

Józef ŻMIJA

WAT

Stanisław ŁABUZ, Władysław PROSZAK

Politechnika Rzeszowska

Badania optyczne monokryształów podwójnej soli siarczanu dwuglicyny i siarczanu amonu

WSTĘP

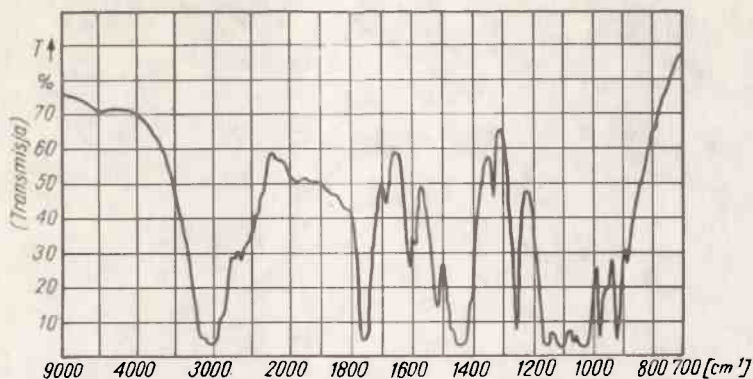
Większość kryształów związków glicyny wykazuje własności ferroelektryczne [1] - [5], związane z występującym w tych kryształach wiązaniem wodorowym. Otrzymany przez autorów tej pracy monokryształ podwójnej soli siarczanu dwuglicyny i siarczanu amonu, którego technologię otrzymywania i badania krystalograficzne przedstawiono w pracach [6], [7], należy do grupy kryształów związków glicyny, nie wykazujących własności ferroelektrycznych.

W celu potwierdzenia badań chemicznych, na podstawie których ustalono wzór strukturalny jako $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}/2\text{H}_2\text{SO}_4/\text{NH}_4/2\text{SO}_4$, przeprowadzono badania absorpcji w zakresie podczerwieni. Wykonano także badania w zakresie promieniowania widzialnego, których celem było ustalenie rodzaju dyspersji w opisywanym kryształe.

1. BADANIA W ZAKRESIE PODCZERWIENI

W kryształach podwójnej soli siarczanu dwuglicyny i siarczanu amonu, w celu uzyskania informacji o rodzaju drobin i wiązań oraz potwierdzenia badań chemicznych wykonano analizę widmową w podczerwieni, [8].

Analizę spektralną przeprowadzono na spektrometrze typu Spectronom 2000, pracującym w obszarze 2000-15 000 nm. Analizę prowadzono w temperaturze 295 K, przy czym program szczeliny spektralnej E-2, wzmocnienie G-1,8, a czas rejestracji 5 min [9]. Próbka do analizy była przygotowana metodą KBr /50/2500/, tzn. do wysuszonego w temperaturze 773 K sproszkowanego bromku potasu w ilości 2500 mg dodano 50 mg badanego kryształu i całość ucierano w moździerzu agatowym. Następnie mieszaninę tę poddano w czasie 1 minuty działaniu ciśnienia 25,4 MPa uzyskując przezroczystą wypraskę, na której przeprowadzono analizę spektralną. Uzyskane widmo przedstawia rys. 1. Jak z niego wynika ostre maksima absorpcji przypadają w obszarze 3100, 1780, 1450, 1260, 1180, 1020, 980, 920 cm^{-1} , średnie i słabe maksima występują w obszarach 2600, 1680, 1510, 1330, 870 cm^{-1} .

