

# Úvod do IR spektroskopie nominálně bezvodých minerálů

UČEBNÍ TEXT



© Dominik Talla

2009

# OBSAH

	Str.
<b>1. Úvod.....</b>	<b>1</b>
<b>2. Základy IR spektroskopie.....</b>	<b>1</b>
<b>2.1. Klasifikace pojmů - spektroskopie, spektrografie, spektrometrie.....</b>	<b>1</b>
<b>2.2. Princip IR spektroskopie.....</b>	<b>2</b>
2.2.1. IR záření jakožto elektromagnetická vlna.....	2
2.2.2. Interakce IR záření s hmotou.....	3
2.2.2.1. <i>Vyšší harmonické frekvence (overtones) a kombinační módy.....</i>	<i>6</i>
2.2.2.2. <i>Důsledky interakce IR záření s hmotou z hlediska jeho výsledné intenzity.....</i>	<i>7</i>
2.2.2.3. <i>Důsledky měření pomocí polarizovaného svazku, vztah k nepolarizovaným měřením.....</i>	<i>7</i>
<b>2.3. Kvantifikace míry absorpce v IR spektru.....</b>	<b>9</b>
2.3.1. Lineární versus integrální absorbance (absorpční koeficient).....	11
<b>2.4. Výpočet obsahu absorbující komponenty ze spektrálních údajů.....</b>	<b>12</b>
2.4.1. Odvození hodnoty molárního absorpčního koeficientu.....	14
<b>2.5. Zjištění prostorové orientace absorbéru.....</b>	<b>15</b>
<b>2.6. Zjištění délky O-H vazby a vodíkového můstku v rámci OH defektu.....</b>	<b>16</b>
<b>3. OH defekty v nominálně bezvodých minerálech.....</b>	<b>17</b>
<b>3.1. Základní způsoby zabudování vodíku do struktury nominálně bezvodých minerálů.....</b>	<b>17</b>
<b>3.2. Strukturní předpoklady pro zabudování OH defektu do minerálů.....</b>	<b>19</b>
3.2.1. Kompenzace nábojové nevyrovnanosti spjaté se vstupem vodíku do struktur minerálů.....	23
<b>3.3. Problém pozadí.....</b>	<b>25</b>
<b>3.4. Význam výsledků studia OH defektů pro geovědní interpretace.....</b>	<b>25</b>
<b>4. IR aktivita a RAMAN aktivita.....</b>	<b>27</b>
<b>4.1. Dipólový moment a polarizovatelnost.....</b>	<b>27</b>
4.1.1. Dipólový moment.....	27
4.1.2. Polarizovatelnost.....	29
<b>5. Optický versus akustický fonon.....</b>	<b>32</b>
<b>6. Seznam použité literatury.....</b>	<b>35</b>

# 1. Úvod

IR spektroskopie nominálně bezvodých fází patří mezi aktuální výzkumné trendy mineralogie. Stopy vodíku ve struktuře minerálů i jiných látek mohou mít dalekosáhlý vliv na jejich mechanické i chemické vlastnosti, rovněž mohou představovat důležitý rezervoár vody, který dříve nebyl brán v potaz např. v rámci globálních geochemických interpretací (OH defekty ve struktuře plášťového olivínu a granátu). Další důležité implikace, plynoucí z množství a charakteru OH defektů ve struktuře minerálů, od krystalochemických úvah až po zjištění tlakově teplotních podmínek vzniku dané minerální asociace, činí z IR spektroskopie neodmyslitelnou součást moderních výzkumů v rámci věd o zemi.

## 2. Základy IR spektroskopie

### 2.1. Klasifikace pojmů - spektroskopie, spektrografie, spektrometrie

V rámci spektroskopických metod jako celku dochází k častému užívání pojmů spektroskopie, spektrografie, spektrometrie. Vystává otázka, jak se tyto pojmy od sebe liší a jak je správně užívat. Z hlediska striktně terminologického lze uplatnit tyto definice:

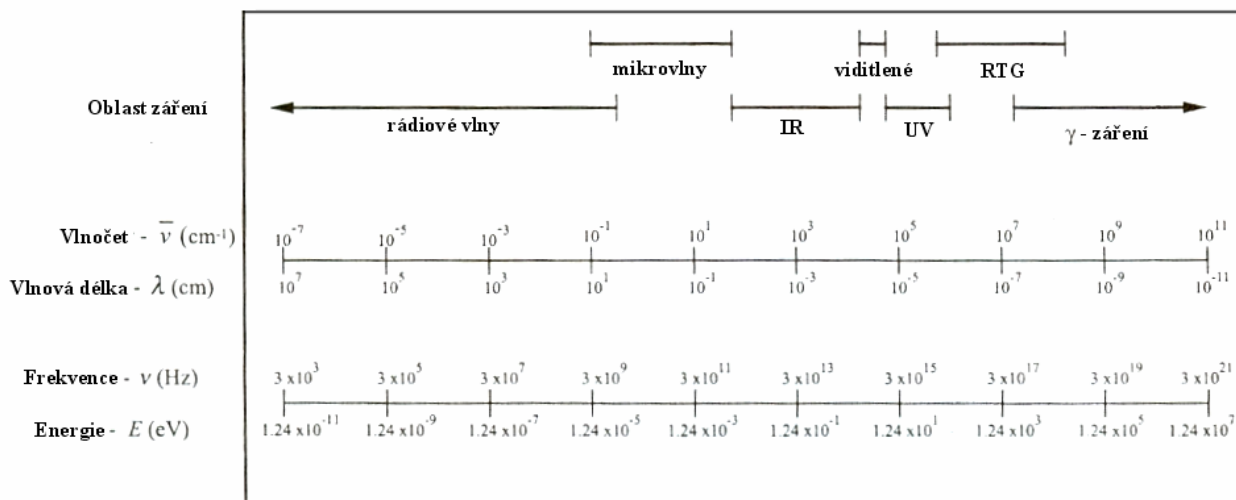
**Spektroskopie** - kvalitativní analýza spektra (např. rozkladem světla, procházejícího minerálem, na jednotlivé barevné komponenty, optické zkoumání pozice a počtu absorpčních čar ve vzniknuvším spektru). Spektroskopie je známa již od dob Newtona.

**Spektrografie** - pokročilejší metoda, kdy je spektrum vykreslováno např. na milimetrový papír (podobně jako u seismografu)

**Spektrometrie** - totéž co spektrografie, data o spektru jsou ale uložena v digitální podobě - současná situace (Libowitzky & Beran 2004).

Ačkoliv výše uvedené definice jsou platné, je v současnosti (chybně) uplatňován pojem „spektroskopie“ namísto správného pojmu „spektrometrie“. Nadužívání této chyby způsobilo, že pojem „spektroskopie“ zcela převládl, a je nyní standardně používán (Libowitzky & Beran 2004). Tímto trendem se řídí i tato práce.

## 2.2. Princip IR spektroskopie



Obr.1: Vymezení a detailní členění oblastí elektromagnetického záření (Libowitzky & Beran 2004), upraveno.

IR spektroskopie spadá spolu s Ramanovskou spektroskopií do oboru tzv. vibračních spektroskopických metod (Beran & Libowitzky 2001, Libowitzky & Beran 2004). Uplatňuje se při nich zkoumání interakce chemických vazeb mezi atomy ve vzorku s přiváděným zářením. Zatímco výhradně IR záření je používáno pro IR spektroskopii, Ramanovská spektroskopie může užívat primární svazek i jiného charakteru (např. viditelné světlo).

### 2.2.1. IR záření jakožto elektromagnetická vlna

IR záření je příčné elektromagnetické vlnění značného rozsahu vlnových délek resp. energií (Obr.1). Všeobecně pro něj tedy platí důležité fyzikální zákony, zejména pak zákon Planckův, definující energii libovolného elektromagnetického záření jako funkci jeho oscilační frekvence:

$$E = h \cdot \nu \quad (h\text{-Planckova konstanta, } \nu \text{ - oscilační frekvence, } E \text{ - energie)} \quad (1)$$

Stejně jako pro libovolnou jinou příčnou vlnu platí, že vlnová délka je rovna podílu rychlosti šíření daného vlnění a jeho frekvence:

$$\lambda = c / \nu \quad (\lambda \text{ - vlnová délka, } c \text{ - zde rychlost světla, } \nu \text{ - oscilační frekvence)} \quad (2)$$

a tedy

$$v = c / \lambda \quad (2a)$$

Dosazením vztahu (2a) namísto frekvence do (1) dostáváme:

$$E = h \cdot c \cdot (1 / \lambda) \quad (h\text{-Planckova konstanta, } \lambda \text{ - vlnová délka, } c \text{ - rychlost světla, } E \text{ - energie}) \quad (3)$$

Je nutno upozornit, že ve vztahu (3) figurují na pravé straně především konstanty, s výjimkou reciproké hodnoty vlnové délky. Je zřejmé, že vlnová délka  $\lambda$  je inverzně proporcionální energii daného záření, na rozdíl od jeho frekvence, která je jeho energii přímo úměrná. Tento nelineární vztah vlnové délky a energie daného záření vylučuje jednoduché využití této veličiny jakožto měřítka. Nahrazením výrazu  $(1 / \lambda)$  proměnnou  $\nu$  ve vztahu (3) však dostáváme:

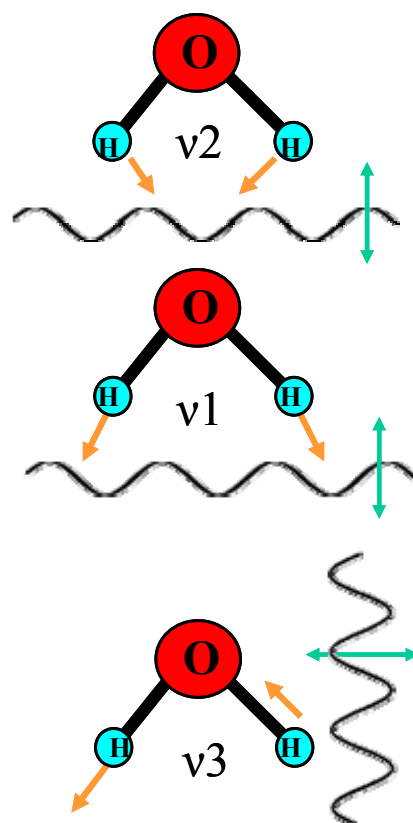
$$E = h \cdot c \cdot \nu \quad (h\text{-Planckova konstanta, } \nu \text{ - vlnčet, } c \text{ - rychlost světla, } E \text{ - energie}) \quad (4)$$

Vztah (4) dokazuje přímou úměru veličiny  $\nu$  s frekvencí záření, tedy jeho energií.

Samotná proměnná  $\nu$  se nazývá vlnčet (jednotky  $\text{cm}^{-1}$ ) a její jednoduchý lineární vztah k energii použitého záření a jeho frekvenci z ní činí optimální jednotku, standardně používanou v rámci IR spektroskopie (Beran & Libowitzky 2001, Libowitzky & Beran 2004).

### 2.2.2. Interakce IR záření se strukturou látek

Výše bylo odvozeno, že IR záření o určité energii náleží specifická oscilační frekvence (a tedy i konkrétní vlnčet). Při interakci IR záření s hmotou dochází k rozpohybování částí struktury (atomů, molekul, chemických vazeb) dané látky a vzniku tzv. optických fononů. Kinetický účinek IR záření na hmotu se dá rozčlenit do



**Obr.2:** Vibrace a ohyb vazeb v rámci molekuly  $\text{H}_2\text{O}$ . Znázorněn je i vhodný směr kmitání IR záření.  $v_2$  - ohyb,  $v_1$  - symetrická vibrace,  $v_3$  - asymetrická vibrace. Optimální směry kmitání IR svazku jsou vzájemně kolmé pro symetrickou a asymetrickou vibraci.

několika typů pohybu v trojrozměrném prostoru (Beran & Libowitzky 2001):

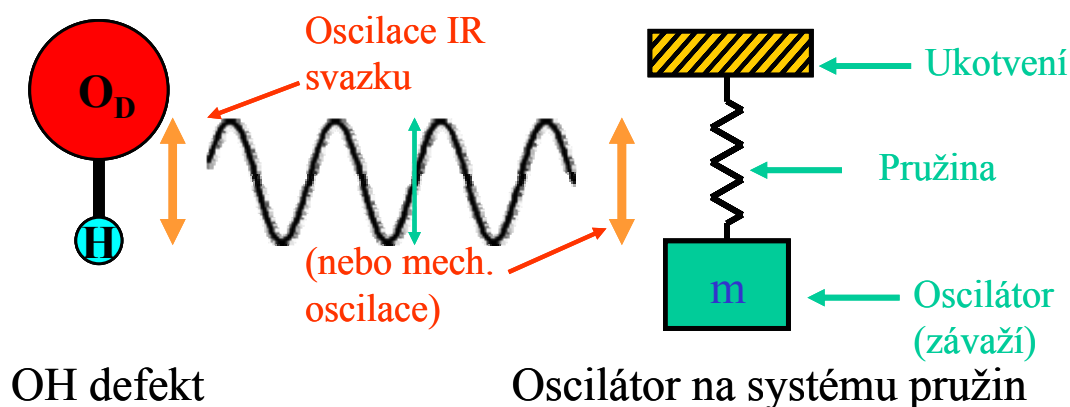
**Rotace** (u volných molekul - plyny, nepolární kapaliny)

**Translace** (u volných molekul - plyny, nepolární kapaliny)

**Ohyb** (bending)

**Vibrace** (stretching)

Obecně platí, že molekula (strukturní skupina) o  $N$  atomech může vykonávat celkem  $3N$  různých pohybů, z toho jsou 3 translace a 3 rotace (u lineárních molekul/skupin 2 rotace). Zbylé pohyby, tedy  $3N-6$ , resp.  $3N-5$  u lineárních molekul/skupin, připadají na ohyb a interní vibrace (Obr.2). Ve struktuře pevných látek translace či rotace částí struktury vlivem IR svazku principiálně není možná. V rámci výzkumu OH defektů v minerálech je kladen důraz především na vibrační pohyby, ohyb je zkoumán pouze příležitostně (Beran & Libowitzky 2001). Pro oba typy těchto pohybů platí de facto stejné fyzikální principy, které budou demonstrovány níže na příkladu vibrace.



**Obr.3:** Analogie mezi kmitáním atomu vodíku v rámci jednoduchého OH defektu působením IR záření o vhodném vlnočtu (frekvenci) a mechanickými kmity závaží zavěšeného na pružině.

V plné analogii k mechanickému oscilátoru (např. závaží, zavěšenému na pružině) dojde při přivedení vhodné frekvence, potažmo vlnočtu (oscilace IR svazku, mechanické kmitání) k rezonanci oscilátoru (tzv. fononu), projevující se v rámci IR spektroskopie pohybem atomu či funkční skupiny (v této práci především atomu vodíku vázaného ve struktuře) (Obr.3). Frekvence, při níž k rezonanci dojde, se nazývá rezonanční frekvence. V rámci IR spektroskopie odpovídá určitému konkrétnímu vlnočtu - viz. výše .

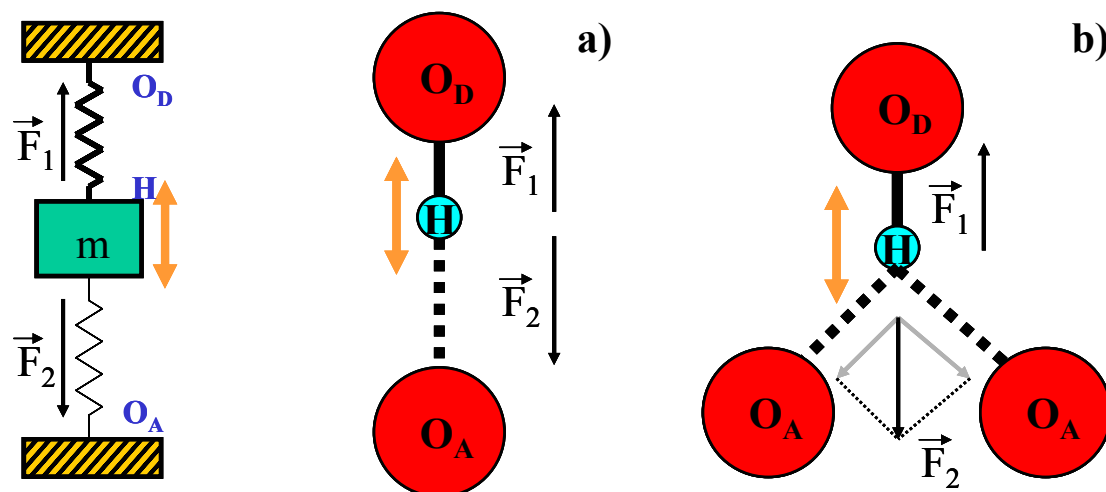
Takzvanou fundamentální (základní) rezonanční frekvenci mechanického oscilátoru lze spočítat pomocí vztahu:

$$\nu = (1/2\pi) * (k/\mu)^{0,5} \quad (\text{Beran \& Libowitzky 2001}) \quad (5)$$

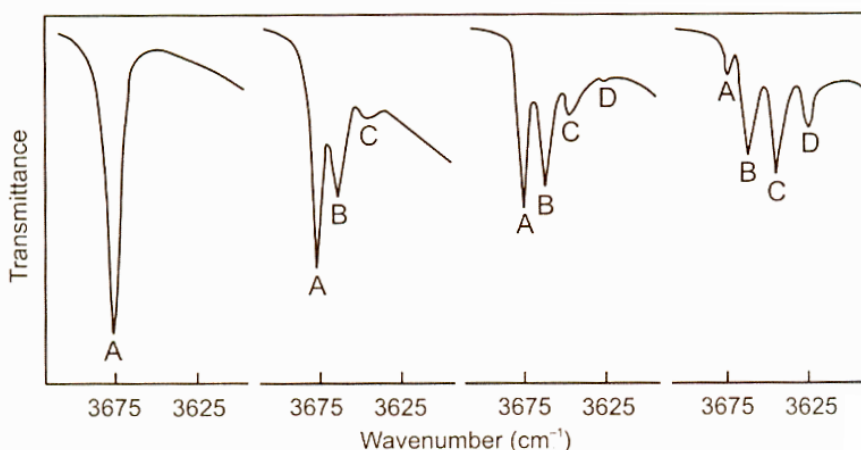
( $\nu$  - rezonanční frekvence,  $k$  - „tuhost pružiny“,  $\mu$  - redukovaná hmotnost oscilátoru)

Z uvedeného vztahu plyne, že fundamentální rezonanční frekvence (a tedy i vlnočet) je tím vyšší, čím tužší je pružina (čím pevnější je chemická vazba oscilujícího atomu/molekuly ke zbytku struktury) a čím lehčí je oscilátor (vodík - velmi lehký). Jelikož je OH vazba poměrně silná, spolu s malou hmotností vodíku je výsledkem pozice O-H vibračních fononů na velmi vysokých vlnočtech.

