

Профессор Ефимов Андрей Маркович, д. ф.-м. н.

Связь со мной через:

E-mail: efimov_am@mail.ru

Тел. моб.: 8-911-182-52-93

МОДУЛЬ 2. ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МАТЕРИАЛОВ И МЕХАНИЗМЫ ИХ ФОРМИРОВАНИЯ

Проф. А. М. Ефимов

Основное содержание модуля:

Введение. Общие и индивидуальные особенности оптических свойств различных классов материалов.

Тема 2.1. Оптические характеристики, используемые в фотонике и технологии оптических материалов для описания их свойств в диапазоне прозрачности.

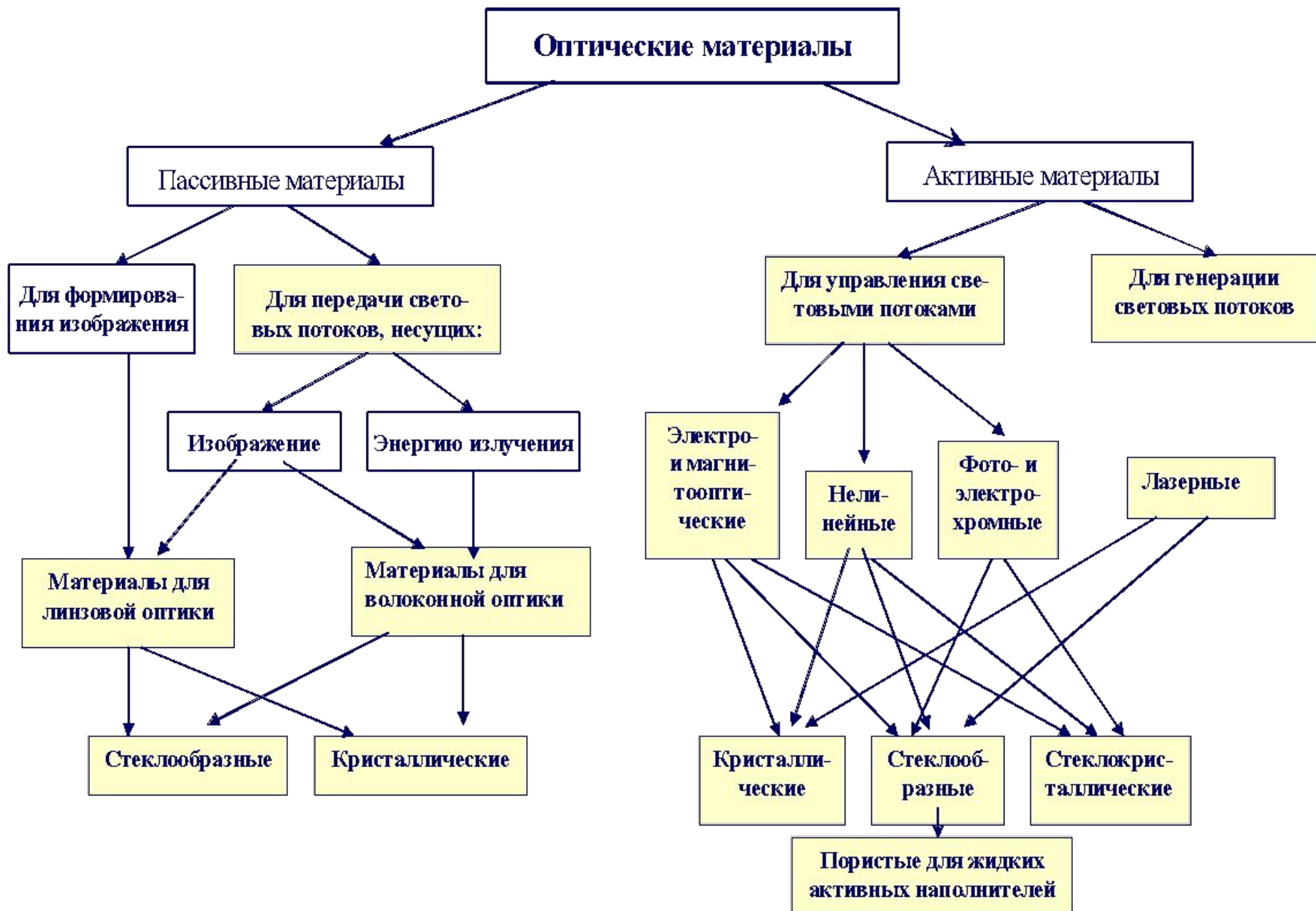
Тема 2.2. Основные закономерности физики оптических явлений в твердых телах и количественное описание дисперсии оптических постоянных кристаллов.

Тема 2.3. Закономерности, определяющие специфику оптических свойств стекол, и количественное описание дисперсии их оптических постоянных.

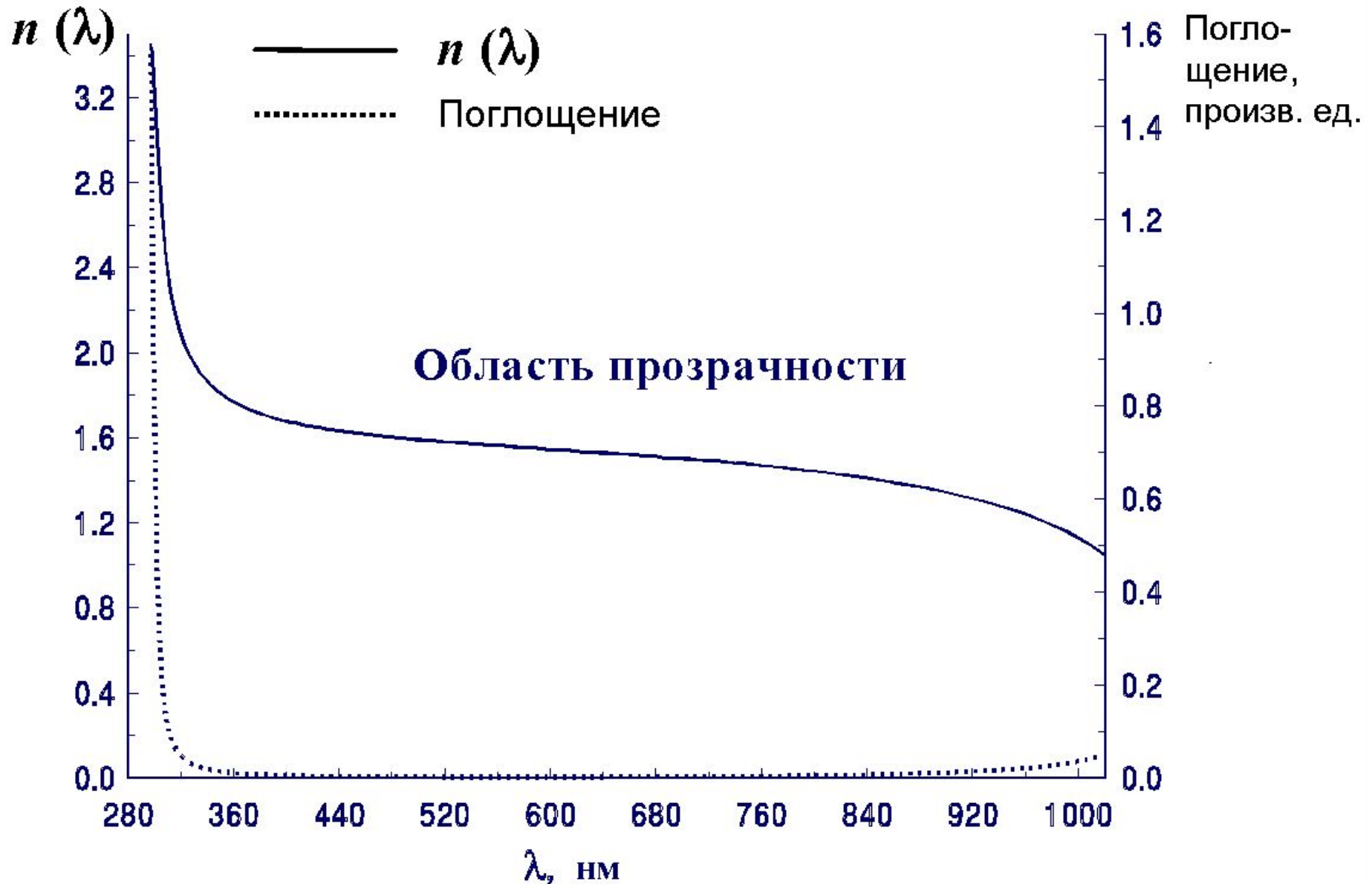
Тема 2.1. Оптические характеристики, используемые в фотонике и технологии оптических материалов для описания их свойств в диапазоне прозрачности

Для начала – простой вопрос: что такое «оптический материал»? Иначе говоря, какими характеристиками должен обладать материал, чтобы мы имели право назвать его оптическим? И можно ли вообще дать общее определение, охватывающее все виды оптических материалов?

Взаимосвязи между разными группами оптических материалов

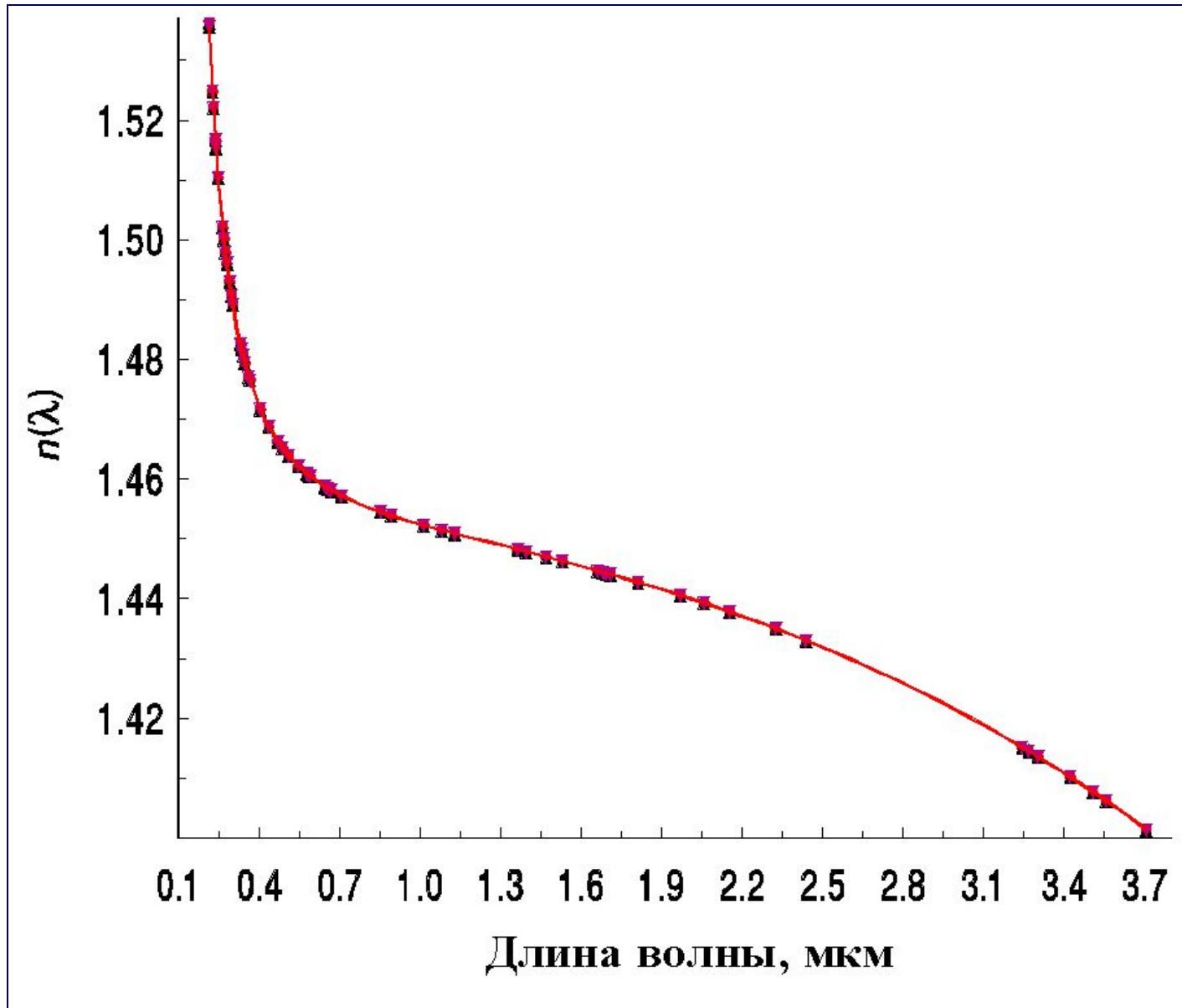


Типичный ход зависимости показателя преломления от длины волны в области прозрачности материала

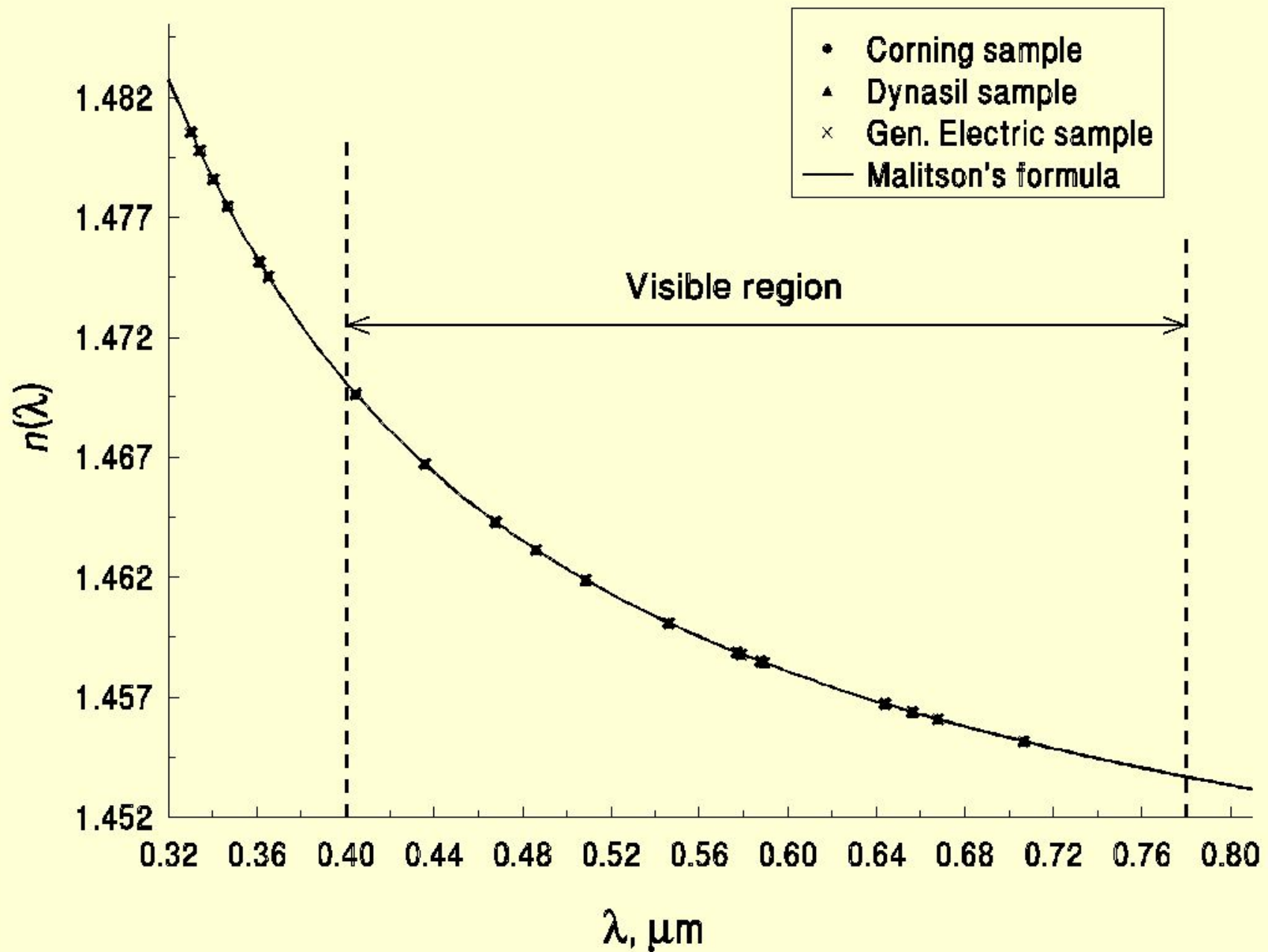


Зависимость $n = n(\lambda)$ для кварцевого стекла.

Точки – данные разных измерений, линии – аппроксимирующие кривые.



Показатель преломления кварцевого стекла в видимом диапазоне



Длины волн и символы спектральных линий, используемых при измерении показателя преломления материалов

Длина волны, нм	Символ линии	Химический элемент
365.0146	<i>i</i>	Hg
404.6561	<i>h</i>	Hg
435.8343	<i>g</i>	Hg
479.9914	<i>F'</i>	Cd
486.1327	<i>F</i>	H
546.0740	<i>e</i>	Hg
587.5618	<i>d</i>	He
589.2938 ^{*)}	<i>D</i> ^{*)}	Na
643.8469	<i>C'</i>	Cd
656.2725	<i>C</i>	H
706.5188	<i>r</i>	He
852.110	<i>s</i>	Cs
1013.98	<i>t</i>	Hg

^{*)} Данная линия - тесный дублет; указано положение центра этого дублета.

Тема 2.1. Оптические характеристики, используемые в фотонике и технологии оптических материалов

Основные оптические характеристики:

Основными оптическими характеристиками оптических материалов служат: главный показатель преломления, средняя дисперсия и/или коэффициент дисперсии (число Аббе). Главный показатель преломления n_{λ_1} – это значение показателя преломления n_{λ} при длине волны λ_1 , выбранной посередине видимого диапазона. Сейчас в качестве n_{λ_1} принимают либо n_d (для желтой d-линии гелия), либо n_e (для желто-зеленой e-линии ртути).

Средняя дисперсия $n_{\lambda_2} - n_{\lambda_3}$ – это разность двух значений n_{λ} при длинах волн λ_2 и λ_3 , расположенных по краям видимого диапазона. Сейчас в качестве $n_{\lambda_2} - n_{\lambda_3}$ принята либо $n_F - n_C$ (для голубой и красной линий водорода), либо $n_{F'} - n_{C'}$ (для таких же линий кадмия).

Коэффициент дисперсии или число Аббе, v_{λ_1} , задается выражением

$$v_{\lambda_1} = \frac{n_{\lambda_1} - 1}{n_{\lambda_2} - n_{\lambda_3}}.$$

Диаграмма Аббе

Диаграмма Аббе – это диаграмма «главный показатель преломления – коэффициент дисперсии», которая представляет совместно все стекла каталога оптического стекла и демонстрирует взаимосвязь между их основными характеристиками. Она чрезвычайно удобна для выбора пар оптических стекол, используемых для ахроматизации оптической системы (см. ниже). Пример диаграммы Аббе $n_d - v_d$ для стекол современного каталога фирмы Шотт представлен на следующем слайде.

На начальном этапе развития оптического стекловарения существовали всего лишь два типа оптических стекол: кроны (стекла с высокими значениями коэффициента дисперсии и сравнительно невысокими – показателя преломления) и флинты (стекла с низкими значениями коэффициента дисперсии и высокими – показателя преломления). Затем общее число оптических стекол быстро возрастало и область, занимаемая ими на диаграмме Аббе, непрерывно расширялась. Поэтому потребовалось вводить новые типы оптических стекол и соответственно делить диаграмму Аббе на большое число специфических участков.

В настоящее время достигнутые пределы значений v_d и n_d промышленных оптических стекол составляют примерно 17 - 95 и 1.43 - 2.17 соответственно.

Типы бесцветных оптических стекол России

Наименование типа стекла	Аббревиатура
легкий крон	ЛК
фосфатный крон	ФК
тяжелый фосфатный крон	ТФК
крон	К
баритовый крон	БК
тяжелый крон	ТК
сверхтяжелый крон	СТК
кронфлинт	КФ
баритовый флинт	БФ
тяжелый баритовый флинт	ТБФ
легкий флинт	ЛФ
флинт	Ф
тяжелый флинт	ТФ
сверхтяжелый флинт	СТФ
особые крон и флинт	ОК, ОФ

Диаграмма Аббе для российских стекол (ЛЗОС)

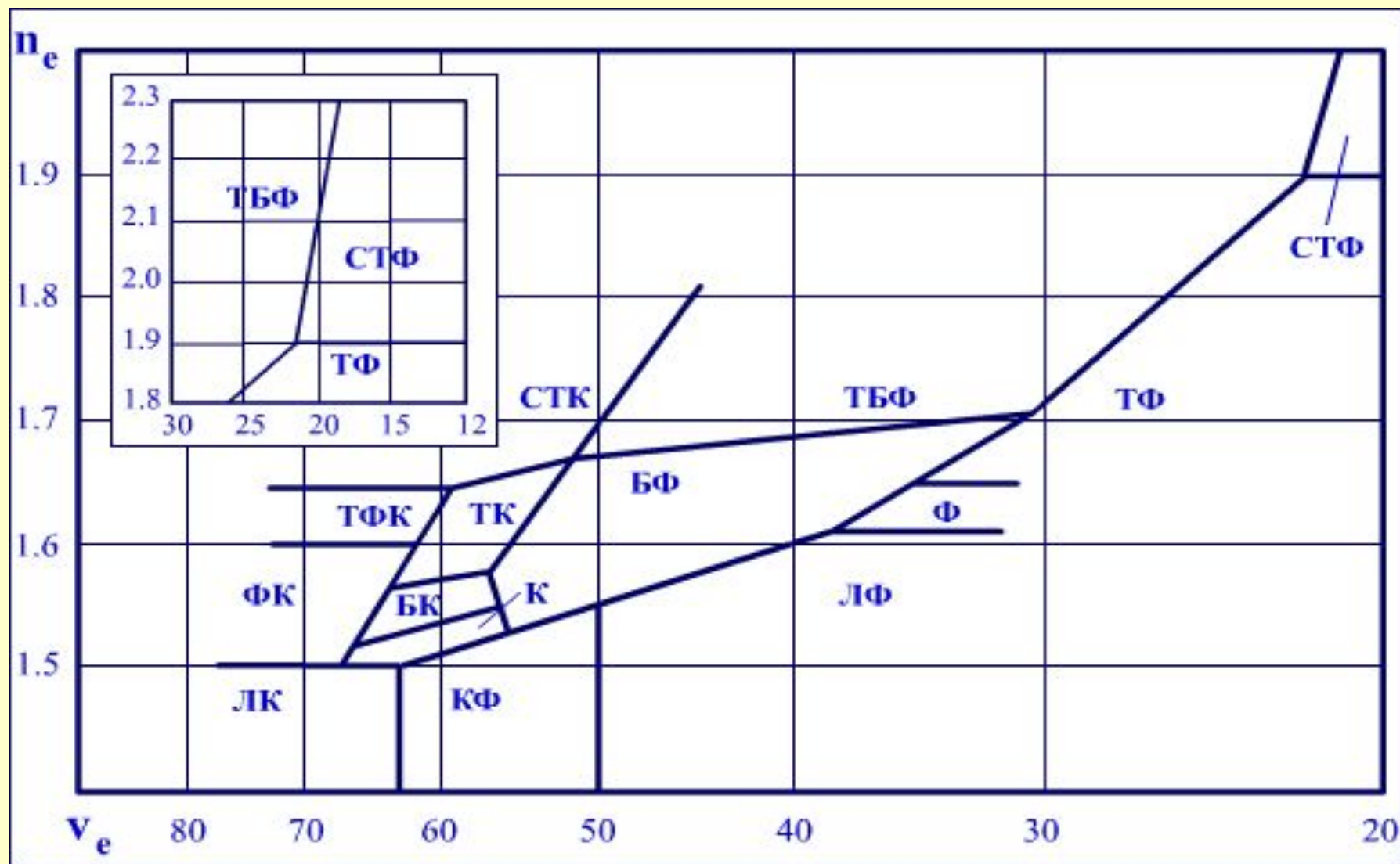
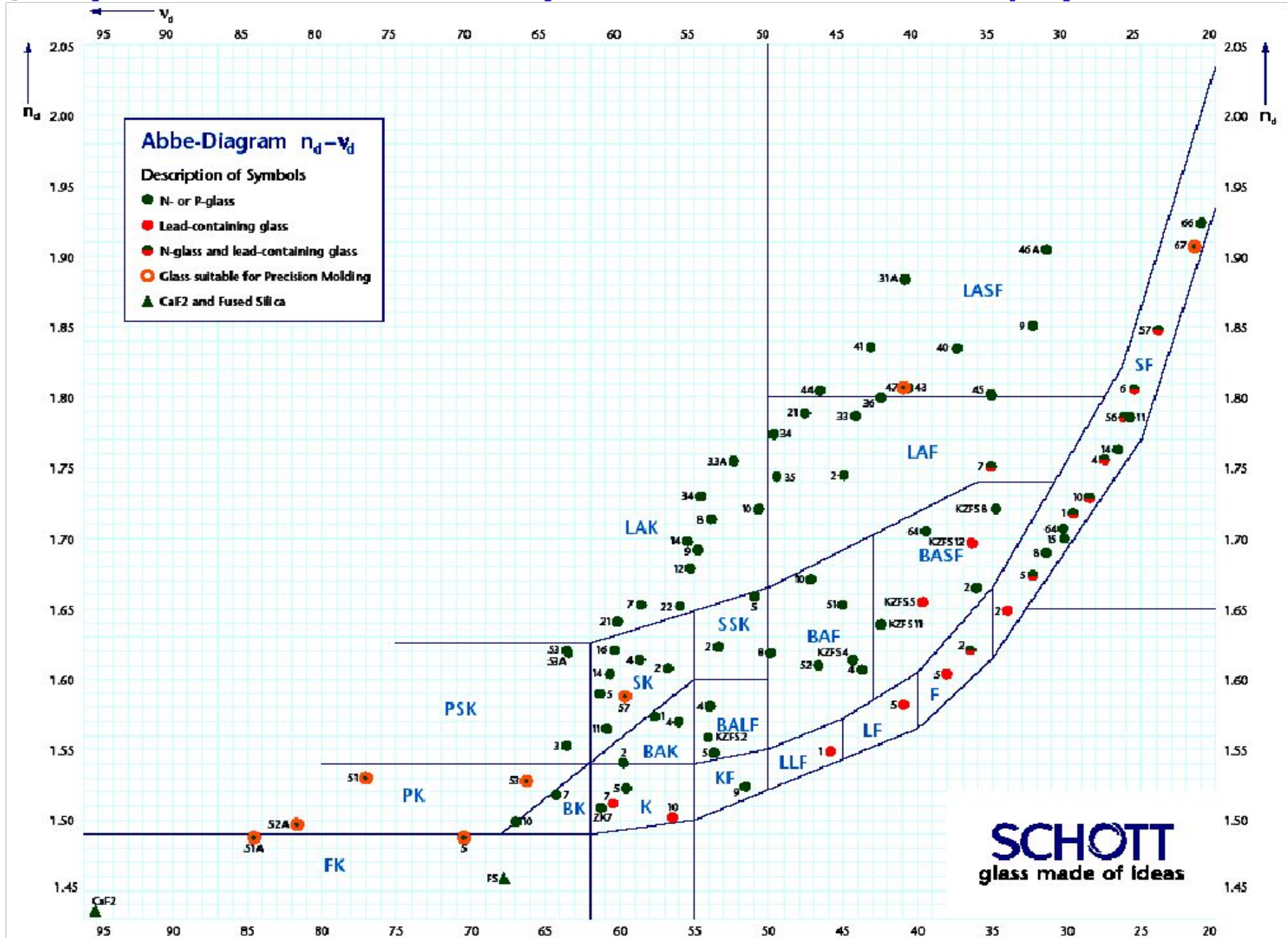
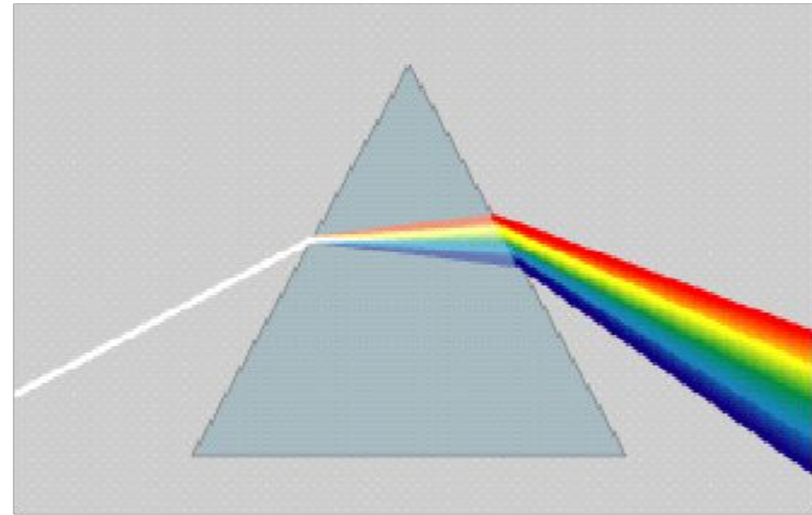


Диаграмма Аббе для современного каталога фирмы Шотт



Хроматические aberrации

Проходя через призму, белый (и другой немонохроматический) световой пучок разлагается на монохроматические лучи, так как в области нормальной дисперсии материала призмы наивысшее значение n_λ свойственно самому коротковолновому из этих лучей и наименьшее значение n_λ – самому длинноволновому из них.

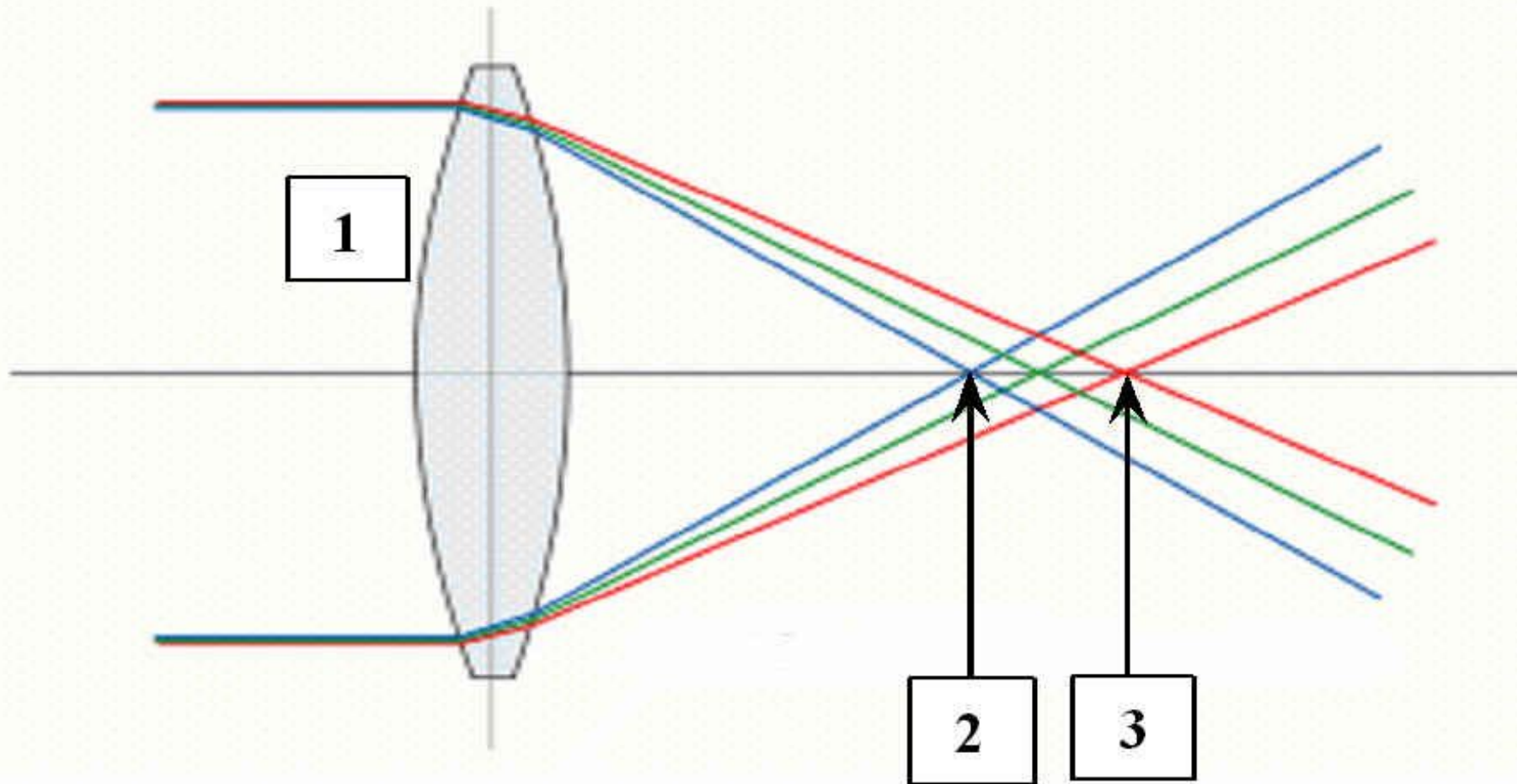


Верхняя и нижняя половины положительной (собирающей) линзы также разлагают пучок белого света на монохроматические составляющие. Соответственно положения точек фокусов линзы на ее оптической оси для разных лучей не совпадают. Фокальные плоскости для синего и красного лучей занимают крайние положения, а остальные фокальные плоскости располагаются между ними (см. следующий слайд).