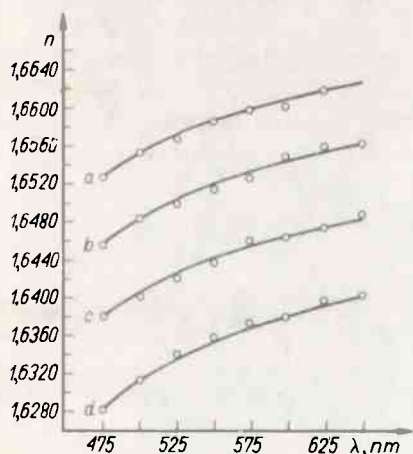


Rys. 1. Widmo badanego kryształu w podczerwieni

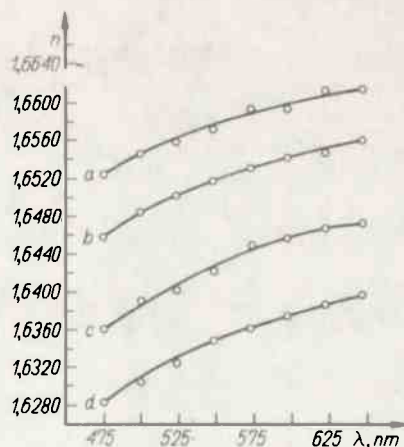
2. BADANIA W ZAKRESIE PROMIENIOWANIA WIDZIALNEGO

W zakresie promieniowania widzialnego przeprowadzono badania zależności współczynnika załamania "n" w funkcji długości fali oraz w funkcji temperatury [10]. Badania te wykonano za pomocą refraktometru Abbego, typu URO-23. Jako źródła światła użyto monochromatora siatkowego typu SPM-2. Próbki do badania wycinano z kryształu w płaszczyznach prostopadłych do osi układu krystalograficznego "a", "b", "c". Zależność współczynnika załamania światła w funkcji długości fali wyznaczonego w temperaturach 283 K, 303 K, 323 K, 343 K w kierunku osi "a" przedstawia rys. 2, w kierunku osi "b" rys. 3 oraz w kierunku osi "c" rys. 4.

Współczynnik załamania światła wyznaczony w funkcji długości fali w temperaturze 293 K w kierunku osi "a", "b" i "c", przedstawia rys. 5. Jak widać na rysunku war-

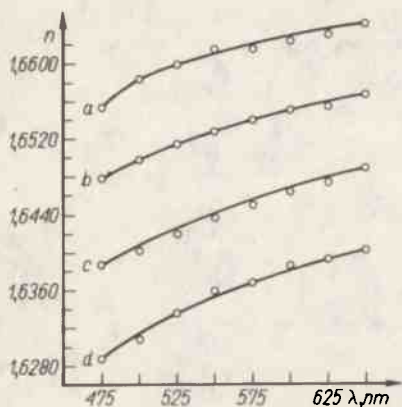


Rys. 2. Zależność współczynnika załamania światła w funkcji długości fali w temperaturze 283 K (krzywa a), 303 K (krzywa b), 323 K (krzywa c), 343 K (krzywa d) - w kierunku osi "a"

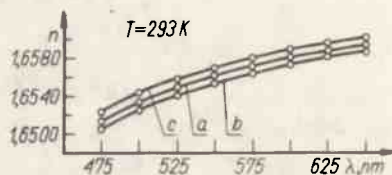


Rys. 3. Zależność współczynnika załamania światła w funkcji długości fali w temperaturze 283 K (krzywa a), 303 K (krzywa b), 323 K (krzywa c), 343 K (krzywa d) - w kierunku osi "b"

tość tej wielkości dla podanych kierunków różnią się nieznacznie. Największą wartość "n" posiada w kierunku "c" i wynosi ona w podanej temperaturze dla fali o długości 475 nm - 1,6524, a dla fali o długości 650 nm - 1,660. Najmniejszą wartość "n" posiada kryształ w kierunku osi b i dla przytoczonych długości fali wynosi odpowiednio 1,6506 i 1,6540.



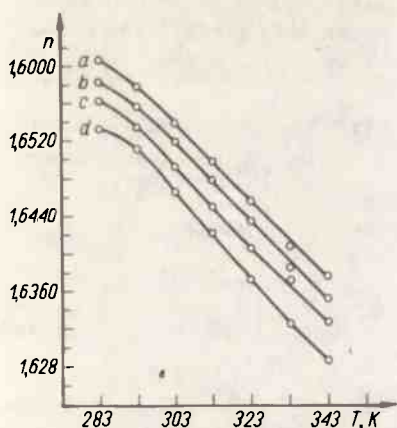
Rys. 4. Zależność współczynnika załamania światła w funkcji długości fali dla temperatury 283 K (krzywa a), 303 K (krzywa b), 323 K (krzywa c), 343 K (krzywa d) - w kierunku osi "c"



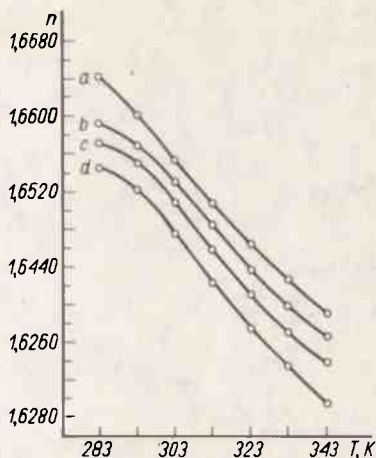
Rys. 5. Zależność współczynnika załamania światła w funkcji długości fali przy temperaturze 293 K - w kierunku osi "a", "b", "c"

Współczynnik załamania światła, wyznaczony dla trzech głównych kierunków krytalograficznych, zmniejsza się ze wzrostem temperatury.

