

8. Właściwości optyczne monokryształów. Wykorzystanie mikroskopu polaryzacyjnego w badaniu monokryształów

Wstęp

Promienie światła mogą rozchodzić się w kryształach z różną prędkością w różnych kierunkach. W wyniku oddziaływania światła z materią prędkość poruszania się światła w ośrodku optycznie gęstszym jest mniejsza. Współczynnik załamania światła równy jest stosunkowi prędkości światła w próżni i prędkości światła w danym ośrodku $n = c/v$. Tak więc współczynniki załamania światła dla kryształów na ogół nie są jednakowe we wszystkich kierunkach. Kryształy pod względem właściwości optycznych możemy podzielić na dwie grupy: izotropowe i anizotropowe. Kryształy anizotropowe mogą być jednoosiowe lub dwuosiowe. W ośrodkach izotropowych prędkość rozchodzenia się światła nie zależy od kierunku i współczynnik załamania przyjmuje tylko jedną wartość. Do ośrodków izotropowych zaliczamy ośrodki ciekłe, amorficzne (szkła) i kryształy należące do układu regularnego. Do grupy kryształów anizotropowych jednoosiowych zaliczamy kryształy należące do układów: tetragonalnego, heksagonalnego i trygonalnego. Oś optyczna w tych kryształach pokrywa się z osią najwyższej symetrii. Kryształy dwuosiowe występują dla układu rombowego, jednoskośnego lub trójskośnego.

W kryształach optycznie anizotropowych obserwujemy podwójne załamanie światła. Zjawisko to nie występuje jedynie wówczas, gdy obserwację prowadzi się w kierunku pokrywającym się z osią optyczną. Podwójne załamanie światła odkrył Erazm Barthelsen w 1669 roku na kryształach kalcytu. Promień padający na kryształ ulega rozszczepieniu na dwie składowe: zwyczajną i nadzwyczajną, spolaryzowane pod kątem prostym w stosunku do siebie. Definiuje się dwa współczynniki załamania światła n_o i n_e : zwyczajny (*ordinary*) i nadzwyczajny (*extraordinary*) oraz dwójłomność $n_e - n_o$. Kryształy nazywamy optycznie dodatnimi jeżeli $n_e > n_o$ lub optycznie ujemnymi, jeżeli $n_e < n_o$. Rozróżnienie promienia zwyczajnego i nadzwyczajnego odbywa się dzięki temu, że promień zwyczajny leży w płaszczyźnie, tworzonej przez promień padający i wektor normalny do powierzchni kryształu, a nadzwyczajny nie leży w tej płaszczyźnie. Tak dzieje się jednak tylko w kryształach jednoosiowych. W kryształach dwuosiowych obie wiązki nie leżą w płaszczyźnie padania a więc oba promienie są nadzwyczajne. W związku z tym stosuje się określenia promień zwyczajny i nadzwyczajny w oparciu o inne kryteria. Zależność współczynnika załamania od kierunku podaje się w postaci elipsoidy trójosiowej (indykatrysy). Oznaczenia osi głównych elipsoidy opisują współczynniki załamania n_α , n_β i n_γ , przy czym $n_\gamma > n_\beta > n_\alpha$. Do badania właściwości optycznych kryształów często stosowany jest mikroskop polaryzacyjny. W rentgenowskiej analizie strukturalnej przyrząd ten służy często do wyboru monokryształów, umożliwia bowiem odróżnienie monokryształów od zrostu kryształów czy kryształów zbliźniaczonych (przynajmniej w niektórych przypadkach). Jeżeli kryształ nie jest izotropowy, to przy obracaniu stolika czterokrotnie obserwujemy rozjaśnienie i zaciemnienie kryształu w polu widzenia. Jeżeli kryształ jest zbliźniaczony to obie domeny, jako inaczej zorientowane w przestrzeni, wykazują inną barwę (jasność) w świetle spolaryzowanym.

Jeżeli w mikroskopie pryzmaty Nicola ustawimy prostopadle do siebie, to natężenie światła przechodzącego przez kryształ możemy opisać za pomocą poniższego wzoru:

$$I = I_0 \sin^2(2\varphi) \sin^2\left(\frac{\delta}{2}\right),$$

gdzie:

I - natężenie światła,

φ - kąt między osią optyczną kryształu a płaszczyzną polaryzatora,

δ - parametr określany wzorem $\delta = \frac{d2\pi(n_e - n_o)}{\lambda}$, n_e i n_o oznaczają współczynniki załamania promienia nadzwyczajnego i zwyczajnego, λ - długość fali światła, d - grubość kryształu.

