

## ПОЛАРИЗИРАНИ ИНФРАЦРВЕНИ СПЕКТРИ НА МОНО-КРИСТАЛИ ОД ГИПС. ОПТИЧКИ КАРАКТЕРИСТИКИ НА ОПТИЧКИ ДВООСНИ КРИСТАЛИ

Владимир Ивановски и Владимир М. Петрушевски

*Универзитет "Св. Кирил и Методиј", Природно-математички факултет,  
Институт за хемија, П. фах 162, 91001 Скопје, Македонија*

Испитувани се поларизирани инфрацрвени спектри на природен гипс ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) со помош на огледална рефлексиона инфрацрвена спектроскопија. Во испитувањата беше употребен AgBr поларизатор. Насоката на упадното зрачење беше паралелна со кристалографската  $b$  оска на кристалот.

Со "континуирано" менување на аголот на поларизацијата, добиени се сознанија за ориентацијата на соодветните диполи одговорни за  $\nu_1$  модовите. Вршена е споредба на спектроскопските и кристалографските резултати.

**Клучни зборови:** двоосни кристали, поларизирани инфрацрвени спектри, гипс, оптички карактеристики

### 1. Увод

Инфрацрвената спектроскопија е една од најчесто употребуваните методи за испитување на својствата на материјалите, вклучително и на кристалите. Вообичаените техники на снимање на спектрите (пресувани таблети во KBr или суспензија во погоден медиум), меѓутоа, даваат спектар којшто е, спектроскопски гледано, "средна вредност" на сите можни ориентации на микрокристалите во испитуваниот материјал. На ваков начин, важни информации (во врска со анизотропијата на кристалите) остануваат недостапни.

Анизотропијата на кристалите (освен, се разбира, на кубичните) доаѓа до израз доколку се користи поларизирано зрачење со позната насока на брановиот вектор и позната поларизација (на пр., во однос на кристалографските оски). На ваков начин може селективно да се побудуваат вибрации што одговараат на различни симетриски типови; да се врши посигурна асигнација на лентите; да се добијат резултати за ориентацијата на променливите диполни моменти и тие да се споредат со кристалографските податоци итн.

Во нашиот случај испитувани се поларизирани инфрацрвени спектри на монокристали од  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Внимание е обрнато на деформационите вибрации на молекулите вода и  $\text{SO}_4$  групите.

## 2. Експериментален дел

Во експериментот е користен монокристал од природен гипс. Монокристалот поседува мошне добро развиена (010) плоска. Спектрите се снимани на Perkin-Elmer System 2000 FT-IR инструмент. За рефлексии испитувања е употребен Perkin-Elmer Specular Reflectance Accessory. Користен е AgVr поларизатор. Брановиот вектор на упадното зрачење е паралелен со кристалографската  $b$  оска (т.е. лежи нормално на  $ac$  рамнината). Снимањето на спектрите е вршено на секои  $5^\circ$ , почнувајќи од  $0^\circ$  до  $175^\circ$  (вариран е аголот  $\theta$ , т.е. аголот помеѓу векторот на поларизација и главната диелектрична оска  $x$ ).

## 3. Резултати и дискусија

Решавајќи ги Максвеловите равенки за моноклиничен кристал, при нормално упаѓање на светлината долж оската на симетрија  $C_2$  [1], се добиваат две решенија за комплексниот индекс на прекршување (последича на фактот дека испитуваниот материјал е диелектрик). Ова значи дека кога рамнополаризиран бран упаѓа на кристалот, бранот се трансформира во два елиптично поларизирани брана. Тие се шират во иста насока, со различна брзина и поларизација, но така што главните оски на елипсите се меѓусебе нормални.

Се покажува [1], дека трансмитанцата може да се изрази како:

$$T = [\exp(-k_x y) \cos^2 \theta + \exp(-k_z y) \sin^2 \theta] \quad (1)$$

каде,

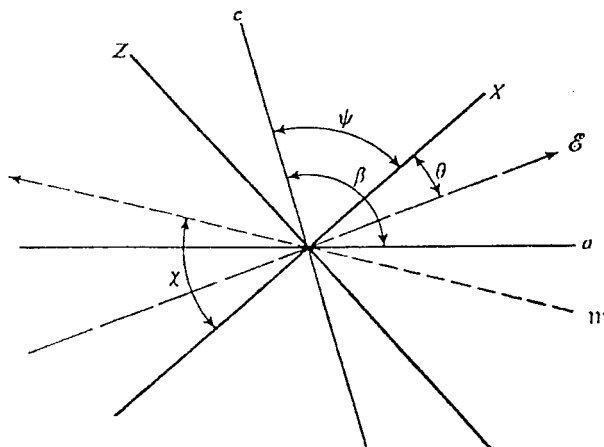
$$k_x = \frac{\sigma \cos^2 \chi}{\epsilon_0 c \sqrt{\epsilon_x}}, \quad k_z = \frac{\sigma \sin^2 \chi}{\epsilon_0 c \sqrt{\epsilon_z}} \quad (2)$$

