

## 使用分光光度法研究二色性



### 作者

N.S. Kozlova, E.V. Zabelina,  
I.S. Didenko, A.P. Kozlova,  
Zh.A. Goreeva, T  
NUST “MISiS”, 俄罗斯

### 前言

多色性（源自古希腊语 πλέον «更多» + χρώμα «色彩»）是一种从不同角度观察透明晶体时会呈现不同颜色的光学现象<sup>[1]</sup>。有时颜色变化仅限于明暗变化，例如从淡粉色到深粉色<sup>[2]</sup>。

晶体分为光学各向同性（立方晶系）、光学各向异性单轴（六方晶系、三角晶系、四方晶系）和光学各向异性双轴（斜方晶系、单斜晶系、三斜晶系）。

最大的变化限于三种颜色。此现象可以在双轴晶体中观察到，称为三色性。在单轴晶体中可以观察到两种颜色的变化，称为二色性。多色性通常是涵盖上述两种现象的术语<sup>[2]</sup>。

多色性是由晶体的光学各向异性导致的<sup>[1-3]</sup>。光学各向异性晶体中的吸光度取决于光波的频率和光的偏振（其中电矢量的方向）<sup>[3,4]</sup>。

通常，光学各向异性晶体中的任何光线都分为两条垂直偏振且速度不同（ $v_1$ 、 $v_2$ ）的光线，其速度与折射率（ $n_1$ 、 $n_2$ ）成反比<sup>[4]</sup>。

在单轴晶体中，只有一个方向决定光学各向异性，而所有垂直于它（或与它成给定角度）的方向在光学上是等效的。因此，围绕该轴转动材料不会改变其光学行为。这个特殊方向被称为材料的光轴<sup>[5]</sup>。这个方向平行于最高次对称轴：六方晶系为六次轴，三角晶系为三次轴，四方晶系为四次轴<sup>[6]</sup>。偏振垂直于光轴的光由折射率  $n_o$ （表示“常规”）决定。偏振方向为光轴方向的光由光学指数  $n_e$ （表示“非常规”）决定。对于任何光线方向，都有一个垂直于光轴的线性偏振方向，称为寻常光线 (ordinary ray)。但是，对于不平行于光轴的光线方向，垂直于寻常光线偏振的偏振方向将有一部分落在光轴的方向上，称为非寻常光线 (extraordinary ray)。寻常光线的折射率始终为  $n_o$ ，而非寻常光线的折射率将介于  $n_o$  和  $n_e$  之间，具体取决于折射率椭球描述的光线方向<sup>[5]</sup>。

因此，如果光沿着光轴穿过晶体，则样品围绕光的方向旋转不会改变颜色或明暗程度。

如果光沿着垂直于光轴的方向传播，那么我们可能会观察到，样品围绕光的方向旋转时，颜色或明暗会随之变化 — 这就是二色性。

二色性的关键特点如下<sup>[2,7,8]</sup>：

- 二色性只能在单轴晶体中观察到
- 有色单轴晶体可能不具备二色性（或者二色性可能微弱，肉眼无法观察到，但可以通过高精度的光学仪器检测到）
- 在可见光波长范围内，无色晶体在 UV 或 IR 波长范围内可能表现出二色性

