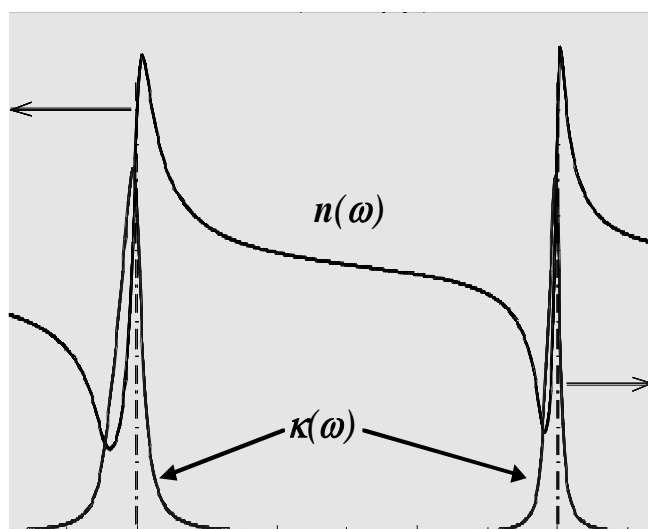


**А.М. Ефимов, Е.С. Постников**

**ФИЗИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ И ФОРМАЛИЗМ  
ОПТИКИ И СПЕКТРОСКОПИИ ОПТИЧЕСКИХ  
МАТЕРИАЛОВ**



Санкт-Петербург  
2015

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

**УНИВЕРСИТЕТ ИТМО**

**А.М. Ефимов, Е.С. Постников**

**ФИЗИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ И ФОРМАЛИЗМ  
ОПТИКИ И СПЕКТРОСКОПИИ ОПТИЧЕСКИХ  
МАТЕРИАЛОВ**

**Учебное пособие**

 **УНИВЕРСИТЕТ ИТМО**

**Санкт-Петербург**

**2015**

УДК 621.382

**А.М. Ефимов, Е.С. Постников**, Физические основы и формализм оптики и спектроскопии оптических материалов. Учеб. пособие. – СПб: Университет ИТМО, 2015. – 111 с.

Описаны базовые концепции физики взаимодействия твердого тела с электромагнитным излучением, не зависящие от конкретной физической природы твердого тела и конкретного спектрального диапазона. Изложены вопросы количественного модельного описания линейного отклика кристаллических и неупорядоченных материалов на воздействие электромагнитного поля. Дается представление о специфике физических основ спектроскопии в различных спектральных диапазонах. Описываются математический аппарат наиболее важных методов количественной обработки экспериментальных оптико-спектроскопических данных для областей фундаментального поглощения и примеры получаемых с их помощью результатов.

Рекомендовано Учебно-методическим объединением вузов Российской Федерации по образованию в области приборостроения и оптоэлектроники для студентов высших учебных заведений, обучающихся по направлению подготовки бакалавриата 12.03.03 (200700) – Фотоника и оптоинформатика.



**Университет ИТМО** – ведущий вуз России в области информационных и фотонных технологий, один из немногих российских вузов, получивших в 2009 году статус национального исследовательского университета. С 2013 года Университет ИТМО – участник программы повышения конкурентоспособности российских университетов среди ведущих мировых научно-образовательных центров, известной как проект «5 в 100». Цель Университета ИТМО – становление исследовательского университета мирового уровня, предпринимательского по типу, ориентированного на интернационализацию всех направлений деятельности.

© Университет ИТМО, 2015

© А.М. Ефимов, Е.С. Постников, 2015

## Оглавление

<b>Введение. Содержание изучаемого раздела дисциплины и его место в оптике и спектроскопии. ....</b>	<b>5</b>
<b>1. Общие закономерности взаимодействия твердых тел с электромагнитным полем .....</b>	<b>9</b>
1.1. Оптические постоянные среды с конечной проводимостью и их связь с экспериментально измеряемыми оптическими функциями. ....	9
1.2. Поляризация однородного диэлектрика под действием электрической составляющей поля. ....	13
1.4. Эффективная диэлектрическая проницаемость неоднородных сред.....	16
<b>2. Основные особенности фундаментальных спектров электронных и колебательных возбуждений кристаллического твердого тела .....</b>	<b>18</b>
2.1. Специфика фундаментальных спектров электронных возбуждений твердого тела. ....	19
2.2. Специфика фундаментальных колебательных спектров твердого тела. ....	29
2.3. Многофононные колебательные спектры матрицы твердого тела. Обертонные и составные многофононные возбуждения. ....	41
<b>3. Количественное модельное описание линейного отклика кристаллических твердых тел на воздействие электромагнитного поля .....</b>	<b>42</b>
3.1. Классическая аналитическая модель дисперсии комплексной диэлектрической проницаемости для кристаллов различных типов. ....	42
3.2. Факторизованная модель дисперсии комплексной диэлектрической проницаемости кристаллов (модель производений). ....	48
<b>4. Особенности линейного отклика неупорядоченных твердых тел на воздействие электромагнитного поля и его количественное описание.....</b>	<b>50</b>
4.1. Изменения базовых понятий и закономерностей, вызванные отсутствием трансляционной симметрии. ....	50
4.2. Основные представления электронной теории неупорядоченных полупроводников. .	51
4.3. Неоднородное уширение полос в электронных спектрах поглощения. ....	53
4.4. Особенности фундаментальных колебательных спектров неупорядоченных твердых тел. ....	55
4.5. Аналитическая модель дисперсии комплексной диэлектрической проницаемости стеклообразных веществ (модель свертки). ....	61
<b>5. Общие черты спектроскопии оптических возбуждений твердого тела и ее специфика для различных спектральных диапазонов .....</b>	<b>66</b>
5.1. Закономерности и критерии, общие для спектроскопии поглощения и отражения во всех спектральных диапазонах. ....	66
5.2. Методические вопросы, общие для измерений поглощения и отражения во всех спектральных диапазонах.....	73
5.3. Специфика спектроскопии электронных возбуждений. ....	81
5.4. Специфика спектроскопии колебательных возбуждений.....	87
5.5. Общие представления о методиках измерения показателя преломления материалов в области их прозрачности. ....	91

<b>6. Особенности основных методов количественной обработки экспериментальных оптико-спектроскопических данных для областей сильного поглощения в твердых телах.....</b>	<b>93</b>
6.1. Особенности метода Крамерса-Кронига.....	93
6.2. Особенности различных версий метода дисперсионного анализа.....	96
<b>7. Другие прикладные применения аналитических моделей дисперсии оптических постоянных.....</b>	<b>103</b>
7.1. Расчет «статической» диэлектрической проницаемости. ....	103
7.2. Интерполяция и экстраполяция значений показателя преломления в области прозрачности.....	104
7.3. Анализ роли различных параметров фундаментальных спектров в формировании эмпирических закономерностей взаимосвязи между различными оптическими характеристиками.....	107
<b>Литература .....</b>	<b>110</b>

## **Введение. Содержание изучаемого раздела дисциплины и его место в оптике и спектроскопии.**

Приступая к данному разделу дисциплины, студентам следует иметь в виду, что предварительный объем знаний, необходимый для его изучения, включает не только базовую информацию по смежным естественно-научным дисциплинам (таким, как, например, «Физика твердого тела»), но и знакомство с таким предшествующим подразделом дисциплины "Оптическое материаловедение", как «Оптические свойства материалов и механизмы их формирования» [1]. В этом подразделе затрагивались основополагающие закономерности физики оптических явлений в приближении линейного отклика среды на воздействие электромагнитного поля световой волны. Однако изложение этих закономерностей по необходимости было существенно сокращенным и поэтому фрагментарным. В данном подразделе дисциплины "Физические основы и формализм оптики и спектроскопии оптических материалов" наряду со значительным объемом нового материала дается и детализация ряда принципиально важных вопросов, лишь бегло освещенных в предшествующем разделе дисциплины. Эта детализация направлена на обеспечение глубокого понимания сути описываемых процессов и используемого для их описания математического аппарата.

В названии и содержании пособия присутствует понятие «спектроскопия», в связи с чем нелишне напомнить точный смысл термина «спектр». Известно общее определение: спектр – это множество значений физической величины, распределенных по некоторому энергетическому параметру, а также графическое представление такого распределения. В научном обиходе термин «спектр», не сопровождаемый дополнительными пояснениями, обычно воспринимается в контексте оптической спектроскопии, где распределенной физической величиной является та или иная оптическая функция, а энергетическим параметром – энергия, частота или длина волны излучения. Именно в таком контексте термин «спектр» и употребляется в данном пособии. Однако не следует забывать, что в общем случае спектры могут быть не только оптическими и что существуют, например, спектроскопии ядерного магнитного резонанса (ЯМР), электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) и др., которые представляют собой методы физических исследований, не связанные с оптикой.

Изначально термин "спектроскопия" (в буквальном переводе "*просмотр спектра*") имел значительно более узкий смысл, чем в настоящее время, подразумевая лишь визуальное наблюдение линий оптического излучения или поглощения различных элементов в видимом диапазоне. С появлением и развитием соответствующей измерительной техники возникли новые, также узкие термины: сначала "спектрометрия" (измерение положения таких линий на шкале длин волн) и "фотометрия" (измерение интенсивности светового потока) и затем "спектрофотометрия", то есть измерение интенсивности светового потока, прошедшего через образец, в зависимости от соответствующего аргумента - длины волны, частоты или энергии. Исходный же термин

"спектроскопия" стал употребляться в качестве более широкого понятия, включающего не только сам процесс измерения, но и анализ результатов на базе соответствующей теории.

В конце XIX-начале XX веков оптическая спектроскопия рассматривалась как часть обобщающего понятия "физическая оптика", охватывающего всю совокупность имевшихся знаний о физике взаимодействия вещества с электромагнитным полем световой волны (см., например, именно так названную монографию Р. Вуда [2]). Однако позднее возникла тенденция делить всю эту область науки на две как бы слабо связанные части - собственно оптику (сузив при этом содержание входящего в нее понятия "физическая оптика" до оптики атомов и молекул) и собственно спектроскопию. Даже существующий на протяжении многих десятилетий ведущий российский журнал по данной тематике так и называется: "Оптика и спектроскопия". Однако вся обсуждаемая область знаний в целом продолжает охватывать более широкий круг проблем, чем сумма проблем собственно оптики и собственно спектроскопии в их современном понимании. Связующим звеном между ними остается единый теоретический и вычислительный базис всех оптических явлений, который целиком не вмещается ни в оптику, ни в спектроскопию по отдельности. Таким образом, слова «оптика и спектроскопия» сейчас используются фактически как эквивалент отсутствующего в современном языке науки собирательного термина, характеризующего всю обсуждаемую область знаний как целое. На рис. 1 схематически представлено большинство составных частей сложившегося к настоящему времени общего понятия «оптика и спектроскопия». Рис. 1 иллюстрирует тот факт, что центральным ядром совокупности целого ряда взаимосвязанных проблем оптики и спектроскопии служит физика взаимодействия вещества с электромагнитным полем световой волны, рассматриваемого в приближении линейного отклика.

Следует, к сожалению, отметить, что важнейшие направления исследований, непосредственно основывающиеся на этом общем базисе оптики и спектроскопии, не находят отражения в современном классификаторе Российского Фонда Фундаментальных Исследований (РФФИ). Как видно из рис. 2, классификатор РФФИ, возвращая оптику на позицию наиболее общего собирательного термина, почему-то объединяет всю ее в один раздел с квантовой электроникой, которая имеет во многом специфическую теоретическую основу, лишь частично перекрывающуюся с основами оптики. В этом объединенном разделе предусмотрены лишь такие подразделы, как «Физическая оптика» (имеющая указанный выше узкий смысл), «Когерентная и нелинейная оптика», «Физика лазеров» и «Спектроскопия», причем дальнейшая детализация подраздела «Спектроскопия» отсутствует. Таким образом, основы физики оптических явлений в твердом теле, на которые опираются как значительная часть оптики (включая практическое применение оптических материалов в науке и технике), так и соответствующие разделы спектроскопии (см. рис. 1), вообще оказались за пределами внимания составителей этого классификатора. Тот факт, что данная область науки не представлена в официальном документе РФФИ в сколько-нибудь явном виде, препятствует

правильному пониманию внутренней взаимосвязи ее частей и относительных ролей последних участниками как научного, так и образовательного процесса в Российской Федерации. Тем актуальнее оказывается создание учебно-методической литературы, в той или иной степени корректирующей такие перекосы и способствующей восстановлению объективной общей картины взаимосвязи различных составных частей физики оптических явлений. Настоящее учебно-методическое пособие и представляет собой попытку дать достаточное для целей учебного процесса освещение общих аспектов физики взаимодействия твердого тела с электромагнитным полем в приближении линейного отклика и соответствующих разделов спектроскопии (см. рис. 3). Целесообразность ограничиться здесь именно приближением линейного отклика обуславливается как соображениями внутреннего единства излагаемых вопросов, так и тем, что выходящие за рамки этого приближения области оптики (такие, как физика лазеров или когерентная и нелинейная оптика) подробно излагаются в соответствующих самостоятельных дисциплинах.

Изложение текста пособия начинается с описания базовых концепций физики взаимодействия твердого тела с электромагнитным излучением, не зависящих от конкретной физической природы твердого тела и конкретного спектрального диапазона (глава 1). Затем следует изложение также общих для различных спектральных диапазонов, но более специальных вопросов количественного модельного описания линейного отклика сначала кристаллических (глава 2) и затем неупорядоченных материалов (глава 3) на воздействие электромагнитного поля. Далее дается представление о специфике физических основ спектроскопии в различных спектральных диапазонах (глава 4), включая особенности взаимодействия материалов с электромагнитным полем именно данного диапазона, и о применяемых именно в этих диапазонах методик измерений. В заключение описываются математический аппарат наиболее важных методов количественной обработки экспериментальных оптико-спектроскопических данных для областей фундаментального поглощения и примеры получаемых с их помощью результатов (глава 5), а также ряд других прикладных применений изложенного в предыдущих главах вычислительного аппарата (глава 6), включая интерполяцию и экстраполяцию значений показателя преломления в области прозрачности.



Рис. 1. Схематическое представление составных частей области физики, объединяемой общим понятием «оптика и спектроскопия».





Рис. 2. Направления оптики согласно классификатору Российского фонда фундаментальных исследований для конкурсов 2008 год



Рис. 3. Основные составляющие тематики раздела «Спектроскопия и рефрактометрия оптических материалов». Пунктиром показаны области физики твердого тела, не входящие в этот раздел, но служащие источниками необходимых сведений для тех или иных составляющих данного раздела.

# 1. Общие закономерности взаимодействия твердых тел с электромагнитным полем

## 1.1. Оптические постоянные среды с конечной проводимостью и их связь с экспериментально измеряемыми оптическими функциями.

Напомним прежде всего смысл термина «оптические постоянные», широко используемого далее в тексте пособия. Согласно решениям уравнений классической электродинамики, полученным Максвеллом, отклик материала среды с конечной проводимостью на воздействие электрического поля волны электромагнитного излучения полностью определяется его диэлектрической проницаемостью при соответствующей частоте, причем для материала с конечной электрической проводимостью и диэлектрическая проницаемость, и показатель преломления являются комплексными величинами:

$$\tilde{\varepsilon} = \varepsilon' + i\varepsilon''$$

и

$$\tilde{n} = n + ik.$$

Здесь  $n$  – действительный показатель преломления, определяемый законом Снеллиуса или отношением фазовых скоростей излучения в вакууме и в материале, и  $k$  - безразмерный показатель поглощения. Как известно, именно эти пары величин (чаще всего  $n$  и  $k$ , но в общем случае также и  $\varepsilon'$  и  $\varepsilon''$ ) принято именовать собирательным термином «оптические постоянные». Взаимосвязь между оптическими постоянными разных пар дается хорошо известными соотношениями

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

и

$$\varepsilon'' = 2nk.$$

Приведенные соотношения не фиксируют в явном виде тот факт, что оптические постоянные представляют собой константы лишь для монохроматического излучения, а в общем случае являются функциями энергии излучения. При записи этих функций в большинстве случаев в качестве аргумента используется не сама энергия излучения как таковая, а какой-либо другой связанный с ней аргумент – чаще всего круговая частота  $\omega$  или длина волны  $\lambda$ , например:

$$n = n(\omega), \quad k = k(\omega), \quad \varepsilon' = \varepsilon'(\omega), \quad \varepsilon'' = \varepsilon''(\omega).$$

Характер частотной зависимости оптических постоянных не может быть задан в явном виде для всех веществ сразу, так как он определяется природой конкретного материала и его энергетическими характеристиками в том или ином диапазоне частот электромагнитной шкалы. Рассмотрение закономерностей, определяющих частотную зависимость оптических постоянных различных классов твердых тел в различных диапазонах частот, и является центральным смысловым стержнем данного пособия.

Поскольку данное пособие является частью дисциплины «Оптическое материаловедение», последующее изложение будет ограничиваться

рассмотрением явлений, которые служат именно проявлениями отклика материала на воздействие электрического поля волны электромагнитного излучения.

Как известно, единственной оптической постоянной твердого тела, которая поддается прямому экспериментальному измерению, является его показатель преломления в ограниченном диапазоне частот, соответствующем области прозрачности. Кроме того, в узком диапазоне так называемых сверхвысоких радиочастот (СВЧ) или, что то же, микроволновом диапазоне (см. ниже табл. 1) возможно также прямое экспериментальное измерение действительной части диэлектрической проницаемости. Однако аппаратура подобных измерений сложна и их методики весьма трудоемки. Поэтому такие измерения выполняются сейчас лишь в немногих лабораториях мира.

Во всех остальных случаях измерению поддаются лишь некоторые оптические функции, которые определяются не только свойствами исследуемого материала как такового, но и теми или иными условиями измерения (углом падения излучения на образец, толщиной образца, качеством его поверхностей и т. п.). Естественно, значения этих оптических функций варьируют, вслед за оптическими постоянными, с частотой (длиной волны, энергией и т. д.) излучения. В дальнейшем при написании уравнений в качестве аргумента и оптических постоянных, и оптических функций будет использоваться, как это обычно принято в теоретических разделах оптики, круговая частота  $\omega$  (ее размерность –  $\text{с}^{-1}$ ). В практике измерений и обработки полученных численных результатов используются обычно другие аргументы, различные в зависимости от спектрального диапазона (чаще других – длина волны). Нередко не только студенты, но и молодые специалисты, привыкшие лишь к одному виду аргумента, теряются, сталкиваясь с данными для другого спектрального диапазона, представленными с помощью другого аргумента. Поэтому следует напомнить виды этих аргументов и их взаимосвязь между собой.

Длина волны  $\lambda$  связана с круговой частотой  $\omega$  соотношением

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

где  $c$  – скорость света. Соответственно  $\omega = 2\pi c / \lambda$  .

Наряду с круговой частотой в оптике и спектроскопии используются:

(а) линейная частота  $\nu$ ,

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

характеризующая число периодов волны в секунду и применяемая, как правило, в радиодиапазоне. Ее размерность – Герц (Гц), то есть  $\text{с}^{-1}$ .

(б) волновое число  $\bar{\nu}$ ,

$$\bar{\nu} = 1 / \lambda = \nu / c = \omega / 2\pi c ,$$

применяемое, как правило, для инфракрасного (ИК) диапазона (не путать с понятием волнового числа, употребляемым в общей физике твердого тела). Его

размерность – см<sup>-1</sup>.

Для областей коротковолнового излучения используется также энергия кванта  $E$  (в eV):

$$E = hc/\lambda = h\nu = \hbar\omega,$$

где  $h$  – постоянная Планка и  $\hbar = h/2\pi$ . Ее размерность – электрон-Вольт (эВ). При выражении длины волны в мкм энергию кванта в эВ удобно оценивать с помощью простого численного соотношения

$$E \approx 1.239/\lambda.$$

В табл. 1 представлены все диапазоны электромагнитного излучения и пределы значений соответствующих аргументов. Для диапазонов оптического излучения эти пределы даны для всех аргументов, кроме круговой частоты, а для других диапазонов - только тех, которые являются общепринятыми для данного диапазона.

Таблица 1. Диапазоны электромагнитного излучения.

Название диапазона	Длины волн	Волновые числа (см <sup>-1</sup> )	Линейные частоты (Гц)	Энергии квантов (эВ)	
Радиоволны	1 м - 100 км	-	3.0 – 300	-	
Микроволны (область сверхвысоких частот)	1 мм - 1 м	$1.0 \times 10^{-2} - 10.0$	$300 - 3.0 \times 10^{11}$	-	
Оптическое излучение	Инфракрасное	780 нм - 1 мм	$10.0 - 1.3 \times 10^3$	$3.0 \times 10^{11} - 3.9 \times 10^{14}$	$6.0 \times 10^{-4} - 1.6$
	Видимое	400 - 780 нм	$1.3 \times 10^4 - 2.5 \times 10^4$	$3.9 \times 10^{14} - 7.5 \times 10^{14}$	1.6 – 3.1
	Ультрафиолетовое	10 - 400 нм	$2.5 \times 10^4 - 10^6$	$7.5 \times 10^{14} - 3.0 \times 10^{16}$	3.1 – 124
Жесткое излучение	Рентгеновское	10 - $10^{-2}$ нм	-	-	124 – $1.24 \times 10^5$
	Гамма	$10^{-1} - 10^{-6}$ нм	-	-	$1.24 \times 10^5$ – $1.24 \times 10^{10}$

Диапазоны, указанные в табл. 1, в свою очередь делятся на поддиапазоны. Так, например, принято делить весь инфракрасный (ИК) диапазон на ближний, средний и дальний ИК диапазоны, К сожалению, положения границ между этими диапазонами, предлагаемые в разных источниках (особенно российских), могут существенно отличаться друг от друга, и поэтому их нужно считать достаточно условными. Наиболее общепринятыми положениями этих границ можно считать следующие:

ближний ИК диапазон: 780 нм – 2.5 мкм;

средний ИК диапазон: 2.5 – 30 мкм;

дальний ИК диапазон: 30 мкм – 1 мм.

Ультрафиолетовый (УФ) диапазон также принято делить по меньшей мере на два – ближний УФ диапазон (180-400 нм) и вакуумный ультрафиолетовый (ВУФ) диапазон (10-180 нм), названный так ввиду необходимости проводить измерения в вакууме вследствие очень сильного поглощения соответствующего

излучения в атмосферном воздухе.

Основными измеряемыми оптическими функциями, которые характеризуют (с учетом сказанного о влиянии условий измерения) отклик материала на воздействие электрического поля волны электромагнитного излучения, являются знакомые студентам по предшествующему подразделу «Оптические свойства материалов и механизмы их формирования» [1]

коэффициент внешнего пропускания  $\tau(\omega) = I(\omega) / I_0(\omega)$

и энергетический коэффициент отражения

$$R(\omega) = I_R(\omega) / I_0(\omega).$$

Вспомним, что в этих выражениях  $I_0$  представляет собой интенсивность потока, упавшего из окружающей среды на первую границу раздела образца с окружающей средой,  $I_R$  - интенсивность потока, отраженного от этой границы раздела и  $I$  - интенсивность потока, прошедшего через образец и преодолевшего вторую границу раздела.

