсивность второй гармоники в кристалле толщиной L при распространении волн по x . Фаза второй гармоники в общем случае отличается от фазы возбуждающей волны, имеющей модуль волнового вектора k и частоту ω . Приращение электрического поля второй гармоники с частотой $\omega_2 = 2\omega$ и модулем волнового вектора k_2 , возбуждаемой в слое dx , выражается в виде:

$$dE^{2\omega} \sim \sin[2kx - 2\omega(t - t')] dx,$$

$$\text{где } t' = (L - x)k_2 / 2\omega$$

Фазовая скорость второй гармоники составляет $v^{2\omega} = 2\omega/k_2$

Поле во всем объеме кристалла равно

$$\int_0^L dE^{2\omega} \sim \int_0^L \sin\{2kx - 2\omega[t - (L - x)k_2/2\omega]\} dx =$$

$$= \frac{2}{(2k - k_2)} \sin\left[\frac{1}{2} L(2k - k_2)\right] \sin\left[\frac{1}{2} L(2k - k_2) - 2\omega t\right].$$

Интенсивность пучка пропорциональна квадрату амплитуды

$$I^{2\omega} \sim \frac{\sin^2 \frac{1}{2} L (2k - k_2)}{(2k - k_2)^2}.$$

$$\text{Фазовая скорость волн равна } v^{2\omega} = \frac{c}{n_2} = \frac{2\omega}{k_2}, \quad v^\omega = \frac{c}{n} = \frac{\omega}{k}.$$

Следовательно,

$$I^{2\omega} \sim \frac{L^2 \sin^2 \frac{L\omega}{c} (n - n_2)}{4 \left[(L\omega/c)(n - n_2) \right]^2}.$$

Зависимость интенсивности ГВГ от расстояния описывается функцией $(\sin^2 x)/x^2$. Эта функция имеет резкий максимум при $x=0$, т.е. $k_2=2k$, $n=n_2$, и равна 1. Следовательно, в данном случае фаза волны нелинейной поляризации, возбуждающей вторую гармонику, совпадает с фазой второй гармоники. При $x=0$ интенсивность второй гармоники прямо пропорциональна квадрату толщины кристалла. Такое возможно в случае идеального фазового синхронизма. Тогда всю толщину кристалла можно рассматривать как когерентную длину.

В среде с нормальной дисперсией в некоторых кристаллах можно выбрать такое направление, вдоль которого совпадают показатели преломления для возбуждающей волны и волны второй гармоники. Для одноосного кристалла это может быть основной луч обыкновенной волны и луч 2-ой гармоники необыкновенной волны.

Кроме основного максимума функции $\sin^2 x/x^2$ при

$$x = L\omega(n-n_2)/c = (2\pi L/\lambda)(n-n_2) = 0$$

имеются другие максимумы при значениях x , полученных из решений трансцендентного уравнения $x = \text{tg}x$. Второй максимум, равный 5% от главного, проявляется при некоторой толщине кристалла, называемой когерентной длиной

$$L_{\text{ког}} \approx 1.43 \pi c / [\omega(n-n_2)] = 0.715 \lambda / (n-n_2).$$

В используемых кристаллах когерентная длина обычно мала и составляет 10–20 мкм. В кристалле кварца эффективная длина когерентности равна 14 мкм. Она найдена из расстояния между резкими максимумами в угловой зависимости интенсивности ГВГ при входе кварцевой пластины. Максимумы соответствуют приращению оптического пути в кристалле 14 мкм при возбуждении ГВГ красным лучом рубинового лазера.

В оптически отрицательных одноосных кристаллах можно найти такое направление, вдоль которого равны показатели преломления обыкновенной основной волны и второй гармоники необыкновенной волны, рис.1.

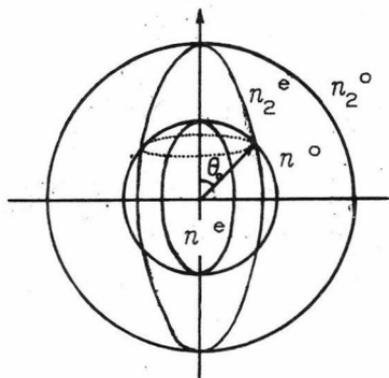
Такой синхронизм достигается в кристаллах KDP, направления синхронизма образуют коническую поверхность с углом, равным $2\theta_0$. Условие синхронизма в векторной форме имеет вид

$$\vec{k}^0 + \vec{k}^0 = \vec{k}_2^e,$$

это взаимодействие типа $oo \rightarrow e$.