В результате на экране, помещенном в любую из фокальных плоскостей, наблюдается не точка, а цветной кружок, причем распределение цветов радуги в кружке зависит от выбора конкретной фокальной плоскости. Эти эффекты называются **хроматическими aberrациями**.

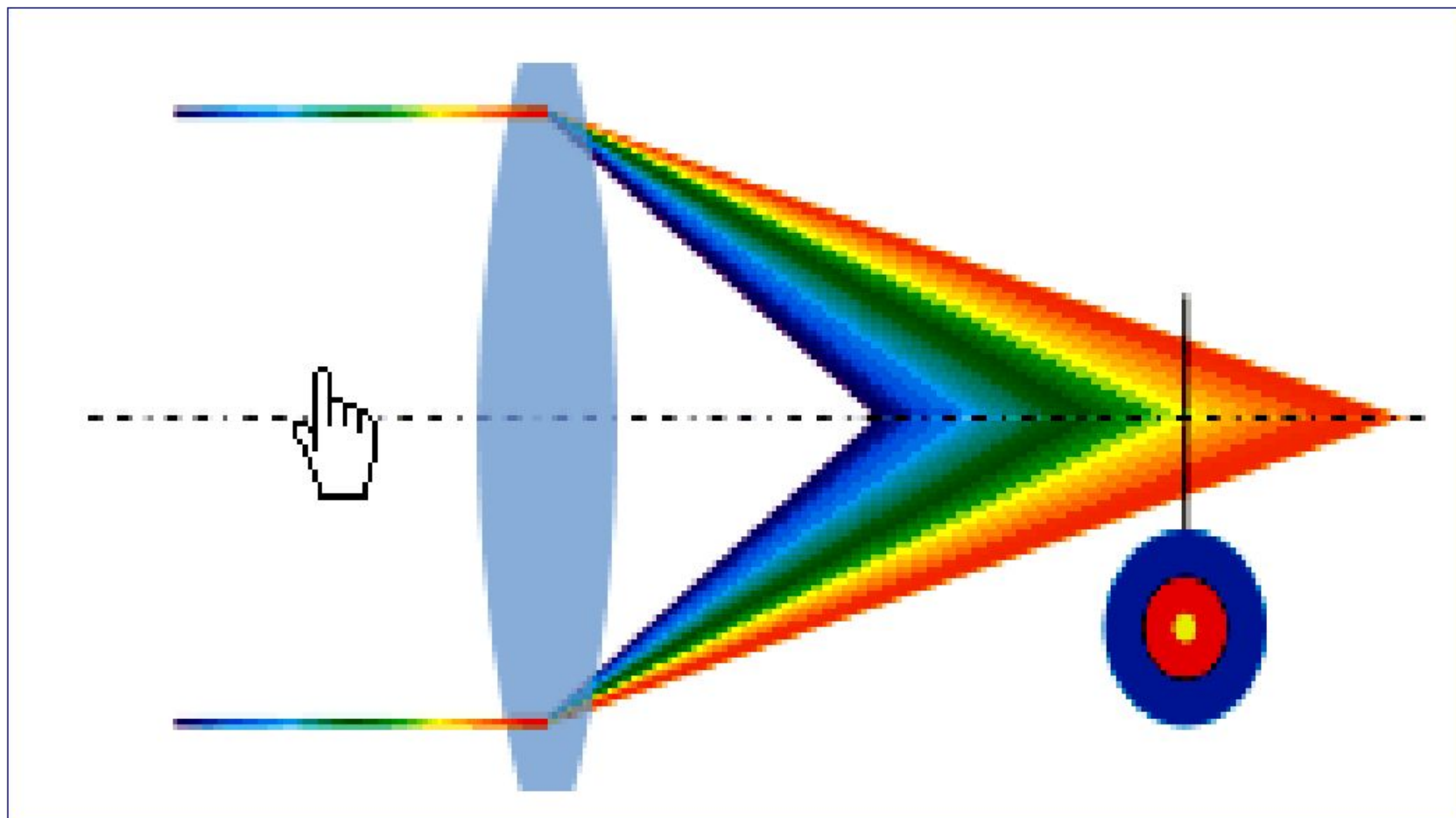
Разложение параллельного пучка белого света при прохождении через линзу

1 - линза, на которую падает исходный белый пучок, 2 и 3 - положения фокусов на оптической оси линзы для синего и красного лучей соответственно.



Разложение параллельного пучка белого света при прохождении через линзу

Полный конус цветных лучей, формируемый линзой, и цветной кружок на экране, помещенном в фокальную плоскость желтого луча.



Хроматические aberrации и их устранение (продолжение)

Различают хроматические aberrации положения (несовпадение фокальных плоскостей для лучей разных длин волн) и увеличения (вытекающее отсюда несоответствие величины изображения для лучей разных длин волн).

В двухлинзовом объективе хроматические aberrации для лучей двух длин волн (для синего и красного лучей) устранимы. Синий луч, в максимальной степени собираемый положительной линзой, в максимальной же степени рассеивается отрицательной линзой; для красного луча ситуация обратная. Путем подбора оптических характеристик материалов можно добиться совмещения положений фокусов для синего и красного лучей в одной точке (см. следующий слайд).

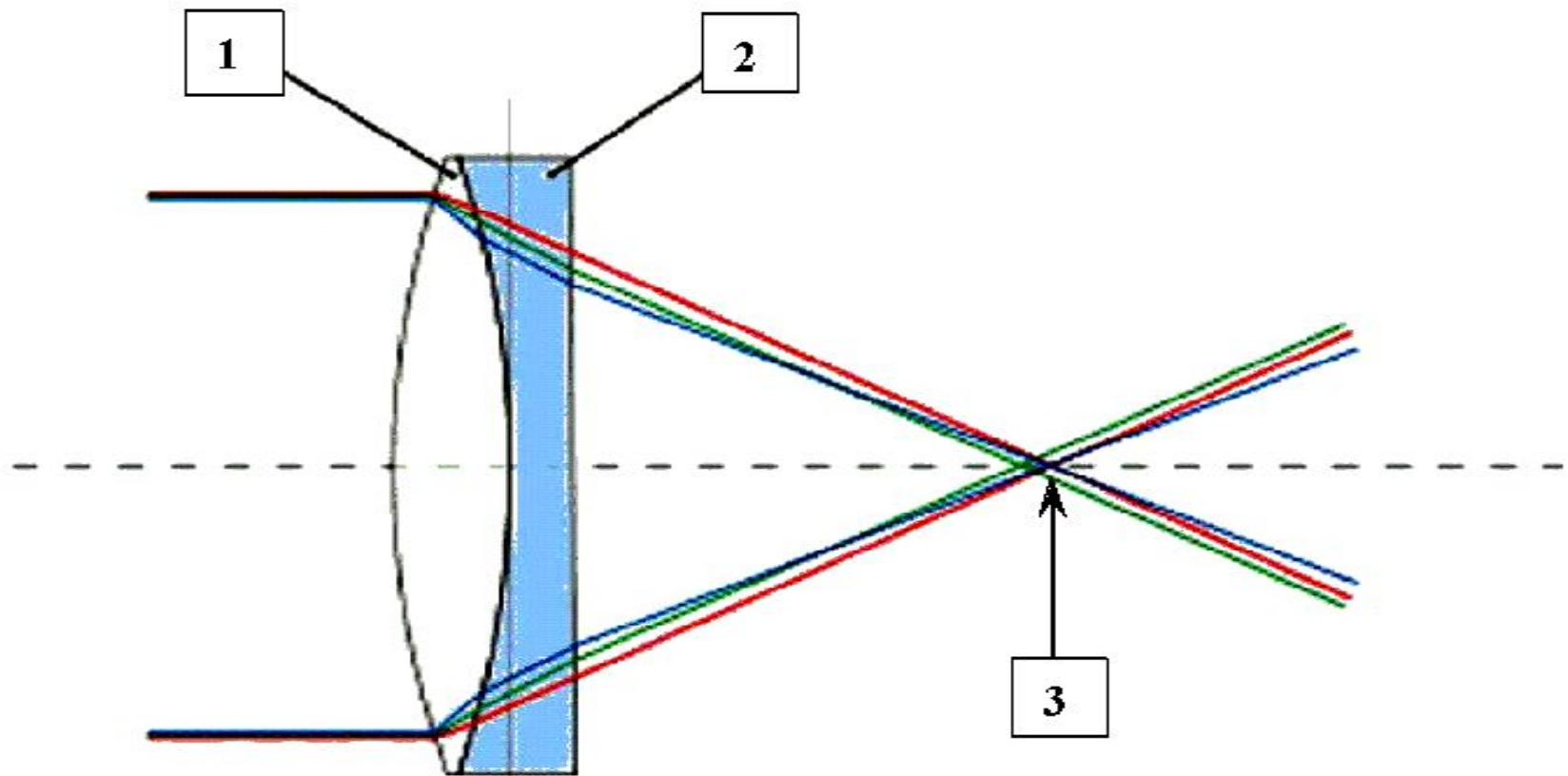
Условие устранения хроматизма положения тонкого двухлинзового объектива записывается так:

$$\frac{\varphi_1}{\nu_1} + \frac{\varphi_2}{\nu_2} = 0,$$

где φ_1 и φ_2 - оптические силы ($\varphi = 1/f'$, f' - фокусное расстояние) положительной и отрицательной линз и ν_1 и ν_2 - коэффициенты дисперсии материалов этих линз.

Хроматические aberrации и их устранение (продолжение)

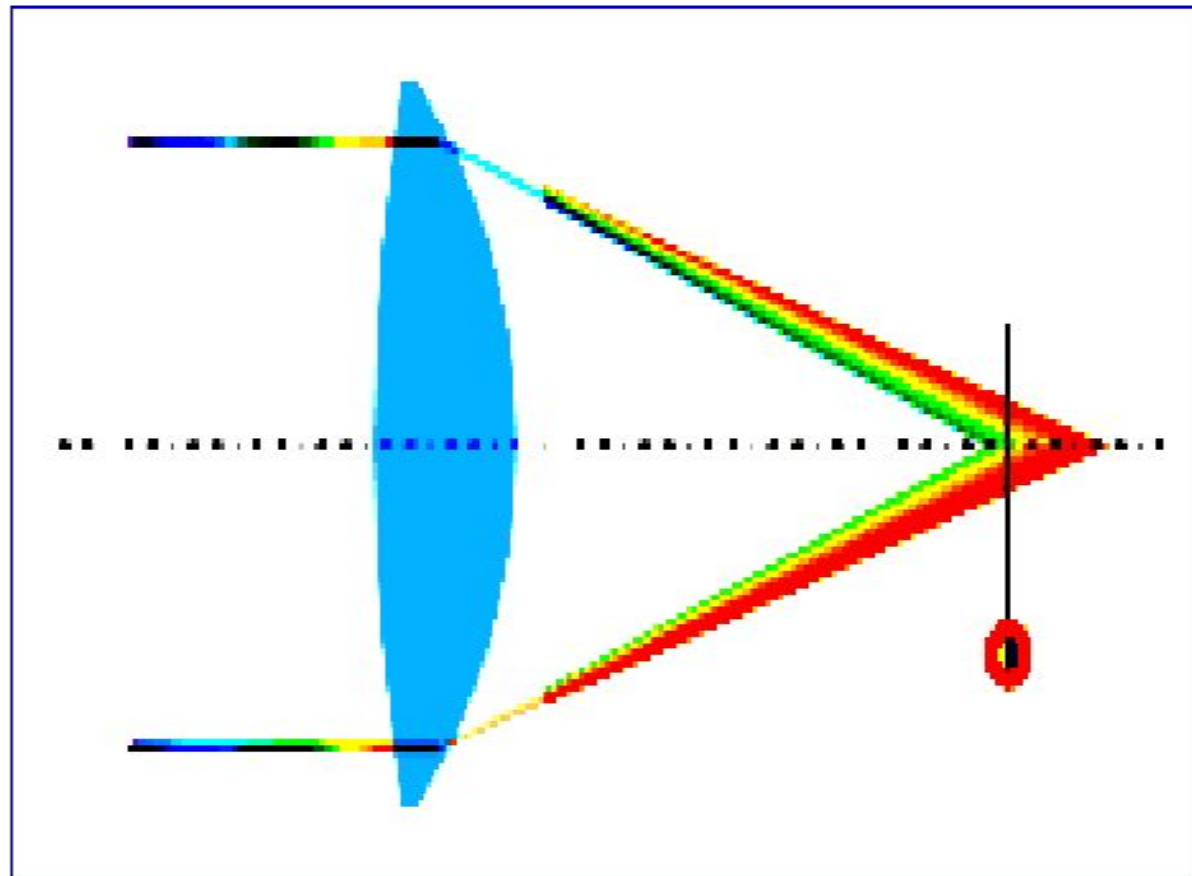
Двухлинзовый объектив с исправленными хроматическими aberrациями для синего и красного лучей называется простым ахроматом. В нем фокальные плоскости совмещены только для синего и красного лучей, а положения фокальных плоскостей для остальных лучей продолжают не совпадать.



1 - положительная линза из стекла типа крон, 2 - отрицательная линза из стекла типа флинт.

Хроматические aberrации и их устранение (продолжение)

Поскольку в простом ахромате положения фокальных плоскостей для остальных монохроматических лучей не совпадают, на экране по-прежнему наблюдается не точка, а цветной кружок из желтого, зеленого и т. д. лучей. Этот цветной кружок меньшего размера называется вторичным спектром.



Частные и относительные частные дисперсии

Наряду с основными оптическими характеристиками в практике применения оптических материалов используются также частные дисперсии и относительные частные дисперсии. Они служат для детализации изменений показателя преломления материала с длиной волны.

Частные дисперсии – это разности $n_{\lambda_4} - n_{\lambda_5}$ двух значений показателя преломления при длинах волн λ_4 и λ_5 , не совпадающих с λ_2 и λ_3 .

Относительные частные дисперсии $P_{\lambda_4 \lambda_5}$ – это отношения частных дисперсий к средней дисперсии:

$$P_{\lambda_4 \lambda_5} = \frac{n_{\lambda_4} - n_{\lambda_5}}{n_{\lambda_2} - n_{\lambda_3}}$$

Наиболее важную роль для практики играют частная дисперсия для синего участка спектра $n_g - n_F$ или $n_g - n_{F'}$ (здесь n_g относится к фиолетовой g -линии ртути) и соответствующая ей относительная частная дисперсия P_{gF} или $P_{gF'}$.

Правило Аббе. Нормальная прямая и "особые" стекла

Для наглядного представления специфики относительных частных дисперсий оптических материалов используется диаграмма «относительная частная дисперсия – коэффициент дисперсии». Пример диаграммы $P_{gF} - v_d$ из современного каталога оптических стекол фирмы Шотт представлен на следующем слайде.

Точки оптических стекол на любой диаграмме $P_{\lambda 4\lambda 5} - v_{\lambda 1}$ в основном располагаются вблизи некоторой «нормальной прямой». Тенденцию группировки точек оптических материалов вокруг нормальных прямых называют **правилом Аббе**. Оптические материалы, точки которых отклоняются от нормальных прямых на $|\Delta v_{\lambda 1}| \leq 3.0$, называют «нормальными». Немногочисленные оптические материалы, точки которых отклоняются от нормальных прямых на $|\Delta v_{\lambda 1}| > 3.0$, называют «особыми».

Расположение «особых» стекол на диаграмме «относительная частная дисперсия – коэффициент дисперсии» следует, строго говоря, не нормальной прямой, а некоторой кривой (гиперболе) с очень большим радиусом кривизны, которая пересекает нормальную прямую в двух точках.

О вычислении отклонений оптических материалов от "нормальной" прямой

"Нормальная" прямая на диаграмме "относительная частная дисперсия – коэффициент дисперсии" описывается простым линейным уравнением

$$P_{\lambda_3\lambda_4} = A - Bv_{\lambda_1}$$

Отсюда коэффициент дисперсии виртуального оптического материала, точка которого лежит строго на "нормальной" прямой, выражается через его относительную частную дисперсию следующим образом:

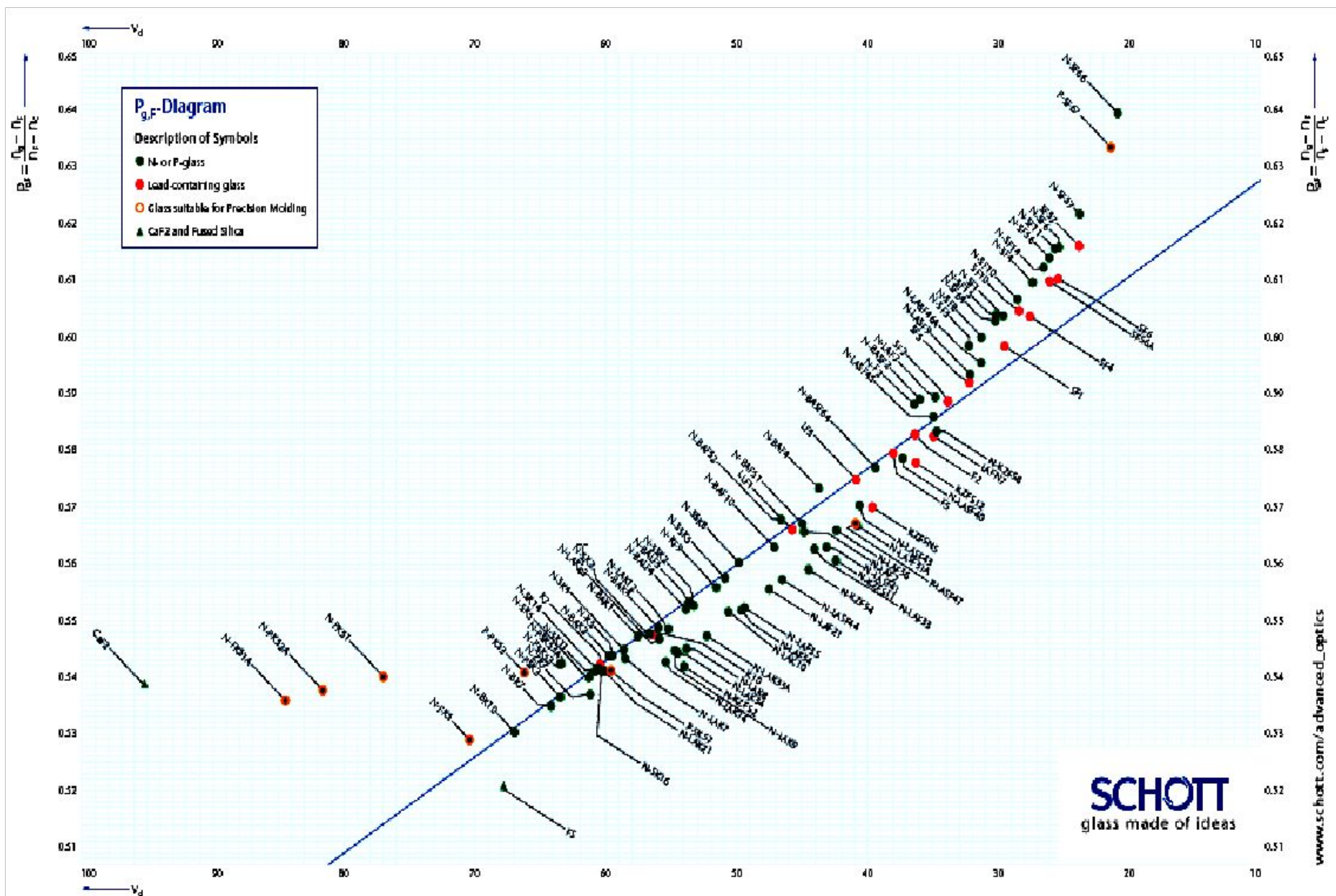
$$v_{\lambda_1}^N = \frac{A - P_{\lambda_3\lambda_4}}{B}$$

Поэтому отклонение от "нормальной" прямой точки какого-то материала, имеющего то же значение относительной частной дисперсии и реальное значение коэффициента дисперсии v_d , составляет

$$\Delta v_{\lambda_1} = v_{\lambda_1} - v_{\lambda_1}^N = v_{\lambda_1} - \frac{A - P_{\lambda_3\lambda_4}}{B}$$

Коэффициенты A и B в уравнениях различных "нормальных" прямых и соответствующие формулы для расчета отклонений Δv_d даются как справочные характеристики в большинстве каталогов оптического стекла.

Диаграмма $P_{gF} - v_d$ из современного каталога стекол фирмы Шотт



"Особые" оптические материалы на диаграмме $P_{gF} - \nu_d$

1. Лангкроны. Сюда относятся:

- Старые лангкроны Шотта (типы LgK, LgSK).
- Фторофосфатные и чисто фторидные кроны (некоторые стекла Шотта типов РК и FK; российское стекло ОК4).
- Кристаллы фторидов (LiF, NaF, CaF₂, BaF₂).

2. Курцфлинты. Сюда относятся:

- Лангкроны Шотта (типы KzF, KzFS).
- Российское стекло ОФ1.
- Некоторые многолантановые стекла других типов (из числа стекол Шотта - LaK, LaSK, LaF, LaSF; из числа российских стекол - СТК и снятые ныне с производства ТБФ).

3. Лангфлинты. Сюда относятся:

- Тяжелые и сверхтяжелые свинцовые флинты (стекла Шотта типа SF; российское стекло ТФ10 и снятые ныне с производства стекла типа СТФ).
- Титановые флинты и тяжелые флинты (стекла Охара типов TiM и TiH).

Правило Аббе. Нормальная прямая и "особые" стекла (продолжение)

Значение вторичного спектра Δs тонкого двухлинзового объектива можно оценить по формуле

$$\Delta s = f' \cdot \frac{P_1 - P_2}{V_1 - V_2},$$

где f' - фокусное расстояние объектива, а индексы 1 и 2 относятся к относительным частным дисперсиям и коэффициентам дисперсии материалов первой и второй линз.

Отношение $\frac{P_1 - P_2}{V_1 - V_2}$ в этой формуле есть тангенс угла наклона нормальной прямой на диаграмме $P_{\lambda_4 \lambda_5} - V_{\lambda_1}$, то есть величина постоянная для данной диаграммы.

Отсюда следует, что для любой пары «нормальных» оптических материалов значение вторичного спектра Δs также есть величина практически постоянная, и ее нельзя уменьшить, выбирая какие угодно сочетания таких материалов. Таким образом, уменьшение Δs возможно осуществить лишь за счет использования «особых» оптических материалов, точки которых существенно отклоняются от нормальной прямой.

Нормируемые и справочные характеристики качества оптического стекла

Нормируемыми характеристиками оптических стекол, которые контролируются непосредственно на производстве для каждой партии материала, являются следующие:

- отклонение главного показателя преломления конкретной варки стекла от его номинального значения;
- отклонение средней дисперсии (у зарубежных фирм - коэффициента дисперсии) конкретной варки стекла от номинального значения;
- однородность партии заготовок стекла по показателю преломления;
- однородность партии заготовок стекла по средней дисперсии (или коэффициенту дисперсии);
- оптическую однородность (только у зарубежных производителей);
- бессвильность;
- двойное лучепреломление;
- пузырность;
- интегральный коэффициент ослабления.

Оптическая однородность согласно международному стандарту ISO10110: шесть классов неоднородности показателя преломления

Класс	Макс. разность значений показателя преломления $\Delta n \times 10^6$
0	± 50
1	± 20
2	± 5
3	± 2
4	± 1
5	± 0.5

Нормируемые и справочные характеристики качества оптического стекла (продолжение)

Справочные характеристики оптических материалов – это те, которые не контролируются на производстве для каждой партии материала. Считается, что относительная стабильность справочных характеристик гарантируется постоянством состава материала. Из числа оптических свойств к справочным относятся:

- значения показателя преломления при многочисленных длинах волн УФ, видимого и ближнего ИК диапазонов;
- коэффициенты дисперсионной формулы, описывающей всю совокупность точных значений показателя преломления;
- значения иных вариантов средней дисперсии и коэффициента дисперсии, чем принятые в конкретном каталоге;
- частные дисперсии и относительные частные дисперсии для самых различных областей длин волн УФ, видимого и ближнего ИК диапазонов;
- отклонения $\Delta v_{\lambda 1}$ и $\Delta P_{\lambda 4\lambda 5}$ от нормальных прямых для ряда областей;
- коэффициенты внутреннего пропускания для многочисленных длин волн УФ, видимого и ближнего ИК диапазонов.

Вопросы и задания для самостоятельной работы

1. Что означают термины **"средняя дисперсия"** и **"коэффициент дисперсии"**? В чем их отличия друг от друга?
4. Что означают термины **"частная дисперсия"** и **"относительная частная дисперсия"**? В чем их отличия друг от друга?
5. Какие диаграммы оптических свойств связаны с именем Эрнста Аббе?
6. Что означает термин **"хроматическая абберация"**? Какое физическое явление обуславливает существование этой абберации?
7. В чем заключается правило Аббе?
8. Что представляет собой (с точки зрения геометрии) **"нормальная"** прямая на диаграмме **"относительная частная дисперсия - коэффициент дисперсии"**?
9. Чем реальное расположение стекол на диаграмме **"относительная частная дисперсия - коэффициент дисперсии"** отличается от предсказываемого правилом Аббе?
10. Что означает термин **"вторичный спектр"** пары стекол для линз (объяснить смысл и привести формулу)?
11. Свилы и камни в оптическом стекле: что это за дефекты и каково их происхождение?
12. Виды нормируемых параметров заготовок из оптического материала согласно российской нормативной документации.
13. Какие из нормируемых параметров задают пределы значений оптических характеристик заготовок из оптического материала?
14. Какими нормируемыми характеристиками определяется оптическая однородность заготовок из оптического материала согласно российской нормативной документации?
15. Какими нормируемыми характеристиками определяется светопоглощение и светорассеяние заготовок из оптического материала?

**Тема 2.2. Основные закономерности
физики оптических явлений в твердых
телах и количественное описание
дисперсии оптических постоянных
кристаллов**

I. Основные понятия физики оптических явлений в твердых телах.

I.1. Основные понятия и общие соотношения.

Отклик любой среды на воздействие электрического поля световой волны определенной частоты полностью определяется ее диэлектрической проницаемостью при этой частоте.

Согласно решениям уравнений Максвелла (здесь не рассматриваются), диэлектрическая проницаемость материала с любой не равной нулю электрической проводимостью является комплексной величиной:

$$\hat{\varepsilon} = \varepsilon' + i\varepsilon'' .$$

Поскольку диэлектрическая проницаемость – это всегда квадрат показателя преломления, то показатель преломления также оказывается комплексной величиной:

$$\hat{n} = \sqrt{\hat{\varepsilon}} = n + ik ,$$

где n – показатель преломления, определяемый законом Снеллиуса, и k - безразмерный показатель поглощения.

I.1. Основные понятия и общие соотношения (продолжение).

Взаимосвязь между показателем преломления и диэлектрической проницаемостью материала согласно решениям уравнений Максвелла имеет вид:

$$\hat{\varepsilon} = \hat{n}^2 = (n + i\kappa)^2$$

Соответственно

$$\varepsilon' = n^2 - \kappa^2$$

и

$$\varepsilon'' = 2n \cdot \kappa.$$

Во всех дисциплинах, относящихся к области физики оптических явлений, принято обозначать взаимосвязанные пары величин ε' и ε'' и/или n и κ собирательным термином «оптические постоянные».

I.1. Основные понятия и общие соотношения (продолжение 2: определения показателя преломления).

1. Согласно закону Снеллиуса, отношение синусов угла падения φ монохроматического луча (отсчитываемого от нормали к поверхности раздела двух сред в точке падения) и угла преломления этого луча φ' равно отношению значений показателя преломления среды, в которой луч преломляется, и среды, из которой луч падает:

$$\sin \varphi / \sin \varphi' = n_2/n_1.$$

При $n_1 = 1$ (вакуум) или $n_1 \approx 1$ (воздух):

$$n = \sin \varphi / \sin \varphi'.$$

2. Также:

$$n = c / c',$$

где c и c' - фазовые скорости света в вакууме и в материале.

I.1. Основные понятия и общие соотношения (продолжение 3: поляризация).

Под воздействием электрического поля световой волны электроны, ионы и атомы, несущие эффективные заряды, смещаются в направлении полюсов. Это явление называется поляризацией материала. Количественной мерой поляризации служит **вектор поляризации** \hat{P} - суммарный наведенный дипольный момент единицы объема.

Дипольный момент μ системы из двух противоположных зарядов – произведение абсолютной величины зарядов q на расстояние между ними l :

$$\mu = q l.$$

Постоянные дипольные моменты создаются зарядами, присутствующими до наложения поля. Наведенные дипольные моменты создаются смещением зарядов, возникшим как результат воздействия поля.

Наличие не равного нулю поглощения света в материале вызывает отставание вектора поляризации по фазе от внешнего электрического поля E , что и приводит к необходимости описания вектора поляризации, диэлектрической проницаемости и показателя преломления как комплексных величин.

I.1. Основные понятия и общие соотношения (продолжение 4: поляризуемость).

В простейшем случае равенства внешнего электрического поля E и внутреннего электрического поля в материале E_{int} вектор поляризации дается выражением

$$\hat{P} = N \hat{\alpha} E ,$$

где N - число заряженных частиц (электронов, атомов или ионов) в единице объема вещества. Комплексный коэффициент пропорциональности α между приложенным полем и его вкладом в значение вектора поляризации называется **поляризуемостью** частицы вещества. Поляризуемость служит микроскопической характеристикой поляризации.

Из электростатики известно, что

$$P = E \cdot \frac{\epsilon - 1}{4\pi}$$

Приравнивая это выражение к приведенному ранее, получаем:

$$\epsilon = 1 + 4\pi N \alpha .$$

I.1. Основные понятия и общие соотношения (продолжение 5: частотная зависимость).