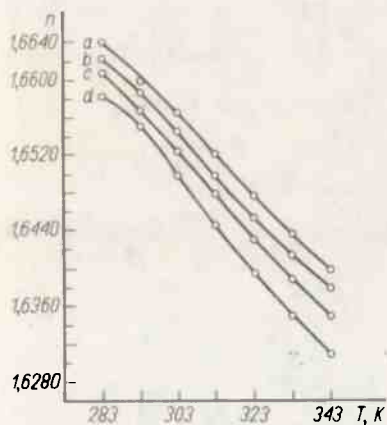
Na rysunku 6 przedstawiono zmiany wartości "n" wraz ze wzrostem temperatury w kierunku osi "a" dla fal o długościach 650 nm /krzywa a/, 600 nm /krzywa b/, 550 nm /krzywa c/ i 500 nm /krzywa d/. Podobne przebiegi temperaturowych zmian współczynnika załamania światła w kierunku osi "b" i "c" przedstawiają odpowiednio rys. 7 i rys. 8. Zależność "n" w funkcji temperatury dla fali o długości 550 nm w kierunku "a", "b", "c" przedstawia rys. 9.



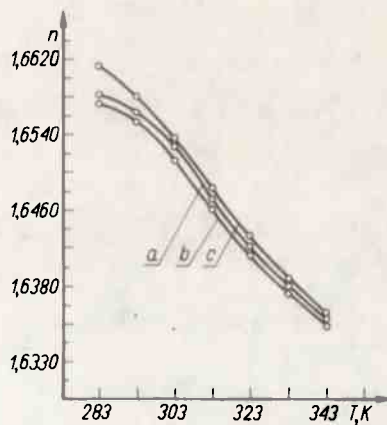
Rys. 6. Zależność współczynnika załamania światła w funkcji temperatury dla fal o długości 650 nm (krzywa a), 600 nm (krzywa b), 550 nm (krzywa c), 500 nm (krzywa d) - w kierunku osi "a"



Rys. 7. Zależność współczynnika załamania światła w funkcji temperatury dla fal o długości 650 nm (krzywa a), 600 nm (krzywa b), 550 nm (krzywa c), 500 nm (krzywa d) - w kierunku osi "b"



Rys. 8. Zależność współczynnika załamania światła w funkcji temperatury dla fal 650 nm (krzywa a), 600 nm (krzywa b), 550 nm (krzywa c), 500 nm (krzywa d) - w kierunku osi c



Rys. 9. Zależność współczynnika załamania światła w funkcji temperatury dla trzech kierunków krystalograficznych /długość fali 550 nm/

3. OMÓWIENIE WYNIKÓW

Występujące w widmie absorpcji w podczerwieni obszary i maksima absorpcji /rys. 1/, na podstawie danych z literatury [9] - [12], przypisano występującym w kryształach wiązanom i grupom funkcyjnym przedstawionym poniżej.

W obszarze $3100\div 2600\text{ cm}^{-1}$ maksimum absorpcji jest wywołane drganiami walencyjnymi N-H, występującymi w cząsteczce NH_4^+ , drganiami walencyjnymi symetrycznymi i antysymetrycznymi grupy CH_2 oraz drganiami walencyjnymi grup O-H, jeżeli jest ono związane wewnątrz cząsteczki wiązaniem wodorowym, tzw. wiązaniem chelatowym. Powyższe drgania nakładają się na siebie, dając w tym obszarze silne szerokie pasmo absorpcji, którego maksimum przypada przy 3010 cm^{-1} .

Drgania walencyjne N-H występujące w cząsteczce NH_2^+ dają pasmo, którego maksimum przypada przy 2600 cm^{-1} . Kombinacyjne drgania walencyjne wiązania N-H powodują pojawienie się pasma o słabym maksimum przy 1980 cm^{-1} . Silne pasmo absorpcji, którego maksimum występuje przy 1760 cm^{-1} jest wywołane drganiami oscylacyjnymi występującymi w wiązaniu C=O w grupie -COOH. Drgania deformacyjne NH_3^+ , walencyjne antysymetryczne C=O i walencyjne C-O, nakładając się na siebie dają maksima przy 1610 cm^{-1} i 1585 cm^{-1} . Maksimum absorpcji występujące przy 1518 cm^{-1} charakteryzuje pasmo drgań deformacyjnych symetrycznych grupy NH_3^+ w kwasie aminooctowym.