Оптическая ось

(а)



(б)

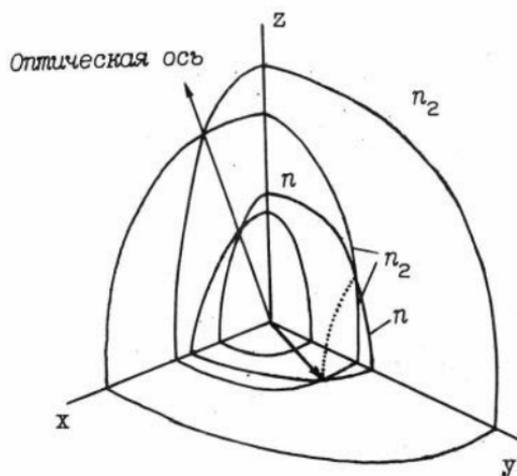


Рис. 1. Направления фазового синхронизма генерации второй гармоники в отрицательных оптических кристаллах: (а) - одноосном, (б) - двуосном. Показаны поверхности оптических индикатрис для возбуждающего луча и для второй гармоники и их пересечения (отмечены пунктирными линиями). Для двуосного кристалла (б) изображены сечения поверхностей индикатрис.

В общем случае направления векторов \bar{k} и \bar{k}_2 не совпадают. Условие фазового синхронизма в общем виде следующее:

$$\Delta k = \bar{k} + \bar{k}^* - \bar{k}_2 = 0,$$

вектор \bar{k}^* может отличаться от \bar{k} и характеризовать, например, необыкновенную основную волну.

Если в отрицательном одноосном кристалле возбуждается вторая гармоника обыкновенной волны, то возможны 4 типа синхронизма при ГВГ ($ee \rightarrow o$, $oe \rightarrow o$, $e^*e \rightarrow o$, $o^*e \rightarrow o$):

$$\bar{k}^e + \bar{k}^e = \bar{k}_2^o, \quad \bar{k}^o + \bar{k}^e = \bar{k}_2^o,$$

$$\bar{k}^*e + \bar{k}^e = \bar{k}_2^o, \quad \bar{k}^*o + \bar{k}^e = \bar{k}_2^o.$$

Два последних условия вызваны неколлинеарным взаимодействием волн.

В случае синхронизма $oo \rightarrow e$, показанного на рис. 1(а), угол фазового синхронизма определяется из соотношения

$$\sin \theta_o = \sqrt{\frac{(n^o)^{-2} - (n_2^o)^{-2}}{(n_2^e)^{-2} - (n_2^o)^{-2}}}$$

Для двуосного отрицательного кристалла возможен коллинеарный синхронизм $\bar{k}_2 // \bar{k}$, например, для направлений, в которых пересекаются внутренняя поверхность показателей преломления второй гармоники и внешняя поверхность показателей преломления основного луча. Причем направления синхронизма могут образовать конус, имеющий некруговое нормальное сечение, как вокруг оси z , так и вокруг оси y , последний случай показан на рис. 1(б).

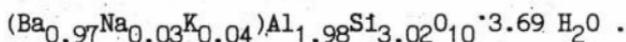
Экспериментальная методика и образцы.

Исследованы в области температур от +20 до -120 °С нелинейные оптические свойства цеолитов (эдингтонита и гейландита) и низкотемпературные фазовые переходы методом генерации второй оптической гармоники (ГВГ). Для накачки использовался импульсный неодимовый лазер "Л тип 4-7" с длиной волны 1.06 мкм и наносекундной длительностью импульса в режиме частоты следования импульсов 12.5 Гц. Мощность излучения в одном импульсе составляла около 1 МВт.

Излучение второй гармоники 0.53 мкм выделялось монохроматором ДФС-12 и регистрировалось ФЭУ-79 типа ЭЛУ, сигнал с которого подавался на анализатор импульсов. Экспериментальная установка [1] имела два идентичных канала для образца и для эталонного кристалла кварца. (Измерения выполнены И.С.Кабановым в Институте физики, г.Красноярск).

Призматический монокристалл эдингтонита из месторождения Böhlet, Швеция размером 2x2x10 мм по граням $\{110\} \times \{110\} \times \{001\}$ со спайностью $\{110\}$ и $\{110\}$ был частично сточен по плоскостям $\{100\}$ и $\{010\}$.