Ze wzoru tego wynika, że natężenie światła będzie wynosiło zero, jeśli kąt między kierunkiem osi optycznej a płaszczyzną polaryzatora będzie zerowy (gdy patrzymy wzdłuż osi optycznej). Całkowite wygaszenie światła przy skrzyżowanych pryzmatach nicola będziemy obserwować dla kryształów izotropowych, dla których $n_e = n_o$, niezależnie od położenia kryształu.

Parametrem stosunkowo prostym do wyznaczenia dla monokryształów jest tzw. *kąt znikania*. Jest to kąt, między kierunkiem krawędzi kryształu a kierunkiem polaryzacji fal przechodzących przez kryształ. Kładziemy kryształ w ciemnym polu krawędzią ustawioną pionowo (wzdłuż kierunku płaszczyzny polaryzatora) i pokręcamy stolikiem wraz z kryształem, aż do całkowitego zniknięcia obrazu płytki i odczytujemy kąt na podziałce stolika.

Materiały i sprzęt

Szkiełka mikroskopowe, płytka grzejna, termometr do 200°C, mikroskop polaryzacyjny, NH_4NO_3 , stłuczka szklana, kryształy NaCl , NaNO_3 lub inne, wskazane przez asystenta

Wykonanie

- 1) *Rozróżnianie substancji izotropowych i anizotropowych.* Pod mikroskopem polaryzacyjnym obserwujemy stłuczkę szklaną, sól kuchenną i piasek, zawierający ziarna kwarcu. Obserwację prowadzić przy skrzyżowanych nikolach, stosując pokręcanie stolikiem mikroskopowym. Obserwować wygaszanie światła spolaryzowanego lub jego brak. W przypadku sacharozy koniecznie dokonać obserwacji dla kryształu położonego na największej ściance oraz na którejś ściance bocznej (pod pewnym kątem do pionu). Jak położona jest oś optyczna w tym kryształ?
- 2) *Badanie kryształów dwójłomnych.* Kryształ kalcytu (CaCO_3) umieścić na kartce ponad wydrukowaną cyferką 1. Kryształ obracać wokół jego środka obserwując położenie obrazu zwyczajnego i pozornego. Obraz zwyczajny to ten, który nie ulega przesunięciu podczas obrotu kryształu. Ocenić różnicę odległości obu obrazów w zależności od grubości kryształu i spróbować porównać z oczekiwanymi na podstawie znajomości współczynników załamania: zwyczajnego (*fr. o – ordinaire*) $n_o=1,486$ i nadzwyczajnego $n_e=1,658$ (*e- extraordinaire*).
Podobne czynności wykonać dla wyhodowanych sztucznie kryształów NaNO_3 .
- 3) *Pomiar kąta znikania.* Wykonać pomiar kąta znikania dla powierzonych kryształów (np. gips, CaCO_3).
- 4) *Obserwacja przemian fazowych pod mikroskopem polaryzacyjnym.* Kilka kryształów azotanu amonu umieszczamy między płytkami mikroskopowymi, przenosimy na płytkę grzejną i ogrzewamy strumieniem powietrza za pomocą opalarki elektrycznej do stopienia (nie przegrzewać, możliwość wybuchu!). Szczypcami metalowymi ściskamy płytki celem uzyskania cienkiej warstwy i szybko przenosimy na stolik mikroskopowy i obserwujemy podczas stygnięcia. Obserwujemy fale krystalizacji i przemian fazowych. Obserwacje

prowadzić aż do kompletnego ostygnięcia do temperatury pokojowej.
Do interpretacji wyników wykorzystać poniższą tabelę.

Faza	Struktura	Grupa przestrzenna	Temperatura przejścia fazowego
Ciecz			169,5°C (442K)
I faza	regularna	$Pm\bar{3}m$	125°C (398K)
II faza	tetragonalna	$P\bar{4}2_1m$	84°C (357K)
III faza	rombowa	$Pnma$	32°C (305K)
IV faza	rombowa	$Pmnm$	-18°C (255K)

Zadanie

Opisać i zinterpretować wyniki doświadczeń. Wyszukać wnioski na temat izotropowości / anizotropowości oraz innych właściwości optycznych substancji użytych do doświadczeń.

Literatura

Zofia Kosturkiewicz, „Metody krystalografii”, Wydawnictwo naukowe UAM, Poznań 2000, str. 187 – 188.

Józef Chojnacki, „Elementy krystalografii chemicznej i fizycznej”, PWN Warszawa 1971, Rozdział 17. *Optyczne własności kryształów*.

T. Penkala, *Optyka kryształów*, PWN, Warszawa 1971

T. Penkala, *Zarys krystalografii*, PWN, Warszawa 1976, Rozdział 6.6.