Третья важная оптическая функция, которая не поддается прямому измерению оптическими методами, а вычисляется через  $\tau(\omega)$  и  $R(\omega)$  (либо через два массива значений  $\tau(\omega)$  для образцов разной толщины) – это также знакомый студентам натуральный или десятичный коэффициент поглощения, обозначаемый символами  $\alpha(\omega)$  или  $k(\omega)$  соответственно. Проблемы перехода от спектра  $\tau(\omega)$  к спектру  $\alpha(\omega)$  или  $k(\omega)$  детально обсуждаются ниже в параграфах 5.1 и 5.2. Коэффициент поглощения характеризует уже только поглощающую способность материала и прямо перерасчитывается в одну из оптических постоянных – показатель поглощения – с помощью соотношения

$$\kappa(\omega) = \alpha(\omega) \cdot c / 2\omega = \alpha(\lambda) \cdot \lambda / 4\pi \quad (1.1.1)$$

где  $c$  - скорость света.

В случае использования такой специфической спектроскопической методики, как ИК спектроскопия нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО), измеряемая оптическая функция - это интенсивность НПВО. Данная функция зависит и от  $R(\omega)$ , и от  $\alpha(\omega)$ . Представление о методике спектроскопии НПВО дается в некоторых смежных дисциплинах.

В случае использования другой специфической спектроскопической методики - спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) или рамановской спектроскопии<sup>1</sup> - измеряемой оптической функцией является интенсивность комбинационного рассеяния. Эта функция, строго говоря, не является откликом на воздействие электромагнитного поля той области частот, которую характеризует сам спектр КР (см. ниже параграф 2.2.2, в котором дано общее определение явления КР).

Ряд других оптических функций, измеряемых экспериментально, но не связанных непосредственно с откликом на воздействие электромагнитного

---

<sup>1</sup> Последнее название дано по имени индийского ученого Рамана, открывшего само явление комбинационного рассеяния.

поля, также не рассматривается в данном пособии. В частности, это относится ко всем оптическим функциям, характеризующим явление испускания излучения (это явление подробно рассматривается в ряде других дисциплин). Внимательный читатель, вероятно, уже мог заметить, что вопросы испускания излучения намеренно не включены в содержание понятия «Спектроскопия», представленное в оглавлении и на рис. 1 и 3.

## 1.2. Поляризация однородного диэлектрика под действием электрической составляющей поля.

Как известно, термин «поляризация» в физике может иметь несколько возможных значений. Следует различать явление поляризации потока излучения (то есть ориентацию вектора напряженности электрической составляющей электромагнитного поля), которое, как правило, уже знакомо студентам, и принципиально важное для данной дисциплины явление поляризации<sup>2</sup> диэлектрика, которое в пособии [1] затрагивалось лишь бегло. Явление поляризации диэлектрика заключается в смещении имеющихся в нем электрических зарядов (электронов, ионов и атомов, несущих эффективные заряды) под действием приложенного электрической составляющей электромагнитного поля.

Перед более детальным рассмотрением проблемы поляризации следует пояснить используемое далее понятие дипольного момента.

Дипольный момент  $\mu$  системы из двух компенсирующих друг друга противоположных зарядов (например, молекулы или фрагмента полимерной структуры) определяется соотношением

$$\mu = |q| \cdot l, \quad (1.2.1)$$

где  $|q|$  - абсолютная величина зарядов и  $l$  - расстояние между ними. В веществе могут существовать (а) постоянные дипольные моменты, создаваемые зарядами, присутствующими в материале и без наложения поля, и (б) наведенные дипольные моменты, которые создаются смещением зарядов под действием поля.

Количественной мерой явления поляризации диэлектрика служит комплексный вектор поляризации  $\hat{P}$ , который для краткости часто обозначается просто словом «поляризация». По своему физическому смыслу этот вектор

---

<sup>2</sup> Во избежание этого совпадения в некоторых источниках (см., например, [3]) предложено использовать термин «поляризованность». Однако такая замена представляется не слишком удачной, поскольку:

(а) для «поляризованности» нет эквивалента в английском языке, являющемся языком международного научного общения;

(б) по нормам лингвистики «поляризация» - это процесс (что и требуется в данном случае по смыслу термина), а «поляризованность» - это уже достигнутое состояние.

По этим или иным причинам идея переименовать «поляризацию» в «поляризованность» не получила широкого распространения. Ввиду изложенного настоящее пособие продолжает использовать общепринятый термин «поляризация».

представляет собой суммарный наведенный дипольный момент единицы объема вещества. Естественно, его значение является функцией частоты приложенного поля. Во всех последующих математических выражениях этого параграфа аргумент (частота) опущен для краткости.

В результате явления поляризации напряженность внутреннего электрического поля  $E$  в материале отличается от приложенного поля электромагнитной волны  $E_0$ :

$$E = E_0 - 4\pi P. \quad (1.2.2)$$

Для описания отклика материала на воздействие электромагнитного поля световой волны используется, кроме комплексной диэлектрической проницаемости  $\hat{\epsilon}(\omega)$ , также и комплексная диэлектрическая восприимчивость  $\hat{\chi}$ . Эти две величины связаны простым соотношением

$$\hat{\epsilon} = 1 + 4\pi\hat{\chi}. \quad (1.2.3a)$$

### 1.2.1. Поляризация в линейном приближении как исходная основа для описания большинства оптических явлений.

При рассмотрении воздействия на материал электромагнитного поля световой волны с теми ее интенсивностями, которые характерны для обычных (некогерентных) источников, вполне достаточно ограничиться линейным приближением, согласно которому в общем случае вектор поляризации  $\hat{P}$  есть тензор вида

$$\hat{P}_i = \sum_{k=1}^3 \hat{\chi}_{ik} E_k, \quad (1.2.4a)$$

где  $i, k = 1, 2, 3, \dots$  и  $\hat{\chi}_{ik}$  - компоненты тензора диэлектрической восприимчивости.

Для кубических кристаллов и неупорядоченных (и поэтому оптически изотропных) сред

$$\hat{\chi}_{11} = \hat{\chi}_{22} = \hat{\chi}_{33} = \hat{\chi}.$$

Поэтому для них поляризация – это скаляр:

$$\hat{P} = \hat{\chi}E \quad (1.2.4b)$$

и соответственно

$$E_0 = E(1 + 4\pi\hat{\chi}). \quad (1.2.5)$$

Заметим здесь, что диэлектрическая восприимчивость  $\hat{\chi}$  представляет собой суммарную комплексную поляризуемость  $\hat{\alpha}$  всех частиц вещества.

Таким образом, поляризация  $\hat{P}$  – это макроскопическая характеристика отклика диэлектрика на воздействие электромагнитного поля, которая, как и восприимчивость, может быть выражена через сумму вкладов поляризуемостей всех частиц вещества:

$$\hat{P}(\omega) = \hat{\chi}(\omega) \cdot E = N \cdot \hat{\alpha}(\omega) \cdot E. \quad (1.2.4b)$$

Здесь  $\hat{\alpha}$  - комплексная поляризуемость частицы вещества,  $N$  - число частиц в единице объема вещества и  $E$  - напряженность внешнего (приложенного) электрического поля. Соответственно

$$\hat{\varepsilon} = 1 + 4\pi N\hat{\alpha} \quad (1.2.36)$$

### 1.2.2. Случай сильных полей: нелинейное приближение.

Строго говоря, диэлектрическая восприимчивость и соответственно вектор поляризации и диэлектрическая проницаемость в незначительной степени зависят не только от первой, но и от более высоких степеней напряженности приложенного электрического поля  $E$ , что описывается с помощью бесконечного ряда по степеням  $E$ :

$$\hat{\chi} = \hat{\chi}_0 + \hat{\chi}_1 E + \hat{\chi}_2 E^2 + \hat{\chi}_3 E^3 + \dots \quad (1.2.6)$$

Таким образом, в очень сильных электрических полях линейное приближение нарушается благодаря появлению нелинейных членов ряда (1.2.6).

Значения  $\hat{\chi}_1$  и  $\hat{\chi}_2$  принято называть квадратичной и кубической нелинейностями. Учет нелинейностей более высоких степеней не имеет практического смысла даже в случае очень сильных полей, так как при переходе от линейного значения  $\hat{\chi}_0$  к квадратичной и далее к кубической нелинейности значения  $\hat{\chi}_n$  падают на каждом шаге примерно на 10-11 порядков.

Для centrosymmetric сред, то есть всех кристаллов, обладающих центром симметрии, свойства их тензора  $\hat{\chi}$  определяют тот факт, что квадратичная восприимчивость всегда строго равна нулю. То же самое относится и к неупорядоченным оптически изотропным материалам. Поэтому нелинейность таких сред в основном определяется только кубической нелинейностью, а нелинейность неcentrosymmetric сред – квадратичной нелинейностью.

Из (1.2.6) следует, что

$$\varepsilon = 1 + 4\pi(\hat{\chi}_0 + \hat{\chi}_1 E + \hat{\chi}_2 E^2 + \hat{\chi}_3 E^3 + \dots) \quad (1.2.7)$$

и

$$\hat{P} = \hat{\chi}_0 E + \hat{\chi}_1 E^2 + \hat{\chi}_2 E^3 + \hat{\chi}_3 E^4 + \dots \quad (1.2.8)$$

Для некубических кристаллов должен рассматриваться тензорный случай (см., например, [3]):

$$\hat{P}_{ik} = \sum_{k=1}^3 \hat{\chi}_{ik} E_k = \sum_{k=1}^3 \hat{\chi}_{ik} E_k + \sum_{k=1}^3 \sum_{l=1}^3 \hat{\chi}_{ikl} E_k E_l + \sum_{k=1}^3 \sum_{l=1}^3 \sum_{m=1}^3 \hat{\chi}_{iklm} E_k E_l E_m + \dots \quad (1.2.9)$$

Одним из наиболее важных проявлений оптической нелинейности является эффект Керра или квадратичный электрооптический эффект, то есть изменение показателя преломления материала под действием приложенного электрического поля. Он подразделяется на эффект Керра для практически



постоянного внешнего электрического поля и оптический эффект Керра или эффект Керра для переменного электрического поля световой волны. Для последнего эффекта в случае centrosymmetric сред имеем

$$\begin{aligned}\hat{n} = \hat{\varepsilon}^{1/2} &= (1 + 4\pi\hat{\chi}_{\text{LIN}} + 4\pi\hat{\chi}_{\text{NL}})^{1/2} \approx (1 + 4\pi\hat{\chi}_{\text{LIN}} + 4\pi\hat{\chi}_3 E^2)^{1/2} = \\ &= \hat{n}_0 \left(1 + \frac{4\pi\hat{\chi}_3 E^2}{\hat{n}_0^2}\right)^{1/2}, \quad (1.2.10)\end{aligned}$$

где  $\hat{n}_0 = (1 + 4\pi\hat{\chi}_{\text{LIN}})^{1/2}$ . Разложение подкоренного выражения в ряд Тейлора позволяет привести это выражение к виду

$$\hat{n} \approx \hat{n}_0 + f(\hat{n}_0, \hat{\chi}_3) \cdot E^2. \quad (1.2.11)$$

Поскольку интенсивность облучения (освещенность)  $I$  определяется квадратом напряженности поля, то можно представить  $\hat{n}$  как

$$\hat{n} \approx \hat{n}_0 + \hat{n}_2 \cdot I, \quad (1.2.12)$$

где  $\hat{n}_2 \propto f(\hat{n}_0, \hat{\chi}_3)$ .

Напряженность электрической составляющей поля световой волны достигает значений, требующих учета квадратичной и/или кубической нелинейностей, только в случае когерентного лазерного излучения. Возникающие при этом нелинейные эффекты подробно рассматриваются в ряде других дисциплин. Поскольку спектроскопические исследования используют, как правило, лишь обычные источники излучения, дальнейшее изложение содержания данного пособия будет проводиться исключительно в рамках линейного приближения. Однако следует помнить о вышеописанных ограничениях этого приближения.

### 1.3. Эффективная диэлектрическая проницаемость неоднородных сред

#### 1.3.1. Понятие эффективной диэлектрической проницаемости неоднородного материала.

Понятие эффективной диэлектрической проницаемости предназначено для описания макроскопических диэлектрических свойств неоднородной (двухфазной) среды с помощью свойств фаз этой среды (неоднородностей и матрицы, в которой они распределены) и их относительных объемных долей. Это понятие иллюстрируется рис. 5.

Существует целый ряд различных аналитических моделей для описания эффективной диэлектрической проницаемости, каждая из которых способна давать более или менее точные результаты при определенных условиях. Основным ограничением, определяющим предел применимости той или иной модели, является степень допустимого приближения относительных объемных долей фаз к так называемому порогу протекания, то есть к ситуации, когда может возникать непрерывная цепочка частиц каждой из фаз от одной поверхности образца до другой. Рассмотрим основные известные модели эффективной диэлектрической проницаемости.

### 1.3.2. Модели эффективной диэлектрической проницаемости Максвелла Гарнетта и Бруггмана.

Самая ранняя из них, хотя и продолжающая быть в употреблении – это модель Максвелла Гарнетта [4]:

$$\frac{\varepsilon_{eff} - \varepsilon_M}{\varepsilon_{eff} + 2\varepsilon_M} = f \frac{\varepsilon - \varepsilon_M}{\varepsilon + 2\varepsilon_M} \quad (1.3.1)$$

Здесь  $\varepsilon_M$  - диэлектрическая проницаемость матрицы неоднородной среды,  $\varepsilon$  - диэлектрическая проницаемость неоднородностей в матрице,  $\varepsilon_{eff}$  - эффективная диэлектрическая проницаемость неоднородной среды как целого и  $f$  - объемная доля неоднородностей.

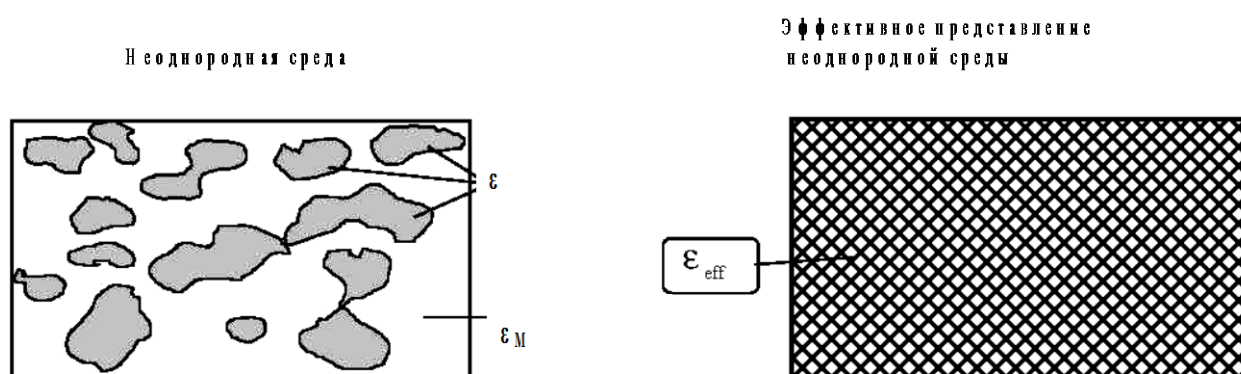


Рис. 5. Схематическое изображение реальной неоднородной среды и ее эффективного представления.

Модель Максвелла Гарнетта предполагает, что неоднородности имеют приблизительно сферическую форму и пространственно полностью разделены (то есть не соприкасаются друг с другом). Ввиду последнего она применима только при малых объемных долях неоднородностей.

Несколько более поздняя модель Бруггмана [5] имеет следующий вид:

$$f \frac{\varepsilon - \varepsilon_{eff}}{\varepsilon + 2\varepsilon_{eff}} + (1 - f) \frac{\varepsilon_M - \varepsilon_{eff}}{\varepsilon_M + 2\varepsilon_{eff}} = 0 \quad (1.3.2)$$

Модель Бруггмана применима уже при существенно больших объемных долях неоднородностей.

### 1.4.3. Формула Луйенги.

Формула Луйенги, не имеющая никакого теоретического обоснования, имеет следующий вид:

$$\varepsilon_{eff}^{1/3} = f\varepsilon^{1/3} + (1 - f)\varepsilon_M^{1/3} \quad (1.3.3)$$

Однако в некоторых случаях формула Луйенги дает хорошие результаты.

### 1.4.4. Модель Бергмана и ее особенности.

Модель Бергмана [6] дается уравнением:

$$\varepsilon_{eff} = \varepsilon_M \left( 1 - f \int_0^1 \frac{G(x, f)}{t - x} dx \right), \quad (1.3.4)$$

где  $G(x)$  – так называемая спектральная функция, описывающая особенности микрогеометрии неоднородной среды, и  $t = \frac{\varepsilon_M}{\varepsilon_M - \varepsilon}$ . В этой модели спектральная функция  $G(x)$  объединяет влияние всех эффектов, обусловленных соотношением объемных долей неоднородностей и матрицы, геометрической формой неоднородностей и их пространственным распределением. Естественно, сконструировать априори сколько-нибудь точный вид такой функции для любого не самого простого случая оказывается невозможным. Поэтому задачи, решаемые с помощью модели Бергмана, обычно сводятся к нахождению вида функции  $G(x)$  из экспериментальных значений  $\varepsilon_M$ ,  $\varepsilon$  и  $\varepsilon_{eff}$  при какой-то частоте и последующему использованию найденной функции для расчета  $\varepsilon_{eff}$  при других частотах.

## **2. Основные особенности фундаментальных спектров электронных и колебательных возбуждений кристаллического твердого тела**

Для большинства тех, кто только приступает к изучению оптики и спектроскопии, предварительное знакомство с оптическими спектрами ограничивается обычно либо спектрами поглощения атомов и молекул в газовой фазе, либо спектрами поглощения примесей или активаторов в прозрачной твердотельной матрице. Наблюдаемые детали всех таких спектров обусловлены возбуждениями резонансного характера, то есть такими, для которых характерно резкое возрастание амплитуды вынужденных смещений заряженных частиц при приближении частоты падающего электромагнитного излучения к некоторым собственным значениям резонансных частот, определяемым свойствами системы. Поэтому детали спектров поглощения, обусловленные резонансными возбуждениями, носят характер пиков или более широких максимумов, называемых линиями или полосами поглощения, характеристики которых в первом приближении не зависят от характеристик соседних деталей. Такие детали успешно описываются с помощью известного лоренцева контура или его обобщения на случай неупорядоченной среды, которые задаются различными осцилляторными аналитическими моделями комплексной диэлектрической проницаемости. Как будет показано ниже, резонансный характер носят и колебательные спектры твердого тела. Напротив, спектры собственных электронных переходов твердого тела являются, как и следовало ожидать из изложенного выше в параграфах 1.3.1 и 1.3.2, сплошными (непрерывными) в широких интервалах частот.

## 2.1. Специфика фундаментальных спектров электронных возбуждений твердого тела.

Непрерывный характер спектров межзонных электронных переходов обусловлен расщеплением заполненных и свободных энергетических уровней электронов под действием электростатического поля, создаваемого электронами соседних атомов, которое теоретически описывается одноэлектронной зонной теорией твердого тела, основы которой излагаются во многих смежных дисциплинах (см., в частности, [1]).

Общей особенностью фундаментальных спектров электронных возбуждений твердых тел являются гигантские предельные значения натурального коэффициента поглощения, достигающие  $10^6 \text{ см}^{-1}$ .

### 2.1.1. Формирование фундаментальных спектров электронных возбуждений кристаллов в терминах одноэлектронной зонной теории.

В простейшей зонной схеме, описанной, в частности, в [1], предполагалось наличие одной валентной зоны и одной зоны проводимости. В реальных кристаллах обычно реализуется несколько перекрывающихся между собой зон каждого вида, число и положение которых на диаграмме «энергия электрона – волновой вектор», а также форма их границ зависят от симметрии решетки.

Прямые межзонные переходы, происходящие без изменения волнового вектора и затронувшие в параграфе 1.3.2, формируют сплошной спектр поглощения с очень крутым краем при энергии фотона  $E = \hbar\omega = \Delta E_g$  ( $\hbar = h/2\pi$ , где  $h$  - постоянная Планка и  $\Delta E_g$  - ширина запрещенной зоны). Значение  $\Delta E_g$  соответствует переходу с потолка валентной зоны на дно зоны проводимости. Особенности симметрии решетки определяют конкретную структуру сплошного спектра при энергиях фотона  $\hbar\omega > \Delta E_g$ .

При наличии нескольких валентных зон и зон проводимости зазор между потолком самой высоколежащей валентной зоны и дном какой-либо зоны проводимости, лежащим при другом значении волнового вектора, может быть меньше  $\Delta E_g$ . В таких случаях возможны не прямые (происходящие с изменением волнового вектора) оптические переходы между такими зонами при энергиях фотона  $\hbar\omega < \Delta E_g$ . Условия реализации не прямых переходов рассмотрены выше в параграфе 1.3.2.

Значительная роль такого понятия, как зона Бриллюэна, в теоретическом базисе спектроскопии электронных возбуждений обусловлена тем, что все состояния электронов кристалла могут быть описаны с помощью волновых векторов  $\mathbf{k}$  в этой зоне. В частности, критические точки зоны Бриллюэна (см. выше параграф 1.3.2 и рис. 4) представляют особый интерес для спектроскопии межзонных переходов в связи с тем, что функция межзонной плотности

состояний  $\frac{dN}{d\omega}$  и, следовательно, мнимая часть комплексной диэлектрической проницаемости  $\varepsilon''(\omega)$  имеют аналитические особенности (так называемые

особенности Ван Хова<sup>3)</sup> при частотах экстремумов или седловых точек функции  $E_c(\mathbf{k})$ , задающей границу зоны проводимости. В координатах «энергия электрона – волновой вектор» функция  $E_c(\mathbf{k})$  вблизи дна зоны проводимости имеет в простейшем случае параболическую форму (см. рис. 6)

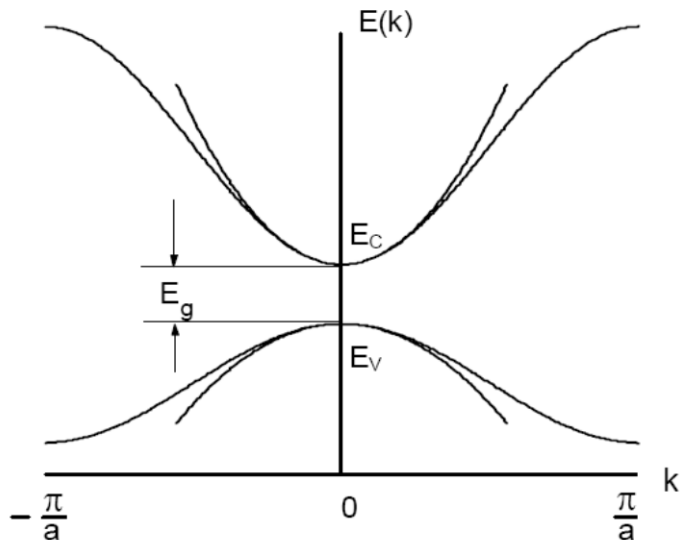


Рис. 6. Стандартные параболические зоны в полупроводнике.

