

Stanisław ŁABUZ
OBR „CEREL” 36-040 Boguchwała k. Rzeszowa
Władysław PROSZAK
POLITECHNIKA RZESZOWSKA 35-959 Rzeszów
Józef Żmija
WOJSKOWA AKADEMIA TECHNICZNA 00-908 Warszawa

Oddziaływanie promieniowania UV z kryształami związków glicyny

1. WSTĘP

Jedną z metod identyfikacji cząsteczek związków organicznych i nieorganicznych jest metoda spektroskopii elektronowej. W metodzie tej wykorzystuje się oddziaływanie promieniowania elektromagnetycznego w zakresie nadfioletu UV i widzialnym VIS ze stanami energetycznymi cząsteczek [1, 2]. Oddziaływanie w zakresie UV z kryształami półprzewodnikowymi wykorzystuje się dla wyznaczenia szerokości pasm.. wzbronionego [3, 4].

W pracy tej przedstawiono badanie oddziaływania promieniowania UV z kryształami związków glicyny, w oparciu o które wyznaczono optyczną krawędź absorpcji i podano interpretację oddziaływania tego promieniowania ze stanami energetycznymi badanych kryształów.

2. WYNIKI BADAŃ

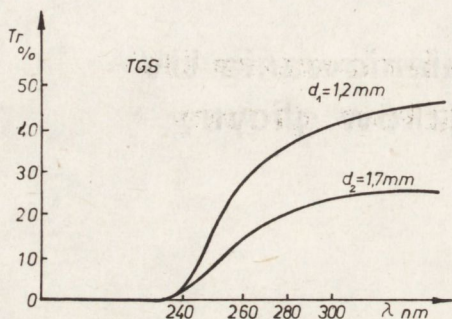
Badaniom oddziaływania światła w zakresie nadfioletu poddano wykazujące własności ferroelektryczne kryształy siarczany trójglicyny (TGS) i selenianu trójglicyny (TGSe) oraz nie wykazujące własności ferroelektrycznych kryształy, podwójnej soli siarczany dwuglicyny i siarczany amonu (DGSAS), a także selenianu dwuglicyny i selenianu amonu (DGSeASe).

Pomiary transmitancji prowadzono za pomocą spektrometru typu "Specordt UV-VIS" z lampą deuterową D₂ ETGL-8175 w zakresie długości fal 200-350nm.

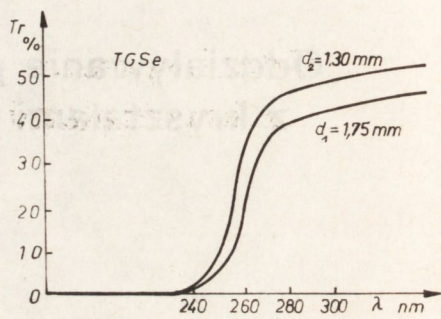
W celu wykonania badań z każdego kryształu prostopadle do kierunku 010 wycinano po dwie próbki o różnych grubościach d_1 i d_2 .

Po obróbce mechanicznej każdą z próbek umieszczono na drodze biegu jednej wiązki promieniowania, a druga wiązka promieniowania biegła w powietrzu.

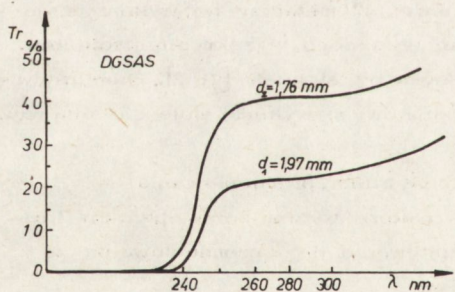
Przebieg transmitancji w funkcji długości fali dwóch próbek o różnych grubościach wyciętych z kryształów TGS przedstawia rys. 1, dla TGSe - rys. 2, dla DGSAS - rys. 3 oraz dla DGSeASe - rys. 4.