Химический состав исследованного эдингтонита [7]:



Элементарная ячейка содержит две формульные единицы. Кристаллы эдингтонита при комнатных температурах имеют ромбическую симметрию, пространственную группу $P2_12_12 (D_2^3)$ [6]. Оптические свойства следующие: двусный (-); $\alpha=1.541$, $\beta=1.553$, $\gamma=1.557$; $2V=54^\circ$ [5, стр.250]. В эдингтоните молекулы воды занимают две позиции $2C_1(4)$ согласно рентгеноструктурным [6] и нейтронографическим данным [14].

Таблитчатые по $\{010\}$ монокристаллы гейландита из акватории реки Нидым, Сибирская платформа имели размеры до 5x5x2 мм.

Химический состав элементарной ячейки гейландита:



Кристалл гейландита имеют моноклинную симметрию $Cm (C_2^3)$; двусный (+); $\alpha=1.491-1.505$, $\beta=1.493-1.503$, $\gamma=1.500-1.512$; $2V=34^\circ$ [5, стр.228], вариации показателя преломления связаны с изменчивостью состава для разных месторождений.

В гейландите молекулы воды занимают с частичной заселенностью 7 позиций симметрии $C_1(4)$ [8].

Результаты эксперимента.

Как показали поляризационные измерения ГВГ, вид тензора нелинейной восприимчивости (в сокращенных обозначениях [2,31]) d_{1j} эдингтонита согласуется с классом 222.

С учетом соотношения Клеймана имеется одна независимая компонента. Величина удобной для измерения на исследуемом монокристалле компоненты d_{36} оказалась порядка кварцевой компоненты d_{11} .

Угловая зависимость ГВГ, необходимая для вычисления длины когерентности, отсутствовала из-за несовершенства граней, что в дальнейшем послужило сглаживающим фактором температурной настройки.

При возбуждении ГВГ излучением с волновым вектором и поляризацией, лежащими в плоскости [001], обнаружен резкий пик угловой зависимости ГВГ. При наступлении синхронизма вспыхивает яркий зеленый свет второй гармоники, несмотря на малый оптический путь 2 мм и некоторое несовершенство граней. Такая интенсивность свидетельствует о высоком КПД преобразования во вторую гармонику. Таким образом, эдингтонит является перспективным материалом как преобразователь излучения $\lambda=1.06$ мкм неодимового лазера во вторую гармонику.

Это направление синхронизма составляет 65° к направлению [110] и лежит в плоскости [001]. Возникновение такого коллинеарного синхронизма в отрицательном двуосном кристалле возможно при пересечении внешней поверхности показателей преломления для возбуждающего луча и внутренней поверхности показателей преломления для второй гармоники.

В эдингтоните, согласно ЯМР данным [4,7], при $T \approx -50^\circ \text{C}$ происходит фазовый переход, связанный с упорядочением молекул воды, при этом алмосиликатный каркас испытывает переход типа смещения полиэдров с понижением симметрии. На температурной зависимости компоненты d_{36} при ГВГ должен проявиться излом. На рис. 2 ему соответствует максимум в зависимости 1 (d_{36}), а также в зависимости 2 (при возбуждении вблизи направления синхронизма). Некоторая размытость перехода, гистерезис, невоспроизводимость $\pm 10\%$ интенсивности ГВГ и погрешность температуры $\pm 3 \text{ K}$ не позволили обнаружить четкий излом на температурной зависимости.