В теории оптических спектров межзонных переходов [8] предполагается существование четырех видов особенностей Ван Хова, обозначаемых символами  $M_0$ ,  $M_1$ ,  $M_2$  и  $M_3$ . Особенности  $M_0$  и  $M_3$  соответствуют максимуму и минимуму функции  $E_c(\mathbf{k})$  соответственно, а особенности  $M_1$  и  $M_2$  – ее седловым точкам.

На рис. 7 схематически показаны расчетные формы этих особенностей в спектре межзонной плотности состояний. Как видно из рис. 7а-г, они имеют характер «порогов» (thresholds) для особенностей  $M_0$  и  $M_3$  или «гребней» (edges) для особенностей  $M_1$  и  $M_2$ . Общий вид спектра плотности состояний, обусловленного одними лишь межзонными переходами, может выглядеть, например, так, как это схематически показано на рис. 8.

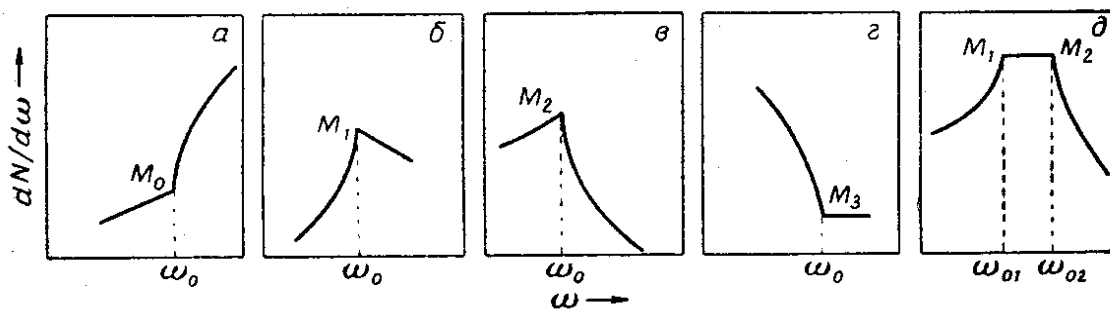


Рис. 7. Схематическое представление особенностей Ван Хова в спектре межзонной плотности состояний.

<sup>3</sup> Существование таких особенностей было впервые показано Ван Ховом [7],



Рис. 8. Схематическое представление общего вида спектра плотности состояний в широком интервале энергий, обусловленного межзонными переходами.

Формы, примерно аналогичные показанным на рис. 7 «порогам» и «гребням» должны иметь и соответствующие им детали спектра мнимой части комплексной диэлектрической проницаемости или других оптических функций.

Такие детали экспериментальных спектров совсем непохожи на резонансные пики или полосы. Вполне очевидно поэтому, что они не поддаются количественному описанию с помощью осцилляторных аналитических моделей, предполагающих, как демонстрировалось в [1], структуру спектра в виде суперпозиции резонансных пиков. Обычно считается (см., например, [8]), что появление детали межзонного спектра, напоминающей резонансный пик, возможно лишь вследствие случайного близкого совпадения частот двух особенностей типов  $M_1$  и  $M_2$  (рис. 7д). В то же время экспериментальные спектры отражения даже классических узкозонных полупроводников (включая кристаллический кремний или германий) в областях частот межзонных переходов нередко содержат детали, обнаруживающие отдаленное (а иногда и сравнительно близкое) сходство с пиками или полосами. Естественно, такие детали могут достаточно хорошо описываться с помощью классической аналитической модели комплексной диэлектрической проницаемости, что не имеет очевидного теоретического обоснования в терминах одноэлектронной зонной теории твердого тела.

При переходе к широкозонным полупроводникам и ионным кристаллам характерной чертой спектров электронных возбуждений становятся узкие линии, явно обусловленные резонансным характером поглощения (см. например, рис. 8 для КВг [9]). Их наличие указывает на недостаточность описания оптических свойств таких материалов на основе только лишь одноэлектронной зонной теории твердого тела.

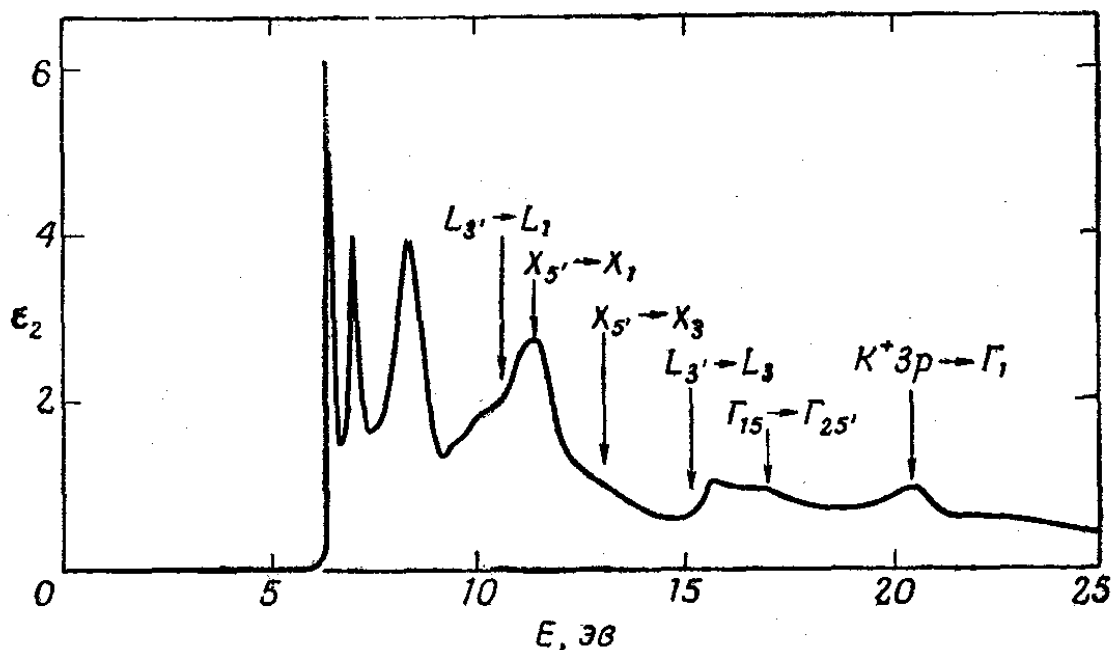


Рис. 8. Обусловленные резонансным характером поглощения три узких (экситонных) линии в спектре мнимой части диэлектрической проницаемости KBr.

### 2.1.2. Экситоны и их роль в формировании спектров электронных возбуждений широкозонных полупроводников и диэлектриков.

Недостаточность описания оптических свойств на основе только лишь одноэлектронной зонной теории твердого тела в особенности ярко проявляется, как вкратце упоминалось в пособии [1], при рассмотрении поведения широкозонных полупроводников и тем более - оксидов и других материалов с большой шириной запрещенной зоны. Причиной является тот факт, что вследствие сравнительно низкой статической диэлектрической проницаемости таких материалов электростатическое взаимодействие электрона, покинувшего валентную зону за счет поглощения кванта излучения, и возникшей на его месте дырки не утрачивается полностью. В результате возникает связанное электронно-дырочное состояние - экситон, который представляет собой нейтральную водородоподобную квазичастицу, способную свободно мигрировать по объему материала без переноса электрического заряда и массы. При определенных условиях экситон может также локализоваться на каких-то фрагментах структуры материала.

Существуют две модели экситонов - экситон Френкеля и экситон Ванье (или Ванье-Мотта). Эти модели различаются расстояниями, на которых располагаются по отношению друг к другу электрон и дырка, образующие связанное состояние. Экситон Френкеля соответствует условию  $a^* < a_0$ , где  $a^*$  - радиус экситона и  $a_0$  - период кристаллической решетки, то есть электрон и дырка расположены в одном и том же узле решетки. Экситон Ванье соответствует условию  $a^* \gg a_0$ , то есть электрон и дырка расположены на расстояниях, значительно превышающих межатомные. Модель экситонов Френкеля по отношению к большинству случаев представляется достаточно грубым приближением; она дает удовлетворительное согласие с

экспериментом, как правило, лишь для молекулярных кристаллов, в которых высокая степень локализации экситона обеспечивается структурой материала. Модель экситонов Ванье широко используется для описания экситонов как в кристаллических, так и стеклообразных полупроводниках и диэлектриках.

Значения энергии серии экситонов Ванье, отсчитываемые от края зоны проводимости, даются выражением (см., например, [10]):

$$E_n(\mathbf{k}_{ex}) = \frac{e^4 \mu}{2\hbar^2 \varepsilon_0^2 n^2} + \frac{\hbar^2 \mathbf{k}_{ex}^2}{2M}, \quad (2.1.1)$$

где  $\mathbf{k}_{ex}$  - волновой вектор экситона,  $n = 1, 2, 3, \dots, \infty$ ;  $\mu$  - приведенное значение эффективных масс электрона ( $m_e^*$ ) и дырки ( $m_h^*$ ), определяемое соотношением  $\mu = \frac{m_e^* \cdot m_h^*}{m_e^* + m_h^*}$ ;  $M$  - сумма масс электрона и дырки;  $\hbar \mathbf{k}$  - импульс центра масс электрона и дырки. Первый член правой части (??) характеризует энергию относительного движения электрона и дырки, связанных в экситон, а второй член - кинетическую энергию центра масс экситона, движущегося по кристаллу как целое.

Уравнение (2.1.1) задает водородоподобную последовательность экситонных энергетических зон, характеризуемых квантовым числом зоны  $n$ . Внутри таких зон энергия экситона Ванье непрерывно зависит от  $\mathbf{k}_{ex}$ . Это уравнение можно также представить в виде:

$$E_n(\mathbf{k}_{ex}) = \frac{R_{ex}}{n^2} + \frac{\hbar^2 \mathbf{k}_{ex}^2}{2M}, \quad (2.1.2)$$

где величина  $R_{ex} = \frac{e^4 \mu}{2\hbar^2 \varepsilon_0^2}$  по аналогии с известной постоянной Ридберга

для атома водорода называется экситонным Ридбергом. Серия экситонных энергетических зон сходится к границе энергии диссоциации экситона Ванье на свободные электрон и дырку.

Импульс фотона в области частот оптических возбуждений мал по сравнению с импульсом электрона. Поэтому вследствие закона сохранения импульса прямые электронные переходы возможны лишь в экситонные состояния с  $\mathbf{k}_{ex} \approx 0$ , то есть в состояния, лежащие практически на дне каждой из экситонных зон. В результате спектр экситонных возбуждений оказывается состоящим из последовательности узких спектральных линий, положения которых на шкале энергий определяются выражением:

$$E_n = E_g - \frac{R_{ex}}{n^2}, \quad (2.1.3)$$

где  $E_g$  - ширина запрещенной зоны.

Таким образом,  $R_{ex}$  имеет смысл энергии ионизации экситона Ванье, которая отсчитывается от дна зоны проводимости до состояния с  $n = 1$ .

Существуют два вида экситонов Ванье (см., например, [8]) - так называемые параболические экситоны и гиперболические экситоны (или



экситоны седловой точки). Параболические экситоны образуют серию связанных состояний у параболического дна зоны проводимости, то есть при энергиях ниже прямого межзонного порога (особенности типа  $M_0$ ). Гиперболические экситоны образуют связанные состояния с энергиями выше прямого межзонного порога. Они могут возникать при седловых точках функции  $E_c(\mathbf{k})$ , ответственных за особенность Ван Хова типа  $M_1$ . Изложенное здесь схематически иллюстрируется рис. 10.

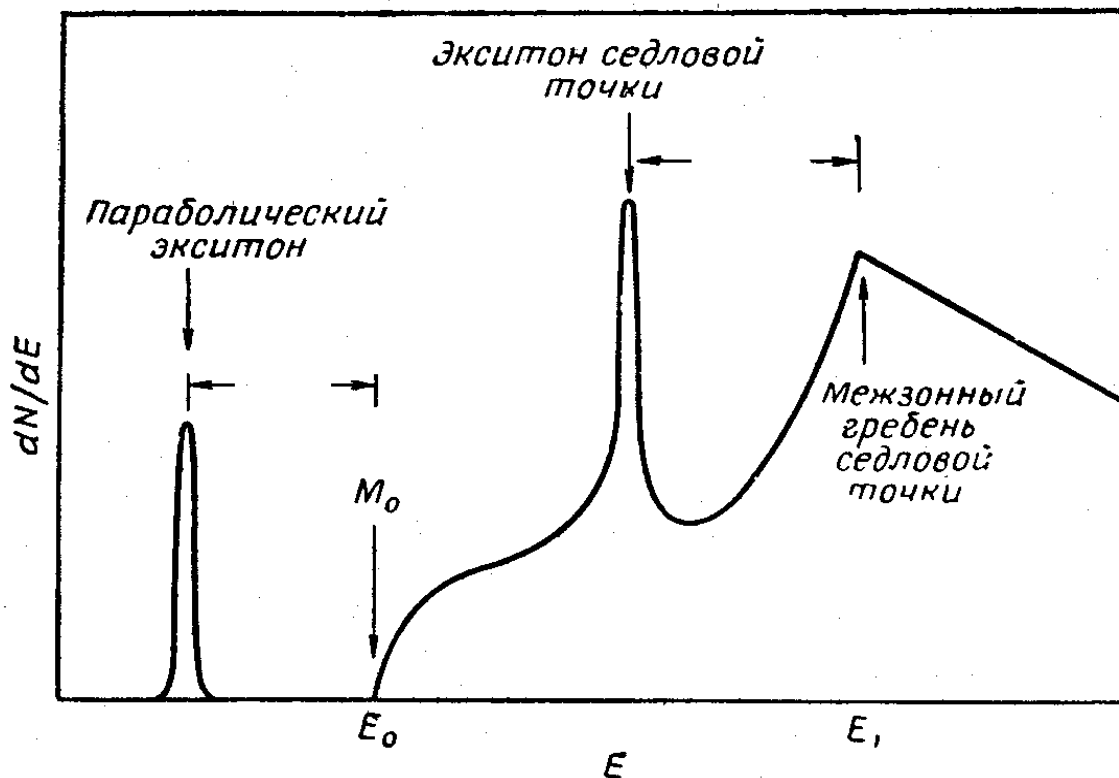


Рис. 10. Схема, демонстрирующая положение различных экситонных пиков в спектре приведенной плотности состояний.

Для большинства полупроводников наблюдение спектроскопических проявлений экситонов требует проведения эксперимента при гелиевых температурах (4.2 К и ниже), так как при повышении температуры экситоны начинают разрушаться за счет теплового возбуждения. Широко известным примером спектра параболических экситонов Ванье в полупроводниках является спектр высокочистого кристалла  $\text{Cu}_2\text{O}$  при очень низких температурах (см., например, рис. 11 из [11]), в котором насчитывается до 9 линий водородоподобной экситонной серии.

Их энергетическое положение в спектре удовлетворяет соотношению:

$$E_n(\text{эВ}) = 2.177 - \frac{0.097}{n^2}, n=2, 3, 4, \dots \quad (2.1.4)$$

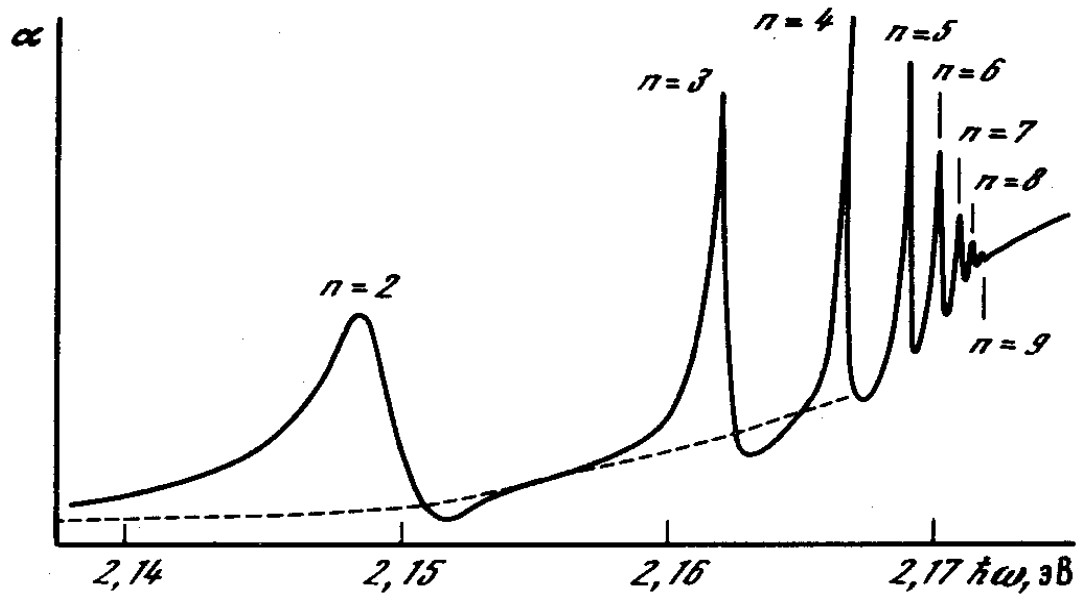


Рис. 11. Линии водородоподобной экситонной серии в спектре поглощения высокочистого кристалла  $\text{Cu}_2\text{O}$  при очень низких температурах [11].

Как следует из вышеизложенного, экситон является возбуждением резонансного характера, сильно локализованным на шкале энергий. Поэтому экситоны на первый взгляд должны были бы давать в спектре пики с лоренцевыми контурами,<sup>4</sup> просто накладывающиеся на сплошной фон спектра межзонных переходов кристалла. Однако на самом деле их контуры оказываются в той или иной степени асимметричными вследствие дополнительного резонансного взаимодействия с этим фоном (так называемого Фано-резонанса [12]). Форма линии при Фано-резонансе определяется безразмерным выражением (см., например, [8])

$$\frac{(q + E)^2}{1 + E^2}, \quad (2.1.5)$$

где  $q$  – относительная амплитуда экситонного резонанса по сравнению с фоном и  $E$  – отношение отклонения текущего значения энергии от собственной энергии этого резонанса  $E_0$  к половине его полуширины  $\Gamma$ :

$$E = \frac{E - E_0}{\frac{1}{2}\Gamma}.$$

Выражение (2.1.5) представляет собой сумму членов вида

$$1 + \frac{q^2 - 1}{1 + E^2} + \frac{2qE}{1 + E^2}, \quad (2.1.6)$$

где единица характеризует вклад фона сплошного поглощения, второй член – вклад симметричного лоренцева пика экситона как такового и третий член – вклад дополнительного резонансного взаимодействия экситона с фоном. Контурсы экситонной линии при Фано-резонансе в зависимости от значения  $q$  показаны на рис. 12.

<sup>4</sup> Понятие лоренцева контура детально обсуждалось в [1].

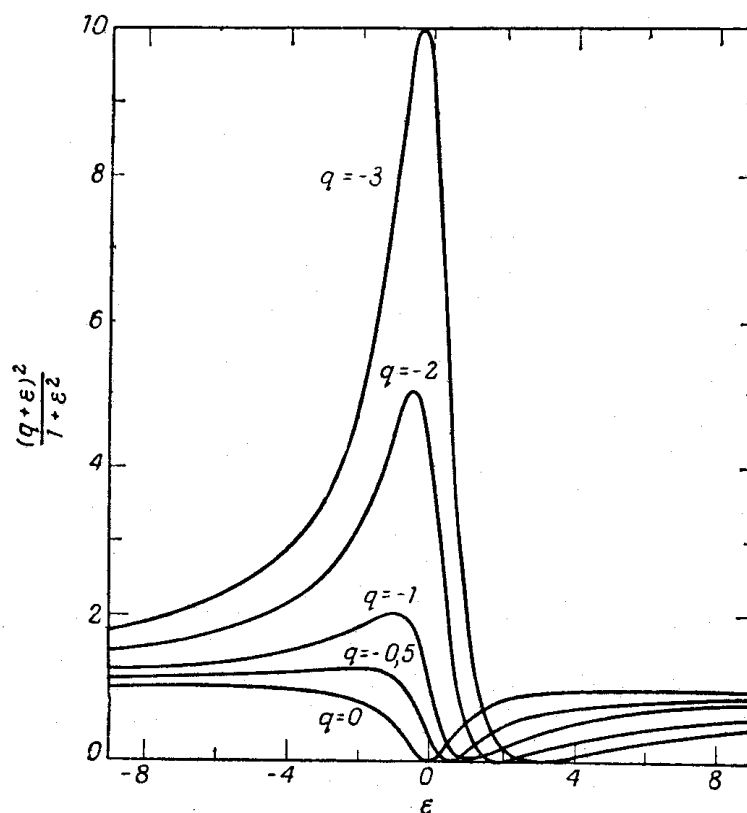


Рис. 12. Контуры экситонной линии при Фано-резонансе в зависимости от значения  $q$ .

Для широкозонных кристаллов в целом экситонные возбуждения играют существенную (или даже определяющую – см. ниже) роль в формировании их спектров не только при гелиевых, но и при более высоких температурах – вплоть до комнатных. Экспериментальные и теоретические исследования объектов этого типа в основном посвящены таким материалам, как щелочногалогидные кристаллы и твердые инертные газы, а исследования оксидов крайне немногочисленны.

На рис. 13 показан спектр отражения кристалла MgO, в котором серия острых пиков параболических экситонов регистрируется уже при температуре жидкого азота (77.3 К).

Ограниченность экспериментальных данных о спектрах фундаментальных электронных возбуждений оксидов элементов III-V групп периодической системы в значительной мере обусловлена сложностью методик измерений при требуемых энергиях фотона (порядка 10-20 эВ или, что то же, длинах волн порядка 120-60 нм - см. ниже параграф 5.3.1). Еще хуже обстоит дело с развитием теории этих спектров, которая и в настоящее время далека от завершения.

Рис. 13. Спектры коэффициента отражения  $R(E)$ , показателя преломления  $n(E)$  и действительной части диэлектрической проницаемости  $\varepsilon'(E)$  кристалла MgO в УФ диапазоне при 77.3 К [13]. (1)  $R(E)$ , (2)  $n(E)$ , (3)  $\varepsilon'(E)$ .