Поскольку все обсуждавшиеся оптические величины являются функциями частоты или длины волны, вышеприведенные выражения следует переписать в таком виде:

$$\hat{P}(\omega) = N\hat{\alpha}(\omega)E$$

$$\hat{\varepsilon}(\omega) = 1 + 4\pi N\hat{\alpha}(\omega)$$

$$\hat{\varepsilon}(\omega) = \varepsilon'(\omega) + i\varepsilon''(\omega)$$

$$\hat{n}(\omega) = n(\omega) + i\kappa(\omega)$$

Здесь ω - текущая круговая частота, которая связана с длиной волны l соотношением

$$\omega = 2\pi c/l,$$

где c - скорость света.

I.1. Основные понятия и общие соотношения (продолжение 6: виды частот).

Наряду с круговой частотой используются и другие характеристики частоты:

- линейная частота ν (здесь ν - греческая буква «ню»; не путать с латинской буквой v), которая характеризует число периодов волны в секунду (размерность – Гц):

$$\nu = \omega/2\pi = c/\lambda;$$

- волновое число $\bar{\nu}$ (его размерность – см⁻¹):

$$\bar{\nu} = 1/\lambda.$$

Для областей очень высоких частот излучение принято характеризовать также энергией кванта E (в эВ):

$$E = hc/\lambda,$$

где h – постоянная Планка, или, при выражении длины волны в мкм,

$$E \approx 1.239/\lambda$$

I.2. Процесс поглощения: основные черты.

- При поглощении кванта излучения электрон или атомная группа приобретает дополнительную энергию, которая вызывает переход системы с низшего (обычно основного) на более высокие (возбужденные) энергетические уровни.
- Энергии переходов квантуются, поэтому переходы носят резонансный характер (то есть происходят тогда, когда частота кванта приближается к частоте перехода).
- По физической природе возбуждаемых систем и соответствующих им оптических переходов спектры поглощения делятся на три основных вида: спектры электронных возбуждений, колебательные спектры и вращательные спектры (последние свойственны только низкомолекулярным веществам и боковым структурным группам в линейных полимерах и далее не рассматриваются). Первые два вида в свою очередь подразделяются на подвиды (см. следующий слайд).

1.3. Виды и механизмы поглощения в твердых телах.

А. Спектры электронных возбуждений или, кратко, **электронные оптические спектры**. Они обусловлены переходами электронов валентных оболочек атомов на возбужденные электронные уровни.

А.1. Фундаментальные (или собственные) электронные спектры твердого тела (максимальные значения коэффициента поглощения – до 10^6 см^{-1}). Спектральные диапазоны: для оптических стекол, кристаллов оксидов и галогенидов - ВУФ и частично ближний УФ; для ИК материалов (халькогенидных стекол, кристаллов кремния, германия, теллурида кадмия) - ближний УФ и видимый.

А.2. Примесные электронные спектры, то есть спектры электронных переходов в валентных оболочках (а) атомов или ионов примесей, (б) атомов или ионов активаторов и (в) собственных точечных дефектов. Спектральные диапазоны: ближний УФ, видимый и ближний ИК.

I.3. Виды и механизмы поглощения в твердых телах (продолжение)

Б. Колебательные спектры. Они обусловлены переходами атомных групп или ионов на возбужденные колебательные уровни.

Б.1. Фундаментальные колебательные спектры (или колебательные спектры первого порядка). Спектральные диапазоны: для веществ, состоящих из легких атомов - высокочастотная часть среднего ИК диапазона; для оптических стекол и кристаллов - средний и дальний ИК диапазоны. Максимальные значения коэффициента поглощения - порядка 10^4 см^{-1} .

Б.2. Многофононные спектры (или колебательные спектры второго, третьего, и т. д. порядка). Спектральные диапазоны: от высокочастотной части среднего ИК диапазона до видимого.

Б.3. Колебательные спектры (фундаментальные и многофононные) примесных групп или молекул.

В. Вращательные спектры (свойственны только низкомолекулярным веществам и боковым структурным группам в линейных полимерах).

I.4. Диапазоны оптического излучения и соответствующие им процессы поглощения

Оптическое излучение	Инфракрасное	760 нм - 2 мм	$1.5 \times 10^{11} - 3.9 \times 10^{14}$ Гц / $5 - 1.3 \times 10^4$ см ⁻¹ 0.0006 - 1.6 eV	Фундаментальные, многофононные и примесные колебательные переходы; некоторые электронные переходы в <i>d</i> - и <i>f</i> -оболочках ионов соответствующих элементов; поглощение на свободных носителях заряда.
	Видимое	400 - 760 нм	$3.9 \times 10^{14} - 7.5 \times 10^{14}$ Гц / $1.3 \times 10^4 - 2.5 \times 10^4$ см ⁻¹ / 1.6 - 3.1 eV	«Хвосты» поглощения, обусловленного фундаментальными электронными и многофононными колебательными переходами; электронные переходы в <i>d</i> - и <i>f</i> -оболочках ионов соответствующих элементов.
	Ультрафиолетовое	10 - 400 нм	$7.5 \times 10^{14} - 3 \times 10^{16}$ Гц / $2.5 \times 10^4 - 10^6$ см ⁻¹ / 3.1 - 124 eV	Фундаментальные электронные переходы; некоторые электронные переходы в <i>d</i> - и <i>f</i> -оболочках ионов соответствующих элементов.

I.5. Формирование электронных спектров твердого тела.

I.5.1. Зонная схема в одноэлектронном приближении

Это приближение удовлетворительно описывает оптические свойства только классических полупроводников с высокими значениями статической диэлектрической проницаемости (кремния, германия, GaAs, InSb и т. п.).

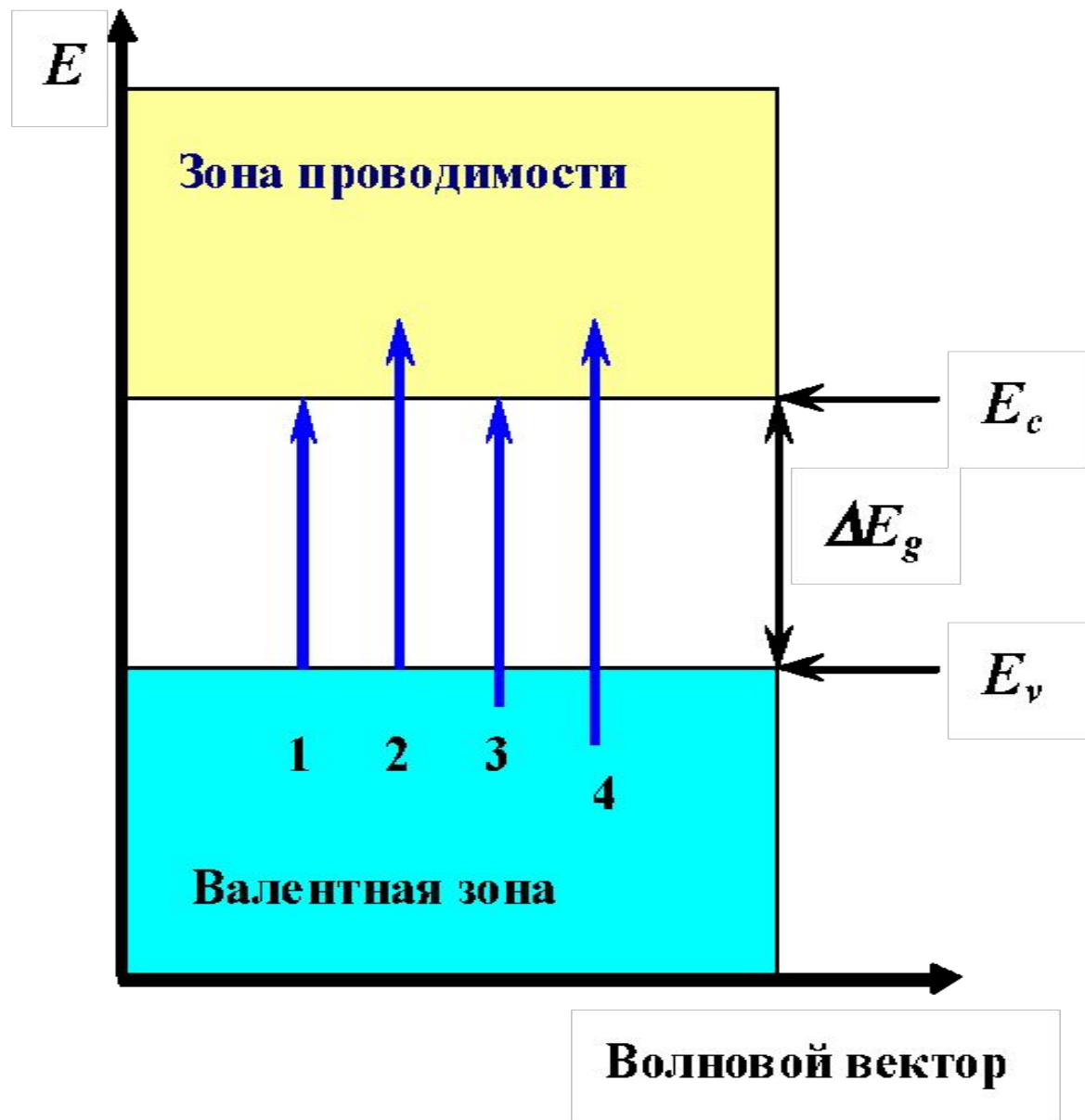
Основные положения:

Заполненные валентные орбитали атомов образуют, перекрываясь друг с другом, единую зону разрешенных энергетических состояний электрона - валентную зону. Движение электронов по ней невозможно из-за отсутствия вакантных состояний.

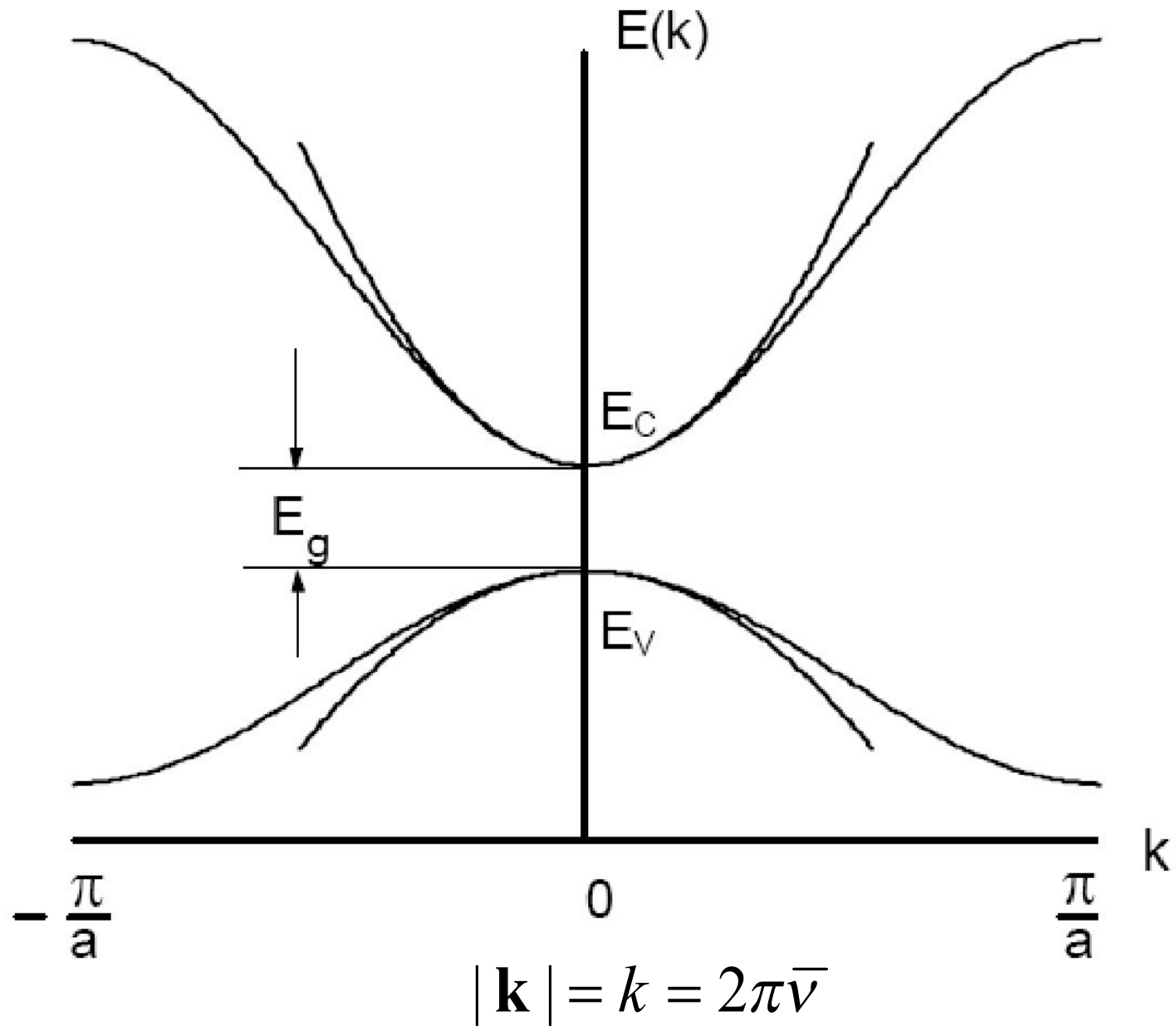
Орбитали незаполненных электронных оболочек образуют, перекрываясь друг с другом, единую пустую зону разрешенных энергетических состояний электрона - зону проводимости. Электрон, достигший этой зоны, утрачивает связь с валентной зоной и может мигрировать по вакантным состояниям под действием поля.

Вакансия электрона, оставшаяся в валентной зоне («дырка»), ведет себя как квазичастица с положительным зарядом. Она может мигрировать по этой зоне путем перескока электрона с заполненной орбитали на эту вакансию.

Простейшая зонная схема в одноэлектронном приближении



Параболические зоны в полупроводнике



I.5. Формирование электронных спектров твердого тела.

I.5.1. Зонная схема в одноэлектронном приближении (продолжение)

Основные положения:

Между валентной зоной и зоной проводимости располагается зона нереализуемых энергетических состояний электрона – запрещенная зона ΔE_g .

Отнесение материала к полупроводникам или диэлектрикам определяется значением ΔE_g . Условно принятая граница отвечает неравенству

$$\Delta E_g = 2.0 \text{ eV}$$

Оптическое возбуждение с наименьшей возможной энергией соответствует переходу электрона с «потолка» валентной зоны на «дно» зоны проводимости. Энергия такого возбуждения равна ΔE_g .

Возбуждения с более высокими энергиями могут соответствовать переходам с потолка валентной зоны в глубину зоны проводимости, из глубины валентной зоны на дно зоны проводимости и из глубины валентной зоны в глубину зоны проводимости (см. следующий слайд).

Описанная схема - предельно упрощенный случай двух зон с «плоскими» (не зависящими от волнового вектора) границами.

1.5. Формирование электронных спектров твердого тела.

1.5.2. Прямые и непрямые переходы в зонной схеме.

Вышеописанные оптические переходы называются прямыми (то есть происходящими без изменения волнового вектора) межзонными переходами.

Прямые переходы формируют сплошной спектр поглощения с очень крутым краем в области энергий фотона $\hbar\omega \cong \Delta E_g$ ($\hbar = h/2\pi$, где h - постоянная Планка):

$$\alpha(\omega) \propto (\hbar\omega - \Delta E_g)^{n/2}$$

где значение n определяется тем, являются соответствующие переходы разрешенными ($n = 1$) или запрещенными ($n = 3$).

Реальные кристаллы могут иметь несколько валентных зон и зон проводимости с неплоскими границами, причем зазор между потолком самой высоколежащей валентной зоны и минимумом какой-либо зоны проводимости при другом значении волнового вектора может быть меньше ΔE_g .

Поэтому возможны «непрямые» (происходящие с изменением волнового вектора) оптические переходы при энергиях фотона $\hbar\omega < \Delta E_g$.

1.5. Формирование электронных спектров твердого тела.

1.5.3. Правило Урбаха.

При наличии больших концентраций примесей или дефектов или при разупорядочении решетки границы валентной зоны и зоны проводимости размываются за счет появления «хвостов» локализованных состояний, простирающихся в запрещенную зону. Это приводит к размытию края поглощения.

Наиболее типичная форма края поглощения в таких случаях описывается правилом Урбаха:

$$\alpha(\omega) \propto \exp\left[-\frac{\Delta E_g - \hbar\omega}{E_u}\right]$$

где E_u - константа, характеризующая конкретный материал.

1.5. Формирование электронных спектров твердого тела.

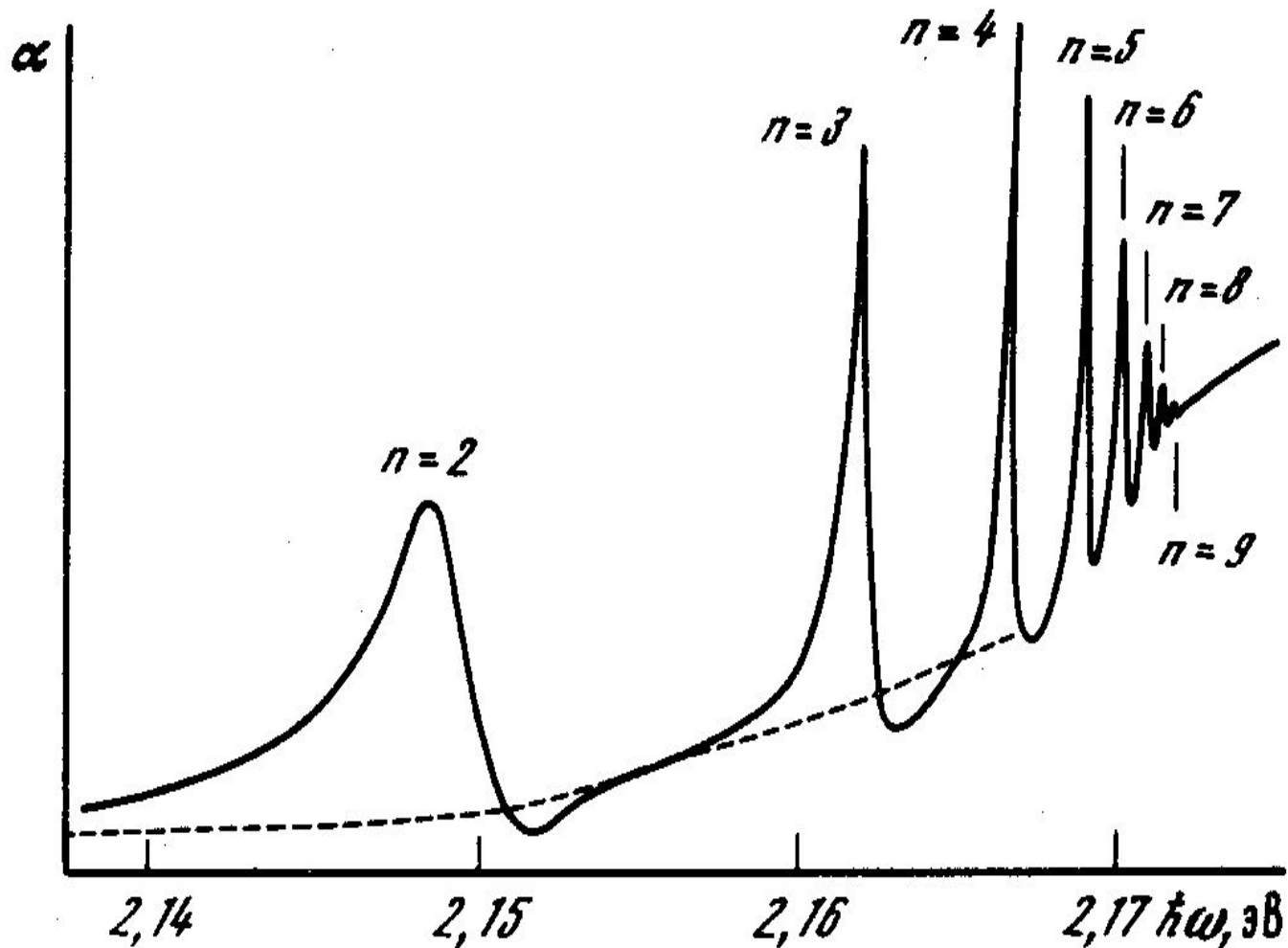
1.5.4. Экситонные возбуждения.

В отличие от ситуации, описываемой одноэлектронным приближением, взаимодействие электрона и дырки в материалах с большей шириной запрещенной зоны и более низкой статической диэлектрической проницаемостью не утрачивается полностью. В результате возникает связанное электронно-дырочное состояние - **экситон**. В первом приближении это состояние ведет себя как водородоподобный атом с дыркой вместо ядра и квантованными уровнями энергии электрона.

Экситонные возбуждения проявляются в спектре поглощения в виде узких линий или серий таких линий, которые в большинстве случаев располагаются в области края межзонного поглощения. Однако полосы экситонных переходов могут наблюдаться и при энергиях фотона $\hbar\omega > \Delta E_g$, накладываясь на сплошной спектр прямых межзонных переходов.

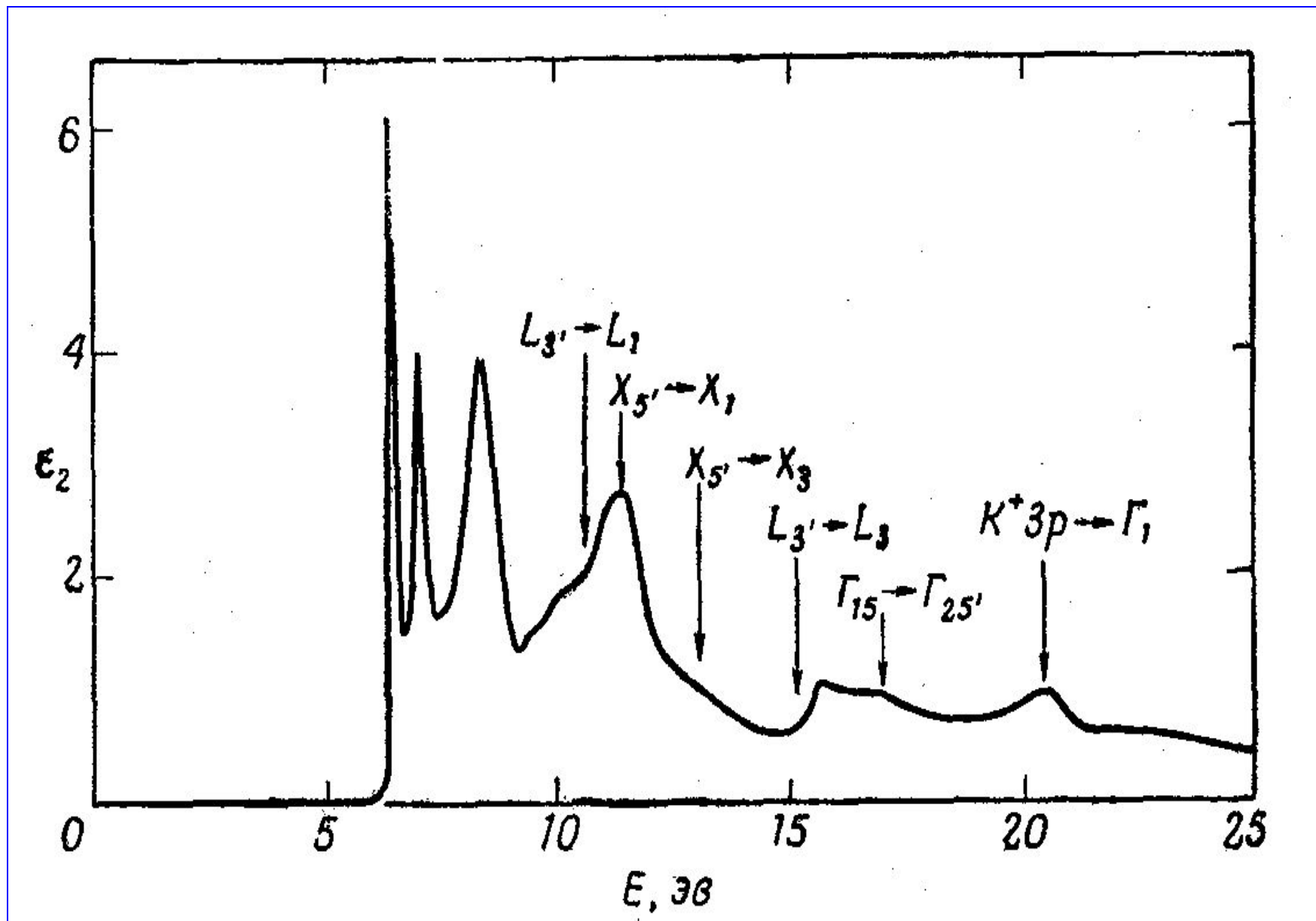
Примеры экситонных полос в спектрах кристаллов Cu_2O , KBr и MgO приведены на следующих слайдах.

Серия экситонов вблизи края поглощения высокочистого кристалла Cu_2O при очень низких температурах

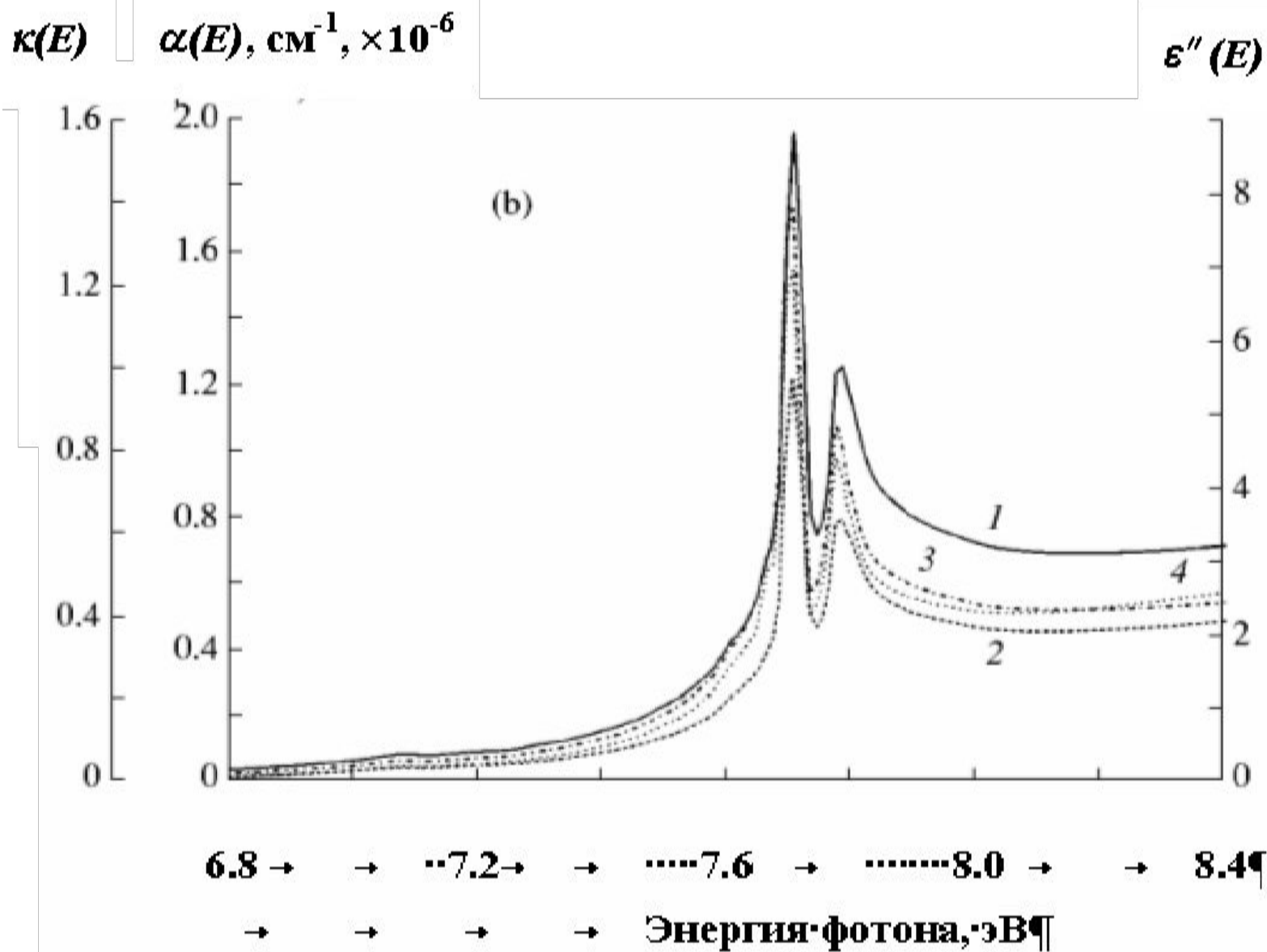


$$E_n = \Delta E_g - \frac{R_{ex}}{n^2}$$

Три узких экситонных линии в спектре мнимой части диэлектрической проницаемости KBr



Оптические постоянные кристалла MgO в УФ диапазоне



I.5. Формирование электронных спектров твердого тела.

I.5.5. Особенности электронных спектров диэлектриков.

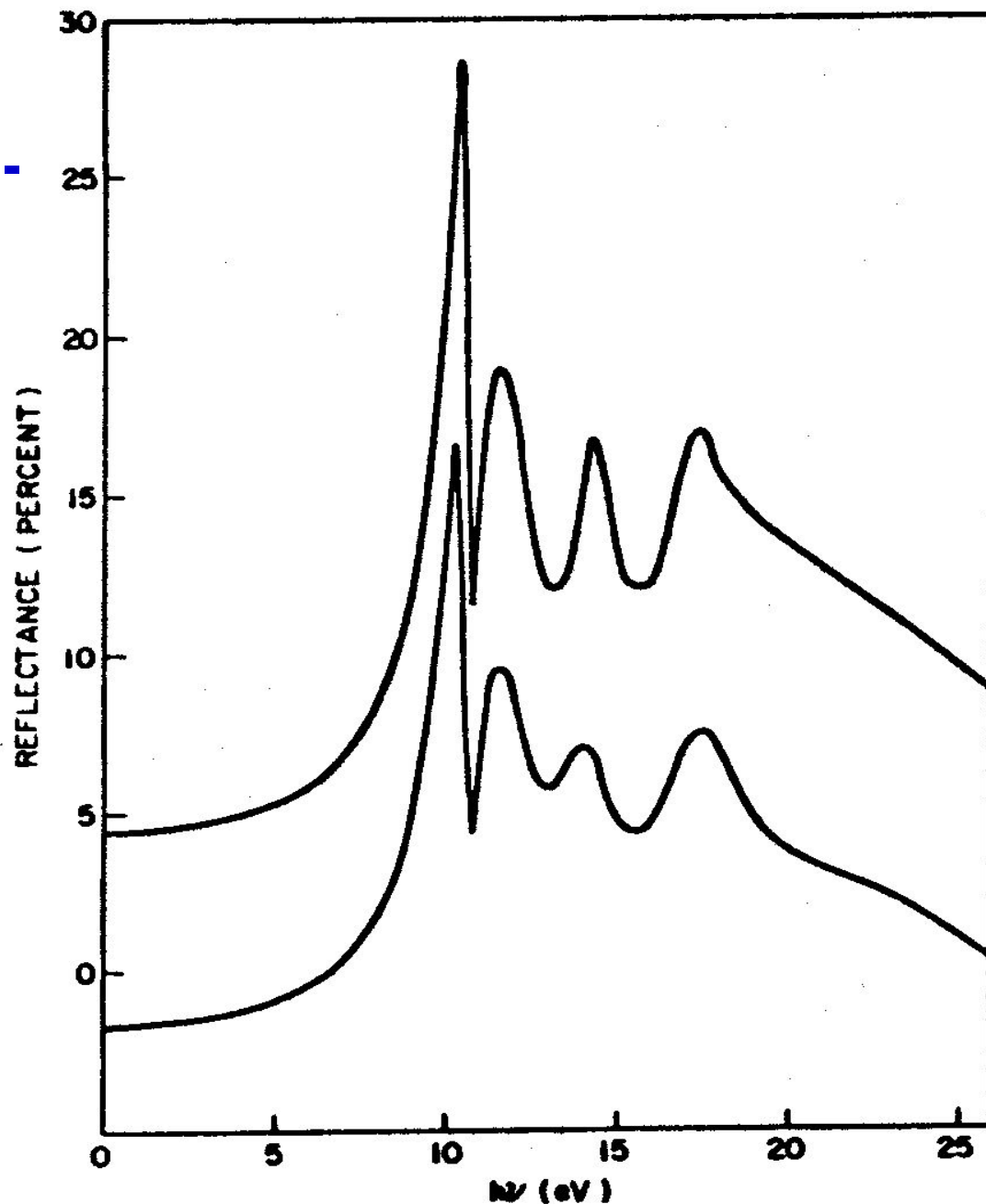
Вследствие низкой статической диэлектрической проницаемости диэлектриков для них характерно **очень сильное электронно-дырочное взаимодействие**. Поэтому экситонные полосы играют в электронных спектрах диэлектриков гораздо большую роль, чем в случае полупроводников и ионных кристаллов. В случае оксидов картина спектров поглощения и понимание их природы существенно усложняются наличием в валентных оболочках атомов большого числа **неподеленных пар электронов**.