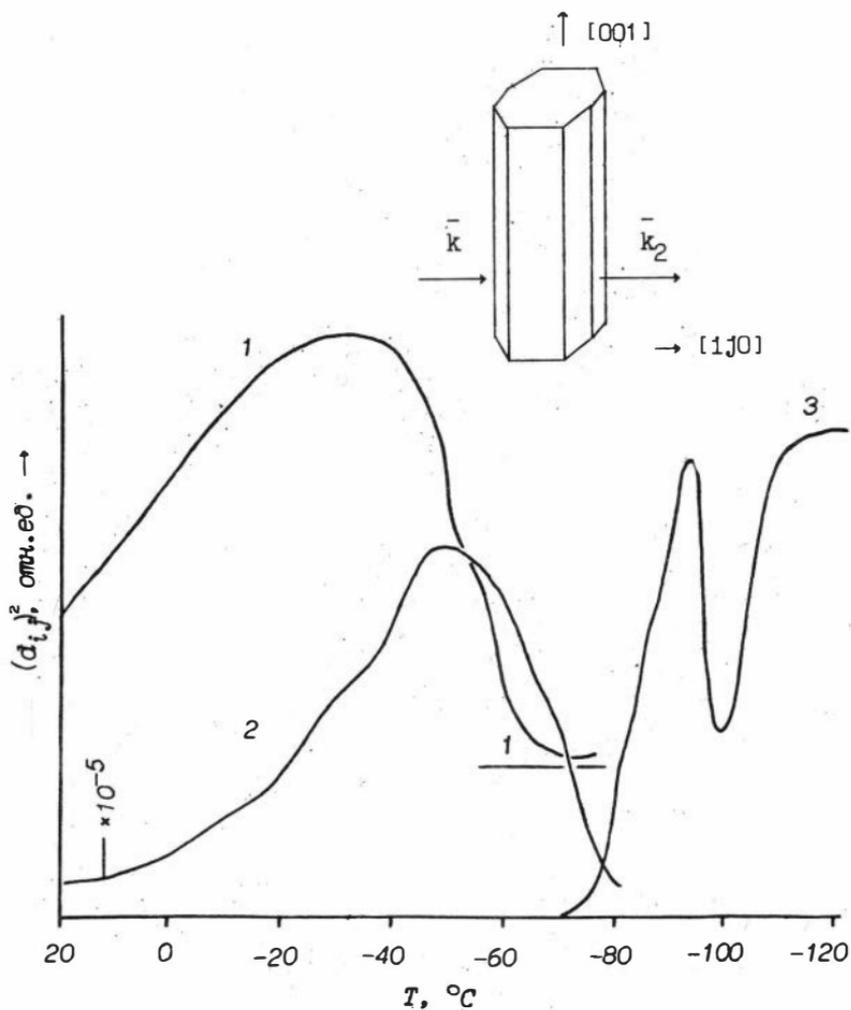


Рис. 2. Температурная зависимость интенсивности компонент тензора d_{ij} эдингтонита: 1 - d_{36} , 2 - вблизи направления синхронизма, 3 - d_{31} .

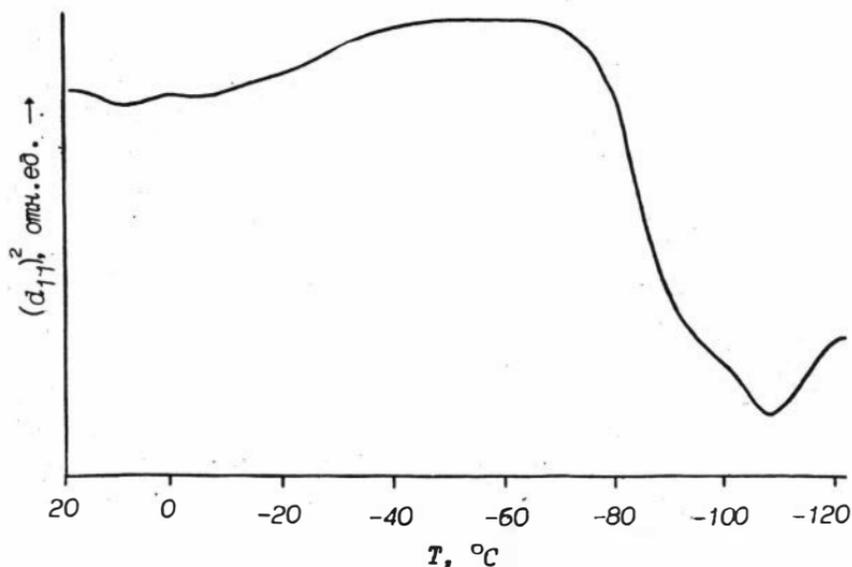
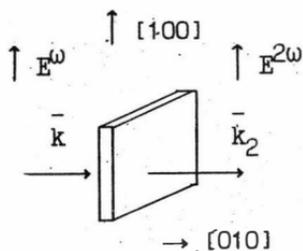


Рис. 3. Температурная зависимость интенсивности компоненты тензора d_{11} гейландита.

Исследование тензора d_{1j} в области от $+20$ до -120 °C дало нулевой результат для суммы компонент

$$d_{11} + d_{12} + d_{22} + d_{21} + d_{16} + d_{26}.$$

Появление отличной от нуля компоненты d_{31} (кривая 3 на рис. 2) при температуре ниже -70 °C исключает группу симметрии R_{21} (винтовая ось a или b) и согласуется с группой R_2 (ось c).

Температурные зависимости спонтанной поляризации и соответствующие компоненты тензора нелинейной восприимчивости оказываются, как правило, связанными, в том числе по симметрии [2,3,11].