二色性是吸收中心各向异性的表现<sup>[7]</sup>。

二色性可以在非偏振光中观察到，但在偏振光中，如果入射光的偏振面与在晶体中传播的光的偏振面（常规或非常规波）相匹配，则二色性可能会更显著。

光线的吸光度差异可能很小，也可能很大，在报告光学特性和使用晶体时都应纳入考虑。因此，任何单轴晶体都应检查二色性。

## 实验部分

### 设备

我们使用配备全能型测量附件 (UMA) 的 Agilent Cary 5000 UV-Vis-NIR 分光光度计来研究二色性。

借助该系统，我们能够在波长范围内进行实验

- 非偏振光 — 190–2800 nm
- 偏振光 — 250–2500 nm

该系统配备了由计算机控制的自动偏振器，可使用偏振光进行实验。

Cary 5000 仪器的准确度足够高，即使在二色性非常微弱，且肉眼观察样品时似乎透明无色的情况下，也能提供二色性数据。

### 样品

样品应具有 2 个平行于光轴的抛光平行平面。

理想的样品应为定向样品 — 当确切地知道晶体轴（与对称元素相关的轴）X 和 Y 的坐标时。

### 方法

二色性现象的研究内容包括，在样品的同一部位获得两个光谱：

- 在使用非偏振光的情况下，样品应在样品架中围绕光线旋转 90 度
- 在使用偏振光的情况下，用偏振器分别在 0 度和 90 度位置测量两个光谱

Cary 5000 能够测量透射光谱或吸收光谱。此外，获得的数据可以重新计算为要求的其他任何值。

二色性表征为二色性程度<sup>[9, 10]</sup>:

$$\Delta = \frac{D_1 - D_2}{D_1 + D_2} \quad (1)$$

其中  $D_1$  是在样品位置 1 处通过样品传输的光的光密度;  $D_2$  为位置 2 处的光密度。

或

$$\Delta = \frac{\mu_{\max} - \mu_{\min}}{\mu_{\max} + \mu_{\min}} \quad (2)$$

其中  $\mu_{\max}$  是实验波长的最大光谱衰减系数,  $\mu_{\min}$  是该波长的最小光谱衰减系数。

考虑到多重反射的光谱衰减系数  $\mu(\lambda)$  通过使用材料折射率  $n$  测量光谱透射率  $T(\lambda)$  来计算得出:

$$\mu(\lambda) = -\frac{1}{d} \lg \tau_i(\lambda), \quad (3)$$

其中  $d$  是样品厚度, 单位 cm;  $\tau_i(\lambda)$  是样品内部透射的光谱系数, 任意单位。

内部透射率  $\tau_i(\lambda)$ :

$$\tau_i(\lambda) = \sqrt{\left[ \frac{1}{T(\lambda)} \cdot \frac{8n^2(\lambda)}{(n(\lambda)-1)^4} \right]^2 + \left[ \frac{n(\lambda)+1}{n(\lambda)-1} \right]^4} - \frac{1}{T(\lambda)} \cdot \frac{8n^2(\lambda)}{(n(\lambda)-1)^4}, \quad (4)$$

其中  $T(\lambda)$  是在分光光度计上测得的光谱透射率;  $n(\lambda)$  是材料的折射率。

## 结果

CaMoO<sub>4</sub> 的定向立方体使用 Cary 5000 UMS 仪器测量。立方体的平面垂直于光轴 (Z 轴或四次对称轴) 和二次轴 (X 和 Y)。CaMoO<sub>4</sub> 属于四方对称, 具有两种折射率  $n_o$  和  $n_e$ 。