Среди электронных спектров стекол только спектр кремнезема, показанный на следующих слайдах, изучен достаточно подробно.

Полная ясность в отнесении наблюдаемых четырех максимумов поглощения (отражения) кремнезема к тем или иным типам оптических возбуждений до сих пор не достигнута.

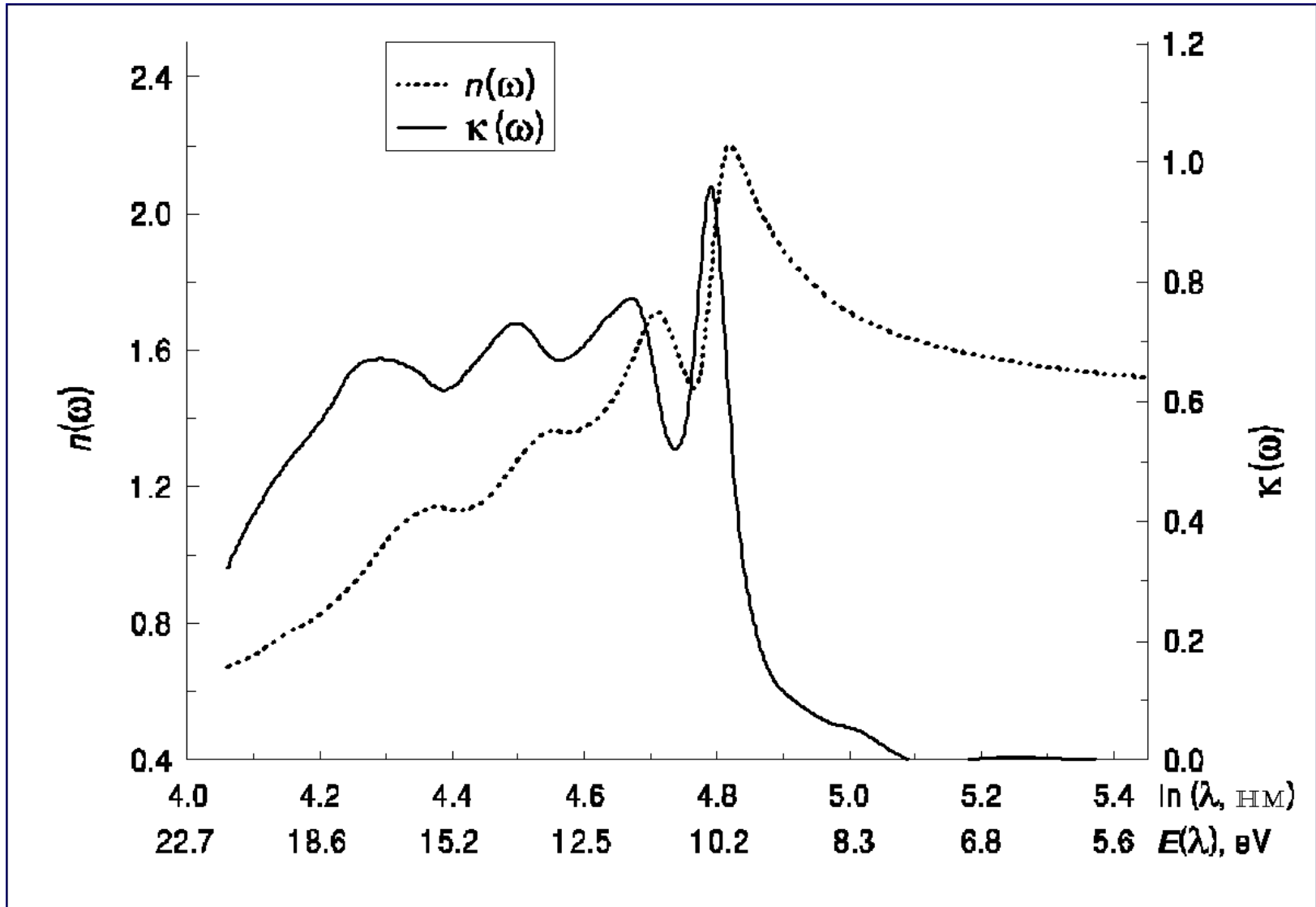
1.5. Формирование электронных спектров твердого тела.

1.5.5. Спектры диэлектриков: спектры отражения кристалла SiO_2 и кварцевого стекла.



I.5. Формирование электронных спектров твердого тела.

I.5.5. Спектры диэлектриков: спектры оптических постоянных стеклообразного SiO_2 .



I.5. Формирование электронных спектров твердого тела.

I.5.5. Особенности спектров кремнезема (продолжение).

Установлено, что край собственного поглощения кремнезема в УФ диапазоне задается длинноволновым крылом экситонного максимума с центром около 10.4 eV для кристалла и 10.2 eV для стекла, который сформирован наложением нескольких близко расположенных пиков для экситонов различных типов.

Ранее считалось, что второй максимум спектра кремнезема при энергии 11.5 eV – это также экситонная полоса со сложной внутренней структурой, а два более широких максимума при 14.5 и 17.5 eV - это детали спектра прямых межзонных переходов.

Позднее ряд исследователей пришел к заключению, что и третий максимум при 14.5 eV имеет экситонную природу.

Наконец, детальный расчет электронного спектра кремнезема [Laughlin R. B. *Optical absorption edge of quartz. // Phys. Rev. B. – 1980. – V. 22. P. 3021-3027*] показал, что все четыре максимума имеют, вероятно, экситонную природу. Это означает, что прямые межзонные переходы не играют заметной роли в формировании его спектра.

1.6. Формирование колебательных спектров твердого тела.

1.6.1. Фундаментальные колебательные спектры.

Простейшим вариантом **вибратора** (атомной системы, способной совершать колебания) является двухатомная молекула. Колебательные состояния молекулы квантуются, давая набор дискретных колебательных уровней. При невысоких температурах молекула, как правило, находится на основном (наинизшем) уровне и может переходить на более высокие уровни за счет поглощения энергии кванта ИК излучения.

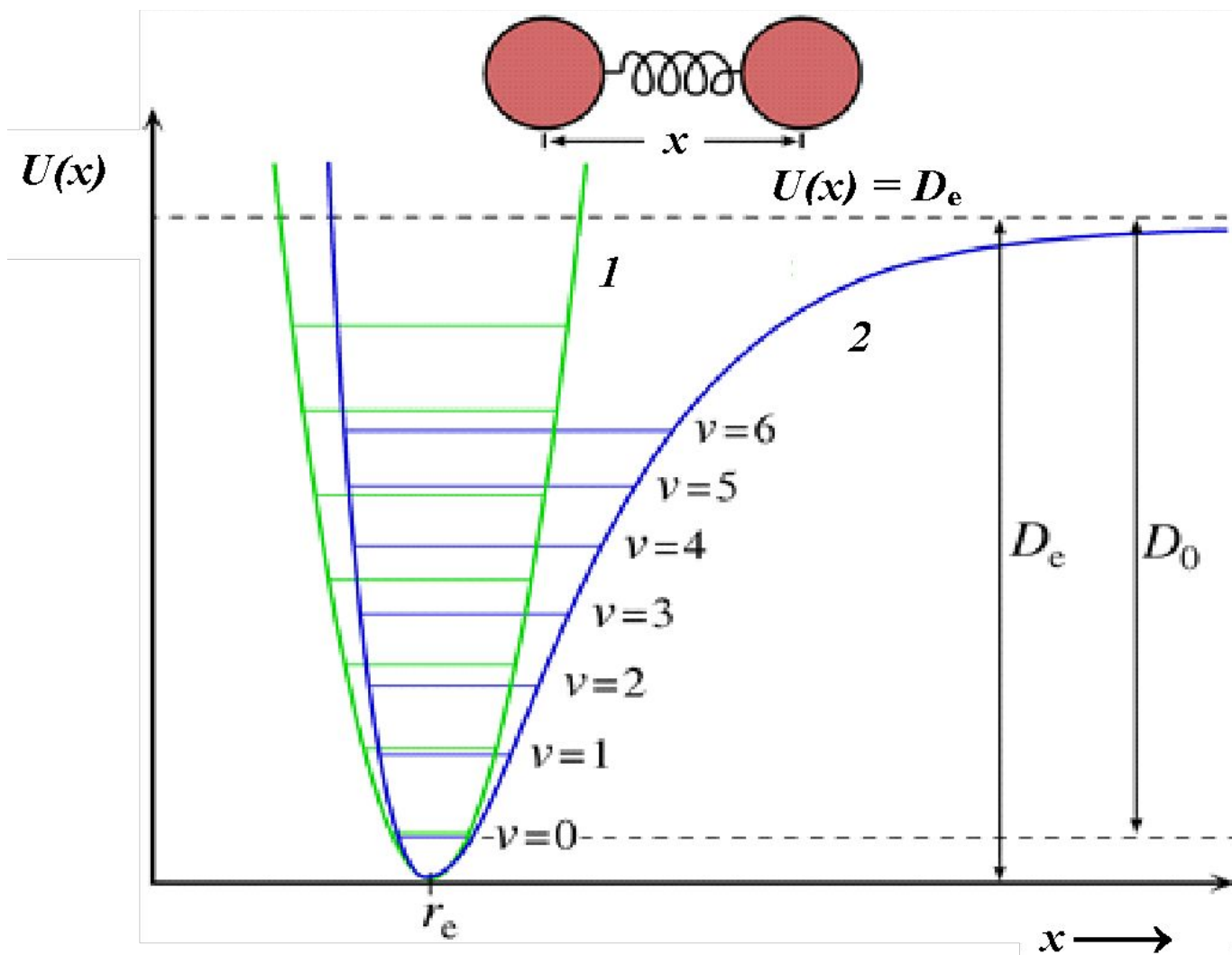
Для строго гармонического колебания классическая кривая потенциальной энергии молекулы как функции отклонения межатомного расстояния от равновесного задавалась бы уравнением параболы. Однако колебаниям реальной молекулы свойственна определенная степень ангармонизма, в результате чего эта зависимость лучше описывается эмпирической кривой Морзе, задаваемой уравнением

$$U(x) = D_e \{1 - \exp [-(x - r_e)]\}^2$$

где x - межатомное расстояние, r_e - равновесное межатомное расстояние, D_e - энергия диссоциации в равновесном состоянии. **Кривая Морзе представлена на следующем слайде.**

Кривые $U(x)$ для колебаний двухатомной молекулы.

1- идеализированный случай строго гармонических колебаний, 2 - кривая Морзе для колебаний реальной молекулы, D_0 – фактическая энергия диссоциации, соответствующая переходу с основного уровня.



1.6.1. Фундаментальные колебательные спектры (случай твердых тел).

Колебательное возбуждение в твердом теле носит название “фонон”. В кристалле фонон – это делокализованное состояние, то есть плоская волна возбуждения, пробегающая через всю решетку.

В ионных кристаллах фонон представляет собой взаимное смещение катионной подрешетки как целого и анионной подрешетки как целого. Для веществ с заметной степенью ковалентности химической связи колебательные процессы намного сложнее. Рассмотрим общий случай наращивания полимерной цепочки от стадии двухатомной молекулы (мономера) до цепочки квазибесконечной длины.

При присоединении третьего атома с образованием двух связанных вибраторов прежнее колебание расщепляется на два с частотами несколько меньше и несколько больше частоты ω_0 исходного мономера. Наращивание числа звеньев в цепочке ведет к дальнейшему расщеплению колебаний. В итоге при переходе от мономера к линейной цепочке с числом атомов N порядка числа Авогадро вместо единственного колебания возникает **колебательная зона с квазибесконечным числом колебательных состояний**. Эти состояния заключены в конечном интервале частот от $\omega_1 = \omega_0 - \Delta\omega$ до $\omega_2 = \omega_0 + \Delta\omega$, где $\Delta\omega$ – полуширина этой зоны.

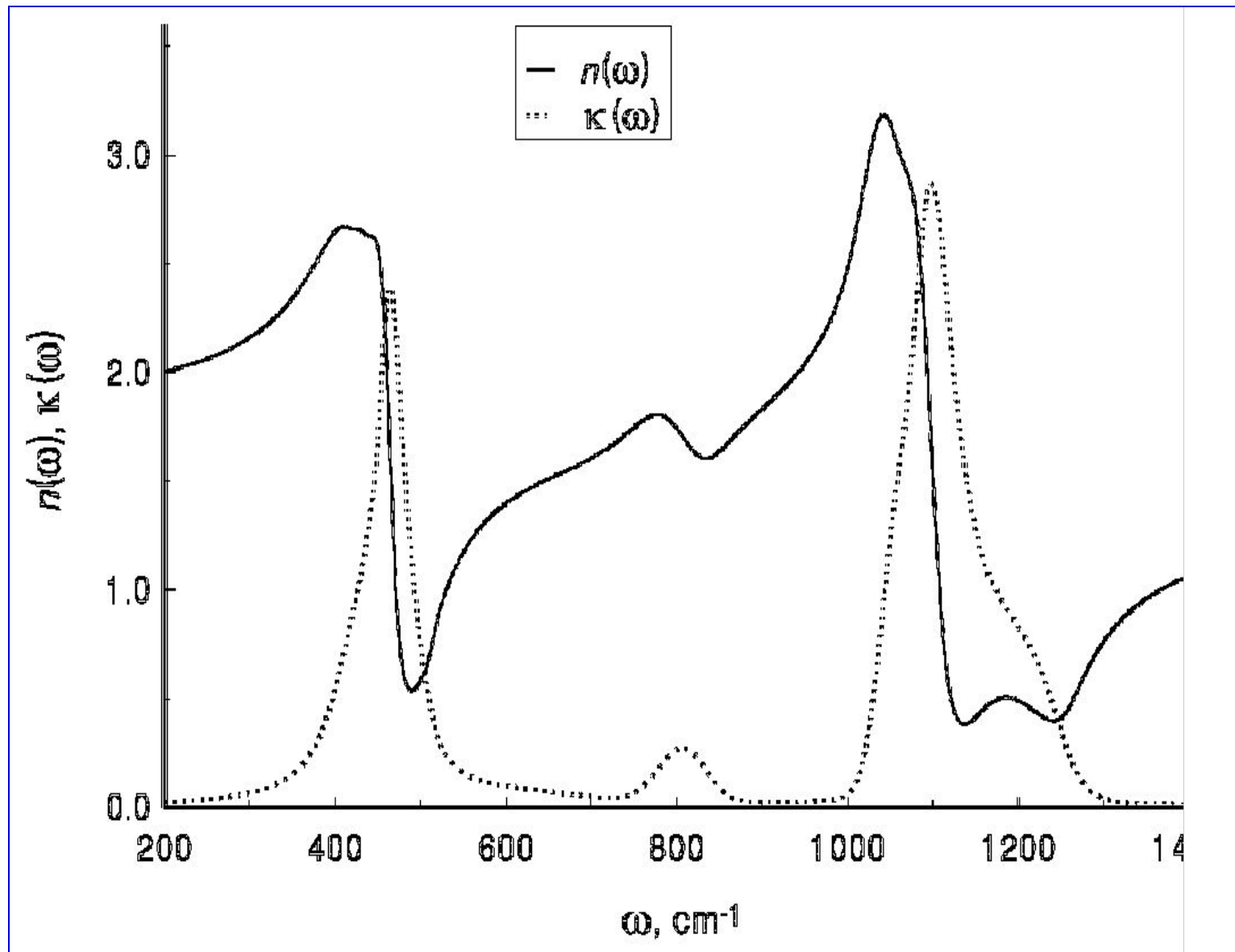
I.6.1. Фундаментальные спектры твердых тел (продолжение).

Для трехмерной полимерной структуры кристалла картина существенно усложняется, так как возникают различные колебательные зоны. Число и взаимное расположение этих зон (а значит, и полос поглощения, соответствующих их краям) определяются собственной симметрией структурных групп, формирующих каркас полимера, и симметрией их взаимного расположения. При не слишком сложной структуре материала число полос фундаментальных колебаний в ИК спектре может составлять 6-8 (см. следующий слайд).

Интенсивность колебания зависит от того, насколько изменяется дипольный момент атомной группы или молекулы в акте колебания. Существуют виды колебаний, при которых дипольный момент вообще остается постоянным (меняется лишь поляризуемость). Они не возбуждаются ИК излучением и соответственно не могут давать полос поглощения в ИК спектре (о них принято говорить, что они неактивны в ИК спектре).

Особый случай представляют колебательные возбуждения в стеклах и других неупорядоченных материалах. Для них **отменяется правило отбора по трансляционной симметрии** и, что еще более важно, **фононы оказываются локализованными в областях микроскопических размеров.**

Спектры оптических постоянных стеклообразного SiO_2 в ИК диапазоне.



I.6.2. Многофононное поглощение.

Поглощение ИК излучения может происходить, с некоторой достаточно малой вероятностью, и при частотах, либо примерно кратных частоте какого-либо фундаментального колебания (обертонах данного колебания), либо равных сумме двух или более частот различных фундаментальных колебаний (составных частотах).

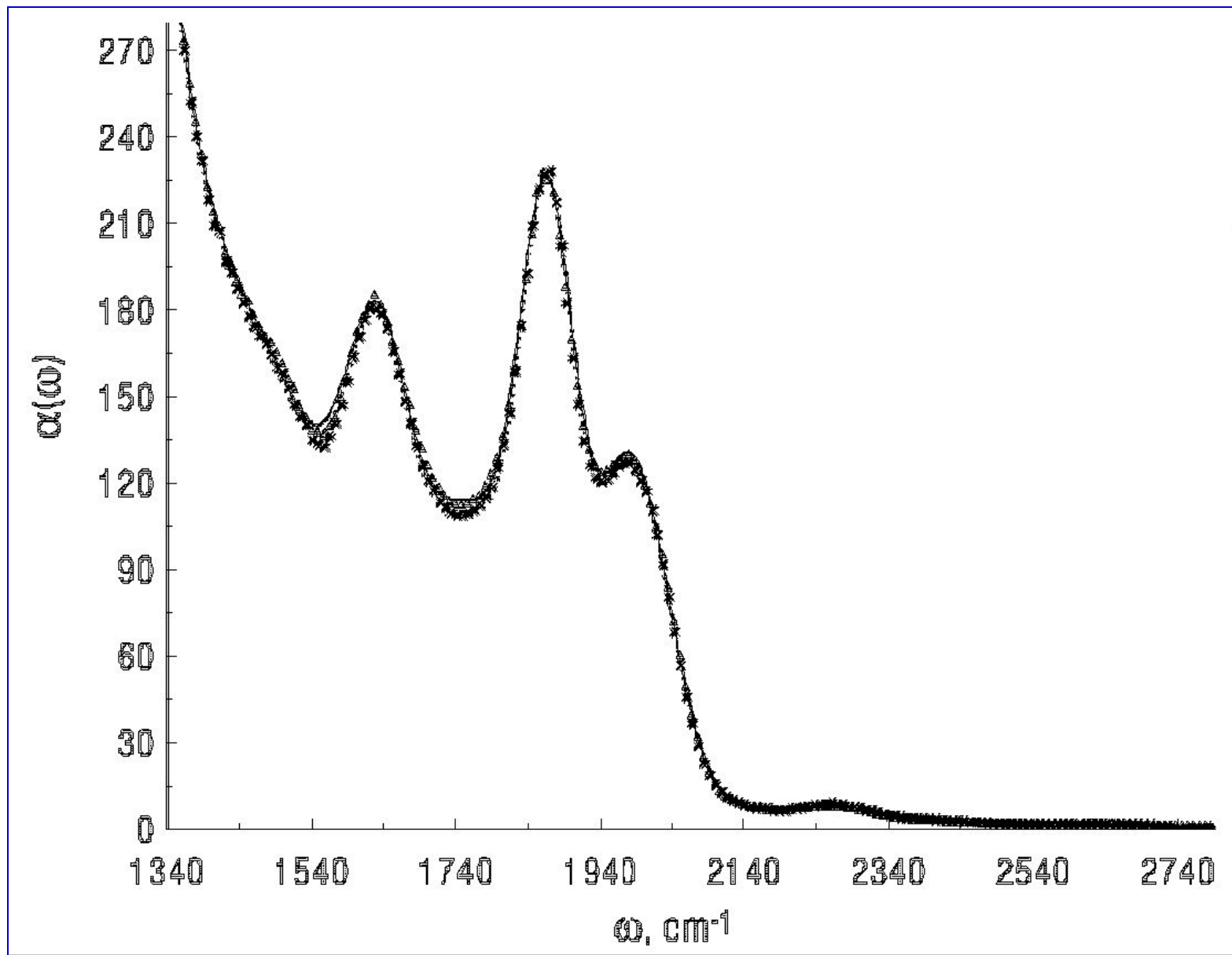
Возникающие вследствие этого спектры поглощения называются многофононными спектрами (или колебательными спектрами второго, третьего, и т. д. порядка).

Первый, второй и т. д. обертона фундаментального колебания с частотой ω_{01} примерно соответствуют удвоенной, утроенной и т. д. частоте этого колебания (то есть относятся к спектрам второго, третьего и т. д. порядка соответственно).

Поэтому они обозначаются как $2\omega_{01}$, $3\omega_{01}$ и т. д. (точные значения частот обертонов на самом деле немного ниже за счет влияния ангармонизма).

Различные составные частоты обозначаются как $\omega_{01} + \omega_{02}$, $2\omega_{01} + \omega_{02}$,
 $\omega_{01} + 2\omega_{02}$ и т. д.

Многофононный спектр поглощения кварцевого стекла.



I.6.2. Многофононное поглощение (продолжение).

Многофононное поглощение имеет важное значение для практического применения оптических материалов по следующим причинам.

- Именно многофононное поглощение, а не коротковолновое крыло ближайшей фундаментальной полосы поглощения, определяет длинноволновую границу области прозрачности чистых оптических материалов. Например, многофононное поглощение ограничивает область прозрачности кварцевого стекла длиной волны не свыше 4.5-4.6 мкм, тогда как длина волны ближайшего фундаментального колебания составляет около 8.5 мкм.
- Многофононное поглощение примесной воды (молекул H_2O и групп OH) в промышленных стеклах, наблюдаемое в ближнем ИК диапазоне (см. следующий слайд), влияет на радиационный теплоперенос в расплавах стекол и вызывает тушение люминесценции в лазерных стеклах.

II. Отражение, преломление, поглощение и пропускание монохроматического излучения

Оптические постоянные	Измеряемые величины, характеризующие			Связь между измеряемыми величинами и оптическими постоянными
	Преломление	Поглощение	Отражение	
n	n	-	-	-
κ	-	α	-	$\alpha = \frac{4\pi \cdot \kappa}{\lambda} = \frac{2\omega \cdot \kappa}{c}$
-			R	$R=f(n, \kappa)$

II. Отражение, преломление, поглощение и пропускание монохроматического излучения .

II.1. Картина прохождения луча через слой материала.

Введем обозначения:

I_0 - падающий (исходный) поток оптического излучения;

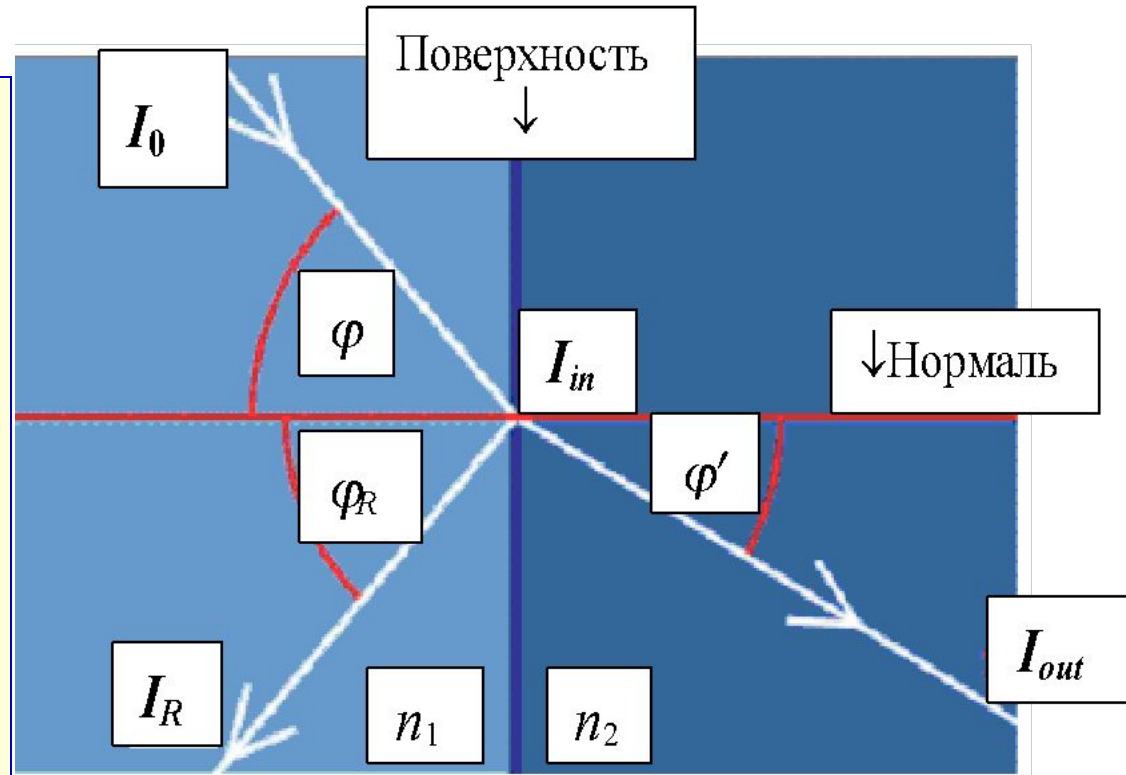
ϕ - угол падения потока;

I_R - отраженный поток;

ϕ_R - угол преломления;

I_{in} - поток, вошедший в слой материала;

I_{out} - поток, прошедший через слой материала.

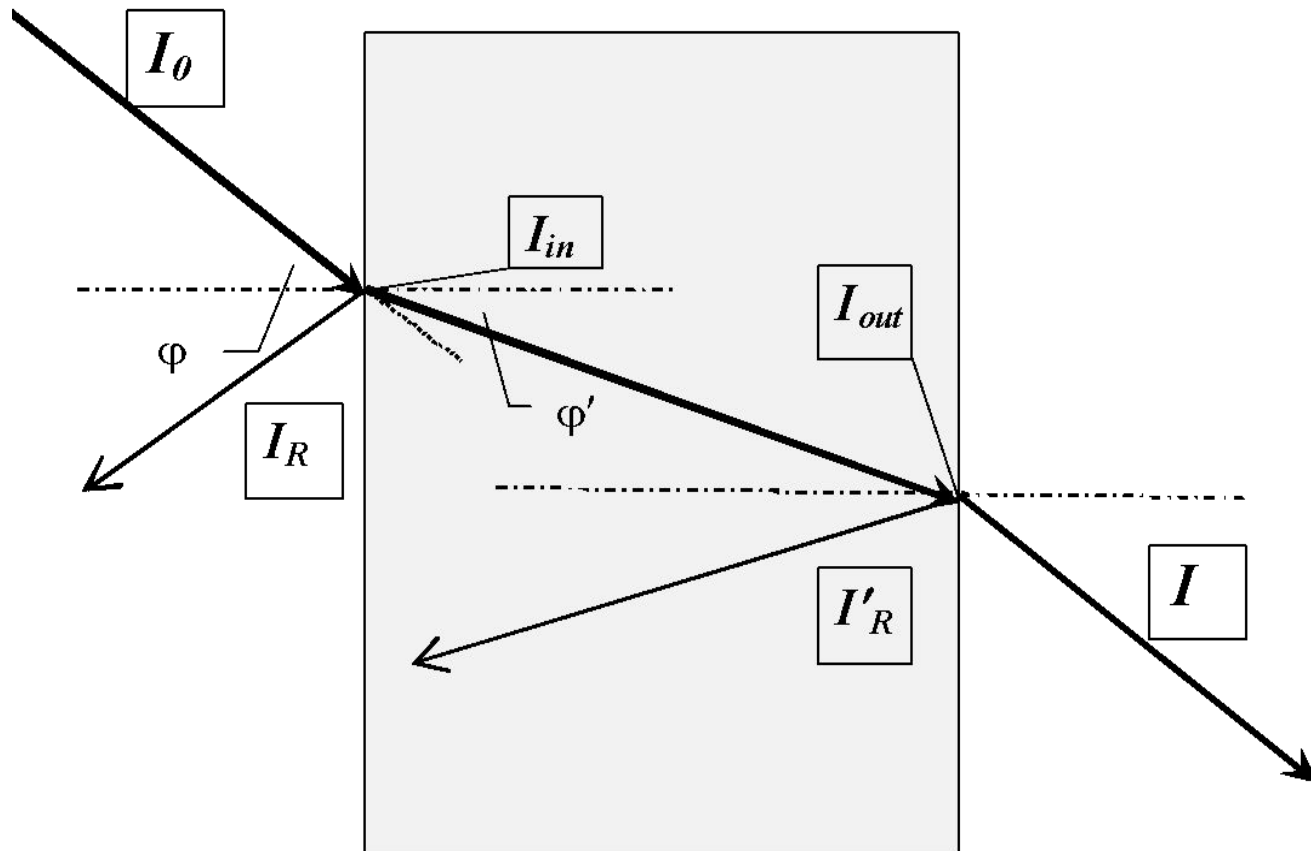


II.1. Картина прохождения луча через слой материала (продолжение).

При рассмотрении прохождения монохроматического луча через пластину из оптического материала с учетом второй границы раздела (но без учета последующих отражений) нужно добавить обозначения:

$I'R$ - поток, отраженный от второй (внутренней) поверхности пластины;

I - вышедший из пластины поток.



II.2. Характеристики прохождения луча через слой материала.

Характеристикой *материала* является энергетический коэффициент внешнего отражения $R = I_R / I_0$.

Соответственно $I_R = I_0 \cdot R$ и $I_{in} = I_0 - I_R = I_0 \cdot (1-R)$.