В частности, кремнезем в виде  $\alpha$ -кварца является единственным среди кристаллов оксидов элементов III–V групп, чей экспериментальный спектр электронных возбуждений изучен достаточно подробно (см., например, [14]). Пример спектра отражения  $\alpha$ -кварца в области энергий фотона до 25 эВ из [15] приведен на рис. 14. Как видно из рис. 14, этот спектр содержит четыре хорошо выраженных максимума при 10.4, 11.5, 14.5 и 17.5 eV. Однако полное понимание природы его спектра еще не достигнуто. Основными причинами такой ситуации являются [16]:

(а) Значительная ширина запрещенной зоны и малая эффективная масса электрона проводимости, обуславливающие сильное электронно-дырочное взаимодействие (но не настолько сильное, чтобы сделать модель экситона по Френкелю количественно точной).

(б) Сложность кристаллической структуры.

(в) Наличие нескольких значительно перекрывающихся между собой валентных зон.

Как следствие, до сих пор сохраняется известная неопределенность в оценках значения ширины запрещенной зоны кремнезема и в отнесении четырех максимумов поглощения (отражения), наблюдаемых в его спектре (см. рис. 14) к тем или иным типам оптических переходов.

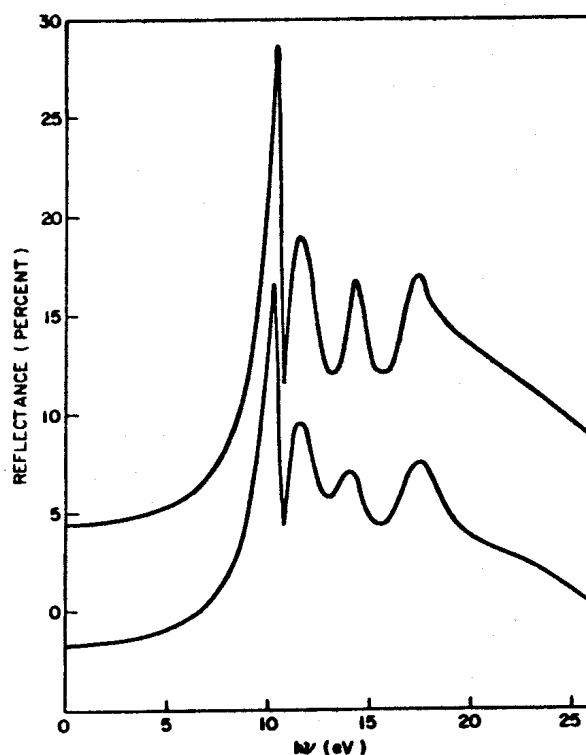


Рис. 14. Спектры отражения  $\alpha$ -кварца и кварцевого стекла в области энергий фотона до 25 эВ [15].

К концу 60-х годов только первые два максимума этого спектра при 10.4 и 11.5 eV интерпретировались как экситонные полосы со сложной внутренней структурой (см., например, [17]), а два следующих более широких максимума при 14.5 и 17.5 eV рассматривались как относящиеся к прямым межзонным переходам. Позднее ряд исследователей пришел к заключению, что и третий максимум при 14.5 eV имеет экситонную природу [14]. Однако и это предположение не позволяло достичь хотя бы качественного согласия всего расчетного спектра с экспериментальным. Такое качественное согласие было достигнуто лишь в [16] (см. рис. 15), автор которого выполнил тщательный расчет спектра мнимой части комплексной диэлектрической проницаемости  $\alpha$ -кварца, согласно которому все четыре наблюдаемых максимума имеют экситонную природу.

Таким образом, прямые межзонные переходы электронов, по-видимому, вообще не играют существенной роли в формировании этого спектра, и практически все их силы осцилляторов «перекачиваются» в экситонные состояния. Край собственного поглощения кристалла  $\alpha$ -кварца задается длинноволновым крылом экситонного максимума с центром около 10.4 eV (и 10.2 eV - для стекла), который сформирован наложением нескольких экситонных пиков разного происхождения [14].

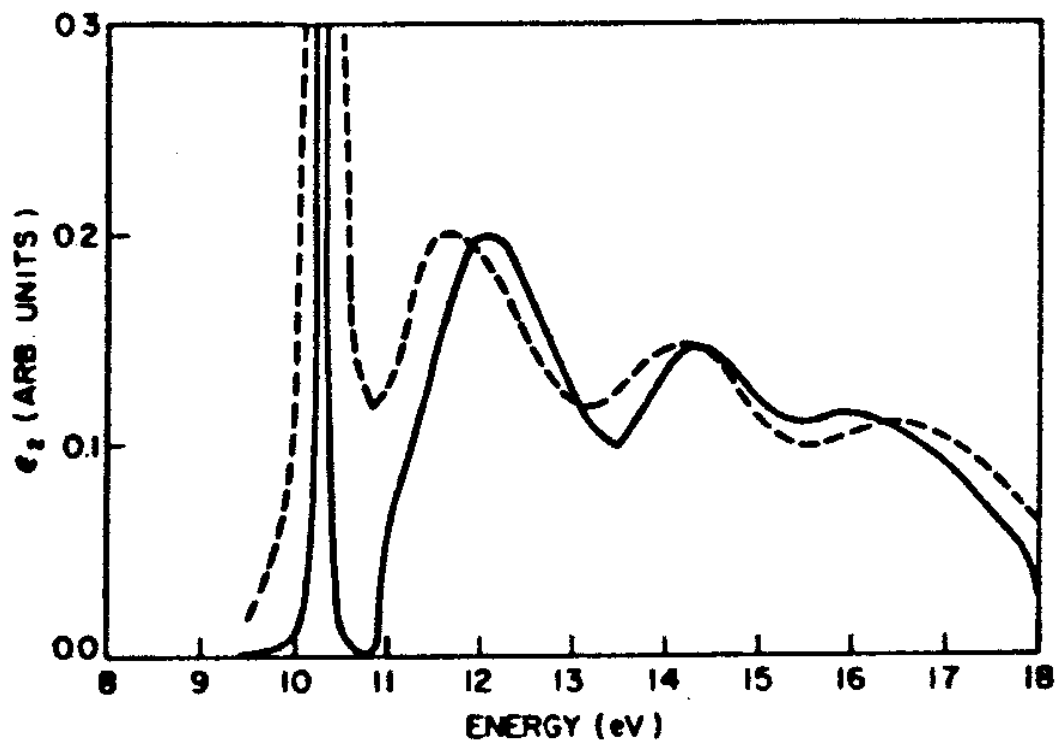


Рис. 15. Качественное сопоставление расчетного (сплошная линия) и экспериментального (пунктир) спектра мнимой части диэлектрической проницаемости  $\alpha$ -кварца [16].

## 2.2. Специфика фундаментальных колебательных спектров твердого тела.

Основы представлений о колебательных состояниях молекулы должны быть известны студентам из пособия [1]. Колебательное возбуждение в твердом теле представляет собой квазичастицу, которая носит название “фонон”. В кристалле фонон – это делокализованное состояние, представляющее собой плоскую волну возбуждения, пробегающую через всю его решетку. В простейшем случае кубических ионных кристаллов возникающий фонон представляет собой только так называемое колебание решетки, то есть взаимное смещение катионной подрешетки как целого и анионной подрешетки как целого друг относительно друга. Поэтому кубические ионные кристаллы характеризуются только одной собственной колебательной частотой, которой соответствует мощная полоса поглощения (и соответственно отражения) в среднем или дальнем ИК диапазоне. Для полимерного кристалла ситуация оказывается гораздо более сложной; краткое представление о ней дается ниже в параграфе 2.2.3. Специального рассмотрения требует случай стеклообразного твердого тела; такое рассмотрение дается ниже в параграфах 4.4.1-4.4.3.

Фундаментальные колебательные спектры кристаллов, состоящих из наиболее легких атомов (например, льда), располагаются в высокочастотной части среднего ИК диапазона. Для оптических кристаллов и стекол фундаментальные колебательные спектры занимают не только средний, но и

дальний ИК диапазоны. Общей особенностью фундаментальных ИК спектров всех твердых тел являются высокие пиковые значения натурального коэффициента поглощения, иногда достигающие  $10^4 \text{ см}^{-1}$ .

### 2.2.1. Колебательный спектр молекулы в терминах нормальных колебаний и внутренних координат. Вырождение колебаний и его снятие.

Необходимость рассмотрения колебательных свойств простых молекул в рамках настоящего учебного пособия обусловлена тем, что все излагаемое в данном параграфе справедливо не только для изолированной молекулы, но в той или иной степени также для структурного фрагмента той же пространственной конфигурации в полимерной решетке или сетке твердого тела. Это следует иметь в виду при дальнейшем знакомстве с материалом данного абзаца, так как для краткости во многих случаях будут упоминаться только колебания молекул, а упоминание аналогичных по симметрии структурных фрагментов твердого тела будет опущено. Степень аналогии между набором колебаний изолированной молекулы и структурного фрагмента в решетке или сетке сильно зависит от конкретной структуры твердого тела и характера взаимодействия различных колебаний в нем (см. ниже параграфы 2.2.3 и 4.4.3). Важно, однако, подчеркнуть, что усложнение набора колебаний твердого тела по сравнению с ожидаемым для исходного изолированного фрагмента или молекулы возникают только за счет (а) понижения симметрии структурного фрагмента в кристаллическом поле и (б) взаимодействия его колебаний с колебаниями соседних фрагментов. Таким образом, колебательные характеристики исходного изолированного фрагмента или молекулы служат той основой, на которой базируется рассмотрение и колебательного спектра полимерного твердого тела.

В ходе колебания двухатомной молекулы или аналогичного по симметрии структурного фрагмента ядра атомов или ионов смещаются только в направлении химической связи между ними. В молекуле или фрагменте с числом атомов более двух ситуация сложнее, так как ядра всех атомов смещаются в ходе колебаний. Однако все сложные колебательные смещения ядер любой молекулы или фрагмента могут быть представлены в виде суперпозиции ограниченного числа так называемых нормальных колебаний, при которых все ядра колеблются в фазе и с одной и той же частотой (см., например, [18]. Каково их число?

В декартовых координатах общее число степеней свободы молекулы, содержащей  $N$  атомов, которое определяет число возможных атомных смещений, равно  $3N$ . В него входят 3 трансляции молекулы как целого вдоль декартовых осей. Молекула имеет также 2 (для линейных молекул) или 3 (для всех остальных) вращательных степени свободы. Соответственно на долю нормальных колебаний молекулы остается  $3N-5$  или  $3N-6$  степеней свободы. Таким образом, полное число нормальных колебаний молекулы в зависимости от числа входящих в нее атомов можно представить в виде табл. 3.

Более детальное описание колебаний молекул различных типов симметрии дается с привлечением теории групп. В терминах теории групп каждая

конфигурация молекулы описывается с помощью понятия точечной группы. Та или иная точечная группа характеризуется набором операций симметрии, после выполнения которых молекула возвращается в исходную конфигурацию. Сама теория групп не рассматривается здесь, поскольку она детально изучается в курсе физики твердого тела. Каждой точечной группе соответствует свой набор различных типов симметрии колебаний, обозначаемых латинскими буквами А, В, Е и F (при необходимости - с подстрочными числовыми индексами).

Таблица 3. Полное число нормальных колебаний ряда простых молекул.

Характеристики молекулы		Полное число нормальных колебаний	
Число атомов, $N$	Конфигурация согласно [18]	$3N-5$	$3N-6$
2	XУ	1	-
3	XУ <sub>2</sub> , линейная	4	-
	XУ <sub>2</sub> , нелинейная	-	3
4	XУ <sub>3</sub> , плоская и неплоская (пирамидальная)	-	6
5	XУ <sub>4</sub> (тетраэдрическая)	-	9

Различные нормальные колебания молекул могут описываться в терминах двух различных классификационных схем. В рамках первой схемы, целиком основанной на терминологии теории групп, нормальные колебания последовательно нумеруются, причем каждое из них обозначается греческой буквой “ $\nu$ ” с подстрочным числовым индексом  $n$  ( $n = 1, 2, 3, \dots$ ), указывающим его порядковый номер. Кроме того, каждое из нормальных колебаний обозначается еще и символом соответствующего типа симметрии ( $A_1, A_2, E$  и т. д.) который обычно помещается в скобки следом за символом  $\nu_n$ . Например, колебания  $\nu_1$  и  $\nu_2$  пирамидальной молекулы XУ<sub>3</sub> принадлежат к типу  $A_1$ , а колебания  $\nu_3$  и  $\nu_4$  той же молекулы - к типу  $E$ . Однако все это не слишком наглядно, и поэтому при использовании такой системы обозначений приходится просто механически запоминать, какому именно виду смещения атомов отвечает тот или иной индекс для каждой конфигурации молекулы.

Более наглядно те же самые нормальные колебания характеризуются в терминах второй классификационной схемы, а именно в терминах так называемых внутренних координат молекулы или структурного фрагмента. Внутренние координаты – это система полярных координат, в которой за начало отсчета принимается положение центрального атома молекулы или фрагмента, а характеристиками положений остальных атомов являются длины межатомных связей и углы между ними. Таким образом, характеристики структурного фрагмента в терминах внутренних координат - это параметры ближнего порядка структуры твердого тела. С позиций внутренних координат различают два основных вида колебаний – валентные и деформационные. Валентные колебания, в целом обозначаемые греческой буквой “ $\nu$ ”,



соответствуют смещениям атомов в основном вдоль направлений химических связей, то есть периодическому растяжению/сжатию этих связей. Для трехатомных и более сложных молекул или фрагментов валентные колебания в свою очередь делятся на симметричные ( $\nu_s$ ), при которых все концевые атомы одновременно удаляются от центрального атома или приближаются к нему, и антисимметричные ( $\nu_{as}$ ), при которых разные концевые атомы смещаются в разных направлениях.

Деформационные колебания, обозначаемые греческой буквой “ $\delta$ ”, соответствуют смещениям атомов в основном поперек направлений химических связей, то есть представляют собой периодическое уменьшение/увеличение валентных углов между этими связями. Разделение колебаний на валентные и деформационные имеет ясный смысл с точки зрения значений силовых постоянных: как правило, силовые постоянные валентных колебаний на порядок превышают силовые постоянные деформационных колебаний.

Реальное число наблюдаемых колебаний может быть и меньше указанного в третьей графе табл. 3. Дело в том, что частоты двух или даже трех колебаний молекулы, однотипных по характеру смещения атомов, но различных по направлению этого смещения в декартовой системе координат, могут полностью совпадать, Это явление именуется вырождением колебаний, а сами такие колебания называются соответственно дважды или трижды вырожденными колебаниями. Наличие или отсутствие вырождения и его кратность определяются симметрией конкретной молекулы (см., например, [18]), что иллюстрируется таблицей 4. Формы нормальных колебаний четырех видов простых молекул с учетом вырождения согласно [18] и табл. 4 иллюстрируются рисунком 16а-в.

Когда симметрия свойств молекулы или структурного фрагмента в той или иной степени понижается (например, за счет замещения одного, двух и т. д. концевых атомов другими атомами или за счет понижения симметрии действующего на молекулу или фрагмент силового поля кристалла), прежде совпадавшие частоты вырожденных колебаний становятся различными, то есть происходит снятие вырождения. Степень снятия вырождения (то есть тот факт, будет это снятие частичным или полным) определяется степенью изменения симметрии молекулы или фрагмента (см. табл. 4).

Таблица 4. Типы и кратность вырождения нормальных колебаний молекул.

Характеристики молекулы или фрагмента		Характеристики колебаний		
Число атомов	Конфигурация	Символ колебания в терминах		Кратность вырождения
		Внутр. координат.	Нормальн. координат.	
2	XY	$\nu$	$\nu$	Невырожденное
3	XY <sub>2</sub> , линейная	$\nu_s$	$\nu_1$	Невырожденное

	XY <sub>2</sub> , нелинейная	$\nu_{as}$	$\nu_3$	Невырожденное
		$\delta$	$\nu_2$	Дважды вырожденное
		$\nu_s$	$\nu_1$	Невырожденное
		$\nu_{as}$	$\nu_3$	Невырожденное
		$\delta$	$\nu_2$	Невырожденное
4	XY <sub>3</sub> , плоская и неплоская (пирамидальная)	$\nu_s$	$\nu_1$	Невырожденное
		$\nu_{as}$	$\nu_3$	Дважды вырожденное
		$\delta'$ (YXY)	$\nu_2$	Невырожденное
		$\delta''$ (YXY)	$\nu_4$	Дважды вырожденное
5	XY <sub>4</sub> , тетраэдрическая	$\nu_s$	$\nu_1$	Невырожденное
		$\nu_{as}$	$\nu_3$	Трижды вырожденное
		$\delta'$ (YXY)	$\nu_2$	Невырожденное
		$\delta''$ (YXY)	$\nu_4$	Трижды вырожденное

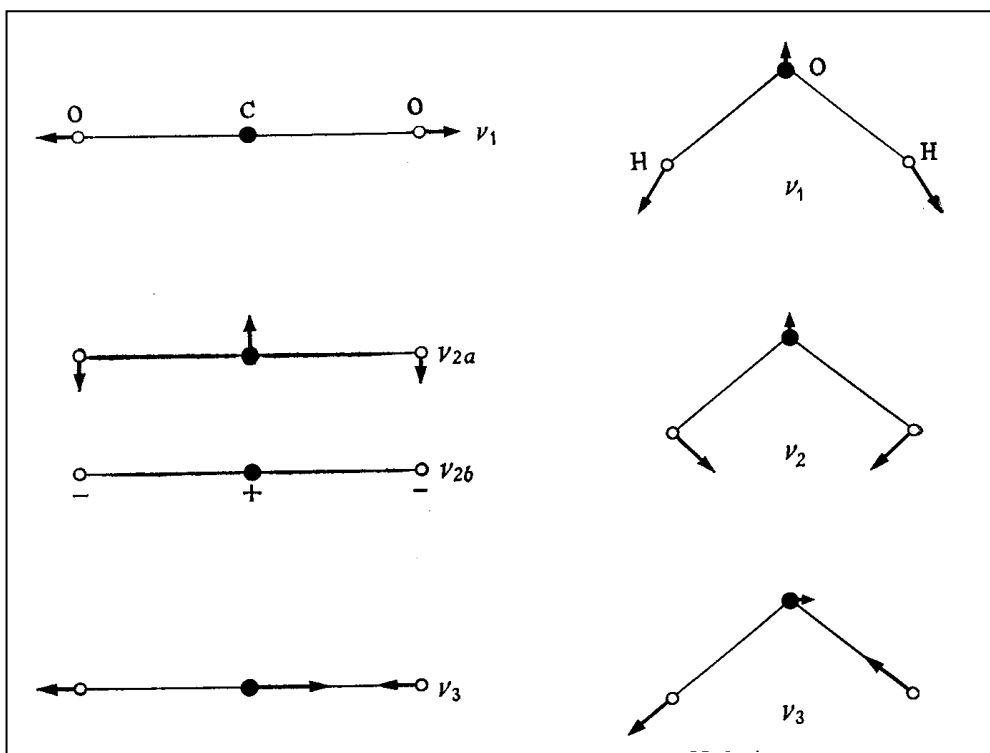


Рис. 16. Формы нормальных колебаний для ряда простых молекул.  
(а) Линейная и нелинейная молекулы XY<sub>2</sub>.

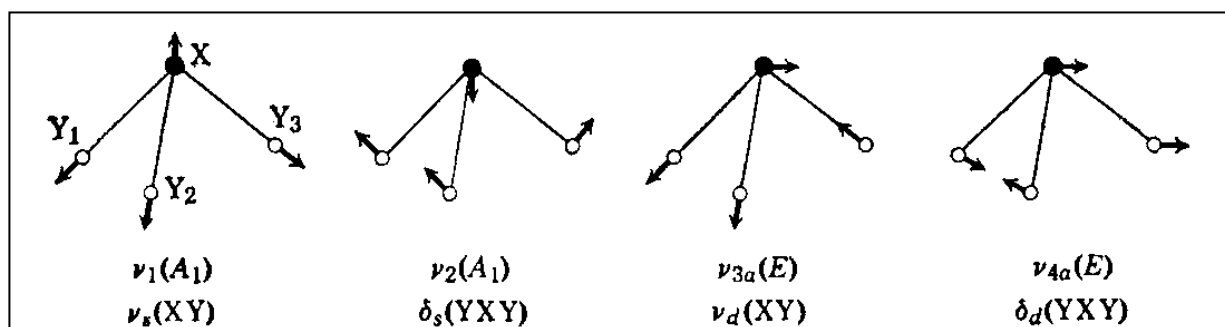


Рис. 16. (б) Нелинейная (пирамидальная) молекула  $XY_3$ .

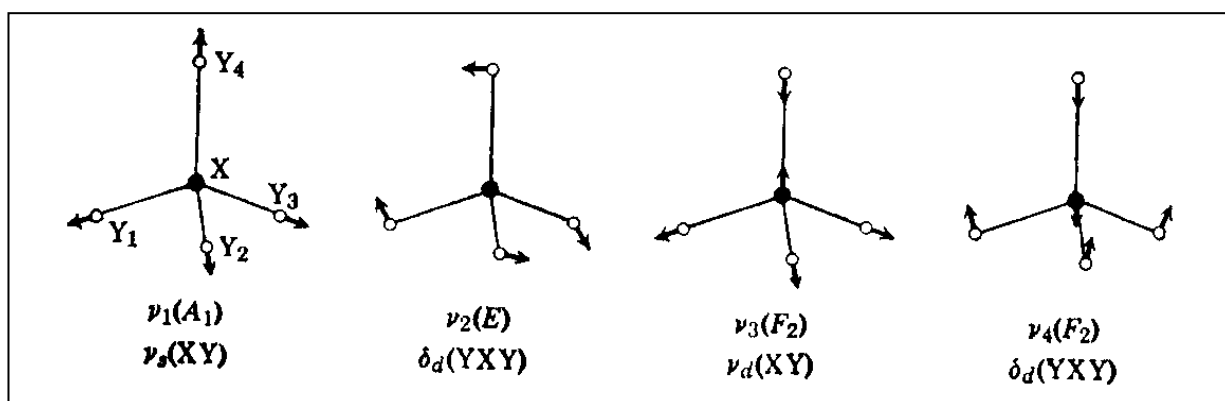


Рис. 16. (в) Тетраэдрическая молекула  $XY_4$ .

### 2.2.2. Правила отбора для колебаний, активных в спектрах поглощения/отражения и в спектрах комбинационного рассеяния (КР).

В общем случае переходы между колебательными уровнями молекулы или структурного фрагмента могут сопровождаться изменением либо преимущественно дипольного момента, либо преимущественно поляризуемости, либо того и другого. В соответствии с изложенным выше в параграфе 1.2.1 нормальные колебания, возбуждаемые поглощением энергии излучения ИК диапазона и, таким образом, являющиеся формой отклика вещества на воздействие электромагнитного поля с частотами данного диапазона, соответствуют тем переходам, которые сопровождаются генерацией наведенных дипольных моментов и тем самым изменяют значения суммарных дипольных моментов. Такие колебания называются колебаниями, активными в ИК спектре (точнее, в ИК спектре поглощения/отражения).