Ne vždy je však rezonanční frekvence, spojená s OH defektem, stejná. Vliv na to má proměnlivá síla vazby mezi tzv. „donorovým kyslíkem  $O_D$ “ a atomem vodíku (Obr.3, Obr.4, Obr.5). Jsou známy dvě hlavní příčiny proměnlivé síly této vazby. Atom kyslíku ve struktuře minerálu je vždy navázán na více atomů (ligandů).



**Obr.4:** Komplikovanější vzhled OH defektu. Vodíkový atom je slabě vázán vodíkovým můstkem k jednomu (a) či b) více akceptorovým kyslíkům ( $O_A$ ). Tyto můstky oslabují silou  $F_2$  sílu  $F_1$  hlavní vazby mezi donorovým kyslíkem ( $O_D$ ) a vodíkem (H), což vede ke snížení rezonanční frekvence (vlnočtu), při kterém dojde k vibraci podél vazby  $O_D$ -H. Analogie případu a) k mechanickému oscilátoru je opět znázorněna.



**Obr.5:** Rozčlenění absorpčních peaků na základě různé celkové elektronegativity kationtů vázaných k donorovému kyslíku v amfibolech série tremolit - feroaktinolit (Burns & Strens 1966). Odpovídající trojice kationtů:

A (Mg, Mg, Mg), B (Mg, Mg, Fe), C (Mg, Fe, Fe), D (Fe, Fe, Fe).

Míra elektronegativity těchto ostatních atomů (v nejjednodušší interpretaci) způsobuje rozdílnou míru „přitahování“ elektronů z donorového kyslíku k nim. Čím více jsou ony atomy elektronegativnější, tím více poutají elektrony kyslíku, nesoucího vodíkový atom.

Kyslík kompenzuje toto oddálení svých elektronů „přitažením“ vodíku k sobě, a tedy kratší a pevnější vazbou s atomem vodíku, k němuž náleží snadno získatelný elektron. Vzájemná elektronegativita ligandů kyslíku způsobuje vyšší rezonanční frekvenci (vlnčet) OH vazby (Beran & Libowitzky 2001, Burns & Strens 1966, Rossman & Aines 1991...).

Protichůdně působí v rámci OH defektů slabá vazba vodíku (vodíkový můstek) na jeden či více „akceptorových“ kyslíků. Tyto vazby silově působí proti hlavní vazbě vodíku s donorovým kyslíkem, čímž ji v celkovém výsledku oslabují. Se vzrůstající silou vodíkových můstků výrazně klesá frekvence (vlnčet) vibrací spojených s OH defekty (Obr.4) (Libowitzky & Rossman 1996, Paterson 1982).

#### 2.2.2.1. Vyšší harmonické frekvence (overtones) a kombinační módy

V předešlé sekci bylo objasněno, na čem závisí rezonanční frekvence např. atomů podél chemické vazby, a konkrétně ilustrováno na příkladu OH defektů různé konfigurace. Dosud však byla řeč pouze o tzv. fundamentálních, neboli základních rezonančních frekvencích. Vztah (5) platí v uvedeném znění pouze pro výpočet fundamentální vibrační frekvence, a to u mechanického oscilátoru.

I pokusy s jednoduchým mechanickým oscilátorem lze však dospět k závěru, že k rezonanci, spojené s konkrétním oscilátorem, dojde vícekrát, a to vždy při celistvém násobku jeho základní (fundamentální) rezonanční frekvence, respektive jí odpovídajícího vlnčtu. Tyto nadbytečné oscilace se nazývají vyšší harmonické frekvence (overtones). Míra těchto vyšších stupňů rezonance silně slábne co se jejich amplitudy týče (Beran & Libowitzky 2001).

Kombinační módy jsou dalším typickým fenoménem, spojeným s kmitáním libovolného charakteru. Jsou-li například dány rezonanční frekvence  $\nu_1 = 1000\text{Hz}$  a  $\nu_2 = 2000\text{Hz}$ , pak kombinační mód s nimi spjatý je roven jejich součtu, tedy  $3000\text{Hz}$ . Tento aditivní princip platí i pro výsledný vlnčet kombinačního módu. Jeden z důležitých kombinačních módů v IR spektroskopii je vlnčet kombinačního módu vibrací molekul  $\text{H}_2\text{O}$  ( $3600\text{cm}^{-1}$ ) a jejich obybu ( $1600\text{cm}^{-1}$ ) na  $5200\text{cm}^{-1}$ . Jeho přítomnost bývá používána jako důkaz přítomnosti této komponenty v rámci struktury zkoumaného minerálu.



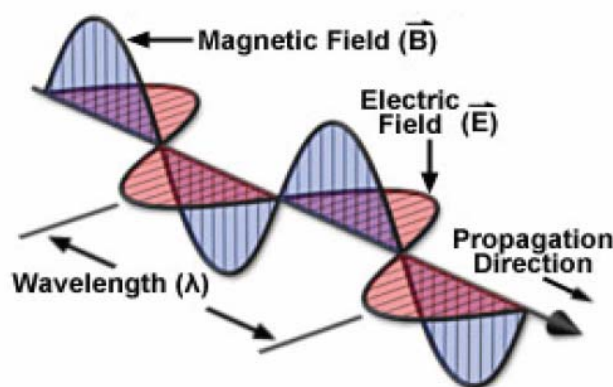
### 2.2.2.2. Důsledky interakce IR záření s hmotou z hlediska jeho výsledné intenzity

Pokud IR záření o určitém vlnočtu způsobí rezonanci části struktury (fonon), je část energie původně spjata s tímto zářením převedena na mechanickou energii kmitání v rámci daného fononu. Výsledkem je snížení intenzity (tedy absorpce) záření o daném vlnočtu. Je-li vzorek prozařován IR zářením, zahrnujícím všechny vlnočty z určitého intervalu hodnot, a dojde k selektivní absorpci na základě vybuzení strukturních fononů, pak křivka, libovolným způsobem znázorňující závislost výsledné intenzity záření na jeho vlnočtu (potažmo jeho vlnové délce, frekvenci či energii) představuje IR spektrum (Libowitzky & Beran 2004).

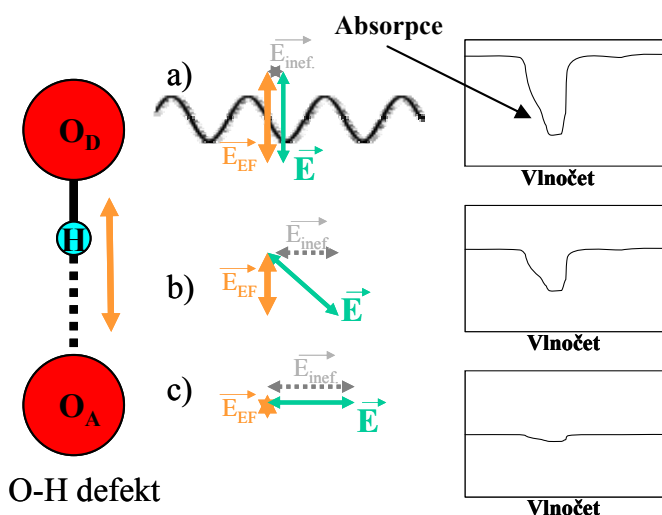
### 2.2.2.3. Důsledky měření pomocí polarizovaného svazku, vztah k nepolarizovaným měřením

Dosavadní výklad principů IR spektroskopie předpokládá užití nepolarizovaného IR svazku. Přihlédneme-li k vlastnostem elektromagnetického vlnění jako takového, je toto tvořeno dvěma složkami, elektrickou a magnetickou (Obr.6) (např. Nesse 1991), oběma kmitajícími příčně vůči směru šíření vlnění, v rovinách kolmých na sebe. Průsečnice těchto rovin je rovnoběžná se směrem šíření daného vlnění. Směry kmitání elektrické i magnetické složky lze též vyjádřit pomocí dvou vzájemně kolmých vektorů - elektrického a magnetického.

V rámci IR spektroskopie je důležitá pouze elektrická složka záření, tedy orientace elektrického vektoru



Obr.6: Rozčlenění elektromagnetického vlnění na elektrickou a magnetickou složku. Zdroj: Wales & Sanger (2001).

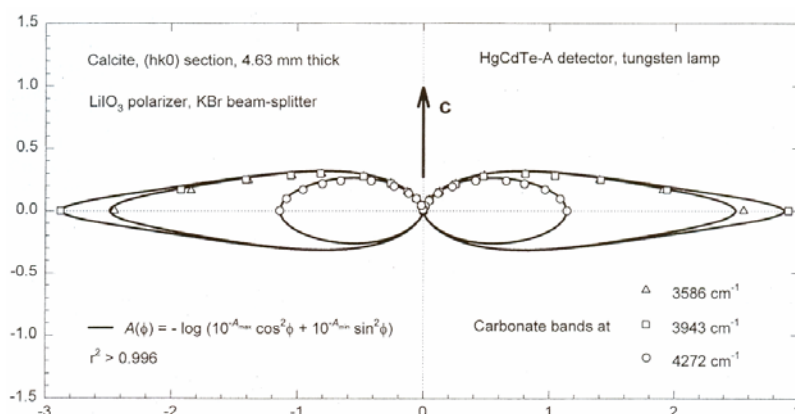


Obr.7: Závislost míry vybuzení určitého optického fononu (zde vibrace vodíku podél spojnice  $O_D - H - O_A$ ) na směru kmitání elektrického vektoru ( $E$ ) polarizovaného svazku. **a)** Optimální orientace  $E$ . **b)** V případě kmitání šikmo na optimální směr ( $O_D - H - O_A$ ) je přeměna energie záření na excitaci fononu pouze částečná (vektorová složka  $E_{EF}$ ). **c)** Při kmitání  $E$  kolmo na optimální směr téměř nulová excitace fononu. S ubývající mírou přeměny energie záření na vibraci vodíku klesá absorpce záření o daném vlnočtu.

(dále označovaného jako E). Zatímco v rámci nepolarizovaného svazku jsou zastoupeny všechny možné orientace E, v rámci polarizovaného záření dominuje v ideálním případě orientace pouze jedna. Tato skutečnost má dalekosáhlé důsledky na pravděpodobnost vzniku optických fononů ve struktuře, potažmo na vzhled výsledného IR spektra, je-li zkoumanou látkou anizotropní médium (např. nekubický krystal). U amorfních či jiných opticky izotropních látek, mj. kapalin a plynů, nejsou žádné rozdíly znatelné. Princip závislosti pravděpodobnosti vybuzení určitého fononu polarizovaným zářením o odpovídajícím vlnočtu a tedy i výslednou měrou jeho absorpce v anizotropních materiálech může být objasněn pomocí Obr.7, ilustrujícího klasický OH defekt. Optimální směr kmitání E je paralelně se spojnicí obou kyslíků, mezi nimiž je vodík poután. Je-li tato podmínka splněna, je maximum energie kmitů záření o vhodném vlnočtu přeměněno na vibrační pohyb vodíku. S tím je spjata maximální absorpce daného záření. Kmitá-li E šikmo na optimální směr, lze jej rozložit na dvě kolmé vektorové složky -  $E_{EF}$ , vedoucí paralelně s optimálním směrem kmitání a na ni kolmou  $E_{inef}$ . Pouze efektivní složka  $E_{EF}$  je využita na vybuzení daného vibračního fononu. V případě kmitání E kolmo na optimální směr pro vybuzení vibrace je efektivní složka rovna nule, nenastává tedy žádná vibrace a záření o náležitém vlnočtu není absorbováno vůbec. Ve skutečnosti není efektivita používaných polarizátorů stoprocentní, minimální míra pohlcování záření může tedy i v tomto případě být patrna (Obr.7). Popsaný princip platí i pro složitější typy fononů, zahrnující více atomů (např. vibrační fonony  $SiO_4^{4-}$  tetraedrů či jiných skupin (Obr.10) (Beran & Libowitzky 2001) .

Proměnlivost míry určité absorpce v závislosti na směru kmitání elektrického vektoru použitého IR svazku vůči optické indikatrici zkoumaného minerálu lze efektivně použít pro stanovení prostorové

orientace směru zkoumané vibrace vůči optickým osám. Názorný příklad změny míry absorpce spojené s vibracemi karbonátových skupin v kalcitu v závislosti na orientaci E uvádí Obr.8. Tato skutečnost je též kritická pro zkoumání OH defektů či orientace strukturně vázaných molekul  $H_2O$ .



**Obr.8:** Míra absorpce peaků, spojených s vibracemi karbonátové skupiny v kalcitu, vyjádřená pomocí lineárního absorpčního koeficientu  $\alpha$  (viz. dále), v závislosti na úhlu kmitání E vůči krystalografické ose  $c$  krystalu. Libowitzky & Rossman (1996).

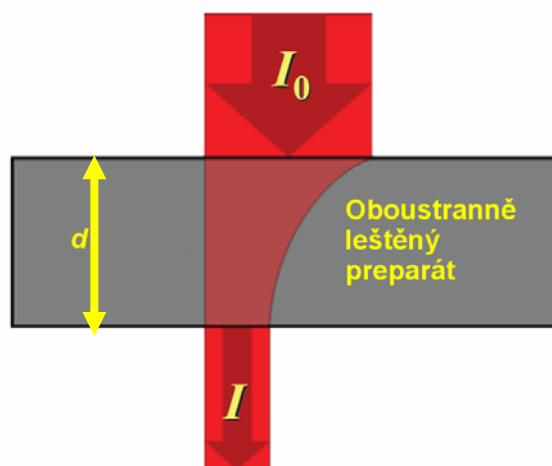
### 2.3. Kvantifikace míry absorpce v IR spektru

Výsledné IR spektrum obsahuje různě silné absorpce způsobené rozličnými optickými fonony. Doposud však byla v tomto textu samotná míra absorpce řešena spíše kvalitativně. Pro účely IR spektroskopie, např. pro stanovení obsahu dané složky ve vzorku, je však důležité míru absorpce kvantifikovat. To lze provést několika způsoby. První uplatnitelnou veličinou je tzv. transmittance (T). Transmittance je prostý poměr intenzity záření o daném vlnočtu po průchodu skrz vzorek (I) vůči jeho původní intenzitě ( $I_0$ ). Platí tedy vztah:

$$T = I/I_0 \quad (T - \text{transmittance}, I - \text{výsledná intenzita}, I_0 - \text{původní intenzita}) \quad (6)$$

výsledek je číslo v intervalu 0-1, které je často násobeno hodnotou 100 a převedeno tak na procenta. Transmittance T pak procentuálně vyjadřuje výslednou intenzitu vůči intenzitě původní.