Характеристиками *плоскопараллельной пластины* являются коэффициент внешнего пропускания $\tau = I / I_0$ и коэффициент внутреннего пропускания

$$\tau_{int} = I_{out} / I_{in}.$$

Пренебрегая многократным отражением потока внутри пластины, получаем:

$$I = I_{out} - I'R = I_{out} - I_{out} \cdot R = I_{out} \cdot (1-R). \text{ Соответственно } \tau = I_{out} \cdot (1-R) / I_0.$$

В общем случае I_{out} и τ_{int} зависят от поглощения в пластине. Для пластины из прозрачного материала ситуация существенно упрощается:

$$I_{out} = I_{in} = I_0 \cdot (1-R); \quad I'_R = I_{out} \cdot R = I_0 \cdot (1-R) \cdot R;$$

$$I = I_0 \cdot (1-R) - I_0 \cdot (1-R) \cdot R = I_0 \cdot (1-R)^2. \text{ Соответственно}$$

$$\tau = I / I_0 = (1-R)^2.$$

II.3. Отражение на границах раздела оптических сред.

II.3.1. Отражение на границе раздела двух прозрачных сред.

В общем случае произвольного угла падения луча на границу раздела двух сред коэффициент отражения R определяется известными формулами Френеля, согласно которым он является функцией значений оптических постоянных этих двух сред и значения угла падения, а также зависит от поляризации падающего луча.

При отражении на границе раздела двух прозрачных сред формулы Френеля имеют следующий вид.

Для луча, поляризованного перпендикулярно плоскости падения:

$$R_s = \left[\frac{\sin(\varphi' - \varphi)}{\sin(\varphi' + \varphi)} \right]^2 = \left[\frac{n_1 \cos \varphi - n_2 \cos \varphi'}{n_1 \cos \varphi + n_2 \cos \varphi'} \right]^2$$

Для луча, поляризованного параллельно плоскости падения:

$$R_p = \left[\frac{\operatorname{tg}(\varphi' - \varphi)}{\operatorname{tg}(\varphi' + \varphi)} \right]^2 = \left[\frac{n_1 \cos \varphi' - n_2 \cos \varphi}{n_1 \cos \varphi' + n_2 \cos \varphi} \right]^2$$

I.3. Отражение на границах раздела оптических сред.

II.3.1. Отражение на границе раздела двух прозрачных сред (продолжение).

При падении луча по нормали к границе раздела зависимость коэффициента отражения от поляризации падающего луча в формулах Френеля исчезает, т. е. коэффициент отражения описывается одной общей формулой.

С учетом зависимости коэффициента отражения от значений оптических постоянных формула Френеля для нормального падения луча на границу раздела двух прозрачных сред с показателями преломления n_1 и n_2 принимает такой вид:

$$R = (n_2 - n_1)^2 / (n_2 + n_1)^2.$$

При нормальном падении луча из вакуума ($n_1 = 1$) или воздуха ($n_1 \approx 1$) это уравнение переходит, при обозначении n_2 просто через n , в известную простейшую формулу:

$$R = (n - 1)^2 / (n + 1)^2.$$

II.3. Отражение на границах раздела оптических сред.

II.3.2. Угловая зависимость коэффициента отражения.

При падении луча из оптически менее плотной среды на границу более плотной значение R_s нелинейно возрастает с увеличением угла падения.

Значение R_p нелинейно убывает с увеличением угла падения, проходя через глубокий минимум при угле Брюстера (см. следующий слайд).

Угол Брюстера ϕ_B определяется соотношением

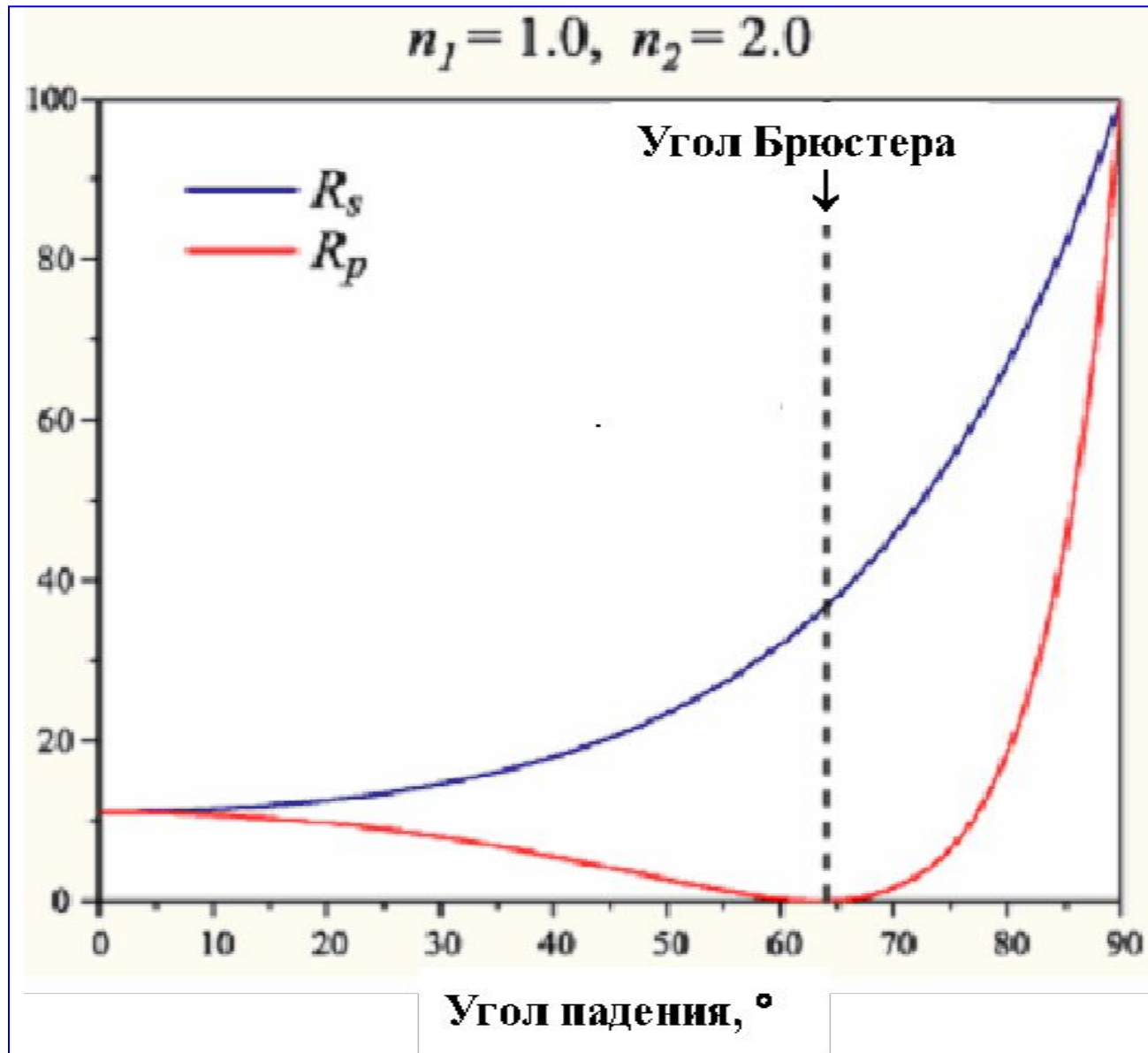
$n_1 \cdot \sin \phi_B = n_2 \cdot \sin(90^\circ - \phi_B)$, и соответственно

$$\phi_B = \arctg\left(\frac{n_2}{n_1}\right) .$$

Различное угловое поведение значений R_s и R_p приводит к тому, что при падении пучка неполяризованного света с коэффициентом отражения

$R = (R_s + R_p)/2$ отраженный и преломленный лучи оказываются в той или иной степени поляризованными. В отраженном луче преобладает (при угле Брюстера - полностью доминирует) s-составляющая поляризации. В преломленном луче преобладает p-составляющая поляризации.

Угловая зависимость коэффициента отражения для случая падения луча из вакуума в более плотную среду ($n_2 = 2.0$).



II.3. Отражение на границах раздела оптических сред.

II.3.2. Угловая зависимость коэффициента отражения (продолжение 1).

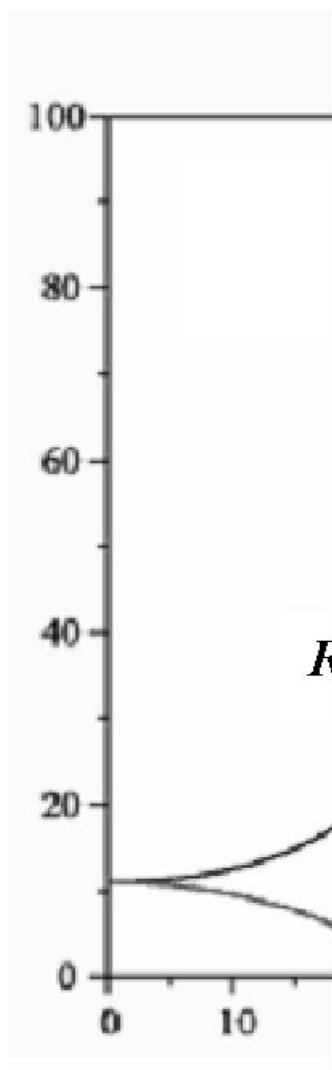
При падении луча из оптически более плотной среды на поверхность менее плотной общая форма кривых угловой зависимости коэффициентов отражения R_s и R_p сохраняется (с той разницей, что минимум R_p достигается **не при угле Брюстера**).

Однако возрастание обоих коэффициентов отражения с увеличением угла происходит гораздо быстрее, и их предельные значения 1.0 достигаются при определенном значении угла падения $\phi \ll 90^\circ$, которое называется **критическим углом** или **углом полного внутреннего отражения** (см. следующий слайд).

II.3. Отражение на границах раздела оптических сред.

II.3.2. Угловая зависимость R_s и R_p (продолжение 2).

Случай падения луча из оптически более плотной среды в менее плотную.



II.3. Отражение на границах раздела оптических сред.

II.3.3. Отражение на границе раздела с сильно поглощающей средой.

Для сильно поглощающего материала ($\kappa \approx n$) действительный показатель преломления n в формулах Френеля и вытекающих из них соотношениях должен быть заменен комплексным показателем преломления. В простейшем случае нормального падения из вакуума или воздуха коэффициент отражения R выражается через оптические постоянные следующим образом:

$$R = \frac{(n - 1)^2 + \kappa^2}{(n + 1)^2 + \kappa^2}$$

Отсюда видно, что при $\kappa \gg n$ значение R стремится к единице (случай зеркального отражения металлов).

II.3. Отражение на границах раздела оптических сред.

II.3.4. Фаза отраженного луча и амплитудный коэффициент отражения.

Фаза отраженного луча неизменна только при отражении от прозрачного диэлектрика; при наличии поглощения в материале она изменяется тем больше, чем выше его показатель поглощения κ . Изменение фазы луча при отражении, обозначаемое термином «**фазовый угол**», является таким образом еще одной характеристикой поглощения в материале. При измерении энергетического коэффициента отражения R информация о значении фазового угла теряется.

Полную информацию об отраженном луче дает комплексный **амплитудный коэффициент отражения**:

$$\hat{r} = r \cdot \exp[i\psi]$$

где $r = \sqrt{R}$ и ψ - фазовый угол.

II.4. Поглощение излучения в материале.

II.3.1. Закон Ламберта-Бугера.

Закон Ламберта – Бугера, определяющий ослабление параллельного монохроматического пучка при его распространении в поглощающей среде:

$$I_{\text{out}} = I_{\text{in}} \cdot \exp(-\alpha \cdot l) = I_0 \cdot (1-R) \cdot \exp(-$$

$\alpha \cdot l)$, для основания десятичных логарифмов,

$$I_{\text{out}} = I_{\text{in}} \cdot 10^{-k l} = I_0 \cdot (1-R) \cdot 10^{-k}$$

Здесь α и k - натуральный и десятичный коэффициенты поглощения и l - толщина образца. Таким образом, $\tau_{\text{int}} = I_{\text{out}} / I_{\text{in}} = \exp(-\alpha \cdot l) = 10^{-kl}$,
 $\alpha = -\ln \tau_{\text{int}} / l$ и $k = -\lg \tau_{\text{int}} / l$, так что $\alpha = k \cdot 2.3026$.

Через значения α или k , найденные с помощью закона Ламберта – Бугера, легко вычисляется безразмерный показатель поглощения K :

$$K = \frac{\alpha \cdot \lambda}{4\pi}$$

II.4. Поглощение излучения в материале.

II.4.2. Закон Бера и его объединение с законом Ламберта-Бугера.

Согласно найденному позднее закону Бера, коэффициенты поглощения растворов поглощающих веществ могут быть представлены в виде

$$\alpha = \chi_{\alpha} \cdot C \quad \text{или} \quad k = \chi_k \cdot C,$$

где C – концентрация поглощающего вещества и χ_{α} или χ_k – удельный коэффициент поглощения этого вещества, который предполагается независимым от концентрации.

Объединение закона Ламберта – Бугера с законом Бера привело к уравнению

$$I_{\text{out}} = I_{\text{in}} \cdot \exp(-\chi_{\alpha} C l) \quad \text{или} \quad I_{\text{out}} = I_{\text{in}} \cdot 10^{-\chi_k C l}$$

которое называется поэтому законом Ламберта – Бугера – Бера. Для твердых тел характерны многочисленные отклонения от закона Бера в случаях, когда концентрация C превышает некоторое пороговое значение; соответственно нарушается и объединенный закон.

II.4. Поглощение излучения в материале.

II.4.3. Интенсивности потоков с учетом поглощения.

Для пластины из поглощающего материала получаем, пренебрегая многократным отражением:

$$I = I_{\text{out}} \cdot (1-R) = I_0 \cdot (1-R)^2 \cdot \exp(-\alpha \cdot l) = I_0 \cdot (1-R)^2 \cdot 10^{-k l}$$

и

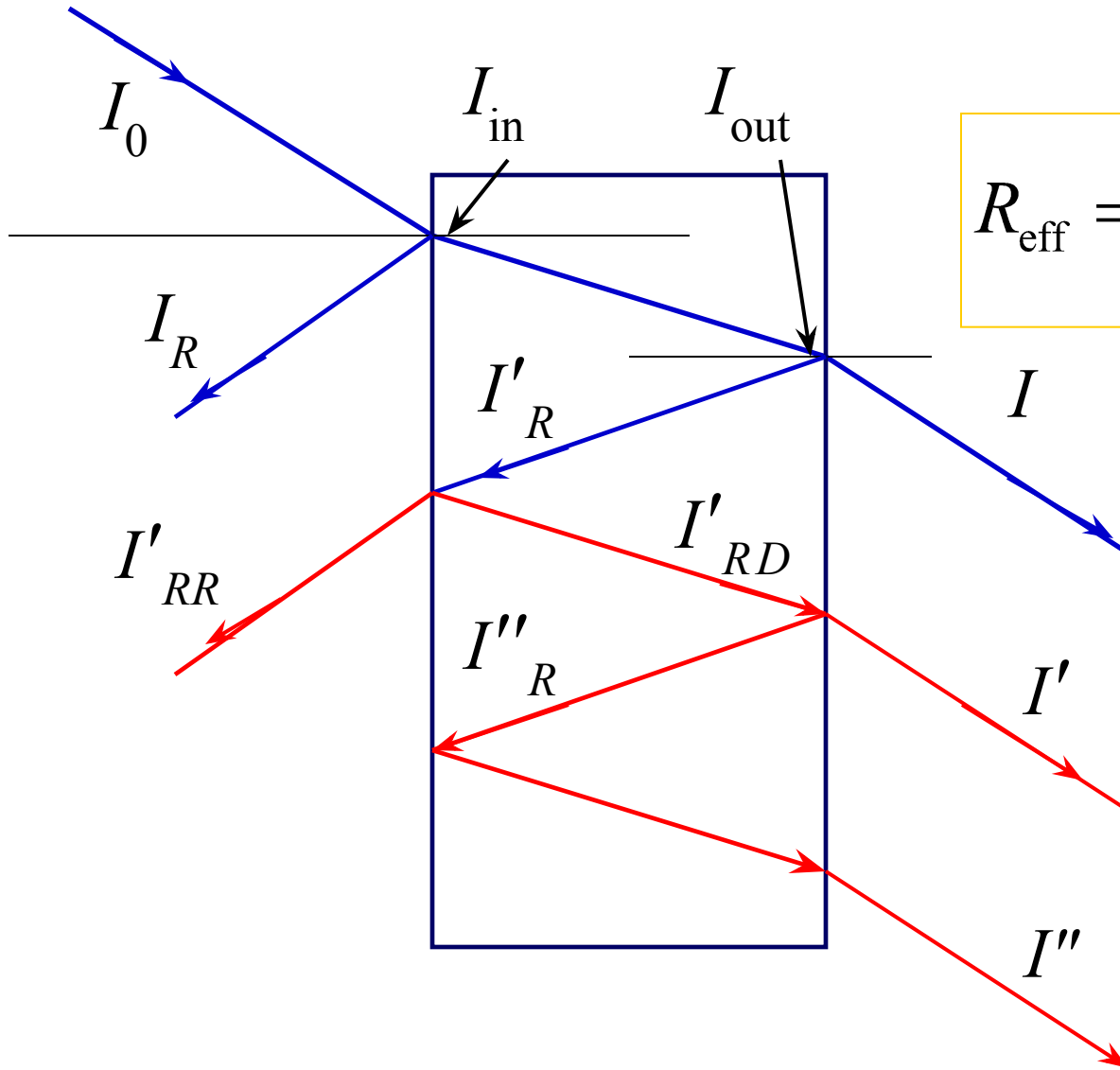
$$\tau = I/I_0 = (1-R)^2 \cdot \exp(-\alpha \cdot l) = (1-R)^2 \cdot 10^{-k l}. \text{ Соответственно}$$

$$\alpha = (1/l) \times [2 \ln(1-R) - \ln \tau] \text{ и } k = (1/l) \times [2 \lg(1-R) - \lg \tau].$$

Используя такую величину, как оптическая плотность $D = -\lg \tau$, очень удобно вычислять значения коэффициентов поглощения, используя два образца с толщинами l_1 и l_2 :

$$\alpha = (A_2 - A_1) / (l_2 - l_1) \text{ и } k = (D_2 - D_1) / (l_2 - l_1)$$

Множественное отражение в пластине



$$R_{\text{eff}} = \frac{I_R + I'_{RR} + I''_{RR} + \dots}{I_0}$$

$$\tau = \frac{I + I' + I'' + \dots}{I_0}$$

II.4.4. Учет многократного отражения

Результаты расчета коэффициента внешнего пропускания и коэффициента поглощения зависят от того, какое число последовательных отражений от поверхностей пластины учитывается при расчете. В общем случае

$$\tau_m = F_m(R) \cdot \exp(-\alpha l) = F_m(R) \cdot 10^{-kl},$$

где m - число последовательных отражений ($m = 2, 4, 6, \dots, \infty$) и $F_m(R)$ – функция коэффициента отражения R , задающая относительную интенсивность потока, ослабленного только за счет потерь на отражение.

Значение суммарных потерь R_m за счет отражения дается разностью

$$1 - F_m(R).$$

Если учитывать только два отражения, то

$$F_2(R) = (1 - R)^2; \quad R_2 = 1 - F_2(R) = 2R - R^2.$$

Для учета многократного отражения в пластине, дающего бесконечный ряд убывающих вкладов, существуют приближенные формулы, например:

$$F_\infty(R) = (1 - R) / (1 + R).$$

В этом случае суммарные потери на отражение составляют

$$R_\infty = 2R / (1 + R).$$

II.4.4. Учет многократного отражения (продолжение)

Значения коэффициентов поглощения рассчитываются из измеренных значений коэффициента пропускания τ_{exp} с учетом произвольного числа отражений m следующим образом:

$$\alpha_m = \cdot (\ln F_m(R) - \ln \tau_{\text{exp}});$$

$$k_m = \cdot (\lg F_m(R) - \lg \tau_{\text{exp}}) = (\lg F_m(R) + D_{\text{exp}}).$$

Отсюда

$$k_2 = \cdot [2\lg (1 - R) - \lg \tau_{\text{exp}}] = [2\lg (1 - R) + D_{\text{exp}}];$$

$$k_{\infty} = \{ \lg [(1 - R)/(1 + R)] - \lg \tau_{\text{exp}} \} = \{ \lg [(1 - R)/(1 + R)] + D_{\text{exp}} \}.$$

III. Оптика материала в диапазоне прозрачности и его фундаментальные спектры поглощения: история.

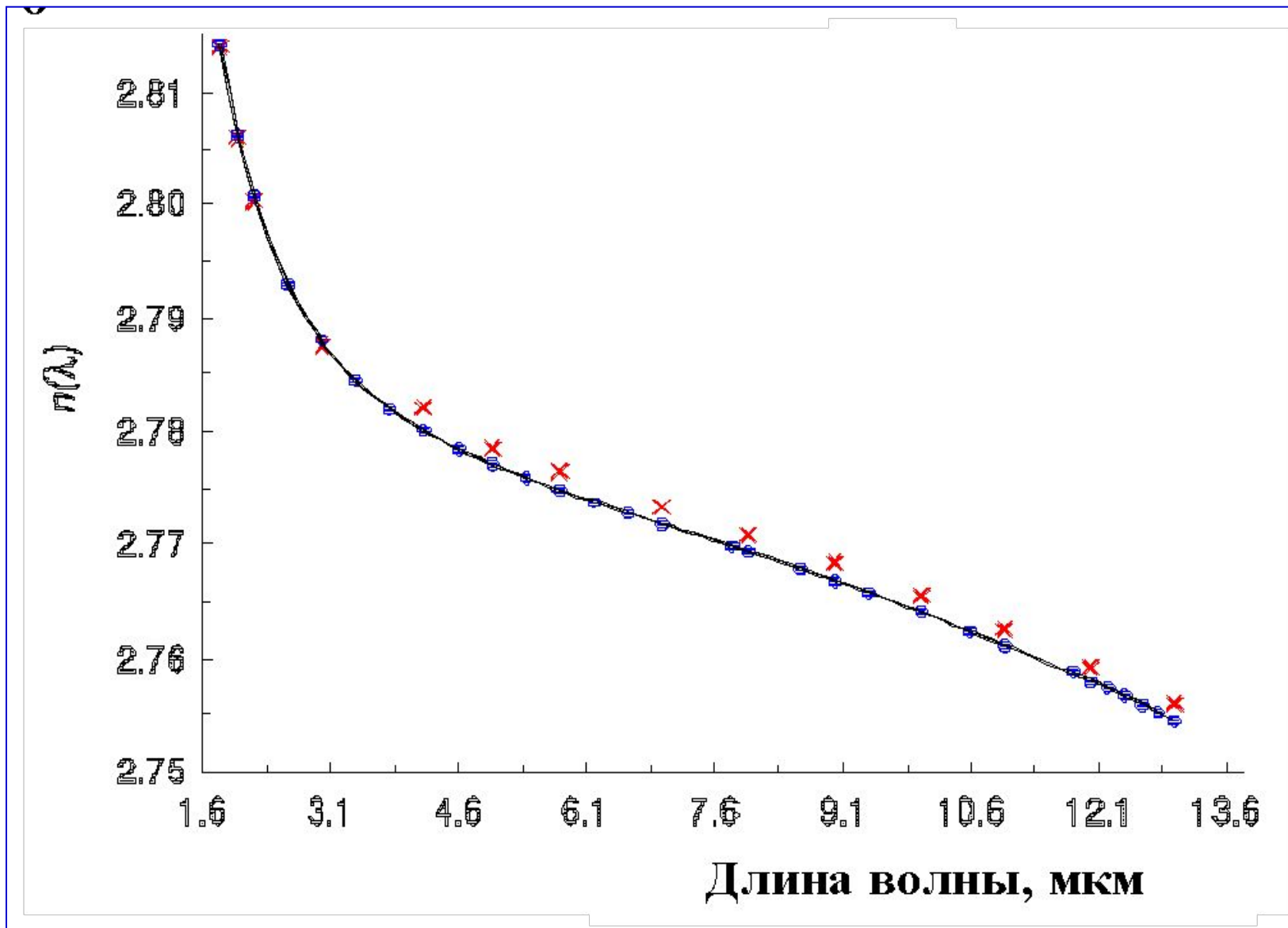
III.1. Феноменология.

Оптические постоянные – это константы лишь для монохроматического излучения. В общем случае они являются функциями длины волны или частоты. Явление вариации оптических постоянных с длиной волны λ или частотой ω в современной оптике обозначается термином «дисперсия» (ранее оно имело более узкий смысл разложения белого света в спектр при преломлении и т. п.).

Ход дисперсии показателя преломления $n = n(\lambda)$, наблюдаемый для всех веществ в области прозрачности, таков, что при уменьшении частоты волны (и соответственно при увеличении длины волны) показатель преломления уменьшается. Такой вид функции $n(\lambda)$, иллюстрируемый следующим слайдом, принято называть термином «нормальная дисперсия».

Примеры экспериментальных зависимостей $n = n(\lambda)$ для кварцевого стекла и халькогенидного стекла ИКС25, сильно различающихся по спектральному положению области прозрачности, приведены на двух последующих слайдах.

Пример хода зависимости показателя преломления от длины волны в области прозрачности материала (халькогенидное стекло ИКС25). Точки – данные разных измерений, линии – аппроксимирующие кривые.



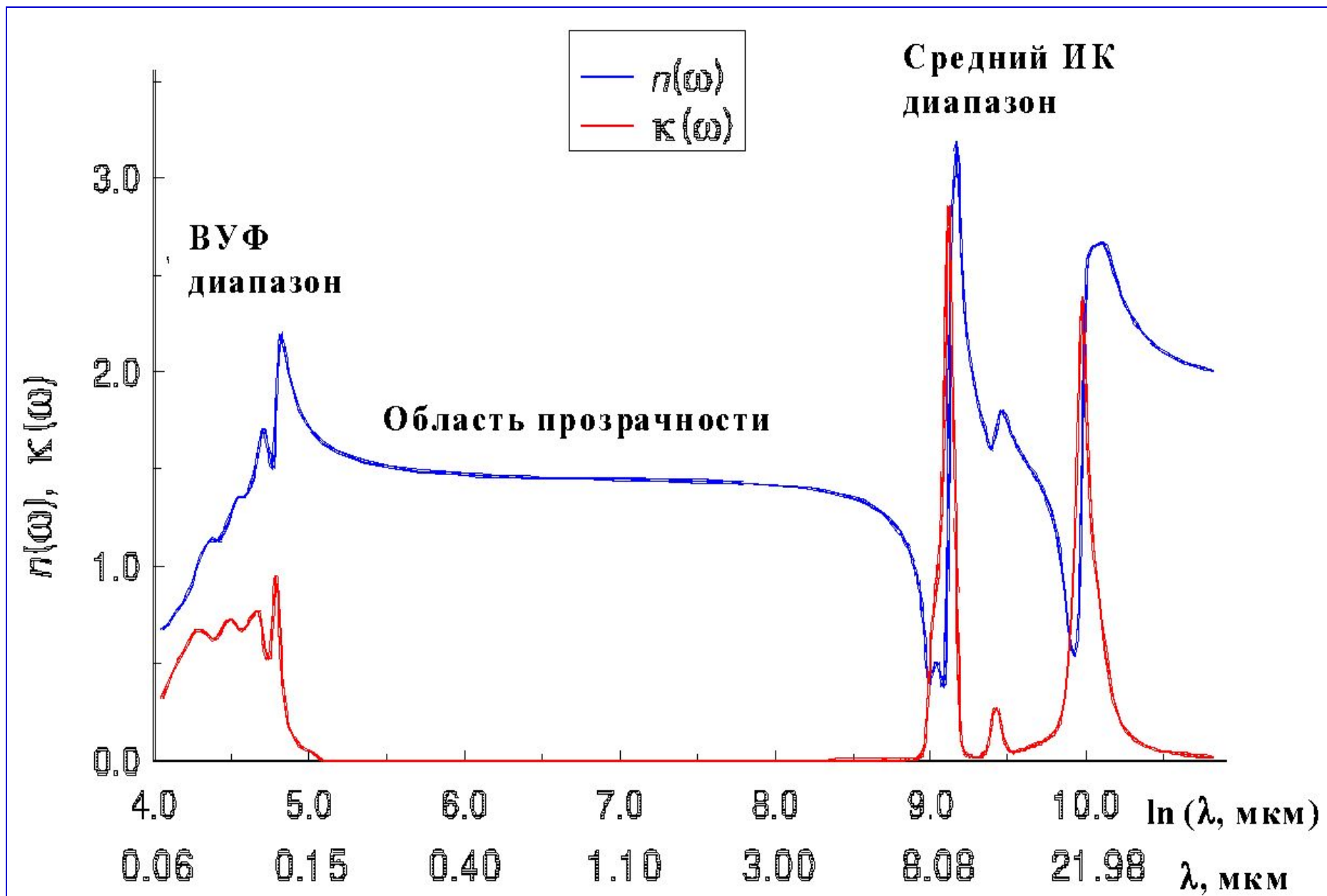
III.1. Феноменология (продолжение).

Картина дисперсии показателя преломления и показателя собственного поглощения в широком диапазоне длин волн, охватывающем не только область прозрачности, но и диапазоны фундаментального поглощения, гораздо более сложна. Она иллюстрируется следующим слайдом на примере данных для кварцевого стекла.

На этом слайде показано, что за пределами области нормальной дисперсии по обе ее стороны лежат области, в которых показатель преломления $n(\lambda)$ возрастает с длиной волны. Такие области принято называть областями "аномальной" дисперсии.

На слайде видно также, что положение мощных максимумов собственного поглощения соответствует центрам областей аномальной дисперсии, указывая на наличие глубокой внутренней взаимосвязи между явлениями поглощения и преломления.

Полный спектр оптических постоянных стеклообразного кремнезема.



III.2. Соотношения Крамерса-Кронига.

Наиболее общее описание внутренней взаимосвязи между оптическими постоянными в широком интервале частот дается интегральными соотношениями Крамерса-Кронига. Существуют четыре соотношения Крамерса-Кронига для оптических постоянных:

$$\varepsilon'(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\omega^* \varepsilon''(\omega^*)}{\omega^{*2} - \omega^2} d\omega^*,$$

$$\varepsilon''(\omega) = -\frac{2\omega}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{[\varepsilon'(\omega^*) - 1]}{\omega^{*2} - \omega^2} d\omega^*,$$

$$n(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\omega^* \kappa(\omega^*)}{\omega^{*2} - \omega^2} d\omega^*,$$

$$\kappa(\omega) = -\frac{2\omega}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{[n(\omega^*) - 1]}{\omega^{*2} - \omega^2} d\omega^*.$$

III.2. Соотношения Крамерса-Кронига (продолжение)

Существует также соотношение Крамерса-Кронига для фазового угла $\psi(\omega)$:

$$\psi(\omega) = -\frac{\omega}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\ln R(\omega^*)}{\omega^{*2} - \omega^2} d\omega^*$$

Следует подчеркнуть, что интеграл во всех соотношениях Крамерса-Кронига – это так называемый **интеграл в смысле главного значения по Коши**.

В соотношениях Крамерса-Кронига фигурируют две разных частоты:

(а) текущая частота ω , для которой производится вычисление оптической постоянной или функции; (б) частота ω^* , которая служит переменной интегрирования. Как видно, соотношения Крамерса-Кронига определяют численное значение одной оптической постоянной или функции через полный спектр второй оптической постоянной или функции от нуля до бесконечности.

Соотношения Крамерса-Кронига носят чрезвычайно общий характер и никак не связаны с составом и структурой каких-либо конкретных веществ. Поэтому они в равной мере применимы к веществам любого состава и в любых агрегатных состояниях.

III.3. Описание частотной зависимости оптических постоянных в явном виде: история.