Напротив, нормальные колебания, соответствующие тем переходам, которые сопровождаются изменениями только лишь поляризуемости, не вызывая ощутимых изменений дипольных моментов, неспособны поглотить энергию электромагнитного излучения и, таким образом, ничем не проявляют себя при формировании отклика вещества на воздействие электромагнитного поля с частотами ИК диапазона. О таких колебаниях принято говорить, что они неактивны в ИК спектре (как и в предыдущем случае, имеется в виду спектр поглощения/отражения).

Поскольку колебания, неактивные в ИК спектре поглощения/отражения, входят в общее число нормальных колебаний, их изучение представляет несомненный теоретический и практический интерес. В каком же виде эксперимента такие колебания способны проявить себя?

Как оказалось, колебания, сопровождаемые изменениями только лишь поляризуемости, проявляют себя в явлении так называемого комбинационного рассеяния (КР) или, что то же, рамановского рассеяния. Комбинационное рассеяние – особый вид рассеяния средой падающего на нее достаточно высокочастотного (обычно видимого) излучения вследствие электронной поляризации этой среды. Он сопровождается изменением частоты  $\omega$  падающего излучения на величину  $\pm\Delta\omega$ , равную той или иной частоте колебательного возбуждения в этой среде. Знак «–» соответствует так называемому стоксовскому сдвигу, а знак «+» – антистоксовскому сдвигу. Явление КР возникает в результате несовпадения колебательного уровня, с которого возбуждается электрон, с тем колебательным уровнем, на который электрон возвращается. Таким образом, интенсивность комбинационного рассеяния, строго говоря, не является откликом среды на воздействие электромагнитного поля той области частот, которой соответствуют сами частоты КР-активных колебаний: эта интенсивность пропорциональна интенсивности возбуждающего сигнала с частотой совсем иного диапазона. Поэтому спектры КР не рассматриваются сколько-нибудь подробно в данном пособии.

Все вышеизложенное означает, что существуют четкие правила отбора для колебаний, активных в ИК спектре поглощения/отражения и в спектре КР. Эти правила сводятся к следующему:

- колебания, сопровождаемые изменением только дипольного момента молекулы или структурного фрагмента, активны только в ИК спектре поглощения/отражения;
- колебания, сопровождаемые изменением только поляризуемости молекулы или структурного фрагмента, активны только в спектре КР;
- колебания, сопровождаемые изменением одновременно и дипольного момента, и поляризуемости, активны и в ИК спектре поглощения/отражения, и в спектре КР.

Центросимметричные молекулы или структурные фрагменты не имеют нормальных колебаний, сопровождаемых изменением одновременно и дипольного момента, и поляризуемости. Поэтому для них существует правило альтернативного запрета: каждое колебание такой молекулы или фрагмента активно либо в ИК спектре поглощения/отражения, либо в спектре КР. Возможное число ИК- и КР-активных нормальных колебаний ряда простых молекул указано в табл. 5.

### 2.2.3. Взаимодействие различных колебаний в элементарной ячейке кристалла. Понятие характеристичности колебаний.

При рассмотрении колебаний в кристаллических решетках следует различать два случая.

#### А. Молекулярные кристаллы.

Полное число нормальных колебаний молекулярного кристалла (включая кристаллы, содержащие сложные анионы молекулярного типа:  $(\text{CO}_3)^{2-}$ ,  $(\text{SO}_4)^{2-}$  и т. п.) равно  $(3N - 6) \cdot q$ , где, как и ранее,  $N$  - число атомов в нелинейной молекуле и  $q$  - число молекул в элементарной ячейке. Как и в случае изолированной молекулы, реальное число наблюдаемых колебаний может быть и меньше, чем  $(3N - 6) \cdot q$ , поскольку частоты некоторых нормальных колебаний могут совпадать. В то же время молекула или сложный анион в решетке кристалла испытывает влияние силового поля, создаваемого окружающими молекулами или ионами. Симметрия этого поля определяется положением молекулы или аниона в элементарной ячейке. Воздействие такого поля может вызывать (а) частичное или полное снятие вырождения колебаний и (б) изменение правил отбора.

Таблица 5. Число нормальных колебаний ряда простых молекул, активных в ИК спектрах поглощения/отражения и в спектрах КР.

Характеристики молекулы или группы		Общее число нормальных колебаний	Число ИК-активных колебаний	Число КР-активных колебаний
Число атомов	Конфигурация			
3	YXY (линейная)	3	2 ( $\nu_{\text{as}}$ и $\delta$ )	1 ( $\nu_{\text{s}}$ )
	YXZ (линейная)	3	3	3
	YXY и YXZ (нелинейные)	3	3	3
4 (плоская)	XY <sub>3</sub>	4	3 (кроме $\nu_{\text{s}}$ )	3 (кроме $\nu_{\text{as}}$ )
	XY <sub>2</sub> Z	6	6	6
	XYZW	6	6	6
4 (тригональная)	XY <sub>3</sub>	4	4	4
	XY <sub>2</sub> Z	6	6	6
	XYZW	6	6	6
5 (тетраэдрическая)	XY <sub>4</sub>	4	2 ( $\nu_{\text{as}}$ и $\delta''(\text{YXY})$ )	4
	XY <sub>3</sub> Z	6	6	6
	XY <sub>2</sub> Z <sub>2</sub>	8	8	8
	XY <sub>2</sub> ZW	8	8	8
	XYZWU	8	8	8

В частности, резонансное электростатическое взаимодействие между молекулами или фрагментами, занимающими трансляционно неэквивалентные положения в элементарной ячейке, вызывает так называемое давидовское

расщепление (расщепление под действием электростатического кристаллического поля) всех (в том числе невырожденных) колебаний. Полное число спектральных компонент, потенциально способных возникнуть при таком расщеплении в сильном кристаллическом поле, равно числу трансляционно неэквивалентных положений молекулы или фрагмента в элементарной ячейке. Для ряда полос давидовское расщепление может оказаться слишком слабым, чтобы быть обнаруживаемым экспериментально, и поэтому реально наблюдаемое число спектральных компонент в большинстве случаев меньше числа трансляционно неэквивалентных положений. Степень проявления давидовского расщепления тем больше, чем сильнее электростатическое кристаллическое поле. Поэтому оно наиболее выражено в случае ионных кристаллов со сложными анионами.

Точное теоретическое предсказание всех возможных изменений набора колебательных частот требует перехода от понятия точечной группы молекулы к теоретически сложному и не обсуждаемому здесь понятию фактор-группы (см. [19-21]), которое характеризует свойства симметрии элементарной ячейки и определяет число колебаний и правила отбора.

Кроме того, в зависимости от конкретной структуры кристалла могут возникать также и колебания решетки.

#### Б. Кристаллы, содержащие полианионы или имеющие полностью полимерные решетки.

Все вышеописанные эффекты, налагаемые свойствами симметрии элементарной ячейки, в той или иной степени сохраняют силу и для кристаллов, содержащих протяженные полианионы или имеющих полностью полимерные решетки. Кроме того, специфика структуры таких кристаллов приносит дополнительную сложность в наблюдаемую картину.

В случае полимерного вещества наиболее простое описание картины колебательной плотности состояний, в общем виде характеризуемой уравнением (1.3.13б), может быть дано для идеализированного случая линейной цепочки, подробно рассматриваемого в курсе физики твердого тела. Вспомним (на качественном уровне), к чему ведет процесс наращивания ее длины от стадии двухатомной молекулы (мономера) до цепочки квазибесконечной длины, составленной из аналогичных атомов. При присоединении третьего атома к этой двухатомной молекуле (то есть при образовании линейной трехатомной молекулы, содержащей два аналогичных вибратора) происходит расщепление прежнего единственного колебания на два с частотами несколько меньше и несколько больше собственной частоты  $\omega_0$  исходного двухатомного мономера. Продолжение наращивания числа мономеров в цепочке ведет к дальнейшему последовательному расщеплению колебаний, причем различия между частотами соседних колебаний уменьшаются.

В итоге, когда мы переходим от исходного мономера к линейной цепочке с числом атомов  $N$  порядка числа Авогадро, то вместо единственного колебания

с частотой  $\omega_0$  возникает квазинепрерывная колебательная зона с квазибесконечным числом колебательных состояний, заключенных в конечном интервале частот от  $\omega_1 = \omega_0 - \Delta\omega$  до  $\omega_1 = \omega_0 + \Delta\omega$ , где  $\Delta\omega$  – полуширина этой зоны. Однако, согласно правилу отбора по трансляционной симметрии, только состояние, лежащее на краю колебательной зоны, способно поглотить энергию кванта ИК излучения. Иначе говоря, вместо одной полосы поглощения в спектре исходного мономера, соответствующей колебанию с частотой  $\omega_0$ , в спектре линейной полимерной цепочки должна появиться также одна полоса, но она уже будет соответствовать колебанию с частотой  $\omega_1$ . В терминах формализма, изложенного в параграфе 1.3.1, это означает, что элементарная ячейка такой бесконечной цепочки состоит из одной частицы, причем частота волны возбуждения является функцией волнового вектора, то есть  $\omega_1 = \omega_1(\mathbf{k})$ . В случае двуатомного мономера с различными атомами возникают уже две непрерывных функции  $\omega_1 = \omega_1(\mathbf{k})$ , называемые ветвями колебаний.

В случае трехмерного кристалла картина крайне усложняется, так как возникает множество различных колебательных зон или ветвей. Для кристалла, примитивная ячейка которого содержит  $N$  атомов, полное число колебательных ветвей равно  $3N$ .

Три первые колебательные ветви, соответствующие колебаниям кристалла как сплошной среды (в ходе которых центры масс элементарных ячеек смещаются из положений равновесия), называются акустическими. В длинноволновом приближении (то есть когда длина волны  $\lambda$  значительно превышает наибольший из периодов пространственной решётки и соответственно  $|\mathbf{k}| \approx 0$ ), акустические колебания характеризуются, как и фотоны, линейным законом дисперсии  $\omega_n = c|\mathbf{k}|$ , где  $c$  - фазовая скорость их распространения, зависящая от направления. Своё название акустические ветви получили благодаря тому, что их начальные участки - обычные звуковые волны.

Остальные  $3(N-1)$  колебательные ветви соответствуют атомным смещениям, при которых центры масс элементарных ячеек в длинноволновом приближении практически не изменяют своего положения, тогда как заряды противоположных знаков в них смещаются в противоположных направлениях. Поскольку определенные смещения такого типа можно возбудить полем электромагнитного излучения с частотой, лежащей в инфракрасной области, данные ветви называются оптическими.

По направлению смещения относительно оси распространения волны как акустические, так и оптические колебания могут быть и продольными, и поперечными. Атомные смещения в линейной цепочке из разноименных атомов при поперечном акустическом и поперечном оптическом колебаниях показаны на рис. 17. Естественно, электромагнитное излучение способно возбуждать только поперечные оптические колебания.

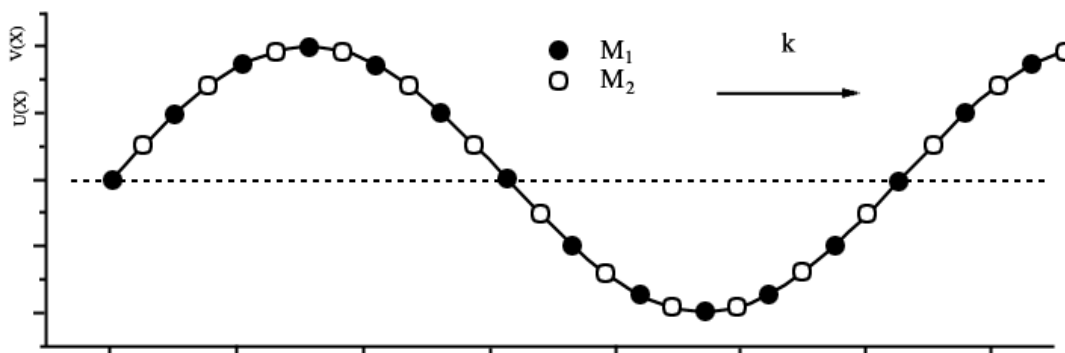


Рис. 17. Смещения атомов линейной цепочки из разноименных атомов с массами  $M_1$  и  $M_2$  при поперечных колебаниях.

(а) При поперечном акустическом колебании.

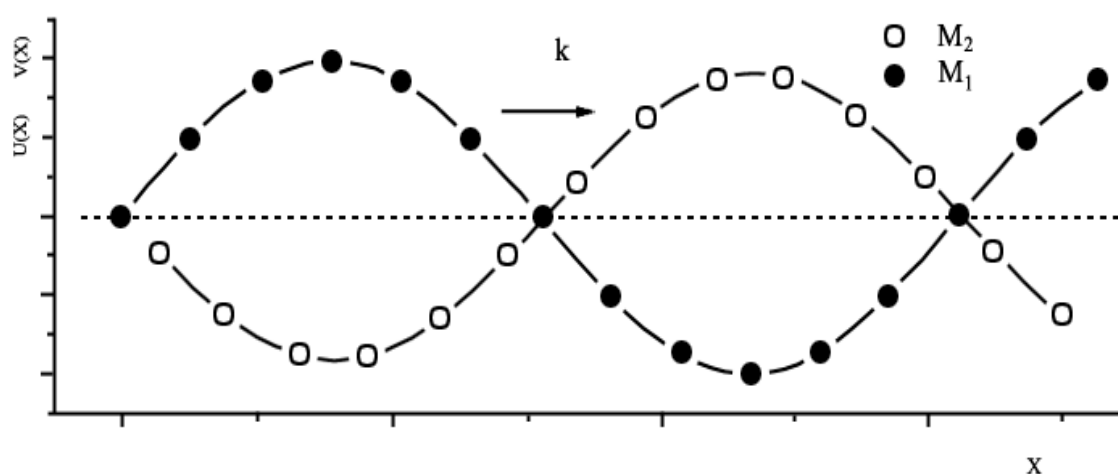


Рис. 17. (б) При поперечном оптическом колебании.

Точное число ветвей различных типов и их взаимное расположение на шкале частот (а значит, и расположение соответствующих полос в ИК спектрах поглощения/отражения и в спектрах КР) определяются закономерностями, которые выводятся, как и в вышеописанном случае молекулярных кристаллов, исходя из свойств соответствующей точечной группы, характеризующей собственную симметрию структурных фрагментов, формирующих каркас полимера, и свойств фактор-группы, характеризующей симметрию их взаимного расположения в элементарной ячейке кристалла и через них определяющей вид и масштаб взаимодействия между различными исходными колебаниями. Помимо резонансных взаимодействий, упомянутых выше при описании случая молекулярных кристаллов, в кристаллах типа «Б» между структурными фрагментами могут осуществляться также сильные взаимодействия нерезонансного характера через электронную подсистему межатомных связей [22]. Такие взаимодействия могут вызывать существенно более значительное расщепление колебаний (достигающее  $100 \text{ см}^{-1}$  и более), чем давидовское.

В результате всех этих эффектов в полимерном кристалле со сложной структурой элементарной ячейки вместо одного нормального колебания



изолированной молекулы или фрагмента могут возникать две, три или даже четыре компоненты этого колебания с различающимися значениями частот. Поэтому ИК спектры и спектры КР таких кристаллов отличаются от спектров изолированных фрагментов существенно бóльшим числом наблюдаемых полос.

Следует также учитывать, что в полимерном кристалле атомные смещения в любом структурном фрагменте неизбежно означают соответствующие смещения в соседних с ним фрагментах. В результате разбиение элементарной ячейки на простейшие структурные фрагменты и соответственно выбор конкретных нормальных колебаний становятся достаточно условными. Например, простейшим структурным фрагментом элементарной ячейки любой из кристаллических фаз кремнезема можно с равным основанием считать и тетраэдр  $\text{SiO}_4$  (точнее,  $\text{SiO}_{4/2}$ ), и нелинейный трехатомный мостик  $\text{SiOSi}$ .

Ввиду всего вышеизложенного корреляция между колебательным спектром и структурой для кристаллов типа «Б» оказывается намного более сложной, чем для кристаллов типа «А». Как правило, вполне надежное отнесение наблюдаемых полос в ИК спектрах поглощения/отражения или в спектрах КР таких кристаллов к определенным колебаниям может быть сделано только на основе теоретических расчетов их колебательных спектров. В то же время такие расчеты оказываются наиболее трудно выполнимыми именно для кристаллов типа «Б». Поэтому на практике в большинстве случаев дается лишь ориентировочное эмпирическое отнесение наблюдаемых полос к колебаниям тех или иных конкретных фрагментов на основе представления о так называемых характеристических частотах.

Характеристическая частота – это такая частота колебания структурного фрагмента, которая сохраняет приблизительное постоянство при переходе от одних веществ, содержащих данный фрагмент, к другим. Таким образом, характеристические частоты служат своего рода «метками» присутствия конкретных фрагментов в том или ином твердом теле.

Взаимодействие между различными нормальными колебаниями осуществляется, при прочих равных условиях, в тем большей степени, чем ближе их собственные частоты. Вспомним, что порядок значения частоты колебания определяется в первую очередь квадратным корнем из отношения силовой постоянной данного колебания к соответствующей приведенной массе. Из этого простого соотношения ясно, что достаточная характеристичность какого-либо нормального колебания обязательно должна соблюдаться в том случае, если данное колебание существенно отличается от других колебаний полимерной решетки либо динамически (то есть значением силовой постоянной), либо кинематически (то есть значением приведенной массы). Например, типичными характеристическими колебаниями органических полимеров являются валентные колебания групп  $\text{C}=\text{O}$  и  $\text{C}-\text{Cl}$ , сильно отличающиеся от колебаний углеводородного скелета по силовой постоянной и приведенной массе соответственно. Степень характеристичности колебаний, не слишком существенно разделенных друг от друга по положению на шкале частот, зависит от симметрии соответствующего фрагмента и свойств фактор-группы. В частности, характеристичность нормальных колебаний

кремнекислородных тетраэдров  $\text{SiO}_{(4-n)/2}(\text{O}^-)_n$  ( $n = 0, 1, 2$ ) в полимерных кристаллических силикатах практически не соблюдается, в связи с чем не имеет смысла пытаться интерпретировать (как это делалось в ранних исследованиях) ИК спектры последних в терминах именно этих нормальных колебаний. Поэтому общепринятым сейчас является обоснованное в [21,22] отнесение полос в ИК спектрах и спектрах КР в терминах нормальных колебаний других фрагментов решеток силикатов, а именно нелинейного трехатомного мостика  $\text{SiOSi}$  и различных концевых групп  $\text{Si}(\text{O}^-)_n$ .

### 2.3. Многофононные колебательные спектры матрицы твердого тела. Обертонные и составные многофононные возбуждения.

Кроме фундаментальных колебаний (или колебаний первого порядка), описанных в параграфе 2.2, колебательный спектр твердого тела может включать и колебания более высоких порядков (так называемые многофононные). В строго гармоническом приближении многофононные оптические возбуждения запрещены правилами отбора. Однако наличие определенной степени ангармонизма колебаний в реальных средах приводит к тому, что вероятности многофононных переходов оказываются отличными от нуля, хотя и очень малыми. Существуют два вида многофононных колебаний: обертонные и составные.

Частоты обертонов являются приблизительно кратными тем или иным частотам фундаментальных колебаний:

$$\omega_{\text{vert.}} \approx m \cdot \omega_{\text{fund.}},$$

где  $m$  - кратность частоты фундаментального колебания  $\omega_{\text{fund.}}$  ( $m = 2, 3, 4, \dots$ ).

Если учесть влияние ангармонизма, то частота обертона более точно определяется следующим выражением:

$$\omega_{jm} = m\omega_{jf} [1 - x_a(m+1)].$$

Здесь  $m$  - по-прежнему кратность частоты фундаментального колебания,  $\omega_{jf}$  и  $\omega_{jm}$  - частоты  $j$ -ого фундаментального колебания и обертона  $m$ -ой кратности соответственно,  $x_a$  - константа ангармонизма для этого колебания ( $0 < x_a \ll 1$ ). Например, для обертонов валентного колебания гидроксильной группы значение константы ангармонизма принято равным 0.021.

Частоты составных колебаний даются соотношением

$$\omega_{\text{comb.}} \approx m \cdot \omega'_{\text{fund.}} \pm n \cdot \omega''_{\text{fund.}},$$

где  $\omega'_{\text{fund.}}$  и  $\omega''_{\text{fund.}}$  - частоты двух различных фундаментальных колебаний;  $m, n = 1, 2, 3, \dots$

Многофононные колебания формируют систему перекрывающихся друг с другом полос поглощения последовательно убывающей интенсивности. Некоторые из их частот могут попадать и внутрь области самых высокочастотных фундаментальных колебаний, но в основном частоты многофононных колебаний лежат уже за пределами высокочастотной границы последних. Для оксидов экспериментально выявленные полосы поглощения многофононных колебаний располагаются в области, простирающейся от

высокочастотной части среднего ИК диапазона и занимающей весь ближний ИК диапазон.

### 3. Количественное модельное описание линейного отклика кристаллических твердых тел на воздействие электромагнитного поля

#### 3.1. Классическая аналитическая модель дисперсии комплексной диэлектрической проницаемости для кристаллов различных типов.

Классическая аналитическая модель дисперсии комплексной диэлектрической проницаемости уже знакома студентам по пособию [1]. Однако ни вывод этой модели, ни ряд ее вариантов, призванных учесть специфические особенности того или иного класса кристаллических материалов, в [1] не обсуждался.

Приведем здесь для начала вывод этой модели в том первоначальном виде, который был осуществлен самими создателями классической теории дисперсии.

Основопологающей идеей классической теории дисперсии явилось рассмотрение смещений связанного электрона по аналогии с колебаниями механического гармонического осциллятора Ньютона. Уравнение Ньютона для свободных колебаний гармонического затухающего осциллятора имеет вид:

$$\frac{m d^2 x}{dt^2} + m \gamma \frac{dx}{dt} + kx = 0, \quad (3.1.1)$$

где  $m$  - масса осциллятора,  $x$  - смещение зарядов под действием вынуждающей силы,  $\gamma$  - коэффициент затухания осциллятора (для механического аналога - коэффициент трения) и  $k$  - силовая постоянная связи. В случае вынужденных затухающих колебаний осциллятора ноль в правой части заменяется на вынуждающую силу.

Это уравнение было переписано для вынужденных затухающих колебаний осциллятора, представляющего собой связанный электрон, в виде

$$\frac{m d^2 x}{dt^2} + m \gamma \frac{dx}{dt} + k x = e E_0 \exp(i \omega t). \quad (3.1.2)$$

Как видно из (3.1.2), за вынуждающую силу была принята сила, создаваемая электрической составляющей электромагнитного поля световой волны, равная  $e E_0 \exp(i \omega t)$ , где  $e$  - заряд электрона,  $E_0$  - максимальная амплитуда электрической составляющей поля,  $\omega$  - частота поля и  $t$  - время. Роль коэффициента трения играл коэффициент затухания электронного осциллятора.