Bohužel, dle formulace Beerova zákona, není transmittance, resp. výsledná intenzita záření, v lineární závislosti s tloušťkou prozařovaného preparátu, nýbrž v závislosti exponenciální, jak ukazuje i Obr.9:



**Obr.9:** Exponenciální závislost výsledné intenzity (a tedy i transmittance) na tloušťce vzorku (d). Zdroj: [www.wikipedia.org](http://www.wikipedia.org).

$$I = I_0 * e^{-\mu d} \quad (7)$$

(I - výsledná intenzita,  $I_0$  - původní intenzita, e - základ přirozeného logaritmu,  $\mu$  - absorpční koeficient, d - tloušťka preparátu)

Úpravou Beerova zákona (7) dostáváme:

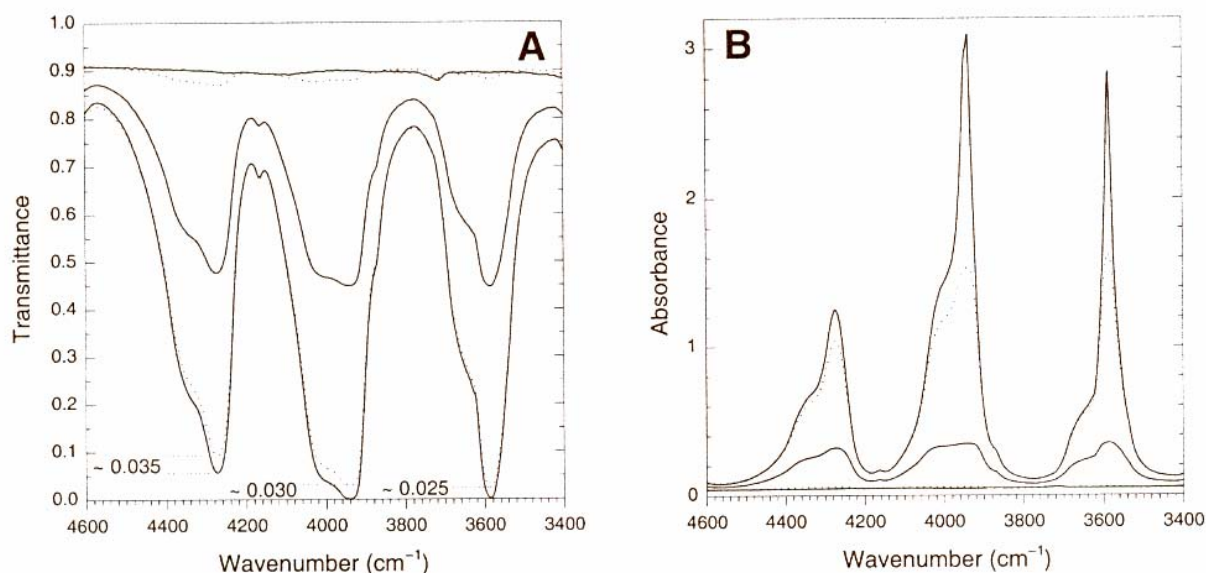
$$T = I/I_0 = e^{-\mu d} \quad (T - \text{transmittance}) \quad (7a)$$

Zlogaritmováním a násobením všech členů hodnotou (-1) získáme:

$$-\log(T) = -\log(I/I_0) = \log(I_0/I) = \log(e) * \mu * d \quad (7b)$$

Je zřetelné, že v logaritmované formě Beerova vztahu již existuje lineární závislost mezi záporným logaritmem transmittance a tloušťkou ( $d$ ) vzorku. Záporný logaritmus transmittance je veličina zvaná absorbance ( $A$ ) (Libowitzky & Beran 2004, Kliger et al. 1990):

$$A = -\log(T) = \log(I_0/I) \quad (8)$$



**Obr.10:** Odlišnost vzhledu IR spektra znázorněného pomocí transmittance (A) a absorbance (B). Střední plná křivka v obou grafech je nepolarizované měření, ostatní křivky jsou měření pomocí polarizátoru ve dvou na sebe kolmých směrech polarizace. Důležitou skutečností je, že amplitudy absorpcí v rámci nepolarizovaného měření představují průměr obou spekter měřených polarizovaně v navzájem kolmých hlavních optických směrech pouze v případě jejich zobrazení pomocí transmittance, nikoliv však absorbance!

Absorbance je tedy lineárně závislá na tloušťce preparátu, navíc vystupují absorbance v takto znázorněném spektru nikoliv jako minima, nýbrž jako maxima (Obr.10). Díky dalším skutečnostem, popsáním níže, je absorbance preferovanou variantou zobrazení absorpcí v IR spektrech.

Absorbance je sice veličina, která již umožňuje mj. i výpočet koncentrace určitého absorbéru ve struktuře minerálu a je v lineárním vztahu k tloušťce preparátu, v závislosti na ní však co do absolutních hodnot stále proměnlivá. V tomto směru reprezentativnější veličina se nazývá lineární absorpční koeficient ( $\alpha$ , jednotky  $\text{cm}^{-1}$ ), jehož hodnota je na tloušťce daného vzorku již plně nezávislá:

$$\alpha = A/d \quad (\alpha - \text{lineární absorpční koeficient, } A - \text{absorbance, } d - \text{tloušťka preparátu v cm}) \quad (9)$$

Lineární absorpční koeficient je číselně roven absorbanci vzorku daného minerálu o tloušťce 1 cm (Beran & Libowitzky 2001).

### 2.3.1. Lineární versus integrální absorbance (absorpční koeficient)

Výše uvedené vztahy (8) a (9) definují absorbanci a lineární absorpční koeficient. Je však třeba ještě rozlišovat mezi lineární a integrální absorbancí a lineárním či integrálním absorpčním koeficientem. Vztahy (8) a (9) definují obě veličiny jako lineární. Pro přesnější výsledky je však vhodnější použít jejich integrální variantu. Jednoduchou ilustraci rozdílu mezi oběmi variantami těchto veličin ilustruje Obr.11. Absorpční peaky ve spektru, vynesném v podobě absorbance, lze proložit elementárními křivkami typu Gauss, Lorentz či Voigt, majícími několik důležitých parametrů. Z nich jsou stěžejní především dva, a to amplituda peaku a jeho šířka v polovině výšky, tzv. FWHM (Full Width at Half Maximum) v jednotkách  $\text{cm}^{-1}$ . Samotná amplituda peaku číselně odpovídá lineární absorbanci. Tato je též často používána v rámci zobrazení spekter jako jednotka na ose y. V rámci integrální absorbance je brána v potaz celá plocha daného peaku, která je přibližně rovna násobku jeho amplitudy hodnotou FWHM (Beran & Libowitzky 2001). Ve výsledku tedy platí:

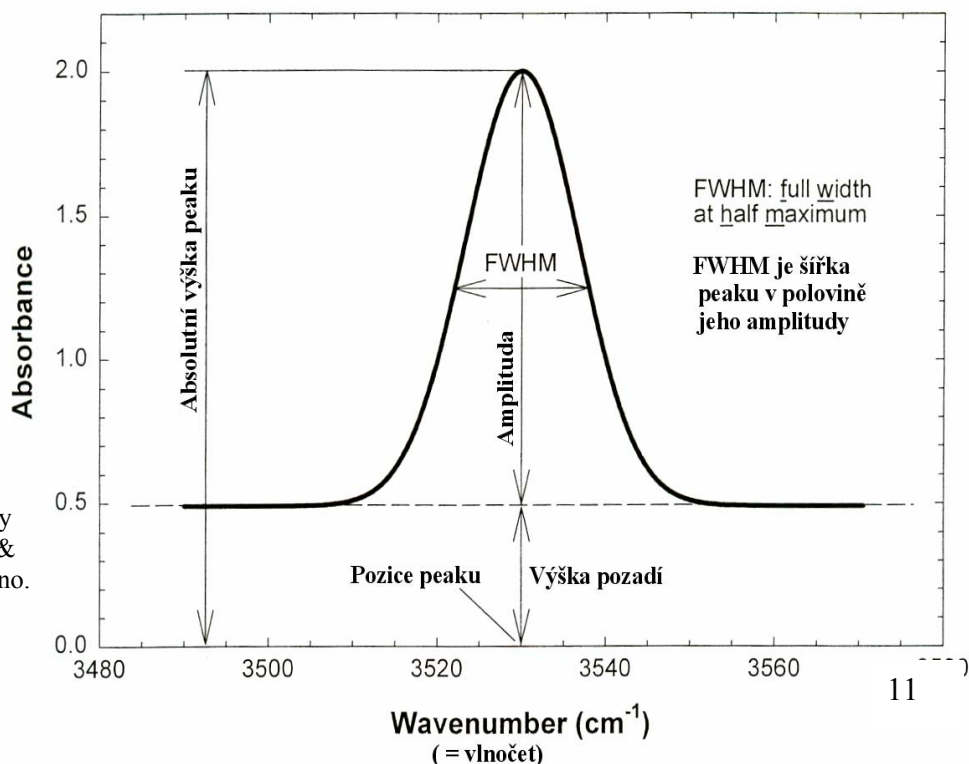
$$A_i = A_{\text{lin}} * \text{FWHM} \quad (A_i - \text{integrální absorbance, } A_{\text{lin}} - \text{lineární absorbance}) \quad (10)$$

$$\alpha_i = \alpha_{\text{lin}} * \text{FWHM} \quad (11)$$

( $\alpha_i$  - integrální absorpční koeficient,  $\alpha_{\text{lin}}$  - lineární absorpční koeficient)

Z důvodu násobení obou veličin FWHM dojde ke změně jednotek ( $\text{cm}^{-1}$  pro  $A_i$ ,  $\text{cm}^{-2}$  pro  $\alpha_i$ ).

**Obr.11:** Důležité parametry absorpčního peaku. Beran & Libowitzky (2001), upraveno.



Jakákoliv absorpce nezahrnuje pouze záření o jednom vlnočtu, nýbrž má podobu určitého pravděpodobnostního rozložení míry absorpce na vlnočtech kolem určité optimální hodnoty. Obě výše uvedené integrální veličiny mají zejména tu výhodu, že kompenzují rozdíly v tomto rozložení v rámci dané absorpce, projevující se rozdílným poměrem FWHM vůči amplitudě peaku. Poměr těchto dvou parametrů je například silně závislý na teplotě vzorku. S klesající teplotou se snižuje tepelný pohyb všech atomů ve struktuře, což vede k zúžení absorpčních peaků a silnému nárůstu jejich amplitudy (Aines & Rossman 1984b), zatímco plocha absorpčních peaků zůstává přibližně konstantní.

#### 2.4. Výpočet obsahu absorbující komponenty ze spektrálních údajů

V předešlé kapitole bylo uvedeno několik kritérií, kterak kvantifikovat míru absorpce IR záření. Důležitá je především souvislost těchto veličin s koncentrací samotné absorbující komponenty ve struktuře. Důležitý vztah, popisující lineární závislost *absorbance* IR záření na koncentraci určitého absorbéru (a tloušťce měřeného preparátu - viz též vztah (7b)) je tzv. Lambert-Beerův zákon (Libowitzky & Beran 2004):

$$c = A/(\epsilon \cdot d) \quad (12)$$

(A - absorbance,  $\epsilon$  - molární absorpční koeficient, c - koncentrace absorbéru, d - tloušťka preparátu.)

V případě použití integrálního, příp. lineárního absorpčního koeficientu, se vztah zjednodušuje na:

$$c = \alpha / \epsilon \quad (13)$$

( $\alpha$  - absorpční koeficient,  $\epsilon$  - molární absorpční koeficient, c - koncentrace absorbéru, d - tloušťka preparátu.)

Veličina  $\epsilon$  se nazývá molární absorpční koeficient. V případě použití lineární absorbance či lineárního absorpčního koeficientu je její jednotka  $l \cdot mol^{-1}_{H_2O} \cdot cm^{-1}$ , v případě integrální podoby těchto veličin je rovna  $l \cdot mol^{-1}_{H_2O} \cdot cm^{-2}$ . Výsledná koncentrace vychází vždy v jednotkách  $mol_{H_2O} \cdot l^{-1}$ .

Tato forma vyjádření koncentrace však není příliš vhodná pro další použití získaných výsledků. Lepší variantou (v případě OH defektů či H<sub>2</sub>O apod.) je převedení těchto dat do

podoby hmotnostního procenta obsahu H<sub>2</sub>O ve vzorku. Převodu v rámci H<sub>2</sub>O či OH lze docílit úpravou hodnot koncentrace, získaných pomocí výše uvedených vztahů (12) a (13) (Libowitzky & Rossman 1996):

$$c[\text{wt}\% \text{H}_2\text{O}] = c[\text{mol}_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \text{l}^{-1}] \cdot (1,8/\rho) \quad (\rho - \text{ hustota zkoumaného minerálu}) \quad (14)$$

Použitím vztahů (12), (13) či (14) lze jednoduše zjistit množství vody v izotropních látkách, včetně kapalin a plynů. Výpočet obsahu H<sub>2</sub>O v anizotropních látkách (minerálech) je poněkud komplikovanější, neboť musí být nejprve stanovena reprezentativní hodnota absorbance do Lambert-Beerova vztahu.

Pokud světlo vnikne do anizotropního prostředí, rozdělí se podle všeobecných pravidel krystalové optiky (např. Nesse 1991) do dvou komponent s navzájem kolmými polarizačními směry podél směrů hlavních os v náležité sekci elipsoidu optické indikatrice. Při použití IR záření již lineárně polarizovaného tak, že E je paralelní s některou z hlavních os optické indikatrice krystalu, je toto záření pohlcováno v míře, odpovídající projekci oscilačního směru absorbéru (oscilátoru) na takto orientovaný elektrický vektor (tedy na danou hlavní osu optické indikatrice) (Obr.14). Platí vztah:

$$A_{\Theta} = A \cdot \cos^2(\Theta) \quad (15)$$

(A<sub>Θ</sub> - projekce celkové absorbance na danou osu optické indikatrice, A - celková absorbance, Θ - úhel směru oscilace v rámci fononu vůči dané ose optické indikatrice)

Jelikož optická indikatrice má v prostoru vždy tři na sebe kolmé osy (x,y,z), celková absorbance spojená s určitým oscilátorem (v případě OH defektů vibrace vodíku podél O<sub>D</sub> - H vazby) může být vyjádřena třemi komponentami, vedoucími podél těchto os, v souladu se vztahem (15) (Obr.14) (Kliger et al. 1990):

$$A_x = A \cdot \cos^2(\alpha) \quad A_y = A \cdot \cos^2(\beta) \quad A_z = A \cdot \cos^2(\gamma) \quad (15a)$$

Jelikož suma čtverců tří kosinů ve vztazích (15a) je rovna jedné, je možno vyjádřit totální absorbanci A<sub>tot</sub>, potažmo A (tedy jako by E vedl paralelně ke směru oscilace absorbéru):

$$A_{\text{tot}} = A = A_x + A_y + A_z \quad (16)$$



Takto získanou totální absorpční (ať integrální, či lineární) lze již dosadit do Lambert-Beerova vztahu a vypočítat tak celkovou koncentraci absorbéru.

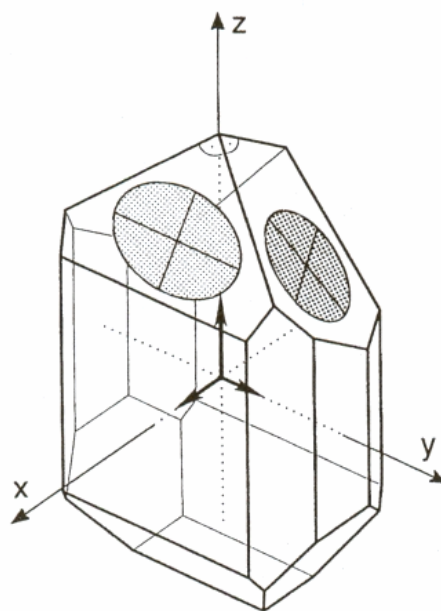
Výroba přesně krystalograficky orientovaných výbrusových preparátů za účelem změření dílčích absorpčních  $A_x$ ,  $A_y$ ,  $A_z$  podél hlavních krystalografických směrů (vztahy 15, 16) je časově náročná a mnohdy není ani možná. Nabízí se ještě alternativní metoda, která k hodnotě totální absorpce dospět. Místo měření absorpční přesně podél os optické indikatrix lze použít tři orientované řezy minerálu celkově v nahodilé orientaci, ale vzájemně vůči sobě kolmé (Obr.12). V tomto případě je možno totální absorpenci zjistit podle vztahu (Nesse 1991):

$$A_{\text{tot}} = A = \sum_{i=1,3} (A_{\text{max}, i} + A_{\text{min}, i}) \quad (17)$$

( $A_{\text{tot}}$ ,  $A$  - celková absorpce,  $A_{\text{max}, i}$  - maximální zjištěná absorpce v daném řezu,  $A_{\text{min}, i}$  - minimální zjištěná absorpce v daném řezu).

#### 2.4.1. Odvození hodnoty molárního absorpčního koeficientu

Ve vztazích (12) a (13), vyjadřujících dvě různé podoby tzv. Lambert-Beerova vztahu pro výpočet koncentrace určitého absorbéru ve struktuře minerálu, figuruje tzv. molární absorpční koeficient  $\epsilon$ . Tato veličina je v konečném důsledku faktor, specifický i v rámci odlišných směsných členů konkrétního minerálu. Její přesnou hodnotu je nutno stanovit nezávislými analytickými metodami, pomocí nichž je možno změřit koncentraci  $\text{H}_2\text{O}$  ve vzorku. K takovým metodám, používaným v současnosti, patří např. TGA, NRA (nuclear reaction analysis), Karl-Fischerova titrace či proton MAS-NMR v případě většího obsahu OH v minerálu (Beran & Libowitzky 2001).



**Obr.12:** Grafické znázornění principu získání zdrojových dat pro vztah (17) na výpočet obsahu absorbéru pomocí maximální a minimální hodnoty absorpce v každém ze trojice na sebe kolmých řezů, celkově však nahodile orientovaných vůči hlavním krystalografickým či optickým směrům (Nesse 1991, upraveno).