при што со  $\sigma$  е означена кондуктивноста,  $\chi$  е аголот помеѓу проекцијата на променливиот диполен момент  $m$  и главната диелектрична оска  $x$ ,  $\epsilon_0$  е пермитивноста на вакуумот,  $c$  е брзина на светлината во вакуум,  $\epsilon_x$  и  $\epsilon_z$  се пермитивностите долж главните диелектрични оски и  $k_x$  и  $k_z$  се коефициенти на апсорпција долж соодветните главни диелектрични оски. Нивниот количник е наречен *коэффициент на дихроизам* (или дихроички однос, dichroic ratio), т.е.

$$D = \frac{k_x}{k_z} = \sqrt{\frac{\epsilon_z}{\epsilon_x}} \cot^2 \chi \quad (3)$$

Изразот за трансмитанцата е, значи, периодична функција од аголот  $\theta$ , т.е. аголот помеѓу векторот на поларизација и главната диелектрична оска  $x$ . Од клучно значење е да се забележи дека максимум апсорпција, не се добива кога векторот на електричното поле е паралелен со *векторот* на *променливиот диполен момент*, туку кога е паралелен со *една од главните диелектрични оски*.

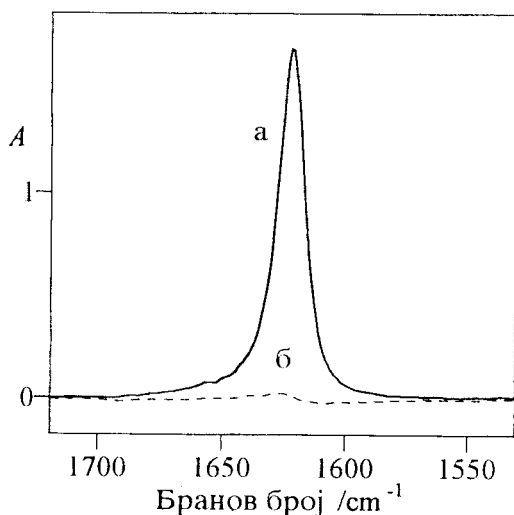
Следува дека нула апсорбанца ќе се добие за определен упаден агол  $\theta$ , кога  $\chi = 0$ . Ориентацијата на кристалот е вршена во однос на спектарот добиен при  $\vec{E} \parallel c$  [3]. За подобра прегледност, геометриските параметри се прикажани на Сл. 1.



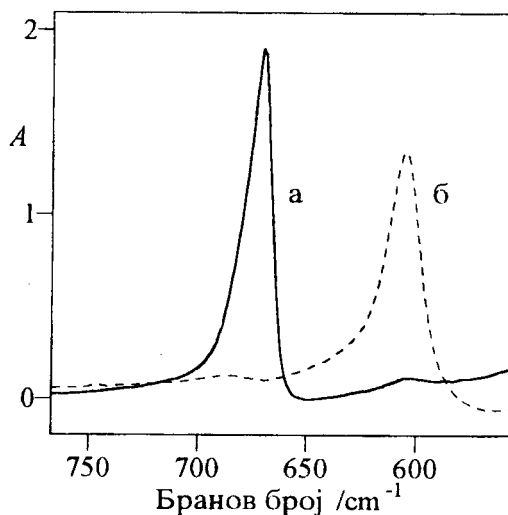
Сл. 1. Агли помеѓу насоките на променливиот диполен момент, поларизацијата на електричното поле и кристалографските оски

Направена е Крамерс-Кронигова трансформација [4] на рефлексионите спектри во апсорпциони и кај последниве е вршена анализата.

Споредбата помеѓу спектроскопските и кристалографските податоци е прво направена за  $\nu_2(\text{HOH})$  вибрацијата. Максимум на апсорпција се добива за агол од  $37.4^\circ$ , додека минимумот е на  $127.4^\circ$  (Сл. 2). На максимумот на апсорпција  $\theta = 0^\circ$ , па за аголот  $\psi$  се добива  $37.4^\circ$  (ова е агол меѓу главната диелектрична оска  $x$  и кристалографската  $c$  оска).