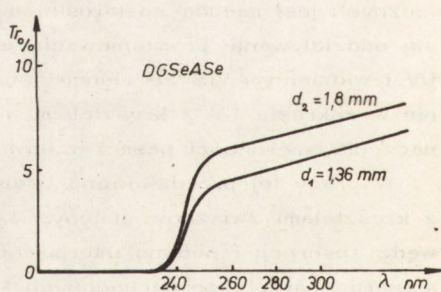
Rys. 1. Zmiany transmitancji w funkcji długości fali dla kryształu TGS



Rys. 2. Zmiany transmitancji w funkcji długości fali dla kryształu TGSe



Rys. 3. Zmiany transmitancji w funkcji długości fali dla kryształu DGSAS



Rys. 4. Zmiany transmitancji w funkcji długości fali dla kryształu DGSeASe

Jak wynika z rysunków, w obszarze długości fali 350 do 260 nm transmitancja nieznacznie zmniejsza się, a poniżej 260 nm gwałtownie maleje do wartości zerowej. Wyznaczenie długości fali, przy której transmitancja spada do zera, a tym samym określenie krawędzi absorpcji z przebiegów transmitancji w funkcji długości fali, jest mało dokładne. W celu dokładniejszego określenia długości fali, poniżej której padające promieniowanie jest całkowicie absorbowane,

wyliczono współczynniki absorpcji α dla poszczególnych długości fali korzystając z poniższych zależności.

Zgodnie z prawem Lamberta-Beera absorbancje dla próbek o dwóch różnych grubościach wyraża się zależnością

$$A_1 = \ln \frac{1}{T_1} = \alpha d_1$$

$$A_2 = \ln \frac{1}{T_2} = \alpha d_2$$

gdzie T_1 - transmitancja próbki o grubości d_1

T_2 - transmitancja próbki o grubości d_2

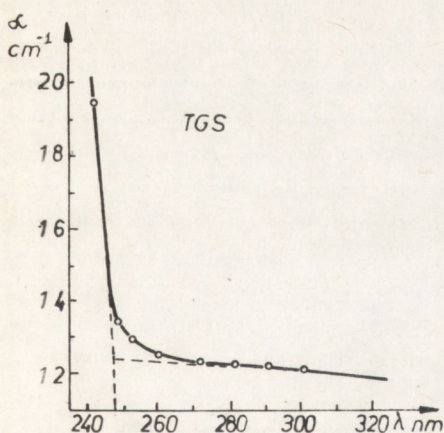
$$\text{stąd } \alpha = \frac{\ln T_2 - \ln T_1}{d_1 - d_2}$$

Przebiegi współczynnika absorpcji w funkcji długości fali dla kryształów TGS przedstawia rys. 5, dla TGSe - rys. 6, dla DGSAS - rys. 7 oraz dla DGSeASe - rys. 8.

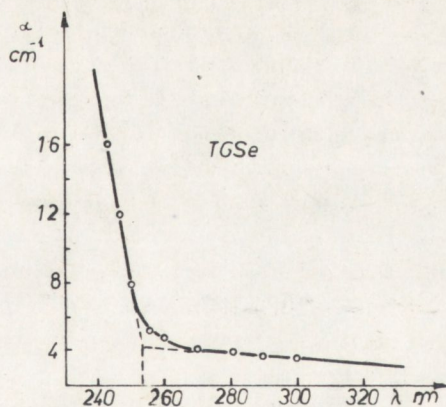
Wyznaczone o te przebiegi krawędzie absorpcji i odpowiadające im energie przedstawia tabela 1.

Tabela 1

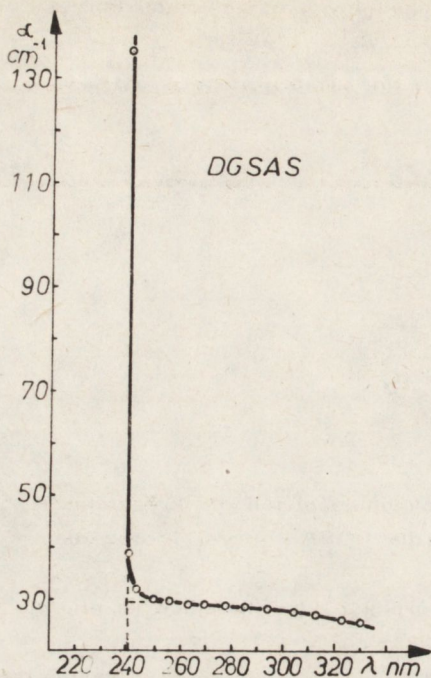
Rodzaj kryształu	Krawędź absorpcji nm	Energia E_g eV
TGS	246	5,04
TGSe	256	4,88
DGSAS	241	5,15
DGSeASe	252	4,91