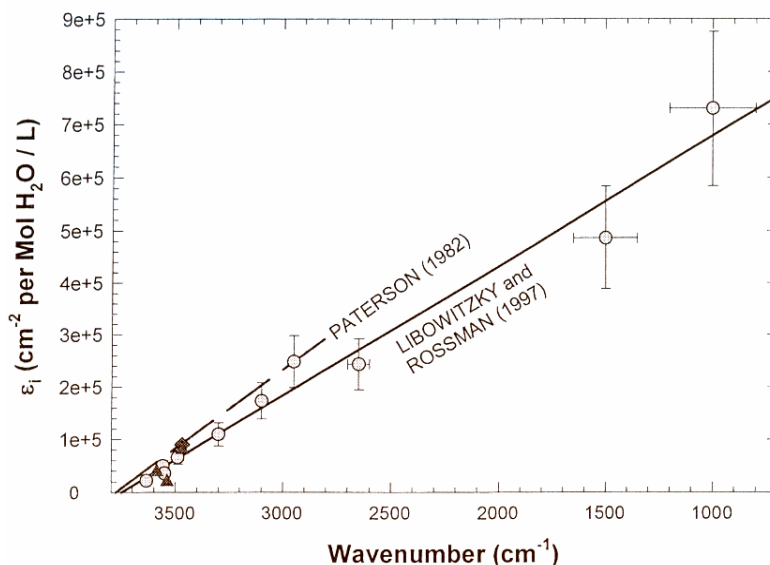
Jelikož tyto metody nejsou vždy dostupné, byla vyvinuta snaha o nalezení korelačních trendů mezi hodnotou molárního absorpčního koeficientu a některého z parametrů dané



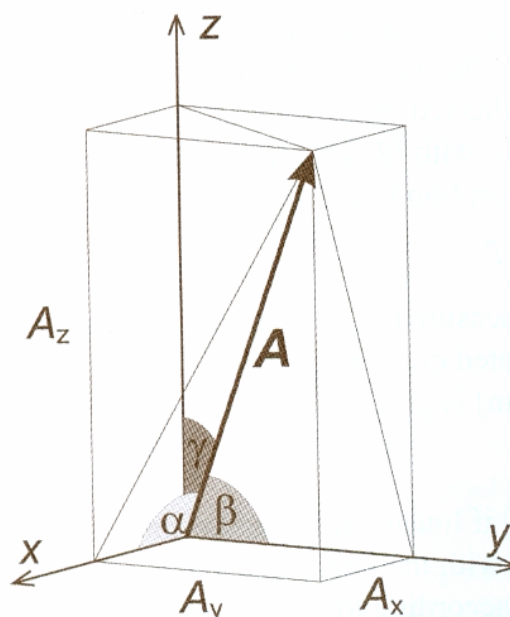
absorpce ve spektru. Jako nejperspektivnější se ukázala korelace mezi vlnočtem, odpovídajícím pozici maxima spektrálního peaku na vlnočtové ose, a výsledným molárním absorpčním koeficientem. Víceru korelačních závislostí tohoto charakteru bylo odvozeno různými autory, všechny jsou svou povahou lineární (Obr.13). Jako zdrojová data pro tyto trendy posloužila měření minerálů se stechiometrickým obsahem vody (či OH) ve struktuře. Uplatnitelnost výsledných trendů na nominálně bezvodé minerály je stále diskutovaným tématem (Libowitzky & Rossman 1996, Libowitzky & Beran 2004).

## 2.5. Zjištění prostorové orientace absorbéru

Ze vztahů (15) a (15a) a rovněž již dříve vysvětlených obecných principů (např. Obr.7, Obr.8) lze snadno domyslet, že kromě koncentrace absorbéru lze pomocí polarizovaných měření zjistit i jeho přesnou orientaci vůči osám optické indikatrix. Jde konkrétně o kosiny třech úhlů mezi vektorem, vyjadřujícím směr oscilace absorbéru, popsaným již v kapitole 2.4., vůči těmto osám (Obr.14). Poté, co je vypočtena hodnota totální absorbance dle vztahu (16), lze vypočítat hodnoty čtverců kosinů výše uvedených úhlů a následně tyto úhly zjistit. Tato skutečnost je další stěžejní metoda ve výzkumu OH defektů, kdy jejich orientace může, spolu s modelem dané struktury, napovědět mnoho o jejich celkovém charakteru. V případě OH



**Obr.13:** Korelace mezi molárním absorpčním koeficientem  $\epsilon_1$  a vlnočtem středu absorpčního peaku (Libowitzky & Rossman 1996) se zdůrazněním starších trendů..



**Obr.14:** Grafické znázornění průmětu prostorové orientace oscilace absorbéru v krystalu na krystalové osní směry, popřípadě na hlavní osy optické indikatrix (Libowitzky & Rossman 1996).

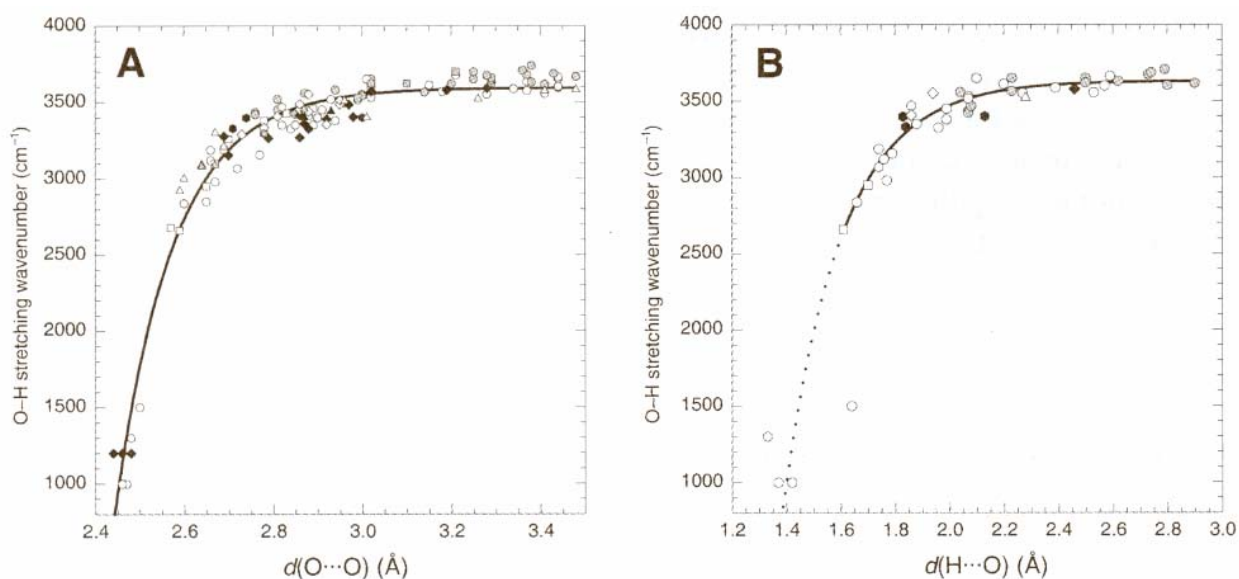
defektů je nejvyšší absorpce přítomna, kmitá-li E paralelně na spojnici  $O_D - H$  (Libowitzky & Rossman 1996).

## 2.6. Zjištění délky O-H vazby a vodíkového můstku v rámci OH defektu

Po zjištění orientace O-H vektoru, jehož princip je popsán v kapitole 2.5., je ještě nutno vyhledat ve struktuře zkoumaného minerálu takové směry, které danou orientaci vůči optické indiktrici, příp. strukturním osám mají, a podél nichž zabudování vodíku dává krystalograficky smysl. Pro omezení možných variant slouží ještě postup, kterým je možno odhadnout některé důležité parametry v rámci OH defektu, a to především vzdálenost vodíku a donorového kyslíku  $O_D$ , mezi nimiž je přítomna pevná vazba. V případě, že je přítomen pouze jeden akceptorový kyslík  $O_A$ , lze stanovit i vzdálenost donorového a akceptorového kyslíku.

Zatímco informace, získatelné pouze na základě míry absorpce IR záření, spojené s OH defektem či jiným typem absorbéru, mohou být využity pro zjištění jeho přesné orientace a množství ve struktuře minerálu, detailní charakteristiku vzájemných poloh a vzdáleností okolních atomů v rámci studovaného OH defektu touto cestou získat možné není.

V kapitole 2.2.2. a graficky v Obr.4 byla popsána závislost rezonanční frekvence, tedy vlnočtu určitého oscilátoru, na pevnosti chemických vazeb, podél kterých oscilace probíhá. V případě vodíku, spojeného s jiným atomem, především kyslíkem, jde především o vlnočty, spojený s jeho oscilací podél této chemické vazby. V Obr.4 a kapitole 2.2.2. byl popsán negativní vliv síly vodíkových můstků na pevnost této O-H vazby. Čím silnější vodíkové



**Obr.15:** Nejnovější korelační diagramy vlnočtu OH vibrace a vzdálenosti  $O_D - O_A$  (A) a  $H - O_A$  (B) (Libowitzky 1999). Bíle jsou znázorněna měření s přímými můstky, šedě ohnuté můstky, černě Cu sloučeniny. Symboly: kolečka - silikáty, čtverce - (oxy)hydroxidy, šestiúhelníky - karbonáty, diamanty - sulfáty, trujúhelníky - fosfáty, arsenáty.

můstky silově působí proti ní, tím je její pevnost menší. Ze vztahu (5) v kapitole 2.2.2. mimojiné plyne, že vlnočet je přímo úměrný pevnosti chemické vazby (tuhosti pružiny u mechanického oscilátoru). Čím více je vazba  $O_D - H$  slabší, tím nižší je vlnočet, při kterém dojde k její vibraci. Závislostí vztahu pozice OH absorpčních peaků na vlnočtové ose a korespondující pevnosti  $O_D - H$  vazby, dané délkou vodíkového můstku  $H - O_A$  (čím kratší, tím silnější účinek proti hlavní O-H vazbě) se zabývalo již mnoho autorů (Nakamoto et al. 1955, Novak 1974, Mikenda 1986, Libowitzky 1999). Výsledkem jsou funkční závislosti (Obr.15), dle kterých lze poměrně přesně odhadnout délku hlavní vazby  $O_D - H$ , potažmo vzdálenost donorového a akceptorového kyslíku. Odečtením délky  $O_D - H$  vazby od této hodnoty lze získat délku vodíkového můstku spolu s potvrzením jeho přítomnosti jako takové - u OH vibrací na vlnočtech vyšších než  $3600\text{ cm}^{-1}$  je můstek již velmi slabý, či není přítomen žádný akceptorový kyslík). Empirické vztahy pro linie, vyjádřené v Obr.15 pro výpočet vzdáleností atomů v rámci OH defektů lze použít i vzdor místy velkému rozptylu bodů od korelační závislosti, mimojiné vlivem analýz minerálů, obsahujících OH defekty s ohnutými můstky.

Tyto dodatečné informace mnohdy pomohou stanovit konkrétní vzhled a místo zabudování OH defektů do struktury daného minerálu.

### 3. OH defekty v nominálně bezvodých minerálech

#### 3.1. Základní způsoby zabudování vodíku do struktury nominálně bezvodých minerálů

Přestože je množství tzv. „nominálně bezvodých minerálů“, kde byl pomocí IR spektroskopie stanoven určitý obsah vodíku, poměrně velké, dá se forma jeho přítomnosti ve struktuře ze strukturně krystalografického hlediska rozdělit do několika typů, shrnutých v Obr.16. Kromě nich lze ještě ojediněle nalézt funkční skupiny  $H_3O_2^-$  či  $H_5O_2^+$  (např. Beran et al. 1997).

Základní typ OH defektu	Detailnější členění	Podrobné členění	Charakteristické absorpce
OH skupina	bez akceptorového kyslíku	-----	Maximální vibrace ve směru spojnice $O_D - H$ , nejvyšší vlnočty ( $3600 - 3700\text{ cm}^{-1}$ ), kombinační mód cca. na $4500\text{ cm}^{-1}$
	s jedním akceptorovým kyslíkem	přímý můstek šikmý můstek	Maximální vibrace ve směru spojnice $O_D - H - O_A$ u

			přímého můstku, přibližně podél $O_D - H$ pro šikmé můstky, velký rozsah vlnočtu (klesající s rostoucí silou vodíkového můstku $H-O_A$ , tedy slábnoucí silou $O_D - H$ vazby). 3600 - 1000 $cm^{-1}$
	s více akceptorovými kyslíky	zdvojený (bifurcated) můstek, ztrojený, ...	Maximální vibrace přibližně ve směru spojnice $O_D - H$ , velký rozsah vlnočtu (klesající s rostoucí celkovou silou vodíkových můstků, tedy slábnoucí silou $O_D - H$ vazby). 3600 - 1000 $cm^{-1}$
Molekula $H_2O$	-----	-----	Dvě charakteristické vibrace (Obr.2) - symetrická a asymetrická. Vzájemně protichůdný pleochroismus obou absorpčních peaků, vzájemný rozdíl ve vlnočtu 50 - 200 $cm^{-1}$ , vlnočet 3100 - 3600 $cm^{-1}$ , asymetrická vibrace na vyšším vlnočtu. Ohyb $H_2O$ molekuly zhruba na 1600 $cm^{-1}$ , kombinační mód (vibrace + ohyb) na cca. 5200 $cm^{-1}$ (důležitý diagnostický znak).
Oxoniový ion ( $H_3O^+$ )	-----	-----	Poměrně vzácná forma OH defektu, asymetrická a symetrická vibrace, opět protichůdný pleochroismus. Symetrická vibrace: 2800 - 3000 $cm^{-1}$ , asymetrická vibrace 2800 - 3200 $cm^{-1}$ . Ohyb na 1620 - 1750 $cm^{-1}$ . (Wilkins & Mateen 1974)
Amonný kation ( $NH_4^+$ )	-----	-----	Vzácná forma přítomnosti stop vodíku ve struktuře minerálů, např. jako výplň vakancí po atomech draslíku v živcích (Rossman 1996). Symetrická vibrace mezi 2200 - 3100 $cm^{-1}$ , asymetrická mezi 2100 až 3400 $cm^{-1}$ , opačný pleochroismus. Ohyb zhruba na 1400 $cm^{-1}$ (Beran et al. 1992)

**Obr.16:** Rozčlenění typů zabudování vodíku do struktury minerálů ve formě defektů. Nepřesnost v pozicích vlnočtů jednotlivých fononů je způsobena specifičností zabudování OH do konkrétní struktury (Beran & Libowitzky 2001).

Z možného rozsahu vlnočtů v rámci konkrétního fononu(Obr. 16), i v závislosti na struktuře

hostícího minerálu, plyne nepříjemná skutečnost pro určení konkrétní varianty defektu podle IR spektra. Rozsahy vlnočtu pro vibrace v rámci jednotlivých typů OH defektů jsou často ohromné a navzájem se překrývají. Za účelem omezení počtu možností je nutno dokonale znát strukturu daného minerálu. Co se týče ohybových frekvencí, například pro H<sub>2</sub>O, tyto většinou leží na nízkých vlnočtech v pásmu totální absorpce z důvodu vibrací a ohybu strukturních polyedrů (strukturní fonony) (Libowitzky & Beran 2004). Většinou je tedy není možné použít k identifikaci. Vlastní vibrační frekvence O-H, popřípadě N-H vazeb leží díky malé hmotnosti vodíku a síle vazby jej poutající k donorovému atomu většinou na dostatečně vysokých vlnočtech. I tak však hrozí záměna s vyššími harmonickými frekvencemi a kombinačními módy pocházejícími opět ze silných absorpcí spjatých se strukturními fonony na nízkých vlnočtech. Pro potvrzení přítomnosti molekul H<sub>2</sub>O dobře slouží kombinační mód H<sub>2</sub>O na 5200 cm<sup>-1</sup>.

Je-li zapotřebí prokázat, že daná absorpce ve spektru souvisí s vodnou specií, lze použít dva možné postupy - vzorek zahřívát, či tzv. deuterace. Při zahřívání se může část vodíku uvolnit a oddifundovat ze struktury daného minerálu. To vede ke snížení celkového množství OH defektů v daném vzorku a tedy i ke snížení patřičných absorpcí v IR spektru. Je však častým jevem, že ke znatelné difúzi vodíku ze struktury nedojde dříve, než se začne rozkládat samotný minerál. Tento problém byl zaznamenán např. u OH defektů v diopsidu (Beran 1976).

Princip druhé možnosti, deuterace, vychází ze základního vztahu pro rezonanční frekvenci libovolného oscilátoru (kapitola 2.2.2.), kdy vlnočet rezonance takového oscilátoru je závislý mimojiné i na jeho hmotnosti. Je-li vodíkový atom v daném OH defektu nahrazen zhruba dvakrát těžším atomem deuteria, dojde zákonitě k drastické změně rezonanční frekvence, a tedy i vlnočtu, na kterém k absorpci dochází. Výsledkem je posun absorpčních peaků k nižším vlnočtům (faktor 0,9 - 1,33) (Novak 1974). Vhodným příkladem aplikace deuterace je důkaz OH skupin v kyanitu (Beran & Gotzinger 1987, Wiczorek & Beran 2003, ...).

I deuterace však neprobíhá vždy stejně snadno. Generelně platí závislost, že čím hůře jde vodík z minerálu odstranit pomocí teploty, tím hůře probíhá i deuterace.

