



Кристалл $\text{Rb}_2\text{CuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ для оптических применений

В. А. Коморников, И. С. Тимаков, А. А. Кулишов
ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Москва,
Россия

В температурном интервале 25–50 °С исследованы фазовые равновесия в системе $\text{RbCl} - \text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$. Определены концентрационные пределы кристаллизации, температурная зависимость и конгруэнтный характер растворимости соединения $\text{Rb}_2\text{CuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Методом снижения температуры получен кристалл $\text{Rb}_2\text{CuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и впервые изучен его оптический спектр пропускания.

Ключевые слова: оптический спектр, рост кристаллов, водорастворимый кристалл, зонный фильтр

Статья поступила: 04.03.2022

Статья принята: 18.03.2022

ВВЕДЕНИЕ

Кристаллы солей переходных элементов могут быть использованы в фотонике в качестве зонных фильтров в различных частях спектра [1]. Хорошим примером тому служат кристаллы пентаводного сульфата меди ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) [2]. Оптический спектр пропускания этих кристаллов позволяет селективно выделять область спектра 280–570 нм. Такие свойства кристалла сульфата меди обусловлены ближним координационным окружением атомов меди в структуре кристалла. Атомы меди находятся в октаэдрическом окружении четырех атомов кислорода молекул воды и двух атомов кислорода сульфатных групп [3].

Для расширения сферы применения оптических кристаллов в фотонике необходимо исследовать возможности управляемого смещения полосы пропускания кристалла в ту или иную часть спектра. Наиболее действенным способом такого управления спектральными характеристиками является изменение ближнего координационного окружения атома переходного металла в составе кристалла, при этом

$\text{Rb}_2\text{CuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Crystal for Optical Applications

Komornikov V. A., Timakov I. S., Kulishov A. A.
Federal Research Center “Crystallography and Photonics”
of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

The phase equilibria in the $\text{RbCl} - \text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$ system were examined in the temperature range of 25–50°C. The concentration limits of crystallization, the temperature dependence, and the congruent nature of solubility of the $\text{Rb}_2\text{CuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ compound were determined. The $\text{Rb}_2\text{CuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ crystal was obtained by the temperature reduction method and its optical transmittance spectrum was studied for the first time.

Keywords: Optical spectrum, crystal growth, water-soluble crystal, band filter

Received on: 04.03.2022

Accepted on: 18.03.2022

INTRODUCTION

The crystals of transition element salts can be used in photonics as the band filters in various portions of the spectrum [1]. A good example of this phenomena is the crystals of copper sulfate pentahydrate ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) [2]. The optical transmittance spectrum of these crystals makes it possible to selectively emphasize the spectral region of 280–570 nm. Such properties of the copper sulfate crystal are due to the inner coordination environment of copper atoms in the crystal structure. The copper atoms are located in an octahedral environment of four oxygen atoms of water molecules and two oxygen atoms of sulfate groups [3].

In order to expand the field of application of optical crystals in photonics, it is necessary to study the possibilities of controlled shifting of the crystal's bandpasses to one or another portion of the spectrum. The most efficient method to control the spectral specifications is to change the inner coordination environment of the transition metal atom in the crystal, while maintaining the octahedral symmetry of this environment.

с сохранением октаэдрической симметрии данного окружения.

Хорошим лигандом, подходящим для этой цели, является ион хлора (Cl^-). Данный лиганд, так же как и вода, и сульфат-анион, относится к группе слабых лигандов, т.е. не меняет симметрии координационного окружения атомов меди в структуре кристаллов. Таким образом, при образовании комплексных октаэдров в структурах кристаллов хлоридов меди хлор вступает в конкурирующее взаимодействие с водой с образованием смешанных по лигандному составу октаэдров.

Благодаря изложенным особенностям ближнего координационного окружения в кристаллах хлоридов меди вызывает интерес кристалл дигидрата двойного хлорида рубидия-меди $\text{Rb}_2\text{CuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Данный кристалл относится к тетрагональной сингонии, пространственная группа симметрии $P4_2/mnm$, с параметрами: $a=7,596(2)$, $c=8,027(3)$ Å, $V=463,1(2)$ Å³, $Z=2$, $D_x=2,957$ г/см³ [4]. При этом, если структурные данные кристалла в литературе представлены, то достоверных данных по спектрам пропускания в видимой и УФ-области для данного кристалла не представлено.

Принимая во внимание химическую природу кристалла, наиболее привлекательным способом его получения для исследования спектра пропускания является управляемый рост из низкотемпературного водного раствора. Таким образом, целью данной работы является определение основных параметров процесса кристаллизации кристалла $\text{Rb}_2\text{CuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и исследование его оптического спектра в видимой и УФ-области.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Для исследования фазовых равновесий в данной работе использовались хлорид рубидия (RbCl , марки «осч») и хлорид меди (II) дигидрат ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, марки «Ч»). Для получения кристалла $\text{Rb}_2\text{CuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ использовали те же реактивы для синтеза поликристаллического соединения с последующей перекристаллизацией.

Изучение фазовых равновесий проводили методом одновременных параллельных микрокристаллизаций при температурах 25,0; 30,0; 40,0; 50,0. Данное исследование проводили в специальном лабораторном термостате-шейкере с подвижным кассетным держателем сосудов (для обеспечения перемешивания в термостатируемых сосудах) и программируемым ПИД-регулятором температуры. Готовили серию маточных растворов в одинаковых герметичных сосудах с переменным соотношением исходных сухих компонентов и минимальным

An applicable ligand suitable for this purpose is the chloride ion (Cl^-). This ligand, similar to water and sulfate anion, belongs to the group of soft ligands, i.e. it does not change the symmetry of the coordination environment of copper atoms in the crystal structure. Thus, during the formation of complex octahedra in the crystal structures of copper chloride, chlorine enters into a competitive interaction with water to generate octahedra with the mixed ligand composition.