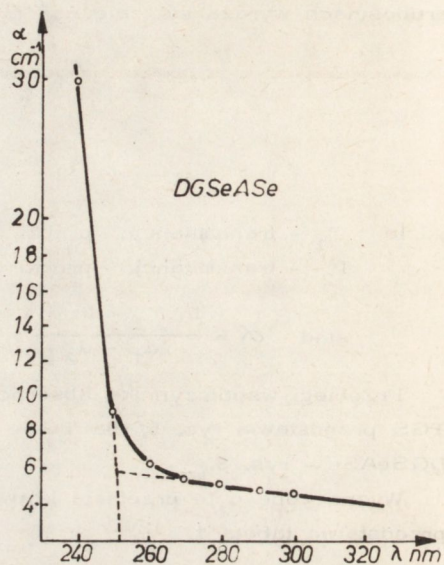
Rys. 5. Zmiany współczynnika absorpcji w funkcji długości fali dla kryształu TGS



Rys. 6. Zmiany współczynnika absorpcji w funkcji długości fali dla kryształu TGSe



Rys. 7. Zmiany współczynnika absorpcji w funkcji długości fali dla kryształu DGSAS



Rys. 8. Zmiany współczynnika absorpcji w funkcji długości fali dla kryształu DGSeASe

3. DYSKUSJA WYNIKÓW

Padające na roztwór zawierający identyfikowane cząsteczki promieniowanie o natężeniu I_0 , po przejściu przez roztwór w wyniku pochłaniania, ma natężenie I . Absorbancja roztworu wyrażona prawem Lamberta-Beera jest proporcjonalna do stężenia, grubości warstwy pochłaniającej oraz współczynnika absorpcji. Współczynnik absorpcji wraz ze wzrostem długości fali wzrasta, osiąga maksimum przy długości fali charakterystycznej dla substancji rozpuszczonej, a następnie maleje. Długość fali, przy której współczynnik absorpcji osiąga maksimum, odpowiada energii fotonu powodującego przejście elektronów pomiędzy orbitalami molekularnymi. Możliwe przejścia spektralne oznaczone są symbolami $\sigma \rightarrow \sigma^*$, $n \rightarrow \sigma^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$, oraz $n \rightarrow \pi^*$. Pierwsze z tych przejść zachodzi w obszarze 125 nm a ostatnie w obszarze bliskiego nadfioletu i obszarze widzialnym [1, 2].

Współczynnik absorpcji promieniowania UV kryształów półprzewodnikowych i dielektrycznych poniżej długości fali zwanej krawędzią absorpcji wzrasta do nieskończoności, a nie przechodzi przez maksimum. Stąd wynika, że wyznaczenie krawędzi absorpcji w omawianych kryształach pozwala określić szero-

kość pasma wzbronionego Eg. Wyliczone wartości Eg przedstawione są w tabeli 1.

Badania oddziaływania promieniowania UV cząsteczek w roztworze wykazują, że w obszarach długości fal odpowiadających krawędzi absorpcji w badanych kryształach zachodzi przejście elektronów z niewiążącego orbitalu "n" na antywiążący orbital π^* .

Analiza struktury elektronowej cząsteczek wchodzących w skład badanych kryształów wskazuje, że przejścia typu $n \rightarrow \pi^*$ mogą zachodzić tylko w grupach C = O, S = O lub Se = O. Można więc przyjąć, że w kryształach związków glicyny pasmo walencyjne utworzone jest z poziomów elektronów niewiążących a pasmo przewodnictwa z poziomów antywiążących π^* . Pasma te mogą być utworzone bądź to przez grupę karbonylową, bądź grupę S = O w kryształach zawierających jony siarczanowe lub Se = O w kryształach zawierających jony selenowe.