III.3.1. Формула Зельмейера.

Первоначальный вид формулы Зельмейера (1871 г.):

$$n^2(\lambda) - 1 = \sum_{j=1}^J \frac{A_j \lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_j^2}$$

где $n(\lambda)$ - показатель преломления при длине волны λ , A_j - константы и λ_j - эффективные дисперсионные длины волн.

Формула принимает более простой вид путем замены длин волн на частоты:

$$\sum_{j=1}^J \frac{A_j \lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_j^2} = \sum_{j=1}^J \frac{A_j / \omega^2}{1/\omega^2 - 1/\omega_j^2} = \sum_{j=1}^J \frac{A_j / \omega^2}{(\omega^2 - \omega_j^2)/(\omega^2 \cdot \omega_j^2)} = \sum_{j=1}^J \frac{A_j \omega_j^2}{\omega^2 - \omega_j^2}$$

Отсюда

$$n^2(\omega) - 1 = \sum_{j=1}^J \frac{S_j}{\omega_j^2 - \omega^2}$$

где $S_j =$ - константы, имеющие смысл интенсивностей оптических переходов.

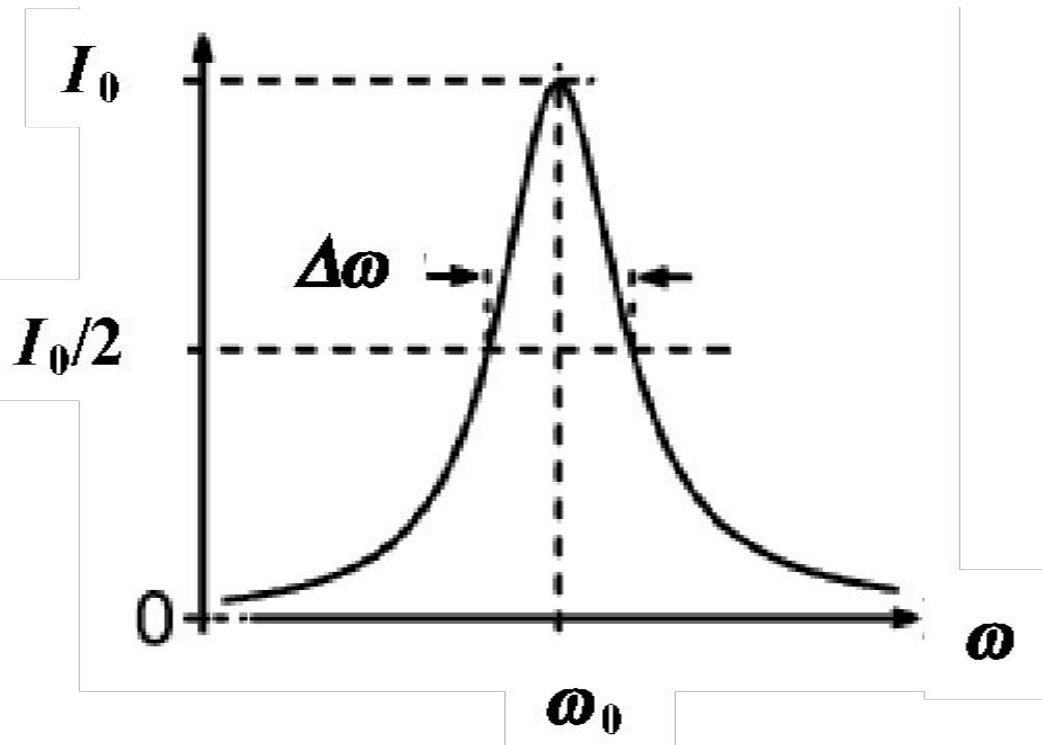
III.3. Описание частотной зависимости оптических постоянных в явном виде: история.

III.3.2. Контур линии поглощения в теории Лоренца .

В ранней теории поглощения Лоренца форма одиночной линии поглощения описывается следующим образом:

$$I(\omega) = I_0 \frac{\Gamma^2/4}{(\omega - \omega_0)^2 + \Gamma^2/4},$$

где $I(\omega)$ и I_0 – текущее (при частоте ω) и пиковое значения интенсивности линии соответственно, ω_0 – частота центра линии и Γ – ее полуширина (ширина $\Delta\omega$ при $I(\omega) = \frac{1}{2} I_0$). Такой контур линии поглощения принято называть **лоренцевым**.



IV. Классическая теория дисперсии (L. Lorenz, 1829–1891, H. Lorentz, 1853–1928, P. Drude, 1863–1906)

Исходная идея этой теории - анализ смещений связанного электрона по аналогии с колебаниями механического гармонического осциллятора Ньютона.

$$\frac{m d^2 x}{dt^2} + m \gamma \frac{dx}{dt} + k x = e E_0 \exp(i \omega t)$$

Здесь $e E_0 \cdot \exp(i \omega t)$ - вынуждающая сила, создаваемая электрической составляющей электромагнитного поля световой волны, e и m – заряд и масса электрона соответственно, E_0 – максимальная амплитуда электрической составляющей поля, ω – частота поля, t – время, x - смещение связанного электрона и γ - коэффициент затухания электронного осциллятора, играющий роль коэффициента трения.

Было получено аналитическое решение уравнения Ньютона для комплексного смещения $\hat{x}(\omega)$ связанного электрона, а его знание позволило далее выразить комплексную поляризуемость $\hat{a}(\omega)$ связанного электрона через это решение для смещения.

IV.1. Исходные положения и модели теории дисперсии.

IV.1.1. Частотная зависимость комплексной поляризуемости

Комплексное смещение связанного электрона:

$$\hat{x}(\omega) = \frac{eE_0}{m} \cdot \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega}$$

, где ω_0 – собственная частота осциллятора:

$$\omega_0 = \sqrt{\frac{k}{m} - (\gamma/2)^2}$$

Поляризуемость выражается через смещение следующим образом:

$$\hat{\alpha}(\omega) = \hat{\mu}(\omega) / E_0 = e \cdot \hat{x}(\omega) / E_0.$$

Отсюда следует частотно-зависимая поляризуемость электрона:

$$\hat{\alpha}(\omega) = \frac{e^2}{m} \cdot \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega}$$

Далее, поскольку $\hat{\varepsilon} = 1 + 4\pi N\hat{\alpha}$, остается лишь подставить сюда частотно-зависимую поляризуемость связанного электрона; результатом является начальная версия классической аналитической модели дисперсии диэлектрической проницаемости (модели ДрUDE).

IV.1. Исходные положения и модели теории дисперсии.

IV.1.2. Начальная версия модели Друде (модели дисперсии диэлектрической проницаемости при отсутствии локального поля).

На исходном этапе дисперсионное уравнение (модель) Друде для комплексной диэлектрической проницаемости, дополненное суммированием по видам связанных электронов, имело следующий вид:.

$$\hat{\varepsilon}(\omega) = 1 + \sum_{j=1}^J \frac{4\pi N_j e^2}{m} \cdot \frac{1}{\omega_j^2 - \omega^2 - i\gamma_j \omega}$$

где N_j , ω_j и γ_j – числа в единице объема, собственные частоты и коэффициенты затухания для набора из J осцилляторов, представляющих собой связанные электроны различных видов.

В модели Друде отношение $4\pi N_j e^2/m$ представляет собой абсолютную интенсивность j -го оптического перехода, которую удобно обозначить одной переменной S_j .

IV.1. Исходные положения и модели теории дисперсии.

IV.1.3. Модель Лоренц-Лорентца (модель дисперсии диэлектрической проницаемости с учетом локального поля).

Напряженность внешнего поля E и напряженность внутреннего поля в материале E_{int} могут и не совпадать, если $E_{int} = E + E_{loc}$ ($E_{loc} \neq 0$), где E_{loc} - локальное поле в материале.

Х. Лорентц вывел выражение для локального поля, создаваемого зарядами разных знаков на противоположных стенках полости вокруг частицы (\hat{P} - вектор поляризации). Такое значение E_{loc} называют полем (или поправкой) Лорентца.

$$E_{loc} = \frac{4\pi}{3} \hat{P}$$

В этом случае $E_{int} = E + \frac{4\pi}{3} \hat{P}$, и модель Друде преобразуется в модель Лоренц-Лорентца:

$$\frac{\hat{\epsilon}(\omega) - 1}{\hat{\epsilon}(\omega) + 2} = \frac{1}{3} \sum_{j=1}^J \frac{4\pi N_j e^2 / m}{\omega_{0j}^2 - \omega^2 - i\gamma_j \omega}$$

IV.1. Исходные положения и модели теории дисперсии.

IV.1.3. О модели Лоренц-Лорентца (продолжение).

В течение длительного времени было принято считать, что модель Лоренц-Лорентца является более строгой и точной по сравнению с моделью Друде.

В дальнейшем с помощью тщательно проведенных теоретических расчетов (Nozieres P., Pines D., Phys. Rev. 109 (1958) 762-781) было выяснено, что поправка Лорентца сильно завышает величину локального поля для веществ с не вполне ионным характером химической связи.

Поэтому в большинстве случаев (кроме, возможно, случая ионных кристаллов) всегда предпочтительнее использовать модель Друде, а не модель Лоренц-Лорентца.

IV.2. Классическая модель дисперсии диэлектрической проницаемости в современной науке.

IV.2.1. Уточнение физического смысла величин, входящих в параметр S_j модели Друде.

А. Случай электронных переходов (ВУФ, УФ или видимый диапазон).

Поведение электрона в твердом теле определяется эффективной массой m_j^* , зависящей от свойств материала и вида перехода (а не массой свободного электрона, как в исходных моделях Друде и Лоренц-Лорентца). Далее, как следует из квантовомеханического рассмотрения, вероятность перехода электрона при взаимодействии с квантом света на возбужденный уровень ниже 1.0. Поэтому в числитель выражения для интенсивности S_j потребовалось ввести вероятность оптического перехода $0 < f_j \leq 1$.

С учетом вышеизложенного для электронных переходов нужно принять

$$S_j = \frac{4\pi N_j e^2 f_j}{m_j^*}$$

IV.2. Классическая модель дисперсии диэлектрической проницаемости в современной науке.

IV.2.1. Уточнение физического смысла величин, входящих в параметр S_j модели Друде (продолжение).

Б. Случай колебательных переходов (ИК диапазон).

В отличие от случая электронов, колебательный осциллятор включает не менее двух частиц (атомов или ионов), сравнительно близких по массе.

Поэтому его поведение определяется их приведенной массой M , задаваемой выражениями

$$\frac{1}{M} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}, \quad M = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}.$$

Поэтому для колебательных переходов

$$S_j = \frac{4\pi N_j (Z_j e)^2 f_j}{M_j}$$

IV.2. Классическая модель дисперсии диэлектрической проницаемости в современной науке.

IV.2.2. Аппроксимация суммы вкладов наиболее высокочастотных осцилляторов одной константой.

Суммирование по всем видам осцилляторов неудобно для практики, так как экспериментальные данные всегда лежат в конечном диапазоне частот, не охватывающем значения ω_j всех осцилляторов. Поэтому удобно выделить сумму вкладов K самых высокочастотных осцилляторов, частоты ω_k которых далеки от анализируемого диапазона:

$$\hat{\varepsilon}(\omega) = 1 + \sum_{j=1}^J \frac{S_j}{\omega_j^2 - \omega^2 - i\gamma_j\omega} = 1 + \sum_{k=1}^K \frac{S_k}{\omega_k^2 - \omega^2 - i\gamma_k\omega} + \sum_{j=K+1}^J \frac{S_j}{\omega_j^2 - \omega^2 - i\gamma_j\omega}$$

Поскольку $\omega_k \gg \omega$, то вклады таких осцилляторов в диэлектрическую проницаемость при частотах ω являются практически бездисперсионными. Это позволяет заменить их сумму (вместе с единицей) одной константой, которая представляет собой высокочастотную диэлектрическую проницаемость, обозначаемую символом ε_∞ .

IV.2. Классическая модель дисперсии диэлектрической проницаемости в современной науке.

IV.2.3. Более современный вид модели Друде.

С учетом всего вышеизложенного уравнение модели Друде принимает наиболее употребительную сейчас компактную форму:

$$\hat{\varepsilon}(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \sum_{j=1}^J \frac{S_j}{\omega_{0j}^2 - \omega^2 - i\gamma_j \omega}$$

Действительная и мнимая части комплексной диэлектрической проницаемости при такой форме записи модели Друде приобретают следующий вид:

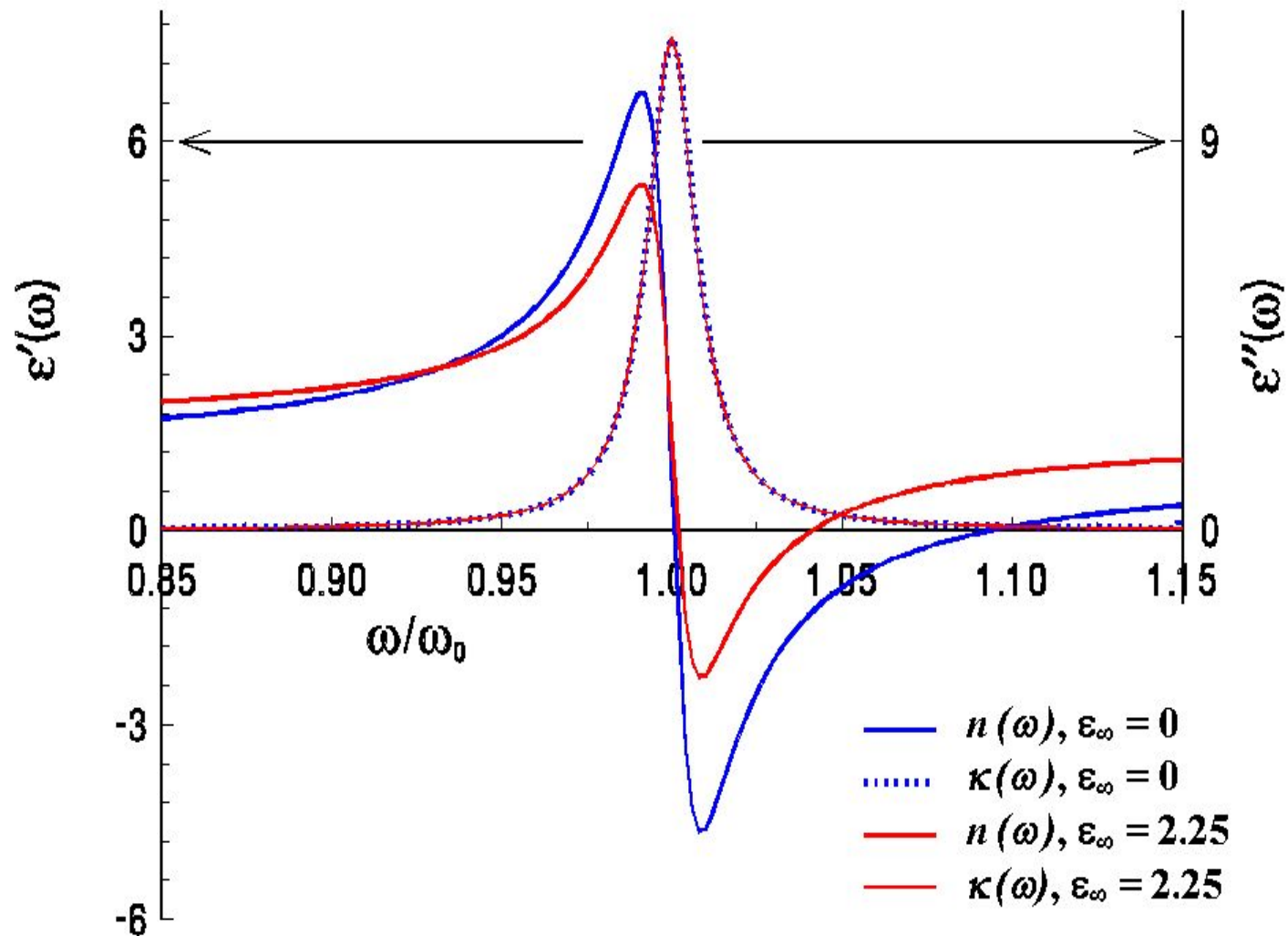
$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \sum_{j=1}^J \frac{S_j (\omega_{0j}^2 - \omega^2)}{(\omega_{0j}^2 - \omega^2)^2 + \gamma_j^2 \omega^2}$$

$$\varepsilon''(\omega) = \sum_{j=1}^J \frac{S_j \gamma_j \omega}{(\omega_{0j}^2 - \omega^2)^2 + \gamma_j^2 \omega^2}$$

Контуры резонансов действительной и мнимой частей

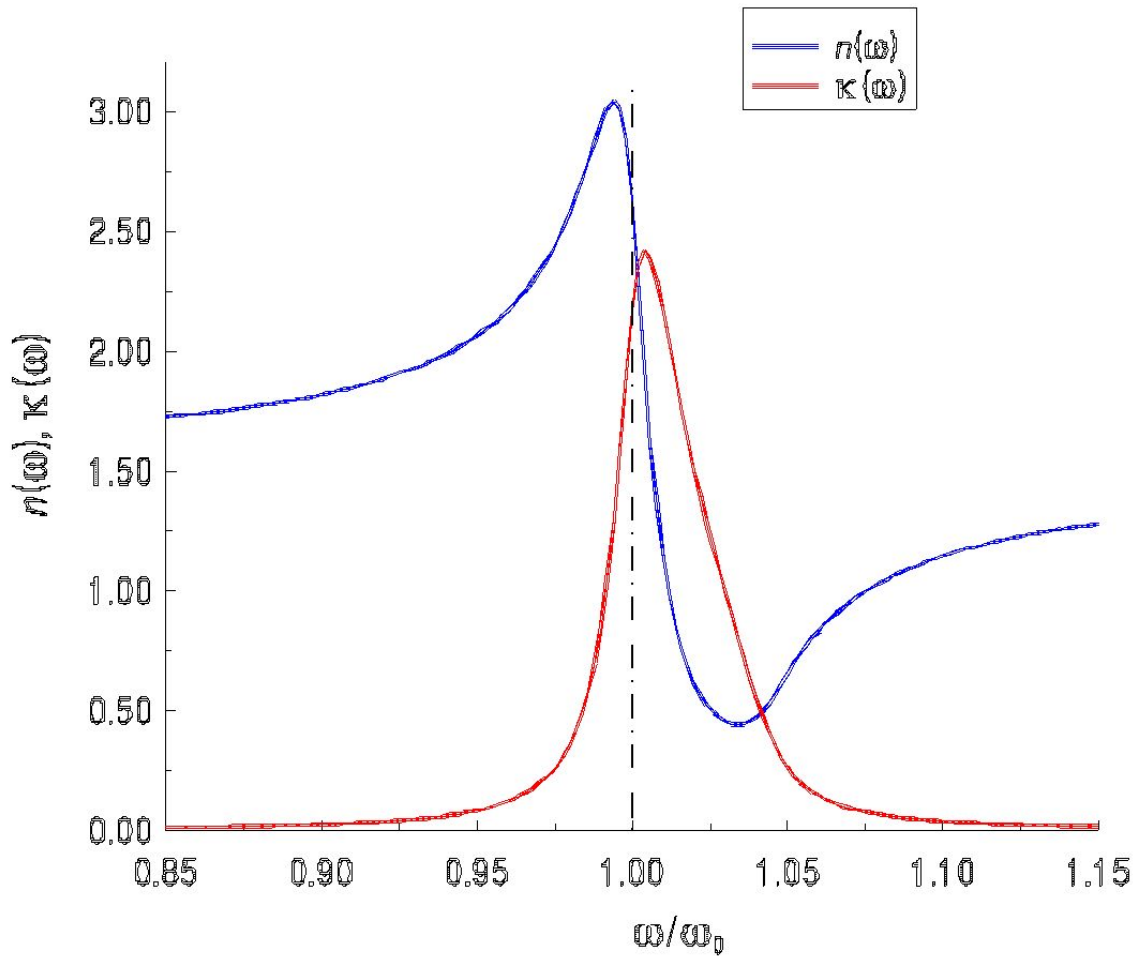
$\hat{\varepsilon}(\omega)$ для одного осциллятора.

Относительные значения интенсивности S/ω_0^2 и коэффициента затухания γ/ω_0 равны 0.2 и 0.0175 соответственно.



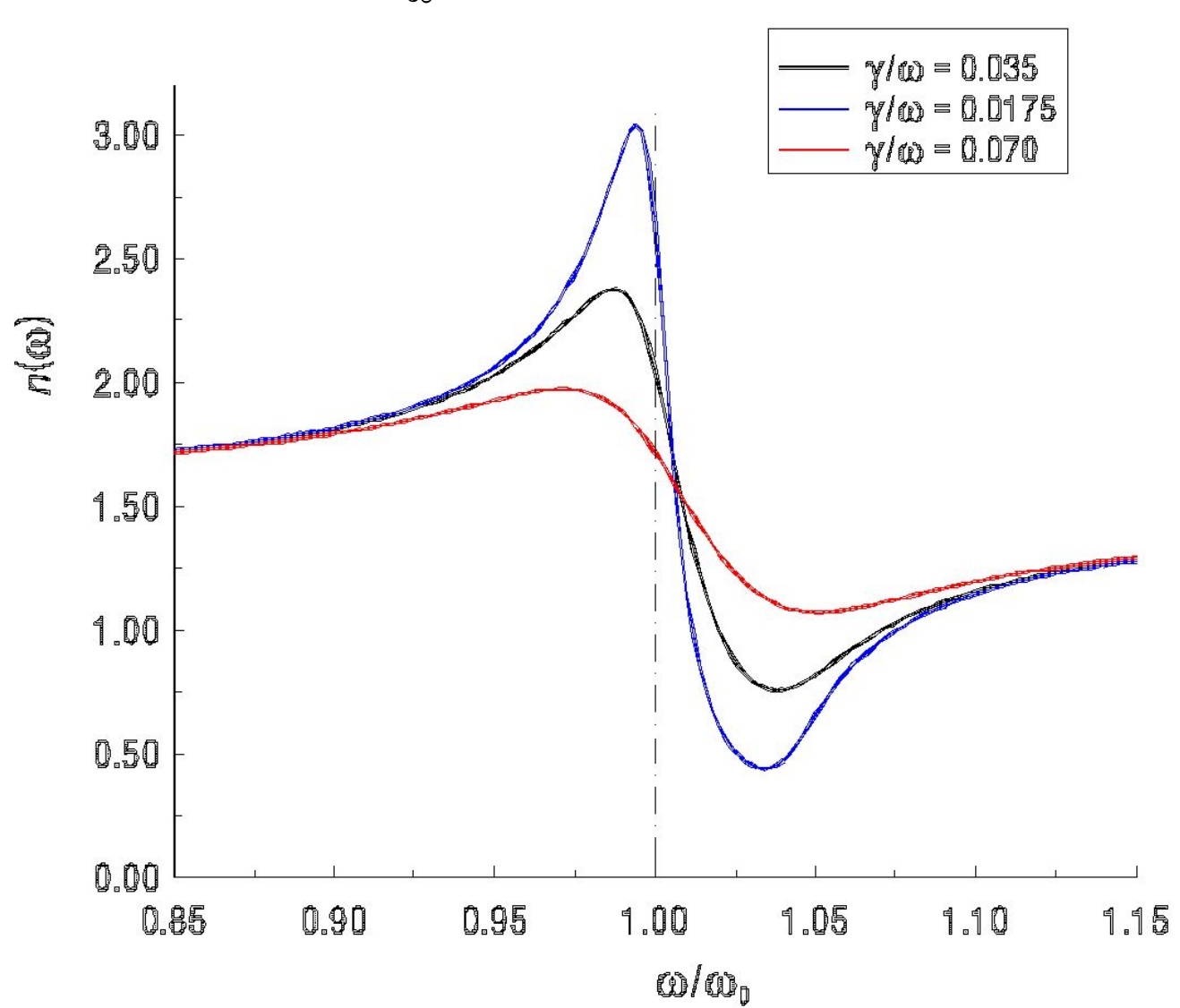
Контуры пиков $n(\omega)$ и $\kappa(\omega)$ вблизи частоты ω_0 единственного осциллятора ($J = 1$).

Относительные значения других параметров: $S / \omega_0^2 = 0.20$, $\gamma / \omega_0 = 0.0175$, $\mathcal{E}_\infty = 2.25$.

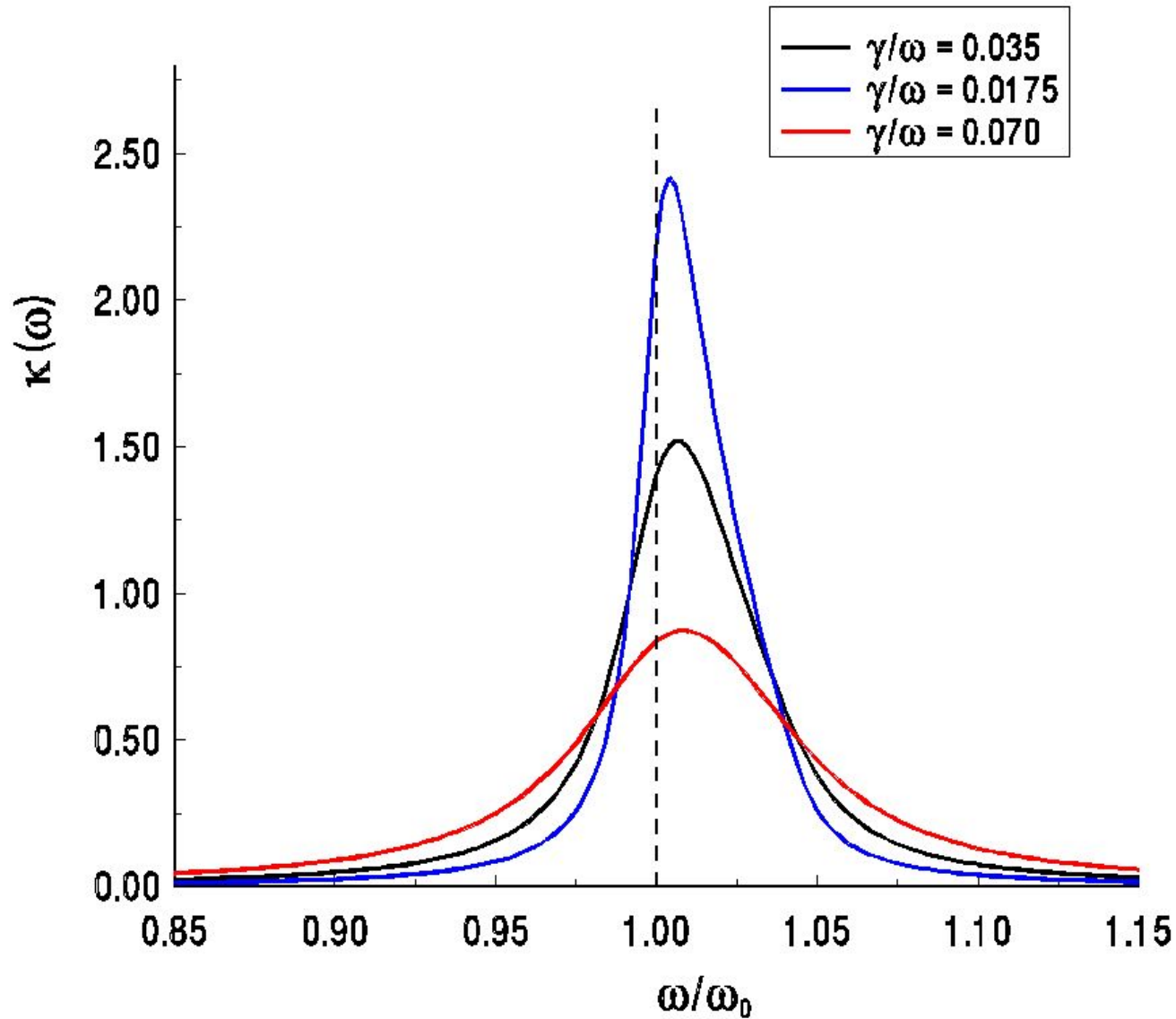


Изменение контуров максимумов $n(\omega)$ вблизи частоты ω_0 осциллятора при вариации коэффициента затухания.

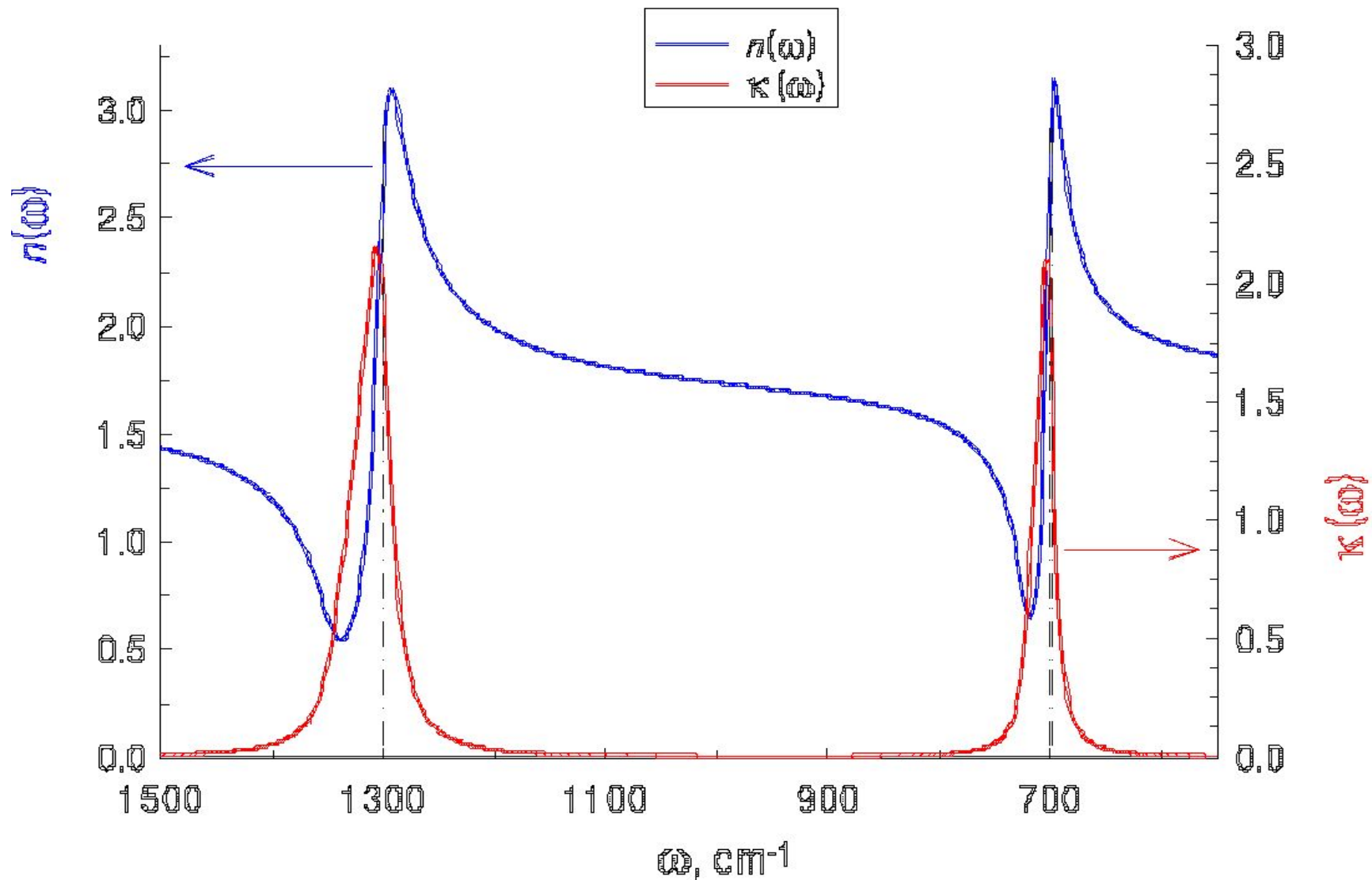
Значения S/ω_0^2 и ε_∞ те же, что и на предыдущем слайде.