Due to the given features of the inner coordination environment in the copper chloride crystals, the crystal of rubidium-copper dichloride dihydrate $\text{Rb}_2\text{CuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ provokes some interest. This crystal belongs to the tetragonal crystal system, space group of symmetry: $P4_2/mnm$, with the following parameters: $a = 7.596(2)$, $c = 8.027(3)$ Å, $V = 463.1(2)$ Å³, $Z = 2$, $D_x = 2.957$ g/cm³ [4]. Moreover, if the structural crystal data are presented in the literature, then the reliable data relating to the transmission spectra in the visible and UV regions for this crystal are not provided.

Having considered the chemical nature of the crystal, the most efficient way for its generation for studying the transmission spectrum is the controlled growth using a low-temperature aqueous solution. Thus, the purpose of this paper is to determine the main parameters of $\text{Rb}_2\text{CuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ crystallization process and to examine its optical spectrum in the visible and UV regions.

MATERIALS AND METHODS

In order to study the phase equilibria, in this paper we used rubidium chloride (RbCl , ultra high purity) and copper (II) chloride dihydrate ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, pure). To obtain the $\text{Rb}_2\text{CuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ crystal, the same reagents were used for the polycrystalline compound synthesis, followed by the subsequent recrystallization.

The phase equilibria studies were performed by the simultaneous parallel microcrystallizations at the temperatures of 25.0, 30.0, 40.0, 50.0 °C. This examination was carried out in a special laboratory shaking thermostat with a movable vessel ejection rack (for mixing in the temperature-controlled vessels) and a programmable temperature PID controller. A series of mother liquors were prepared in the identical sealed vessels (crystallizers) with a variable ratio of initial dry components and a minimum amount of distilled water (5 ml). The solubility of weighed components was then determined by repeated addition of water in small portions (1–5 ml/day) until the saturated solutions were obtained with a minimum sediment content at the crystallizer bottom. After determining the solubility, the mother liquors were additionally kept



количеством дистиллированной воды (5 мл). Затем проводили определение растворимости навесок компонентов посредством повторяющегося добавления воды малыми порциями (1–5 мл/сут.) до получения насыщенных растворов с минимальным содержанием осадка на дне сосуда. После определения растворимости маточные растворы дополнительно выдерживали в течение двух суток при установленной температуре. Такая выдержка необходима для установления в кристаллизаторе динамического межфазного равновесия между насыщенным раствором и осадком. После указанной выдержки температуру кристаллизаторов снижали по одинаковой программе на 5 °C от первоначального значения, при котором определяли растворимость, в течение нескольких суток. Образовавшиеся при таком подходе кристаллы имели размеры 3–7 мм и легко декантировались от маточного раствора.

Полученные таким образом кристаллы использовали для определения фазового состава равновесных с маточным раствором твердых фаз методом порошкового рентгенофазового анализа.

Рентгенофазовый анализ (РФА) размолотых в порошок монокристаллических образцов выполнен при комнатной температуре на рентгеновском дифрактометре Rigaku Miniflex 600 (Япония) (излучение Cu без фильтра, непрерывный режим съемки – 1 град/мин, величина шага 0,02° в интервале углов 2θ 5–65°, без вращения образца и в атмосфере окружающей среды).

Рост монокристаллов соединения $\text{Rb}_2\text{CuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ проводили из водного раствора методом программируемого снижения температуры насыщенного раствора в соответствии с установленной температурной зависимостью растворимости. В качестве затравочного кристалла использовали полированный кристалл, полученный на этапе исследования фазовых равновесий в системе $\text{RbCl} - \text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$, размерами 2×3×5 мм. Процесс проводили в стеклянном кристаллизаторе на открытой неподвижной платформе с реверсивным перемешиванием, контроль температуры осуществляли с помощью программируемого ПИД-регулятора.

Оптические спектры пропускания исследовали с помощью спектрофотометра Cary 300 в диапазоне длин волн 200–800 нм.

ПРОВЕДЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследование фазовых равновесий в системе $\text{RbCl} - \text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$ проводили во всем интервале соотношений $(\text{RbCl}) : (\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ с шагом в 5 мольных процентов при температурах 25, 30, 40 и 50 °C. При всех температурах в системе выявлено три ветви

for two days at the specified temperature. Such exposure was necessary to strike the dynamic interphase equilibrium between the saturated solution and sediment in the crystallizer. After such exposure, temperature of the crystallizer tanks was reduced according to the same procedure by 5°C from the initial value, at which the solubility was determined, for several days. The crystals generated by this approach had the dimensions of 3–7 mm and were easily decanted from the mother liquor.

The crystals thus obtained were used to determine the phase composition of the solid phases being in equilibrium with the mother liquor by the X-ray powder diffraction method.

The X-ray diffraction analysis (XRD) of the pulverized single-crystalline samples was performed at a room temperature using a Rigaku Miniflex 600 X-ray diffractometer (Japan) (radiation of Cu with no filter, continuous shooting mode – 1 degree/minute, step value – 0.02° in the angle range of 2θ 5–65°, without sample rotation and in the ambient atmosphere).

The single-crystal growth of $\text{Rb}_2\text{CuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ was performed on the basis of an aqueous solution by a scheduled temperature reduction of the saturated solution in accordance with the established temperature dependence of the solubility. The polished crystal obtained at the stage of phase equilibria examination in the $\text{RbCl} - \text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$ system with the dimensions of 2×3×5 mm was used as a seed crystal. The process was carried out in a glass crystallizer on an open immovable platform with reverse stirring; the temperature was monitored using a programmable PID controller.

The optical transmission spectra were studied using a Cary 300 spectrophotometer in the wavelength range of 200–800 nm.