### **3.2. Strukturní předpoklady pro zabudování OH defektu do minerálů**

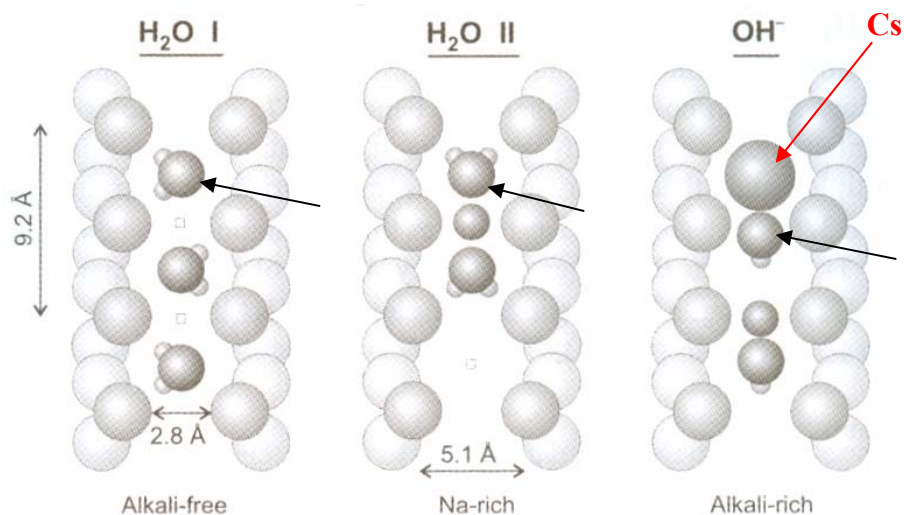
V přírodě z krystalografického hlediska neexistuje dokonalý krystal, nýbrž pouze krystaly reálné, které vždy obsahují určité mřížkové defekty. Právě takové poruchy jsou často vhodná

místa pro vznik OH defektů, např. kvůli lokální nevyrovnanosti náboje. Při odvození podoby a typu konkrétního OH defektu musí kromě informací z IR spektra být brány v potaz dva faktory:

- je-li na danou vodnou specii v konkrétní strukturní pozici dost místa
- jak je vyrovnáván přebytek/deficit náboje, často spojený se vstupem vodné specie do struktury minerálu

Zatímco vodíkový atom díky své miniaturní velikosti, navíc je-li přítomen v rámci OH skupiny, nezaujímá de facto žádný prostor (efektivní poloměry O a OH jsou prakticky totožné), v případě vodík obsahujících molekul, jako např.  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$  či  $\text{NH}_4^+$  není situace již tak jednoduchá, neboť v tomto případě rozměr těchto molekul hraje poměrně významnou roli. V rámci všech těchto specií je vodík vázán na další atom velkých rozměrů. Přičte-li se ještě

délka vazeb mezi ním a vodíkem, a předpokládá se poměrně krátký můstek od vodíku k nějakému akceptorovému kyslíku, pak minimální vzdálenost centra atomu, nesoucího vodík od akceptorových kyslíků musí být mezi 2,6 - 2,7 Å, ojediněle byly zjištěny hodnoty tak malé jako 2,4 Å. To je však



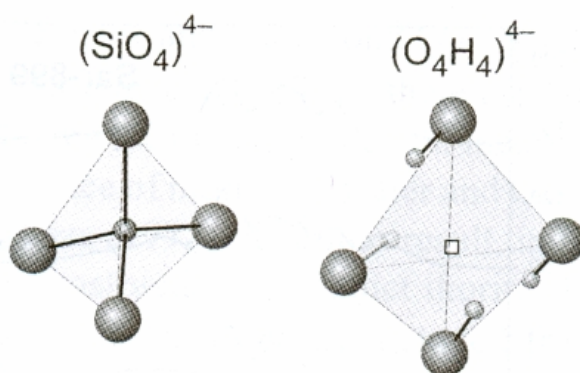
**Obr.17:** Tři různé strukturní typy vody v kanálech berylu. Beran & Libowitzky 1999, upraveno.

velmi vzácné a platí pro extrémně pevné vodíkové můstky, v přírodě přítomné jen ojediněle, a prokázané jen u několika málo minerálů (mozartit, pektolit, serandit, natrochalcit) (Hammer et al. (1998), Nyfeler et al. (1997), Beran et al. (1997)). V případě molekul s asymetrickým rozmístěním vodíků je nutno ještě brát v potaz určitou nutnou míru vzdálenosti mezi atomem, nesoucím vodík, a nejbližšími strukturními kyslíky. Celkově vzato, dutina ve struktuře, která je schopna pojmout některou z těchto větších vodík obsahujících molekul, musí mít významný rozměr. To je v souladu s výsledky mnoha prací na téma nominálně bezvodých minerálů, kdy takové komponenty okupují většinou vakance po kationtech velkých rozměrů (alkalické kovy, kovy alkalických zemin), jako je tomu například v živcích (Hofmeister &

Rossman 1985, Beran 1987, Johnson & Rossman 2003). Zrovna živce z pegmatitů obsahují dle těchto autorů i významné podíly  $\text{NH}_4^+$  v rámci vodných defektů (Beran et al. 1992, Aines & Rossman 1984a).

Další vhodnou lokalizací pro velké vodík nesoucí molekuly jsou pozice v kanálech určitých struktur. Tak je tomu například u minerálů berylu (a jemu příbuzných variant) a kordieritu, v jejichž kanálech jsou obsaženy molekuly vody, a to ještě ve třech možných orientacích (Obr.17) (Beran & Libowitzky 1999). Kromě toho mohou být přítomny i OH skupiny. Tyto kanály velkých poloměrů mohou rovněž obsahovat další vodík obsahující specie nad rámec výčtu v Obr.16 (např. uhlovodíky).

Co se bezesporu nejhojnější formy přítomnosti vodíku ve struktuře minerálů týče, OH skupin, je jejich konkrétní pozice závislá především na lokální nábojové nevyrovnanosti v krystalové mřížce daného minerálu. Většinu studovaných nominálně bezvodých minerálů představují silikáty. Ačkoliv je mnoho druhů OH defektů z hlediska polohy ve struktuře, lze



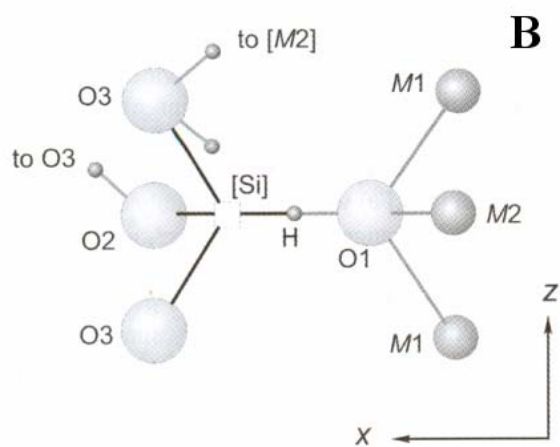
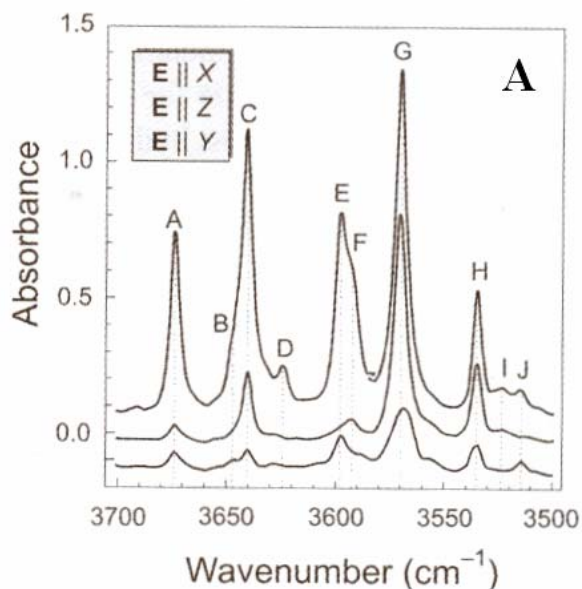
**Obr.18:** Srovnání typického  $\text{SiO}_4$  tetraedru a hydrogrossularového  $(\text{OH})_4$  tetraedru. Vzhledem k absenci centrálního náboje (atomu Si) převládnu mezi rohovými kyslíky  $(\text{OH})_4$  tetraedru odpuzivé síly, což vede k jeho relaxaci (zvětšení objemu) (Lager & Armbruster & Faber 1987).

přece jen rozlišit některé obecné formy jejich charakteru. Častá v rámci silikátů je přítomnost OH v rámci tzv. hydrogrossularové substituce (Lager et al.1987, Aines & Rossman 1984b, Rossman & Aines 1991,... ). Tetraedr  $\text{SiO}_4^{4-}$  je formálně nahrazen skupinou  $(\text{OH})_4^{4-}$ , respektive vakantním tetraedrem, jehož čtyři kyslíky k sobě vážou vodík, ležící nejčastěji lehce nad plochou tetraedru. Vzhled typického hydrogrossularového defektu ilustruje Obr.18. Tak je tomu například v granátu a olivínu. Ne vždy jsou však veškeré rohové kyslíky tetraedru nahrazeny OH, rovněž směr O-H vektoru vůči plochám tetraedru může být různý. Příkladem je např. zirkon (Nasdala et al. 2003), v rámci kterého jsou zvýšené obsahy vody typické především pro metamiktně postižené vzorky. Výčet rozličných dalších variant, mezi něž náleží i hojnost sporných či nedostatečně podložených modelů, by vystačil na samostatnou obsáhlou publikaci. V rámci této práce budou stručně uvedeny pouze příklady OH defektů v některých běžných minerálech. Již z následujících studií je evidentní, že různých variant interpretace charakteru OH defektů v daném minerálu je velké množství.

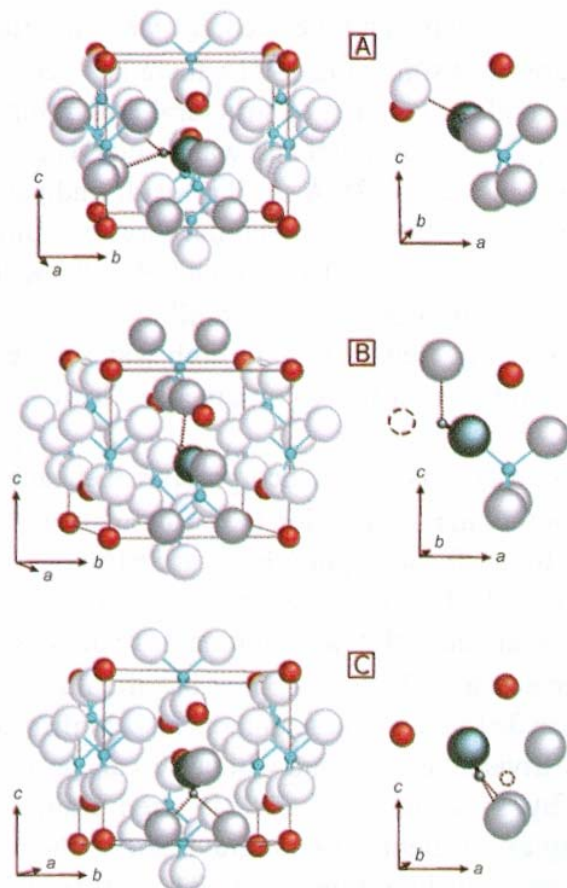


Některé typy OH defektů v rámci zirkonu slouží jako příklad situace, kdy  $\text{SiO}_4$  tetraedr, nesoucí OH skupinu, vakantní není, a vakance je obsažena na jiné strukturní pozici (např. přilehlý  $\text{ZrO}_6$  oktaedr) (Obr.19b), či není přítomna vůbec (Obr.19a). Vakance v přilehlých oktaedrických či dodekaedrických pozicích namísto samotného  $\text{SiO}_4$  tetraedru jsou předpokládány i pro granát (Andrut et al. 2002). Problém kompenzace nábojové nevyrovnanosti mimojiné i u těchto defektů bude diskutován níže.

Důležitým nominálně bezvodým minerálem je olivín. Kromě OH skupin, opět vázaných na vakantní tetraedrické pozice, kdy se vodíkový atom nachází uvnitř tetraedru (Obr.20) či v rámci vakantní oktaedrické



**Obr.20:** Polarizovaná FTIR spektra podél hlavních krystalografických směrů olivínu (A). Nejvyšší absorpce je patrna paralelně s osou x. Tomu odpovídá orientace O-H vektoru v rámci odvozených OH defektů (B).



**Obr.19:** Tři typy OH defektů ve struktuře zirkonu. a) OH skupina v rámci obsazeného  $\text{SiO}_4$  tetraedru koordinovaná atomy [Zr,Zr,Si]. b) obsazený  $\text{SiO}_4$  tetraedr nesoucí OH skupinu, koordinovanou [Zr,□,Si]. c) OH skupina v rámci vakantního tetraedru koordinovaná [Zr,Zr,□]. Bílé koule - kyslík, malé modré - Si, červené - Zr. OH skupina znázorněna černě.

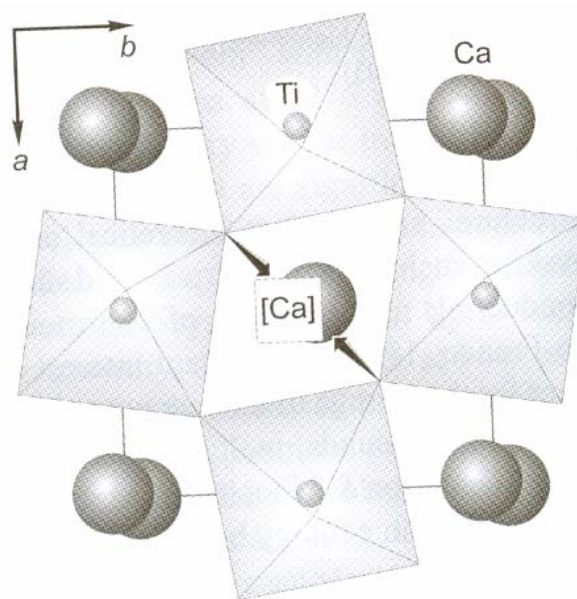
pozice (O-H vektor podél hrany oktaedru či směrem k vakanci na M2 pozici - Bell et al. 2003) (Obr. 20), existují i komplexnější typy defektů. Pomocí TEM analýz a IR spektroskopie popsal Kitamura et al. (1987)



planární OH defekty připomínající strukturní jednotky známé v rámci minerálů humitové skupiny. Je zvažována ještě možná přítomnost peroxoskupin či molekul  $H_2$ .

Minerály skupiny pyroxenů rovněž obsahují OH defekty v rámci tetraedrů  $SiO_4$ , s O-H vektorem přibližně paralelně s hranou tetraedru (Andrut et al. 2003). Dle Ingrina et al. (1995) je difúzní mechanismus vodíku do pyroxenu dosti příbuzný se situací v olivínu - vstup vodíku do struktury je podmíněn vakancemi na tetraedrických i oktaedrických kationtových pozicích.

V rámci zemského pláště jsou dále důležité minerály s perovskitovou strukturou. Na rozdíl od jiných fází však perovskit většinou nepojímá detekovatelné množství vodíku do své struktury (Bolfan-Casanova et al. 2000).  $MgSiO_3$  polymorfy klinoenstatit, majorit a akimotoit pojmu asi desetkrát méně H než wadsleyit a ringwoodit. Zatímco v zemském plášti je typický Mg-perovskit, v zemské kůře tento minerál vzniká v řadě geologických prostředí a vykazuje širokou škálu chemického složení (Hu et al. 1992). Pomocí polarizovaných IR spekter v rámci vzorku s „vysokým“ obsahem vody ze San Benito County, Arizona, byla odvozena přítomnost OH defektu, kdy donorový kyslík je koordinován dvěma atomy Ti a jedním atomem Ca. Vodíkový atom zaujímá pozici uvnitř vakantního Ca polyedru (Obr.21) (Beran & Libowitzky 1996).



**Obr.21:** Vzhled OH - defektu ve struktuře perovskitu, odvozený na základě polarizovaných IR spekter. Vodík je vázán rohovými kyslíky  $TiO_6$  oktaedrů a směřuje do vakantního [Ca] polyedru (O-H vektor je zobrazen pomocí šipek směřujících k Ca vakanci). Beran & Libowitzky 1996.

### 3.2.1. Kompenzace nábojové nevyrovnanosti spjaté se vstupem vodíku do struktur minerálů

V řadě příkladů uvedených výše podmiňuje přítomnost vodných specií ve struktuře nábojovou nevyrovnanost, například v rámci zirkonu (Obr.19a).

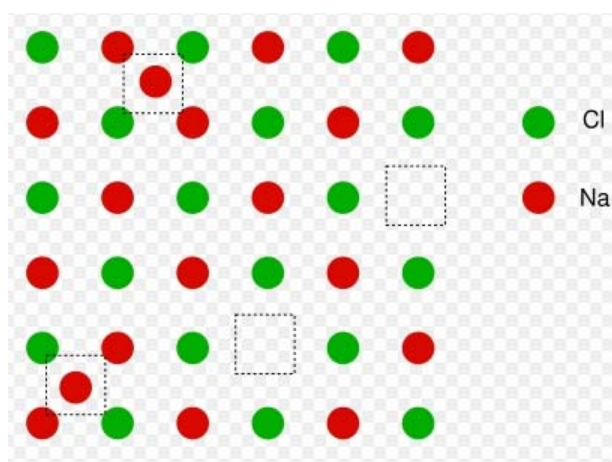
Jelikož celkově musí být jakákoliv struktura elektroneutrální, je nutno náboj určitým způsobem vyrovnat. I když častým procesem, především v rámci vyšších či stechiometrických obsahů nabitých vodných specií jsou izomorfní substituce, v rámci stopových množství těchto komponent se nábojová nevyrovnanost může kompenzovat přítomností dalších poruch. Níže bude uveden popis jejich hlavních typů.

Izomorfní substituce kompenzují přebytek/deficit náboje kvůli vstupu OH do struktur minerálů jak v rámci stechiometrických fází, tak i defektů. Názorným příkladem takových substitucí je skupina turmalínu, kdy snížení záporného náboje vlivem OH skupiny je doprovázeno nahrazením kationtu o mocenství ( $n$ ) jiným kationtem o mocenství  $n-1$ , či vakancí, je-li  $n$  původního kationtu rovno jedné. Tyto procesy na stopové úrovni je možno rovněž zaznamenat například u důležité skupiny minerálů s rutilovou strukturou, kdy jsou OH defekty přítomny v okolí trojmocných kationtů (Cr, V, Al), jejichž přítomnost a změna náboje jimi způsobená je pouze částečně kompenzována pětímocným Nb, Ta (Swope et al. 1995, Losos & Beran 2004). Dalšími názorným příkladem je stishovit, též s rutilovou strukturou, kde jsou stopové obsahy vody jasně korelovány s obsahem  $Al^{3+}$ , nahrazujícím  $Si^{4+}$  (Pawley et al. 1993).