Было получено решение уравнения Ньютона для смещения  $\hat{x}(\omega)$  связанного электрона в виде:

$$\hat{x}(\omega) = \frac{e E_0}{m} \cdot \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 - i \gamma \omega}, \quad \text{где } \omega_0 = \sqrt{\frac{k}{m} - \left(\frac{\gamma}{2}\right)^2}. \quad (3.1.3)$$

Знание смещения  $\hat{x}(\omega)$  позволяло далее вычислить с помощью (1.2.2) наведенный дипольный момент  $\hat{\mu}(\omega)$  как

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

Поляризуемость  $\hat{a}(\omega)$  пропорциональна наведенному дипольному моменту и выражается через смещение следующим образом:

$$\hat{\alpha}(\omega) = \hat{\mu}(\omega) / E_0 = e \cdot \hat{x}(\omega) / E_0. \quad (3.1.4)$$

Подставляя сюда выражение для  $\hat{x}(\omega)$ , создатели классической теории дисперсии получили выражение для комплексной поляризуемости:

$$\hat{\alpha}(\omega) = \frac{e^2}{m} \cdot \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega}. \quad (3.1.5)$$

И, наконец, путем подстановки (3.1.5) в вышеприведенное общее выражение для диэлектрической проницаемости через поляризуемость (1.2.3б) была получена исторически первая теоретически обоснованная аналитическая модель дисперсии комплексной диэлектрической проницаемости следующего вида:

$$\hat{\varepsilon}(\omega) = 1 + \frac{4\pi N e^2}{m} \cdot \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega}, \quad (3.1.6)$$

где  $N$  – полное число электронов в  $1 \text{ см}^3$  вещества.

Модель (3.1.6) была еще очень несовершенна и содержала ряд грубых упрощений, что не позволяло применять ее для описания свойств твердых тел. Прежде всего, она учитывала только ту поляризацию вещества, которая создается смещением электронов, тогда как в реальности существенный вклад в суммарную поляризацию вносят также смещения ионов и атомов, несущих не равные нулю эффективные заряды. Далее, модель (3.1.6) предполагала, что все  $N$  электронных осцилляторов в веществе идентичны по всем своим параметрам, что естественно, далеко от реальности. Наконец, она вообще не учитывала таких понятий, появившихся в связи с развитием квантовой механики, как вероятность перехода и эффективная масса электрона в твердом теле.

### 3.1.1. Классическая модель дисперсии комплексной диэлектрической проницаемости диэлектриков в ее современном виде: общий случай.

Вспомним, что общепринятый в настоящее время вид классической модели дисперсии комплексной диэлектрической проницаемости обычно записывается так:

$$\hat{\varepsilon}(\omega) = \varepsilon_\infty + \sum_{j=1}^J \frac{S_j}{\omega_j^2 - \omega^2 - i\gamma_j \cdot \omega}. \quad (3.1.7a)$$

Подчеркнем, что этот более современный вариант классической модели содержит по сравнению с (3.1.6) следующие уточнения:

(а) введено суммирование по  $J$  видов осцилляторов, позволяющее учесть

несходство их параметров. Соответственно значения частот и коэффициентов затухания осцилляторов приобрели подстрочный индекс « $j$ »;

(б) отношения типа  $\frac{4\pi Ne^2}{m}$ , наследуемые от (3.1.6), здесь заменены на обобщающие символы абсолютной интенсивности  $S_j$ . Расшифровка составляющих параметра  $S_j$ , как будет объяснено ниже, предполагается различной в зависимости от природы осциллятора;

(в) введена высокочастотная диэлектрическая проницаемость  $\varepsilon_\infty$ , представляющая собой сумму единицы, присутствовавшей в (3.1.6), и вкладов наиболее высокочастотных осцилляторов, которые ввиду очень высоких значений разности  $\omega_j^2 - \omega^2$  можно считать практически бездисперсионными.<sup>5</sup>

Как следует из (3.1.7а), действительная и мнимая части комплексной диэлектрической проницаемости в этом случае должны иметь вид

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_\infty + \sum_{j=1}^J \frac{S_j (\omega_j^2 - \omega^2)}{(\omega_j^2 - \omega^2)^2 + \gamma_j^2 \omega^2} \quad (3.1.76)$$

и

$$\varepsilon''(\omega) = \sum_{j=1}^J \frac{S_j \gamma_j \omega}{(\omega_j^2 - \omega^2)^2 + \gamma_j^2 \omega^2}. \quad (3.1.7в)$$

Необходимо уточнить далее, в чем состоит различие физического смысла составляющих параметра  $S_j$  (интенсивности) в зависимости от типа возбуждений. Чтобы избежать многократного переписывания одних и тех же символов, интенсивность  $S_j$  в общем виде может быть представлена как

$$S_j = N_j \Phi_j,$$

где  $\Phi_j$  - функция, включающая все переменные и константы, входящие в  $S_j$ , кроме числа осцилляторов данного вида  $N_j$ . Теперь можно рассмотреть, какие составляющие должны входить в  $S_j$  в случаях фундаментальных электронных и фундаментальных колебательных оптических возбуждений.

Случай электронных фундаментальных возбуждений (ВУФ, УФ или, в крайнем случае, видимый диапазон).

Здесь функция  $\Phi_j$  должна быть дополнена такими привнесенными квантовой физикой твердого тела величинами, как вероятность оптического перехода  $f_j$  ( $0 \leq f_j \leq 1$ ) и эффективная масса электрона  $m_j^*$  (последняя заменяет массу свободного электрона в (3.1.6)):

<sup>5</sup> Практически бездисперсионный характер вкладов самых высокочастотных осцилляторов прямо следует из условия  $\omega_j^2 \gg \omega^2$ , так как в этом случае можно положить

$$\omega_j^2 - \omega^2 \approx \omega_j^2 \text{ и } \omega_j^2 \gg i\gamma_j \cdot \omega. \text{ Соответственно } \frac{S_j}{\omega_j^2 - \omega^2 - i\gamma_j \cdot \omega} \approx \frac{S_j}{\omega_j^2} = const.$$

$$\Phi_j = \frac{4\pi e^2 f_j}{m_j^*}. \quad (3.1.8a)$$

Случай колебательных фундаментальных возбуждений (средний или дальний ИК диапазон).

Здесь функция  $\Phi_j$  также должна быть дополнена вероятностью оптического перехода  $f_j$ . Кроме того, в ней должны быть произведены изменения, учитывающие, что:

(а) носителями зарядов служат уже не электроны, а ионы и/или атомы, чьи относительные эффективные заряды  $Z_j$  принимают любые дробные значения в диапазоне  $0 < Z_j < 1$ ;

(б) в акте колебания принимают участие как минимум два атома с соизмеримыми массами.

Сказанное в п. (а) учитывается путем замены заряда электрона  $e$  на эффективные заряды  $Z_j e$  атомов или ионов. Сказанное в п. (б) учитывается путем замены массы электрона  $m$  на так называемые приведенные массы  $M_j$  колебательных осцилляторов. Приведенная масса пары атомов, составляющих колебательный осциллятор, определяется выражением

$$\frac{1}{M} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}, \quad \text{то есть} \quad M = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2},$$

где  $m_1$  и  $m_2$  – массы первого и второго атомов соответственно.

Таким образом, функция  $\Phi_j$  для колебательных осцилляторов принимает вид

$$\Phi_j = \frac{4\pi (Z_j e)^2 f_j}{M_j}. \quad (3.1.8б)$$

С учетом сказанного выше классическая модель вида (3.1.7а) может достаточно корректно описывать спектр комплексной диэлектрической проницаемости (а следовательно и спектры поглощения/отражения) в любых частотных диапазонах. Для большинства кристаллов ее применение теоретически оправдано при условии, что их спектры сформированы конечным числом оптических возбуждений, проявляющих себя в виде резонансных максимумов (это условие не выполняется для спектров межзонных электронных переходов – см. выше параграф 2.1.1). О том, в каких случаях возникают исключения, речь пойдет ниже в параграфе 3.2.1.

3.1.2. Особенности классической модели дисперсии комплексной диэлектрической проницаемости для случая некубических кристаллов.

Кубические кристаллы оптически изотропны (то есть дипольные моменты любых колебаний ориентированы вдоль каждой из кристаллографических осей), и поэтому классическая модель (3.1.7а-в) способна давать адекватное описание полного набора осцилляторов независимо от ориентации кристалла по отношению к направлению падающего излучения. В кристаллах с симметрией ниже кубической, но не ниже орторомбической дипольные

моменты всех колебаний также ориентированы вдоль какой-либо из кристаллографических осей, но наборы дипольных моментов для разных осей различаются. Например,  $\alpha$ -кварц – одноосный кристалл гексагональной сингонии, и его оптические свойства, включая ИК спектры, существенно различны для обыкновенного и необыкновенного лучей (то есть лучей, направленных перпендикулярно и параллельно его главной оптической оси соответственно). Классическая модель (3.1.7а-в) остается применимой к спектрам и таких кристаллов, но при обязательном условии, что исследуемые с помощью линейно поляризованного излучения ИК спектры отражения для разных ориентаций кристалла (двух - в случае гексагональной сингонии или трех - в случае орторомбической сингонии) анализируются отдельно, а полный набор осцилляторов, формирующих оптические свойства этих кристаллов, дается суммой видов осцилляторов, полученных для всех ориентаций.

Иная ситуация возникает для кристаллов моноклинной сингонии, так как ориентация дипольных моментов в плоскости двух неортогональных моноклинных осей  $xz$  не определяется симметрией колебаний. Поэтому классическая модель (3.1.7а-в) в прежнем виде не может быть применена к ИК спектру отражения, полученному от этой плоскости. В этом случае необходимо, согласно [23], модифицировать модель (3.1.7а) путем представления дисперсии компонент тензора комплексной диэлектрической проницаемости в виде

$$\hat{\varepsilon}^{xz}(\omega) = \varepsilon_{\infty}^{xz} + \sum_{j=1}^J \frac{S_j P_{jx} P_{jz}}{\omega_j^2 - \omega^2 - i\gamma_j \cdot \omega}, \quad (3.1.9)$$

где  $P_{jx}$  и  $P_{jz}$  - проекции единичного вектора дипольного момента  $j$ -ого осциллятора на оси  $x$  и  $z$  соответственно. Использование такой видоизмененной классической модели позволяет вычислить значения углов  $\varphi_j$ , отсчитываемых от оси  $x$  по направлению к оси  $z$ :

$$P_{jx} = \cos \varphi_j, \quad P_{jz} = \sin \varphi_j. \quad (3.1.10)$$

### 3.1.3. Особенности классической модели дисперсии комплексной диэлектрической проницаемости материалов с вкладом свободных носителей заряда.

Согласно классической теории металлов, развитой в 1900 г. П. Друде, их диэлектрическая проницаемость, определяемая вкладом плазмы свободных электронов, дается выражением:

$$\hat{\varepsilon}(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i/\tau_c)}, \quad (3.1.11a)$$

где  $\omega_p$  – частота продольных колебаний плазмы свободных электронов относительно подрешетки из атомных остовов и  $\tau_c$  – время свободного пробега электронов. Значение  $\omega_p$  определяется соотношением

$$\omega_p^2 = 4\pi N_v e^2/m, \quad (3.1.12)$$

где  $N_v$  - полное число валентных электронов в единице объема вещества и

$m$  - масса свободного электрона.

Из (3.1.11a) следует простая формула для действительной части комплексной диэлектрической проницаемости

$$\varepsilon'(\omega) = 1 - \omega_p^2 / \omega^2. \quad (3.1.11б)$$

При очень высоких значениях текущих частот, намного превышающих собственные частоты возбуждений всех валентных электронов ( $\omega \gg \omega_j$ ) выражения (3.1.11a,б) становятся применимыми и к полупроводникам или диэлектрикам. При меньших значениях текущих частот ( $\omega_j \geq \omega \geq \omega_{j+1}$ ) суммарная диэлектрическая проницаемость полупроводников со значительным вкладом электрической проводимости на свободных носителях заряда должна описываться суммой членов обычной классической модели и члена, заимствованного из (3.1.11a):

$$\hat{\varepsilon}(\omega) = \varepsilon_\infty - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i/\tau_c)} + \sum_{j=1}^J \frac{S_j}{\omega_j^2 - \omega^2 - i\gamma_j \omega}. \quad (3.1.12)$$

С учетом (3.1.12) можно в классической модели дисперсии комплексной диэлектрической проницаемости диэлектриков (3.1.7a) формально заменить обычные интенсивности квадратами "парциальных" плазменных частот:

$$\omega_{pj}^2 = 4\pi N_j e^2 / m_j^* = S_j. \quad (3.1.13)$$

Поэтому можно встретить в литературе представление классической модели  $\hat{\varepsilon}(\omega)$  и в виде

$$\hat{\varepsilon}(\omega) = \varepsilon_\infty + \sum_{j=1}^J \frac{\omega_{pj}^2}{\omega_j^2 - \omega^2 - i\gamma_j \omega}. \quad (3.1.14)$$

Если  $\omega_j \ll \omega$ , то  $\omega_j^2 - \omega^2 \approx -\omega^2$ . Естественно, для этого случая имеем из (3.1.14):

$$\hat{\varepsilon}(\omega) = \varepsilon_\infty - \sum_{j=1}^J \frac{\omega_{pj}^2}{\omega^2 + i\gamma_j \omega}. \quad (3.1.14)$$

Однако строгое понятие плазменной частоты применимо только к плазме свободных электронов и, таким образом, не имеет прямого отношения к выражению (3.1.14). По отношению к экспериментальным спектрам отражения значения  $\omega_{pj}$ , найденные из (3.1.14), соответствуют минимумам коэффициента отражения между двумя пиками или между самым высокочастотным пиком и началом области прозрачности.

Выражение (3.1.14) сводится к формуле Друде (3.1.11a), если принять  $\varepsilon_\infty = 1$ ,  $J = 1$  и  $\gamma = 1/\tau_c$ .



### 3.2. Факторизованная модель дисперсии комплексной диэлектрической проницаемости кристаллов (модель произведений).

#### 3.2.1. Особенности факторизованной модели.

Факторизованная модель или модель произведений, введенная сначала в [24] из чисто математических соображений и позднее [25] получившая дополнительное физическое обоснование, имеет следующий вид:

$$\hat{\varepsilon}(\omega) = \varepsilon_{\infty} \prod_{j=1}^J \frac{\omega_{Lj}^2 - \omega^2 - i\gamma_{Lj}\omega}{\omega_{Tj}^2 - \omega^2 - i\gamma_{Tj}\omega}, \quad (3.2.1)$$

где символ  $\Pi$  обозначает произведение членов, соответствующего вида,  $\omega_{Lj}$  и  $\omega_{Tj}$  - продольная и поперечная частоты  $j$ -ого осциллятора,  $\gamma_{Lj}$  и  $\gamma_{Tj}$  - коэффициенты затухания этого осциллятора для продольного и поперечного колебаний соответственно. В общем случае  $\gamma_{Lj} \neq \gamma_{Tj}$ . Таким образом, в этой модели присутствуют четыре свободных параметра на каждый осциллятор, что увеличивает ее гибкость.

Факторизованная модель используется как предпочтительная при описании ИК спектров тех кристаллов, для которых этот спектр формируется одним особо мощным колебанием решетки. В этом случае ИК спектр отражения состоит из единственного очень широкого максимума со скругленным низкочастотным крылом. Такие скругленные низкочастотные крылья максимумов отражения не могут быть успешно описаны с помощью классической модели (3.1.7а), но вполне удовлетворительно аппроксимируются с помощью факторизованной модели (3.2.1). Примерами материалов, для которых использование факторизованной модели является по этой причине предпочтительным, служат кристаллы двуокиси титана (рутила), различных титанатов и ниобатов, а также двуокиси алюминия (сапфира). Для них экспериментально найденные с помощью модели (3.2.1) коэффициенты затухания отвечают соотношению  $\gamma_{Lj} > \gamma_{Tj}$ .

#### 3.2.2. Взаимосвязь между классической и факторизованной моделями дисперсии комплексной диэлектрической проницаемости.

Однако анализ ИК спектров большинства кристаллов, в том числе кристаллических фаз  $\text{SiO}_2$ , приводит к заключению о неразличимости значений  $\gamma_{Lj}$  и  $\gamma_{Tj}$  в пределах погрешности их определения.

Следует подчеркнуть, что при  $\gamma_{Lj} = \gamma_{Tj}$  факторизованная модель (3.2.1) становится полным эквивалентом классической модели (3.1.7а). При условии, что  $\gamma_{Lj} = \gamma_{Tj} \ll \omega_{Tj}$  можно рассчитать классические интенсивности через значения продольных и поперечных частот:

$$S_j = \varepsilon_\infty (\omega_{Lj}^2 - \omega_{Tj}^2) \prod_{i \neq j}^I \frac{\omega_{Li}^2 - \omega_{Tj}^2}{\omega_{Ti}^2 - \omega_{Tj}^2}. \quad (3.2.2)$$

Из факторизованной модели при  $\omega = 0$  прямо следует упоминавшееся выше соотношение Лиддейна-Сакса-Теллера (1.3.20), которое было выведено из других соображений еще до появления факторизованной модели. Как следует из (3.2.1), для спектра со многими полосами поглощения соотношение Лиддейна-Сакса-Теллера принимает вид

$$\varepsilon_0 / \varepsilon_\infty = \prod_{j=1}^J \left( \frac{\omega_{Lj}}{\omega_{Tj}} \right)^2. \quad (3.2.3)$$

### 3.2.3. Факторизованная модель как вариант неявного учета взаимодействия осцилляторов.

Физический смысл присутствия в факторизованной модели двух несовпадающих значений коэффициента затухания для продольного и поперечного колебаний был детально рассмотрен в [25].

Перед обсуждением этого физического смысла необходимо пояснить, что факторизованная модель по своей сути также принадлежит к классической физике и что помимо разных классических вариантов теории дисперсии существует и строгая квантовая теория дисперсии. Она учитывает взаимодействие всех осцилляторов между собой и поэтому приводит к весьма сложному дисперсионному уравнению для диэлектрической проницаемости, содержащему множество параметров и поэтому непригодному в качестве инструмента для описания экспериментальных оптических спектров. Было показано, однако, что при определенных условиях это сложное уравнение может быть сведено к аналитическому виду, аналогичному классической модели (3.1.7а). Эти условия можно кратко выразить так:

$$\gamma_j = \gamma_j(\omega)$$

и

$$\omega_j = \omega_j(\omega),$$

то есть и коэффициент затухания, и собственная частота осциллятора должны рассматриваться как функции текущей частоты.

Согласно [25], два коэффициента затухания  $\gamma_{Tj}$  и  $\gamma_{Lj}$  в факторизованной модели - это просто два различных значения переменного коэффициента затухания  $\gamma_j(\omega)$  при значениях текущей частоты  $\omega = \omega_{Tj}$  и  $\omega = \omega_{Lj}$  соответственно. Поэтому в [25] было предложено рассматривать факторизованную модель как модель, обеспечивающую частичный учет частотной зависимости параметров согласно требованиям квантовой теории дисперсии. На этом основании авторы [25] назвали факторизованную модель «четырёхпараметровой полуквантовой» (Four-Parameter Semi-Quantum или,

сокращенно, FPSQ) моделью.

## **4. Особенности линейного отклика неупорядоченных твердых тел на воздействие электромагнитного поля и его количественное описание**

### **4.1. Изменения базовых понятий и закономерностей, вызванные отсутствием трансляционной симметрии.**

Исчезновение трансляционной симметрии при переходе к твердым телам с неупорядоченной структурой ведет к тому, что многие понятия теории твердого тела практически лишаются смысла. Это относится и к таким базовым понятиям, как (а) обратная решетка, (б) зона Бриллюэна и (в) особенности Ван Хофа. Соответственно отпадают:

- правила отбора, связанные с сохранением квазиимпульса,
- выводы, основанные на представлении об энергии как периодической функции квазиимпульса.

В результате ряд обычных для кристаллов теоретических подходов к формированию спектров фундаментальных возбуждений оказывается не слишком оправданным или вообще неприменимым для неупорядоченных твердых тел.

Далее, при теоретическом описании оптических возбуждений в неупорядоченных твердых телах необходимо вводить в оборот и некоторые другие понятия, которые просто отсутствовали в теории кристаллических твердых тел. Важнейшим из них является понятие случайного силового поля, действующего на любую частицу (электрон, дырку и т. д.) или микроскопический фрагмент структуры (например, мостик SiOSi) неупорядоченного твердого тела. Случайным силовым полем называется такое, которое представляет собой случайную функцию координат, в связи с чем его характеристики можно задавать только статистически.

Следует различать два основных типа случайных силовых полей.

1. Случайное поле, в котором существенные флуктуации потенциальной энергии частицы возникают при сложении большого числа независимых случайных слагаемых с конечным среднеквадратичным отклонением, причем среднеквадратичное отклонение их суммы неограниченно возрастает при стремлении числа слагаемых к бесконечности. Такие поля называются гауссовыми, так как значения флуктуации потенциальной энергии частицы в этом случае подчиняются нормальному (гауссову) распределению.

2. Случайное поле, в котором потенциальная энергия частицы задается суммой вкладов от ограниченного числа центров воздействия, расположенных в случайно расположенных точках пространства. Такие поля называются пуассоновыми, так как значения флуктуации потенциальной энергии частицы в этом случае подчиняются распределению Пуассона.

В то же время степень различия экспериментальных спектров кристаллов и

соответствующих неупорядоченных твердых тел во многих случаях существенно меньше, чем этого можно было бы ожидать в результате такого радикального несоответствия аппарата теории особенностям последнего случая. Конкретные проблемы, возникающие в связи с вышеизложенным, различаются в зависимости от природы возбуждений и поэтому будут рассматриваться ниже по отдельности для электронных и колебательных возбуждений.

Основным видом неупорядоченных твердых тел является стеклообразное вещество, поэтому содержание данной главы будет в основном касаться именно стекол. Общая схема структуры стекла излагается в пособиях по различным дисциплинам, включая [1]. В реальном стекле на эту схему накладываются различного рода микроскопические флуктуации, типичные для стеклообразного состояния. Именно эта общая схема (а не флуктуации плотности и концентрации, также свойственные реальным стеклам) задает принципиальные отличия оптических и спектроскопических свойств стеклообразных материалов от кристаллических.

Тип неупорядоченности, свойственный стеклообразным материалам (в [1] он обозначался термином «континуальная неупорядоченность») предопределяет следующее:

(а) Полную изотропность всех свойств и соответственно оптическую однородность стекол, лишенных технологических дефектов.

(б) Тот факт, что электрическое и силовое поля, действующие на каждый электронный или колебательный осциллятор, носят случайный характер (см. выше). Как следствие, значения макроскопических оптических свойств стекол формируются статистически.