实验沿 X、Y 和 Z 轴进行。

### 肉眼观察二色性

CaMoO<sub>4</sub> 单晶样品中的二色性可以通过肉眼观察到, 如图 1 所示。

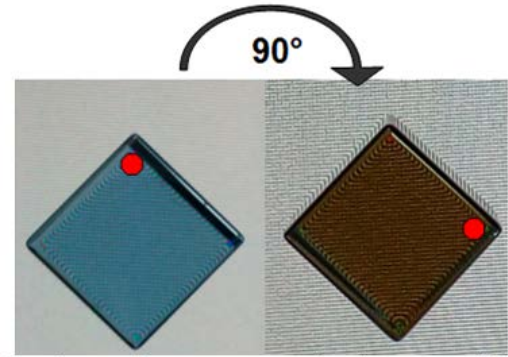


图 1. CaMoO<sub>4</sub> 样品两个方向的图像; 晶体 X 轴平行于光轴 (左) 和 (X + 90°) 晶体 X 轴垂直于光轴

立方样品相对于沿垂直于晶体光轴方向的光坐标轴旋转 90 度。在图中两个位置, 样品分别为蓝色和灰橙色。

该现象沿二次轴 (X, Y) 表现较明显, 沿四次轴 (Z) 没有观察到颜色变化。

### 使用分光光度计测量二色性

我们根据以下方案测量了入射光在样品不同位置的光透射率 (图 2)。

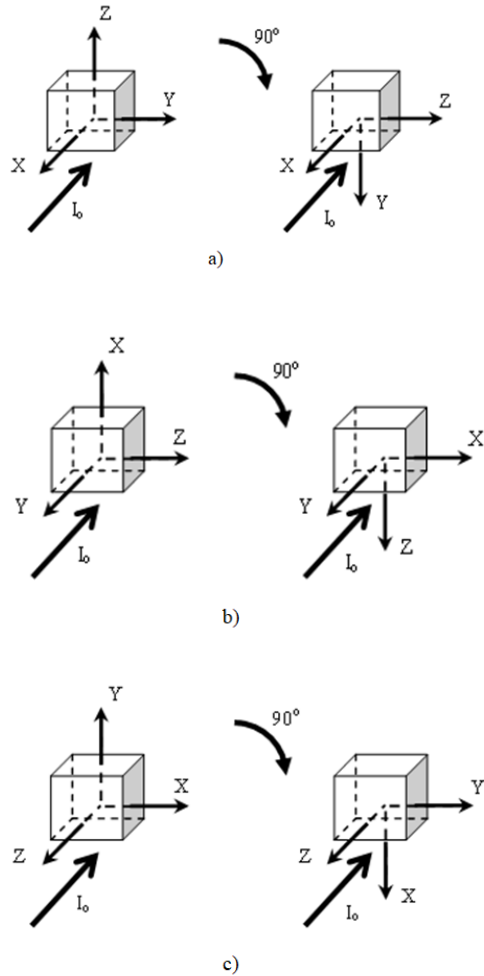


图 2. CaMoO<sub>4</sub> 样品的测量方案: a) 沿 X 轴和 (X+90°) 测量; b) 沿 Y 轴和 (Y+90°) 测量; c) 沿 Z 轴和 (Z+90°) 测量; (X+90°)、(Y+90°)、(Z+90°) — 样品分别围绕 X、Y 和 Z 轴旋转 90°

根据公式 (3), 我们计算了衰减系数, 根据公式 (2) — 计算了二色性的程度, 并绘制了它们的光谱相关性 (分别在图 3 中由左侧和右侧数轴表示):

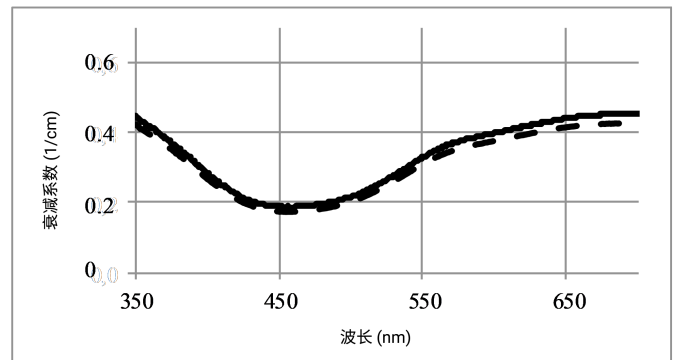
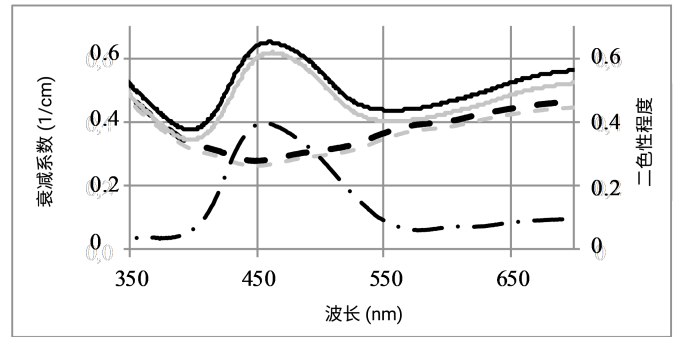


图 3. CaMoO<sub>4</sub> 单晶  $\mu(\lambda)$  的光谱相关性与二色性程度  $\Delta$ : 上图: 沿 X 和 Y 轴, 黑色和灰色实线和虚线参照左轴: 黑色 — 晶体学 X 轴, 灰色 — 晶体学 Y 轴, 实线 — 初始位置, 虚线 — 样品围绕入射光线旋转 90°; 虚线点曲线参照右轴; 下图: 沿光轴 Z 实线 — 初始位置, 虚线 — 样品围绕入射光线旋转 90°