EXPERIMENT PERFORMANCE

The phase equilibria study in the $\text{RbCl} - \text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$ system was performed in the entire range of ratios $(\text{RbCl}) : (\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ with a step of 5 mole percent at the temperatures of 25, 30, 40 and 50°C. Three crystallization branches were found in the system at all temperatures: the crystallization branches of the initial components $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and RbCl , and the crystallization branch of rubidium-copper dichloride ($\text{Rb}_2\text{CuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). The relevant X-ray diagrams are shown in Fig. 1.

The solubility was increased with the rise of temperature for all compounds of the studied system. The solubility nature of double chloride in $\text{Rb}_2\text{CuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ was congruent. The study results of phase equilibria at all temperatures are given in Table. Fig. 2 demon-

кристаллизации: ветви кристаллизации исходных компонентов $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и RbCl и ветвь кристаллизации двойного хлорида рубидия-меди состава $\text{Rb}_2\text{CuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Соответствующие рентгенограммы представлены на рис. 1.

Для всех соединений исследованной системы растворимость повышалась с ростом температуры. Характер растворимости двойного хлорида $\text{Rb}_2\text{CuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ конгруэнтный. Результаты исследования фазовых равновесий при всех температурах представлены в таблице. На рис. 2 приведена фазовая диаграмма системы при температурах 25 и 50 °С.

Область кристаллизации двойного хлорида $\text{Rb}_2\text{CuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ довольно широка по соотношению $\text{RbCl} : \text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: от 25:75 до 80:20 в мольных долях без учета растворителя. Характер растворимости конгруэнтный.

Также по результатам исследования фазовых равновесий в системе $\text{RbCl} - \text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$ при различных температурах определили растворимость

strates the equilibrium diagram of the system at the temperatures of 25 and 50 °С.

The crystallization region of double chloride in $\text{Rb}_2\text{CuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ was quite wide in terms of the ratio $\text{RbCl} : \text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: from 25:75 to 80:20 in molar fractions without regard to the solvent. The solubility nature was congruent.

Based on the study results of phase equilibria in the $\text{RbCl} - \text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$ system at various temperatures, the $\text{Rb}_2\text{CuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ solubility was also determined for a solution with a stoichiometric ratio of the initial components. This temperature dependence is shown in Fig. 3 and is described by the linear equation $C_{\text{Rb}_2\text{CuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} = 21,42 + 0,1461t$.

Using the obtained temperature dependence of the solubility, a single crystal of $\text{Rb}_2\text{CuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ was grown by the controlled temperature reduction method. The growth was obtained in a temperature range of 38–25 °С using a 250 ml solution for 21 days. As a result of growth under the indicated conditions, a crystal was obtained