Сл. 2. Апсорпционен спектар на гипс во областа на  $\nu_2(\text{HOH})$  модот: а)  $\theta + \psi = 37.4^\circ$ ; б)  $\theta + \psi = 127.4^\circ$



Сл. 3. Апсорпционен спектар на гипс во областа на компонентите од  $\nu_4(\text{SO}_4^{2-})$  модот: а)  $\theta + \psi = 137.4^\circ$ ; б)  $\theta + \psi = 47.4^\circ$

Коефициентот на дихроизам, според равенката (3) е  $D = 55.0$ . Користејќи ја оваа равенка, се добива дека  $\chi = 7.7^\circ$ . Аголот  $\psi - \chi = 29.7^\circ$ , е агол меѓу проекцијата на променливиот диполен момент на  $\nu_2(\text{HOH})$  модот и кристалографската  $c$  оска.

Од кристалографските податоци, пак, со помош на програмите [5,6], е определен аголот помеѓу симетралата на HOH аголот (долж последниов се одвива промената на диполниот момент кај деформационата HOH вибрација) и  $c$  оската. Добиената вредност од  $33^\circ$  е во добра согласност со спектроскопски најдената.

На Сл. 3 е прикажан дел од апсорпциониот спектар на гипсот, во областа на антисиметричните деформациони вибрации на сулфатните јони. При ваквата геометрија може селективно да се побудат две (од вкупно трите) компоненти, со  $B_u$  симетрија. Може да се види дека кога лентата на  $670\text{ cm}^{-1}$  има максимум, другата лента на  $605\text{ cm}^{-1}$  има минимум. Разликата во поларизациите помеѓу максимумите изнесува  $90^\circ$ . Од кристалографските податоци [2], исто така се добива агол од  $\approx 90^\circ$ . Понатаму, од спектрите се гледа дека разликата во максималните интензитети на  $\nu_2(\text{HOH})$  и лентата на  $670\text{ cm}^{-1}$  од  $\nu_4(\text{SO}_4^{-2})$  е  $80^\circ$ , повторно во доста добра согласност со вредноста ( $85.1^\circ$ ) добиена од кристалографските податоци.

Од друга страна, кај валентните вибрации на молекулите вода и  $\text{SO}_4$  ањоните работите се значително покомплицирани. Постои забележителна зависност на максимумите на апсорпција од аголот на поларизација. Кај валентните  $\nu_3(\text{SO}_4^{-2})$  модови постои "вишок" ленти во рефлексионите спектри, во однос на теорискиот број. Покрај ова, ниту  $\nu_1(\text{HOH})$  ниту  $\nu_3(\text{SO}_4^{-2})$  може потполно "да се изгаснат", за разлика од деформационите модови. Ова може да укажува дека промената на диполниот момент ни приближно не се врши долж главните диелектрични оски. Просторот не ни дозволува на ова место да навлегуваме во подробности.

#### 4. Литература

1. J. C. Ward, *Proc. Roy. Soc.*, **228A**, 205 (1955)
2. B. F. Pedersen, D. Semmingsen, *Acta Cryst.*, **B38**, 1074 (1982)
3. H. Takahashi, I. Maehara, N. Kaneko, *Spectrochim. Acta*, **39A**, 499 (1983)
4. M. Hass, G. B. V. M. Sutherland, *Proc. Roy. Soc.*, **236A**, 427 (1956)
5. В. М. Петрушевски, *DISTAN - програма за пресметување на растојанија и агли во кристални структури*, верзија 7.0, Институт за хемија, Природно-математички факултет, Скопје, 1997.
6. В. М. Петрушевски, *CRYSCALC - програма за различни пресметки во кристалографијата*, Институт за хемија, Природно-математички факултет, Скопје, 1990.

#### Abstract

The polarised infrared spectra of natural gypsum ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) were investigated by specular reflectance FT-IR spectroscopy. AgBr polariser was used. Light propagating parallel to the crystallographic  $b$  axis was employed.

The "continuous" change of the direction of polarisation of the electric field vector (when it is perpendicular to  $b$ ) enables selective excitation of the  $B_u$  modes and an insight into the orientation of the corresponding oscillating dipoles. A comparison of the spectroscopic and crystallographic data is thus made possible.