W opisywanych kryształach ferroelektrycznych grupa karbonylowa występuje zarówno w jonie obojnaczym (zwitterionie), jak i w jonie glicynowym. W badaniach oddziaływania promieniowania IR z tymi kryształami słabe pasmo absorpcji związane z drganiami rozciągającymi grupy C = O w jonie glicynowym występuje przy wyższej częstotliwości niż silniejsze pasmo absorpcji drgań rozciągających tej grupy występującej w jonie obojnaczym. Przesunięcie to jest wynikiem silniejszego wiązania wodorowego, jakie tworzy w tych kryształach jon obojnaczy (GII) z jonem glicynowym (GIII) [5, 6]. W kryształach związków glicyny nie wykazujących własności ferroelektrycznych występuje tylko jon glicynowy, a pasmo absorpcji drgań rozciągających C = O leży w obszarze pasma absorpcji drgań tej grupy występującej w kryształach ferroelektrycznych [7]. Jak wiadomo, położenie pasma przejścia $n \rightarrow \pi^*$ grupy karbonylowej zależy od podstawników [1]. Przy założeniu, że pasmo walencyjne i pasmo przewodnictwa są utworzone przez grupę C = O, krawędź absorpcji w ferroelektrycznych kryształach związków glicyny winna leżeć przy wyższych długościach fali niż w kryształach związków glicyny, które takich własności nie wykazują.

Jak wynika z tabeli 1, w kryształach TGS krawędź absorpcji jest większa o 5 nm w stosunku do wyznaczonej krawędzi absorpcji w kryształach DGSAS, a w kryształach TGSe o 2 nm wyższa w stosunku do wyznaczonej w DGSeASe. Różnice te mieszczą się w granicach błędu wyznaczonej przez ekstrapolację przebiegów współczynnika absorpcji w funkcji długości fali krawędzi absorpcji. Wydaje się więc, że w omawianych kryształach krawędź absorpcji nie jest związana z przejściem $n \rightarrow \pi^*$ w grupie karbonylowej.

Z danych przytoczonych w tabeli 1 wynika, że znaczne różnice w wartości położenia krawędzi absorpcji, a tym samym i szerokości pasma wzbronionego, występują między kryształami zawierającymi jony siarczanowe i selenowe. Jak wcześniej wspomniano przejście $n \rightarrow \pi^*$ zachodzi także w grupach S = O i Se = O. Energia wiązania S = O wynosi ok. 4,78 eV a energia wiązania

Se = O ok, 4,87 eV. Wyższa energia wiązania Se = O powoduje podwyższenie stanu podstawowego, a tym samym obniżenie szerokości pasma wzbronionego. W wyniku tego krawędź absorpcji w kryształach zawierających jony selenowe leży przy wyższych długościach fali niż w kryształach zawierających jony siarczanowe. Wyznaczenie krawędzi absorpcji promieniowania UV w kryształach związków glicyny nie daje więc możliwości stwierdzenia, czy kryształ zawiera jon obojnaczy, czy jon glicynowy. Pozwala jednak na identyfikację jonu nieorganicznego wbudowanego w sieć krystaliczną kryształów związków glicyny.

(Tekst dostarczono 1985.05.02)

LITERATURA

1. Rao C.N.R.: "Spektroskopia elektronowa związków organicznych" PWN Warszawa 1982
2. Kęcki Z.: "Podstawy spektroskopii molekularnej" PWN Warszawa 1972
3. Smith R.A.: "Półprzewodniki" PWN Warszawa 1966
4. Demianiuk M., Kijek M., Żmija J.: Biul. WAT 11 268 (1974)
5. Gałanow E.K.: Fiz. Twiord. Tieta 8 3386 (1966)
6. Baran J.: Praca doktorska 1976 Instytut Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego
7. Łabuz S.: 6-ta Szkoła Fizyki i zastosowań monokryształów Jurata 1983