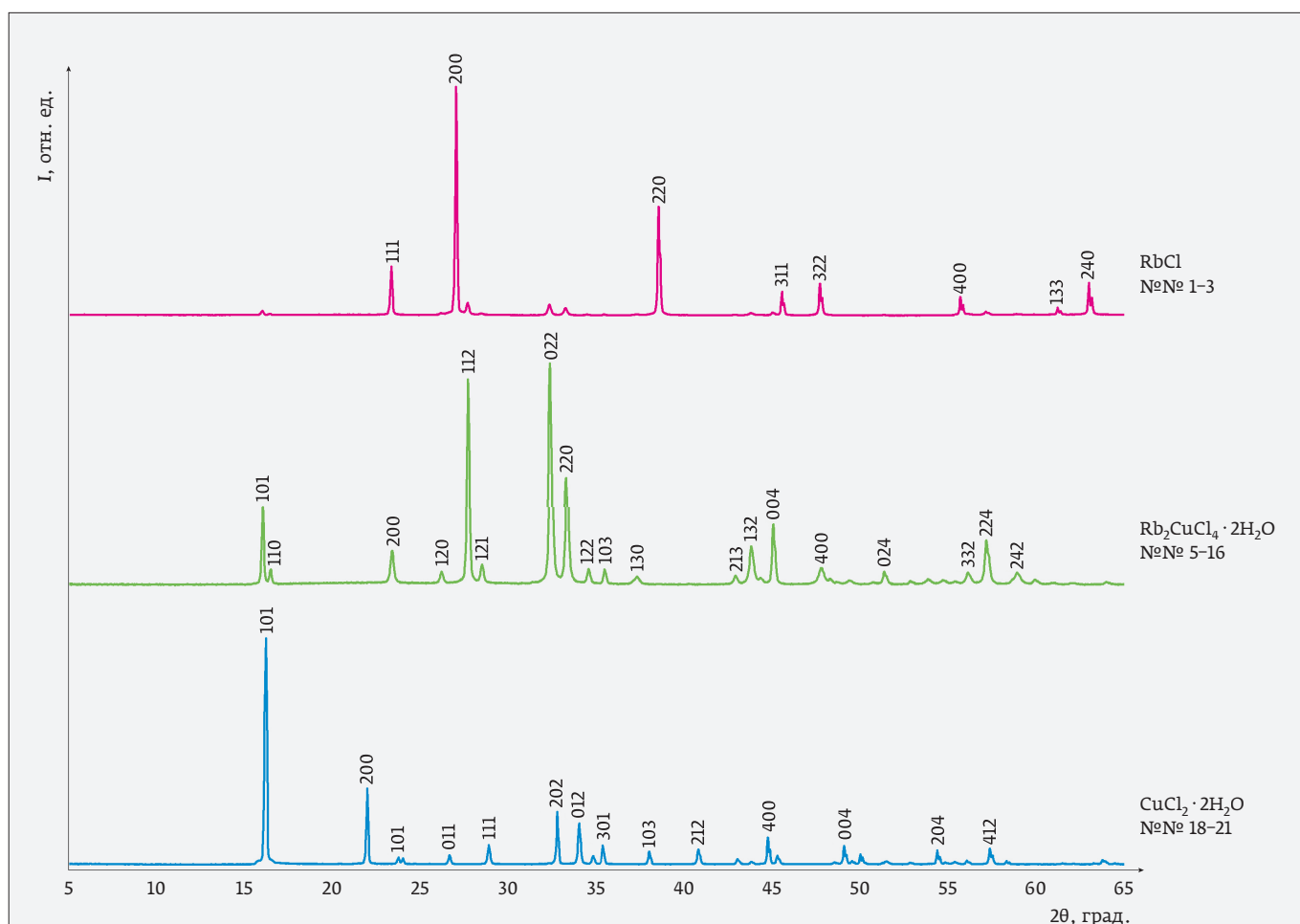
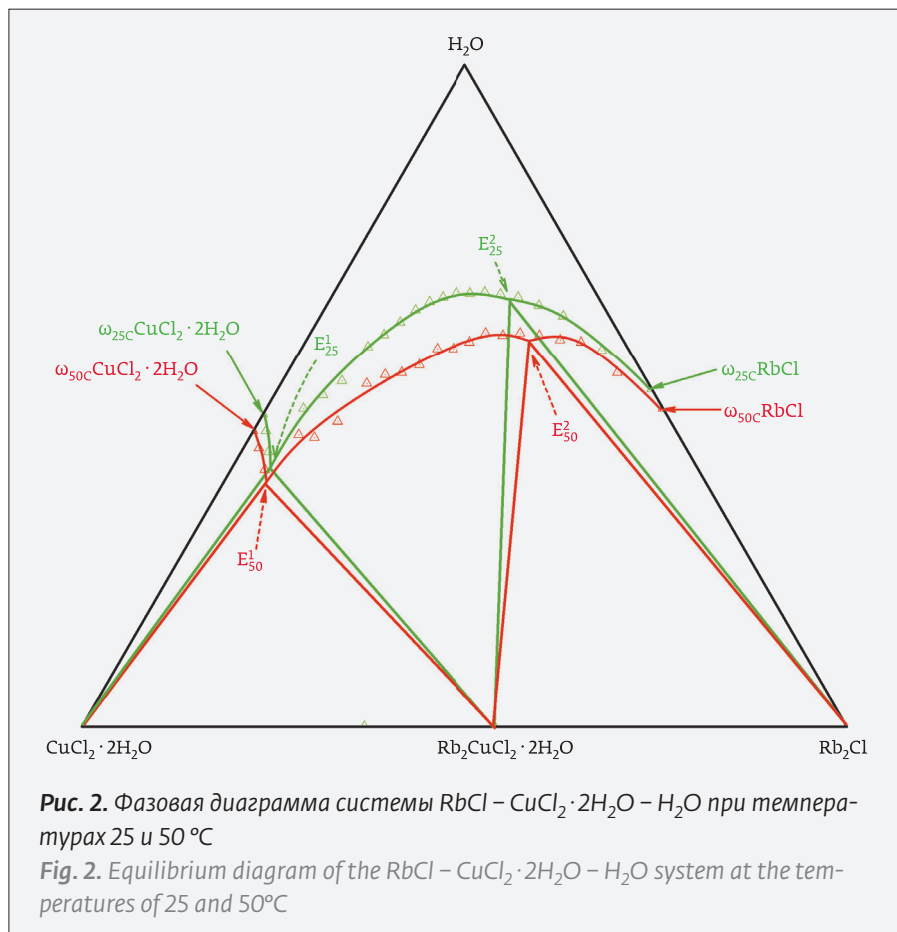


Рис. 1. Результаты рентгенофазового анализа кристаллизующихся в системе $\text{RbCl} - \text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$ соединений
Fig. 1. Results of X-ray diffraction analysis of the compounds crystallizing in the $\text{RbCl} - \text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$ system



with the dimensions of 25×25×17 mm and a weight of 15 grams (see Fig. 4).

The plates with the same thickness (~3 mm) were cut out from the resulting crystal in accordance with the diagram given in Fig. 4. The abovementioned plates were used to study the optical transmission spectra and evaluate the anisotropy of optical properties on a qualitative basis (see Fig. 5).

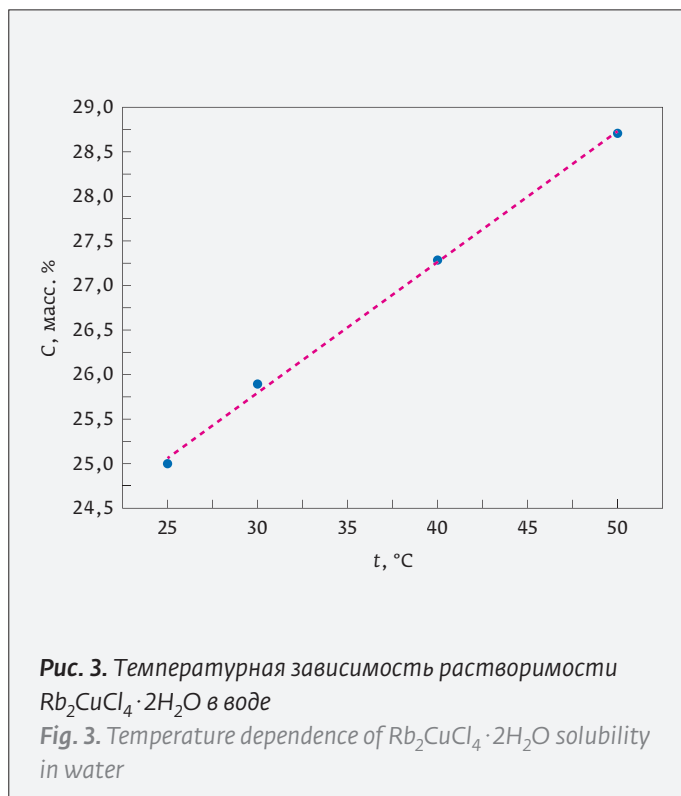
It has been determined that in the wavelength range of 200÷800 nm the main bandwidth is located in a rather wide range of values (375÷625 nm). In this case, the transmittance factor is dependent on the crystallographic index of the facet. The sample that has shown the maximum transmission value apparently belongs to the facet with index (001), since this facet is perpendicular to the main crystallographic axis of the crystal that coincides with the optical axis. Accordingly, a sample with the lower transmission value belongs to the {101} facet group.