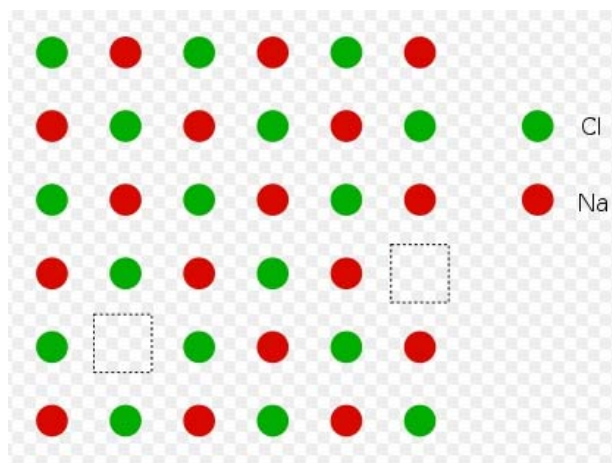
Ne vždy je však substituce zjevná. Mezi dalšími možnostmi jsou poruchy typu Frenkel či Schottky, příležitostně anti-Schottky, pravé vakance či pravé intersticiály. Pravé vakance a pravé intersticiály jsou případy, kdy jeden určitý iont v mřížce chybí (pravá vakance) či přebývá (pravá intersticiála). Pravé vakance

v Al oktaedrech jsou předpokládány například pro OH defekty v rámci korundu (Moon & Philips 1991).

Frenkelův defekt je případ, kdy je iont přemístěn ze svého původního místa (na němž vzniká vakance) do intersticiální pozice jinde ve struktuře (Obr.22) (Wales & Sanger 2001). Porucha typu schottky představuje případ, kdy vakance na kationtové pozici je kompenzována vakancí/vakancemi na aniontové pozici či obráceně (Obr.23). Porucha typu anti-Schottky je pravým opakem poruchy



**Obr.22:** Model frenkelovy poruchy na příkladu halitu. Iont opouští původní mřížkovou pozici za vzniku vakance a vytváří intersticiálu jinde ve struktuře. Wales & Sanger 2001.



**Obr.23:** Model poruchy typu Schottky na příkladu halitu. Nábojová nevyrovnanost, způsobená kationtovou vakancí je vyrovnána přítomností doprovodné vakance na aniontové pozici. Wales & Sanger 2001.

Schottky v tom smyslu, že namísto vakancí se jedná o intersticiály jak na kationtových, tak i aniontových pozicích.

V rámci stopových množství vodných specií ve struktuře nebo například metamiktních minerálů se předpokládá významná role poruch jiných než klasické substituce, jenž byly probrány v předešlém odstavci. Vysoký obsah OH defektů v metamiktních minerálech, jako např. zirkonu (Nasdala et al. 2003) též odráží přítomnost těchto speciálních poruch.

### 3.3. Problém pozadí

Vzhledem k poruchám v krystalu (pukliny s adsorbovanou vlhkostí, vodné inkluze, rozptýl konkrétních vlnových délek na těchto poruchách, interferenční jevy, nárůst ledu při měření za nízkých teplot, povrchová adsorpce H<sub>2</sub>O atd.), ale i vlivem jiných jevů je v IR spektrech často přítomno zvýšené pozadí (Beran & Libowitzky 2001). Toto má nejčastěji podobu širokého peaku (o šířce i několik set cm<sup>-1</sup>), jehož vrchol je nejčastěji umístěn poblíž hodnoty 3400 cm<sup>-1</sup>, což odpovídá vibracím volných molekul vody v inkluzích. Z různých prací však jasně vyplývá, že tento peak může být posunut i k nižším vlnovým číslům, např. 3100 cm<sup>-1</sup> (Rossman 1996). Rozlišení tohoto pozadí od vlastních spektrálních peaků se provádí na základě kritérií, mezi něž patří nízký pleochroismus takového peaku, jeho významná šířka a především korelace jeho amplitudy s klesající čistotou proměřovaného místa v krystalu. Zvýšené pozadí v OH absorpční oblasti IR spektra mohou rovněž způsobit pevné fáze v inkluzích (např. limonit, fylosilikáty) (Beran & Libowitzky 2001).

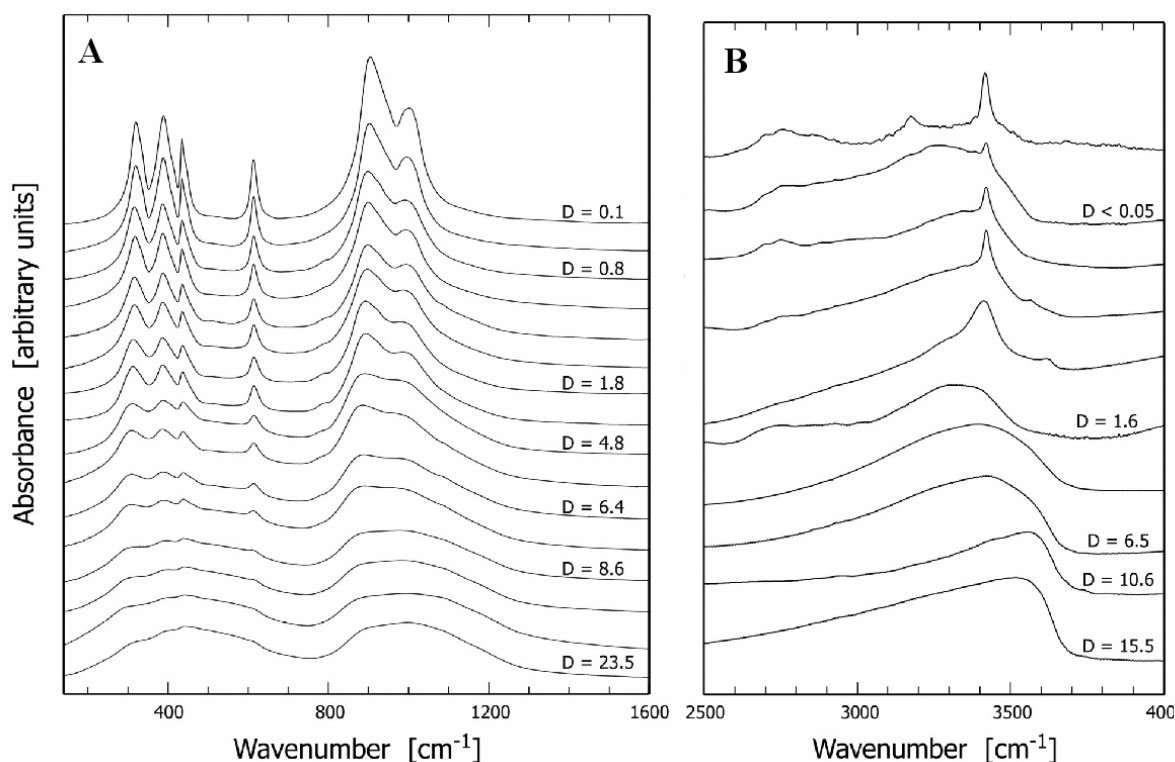
### 3.4. Význam výsledků studia OH defektů pro geovědní interpretace

Jak plyne již z některých informací především v kapitole 3.2.1, může množství vody v nominálně bezvodých minerálech odrážet specifika jejich chemismu, jako například množství minoritních prvků, či jejich poměr. Rovněž může být stanovena přítomnost strukturně vázaných iontů jako např. NH<sub>4</sub><sup>+</sup>.

IR spektra některých minerálů nabízejí rovněž možnost rychle a efektivně zjistit poměr koncových členů, jak je tomu například u slíd řady siderofylit - annit (Redhammer et al. 2000), nebo amfibolů řady tremolit - feroaktinolit (Obr.5) (Burns & Strens 1966).

Dalším z aspektů studia OH defektů v nominálně bezvodých minerálech je možné odvození tlakově teplotních podmínek jejich vzniku. Důležité jsou obsahy vody například v metamorfně indexových minerálech andalusitu, kyanitu a sillimanitu, které negativně korelují

s rostoucí předpokládanou teplotou metamorfózy (Beran et al. 1989). Obsah vody v olivínu roste s tlakem. Vysoké obsahy OH defektů, změřené na vysokotlakových modifikacích olivínu



**Obr.24:** Rozdíly ve tvaru IR spektra v oblasti strukturálních vibrací (A) a vibrací OH skupin (B) s klesající mírou krystalinity vzorků zirkonu vlivem uměle vyvolané metamiktizace. Škála většího počtu diskretních absorpcí se postupně mění na malé množství širokých neplechroických peaků. Proměnná D označuje míru umělého ozáření vzorku v jednotkách  $10^{18}$   $\alpha$  interakcí na gram vzorku. Jednotlivá spektra jsou odsazena kvůli přehlednosti, jednotky na ose absorbance jsou tedy jen schematické (Nasdala et al. 2003, upraveno).

naznačují, že tento minerál může spolu s pyropem, též vykazujícím pozitivní korelaci obsahu OH a tlaku, představovat důležitý rezervoár vody v zemském plášti (Kohlstedt & Mackwell 1999, Lu & Keppeler 1997).

Na tvaru IR spektra se u minerálů podléhajících metamiktizaci dá usoudit na míru krystalinity, kdy u silně metamiktizovaných vzorků je v OH absorpční oblasti IR spekter přítomen pouze jeden široký neplechroický peak, typický pro skla (Nasdala et al. 2003) (Obr.24).

Ačkoliv mnohdy přítomen pouze jako stopy, má vodík velký vliv na chemické a mechanické vlastnosti látek, ve kterých je obsažen (Mackwell et al. 1985), a je proto důležité i tato malá množství brát v potaz. Příkladem dramatické změny mechanických vlastností hostičiho minerálu je hydrolytické oslabení struktury křemene (Griggs 1967) či korundu a keramických hmot (Kronenberg et al. 2000). Vodík má též velký vliv na tvorbu tavenin a jejich reologii (Hirth & Kohlstedt 1996), ovlivňuje termodynamické parametry kapalin a

pevných látek a uvolní-li se ze struktury minerálu, může výrazně přispět k tvorbě vodných fluid, usnadňujících látkový transport, vznik ložisek, či dokonce podporovat vznik hlubokých zemětřesení (Meade & Jeanloz 1991).

Všechny tyto skutečnosti řadí studium této problematiky mezi důležitá odvětví současné mineralogie.

## **4. IR aktivita a RAMAN aktivita**

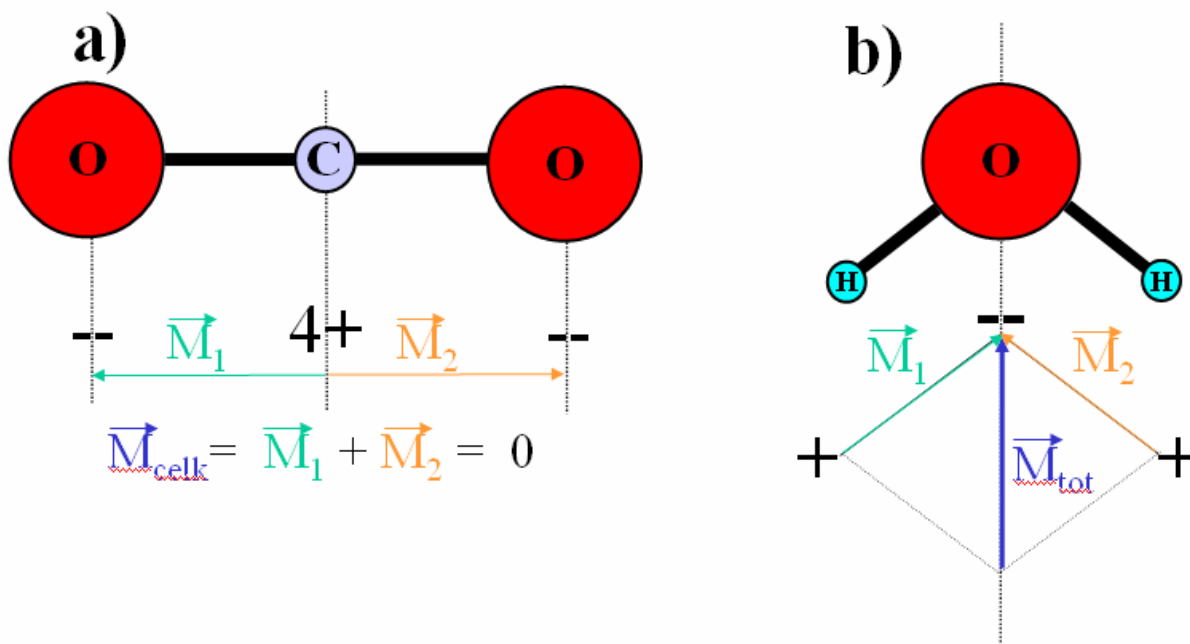
Jak bylo uvedeno v kapitole 2.2.2., molekula o  $N$  atomech může vykonávat  $3N-6$  (respektive  $3N-5$  pro lineární molekuly) různých pohybů kromě translace a rotace celé molekuly (funkční skupiny). Ne všechny tyto pohyby jsou však detekovatelné pomocí IR spektroskopie. IR spektroskopicky lze vybudit pouze ty vibrace, při nichž dochází ke změně celkového dipólového momentu molekuly (funkční skupiny). Při Ramanovské spektroskopii jsou aktivní ty optické fonony, při nichž dochází k výrazné změně tzv. polarizovatelnosti (polarisability) molekuly (funkční skupiny) (Beran & Libowitzky 2001). Řada fononů je jak IR, tak i Raman-aktivní, neboť se při nich mění hodnota obou zmíněných veličin. Ramanovská a IR spektroskopie se svými možnostmi často vzájemně doplňují a jsou v praxi užívány společně.

### **4.1. Dipólový moment a polarizovatelnost**

#### 4.1.1. Dipólový moment

Pro názorné pochopení rozdílů mezi IR- a Raman-aktivitou je nutno nejprve pochopit, co je to polarizovatelnost a dipólový moment.

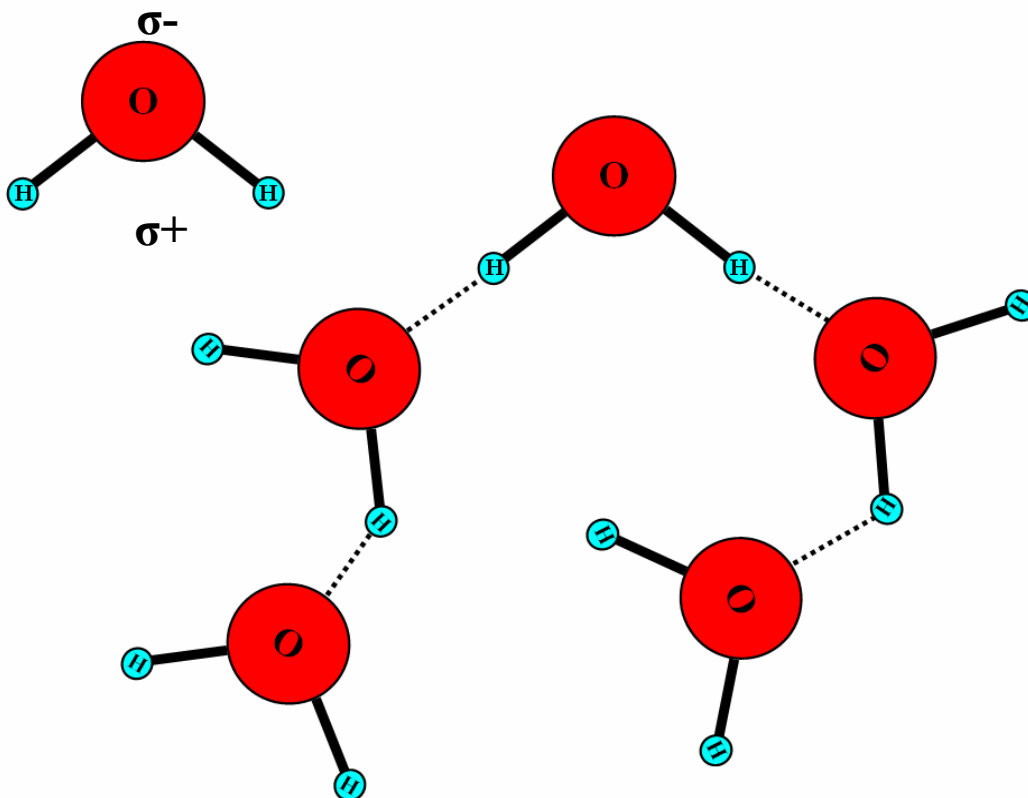
Libovolná molekula či funkční skupina je složena z kladně a záporně nabitých atomů - kationtů a aniontů. V rámci řady molekul je celkové rozložení elektrického náboje (vlivem vhodné polohy jednotlivých atomů) rovnoměrné, není možno odlišit části molekuly, které by byly převážně kladně či záporně nabitě (části, kde převládají kationty či anionty). Na takových molekulách tedy není možno odlišit kladný a záporný pól (Obr.25). Říkáme, že taková molekula má nulový *celkový* dipólový moment.