Компонента d_{32} не исследовалась из-за возможного вклада изменения направления синхронизма при температурной настройке. Компонента d_{33} оказалась нулевой в низкотемпературной фазе эдингтонита.

В гейландите величина интенсивности ГВГ имеет также порядок величины интенсивности кварцевой компоненты d_{11} . Это можно объяснить общностью происхождения нелинейности в цеолитах от алкминатных и силикатных тетраэдров и в кварце от силикатных тетраэдров, а вклад внутриполостных катионов в нелинейность мал.

Температурная зависимость компоненты d_{11} (поле $\vec{E} // [100]$, нормали несовершенной плоскости спайности гейландита) при направлении луча лазера вдоль $[010]$, по нормали к совершенной плоскости спайности показана на рис. 3. Причем $d_{11} = 5d_{31}$ при комнатной температуре.

Излом (при переходе от максимума к резкому уменьшению) на температурной зависимости компоненты d_{11} гейландита при температуре около -75°C можно отнести к точке фазового перехода второго рода (или размытого перехода I рода). Причем единственно возможным является переход $Cm \rightarrow P1$. Другими методами низкотемпературный переход в гейландите не изучался.

Обсуждение.

Ранее предполагалось [12], что низкотемпературная фаза эдингтонита имеет симметрию $P2_1$. В данной работе методом ГВГ показано, что низкотемпературная фаза моноклиная $P2$ с осью второго порядка вдоль c -оси. Измерения ГВГ были проведены ранее, чем монокристалльные исследования расщепления линий ЯМР ядер ^{27}Al , представленные в работе [7]. Согласно ЯМР низкотемпературная фаза $P2$, сегнетоэлектрический переход происходит при температурах в области от -50 до -70°C [4,7].

Нейтроннографические данные [7] не имеют убедительных доказательств понижения симметрии эдингтонита при -173°C . Только ощутимо меняется заселенность двух дополнительных позиций, по которым "размазаны" слабо связанные протоны. Перескоки между

этими позициями соответствуют либрациям молекул воды относительно оси наименьшего момента инерции.

Согласно [7] дейтерирование эдингтонита понижает температуру сегнетоэлектрического перехода с $T \approx -50$ °С для H_2O до $T \approx -73$ °С для D_2O (значения температур определены нами по рисункам в работе [7]).

Диэлектрическая восприимчивость порошкового H_2O -эдингтонита достигает максимума при ~ -68 °С [7], нижняя температура измерений была -125 °С.

Согласно низкотемпературным исследованиям в дальней инфракрасной области [12] максимум ИК-аномалий находится при $T \approx -125$ °С для H_2O и при $T \approx -113$ °С для D_2O образцов эдингтонита, т.е. температура данного перехода повышается при дейтерировании.

Известно, что для кристаллов типа KDP с различными катионами при дейтерировании температура сегнетоэлектрического фазового перехода существенно повышается, порою на 100 °С [13]. Например, в кристаллах $K(D_xH_{1-x})_2PO_4$ при $x=0$ $T_C \approx 122.6$ К, при $x=0.84$ $T_C \approx 209.8$ К.

Согласно [15] при дейтерировании сегнетовой соли температура сегнетоэлектрического перехода повышается на величину ~ 10 °С, а температура антисегнетоэлектрического перехода (около -20 °С) понижается на несколько градусов.

Данные исследования для компоненты ГВГ d_{31} эдингтонита свидетельствуют о наличие трех фазовых переходов:

1. температура первого сегнетоэлектрического перехода -70 °С;
2. температура антисегнетоэлектрического перехода -95 °С;
3. температура второго сегнетоэлектрического перехода -105 °С;

Таким образом ИК-аномалии можно связать со вторым сегнетоэлектрическим переходом, данные дейтерирования подтверждают его сегнетоэлектрическую природу.

Согласно [15] в сегнетовой соли колебания двух протонных подрешеток (принадлежащих слабо связанным протонам) взаимодействуют с фононами, образуя коллективный спектр. Частота фонон-протонной моды Ω_1 обнаруживает в парафазе мягкое поведение: для $q=0$ она обращается в нуль в точках Кюри-Вейсса.

Ввиду наличия протон-фононного взаимодействия и туннелирования протонов фазовые переходы в сегнетовой соли (сегнетоэлектрический и антисегнетоэлектрический переходы) имеют характер типа

смещения в связи с наличием в системе мягкой фонон-протонной моды. При этом температурное поведение частоты определяется при конкретизации туннелирования и асимметрии водородных связей.