Szerokie silne pasmo absorpcji w obszarze $1480\div 1395\text{ cm}^{-1}$ jest wynikiem nałożenia się drgań deformacyjnych grupy N-H charakterystycznym dla NH_4^+ i drgań nasyconych CH_2 . Słabe pasmo absorpcji, którego maksimum przypada na 1325 cm^{-1} , pochodzi od grupy aminooctowej COOH. Drgania walencyjne C-C₂O wywołują powstanie silnego pasma o maksimum absorpcji przy 1250 cm^{-1} . Silne pasmo absorpcji o maksimum przy 1160 cm^{-1} jest spowodowane drganiami walencyjnymi antysymetrycznymi grupy SO_4^{--} .

Szerokie pasmo w przedziale $1200\div 1000\text{ cm}^{-1}$, z maksimum przy $1160, 1105, 1062\text{ cm}^{-1}$ oraz 1030 cm^{-1} , jest wywołane drganiami wahadłowymi zdeformowanymi NH_3^+ oraz drganiami SO_4^{--} . Pasma, którego maksimum przypada przy 980 cm^{-1} , powstało w wyniku nałożenia się drgań walencyjnych SO_4^{--} oraz drgań rozciągających C-O.

Drgania wahadłowe CH_2 powodują powstanie pasma przy 920 cm^{-1} . Drgania deformacyjne C-H wywołują powstanie słabego pasma w obszarze 880 cm^{-1} .

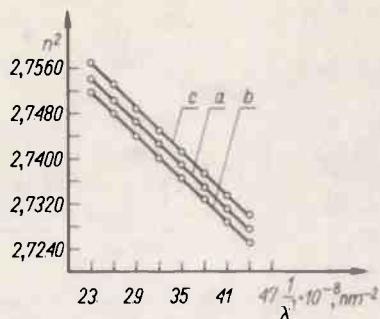
Jak wynika z przedstawionych wniosków, widmo w podczerwieni potwierdza istnienie takich grup funkcyjnych, jak NH_3^+ , NH_4^+ , SO_4^{--} , COOH oraz wskazuje na istnienie wiązania wodorowego w badanym kryształ.

Wzrost współczynnika załamania światła wraz ze wzrostem długości fali /rys. 2, 3, 4/ pozwala wnioskować, że badany kryształ wykazuje dyspersję anomalną [13]. Dla takich ośrodków $n^2 = f/\lambda^2$ jest zależnością liniową /rys. 10/.

Na podstawie tych przebiegów wyznaczono stałe A i B występujące w zależności Cauchy'ego [14].

$$n^2 = A + B \frac{1}{\lambda^2}$$

Stałe te, których wartości podano w tabl. 1, pozwalają na wyznaczenie współczynnika załamania światła dla innych długości fal niż te, jakie były wykorzystane w prowadzonych pomiarach. Temperaturowe przebiegi "n" wykazują, że wartość tej wielkości maleje wraz ze wzrostem temperatury, podobnie, jak dla innych kryształów związków glicyny [15]. Wskazuje to na występowanie w badanym kryształach polaryzacji elektronowej.



Rys. 10. Zależność $n^2 = f\left(\frac{1}{\lambda^2}\right)$ dla trzech kierunków krytalograficznych

Literatura

1. Hoshino S., Mitsui T., Jona F., Pepinsky R.: Phys. Rev. 107, 1957, 1255
2. Matthias B.T., Miller C.E., Remeika J.P.: Phys. Rev. 104, 1956, 849
3. Jona F., Shirane G.: Phys. Rev. 117, 1960, 139
4. Pepinsky R., Vedam K., Hoschno S., Okaya Y.: Phys. Rev. 111, 1958, 430
5. Pepinsky R., Vedam K., Okaya Y.: Phys. Rev. 110, 1958, 1308
6. Kijek M., Żmija J., Proszak W., Łabuz S.: Biul. WAT 4, 1974, 260
7. Kijek M., Łabuz S., Proszak W., Żmija J.: Biul. WAT 5, 1975, 273
8. Gałanov E.K., Kistovskij L.: Kristallografija 10, 1965
9. Silverstein R.M., Bossler G.G.: Spektroskopowe metody identyfikacji związków organicznych. Warszawa 1970
10. Hanc T.: Pomiarzy optyczne. Warszawa 1964
11. Colthup N.B., Daly L.H., Wibreley S.E.: Introduction to infrared and romon spectroscopy. New York 1964
12. Rao C.N.R.: Chemical Applications of Infrared Spectroscopy. New York 1963
13. Bremmer H.: Propagation of Electromagnetic Wares Handbuch der Phys, Bd 16. Berlin 1958
14. Szczeniowski Sz.: Fizyka doświadczalna, cz. 4. Warszawa 1971
15. Lomova L.G.: Kristallografija 13, 1968, 90