如果对比 2 条实线或 2 条虚线, 会发现衰减的各向异性不明显: X 轴中的值与 Y 轴中的值一致 (图 3, 上图)。但是, 如果对比 2 条黑线 (沿 X 轴测量) 或 2 条灰线 (沿 Y 轴测量), 将观察到两个位置的衰减之间的差异 — 衰减随着围绕入射光线旋转 90° 而变化。这种差异在 450 nm 处达到最大值 0.3 cm<sup>-1</sup> (虚线点曲线, 图 3, 上图)。这就是光谱相关性的二色性。

同样随着样品的旋转, 衰减带的最大值会发生变化, 导致颜色变化。

沿 Z 轴方向 (平行于光轴), 样品两个位置的衰减没有明显变化 (图 3, 下图)。

这种现象也可能发生在任何其他双折射材料中。例如，Kozlova N. S., Buzanov O. A., Zabelina E. V., Kozlova A. P., Bykova M. B. in "Point Defects and Dichroism in Langasite and Langatate Crystals" (Crystallography Reports. – 2016. - Vol. 61. - No. 2. - p. 275–284.) 报道了三角晶体中的二色性

## 结论

配备全能型测量附件 (UMA) 的 Cary 5000 UV-Vis-NIR 分光光度计可提供所需的测量灵活性，S/P 偏振控制可确定双折射材料的二色性程度。

使用非偏振光和偏振光（平行于光轴和垂直于光轴）沿晶体轴 (X, Y, Z) 测量 %R 和 %T。将 UMA 检测器自动定位在样品周围 340° 弧内的任何点，来进行分光光度测量。

在研究和解析双折射材料的光学特性时，应考虑二色性。结果证明，配备 UMA 的 Cary 5000 是适用于此类分析的便捷工具。

## 参考文献

1. Bloss, F. Donald, *An Introduction to the Methods of Optical Crystallography*, New York: Holt, Rinehart and Winston. pp. 147–149, **1961**
2. <https://en.wikipedia.org/wiki/Pleochroism>. Accessed November 2018.
3. Sears F.W., Zemansky M.W., Young H.D., University Physics 6th ed, Pearson,
4. Sivukhin D. V. General course of physics. 3rd edition, stereotyped. M.: Fizmatlit, Moscow, 2002. Vol. IV. Optics. [in Russian] 792 p.
5. <https://en.wikipedia.org/wiki/Birefringence> Accessed November 2018
6. [https://en.wikipedia.org/wiki/Optic\\_axis\\_of\\_a\\_crystal](https://en.wikipedia.org/wiki/Optic_axis_of_a_crystal). Accessed November 2018
7. Herbert Smith F.S., Revised by Phillips, G.F., *Gemstones*, London, Chapman & Hall, 1972
8. Maier A. A., *Physical Chemistry of Solids: Crystal Optics* (Izd-vo MKhTI, Moscow, 1984) [in Russian], pp 84.N
9. Kozlova, O. Buzanov, A. Kozlova, E. Zabelina, V. Shayapov, Nikita Siminel, Radiation-induced defects and dichroism in  $\text{La}_3\text{Ga}_{5.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{14}$  crystals, *Radiation & Applications*, vol. 1, issue 3, pp. 171 – 176, **2016**
10. Tudor T., Manea V., Symmetry between partially polarized light and partial polarizers in the vectorial Pauli algebraic formalism, *J. Mod. Opt.*, vol. 58, no 10, pp. 845-852, **2011**

查找当地的安捷伦客户中心：

[www.agilent.com/chem/contactus-cn](http://www.agilent.com/chem/contactus-cn)

免费专线：

**800-820-3278, 400-820-3278 (手机用户)**

联系我们：

[LSCA-China\\_800@agilent.com](mailto:LSCA-China_800@agilent.com)

在线询价：

[www.agilent.com/chem/erfq-cn](http://www.agilent.com/chem/erfq-cn)

[www.agilent.com](http://www.agilent.com)

本文中的信息、说明和指标如有变更，恕不另行通知。