**Obr.25:** Dva jednoduché příklady odvození celkového dipólového momentu molekuly. Součtem všech vektorů v rámci dané molekuly, vedoucích směrem od kladných nábojů k záporným (podél chemických vazeb) a majících délku rovnu počtu kladných (či záporných) nábojů připadajících na danou chemickou vazbu, získáme výsledný vektor, jehož délka graficky ilustruje velikost a orientaci spojnice kladného a záporného náboje dané molekuly. Je-li jeho délka nulová, molekula je navenek zcela elektroneutrální, má nulový celkový dipólový moment  $M_{\text{celk}}$  (případ **a**), molekula  $\text{CO}_2$ ). Mnohé molekuly ale mají nenulový celkový dipólový moment, jako např. molekula vody (případ **b**).

Je však řada jiných (a poměrně běžných molekul), kde je situace odlišná. Typickým příkladem jsou molekuly vody (Obr.25, Obr.26). Záporný náboj kyslíku je kompenzován pouze z jedné strany dvěma vodíky. Na straně od nich odvrácené se záporně nabitý kyslík nachází na okraji celé molekuly, a v tomto místě tak převládá záporný náboj. Oproti tomu na opačné straně, kde jsou zmiňované vodíky, převládá náboj kladný. Říkáme, že molekula vody má nenulový celkový dipólový moment, neboť na ní lze najít kladný a záporný pól. Tato skutečnost mimojiné způsobuje, že mezi jednotlivými molekulami  $\text{H}_2\text{O}$  vznikají slabé vazby mezi opačně nabitými částmi molekul, označované jako vodíkové můstky. Tyto můstky, „držící molekuly vody pohromadě“ (Obr.26) jsou příčinou např. její vysoké teploty varu.

Ač lze velikost celkového dipólového momentu matematicky počítat, pro nynější účely je postačující a snad i ilustrativnější její grafické odvození v rámci studované molekuly. Princip je velmi jednoduchý. Mezi každou dvojicí opačně nabitých atomů lze vytyčit vektor s počátkem v centru kladného atomu a koncem v centru záporného. Všechny takto sestrojitelné vektory v rámci dané molekuly lze sčítat jako libovolné jiné vektory. V principu mohou nastat dva případy - výsledný vektor má nulovou délku - molekula má nulový dipólový moment.



**Obr.26:** Princip vzniku vodíkových můsteků mezi molekulami vody, vykazujícími nenulový celkový dipólový moment, a majícími tedy převažující záporný a kladný náboj na opačných částech molekuly (označuje se písmenem sigma  $\sigma$ ). Těmito částečnými náboji se k sobě molekuly přitahují, vznikají slabé vazby - vodíkové můstky.

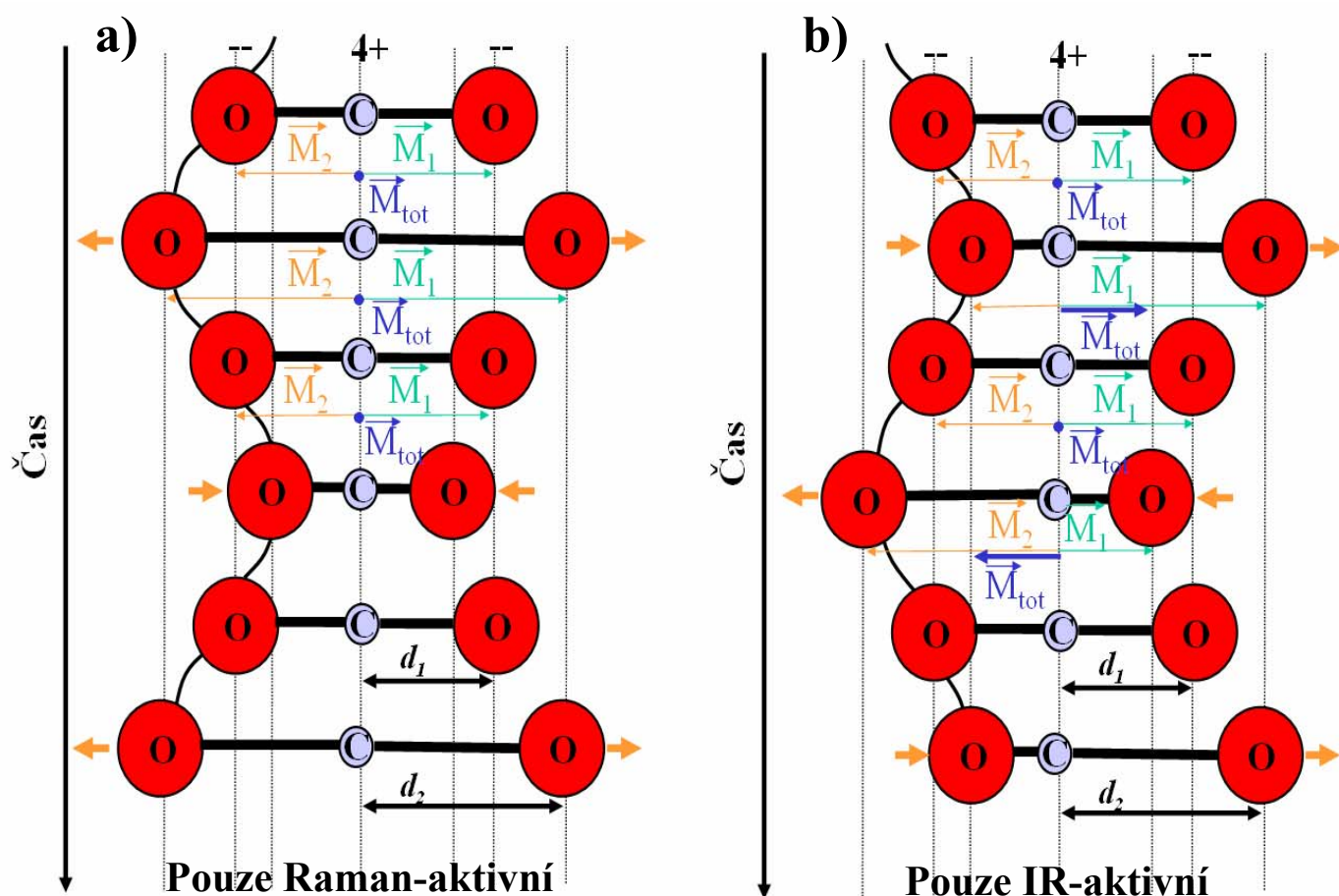
Není-li tomu tak, představuje směr výsledného vektoru prostorovou orientaci spojnice obou pólů v rámci molekuly, jeho délka pak celkovou velikost dipólového momentu (Obr.25). Dochází-li při určitém optickém fononu důsledkem proměnlivých poloh pohybujících se atomů k variacím ve velikosti dipólového momentu, je daný optický fonon IR-aktivní.

#### 4.1.2. Polarizovatelnost

V nejjednodušším podání lze polarizovatelnost vyjádřit jako míru snadnosti přeskupení záporně a kladně nabitých částic (aniontů a kationtů) v rámci molekuly (funkční skupiny) z normálního stavu. Ačkoliv se změna polarizovatelnosti určité molekuly nedá graficky odvodit tak snadno, jako změna dipólového momentu, všeobecně platí, že čím větší je průměrná vzdálenost mezi kladnými a zápornými náboji, tím snadněji lze docílit dalšího oddálení (přitažlivá síla mezi oběma náboji slábne s rostoucí vzdáleností). V praxi to znamená, že jestliže se například výrazně zvětší *průměrná* vzdálenost mezi libovolnými kladnými a zápornými náboji v molekule, dojde též k významné změně polarizovatelnosti v rámci



molekuly. Nemusí nutně dojít ke změně *celkového dipólového momentu*. Zůstane-li celkový



**Obr. 27:** Znázornění rozdílu mezi polarizovatelností a dipólovým momentem v rámci symetrické (a) a asymetrické (b) vibrace molekuly CO<sub>2</sub>. Vektorová složka  $M_{tot}$ , vznikající součtem dílčích složek  $M_1$  a  $M_2$ , představuje velikost celkového dipólového momentu. Její velikost je v rámci symetrické vibrace v libovolném čase stejná (rovna nule), proto není tento fonon IR-aktivní. V případě asymetrické vibrace se velikost celkového dipólového momentu v čase mění, proto je tento fonon IR-aktivní. V obou případech dochází ke změnám ve vzdálenosti atomů kyslíku od centrálního uhlíku, a tedy ke změně rozložení kladných a záporných nábojů v rámci dané molekuly, avšak PRŮMĚRNÁ vzdálenost kyslíků od uhlíku se během vibrace mění pouze v případě a). Z toho plyne, že i polarizovatelnost se mění významně pouze v případě a), a činí tedy tuto vibraci Raman-aktivní.

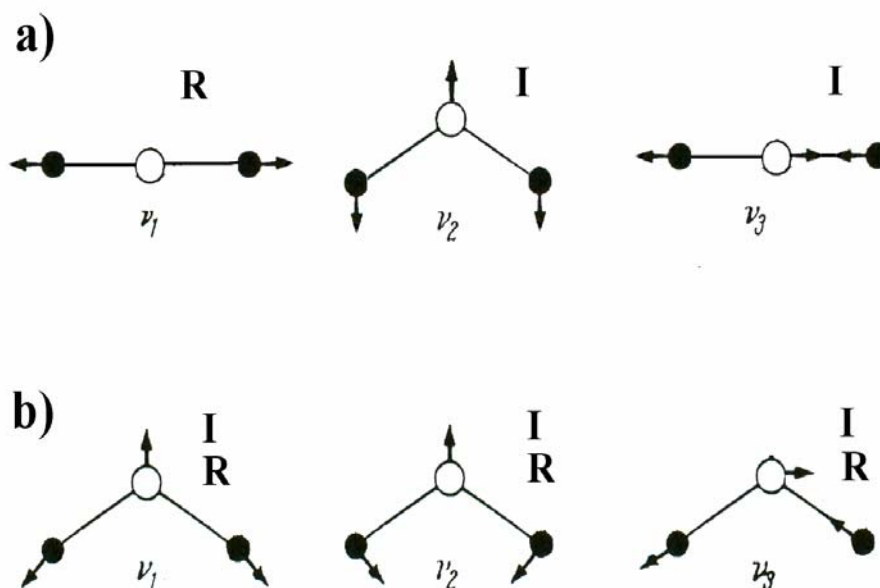
dipólový moment stejný, daný fonon je pouze Raman-aktivní. Praktická ukázka rozdílu mezi pouze IR-aktivním a pouze Raman-aktivním fononem je předvedena v Obr.27 na příkladu molekuly CO<sub>2</sub>. V případě znázorněných vibrací CO<sub>2</sub> se vzdálenost aniontů (kyslíků) a kationtů (atomu uhlíku) bezesporu mění v obou případech. Ke změně jejich *průměrné* vzdálenosti dochází však pouze v rámci symetrické vibrace (Obr.27a). I změna polarizovatelnosti je proto významná pouze v tomto případě, zatímco u asymetrické vibrace je zanedbatelná. Proto pouze symetrická vibrace vykazuje Raman-aktivitu. Celkový dipólový moment ( $M_{tot}$ ) se mění pouze u asymetrické vibrace (Obr.27b), proto jen tato vibrace vykazuje IR-aktivitu. Toto je v souladu s dále v textu odvozeným „vylučovacím“ pravidlem



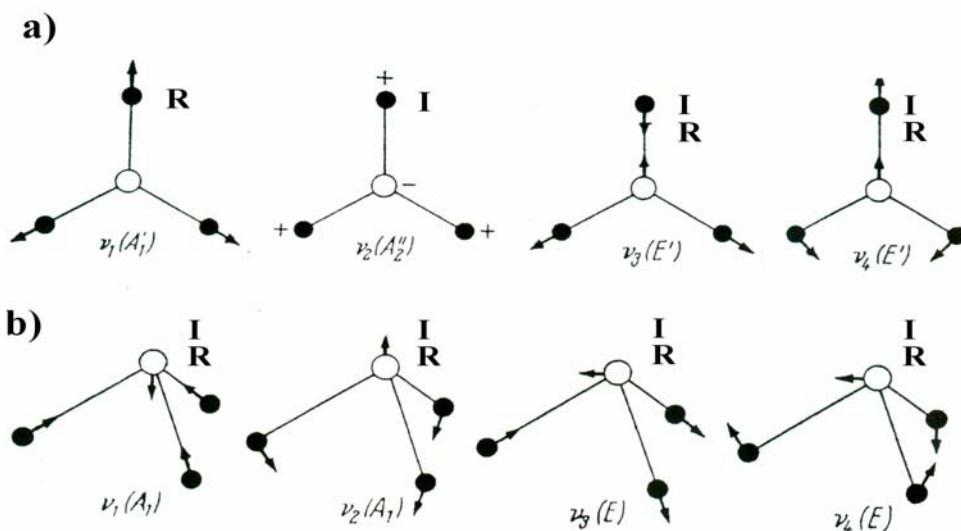
pro IR- a Raman-aktivitu optických fononů v rámci centrosymetrických molekul, již bezesporu molekula CO<sub>2</sub> je.

Důležitou informací, komplikující odlišení velké od nevýznamné změny polarizovatelnosti v rámci určité vibrace je, že libovolná deformace molekuly tuto veličinu již ovlivňuje. Dá se tedy říci, že jakákoliv strukturní vibrace by měla být Raman-aktivní. V praxi tomu tak však není, neb, jak již bylo řečeno, musí v rámci Raman-aktivního fononu docházet k významným změnám polarizovatelnosti. Odlišení „významných“ od „nevýznamných“ změn lze provést matematicky, což je však jistě nad rámec této práce. Pomocí grafických metod není jednoznačné odlišení vždy jednoduché. Určitý fonon také může být, a často bývá, IR-aktivní i Raman-aktivní.

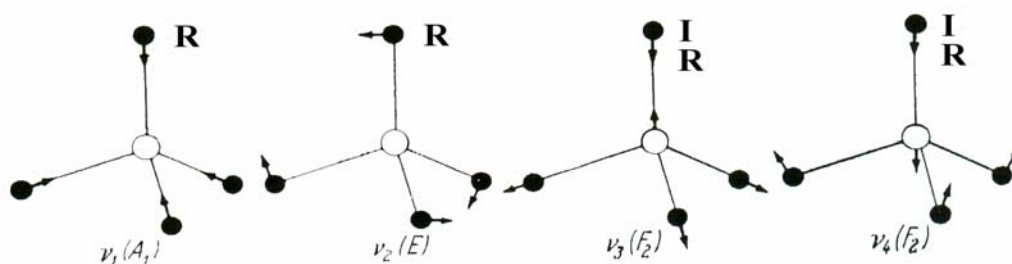
Existují však důležité zákonitosti, které usnadní jednoznačné stanovení IR- či Raman-aktivity určitého optického fononu. Tak například v rámci libovolné molekuly (či funkční skupiny), jenž má již sama o sobě v klidovém stavu nenulový *celkový* dipólový moment, jsou všechny optické fonony IR-aktivní. V rámci centrosymetrických molekul platí vylučovací pravidlo - je-li určitý fonon IR-aktivní, nemůže být Raman-aktivní a opačně. Může se ale stát, že určitý typ pohybu není ani IR, ani Raman-aktivní (Obr.31, pohyb  $\nu_6$ ), na jeho výzkum je nutno použít jiné techniky, jako například neelastický neutronový rozptyl (Inelastic Neutron Scattering). V rámci acentrických molekul (např. H<sub>2</sub>O) jsou pohyby většinou i Raman-aktivní. Níže jsou uvedena znázornění vibrací různých molekul (funkčních skupin), které svou geometrií odpovídají běžným rigidním částem krystalových struktur.



**Obr. 28:** Různé pohyby tříatomových molekul **a)** lineárního charakteru **b)** ohnutých. Písmeno  $\nu$  s indexem se používá pro označení daného typu pohybu. Zde odpovídá  $\nu_1$  symetrické vibraci,  $\nu_2$  ohybu (bending) a  $\nu_3$  asymetrické vibraci v rámci případů **a)** i **b)**. Písmena u každého typu pohybu značí, zdali je tento IR- či Raman-aktivní: **I** - IR-aktivní, **R** - Raman-aktivní. Konkrétní příklady molekul: **a)** CO<sub>2</sub>, **b)** voda. Beran & Libowitzky 2001, upraveno.



**Obr. 29:** Různé pohyby čtyřatomových molekul **a)** planárního charakteru **b)** pyramidálních. Písmeno v s indexem se používá pro označení daného typu pohybu. Zde odpovídá  $\nu_1$  symetrické vibraci,  $\nu_2$  ohybu (bending) a  $\nu_3, \nu_4$  asymetrickým vibracím v rámci případů **a)** i **b)**. Písmena u každého typu pohybu značí, zdali je tento IR- či Raman-aktivní: **I** - IR-aktivní, **R** - Raman-aktivní. Konkrétní příklady molekul: **a)**  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$  **b)**  $\text{NH}_3$ ,  $\text{AsS}_3$ ,  $\text{SbS}_3$ . Beran & Libowitzky 2001, upraveno.