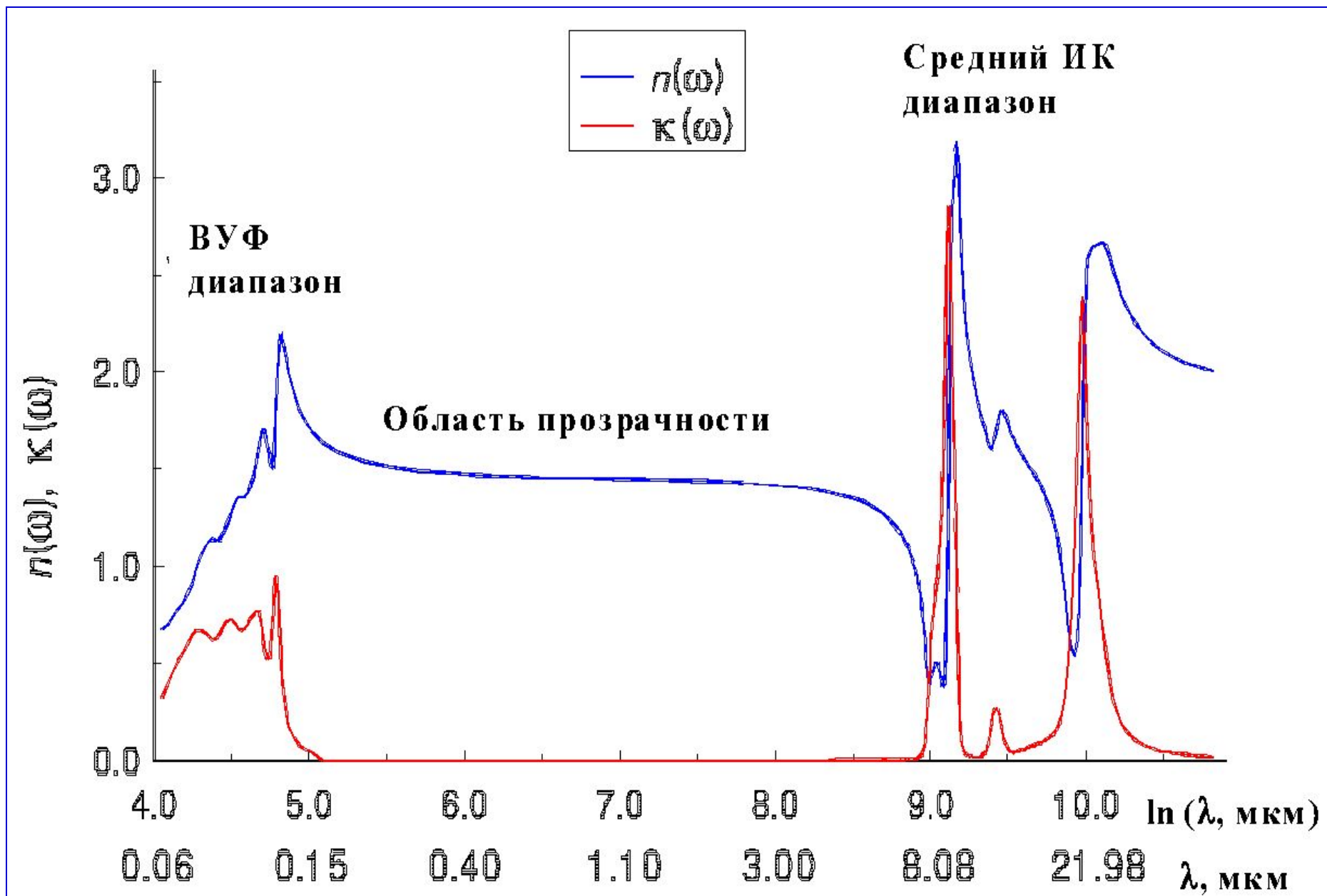
Изменение контуров максимумов $\kappa(\omega)$ вблизи частоты ω_0 осциллятора при вариации значений коэффициента затухания.



Частотные зависимости $n(\omega)$ и $\kappa(\omega)$, задаваемые двумя осцилляторами с частотами 700 и 1300 cm^{-1} . $\epsilon_{\infty} = 2.72$.



Полный спектр оптических постоянных стеклообразного кремнезема.



**Тема 2.3. Закономерности,
определяющие специфику оптических
свойств стекол, и количественное
описание дисперсии их оптических
ПОСТОЯННЫХ**

V. Влияние специфики структуры стекол на их оптические свойства.

V.1. Неупорядоченность структуры как главная особенность стеклообразного состояния.

Вид неупорядоченности структуры, проявляющийся в непрерывных малых вариациях параметров микрогеометрии материала по мере удаления от любой точки, принятой за начало отсчета, играет основополагающую роль в формировании специфических особенностей оптики и спектроскопии стеклообразных материалов. Этот факт служит основой для базовой модели строения стекла – модели **непрерывной неупорядоченной сетки**.

В рамках этой модели структура твердого тела анализируется с помощью трех пространственных масштабов, получивших наименования **ближнего, среднего и дальнего порядков** (здесь слово «порядок» не означает обязательного наличия упорядоченности структуры). В идеальных кристаллических решетках полная упорядоченность имеет место на всех трех шкалах. В стеклах ситуация более сложна.

V.1. Неупорядоченность структуры как главная особенность стеклообразного состояния.

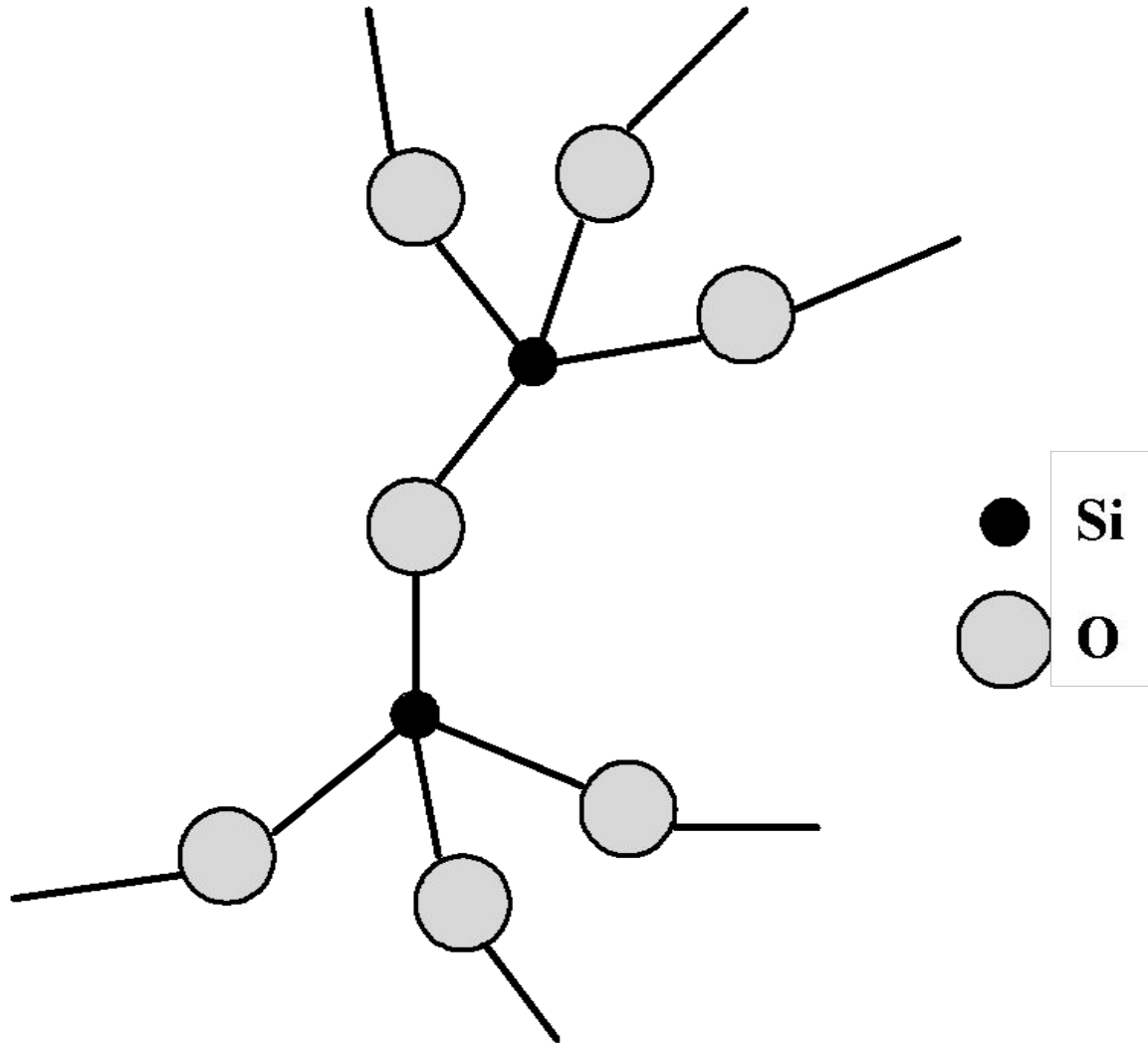
V.1.1. Понятия ближнего, среднего и дальнего порядка.

Шкала ближнего порядка охватывает область пространства, в которую укладывается простейшая структурная единица материала, связанная с такой же соседней единицей. Эта шкала отвечает расстояниям около 3 - 5 ангстрем от некоторого атома, выбранного в качестве точки начала отсчета. Примером служит фрагмент сетки кремнезема, структурной единицей которого является тетраэдр $\text{SiO}_{4/2}$. Фрагмент, соответствующий шкале расстояний ближнего порядка, включает два таких тетраэдра (см. следующий слайд).

Шкала среднего порядка отвечает расстояниям до 15-25 ангстрем от атома, выбранного в качестве точки начала отсчета. В область пространства, охватываемой шкалой среднего порядка, укладываются более сложные структурные мотивы, образуемые простейшими структурными единицами. В кремнеземе такими мотивами являются кольца из тетраэдров $\text{SiO}_{4/2}$.

Шкала дальнего порядка соответствует расстояниям свыше 25 ангстрем от атома, выбранного в качестве точки начала отсчета.

Структура кремнезема: фрагмент, соответствующий шкале расстояний ближнего порядка.



V.1. Неупорядоченность структуры как главная особенность стеклообразного состояния.

V.1.3. Параметры ближнего порядка в кремнеземе.

Ближний порядок в кремнеземе описывается с помощью следующих параметров:

1. Межатомное расстояние, l (Si-O).
2. Валентный угол при центральном атоме тетраэдра, α (O-Si-O).
3. Валентный угол при атоме кислорода, β (Si-O-Si).
4. Торсионный угол, δ (угол поворота второго тетраэдра относительно первого путем вращения вокруг оси связи Si-O).

В кварцевом стекле межатомные расстояния и углы O-Si-O практически не изменяются по сравнению с кристаллическими решетками (см. следующий слайд). Напротив, углы Si-O-Si и торсионные углы в стекле характеризуются широкими распределениями. Вариации этих углов создают неопределенность в положениях следующих связанных с ними атомов по отношению к центральному атому кремния первого тетраэдра, что ведет к заметной степени разупорядочения структуры.

Таким образом, структура стекла на масштабе ближнего порядка не является ни полностью упорядоченной, ни полностью разупорядоченной.

V.1. Неупорядоченность структуры как главная особенность стеклообразного состояния.

V.1.3. Параметры ближнего порядка в кремнеземе (продолжение).

Параметр	Значение/вариации	
	В кристаллах (α - и β -кварц, β -кристобалит)	В кварцевом стекле
l (Si-O)	$\sim 1.61 \text{ \AA}$	$\sim 1.61 \text{ \AA}$
$\angle \alpha$ (O-Si-O)	$\sim 109.5^\circ$	$\sim 109.5^\circ$
$\angle \beta$ (Si-O-Si)	$\sim 143^\circ$	от 120° до 180° (максимум при $\sim 143^\circ$)
$\angle \delta$	Фиксированное значение (зависит от модификации)	Равномерное распределение от 0° до 60°

V.1. Неупорядоченность структуры как главная особенность стеклообразного состояния.

V.1.4. Средний и дальний порядок в кремнеземе.

В область **среднего порядка** укладываются более сложные структурные мотивы; в кремнеземе такими мотивами являются кольца из тетраэдров $\text{SiO}_{4/2}$. В кварце и кристобалите все кольца образованы шестью тетраэдрами. Для кварцевого стекла постоянное число тетраэдров в кольце не соблюдается и возникает **статистика колец**, то есть распределение колец по числу атомов в них от четырех до восьми. Статистика колец еще больше увеличивает неупорядоченность сетки в целом, так как положение каждого атома, отстоящего от точки начала отсчета на расстояние шкалы среднего порядка, становится по отношению к этой точке еще более неопределенным.

При переходе к шкале **дальнего порядка** взаимное положение атома в точке начала отсчета и атомов, отделенных от него расстояниями этой шкалы, оказываются вообще нескоррелированными. Поэтому структура стеклообразной сетки на масштабе дальнего порядка является полностью неупорядоченной.

V.2. Следствия неупорядоченности структуры для оптических свойств.

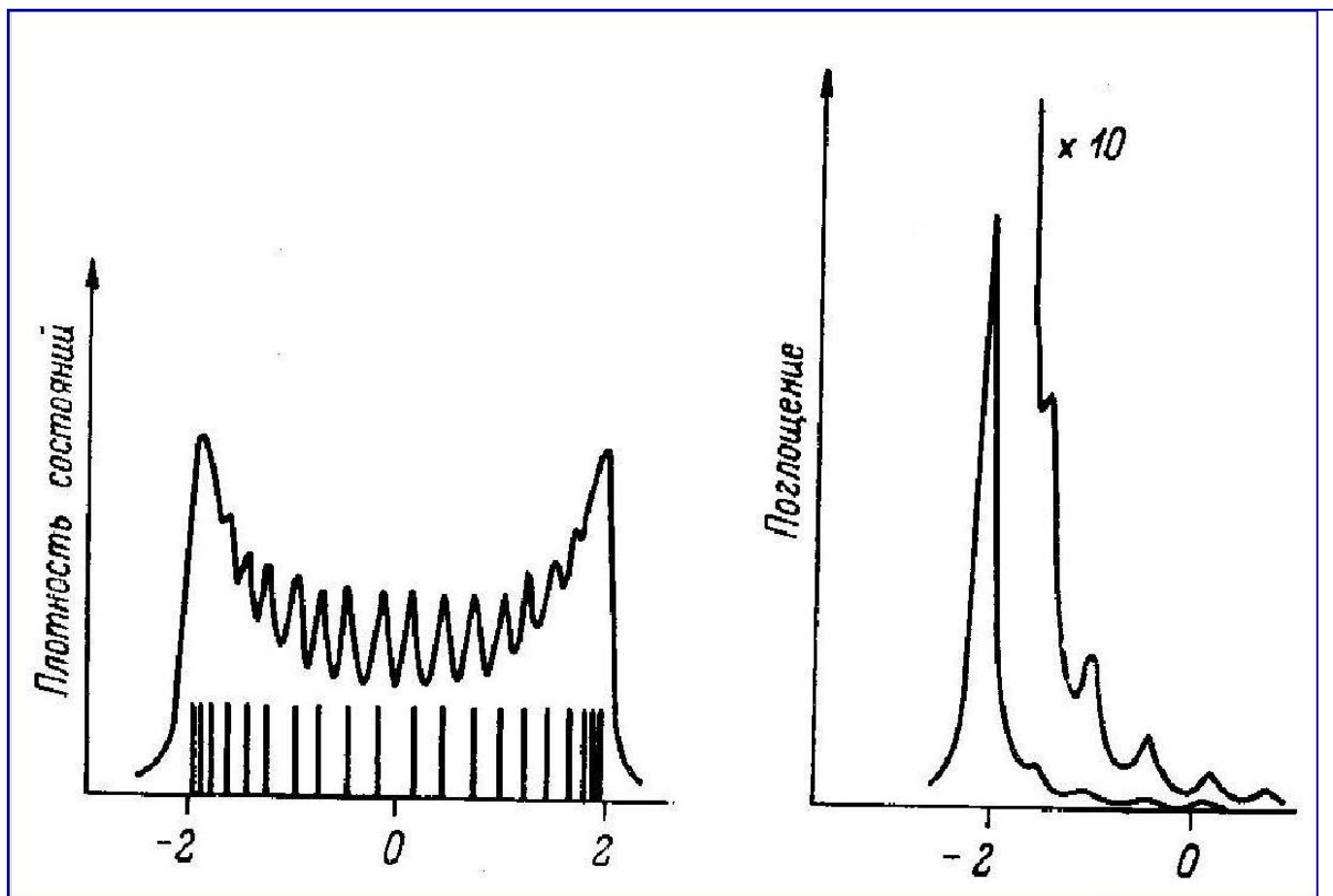
V.2.1. Общие положения.

Изложенная выше общая схема структуры стекла определяет принципиальные отличия оптических свойств стекол от свойств кристаллов.

1. Неупорядоченность структуры стекла обеспечивает полную изотропность всех его свойств и соответственно оптическую однородность стекол, лишенных технологических дефектов.
2. Неупорядоченность структуры ведет к активации всего спектра плотности колебательных состояний полимерной цепочки (см. следующий слайд).
3. Неупорядоченность структуры ведет к уширению спектральных линий за счет случайного распределения частот соответствующих оптических возбуждений, вызываемого случайным характером электрического и силового полей. Для электронных возбуждений, локализованных на объектах атомных размеров, это - хорошо известный эффект неоднородного уширения. Для колебательных возбуждений картина несколько более сложна, однако и в этом случае, как было показано позднее, в итоге также возникает уширение спектральных полос за счет случайного распределения частот колебаний.

Особенности линейного отклика неупорядоченных твердых тел на воздействие электромагнитного поля

Спектр плотности колебательных состояний цепочки из 20 атомов и соответствующие изменения интенсивностей поглощения по мере удаления от края колебательной зоны



V.2. Следствия неупорядоченности структуры для оптических свойств.

V.2.2. Эмпирическое описание уширенных контуров полос поглощения.

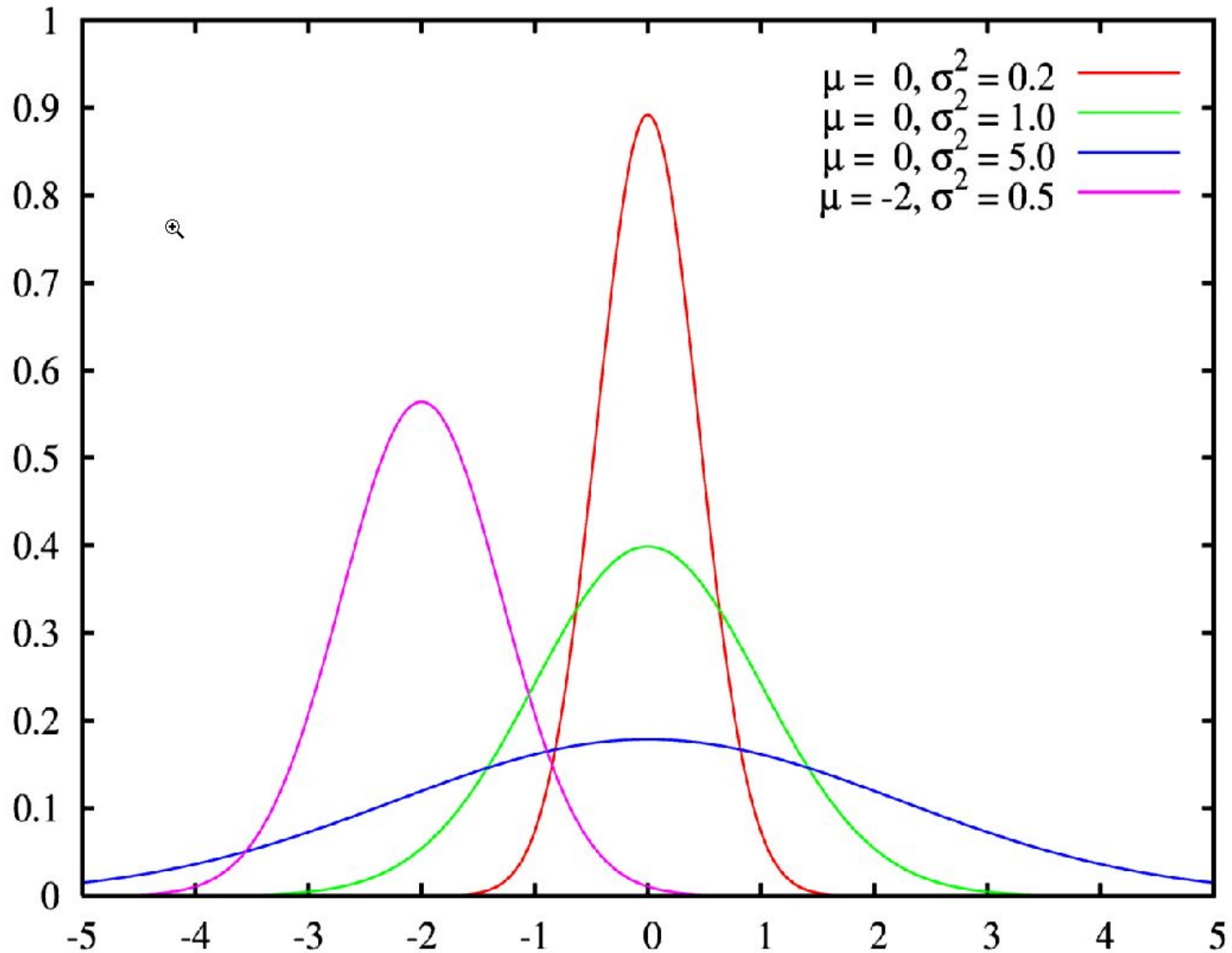
Простейший вариант: использовалось представление контура полосы поглощения с помощью плотности вероятности **нормального (гауссова) распределения**:

$$p(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left[-(x - \mu)^2 / 2\sigma^2\right],$$

где μ - центр распределения и σ - среднеквадратичное отклонение. Величина σ^2 именуется также дисперсией распределения. График функции $p(x)$, имеющий вид максимума с широкой вершиной и более крутыми крыльями, чем у лоренцевой функции, показан на следующем слайде.

Для описания неоднородно уширенных полос использовались и другие (в том числе асимметричные) функции, но все они также носили эмпирический характер.

Форма максимумов плотности вероятности гауссова распределения при различных значениях дисперсии распределения σ^2



V.2. Следствия неупорядоченности структуры для оптических свойств.

V.2.2. Эмпирическое описание уширенных контуров полос поглощения (продолжение).

Основываясь на уравнении для плотности вероятности гауссова распределения, гауссов контур полосы в спектре коэффициента поглощения записывается в виде:

$$\alpha(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left[-(\omega - \omega_0)^2 / 2\sigma^2\right],$$

где роль переменной играет текущая частота ω , положение центра полосы ω_0 занимает место центра распределения, а среднеквадратичное отклонение σ определяет половину полуширины полосы. Такое переобозначение параметров носит чисто формальный характер; при этом коэффициент затухания γ , определяющий время жизни возбужденного состояния, вообще не участвует в уравнении. Поэтому данное уравнение следует считать чисто эмпирическим. Однако стандартные методы разложения сложного оптического спектра на полосы, использующие гауссов контур этих полос, широко используются до сих пор.

V.3. Дисперсионное уравнение для комплексной диэлектрической проницаемости стекол (модель свертки).

Для строгого учета влияния распределения осцилляторов по частоте при разупорядочении материала на вид уравнения для диэлектрической проницаемости плотность вероятности гауссова распределения была использована только для представления распределений числа осцилляторов по частоте.

$$dN_j(x) = \frac{N_j}{\sqrt{2\pi}\sigma_j} \exp\left[-(x - \omega_j)^2 / 2\sigma_j^2\right] dx$$

Затем эти распределения были введены в модель Друде. Так была получена аналитическая модель дисперсии комплексной диэлектрической проницаемости стекол, учитывающая влияние разупорядочения структуры на ширину полос:

$$\hat{\varepsilon}(\omega) = \varepsilon_\infty + \sum_{j=1}^J \frac{S_j}{\sqrt{2\pi}\sigma_j} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\exp\left[-(x - \omega_j)^2 / 2\sigma_j^2\right]}{x^2 - \omega^2 - i\gamma_j\omega} dx$$

Говоря языком математики, эта модель содержит **свертку** лоренцевой и гауссовой функций. Поэтому для краткости модель дисперсии комплексной диэлектрической проницаемости стекол, описываемую этим уравнением, называют **моделью свертки**.

V.3. К выводу модели свертки для стекол.

В случайно разупорядоченной среде плотность состояний осцилляторов j -го вида должна выражаться через плотность гауссова распределения вероятности:

$$\frac{1}{N_j} \cdot \frac{dN_j(x)}{dx} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_j} \exp\left[-(x - \omega_j)^2 / 2\sigma_j^2\right],$$

где x - переменная частота осцилляторов, ω_j - частота центра распределения числа осцилляторов j -ого вида и σ_j - среднеквадратичное отклонение. Тогда число осцилляторов j -ого вида, возбуждаемых в интервале частот от x до $x+dx$, равно

$$dN_j(x) = \frac{N_j}{\sqrt{2\pi}\sigma_j} \cdot \exp\left[-(x - \omega_j)^2 / 2\sigma_j^2\right] dx$$

Вклад в интенсивность S_j части осцилляторов j -ого вида, возбуждаемых в интервале $x+dx$:

$$dS_j(x) = \frac{S_j}{\sqrt{2\pi}\sigma_j} \cdot \exp\left[-(x - \omega_j)^2 / 2\sigma_j^2\right] dx$$

Подставляя данное выражение в классическую модель, получаем вклад этой части осцилляторов j -ого вида в комплексную диэлектрическую проницаемость при произвольной текущей частоте ω :

$$d\hat{\epsilon}_j(x, \omega) = \frac{S_j}{\sqrt{2\pi}\sigma_j} \frac{\exp\left[-(x - \omega_j)^2 / 2\sigma_j^2\right] dx}{x^2 - \omega^2 - i\gamma_j\omega}$$

Путем интегрирования этого вклада по переменной x получаем полный вклад j -го осциллятора в комплексную диэлектрическую проницаемость при всех частотах:

$$\Delta\hat{\epsilon}_j(\omega) = \frac{S_j}{\sqrt{2\pi}\sigma_j} \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\exp\left[-(x - \omega_j)^2 / 2\sigma_j^2\right] dx}{x^2 - \omega^2 - i\gamma_j\omega}$$

Далее из суммирования по всем осцилляторам следует аналитическая модель диэлектрической проницаемости стекообразных твердых тел (модель свертки).

V.3. Дисперсионное уравнение для комплексной диэлектрической проницаемости стекол (аналитическая модель свертки - продолжение 1).

В модели свертки каждый осциллятор характеризуется уже четырьмя параметрами, а не тремя, как в случае классических моделей:

- Интенсивность осциллятора S_j и его коэффициент затухания γ_j сохраняют в модели свертки точно тот же физический смысл, что и в исходной классической модели.
- Физический смысл параметра, сохраняющего обозначение ω_j , изменяется – здесь это уже не собственная частота осциллятора (она становится переменной интегрирования x), а центральная частота распределения осцилляторов.
- Новый четвертый параметр σ_j , появляющийся в модели свертки – это среднеквадратичное отклонение для распределения осцилляторов, характеризующее половину полуширины его максимума.

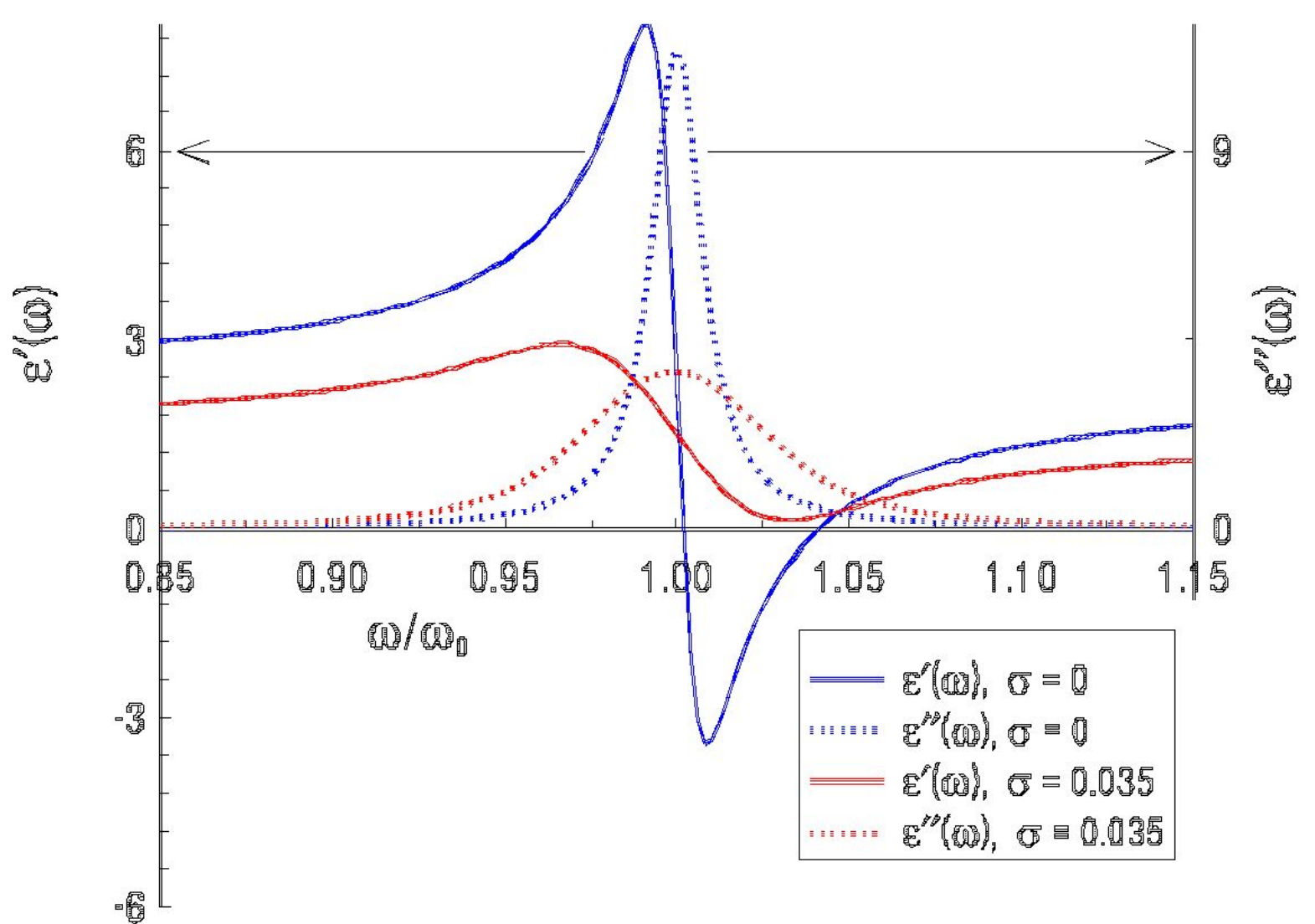
V.3. Дисперсионное уравнение для комплексной диэлектрической проницаемости стекол (аналитическая модель свертки - продолжение 2).