соединения $Rb_2CuCl_4 \cdot 2H_2O$ для раствора со стехиометрическим соотношением исходных компонентов. Данная температурная зависимость представлена на рис. 3 и описывается линейным уравнением $C_{Rb_2CuCl_4 \cdot 2H_2O} = 21,42 + 0,1461t$.

С использованием полученной температурной зависимости растворимости методом управляемого снижения температуры вырастили монокристалл $Rb_2CuCl_4 \cdot 2H_2O$. Рост осуществляли в температурном интервале 38–25 °С из раствора объемом 250 мл в течение 21 суток. В результате роста при указанных условиях был получен кристалл с размерами 25×25×17 мм и массой 15 грамм (рис. 4).

Из полученного кристалла были вырезаны пластины одинаковой толщины ~3 мм в соответствии со схемой на рис. 4. Упомянутые пластины использовали для исследования оптических спектров пропускания и качественной оценки анизотропии оптических свойств (рис. 5).

Установлено, что в интервале длин волн 200–800 нм основная полоса пропускания лежит в довольно широкой области значений 375–625 нм. При этом выявлена зависимость коэффициента пропускания от кристаллографического индекса грани.



Образец, показавший максимальное значение пропускания, по-видимому, относится к грани с индексом (001), т.к. данная грань перпендикулярна главной кристаллографической оси кристалла, которая совпадает с оптической осью. Соответственно образец с меньшим значением пропускания относится к семейству граней {101}.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ И ВЫВОДЫ

Исследование фазообразования в системе $\text{RbCl} - \text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$ выявило широкую концентрационную область кристаллизации соединения $\text{Rb}_2\text{CuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и конгруэнтный характер его растворимости. Выявленная температурная зависимость растворимости довольно существенна: 0,22% масс/градус, что может быть эквивалентно приросту кристалла на 0,35 г из 100 мл раствора при снижении температуры на 1 °С.

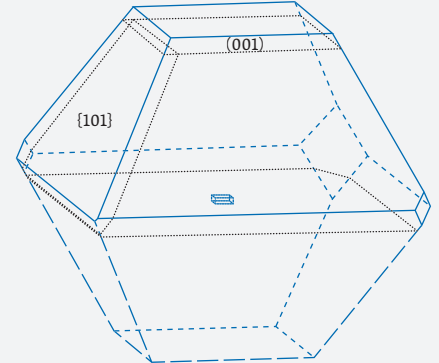
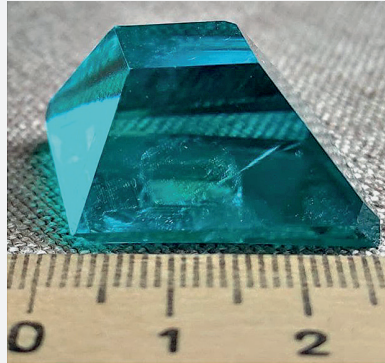


Рис. 4. Полученный кристалл $\text{Rb}_2\text{CuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и схема огранки кристалла с отображением части кристалла, «отсеченной» платформой. Показано положение затравки и схема вырезания элементов для измерения оптических спектров

Fig. 4. The resulting $\text{Rb}_2\text{CuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ crystal and the crystal faceting scheme demonstrating the crystal part "cut off" by the platform. The seed position and the element cut-up sketch for optical spectra measurement are shown

DISCUSSION AND CONCLUSIONS

The study of phase formation in the $\text{RbCl} - \text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$ system has revealed a wide concentration range of $\text{Rb}_2\text{CuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ crystallization and the congruent

ОАО «Завод «Оптик»

— крупная оптическая компания, основанная в 1970 году. За время своей деятельности предприятие зарекомендовало себя как надёжный производитель и поставщик высококачественных оптических изделий. На предприятии функционирует система менеджмента качества, соответствующая требованиям ISO 9001:2008.

Основные виды продукции:

- прецизионная оптика (линзы, призмы, зеркала, пластины, аксиконы и др.);
- волоконно-оптические изделия (пластины, фоконы, гибкие осветительные жгуты);
- монокристаллы калий гадолиниевого вольфрамата, активированные неодимом (Nd:KGW) и лазерные активные элементы из них;
- нелинейные кристаллы: КТР, ВВО;
- фокусирующая оптика к газовым лазерам на основе солевых кристаллов (КС);
- стёкла гнутые фигурные для средств индивидуальной защиты;
- асферические линзы для осветительных целей;
- трубки и штабики оптически обработанные для изготовления микроканальных пластин, измерительной и специальной техники;
- изделия медицинского назначения (офтальмоскопы, линзы офтальмологические 3-х и 4-х зеркальные, линейки скиаскопические, линзы для непрямой офтальмоскопии).

Продукция изготавливается по техническим требованиям и спецификациям заказчика.