## **4.2. Основные представления электронной теории неупорядоченных полупроводников.**

Согласно изложенному выше, использование обычной зонной схемы во всех ее деталях для описания и интерпретации спектров электронных возбуждений неупорядоченных твердых тел является не слишком плодотворным. В частности, те детали экспериментальных спектров электронных возбуждений, которые в случае полупроводниковых кристаллов отвечают особенностям Ван Хова, размываются или вообще исчезают при разупорядочении их структуры [26]. В то же время эксперимент показывает, что положение края собственного оптического поглощения неупорядоченного полупроводника остается, как правило, сравнительно близким к положению края межзонных переходов для соответствующего кристалла. Это указывает, что представление о существовании запрещенной зоны между разрешенными зонами и о межзонных переходах между ними сохраняет свою правомерность и для неупорядоченных материалов. Форма края поглощения при разупорядочении структуры полупроводников в большинстве случаев изменяется и описывается известным эмпирическим правилом Урбаха:

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

где  $E_u$  – константа, характеризующая сам материал, а также специфику методики или технологии, использованной для приготовления исследуемого образца.

Экситонные линии поглощения в спектрах неупорядоченных полупроводников, как правило, прямо не наблюдаются, хотя косвенные признаки указывают на сохранение участия экситонных возбуждений в формировании этих спектров. Напротив, спектры таких диэлектриков, как  $\text{SiO}_2$ , сформированные, согласно [16], практически одними лишь экситонными возбуждениями, сравнительно слабо изменяются за счет дополнительного уширения при переходе от кристалла  $\alpha$ -кварца к неупорядоченной фазе (кварцевому стеклу) – см. рис. 14.

Таким образом, важно определить, какие представления зонной теории могут сохранять определенный смысл и для неупорядоченных материалов (в частности, решить, уместно ли применять к ним само понятие «зона»).

Согласно теоретическому рассмотрению этого вопроса, проведенному в [26], можно выделить ряд понятий, равно пригодных для описания системы независимо от степени упорядоченности ее структуры:

(1) Приведенная плотность состояний.

(2) Разрешенные и запрещенные зоны – в том случае, если их определение дается в наиболее общем виде. Такими общими определениями являются следующие:

- разрешенная зона – это область энергий, в которой плотность состояний отлична от нуля и непрерывна;

- запрещенная зона – это область энергий, в которой плотность состояний равна нулю или отлична от нуля лишь в отдельных точках, то есть демонстрирует особенности, задаваемые  $\delta$ -функциями. Этим точкам соответствуют дискретные энергетические уровни, то есть различные локализованные по энергии состояния электронов.

(3) Экситоны. Возникновение экситонных возбуждений обусловлено лишь существенным электростатическим взаимодействием между электронами и дырками, которое, естественно, никуда не исчезает при разупорядочении структуры материала. Поэтому естественным является и сохранение общей картины формирования экситонных возбуждений в неупорядоченных материалах. Неупорядоченность структуры может обуславливать, согласно [26], лишь некоторые дополнительные факторы, способствующие повышению вероятности распада экситонов.

Вспомним (см., например, [1]), что неизбежным следствием разупорядочения структуры является возникновение локализованных электронных состояний, которые образуют «хвосты», простирающиеся от краев разрешенных зон внутрь запрещенной зоны. Такие «хвосты» могут как оставаться изолированными друг от друга, так и частично перекрываться друг с

другом. При наличии в разупорядоченном материале еще и точечных дефектов или примесей их локальные уровни (бывшие дельтаобразными в кристалле) размываются, образуя максимумы конечной ширины, крылья которых могут перекрываться между собой или даже с «хвостами» разрешенных зон. Именно такие «хвосты» принято считать ответственными за форму края поглощения неупорядоченных полупроводников, описываемую правилом Урбаха.

Следует, однако, отметить, что известны и кристаллические материалы, для которых форма края поглощения подчиняется этому правилу, например,  $\alpha$ -Se и  $\alpha$ -кварц. Таким образом, следование правилу Урбаха нельзя считать признаком неупорядоченности структуры материала. В частности, для  $\alpha$ -кварца, как указывалось выше, фактическая форма края определяется крыльями системы экситонных пиков, а правило Урбаха является лишь грубой эмпирической аппроксимацией такого края.

Довольно долгое время эффекты, вызванные разупорядочением, не находили адекватного отражения в аналитических моделях для описания дисперсии комплексной диэлектрической проницаемости, и исследователи ограничивались эмпирическим описанием контуров полос непосредственно в спектре коэффициента поглощения  $\alpha(\omega)$ .

#### **4.3. Неоднородное уширение полос в электронных спектрах поглощения.**

Наиболее наглядно вышеупомянутая статистическая природа формирования макроскопических свойств неупорядоченных твердых тел проявляется в виде хорошо изученного явления неоднородного уширения полос поглощения/отражения, характерного для спектров любых резонансных возбуждений, которым свойственна сильная пространственная локализация на объектах атомных или молекулярных размеров. Это относится прежде всего к спектрам электронных возбуждений точечных дефектов, ионов примесей и активаторов в стеклообразном твердом теле. Аналогичные эффекты наблюдались и для спектров электронных и колебательных возбуждений простых молекул в жидкости (где данный эффект получил название флуктуационного уширения).

Контур неоднородно уширенной линии или полосы в оптическом спектре формируется путем наложения друг на друга квазибесконечного числа индивидуальных спектральных компонент, соответствующих случайным реализациям силового и/или электрического поля вокруг возбуждаемого оптического центра. Конкретная форма контура, возникшего в результате неоднородного уширения, может сильно варьировать (см., например, [27]) в зависимости от характера распределения спектральных компонент, задаваемого в свою очередь конкретной причиной уширения. Для эмпирического описания таких контуров в экспериментальных спектрах поглощения в качестве простейшего приближения чаще всего используется так называемый гауссов

контур, то есть контур, описываемый функцией плотности нормального (гауссова) распределения. Математическая формулировка плотности гауссова распределения дается выражением

$$\varphi(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left[-(x-\xi)^2/2\sigma^2\right], \quad (4.3.1)$$

где  $\xi$  - положение центра распределения на шкале частот и  $\sigma$  - среднеквадратичное отклонение для этого распределения. Если плотность гауссова распределения используется для представления контура полосы коэффициента поглощения  $\alpha(\omega)$ , то (4.3.1) принимает вид

$$\alpha(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left[-(\omega-\omega_0)^2/2\sigma^2\right], \quad (4.3.2)$$

где роль переменной играет текущая частота  $\omega$ , положение центра полосы  $\omega_0$  соответствует центру распределения, а среднеквадратичное отклонение  $\sigma$  определяет половину полуширины полосы.

Известны примеры, когда в результате неоднородного уширения контур полосы оставался лоренцевым, но с полушириной, намного превышающей полуширину исходной линии. Одна из возможных промежуточных форм контура между лоренцевым и гауссовым описывается с помощью распределения Хольцмарка, содержащего показательную функцию вида  $\exp(-t^{3/2})$ . Нередко контуры неоднородно уширенных полос описываются с помощью известной функции Фойгта, представляющего собой свертку упрощенного лоренцева и гауссова контуров вида

$$I(\omega) = I_0 \frac{a}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\exp(-y^2)}{a^2 + (\omega - y)^2} dy, \quad (4.3.3)$$

где  $I_0$  интенсивность пика поглощения и  $a$  - константа, значение которой определяет относительные вклады каждого из контуров.

Для описания неоднородно уширенных полос в спектрах редкоземельных ионов в стеклах широко используются также различные эмпирические контуры, в том числе асимметричные.

Неоднородное уширение считается ответственным и за некоторое уширение контуров пиков экситонных резонансов при переходе от ВУФ спектра отражения кристалла  $\alpha$ -кварца к ВУФ спектру кварцевого стекла (см. рис. 14). В [28] было достигнуто точное (в пределах погрешности измерений) описание ВУФ спектра кварцевого стекла с помощью модели свертки (см. ниже модель (4.5.6a)) и рассчитаны его спектры оптических постоянных (рис. 18).

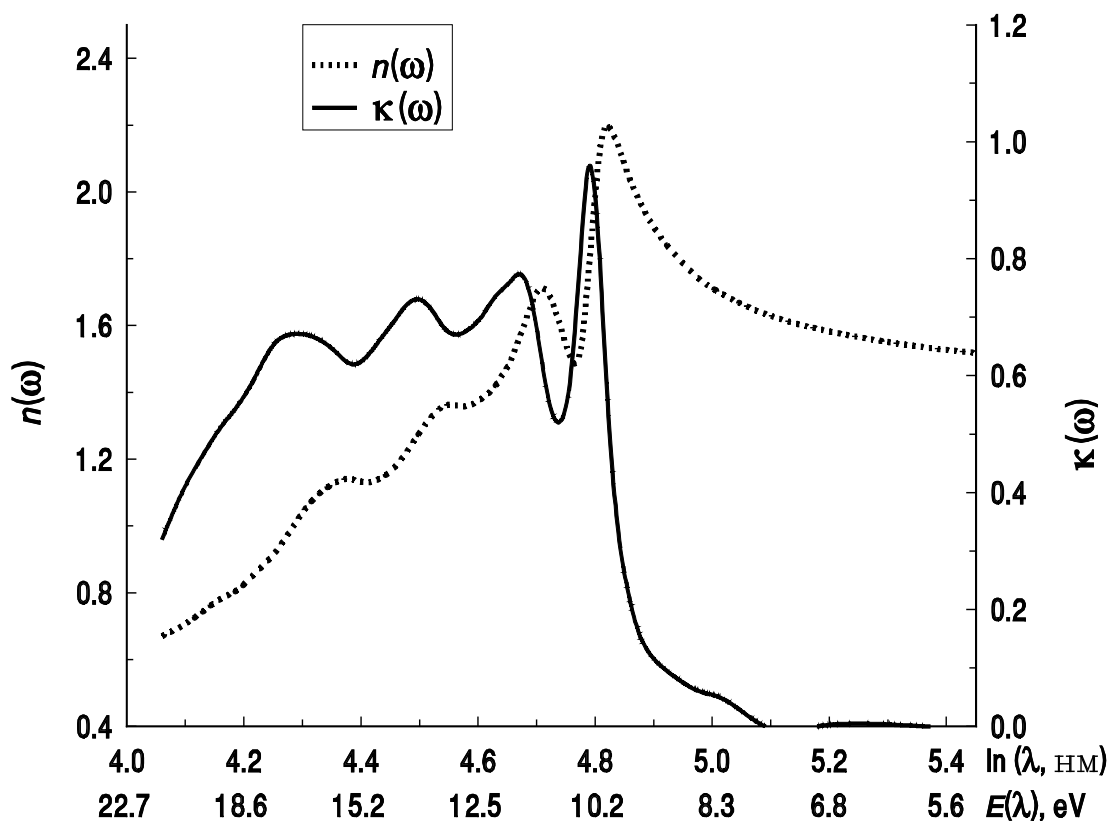


Рис. 18. Спектры оптических постоянных стеклообразного  $\text{SiO}_2$  в ВУФ диапазоне [28].

Максимумы отражения в ВУФ спектрах силикатных стекол [29] характеризуются еще более значительными ширинами, чем в случае кварцевого стекла (см. рис. 19).

#### 4.4. Особенности фундаментальных колебательных спектров неупорядоченных твердых тел.

##### 4.4.1. Следствия неупорядоченности структуры для контура полосы поглощения.

Как будет пояснено ниже (см. параграф 4.4.2), влияние разупорядочения структуры твердого тела на вид колебательного спектра несколько более сложно для понимания, чем в случае спектра электронных возбуждений сильно локализованных осцилляторов. Забегая несколько вперед, отметим, что в спектре колебательных возбуждений возникает еще более значительное уширение спектральных полос практически симметричного характера, также вызываемое случайным распределением частот колебаний.

Предпринимавшиеся ранее попытки описать это симметричное уширение в рамках все той же классической модели (3.1.7а) особого практического успеха не имели, так как лоренцевы контуры полос, задаваемые моделью (3.1.7а), имеют существенно более пологие крылья, чем реальные полосы коэффициента поглощения  $\alpha(\omega)$  в ИК спектрах стекол. Такие неудачи естественны, так как в терминах модели (3.1.7а) уширение полосы может быть описано только путем



значительного увеличения коэффициента затухания, для которого нет разумного физического обоснования.

$R(E)$ ,  
 произв.  
 единицы

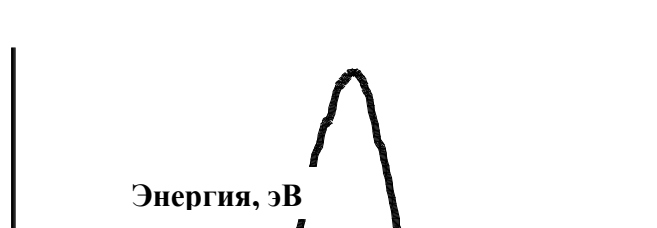


Рис. 19. Сравнение ВУФ спектров отражения нескольких силикатных стекол и кварцевого стекла [29].

Довольно долгое время в качестве простейшего приближения использовалось, как и в случае неоднородно уширенных спектров электронных возбуждений, представление контура полосы коэффициента поглощения  $\alpha(\omega)$  с помощью вышеупомянутой плотности вероятности гауссова распределения (4.3.2). Как указывалось в пособии [1], такой гауссов контур полосы имеет вид максимума с более широкой вершиной и более крутыми крыльями, чем в случае лоренцева контура, что представлялось более удобным для описания уширенных полос. В связи с этим именно гауссов контур до сих пор используется в стандартных методах разложения сложного ИК спектра  $\alpha(\omega)$  на спектральные компоненты. Однако гауссовы контуры полос, задаваемые уравнением (4.3.2), имеют более крутые крылья, чем реальные полосы коэффициента поглощения  $\alpha(\omega)$  в ИК спектрах стекол, что при использовании таких стандартных методов создает соблазн добавлять в разложение лишние (то есть не существующие в реальном спектре) слабые полосы для устранения слишком глубоких провалов между сильными полосами.

Еще более важный недостаток контура (4.3.2) заключается в том, что представление контура полосы поглощения с помощью гауссова распределения

является только эмпирическим, поскольку оно не согласуется ни с какими конкретными аналитическими моделями дисперсии комплексной диэлектрической проницаемости. Это обстоятельство требует пояснения.

(а) Такая важная характеристика оптического возбуждения, как коэффициент затухания  $\gamma$ , определяющий время жизни возбужденного состояния, вообще не участвует в уравнении контура (4.3.2).

(б) Контур полосы коэффициента поглощения  $\alpha(\omega)$  (4.3.2) вообще никак не связан с действительной частью диэлектрической проницаемости  $\varepsilon'(\omega)$  и соответственно с показателем преломления  $n(\omega)$ . Поэтому контур (4.3.2) непригоден для получения данных об этих функциях из экспериментальных спектров.

(в) Невозможно перейти от контура (4.3.2) к соответствующему аналитическому выражению даже для мнимой части диэлектрической проницаемости  $\varepsilon''(\omega)$ . Действительно,  $\varepsilon''(\omega)$ , выраженная через  $\alpha(\omega)$ , неизбежно включает  $n(\omega)$ . Покажем это:

$$\alpha(\omega) = \kappa(\omega) \frac{2\omega}{c} \quad \text{и соответственно} \quad \kappa(\omega) = \alpha(\omega) \cdot \frac{c}{2\omega},$$

поэтому

$$\varepsilon''(\omega) = 2n(\omega) \cdot \kappa(\omega) = n(\omega) \cdot \alpha(\omega) \cdot c.$$

В то же время, как указано в п. (б), из контура (4.3.2) невозможно вывести какую-либо функцию, описывающую дисперсию  $n(\omega)$ .

#### 4.4.2. О механизме уширения полос в колебательных спектрах неупорядоченных материалов.

Таким образом, для количественного описания уширенных полос в ИК спектрах стекол требовался, по-видимому, тип контура, промежуточный между лоренцевым и гауссовым по крутизне его крыльев. На уровне интуиции всем было очевидно, что такой тип контура должен быть связанным со случайными эффектами, обусловленными разупорядочением структуры твердого тела. Поэтому на первый взгляд представлялось естественным перенести на ИК спектры стекол вышеописанное представление о неоднородном уширении полос, заимствованное из спектроскопии локализованных электронных возбуждений (именно такими соображениями и мотивировалось использование гауссова контура). Однако при более строгом подходе такая идея встречала, казалось бы, непреодолимые противоречия.

Из общих соображений можно было рассматривать два альтернативных подхода к формированию колебательного спектра твердого тела с неупорядоченной структурой.

I. Исходя из вышеупомянутой утраты смысла зоны Бриллюэна и связанных с ней понятий, ряд исследователей предполагал, что неупорядоченную сетку стекла можно рассматривать просто как набор локальных структурных дефектов. Поэтому для такой сетки понятие квазичастицы «фонон»

неприменимо и, следовательно, наблюдаемый спектр стекла – это не спектр фононных состояний, а спектр локальных колебательных возбуждений таких дефектов.

II. Если и для стекла колебательный спектр имеет фононную природу, то тогда, казалось бы, нет оснований ожидать заметного изменения контуров полос в окрестностях их максимумов. Каждый фонон как делокализованное состояние (плоская волна) должен пробегать всю сетку, тем самым усредняя случайные локальные вариации параметров структуры и сводя тем самым эту структуру к той же симметрии, которая была свойственна соответствующему кристаллу. Единственное изменение контуров полос, которое должно было бы иметь место – это возникновение некоторой асимметрии их крыльев за счет активации всего спектра плотности колебательных состояний с учетом быстрого снижения интенсивности поглощения по мере удаления от края колебательной зоны вследствие падения вероятностей переходов (см. рис. 20). Такой эффект хорошо изучен для ИК спектров линейных органических полимеров [30].

Как следует из вышеизложенного, ни тот, ни другой подходы не подтверждаются экспериментом. Наблюдаемая во многих случаях близкая аналогия ИК спектров стекла и кристалла того же состава по числу, положениям на шкале частот и относительным интенсивностям наблюдаемых полос полностью противоречит подходу I. Наблюдаемое существенное изменение (а именно уширение) контуров полос в окрестностях их максимумов при отсутствии сколько-нибудь выраженной асимметрии крыльев полностью противоречит подходу II.

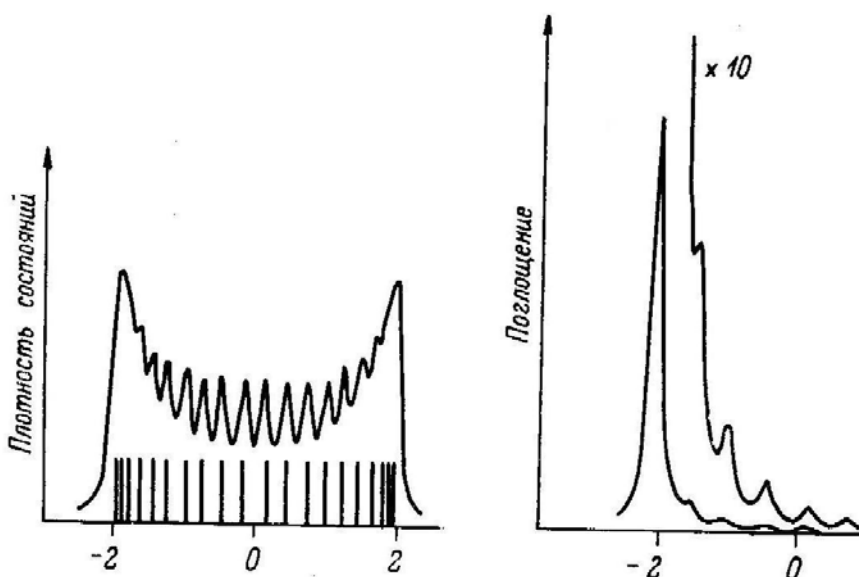


Рис. 20. Спектр плотности колебательных состояний цепочки из 20 атомов и изменение соответствующих интенсивностей поглощения при удалении от края колебательной зоны.

Довольно долгое время эти противоречия казались неразрешимыми, в

связи с чем некоторые видные теоретики даже просто отказывались от рассмотрения вопроса о механизме формирования колебательного спектра стекла. Соответственно наблюдаемое в эксперименте уширение полос ИК спектров стекол не могло найти адекватного отражения путем какого-либо видоизменения аналитической модели для комплексной диэлектрической проницаемости.

Как было показано позднее, необходимые исходные предпосылки для разгадки этой проблемы были фактически уже давно сформулированы при моделировании спектров колебательной плотности состояний неупорядоченной сетки типа  $\text{SiO}_2$  в работах Белла и Дин [31]. Эти авторы показали, что в таких сетках фононная природа колебательных возбуждений сохраняется, но фонон, в отличие от ситуации в кристаллической решетке, оказывается локализованным в относительно малом объеме сетки (в случае высокочастотных валентных колебаний – в объеме двух-трех тетраэдров  $\text{SiO}_4$ ). Отсюда вытекает логическая цепочка важных следствий [32,33]:

(а) Столь малые размеры областей локализации фонона, возбуждаемых квантами ИК излучения в бесконечной неупорядоченной сетке, означают, что вероятность совпадения параметров структуры (прежде всего валентных и торсионных углов<sup>6</sup>) любых двух таких областей, произвольно выделенных в сетке, пренебрежимо мала. Поэтому можно говорить о случайном распределении параметров структуры этих виртуальных (то есть не существующих как постоянные фрагменты и ничем не выделяющихся среди остальной неупорядоченной сетки до тех пор, пока не произойдет поглощение ИК кванта) микроскопических областей локализации по макроскопическому образцу.

(б) Такому случайному распределению параметров структуры областей локализации фонона должно соответствовать и случайное распределение фононных частот, возбуждаемых в этих микрообластях. Поэтому идеология неоднородного уширения, развитая ранее для случая возбуждений, локализованных на объектах атомных размеров, может быть перенесена и на колебательные возбуждения в стеклах.

(в) Сказанное в пп. (а,б) образует физическую основу для того, чтобы достаточно строго и непротиворечиво учесть влияние распределения осцилляторов по частоте при разупорядочении материала на вид аналитической модели дисперсии комплексной диэлектрической проницаемости (см. ниже параграф 4.5.1).

#### 4.4.3. Правила отбора: что изменилось и что сохранилось?

Все вышеизложенное заставляет задуматься о том, сохраняются ли какие-либо правила отбора, вытекающие из симметрии элементарной ячейки, когда мы переходим к неупорядоченной сетке стекла, и если да, то почему?

Разумеется, статистический характер структуры макрообъема стекла не позволяет применить какие-либо строгие математические операции,

---

<sup>6</sup> О смысле этих понятий см., например, пособие [1].

позволившие бы анализировать симметрию колебаний по схеме, применяемой для кристаллов, Поэтому здесь во многом приходится ориентироваться на заключения, вытекающие из совокупности накопленных экспериментальных данных.