Действительная и мнимая части комплексной диэлектрической проницаемости, задаваемой моделью свертки, имеют следующий вид:

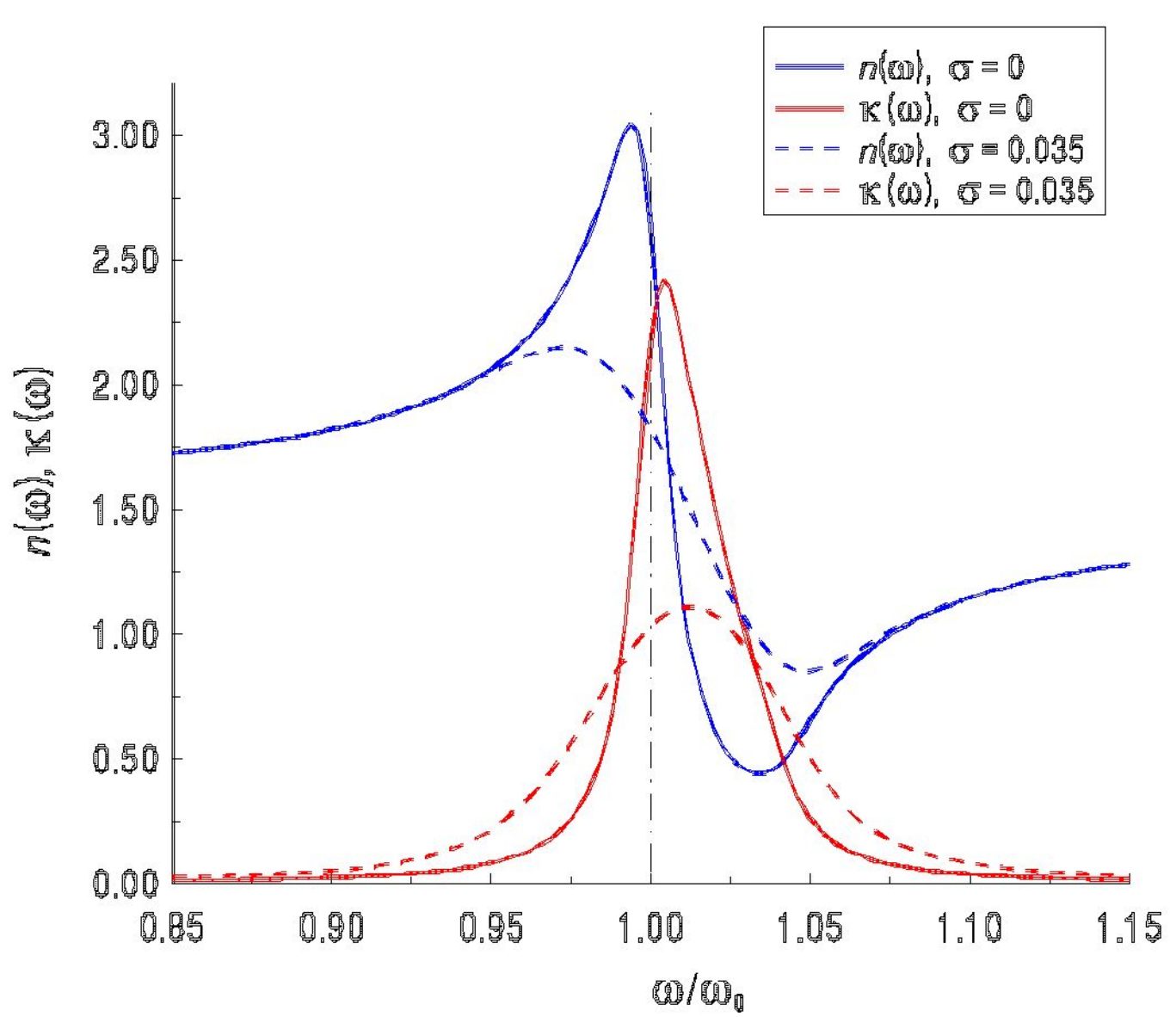
$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \sum_{j=1}^J \frac{S_j}{\sqrt{2\pi} \sigma_j} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\exp\left[-(x - \omega_j)^2 / 2\sigma_j^2\right] \cdot (x^2 - \omega^2)}{(x^2 - \omega^2)^2 + \gamma_j^2 \omega^2} dx$$

$$\varepsilon''(\omega) = \sum_{j=1}^J \frac{S_j}{\sqrt{2\pi} \sigma_j} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\exp\left[-(x - \omega_j)^2 / 2\sigma_j^2\right] \cdot \gamma_j \omega}{(x^2 - \omega^2)^2 + \gamma_j^2 \omega^2} dx$$

Сравнение контуров действительной и мнимой частей комплексной диэлектрической проницаемости вблизи частоты ω_0 осциллятора при значениях σ / ω_0 , равных нулю и 0.035.



Сравнение контуров $n(\omega)$ и $\kappa(\omega)$ вблизи частоты ω_0 осциллятора при значениях σ/ω_0 , равных нулю и 0.035.



VI. Методы количественной обработки оптико-спектроскопических данных.

При значениях показателя поглощения свыше 0.0001 прямое измерение значений показателя преломления становится невозможным (слишком мало энергии излучения спектрального источника начинает проходить через измерительную призму). При значениях показателя поглощения свыше 0.001 становится невозможным и надежное измерение характеристик поглощения.

В этих условиях единственной надежно измеряемой оптической функцией становится энергетический коэффициент отражения, зависящий от обеих оптических постоянных. Однако при измерении коэффициента отражения исследователь получает для каждого конкретного значения частоты одно уравнение с двумя неизвестными.

Таким образом, задача не имеет решения без привлечения независимой дополнительной информации. Отсюда возникает необходимость в специальных методах извлечения информации об оптических постоянных из «сырых» экспериментальных данных о коэффициенте отражения.

VI.1. Методы двух углов и двух поляризаций.

Для малых значений показателя поглощения существуют два метода прямого вычисления оптических постоянных из данных о коэффициенте отражения при одной и той же частоте и наклонном падении луча.

Метод двух углов основан на измерении коэффициента отражения при одной и той же поляризации луча, но при двух существенно различных и притом далеких от нормали углах падения.

Метод двух поляризаций основан на измерении коэффициента отражения при одном и том же угле падения, но при двух разных поляризациях луча.

Таким образом, оба метода позволяют получить для каждого конкретного значения частоты два уравнения с двумя неизвестными, которые таким образом могут быть решены относительно оптических постоянных.

Эти методы достаточно успешно применяются в интервале значений показателя поглощения от 0.0001 до 0.01. Однако при существенно больших значениях показателя поглощения погрешность расчета по порядку величины приближается к самим вычисляемым значениям оптических постоянных.

VI.2. Метод Крамерса-Кронига.

Метод Крамерса-Кронига базируется на использовании соотношения Крамерса-Кронига для фазового угла:

$$\psi(\omega) = -\frac{\omega}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\ln R(\omega^*)}{\omega^{*2} - \omega^2} d\omega^*$$

Оно предусматривает интегрирование от нуля до бесконечности, а спектр отражения $R(\omega)$ известен только в конечном диапазоне частот. Поэтому интеграл в соотношении Крамерса-Кронига разбивается на три:

$$\psi(\omega) = -\frac{\omega}{\pi} \int_0^a \frac{\ln R(\omega^*)}{\omega^{*2} - \omega^2} d\omega^* - \frac{\omega}{\pi} \int_a^b \frac{\ln R(\omega^*)}{\omega^{*2} - \omega^2} d\omega^* - \frac{\omega}{\pi} \int_b^{\infty} \frac{\ln R(\omega^*)}{\omega^{*2} - \omega^2} d\omega^* .$$

Средний из этих интегралов соответствует измеренному диапазону частот

$$a \leq \omega \leq b$$

Для первого и третьего интегралов, соответствующих неизмеряемым спектральным диапазонам $0 \leq \omega < a$ и $b < \omega < \infty$, подбираются модельные функции, задающие ожидаемую дисперсию в этих диапазонах.

VI.2. Метод Крамерса-Кронига (продолжение 1).

В области энергий свыше 30 eV вид $R(\omega)$ часто аппроксимируется степенной функцией

$$R^{\text{mod}}(\omega) = C\omega^{-k} \quad ,$$

где C – константа, а показатель степени k подбирается в пределах $3 < k < 4$.

Уточнение вида модельных функций и значений их параметров производится с помощью привязочных точек, для которых значения фазового угла известны (так, в области высокой прозрачности фазовый угол по определению равен нулю).

В литературе описано множество версий метода Крамерса-Кронига, различающихся выбором модельных функций, спектральной областью применения и степенью надежности вычисления значений оптических постоянных.

VI.2. Метод Крамерса-Кронига (продолжение 2).

Значения фазового угла, полученные с помощью соотношения Крамерса-Кронига, используются вместе со значениями $R(\omega)$ для расчета спектров оптических постоянных:

$$n(\omega) = \frac{[1 - R(\omega)]}{[1 + R(\omega) - 2\sqrt{R(\omega)}\cos\psi(\omega)]}$$

$$\kappa(\omega) = \frac{-2\sqrt{R(\omega)}\sin\psi(\omega)}{[1 + R(\omega) - 2\sqrt{R(\omega)}\cos\psi(\omega)]}$$

Результаты применения метода Крамерса-Кронига ограничиваются спектрами оптических постоянных. Если требуются также значения частот и интенсивностей индивидуальных полос в сложном спектре мнимой части диэлектрической проницаемости, приходится разлагать этот спектр на полосы с помощью какого-то другого, независимого метода разложения.

Привлечение второго метода повышает итоговую погрешности расчета - погрешности метода Крамерса-Кронига и метода разложения сложного спектра суммируются.

VI.3. Метод дисперсионного анализа.

Метод дисперсионного анализа использует конкретную аналитическую модель дисперсии комплексной диэлектрической проницаемости, выбираемую исследователем как наиболее подходящую для исследуемого материала.

С помощью этой модели вычисляется **начальный модельный спектр** отражения (или поглощения) при произвольно взятых значениях параметров этой модели. **Сущность последующей вычислительной процедуры состоит в минимизации отклонений модельного спектра от экспериментального в ходе итерационного процесса вариации всех параметров модели.**

Отклонения модельного спектра от экспериментального количественно характеризуются с помощью какой-либо **функции невязки Q** , например:

$$Q = \sqrt{\frac{1}{b-a} \int_a^b [R_{\text{mod}}(\omega) - R_{\text{exp}}(\omega)]^2 d\omega}$$

где a и b – границы частотного диапазона, занимаемого анализируемым спектром. Принципиальная схема работы компьютерной программы дисперсионного анализа приведена на следующем слайде.

VI.3. Метод дисперсионного анализа (продолжение).

Указанная функция невязки представляет собой среднеквадратичную ошибку, усредненную по всему спектру. Отсюда следует условие достижения наивысшего возможного качества подгонки этого спектра:

$$Q < \Delta R_{\text{exp}}, \text{ где } \Delta R_{\text{exp}} - \text{случайная ошибка измерения.}$$

Достоинство метода дисперсионного анализа заключается в том, что и спектры оптических постоянных, и значения параметров полос сложного спектра **рассчитываются в ходе одной и той же вычислительной процедуры**. Следовательно, погрешности расчета всех искомых величин определяются только погрешностью самой этой процедуры, то есть никакого суммирования погрешностей различных методов не происходит.

Это преимущество метода дисперсионного анализа по сравнению с методом Крамерса-Кронига иллюстрируется схемой, представленной на следующем слайде.

Важно также, что результаты применения метода дисперсионного анализа, в отличие от метода Крамерса-Кронига, практически нечувствительны к локальным ошибкам анализируемого спектра отражения.

Схема, сравнивающая виды и пути получения информации с помощью методов дисперсионного анализа и Крамерса-Кронига.

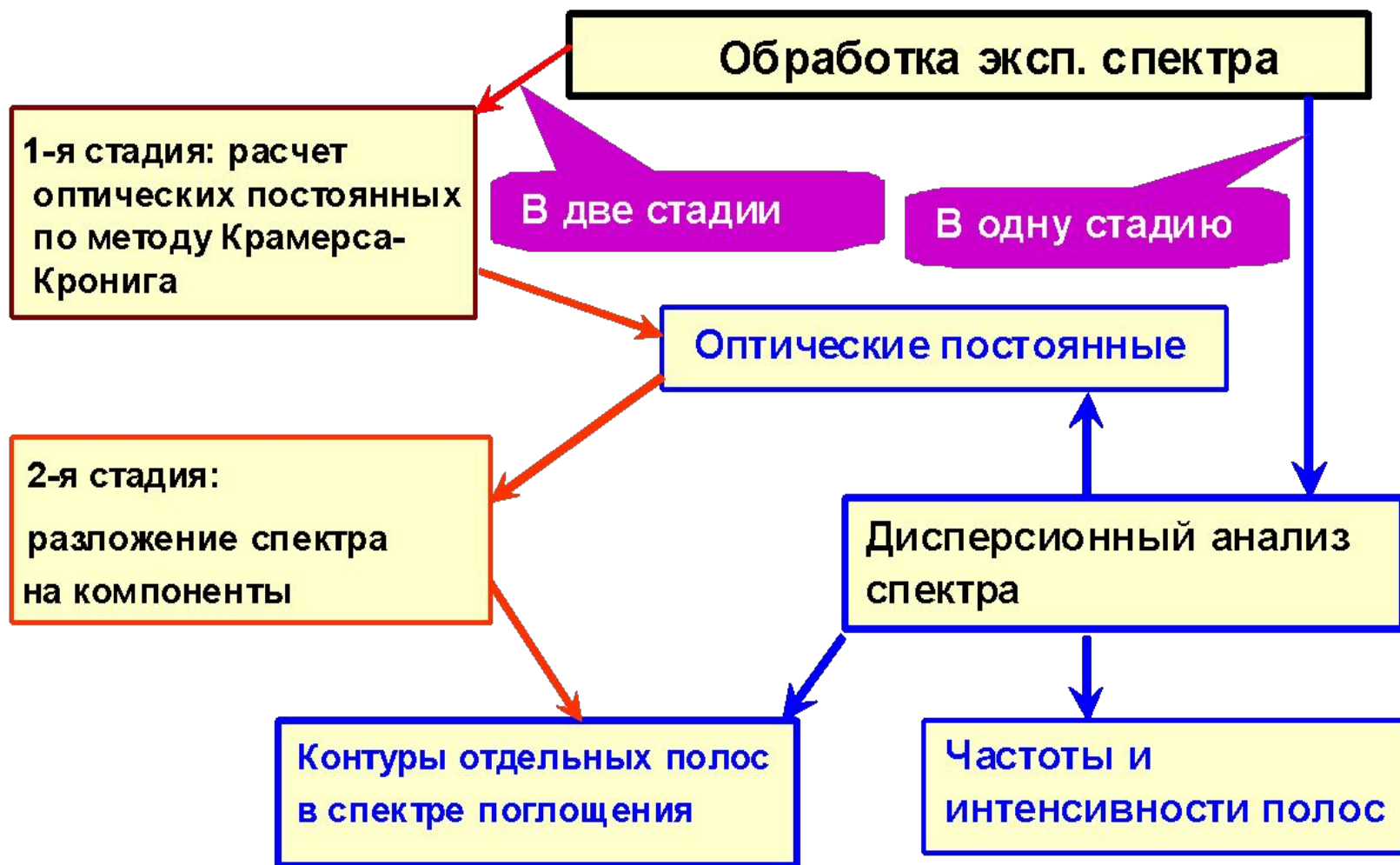
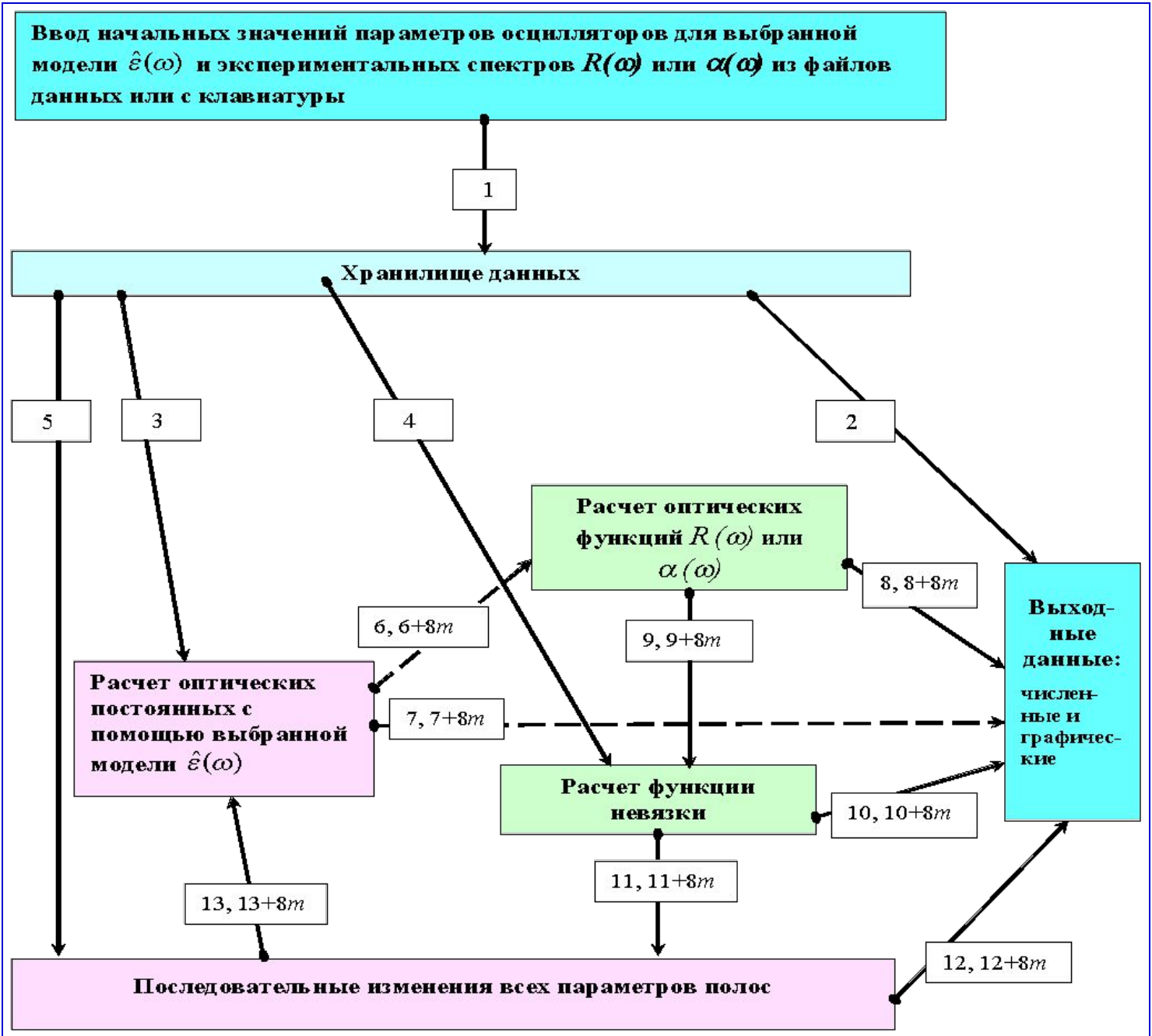
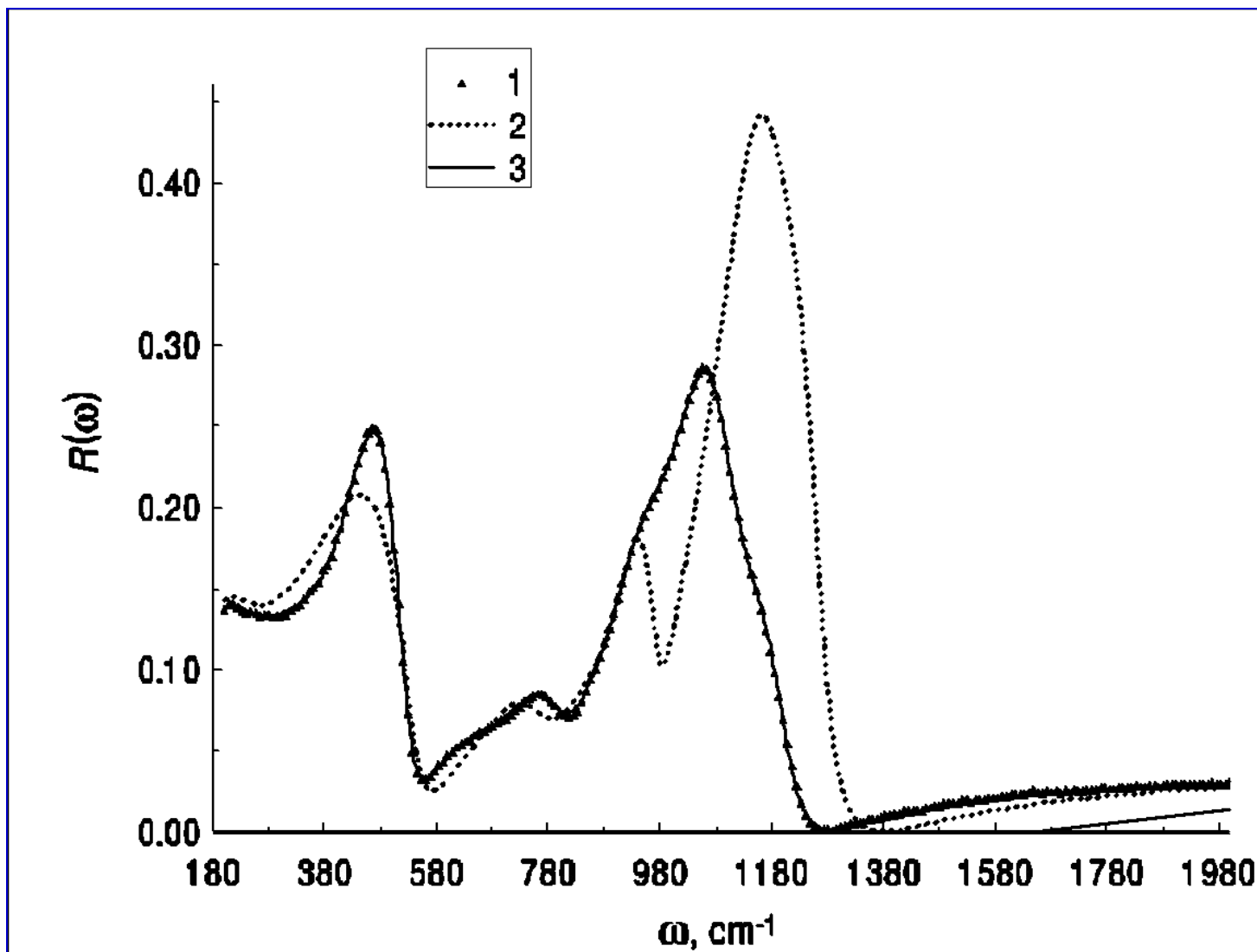


Схема работы программы дисперсионного анализа

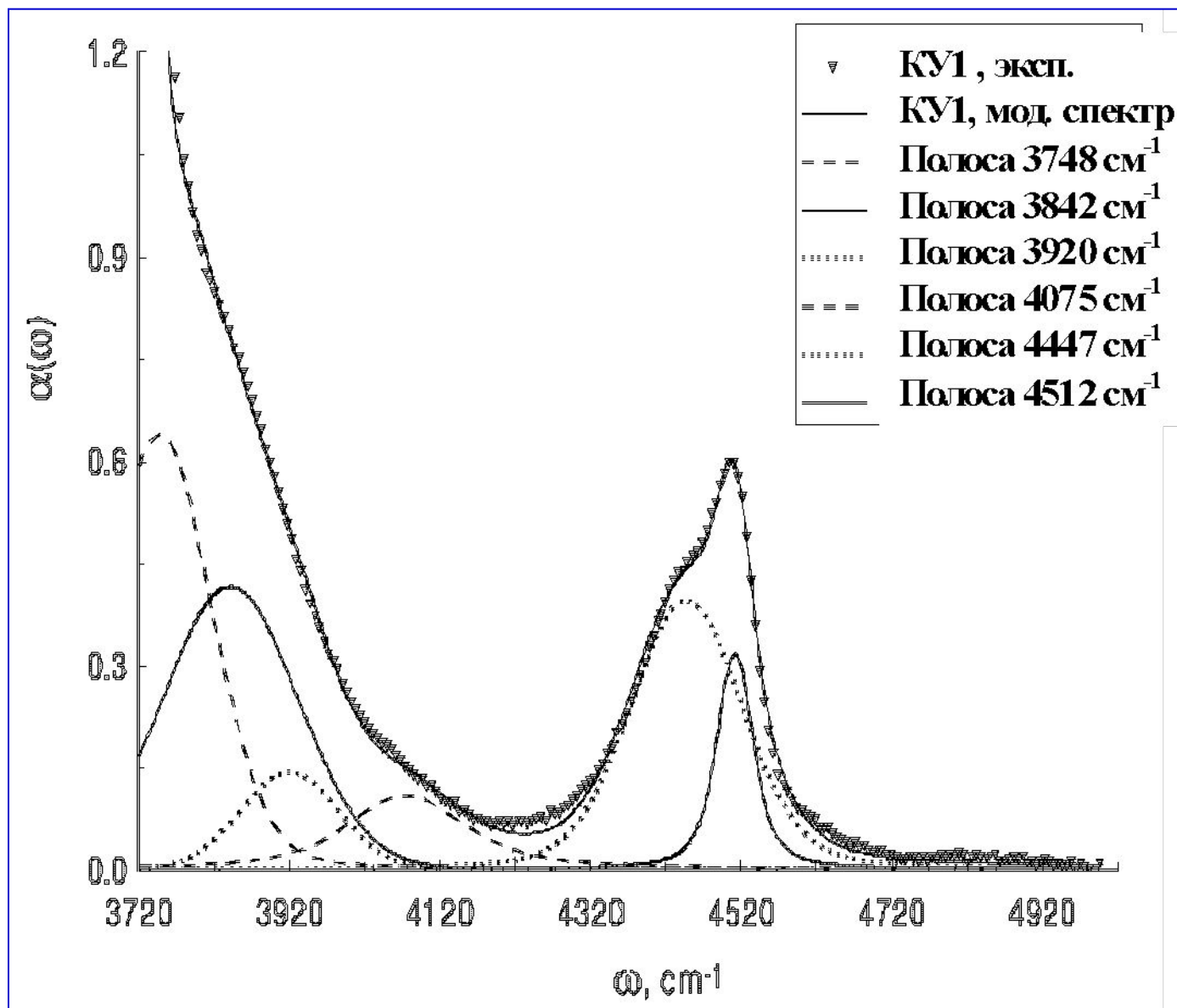


Начальная и конечная стадии аппроксимации ИК спектра отражения боросиликатного стекла.

1 – эксперимент (точки), 2 – модельный спектр на стадии начального приближения параметров модели, 3 – модельный спектр после завершения аппроксимации.



Разложение спектра примесного поглощения гидроксила и молекул воды в кварцевом стекле КУ1 на полосы поглощения.



Литература

- [1] Гарбуни М. Физика оптических явлений, М.: *Машиностроение*, 1967. – 517 с.
- [2] Борн М., Вольф Э. Основы оптики. - М.: *Наука*, 1970. – 855 с.
- [3] Мосс Т.С. Оптические свойства полупроводников. М.: *Наука*, 1965. – 317 с.
- [4] Ландсберг Г.С. Оптика. Л.: *Наука*, 1982. – 615 с.
- [5] Бонч-Бруевич В.Л., Звягин И.Р., Кайпер Р., Миронов А.Г., Эндерлин Р., Эссер Б. Электронная теория неупорядоченных полупроводников, М.: *Наука*, 1981. – 377 с.
- [6] Филлипс Дж. Оптические спектры твердых тел. М.: *Наука*, 1970. – 287 с.
- [7] Накамото К. Инфракрасная спектроскопия. М.: *Наука*, 1970. – 287 с.
- [8] Efimov A.M. Optical Constants of Inorganic Glasses. Boca Raton, N. Y., etc.: *CRC Press*, 1995. – 202 с. (chaps. 1-3, 5).
- [9] Mott N.F., Davis E.A. Electronic Processes in Non-Crystalline Materials. Oxford: *Clarendon Press*, 1979. – 604 p.
- [10] Соболев В.В. Экситонные спектры MgO. // Неорганические Материалы. – 2004. – Т. 40. – № 11. – С. 1333-1336.
- [11] Силинь А.Р., Трухин А.Н. Точечные дефекты и элементарные возбуждения в кристаллическом и стеклообразном SiO₂. Рига: *Зинатне*, 1985. – 198 с.
- [12] Laughlin R. B. Optical absorption edge of quartz. // *Phys. Rev. B*. – 1980. – V. 22. P. 3021-3027.
- [13] S. Califano. Vibrational States. London: *Wiley*, 1976. – 496 p.
- [14] Painter P.C., Coleman M.M., Koenig J.L. The Theory of Vibrational Spectroscopy and Its Applications to Polymeric Materials. N.Y.: *John Wiley*, 1982. – 495 p. (chap. 15).
- [15] Efimov A.M., Pogareva V.G. IR absorption spectra of vitreous silica and silicate glasses: the nature of bands in the 1300 to 5000 cm⁻¹ region. // *Chem. Geology*. – 2006. – V. 229. – P. 198-217.
- [16] Efimov A.M. Quantitative IR spectroscopy: applications to studying glass structure and properties, *J. Non-Crystalline Solids*. – 1996. – V. 203. – P. 1-11.

Литература (продолжение)

- [17] Nozieres P., Pines D. // *Phys. Rev.* – 1958. V. 109. – P. 762-781.
- [18] Бацанов С.С. Структурная рефрактометрия. М.: *Высшая школа*, 1976. - 304 с. (главы I, II).
- [19] Spitzer W.G., Kleinman D.A. Infrared lattice bands of quartz// *Phys. Rev.* // 1961. – V. 121. – N 5. – P. 1324–1335.
- [20] Закис Ю.Р. Дефекты в стеклообразном состоянии вещества. Рига: *Зинатне*, 1984. – 202 с.
- [21] Glass'89. Survey Papers XVth Internat. Congress on Glass. Leningrad: *Наука*, 1988. – 560 p.
- [22] Stoneham A.M. Shapes of inhomogeneously broadened resonance lines in solids// *Rev. Mod. Phys.* – 1969. – V 41. – N 1. – P. 82–108.
- [23] Ефимов А.М., Макарова Е.Г. Дисперсионное уравнение для комплексной диэлектрической проницаемости стеклообразных веществ и дисперсионный анализ их спектров отражения // *Физ. хим. стекла.* – 1985. – Т. 11, № 4. – С. 385-401.
- [24] Золотарев В.М., Морозов В.Н., Смирнова Е.В. Оптические постоянные природных и промышленных сред. Л.: *Химия*, 1984. – 168 с.
- [25] Бесцветное оптическое стекло. Каталог. ГОИ, Дом Оптики, Москва, 1990.
- [26] http://www.schott.com/optics_devices/english/download/optical_glass_catalog_2005ru.pdf
- [27] http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%A5%D1%80%D0%BE%D0%BC%D0%B0%D1%82%D0%B8%D1%87%D0%B5%D1%81%D0%BA%D0%B0%D1%8F_%D0%B0%D0%B1%D0%B5%D1%80%D1%80%D0%B0%D1%86%D0%B8%D1%8F
- [28] Фельц А. Аморфные и стеклообразные неорганические твердые тела. М.: *Мир*, 1986. – 375 с.
- [29] Ефимов А.М. О природе взаимосвязи между относительной частной дисперсией и коэффициентом дисперсии. Нормальная прямая и особые стекла. // *Опт. и спектр.* – 1989. – Т. 67. – № 5. – С. 1127-1133.