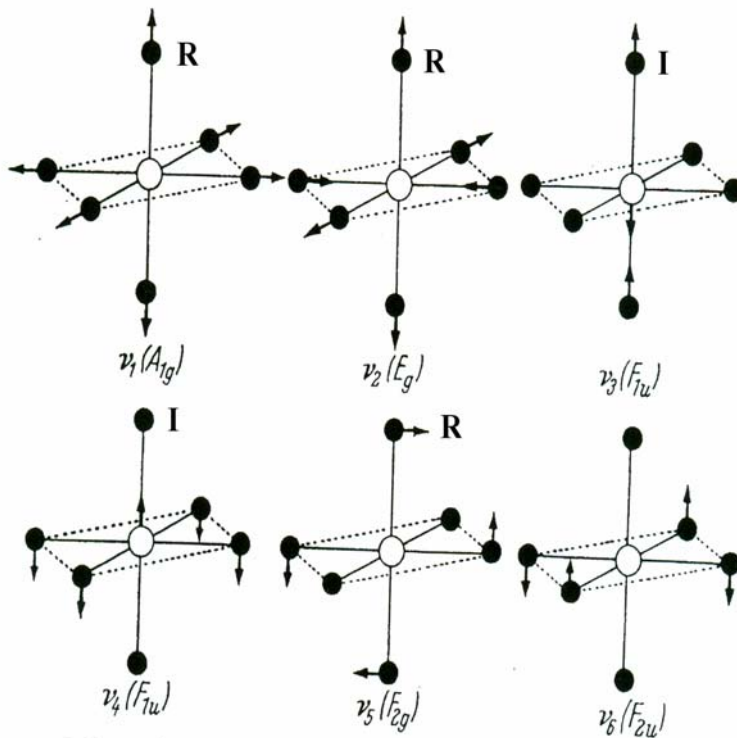


**Obr. 30:** Různé pohyby tetraedrických molekul. Písmeno v s indexem se používá pro označení daného typu pohybu. Zde odpovídá  $\nu_1$  symetrické vibraci,  $\nu_2$  ohybu (bending) a  $\nu_3, \nu_4$  asymetrickým vibracím. Písmena u každého typu pohybu značí, zdali je tento IR- či Raman-aktivní: **I** - IR-aktivní, **R** - Raman-aktivní. Konkrétní příklady molekul:  $\text{SiO}_4^{4-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ . Beran & Libowitzky 2001, upraveno.

## 5. Optický versus akustický fonon

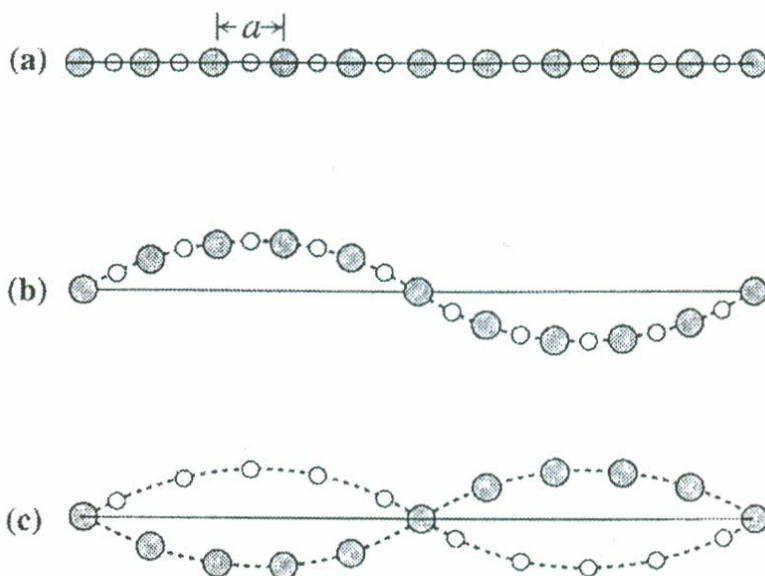
V rámci IR i Ramanovské spektroskopie jsou zkoumány optické fonony, jak již bylo v předchozím textu mnohokrát zmíněno. Kromě toho se v krystalových strukturách zkoumají i tzv. akustické fonony. Rozdíl mezi oběma typy fononů je uveden níže na Obr.32. Při optickém fononu kmitají sousedící atomy v různé fázi (elektrický vektor světla způsobuje

změny intenzity elektrického pole, na kterou kationty a anionty reagují protichůdně) a dochází



**Obr. 31:** Různé pohyby oktaedrických molekul. Písmeno v s indexem se používá pro označení daného typu pohybu. Zde odpovídá  $\nu_1$  symetrické vibraci,  $\nu_4, \nu_5, \nu_6$  různým druhům ohybu (bending), a zbylé a  $\nu_2, \nu_3$  asymetrickým vibracím. Písmena u každého typu pohybu značí, zdali je tento IR- či Raman-aktivní: **I** - IR-aktivní, **R** - Raman-aktivní. Všechny polyedry s oktaedricky koordinovaným centrálním iontem mohou sloužit jako příklad. Beran & Libowitzky 2001, upraveno.

tak ke změně dipólového momentu mezi sousedícími atomy (Obr.32 c)). V měřeném spektru jsou vidět patřičné absorpce. Oproti tomu akustický fonon podmiňuje kmitání sousedících atomů ve stejné fázi, nehledě na jejich náboj. Jako příklad akustického fononu může být spektroskopie minerálů pomocí ultrazvuku.



**Obr. 32:** Rozdíl mezi optickým a akustickým fononem demonstrovaný na řadě atomů (kationty - malé, anionty - velké).  
**a)** atomární řada v klidu,  
**b)** atomární řada pod vlivem akustického fononu - sousedící atomy kmitají vzdor opačnému náboji ve shodné fázi,  
**c)** optický fonon - důsledkem změn v orientaci elektrického pole, způsobené elektrickou složkou světla (opakované přepólování v čase) dochází k opačné reakci kationtů a aniontů a tedy změně polarizovatelnosti a dipólového momentu v čase. Beran & Libowitzky 2001, upraveno.

Group	Stretch	Bend	Group	Stretch	Bend		
XOH	3750–2000	1300–400	Se <sup>VI</sup> O <sub>4</sub>	920–830	~ 420		
H <sub>2</sub> O	3660–2800	1690–1590	Cr <sup>VI</sup> O <sub>4</sub>	870–700	~ 350		
NH <sub>4</sub>	3330–2800	1500–1390	W <sup>VI</sup> O <sub>4</sub>	850–740	~ 320		
CO <sub>3</sub>	1600–1300	900–670	W <sup>VI</sup> O <sub>6</sub> (c)	900–700			
HCO <sub>3</sub>	1700–1200	900–600	Mo <sup>VI</sup> O <sub>4</sub>	850–740	~ 320		
NO <sub>3</sub>	1500–1200	850–700	Mo <sup>VI</sup> O <sub>6</sub> (c)	1000–750			
NO <sub>2</sub>	1400–1200	800–700	VO <sub>4</sub>	915–730	~ 400		
BO <sub>3</sub>	{ (i)	1300–1200	800–600	AsO <sub>4</sub>	850–730	~ 400	
	{ (c)	1500–1200	800–600	Se <sup>IV</sup> O <sub>3</sub>	820–700	~ 400	
BO <sub>4</sub>	(i, c)	1200–950	550–450	AlO <sub>4</sub> (c)	900–700		
SO <sub>4</sub>		1200–1100	680–600	TiO <sub>4</sub> (i)	800–650	~ 350	
PO <sub>4</sub>	{ (i)	1050–950	600–550	GeO <sub>4</sub>	{ (i)	800–700	~ 400
	{ (c)	1300–850	600–550		{ (c)	900–800	
H <sub>n</sub> PO <sub>4</sub>		1300–800	600–550	GeO <sub>6</sub> (c)	650–550		
SiO <sub>4</sub>	{ (i)	1000–800	550–450				
	{ (c)	1200–900	800–400				
SiO <sub>6</sub>	(c)	950–600					

(i) Isolated polyhedra; (c) condensed polyhedra.

**Obr. 33:** Stručný přehled vlnočtů ohybu (bend) a vibrací (stretch) důležitých funkčních skupin obsahujících kyslík v minerálech. Symbol **(i)** značí izolované (oddělené) polyedry, **(c)** odpovídá polyedrům daného typu sdílejícím roh, hranu či plochu. Jednotkou vlnočtu jsou zde klasicky cm<sup>-1</sup>. Beran & Libowitzky 2001, upraveno.

## 6. Seznam použité literatury

- Aines R.D., Rossman G.R. (1984a):** The high temperature behaviour of water and carbon dioxide in cordierite and beryl. - *Amer. Min.*, **69** : 319-327.
- Aines R.D., Rossman G.R. (1984b):** The hydrous component in garnets: pyralspites. - *Amer. Min.*, **69** : 1116-1126.
- Andrut M., Brandstatter F., Beran A. (2003):** Trace hydrogen zoning in diopside. - *Mineral. Petrol.*, **78** : 231-241.
- Andrut M., Wildner M., Beran A. (2002):** The crystal chemistry of birefringent natural uvarovites. Part IV. OH defect incorporation mechanisms in non-cubic garnets derived from polarized IR spectroscopy. - *Eur. J. Min.*, **14** : 1019-1026.
- Bell D.R., Rossman G.R. (1992):** Water in Earth's mantle: The role of nominally anhydrous minerals. *Science*, **255** : 1391-1397.
- Beran A. (1976):** Messung des Ultrarot-Pleochroismus von Mineralen. XIV. Der Pleochroismus der OH - Streckfrequenz in Diopsid. - *Tschermaks Mineral. Petrogr. Mitt.*, **23** : 79-85.
- Beran A. (1987):** OH groups in nominally anhydrous framework silicates: an infrared spectroscopic investigation of danburite and labradorite. - *Phys. Chem. Min.*, **14** : 441-445.
- Beran A., Armstrong J., Rossman G.R. (1992):** Infrared and electron microprobe analysis of ammonium ions in hyalophane feldspar. - *Eur. J. Min.*, **4** : 847-850.
- Beran A., Giester G., Libowitzky E. (1997):** The hydrogen bond system in natrochalcite-type compounds - An FTIR spectroscopic study of the  $\text{H}_3\text{O}_2^-$  unit. - *Mineral. Petrol.*, **61** : 223-235.
- Beran A., Gotzinger M. (1987):** The quantitative IR spectroscopic determination of structural OH groups in kyanites. - *Mineral. Petrol.*, **36** : 41-49.
- Beran A., Libowitzky E. (1999):** IR spectroscopy and hydrogen bonding in minerals. In: Wright K., Catlow C.R.A. (eds.) : *Microscopic properties and processes in minerals*. Dordrecht.
- Beran A., Libowitzky E. (2001):** IR spectroscopic methods in mineralogy. - MS, *skripta Institutu Mineralogie a Krystalografie ve Vidni*.
- Beran A., Rossman G.R., Grew E.S. (1989):** The hydrous component of sillimanite. - *Amer. Min.*, **74** : 812-817.

- Bolfan-Casanova N., Keppler H., Rubie D.C. (2000):** Water partitioning between nominally anhydrous minerals in the MgO-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O system up to 24 GPa: implications for the distribution of water in the Earth's mantle. - *Earth Planet. Sci. Lett.*, **182** : 209-221.
- Burns R.G., Strens R.G.J (1966):** Infrared study of the hydroxyl bands in clinoamphiboles. - *Science*, 153 : 890-892.
- Griggs D. (1967):** Hydrolytic weakening of quartz and other silicates. - *Geophys. J. R. Astron. Soc.*, **14** : 19-31.
- Hammer V.M.F., Libowitzky E., Rossman G.R. (1998):** Single-crystal IR spectroscopy of very strong hydrogen bonds in pectolite, NaCa<sub>2</sub>[Si<sub>3</sub>O<sub>8</sub>(OH)], and serandite, NaMn<sub>2</sub>[Si<sub>3</sub>O<sub>8</sub>(OH)]. - *Amer. Min.*, **83** : 569-576.
- Hirth G., Kohlstedt D.L. (1996):** Water in the oceanic upper mantle: Implications for rheology, melt extraction and the evolution of the lithosphere. - *Earth Planet. Sci. Lett.*, **144** : 93-108.
- Hofmeister A.M., Rossman G.R. (1985):** A spectroscopic study of irradiation colouring of amazonite: structurally hydrous, Pb-bearing feldspar. - *Amer. Min.*, **70** : 794-804.
- Hu M.W.H.R., Sinitsyna D. (1992):** Microstructures in natural perovskites. - *Amer. Min.*, **77** : 359-373.
- Ingrin J., Hercule S., Charton T. (1995):** Diffusion of hydrogen in diopside: Results of dehydration experiments. - *J. Geophys. Res.*, **100** : 15,489-15,499.
- Johnson E.A., Rossman G.R. (2003):** The concentration and speciation of hydrogen in feldspars using FTIR and <sup>1</sup>H MAS NMR spectroscopy. - *Amer. Min.*, **88** : 901-911.
- Kitamura M., Kondoh S., Morimoto N., Miller G.H., Rossman G.R., Putnis A. (1987):** Planar OH-bearing defects in mantle olivine. - *Nature*, **328** : 143-145.
- Kliger D.S., Lewis J.W., Randall C.E. (1990):** *Polarized light in optics and spectroscopy*. - Academic Press, Boston.
- Kohlstedt D.L., Mackwell S.J. (1999):** Solubility and diffusion of „water“ in silicate minerals. In: Wright K., Catlow C.R.A. (eds.) : *Microscopic properties and processes in minerals*. Dordrecht.
- Kronenberg A.K., Castaing J., Mitchell T.E., Kirby S.H. (2000):** Hydrogen in α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and water weakening of sapphire and alumina ceramics between 600 and 1000 °C - I. Infrared characterization of defects. - *Acta Mater.*, **48** : 1481-1494.

- Lager G.A., Armbruster T., Faber F. (1987):** Neutron and X-ray diffraction study of hydrogarnet  $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{O}_4\text{H}_4)_3$ . - *Amer. Min.*, **72** : 756-765.
- Libowitzky E. (1999):** Correlation of O-H stretching frequencies and O-H...O hydrogen bond lengths in minerals. - *Monatsh. Chem.*, **130** : 1047-1059.
- Libowitzky E., Beran A. (2004):** IR spectroscopic characterization of hydrous species in minerals. - *EMU Notes in Mineralogy*, **6(2004)** : 227-279.
- Libowitzky E., Rossman G.R. (1996):** Principles of quantitative absorbance measurements in anisotropic crystals. - *Phys. Chem. Min.*, **23** : 319-327.
- Losos Z., Beran A. (2004):** OH defects in cassiterite. - *Mineral. Petrol.*, **81** : 219-334.
- Lu R., Keppler H. (1997):** Water solubility in pyrope to 100 kBar. - *Contr. Min. Petr.*, **129** : 35-42.
- Mackwell S.J., Kohlstedt D.L., Paterson M.S. (1985):** The role of water in the deformation of olivine single crystals. - *J. Geophys. Res.*, **90B** : 11319-11333.
- Meade C., Jeanloz R. (1991):** Deep-focus earthquakes and recycling of water into the Earth's mantle. - *Science*, **252** : 68-72.
- Mikenda W. (1986):** Stretching frequency versus bond distance correlation of O-D(H)...Y (Y = N, O, S, Se, Cl, Br, I) hydrogen bonds in solid hydrates. - *J. Mol. Struct.*, **147** : 1-15.
- Moon A.R., Phillips M.R. (1991):** Defect clustering in H, Ti: $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . - *J. Phys. Chem. Solids*, **52** : 1087-1099.
- Nakamoto K., Margoshes M., Rundle R.E. (1955):** Stretching frequencies as a function of distances in hydrogen bonds. - *J. Am. Chem. Soc.*, **77** : 6480-6486.
- Nasdala L., Zhang M., Kempe U., Panczer G., Gaft M., Andrut M., Plotze M. (2003):** Spectroscopic methods applied to zircon. - *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, **53(1)** : 427-467. Mineralogical Society of America.
- Nesse W.D. (1991):** *Introduction to optical mineralogy*. - 2<sup>nd</sup> ed., New York. Oxford University Press.
- Novak A. (1974):** Hydrogen bonding in solids: Correlation of spectroscopic and crystallographic data. - *Struct. Bond.*, **18** : 177-216.
- Nyfelner D., Hoffmann C., Armbruster T., Kunz M., Libowitzky E. (1997):** Orthorhombic Jahn-Teller distortion and Si-OH in mozartite,  $\text{CaMn}^{3+}\text{O}[\text{SiO}_3(\text{OH})]$ : A single-crystal X-ray, FTIR, and structure modeling study. - *Amer. Min.*, **82** : 841-848.
- Paterson M.S. (1982):** The determination of hydroxyl by infrared absorption in quartz, silicate glasses and similar materials. - *Bull. Minéral.*, **105** : 20-29.

- Pawley A.R., McMillan P.F., Holloway J.R. (1993):** Hydrogen in stishovite, with implications for mantle water content. - *Science*, **261** : 1024-1026.
- Redhammer G.J., Beran A., Schneider J., Amthauer G., Lottermoser W. (2000):** Spectroscopic and structural properties of synthetic micas on the annite-siderophyllite binary: Synthesis, crystal structure refinement, Mossbauer and infrared spectroscopy. - *Amer. Min.*, **85** : 449-465.
- Rossmann G.R. (1996):** Studies of OH in nominally anhydrous minerals. - *Phys. Chem. Min.*, **23** : 299-304.
- Rossmann G.R., Aines R.D. (1991):** The hydrous components in garnet: Grossular - hydrogrossular. - *Amer. Min.*, **76** : 1153-1164.
- Swope R.J., Smyth J.R., Larson A.C. (1995):** H in rutile-type compounds: I. Single-crystal neutron and X-ray diffraction study of H in rutile. - *Amer. Min.*, **80** : 448-453.
- Wales J., Sanger L. (2001):** Wikipedia, the free encyclopedia. – [www.wikipedia.org](http://www.wikipedia.org).
- Wieczorek A.K., Beran A. (2003):** OH defects in high-pressure kyanite. - *Geophys. Res. Abstr.*, **5** : 66-70.
- Wilkins W.T.R., Mateen A., Geoff W.W. (1974):** The spectroscopic study of oxonium ions in minerals. - *Amer. Min.*, **59** : 811-819.