ОАО «Завод «Оптик», 231300, Республика Беларусь
г. Лида, ул. Машерова, 10
Тел.: +375 154 61 12 25, +375 154 61 12 18/20
факс: +375 154 61 12 43
optic@mail.lida.by www.opticlida.by



Конгруэнтный характер растворимости означает, что соединение $\text{Rb}_2\text{CuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ можно перекристаллизовать насухо без потери фазового состава, что очень удобно при очистке реактива методом дробной кристаллизации. Перечисленные особенности позволяют получать кристаллы $\text{Rb}_2\text{CuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ сравнительно простым методом снижения температуры насыщенного раствора.

Кристалл $\text{Rb}_2\text{CuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ является тетрагональным оптически одноосным, что позволяет сравнительно легко производить его ориентирование для получения из него зонных фильтров с полосой пропускания 375–625 нм без эффекта двулучепреломления.

В сравнении с изученным кристаллом $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ полоса пропускания для $\text{Rb}_2\text{CuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ смещена в длинноволновую область (280–570 нм для сульфата и 375–625 нм для хлорида). Это обусловлено в первую очередь разницей в ближнем координационном окружении атомов меди в структурах этих кристаллов. В сульфате меди, как уже упоминалось, октаэдрическое окружение меди образовано шестью кислородами от двух сульфат-анионов и четырех молекул воды. В кристалле $\text{Rb}_2\text{CuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ координационное окружение атомов меди образовано четырьмя атомами хлора и двумя кислородами молекул воды. Учитывая, что по силе расщепления в октаэдрическом поле сульфат-анион и хлор-анион слабее воды, то общее уменьшение количества последней в координационном окружении меди приводит к смещению полосы пропускания в длинноволновую область.

Учитывая особенности структуры $\text{Rb}_2\text{CuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, его роста (относительной простоты получения) и оптических свойств данный кристалл может быть перспективным с точки зрения практического применения в качестве оптического зонного фильтра. В качестве модельного объекта данный кристалл может быть полезен при изучении влияния изоморфного и изовалентного замещения с другими переходными металлами на реальную структуру и оптические свойства кристалла.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках выполнения работ по государственному заданию ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН. В работе использовано оборудование ЦКП ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН.

nature of its solubility. The established temperature dependence of solubility is quite significant: 0.22% weight/degree that can be equivalent to the crystal growth by 0.35 g using a 100 ml solution with a temperature decrease by 1 °C.

The congruent nature of solubility means that $\text{Rb}_2\text{CuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ can be recrystallized to dry state without phase composition losses that is very convenient when purifying the reagent by fractional crystallization. The given features make it possible to obtain the $\text{Rb}_2\text{CuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ crystals using a relatively simple method of a saturated solution temperature decrease.

The $\text{Rb}_2\text{CuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ crystal is tetragonal and optically uniaxial that makes it relatively easy to orient it to obtain the band filters with a bandwidth of 375–625 nm without any birefringent effect.

In comparison with the studied $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ crystal, the transmission band for $\text{Rb}_2\text{CuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ is shifted to the long wavelength region (280–570 nm for sulfate and 375–625 nm for chloride). This is primarily due to the difference in the inner coordination environment of copper atoms in the structures of such crystals. As it has been already mentioned, the octahedral environment of copper in copper sulfate is formed by six oxygens from two sulfate anions and four water molecules. In the $\text{Rb}_2\text{CuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ crystal, the coordination environment of copper atoms is generated by four

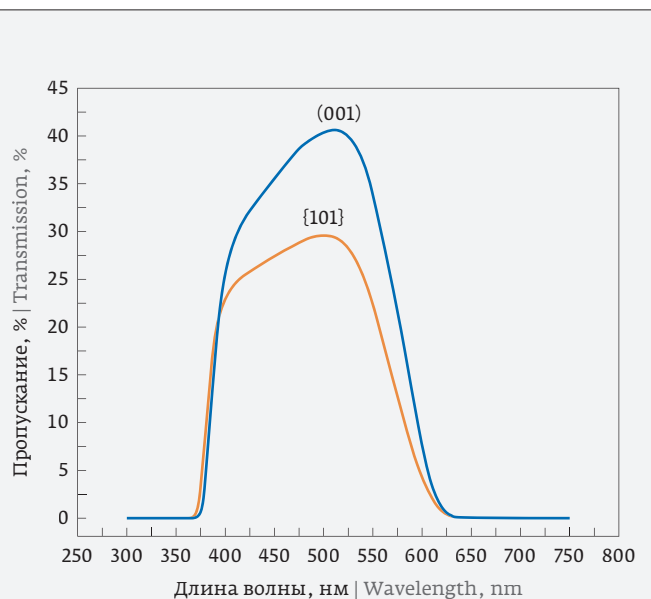


Рис. 5. Спектры пропускания образцов кристалла $\text{Rb}_2\text{CuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ по кристаллографическим направлениям
Fig. 5. Transmission spectra of the $\text{Rb}_2\text{CuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ crystal samples in the crystallographic directions