Поведение KDP описывается теорией с одной протонной подрешеткой и асимметричными водородными связями, а поведение сегнетовой соли - с двумя протонными подрешетками и асимметричными водородными связями [15]. Для сегнетовой соли, несмотря на рост упорядоченности с понижением температуры, дипольные моменты молекул H_2O образуют антисегнетоэлектрическую конфигурацию.

Выводы.

1. Исследованные цеолиты эдингтонит и гейландит обладают нелинейностью, близкой к таковой в кварце.

2. В эдингтоните имеется направление синхронизма для ГВГ, проходящее под углом 65° к направлению [110] кристалла и лежит в плоскости [001], с высоким КПД преобразования во вторую гармонику.

3. ГВГ позволяет изучать фазовые превращения в цеолитах. Обнаружено, что низкотемпературная фаза эдингтонита моноклинная $P2_12_12$. Фазовый переход $P2_12_12 \rightarrow P2$ растянут на значительный температурный интервал от -50 до $-120^\circ C$ и состоит из нескольких превращений типа порядок-беспорядок в двух взаимодействующих подрешетках слабо связанных протонов молекул H_2O . Фазовый переход имеет гистерезис при охлаждении и нагревании.

4. Сегнетовая соль имеет фазовый переход $P2_12_12 \rightarrow P2_111$, аммонийная сегнетовая соль претерпевает превращение $P2_12_12 \rightarrow P12_11$ [9]. Переход вызван упорядочением в двух подрешетках протонов и имеет сложный вид на температурной зависимости спонтанной поляризации [10, с.197]. Эдингтонит замыкает последний класс возможных превращений в структурах этой симметрии $P2_12_12 \rightarrow P112$. При этом фазовом переходе не исключено возникновение несоответствующей фазы [9].

5. Обнаружен низкотемпературный фазовый переход в гейландите в области от -70 до $-110^\circ C$. Данные ГВГ свидетельствуют о понижении симметрии до триклинной. Переход $Cm \rightarrow P1$ начинается при $-75^\circ C$ и имеет гистерезис при охлаждении и нагревании гейландита.

Литература.

1. Ермаков В.П., Кабанов И.С., Шабанов В.Ф. Установка для измерения интенсивности ВОГ лазерного излучения в жидкости // ПТЭ. 1979. №1. С.190-192.
2. Ярив А. Квантовая электроника и нелинейная оптика. -М.: Советское радио, 1973.
3. Качмарек Ф. Введение в физику лазеров.-М.: Мир, 1981. 544 с.
4. Белицкий И.А., Габуда С.П., Щербаков В.Н. Физика цеолитной воды.Эдингтонит и морденит // Молекулярная спектроскопия и рентгенография минералов.-Новосибирск: Наука, 1981. С.178-185.
5. Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита. -М.: Мир, 1976. 483 с.
6. Galli E. Refinement of crystal structure of edingtonite // Acta Cryst. 1976. B32. P.1623.
7. Belitsky I.A., Gabuda S.P., Joswig W., Fuess H. Study of the structure and dynamics of water in the zeolite edingtonite at low temperature by neutron diffraction and NMR spectroscopy // N.Jb.Mineral. Mn. 1986. H.12. P.541-551.
8. Hambley T.W., Taylor J.C. Neutron diffraction studies on natural heulandite and partially dehydrated heulandite // J. Sol. St. Chem. 1984. V.54, N1. P.1-9.
9. Iizumi M., Gesi K. Incommensurate satellite reflections in the ferroelectric phase of deuterated ammonium Rochelle salt // J. Phys. Soc. Japan. 1978. V.45, N2. P.711.
10. Блинц Р., Жекш Б. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики.-М.: Мир, 1975. 400 с.
11. Кабанов И.С. Генерация второй оптической гармоники в кристаллах типа $AB(CX_4)_n \cdot nH_2O$. Автореф.дис... к.ф.-м.н. -Красноярск: Инст.Физики, 1981. 26 с.
12. Goryainov S.V., Belitsky I.A. Analysis of vibrational spectra and phase transitions in zeolites (natrolite, edingtonite, chabazite) // Occurrence, properties and utilization of natural zeolites. Proceedings of Internat. Conf. -Budapest, 1986. P. 257-264.
13. Волкова Е.Н., Подшивалов Ю.С., Рашкович Л.Н., Струков Б.А. Влияние концентрации дейтерия на температуру Кюри некоторых