REFERENCES

1. **Manomenova V. L., Rudneva E. B., Voloshin A. E.** Crystals of the simple and complex nickel and cobalt sulfates as optical filters for the solar-blind technology. *Russian Chemical Reviews*. 2016; 85(6): 585–609. <https://doi.org/10.1070/RCR4530>.
Маноменова В. Л., Руднева Е. Б., Волошин А. Э. Кристаллы простых и сложных сульфатов никеля и кобальта как оптические фильтры для приборов солнечно-слепой технологии. *Успехи химии*. 2016; 85(6): 585–609. <https://doi.org/10.1070/RCR4530>
2. **Manomenova V. L., Stepnova M. N., Grebenev V. V., Rudneva E. B., Voloshin A. E.** Rost monokristallov $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ i issledovanie ih nekotorykh svoystv. *Kristallografiya*. 2013; 58(3): 505–509. <https://doi.org/10.7868/S0023476113030156>.
Маноменова В. Л., Степнова М. Н., Гребенев В. В., Руднева Е. Б., Волошин А. Э. Рост монокристаллов $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и исследование их некоторых свойств. *Кристаллография*. 2013; 58(3): 505–509. <https://doi.org/10.7868/S0023476113030156>
3. **Manomenova V. L., Stepnova M. N., Grebenev V. V., Rudneva E. B., Voloshin A. E.** Growth of $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ Single Crystals and Study of Some of Their Properties. *Crystallography Reports*. 2013; 58(3): 513–516. <https://doi.org/10.1134/S1063774513030152>
4. **Ting V. P., Henry P. F., Schmidtman M., Wilson C. C., Weller M. T.** In situ neutron powder diffraction and structure determination in controlled humidities. *Chemical Communications*. 2009; 48: 7527. <https://doi.org/10.1039/b918702b>
5. **Waizumi K., Masuda H., Ohtaki H., Burkov K. A., Chernykh L.** Structure of $2\text{RbCl} \cdot \text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. *Acta Crystallographica Section C*. 1992; C48: 1374–1376. <https://doi.org/10.1107/S0108270192000180>

АВТОРЫ

Коморников Владимир Андреевич, к. х. н., e-mail: v.a.kom@mail.ru, с. н. с., лаборатория процессов кристаллизации Института кристаллографии ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, <https://crys.ras.ru>, Москва, Россия.
ORCID: 0000-0001-8965-7604

chlorine atoms and two oxygens of water molecules. Having considered that the sulfate anion and chlorine anion are weaker than water in terms of the fission strength in the octahedral field, the overall decrease in the water amount in the copper coordination environment leads to the transmission band shifting to the long wavelength region.

With due regard to the structural features of $\text{Rb}_2\text{CuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, its growth (relative ease of preparation), and optical properties, this crystal can be promising in terms of its practical application as an optical band filter. This crystal can be useful as a model site in studying the impact of isomorphous and isovalent replacement with other transition metals on the actual crystal structure and optical properties.

ACKNOWLEDGMENT

The paper was supported by the Ministry of Science and Higher Education as a part of works under the state terms of reference of the Federal Research Center “Crystallography and Photonics” of the Russian Academy of Sciences. The equipment of the Common Use Center of the Federal Research Center “Crystallography and Photonics” of the Russian Academy of Sciences was applied in the work.

ОАО «ММЗ имени С.И. Вавилова – управляющая компания холдинга «БелОМО»



Оптический завод «Сфера»

«Оптический завод «Сфера» основан в 1994 году как филиал ОАО «Минский механический завод имени С.И. Вавилова – управляющая компания холдинга БелОМО» для производства оптических элементов. В настоящее время завод выпускает большое количество оптических элементов различной сложности по чертежам Заказчика. Оптические элементы, произведенные «Оптическим заводом «Сфера», успешно применяются во многих уникальных оптоэлектронных системах.

Для производства высокотехнологичной продукции проводится техническое переоснащение производства, проводится модернизация производственных мощностей с целью увеличения объемов производства. Система менеджмента качества сертифицирована на соответствие требованиям версии ГОСТ ISO 9001:2015.

Многолетний опыт производства оптических элементов, высококвалифицированный персонал предприятия позволяют удовлетворить любую потребность Заказчика.

Республика Беларусь, 220114,
г. Минск, ул. Макаенка, 23
Тел.: (+375 17) 325-52-91
Тел./факс: (+375 17) 276-27-71
E-mail: sfera.ved@belomo.by; sfera@belomo.by

www.belomo.by


Таблица. Составы растворов и равновесных фаз в системе $\text{RbCl} - \text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$ при различных температурах
Table 1. Compositions of solutions and equilibrium phases in the $\text{RbCl} - \text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$ system at various temperatures.

№ кр-ции No.	RbCl, % масс RbCl, % by weight	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, % масс $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, % by weight	H_2O , % масс H_2O , % by weight	RbCl, % масс RbCl, % by weight	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, % масс $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, % by weight	H_2O , % масс H_2O , % by weight	RbCl, % масс RbCl, % by weight	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, % масс $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, % by weight	H_2O , % масс H_2O , % by weight	RbCl, % масс RbCl, % by weight	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, % масс $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, % by weight	H_2O , % масс H_2O , % by weight	Равновесная твердая фаза Equilibrium solid phase	
	50 °C			40 °C			30 °C			25 °C				
1	0	55,36	44,64	0	53,49	46,51	0	52,98	47,02	0	52,83	47,17	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	
2	2,09	55,90	42,02	2,02	54,12	43,86	1,67	54,21	44,12	1,66	53,70	44,65		
3	4,47	56,77	38,76	4,43	56,2	39,37	3,64	56,0	40,35	3,58	54,98	41,44		
4	6,22	49,72	44,05	6,09	48,66	45,25	4,89	47,3	47,81	4,87	47,09	48,04	$\text{E}_1: \text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{Rb}_2\text{CuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	
5	8,49	47,85	43,67	8,06	45,43	46,51	6,4	43,71	49,89	6,38	43,54	50,09	$\text{Rb}_2\text{CuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	
6	10,31	43,61	46,08	9,61	40,64	49,75	7,86	40,27	51,87	7,81	39,99	52,21		
7	11,23	36,95	51,81	10,73	35,30	53,97	8,64	34,42	56,94	8,54	34,03	57,43		
8	12,94	33,87	53,19	12,22	32,0	55,77	9,9	31,38	58,73	9,76	30,96	59,28		
9	14,94	31,59	53,48	13,76	29,1	57,14	11,17	28,61	60,21	10,91	27,95	61,14		
10	16,66	28,7	54,64	15,25	26,27	58,48	12,41	25,89	61,71	11,98	25,0	63,02		
11	17,78	25,07	57,14	18,05	25,45	56,5	13,68	23,36	62,95	13,2	22,54	64,26		
12	19,90	22,96	57,14	18,12	20,9	60,98	15,17	21,18	63,65	14,61	20,41	64,98		
13	21,58	20,28	58,14	19,92	18,73	61,35	16,82	19,15	64,03	16,04	18,26	65,7		
14	23,01	17,47	59,52	22,81	17,31	59,88	18,63	17,13	64,24	17,95	16,5	65,55		
15	25,45	15,38	59,17	23,86	14,41	61,73	20,6	15,08	64,32	19,79	14,48	65,72		
16	27,54	12,94	59,52	26,29	12,36	61,35	22,79	12,97	64,24	22,02	12,53	65,45		
17	30,19	10,64	59,17	28,85	10,17	60,98	25,41	10,85	63,74	24,55	10,48	64,98		$\text{E}_2: \text{Rb}_2\text{CuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{RbCl}$
18	33,25	8,27	58,48	31,84	7,92	60,24	28,64	8,63	62,73	27,89	8,40	63,71		RbCl
19	36,19	5,67	58,14	35,9	5,62	58,48	32,53	6,17	61,3	31,85	6,04	62,11		
20	43,31	3,21	53,48	41,66	3,09	55,25	40,03	3,6	56,37	39,54	3,55	56,91		
21	0	55,36	44,64	0	53,49	46,51	0	52,98	47,02	0	52,83	47,17		

Тимаков Иван Сергеевич, инженер-исследователь, лаборатория процессов кристаллизации Института кристаллографии ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, <https://crys.ras.ru>, Москва, Россия.
 ORCID: 0000-0002-3728-7004

Кулишов Артём Андреевич, м. н. с., лаборатория процессов кристаллизации Института кристаллографии ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, <https://crys.ras.ru>, Москва, Россия.
 ORCID: 0000-0001-5092-5026

ВКЛАД ЧЛЕНОВ АВТОРСКОГО КОЛЛЕКТИВА

Статья подготовлена на основе работы всех членов авторского коллектива.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов. Все авторы приняли участие в написании статьи и дополнили рукопись в части своей работы.






AUTHORS

Komornikov Vladimir Andreevich, Cand. of Science (Chemistry);
 e-mail: v.a.kom@mail.ru, Senior Researcher, Laboratory of Crystallization Processes, Institute of Crystallography, Federal Research Center «Crystallography and Photonics» RAS, <https://crys.ras.ru>, Moscow, Russia.
 ORCID: 0000-0001-8965-7604

Timakov Ivan Sergeevich, research engineer, Laboratory of Crystallization Processes, Institute of Crystallography, Federal Research Center «Crystallography and Photonics» RAS, <https://crys.ras.ru>, Moscow, Russia.
 ORCID: 0000-0002-3728-7004

Kulishov Artyom Andreevich, junior researcher, Laboratory of Crystallization Processes, Institute of Crystallography, Federal Research Center «Crystallography and Photonics» RAS, <https://crys.ras.ru>, Moscow, Russia.
 ORCID: 0000-0001-5092-5026

VISION2GO / ОПТИЧЕСКИЕ СПЕКТРОМЕТРЫ

					
Модель	VIS-ER	NIR	NIR-ELW	UV-HR	FF75
Диапазон, нм	200–1100	950–1600	950–2500	200–400	300–950
Разрешение, нм	1	3	3,3	0,4	1,5
Размеры, мм	110×62×43	104×87×37	170×62×60	94×87×35	120×90×42
Вес, г	430	340	1200	340	300
Интерфейс	USB, BNC, SMA905				USB, SMA905

АКСЕССУАРЫ К СПЕКТРОМЕТРАМ



Источники света

Волоконные кабели и жгуты

Источник линейчатого спектра

Проточные кюветы

Линзовые насадки

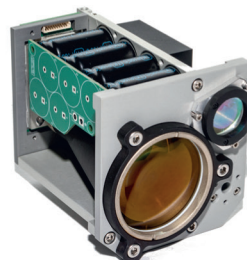
Эталон отражения

ЛАЗЕРНЫЕ ДАЛЬНОМЕРЫ / ИМПУЛЬСНЫЕ



ЛД-5

Дальность – 5 км
Точность – 1 м
Частота – 5 Гц
Размеры – 113×65×43
Вес – 250 г



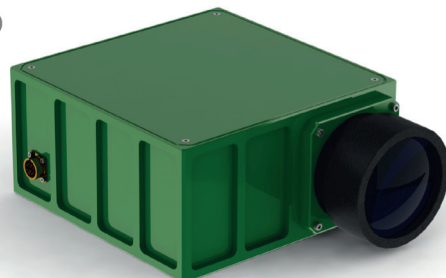
ЛД-25M2

Дальность – 5 км
Точность – 1 м
Частота – 5 Гц
Размеры – 113×65×43
Вес – 250 г

Напряжение питания	Интерфейс	Климатика	Синусоидальная вибрация	Однократный удар	Многokратный удар
12–28 В	RS-485	–50...50 °С	5–180 Гц	100 г 5 мс	15 г 15 мс

ЦЕЛЕУКАЗАТЕЛЬ

ДН-50



Длина волны – 1064 нм
Энергия импульса – 50 мДж
Длительность импульса – 15 нс
Расходимость – 0,3 мрад
Частота импульсов – 30 Гц
Шаг выбора частоты – 0,01 Гц
Нестабильность импульса – 0,5 мкс
Размеры – 200×200×100 мм
Вес – 2 кг

Напряжение питания	Интерфейс	Климатика	Синусоидальная вибрация	Однократный удар	Многokратный удар
24–28 В	RS-485	–50...50 °С	5–180 Гц	100 г 5 мс	15 г 15 мс