Достаточно близкая аналогия ИК спектров ряда стекол и кристаллов того же состава по числу, положениям на шкале частот и относительным интенсивностям наблюдаемых полос указывает, что большинство правил отбора по симметрии, действовавших по отношению к элементарной ячейке кристалла, в той или иной степени сохраняют свою силу и в случае стекол. В то же время происходят и какие-то изменения, поскольку имеются примеры исчезновения определенных колебаний или появления новых колебаний при переходе от кристалла к стеклу.

Все основные черты совокупности накопленных экспериментальных данных об ИК спектрах стекол могут быть объяснены только на основе детально описанного в [32,33] подхода, который может быть охарактеризован как приближение областей локализации фононов. Это качественное приближение базируется на вытекающем из данных [31] представлении о колебательных возбуждениях в неупорядоченных сетках твердых тел как о фононных колебаниях, пространственно ограниченных микроскопическими областями их локализации.

Данное приближение сводится вкратце, в дополнение к сказанному выше в пп. (а)-(в) параграфа 4.4.2, к следующим положениям.

1. Поскольку накопление беспорядка в неупорядоченной сетке происходит лишь постепенно, а размеры областей локализации фононов, соответствующих валентным колебаниям, не превышают корреляционного радиуса, то эти малые области локализации откликаются на воздействие кванта ИК излучения как грубо упорядоченные участки сетки.

2. Эта приближенная упорядоченность структуры областей локализации фононов означает, что закономерности формирования фононов в них должны подчиняться условиям симметрии, аналогичным тем, которые свойственны элементарным ячейкам в кристаллах. Таким образом, с точки зрения процесса формирования колебательного спектра эти виртуальные области играют примерно ту же роль, какую при формировании колебательного спектра кристалла играет реальная элементарная ячейка.

3. Из п. 2 следует, что число колебательных полос в интервалах частот симметричных и антисимметричных валентных колебаний какого-либо структурного фрагмента должно зависеть от

- числа таких фрагментов внутри области локализации фонона;
- различий в пространственной симметрии соседних фрагментов в этой области.

4. Из сказанного в п. 2 следует также, что центральные частоты случайных распределений фононных интенсивностей в неупорядоченной сетке стекла фактически соответствуют фононным частотам некоторой правильной решетки. Если эта виртуальная решетка близка к решетке соответствующего реального кристалла, то число колебательных полос в спектрах стекла и

кристалла должно совпадать, а их положения на шкале частот и относительные интенсивности должны быть близки. Если между этой виртуальной решеткой и решеткой реального кристалла есть принципиальные различия, то и картина спектров стекла и кристалла будет различаться.

Вышеописанное приближение демонстрирует, что не существует какого-либо условия, которое ограничивало бы числа ИК активных или КР-активных полос в спектре стекла теми же их значениями, которые характерны для кристаллов того же состава и с тем же строением структурной единицы.

#### **4.5. Аналитическая модель дисперсии комплексной диэлектрической проницаемости стеклообразных веществ (модель свертки).**

Все изложенное в параграфах 4.4.2 и 4.4.3 давало следующие возможности:

а) использовать в качестве исходного классическую модель Друде для комплексной диэлектрической проницаемости (то есть принять, что этой моделью задаются контуры максимумов мнимой части диэлектрической проницаемости до последующего уширения эффектами разупорядочения);

б) достаточно строго и непротиворечиво учесть затем влияние распределения осцилляторов по частоте при разупорядочении твердого тела на вид результирующей модели.

Эти возможности были впервые реализованы в ряде публикаций в российских первоисточниках, цитированных в [34]) еще задолго до того, как было окончательно сформулировано вышеописанное приближение областей локализации фононов [32,33]. Полученная таким путем аналитическая модель дисперсии комплексной диэлектрической проницаемости стеклообразных веществ, подробно описанная во многих международных публикациях, с тех пор широко применяется для количественного описания их ИК спектров [33-37]. В пособии [1] эта модель получившая по причинам, указанным ниже, наименование «модель свертки», приводилась для чисто ознакомительных целей без вывода. Ниже дается вывод этой модели.

##### 4.5.1. Вывод модели свертки из классической модели дисперсии диэлектрической проницаемости.

Для того, чтобы учесть эффект распределения осцилляторов по частоте при разупорядочении твердого тела, необходимо конкретизировать вид этого распределения, выбрав его среди известных в математике непрерывных распределений. Для этой цели вполне подходит уже упоминавшееся нормальное (гауссово) распределение (4.3.1). Отметим, что здесь применение гауссова распределения соответствует, так сказать, его прямому назначению, и поэтому его использование является достаточно строгим (в отличие от описанного в параграфе 4.4.1 случая подмены самого контура полосы поглощения этим распределением).

Плотность состояний осцилляторов  $j$ -го вида, выраженная через плотность гауссова распределения вероятности:

$$\frac{1}{N_j} \cdot \frac{dN_j(x)}{dx} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_j} \exp\left[-(x - \omega_j)^2 / 2\sigma_j^2\right], \quad (4.5.1)$$

где  $x$  - переменная собственная частота осцилляторов,  $\omega_j$  - положение центра распределения числа осцилляторов  $j$ -ого вида на шкале частот и  $\sigma_j$  - среднеквадратичное отклонение для этого распределения.

Отсюда число осцилляторов этого вида, возбуждаемых в бесконечно малом интервале частот от  $x$  до  $x+dx$ :

$$dN_j(x) = \frac{N_j}{\sqrt{2\pi}\sigma_j} \cdot \exp\left[-(x - \omega_j)^2 / 2\sigma_j^2\right] dx. \quad (4.5.2)$$

Переходя от числа осцилляторов  $N_j$  к классической интенсивности  $S_j$  из (3.1.7а), получаем вклад в  $S_j$  той части осцилляторов данного вида, которые возбуждаются в интервале частот  $x+dx$ :

$$dS_j(x) = \frac{S_j}{\sqrt{2\pi}\sigma_j} \cdot \exp\left[-(x - \omega_j)^2 / 2\sigma_j^2\right] dx. \quad (4.5.3)$$

Тогда, подставляя (4.5.3) в классическую модель (3.1.7а), получаем, что вклад той части осцилляторов данного вида, которые возбуждаются в интервале частот  $x+dx$ , в комплексную диэлектрическую проницаемость при произвольной текущей частоте  $\omega$  принимает вид

$$d\hat{\varepsilon}_j(x, \omega) = \frac{S_j}{\sqrt{2\pi}\sigma_j} \cdot \frac{\exp\left[-(x - \omega_j)^2 / 2\sigma_j^2\right] dx}{x^2 - \omega^2 - i\gamma_j\omega}. \quad (4.5.4)$$

Соответственно полный вклад  $j$ -го осциллятора в комплексную диэлектрическую проницаемость при частотах  $-\infty < \omega < +\infty$  дается выражением, получаемым путем интегрирования (4.5.4) по переменной  $x$ :

$$\Delta\hat{\varepsilon}_j(\omega) = \frac{S_j}{\sqrt{2\pi}\sigma_j} \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\exp\left[-(x - \omega_j)^2 / 2\sigma_j^2\right] dx}{x^2 - \omega^2 - i\gamma_j\omega}. \quad (4.5.5)$$

Отсюда путем суммирования по всем осцилляторам получаем новую аналитическую модель дисперсии оптических постоянных стекообразных твердых тел (модель свертки), представляющую собой обобщение классической модели (3.7.1а) на случай среды с произвольной степенью структурного беспорядка:

$$\hat{\varepsilon}(\omega) = \varepsilon_\infty + \sum_{j=1}^J \frac{S_j}{\sqrt{2\pi}\sigma_j} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\exp\left[-(x - \omega_j)^2 / 2\sigma_j^2\right] dx}{x^2 - \omega^2 - i\gamma_j\omega}. \quad (4.5.6a)$$

Здесь следует напомнить, что на языке математики интеграл в этом уравнении представляет собой так называемую свертку лоренцевой и гауссовой функций. Поэтому краткости аналитическую модель дисперсии комплексной диэлектрической проницаемости стекол, описываемую данным уравнением, именуют, как правило, моделью свертки.

Ее действительная и мнимая части представлены ниже:

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \sum_{j=1}^J \frac{S_j}{\sqrt{2\pi}\sigma_j} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\exp\left[-(x-\omega_j)^2/2\sigma_j^2\right] \cdot (x^2 - \omega^2)}{(x^2 - \omega^2)^2 + \gamma_j^2 \omega^2} dx \quad (4.5.6б)$$

и

$$\varepsilon''(\omega) = \sum_{j=1}^J \frac{S_j}{\sqrt{2\pi}\sigma_j} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\exp\left[-(x-\omega_j)^2/2\sigma_j^2\right] \cdot \gamma_j \omega}{(x^2 - \omega^2)^2 + \gamma_j^2 \omega^2} dx \quad (4.5.6в)$$

#### 4.5.2. Физический смысл параметров модели свертки и его отличия от смысла параметров классической модели.

Как видно из (4.5.6а-в), в модели свертки каждый осциллятор характеризуется уже четырьмя параметрами, а не тремя, как в классической модели (3.1.7а). Два параметра из четырех сохраняют в модели свертки точно тот же физический смысл, что и в исходной классической модели. Это - абсолютная интенсивность  $j$ -го осциллятора  $S_j$  и коэффициент затухания этого осциллятора  $\gamma_j$ .

Напротив, как следует из описания (4.5.1), физический смысл параметра, сохраняющего обозначение  $\omega_j$ , принципиально изменяется. Вспомним, что  $\omega_j$  в классической модели (3.1.7а) - это собственная частота осциллятора (частота его оптического возбуждения). Однако при переходе к модели свертки (4.5.6а) собственная частота осциллятора вообще исчезает как постоянный параметр, так как собственные частоты всех осцилляторов превращаются в единую переменную интегрирования  $x$ . Таким образом, обозначение  $\omega_j$  присваивается по сути дела новому параметру, которым является центральная частота непрерывного распределения осцилляторов. Идентичность обозначения центра распределения осцилляторов в модели свертки (4.5.6а) тому, которое использовалось для собственной частоты осцилляторов в классической модели, была сохранена ради того, чтобы в обоих случаях символ  $\omega_j$  соответствовал примерному положению центра максимума мнимой части комплексной диэлектрической проницаемости.

Наконец, в модели свертки появляется новый, четвертый параметр - среднеквадратичное отклонение  $\sigma_j$  для распределения осцилляторов, характеризующее половину полуширины максимума этого распределения  $\Delta\omega_{1/2}$ . Точнее, значение этой полуширины дается выражением  $\Delta\omega_{1/2} = 2\sqrt{2} \ln 2 \sigma$ .

Приведенные ниже рис. 21 и 22 показывают, как влияет переход от изолированного лоренцева осциллятора в классической модели (3.1.7а) к изолированному осциллятору, задаваемому моделью свертки (4.5.6а), на контуры максимумов показателя преломления, показателя поглощения, действительной и мнимой частей комплексной диэлектрической проницаемости. Расчет в модели свертки выполнялся для значения  $\sigma/\omega_0$ , равного 0.035, которое достаточно типично для фундаментальных ИК спектров



стекло.

Из рис. 21 и 22 видно, что модель свертки (4.5.6а) способна воспроизводить весьма значительное уширение центральных частей экстремумов  $\varepsilon'(\omega)$ ,  $\varepsilon''(\omega)$ ,  $n(\omega)$  и  $\kappa(\omega)$  вокруг точки  $\omega = \omega_0$  по сравнению с классической моделью (3.1.7а). В результате такого уширения минимум  $\varepsilon'(\omega)$  может перестать достигать области отрицательных значений. На крыльях полосы различия между значениями  $n(\omega)$  и  $\kappa(\omega)$ , вычисляемыми с помощью сравниваемых моделей, становятся несущественными уже при значениях  $\omega/\omega_0 \approx 0.85$  и  $\omega/\omega_0 \approx 1.15$ . Задаваемое моделью свертки (4.5.6а) уширение спектральных контуров  $n(\omega)$  и  $\kappa(\omega)$  преимущественно вокруг точки  $\omega = \omega_0$  очень хорошо соответствует реальному характеру уширения полос в экспериментальных спектрах поглощения стекол.

Как было вкратце отмечено в пособии [1], только модель свертки позволяет столь точно описывать экспериментальные спектры отражения и поглощения стекол, что все отклонения расчетного спектра от экспериментального укладываются в пределы погрешности измерения. Напротив, применение к стеклам классической модели (3.1.7а) или факторизованной модели (3.2.1) ведет к расхождениям расчета и эксперимента, далеко выходящим за пределы погрешности измерения.

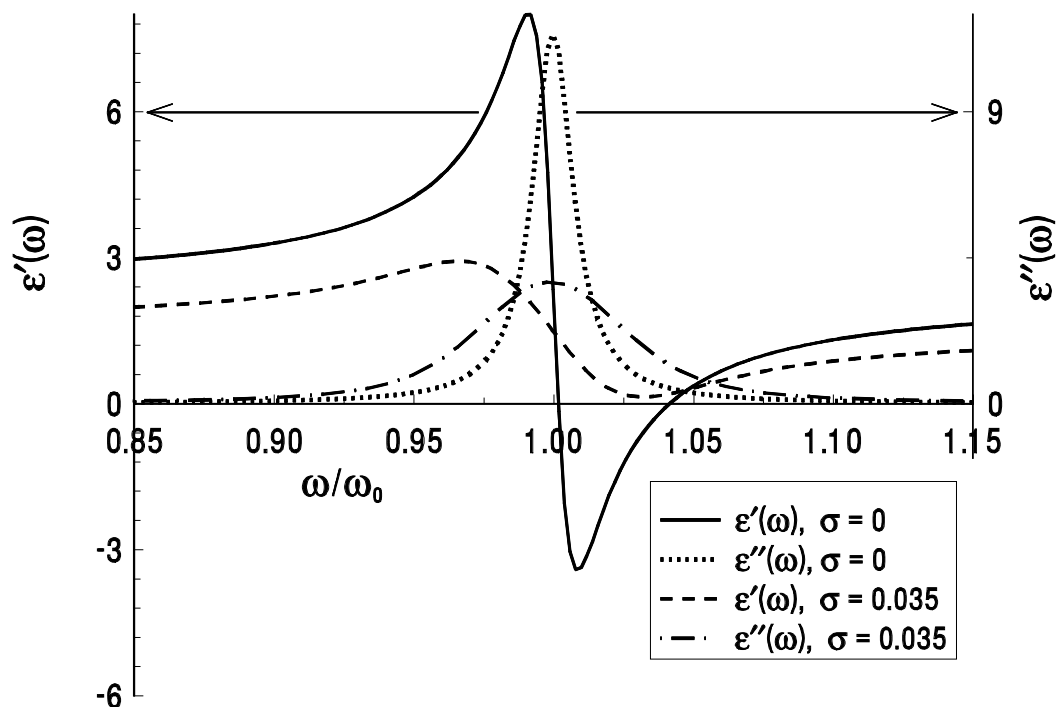


Рис. 21. Контурсы экстремумов действительной и мнимой частей комплексной диэлектрической проницаемости  $\varepsilon'(\omega)$  в окрестности частоты  $\omega_0$  единственного осциллятора, задаваемые моделью свертки (4.5.6а). Контурсы построены для значений  $\sigma/\omega_0$ , равных нулю (что соответствует возврату к классической модели (3.1.7а)) и 0.035. Значения остальных параметров:  $S/\omega_0^2 = 0.20$ ,  $\gamma/\omega_0 = 0.0175$ ,  $\varepsilon_\infty = 2.25$ .

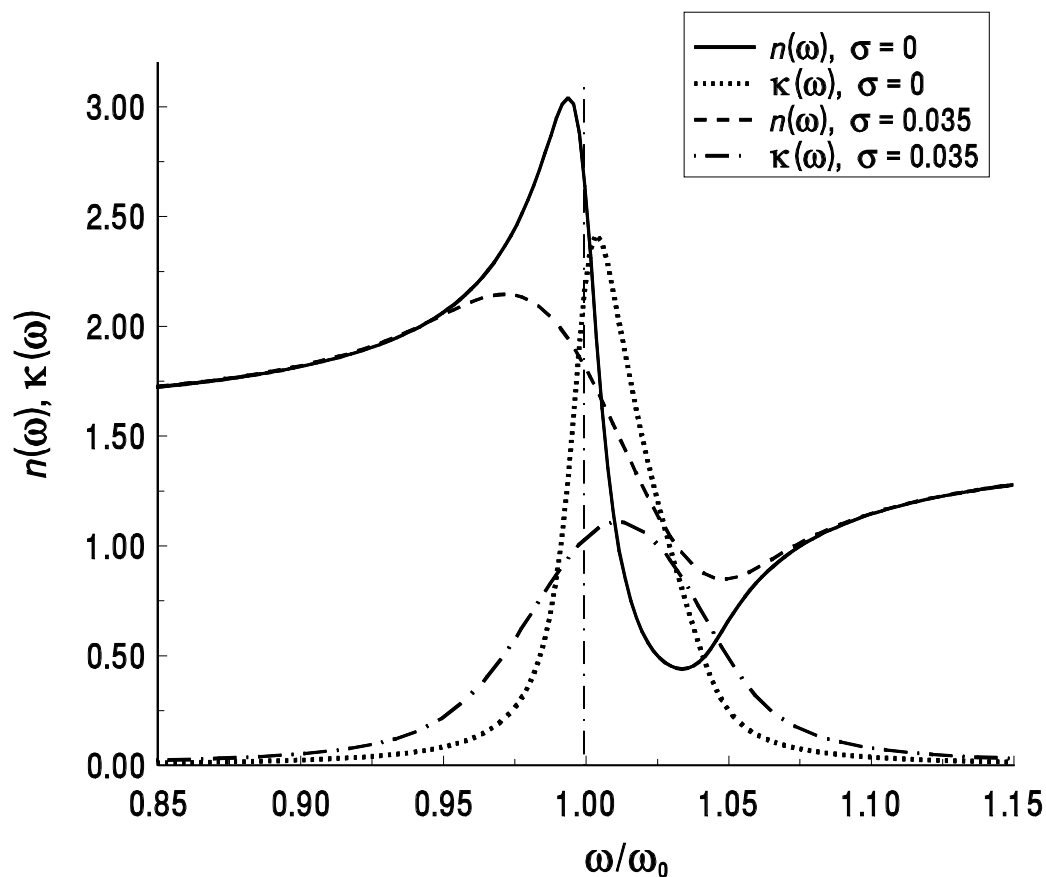


Рис. 22. Контуры экстремумов  $n(\omega)$  и  $\kappa(\omega)$  в окрестности частоты  $\omega_0$  единственного осциллятора, задаваемые моделью свертки (4.5.6а). Контуры построены для значений  $\sigma/\omega_0$ , равных нулю (что соответствует возврату к классической модели (3.1.7а)) и 0.035. Значения остальных параметров те же, что и для рис. 21.

#### 4.5.3. Специфические особенности модели свертки.

Следует иметь в виду, что модель свертки (4.5.6а), несмотря на ее физическую обоснованность и высокую точность описания подавляющего большинства экспериментальных спектров стекол, все же имеет некоторые ограничения применимости.

Первое из них обусловлено тем, что гауссово распределение осцилляторов, входящее в модель свертки (4.5.6а), является строго симметричным, и поэтому описываемые ею контуры максимумов мнимой части комплексной диэлектрической проницаемости  $\varepsilon''(\omega)$  остаются симметричными, как и в случае исходной классической модели (3.1.7а). Поэтому модель свертки, так же как и модели (3.1.7а) и (3.2.1) для кристаллов, неспособна описывать несимметричные полосы поглощения. В подавляющем большинстве случаев этого и не требуется. В то же время, как указывалось выше в параграфе 4.4.2, теория предсказывает возможность возникновения некоторой асимметрии колебательных полос при переходе к твердым телам с неупорядоченной структурой. Отсутствие выходящих за пределы погрешности измерения расхождений между экспериментальными ИК спектрами стекол и спектрами, вычисленными с помощью модели свертки (4.5.6а), указывает, что эта

асимметрия, как правило, пренебрежимо мала по сравнению с симметричным уширением за счет распределения осцилляторов по частоте. Однако нельзя исключать, что в будущем благодаря дальнейшему повышению точности измерений какая-то незначительная асимметрия будет все же выявлена, и ее уже нельзя будет точно воспроизвести с помощью модели свертки (4.5.6а).<sup>7</sup>

Второе ограничение касается спектральной области, непосредственно прилегающей к нулю текущей частоты. Такое ограничение применимости модели свертки (4.5.6а) обусловлено тем, что в данной модели используется непрерывное распределение осцилляторов по переменной собственной частоте  $x$  с бесконечным нижним пределом последней ( $-\infty < x < +\infty$ ). Естественно, состояния, соответствующие значениям  $x \leq 0$ , не отвечают никаким реальным осцилляторам. В то же время формальное присутствие таких состояний в (4.5.6а) ведет к тому, что для них знаменатель подинтегрального выражения в (4.5.6а) стремится к нулю при  $\omega \rightarrow 0$ . Это вызывает физически необоснованное возрастание значений  $\varepsilon''(\omega)$  в области очень низких значений текущей частоты  $\omega$ . К счастью, специально проведенные численные эксперименты показали, что такое возрастание начинает выходить за пределы погрешности лишь при частотах ниже  $\sim 20$  см<sup>-1</sup>, где какие-либо колебательные осцилляторы отсутствуют и измерения ИК спектров не производятся.

Ввиду всего вышеизложенного следует считать, что в идеале аналитическая модель дисперсии комплексной диэлектрической проницаемости неупорядоченных твердых тел должна была бы представлять собой свертку лоренцевой функции с какой-то иной функцией распределения числа осцилляторов по частоте, которая (а) допускала бы возможность асимметрии распределения и (б) была бы полностью локализована в области значений аргумента  $x \geq 0$ . Апробированная модель такого рода сейчас отсутствует, но поиски в этом направлении продолжаются.

## **5. Общие черты спектроскопии оптических возбуждений твердого тела и ее специфика для различных спектральных диапазонов**

### **5.1. Закономерности и критерии, общие для спектроскопии поглощения и отражения во всех спектральных диапазонах.**

Известные количественные соотношения, связывающие измеряемые оптические функции с характеристиками светового потока, на которых базируются все методики измерений оптических спектров и их последующей обработки, уже в той или иной степени затрагивались в учебном пособии [1]. Здесь необходимо напомнить некоторые основные моменты, а также провести

---

<sup>7</sup> Точнее, воспроизведение асимметрии в принципе можно получить и с помощью (4.5.6а), но лишь путем формального разделения единого контура полосы на две части с различными среднеквадратичными отклонениями и интенсивностями.

разграничение между двумя возможными ситуациями.

Вспомним, что интенсивность потока оптического излучения, прошедшего через плоскопараллельную пластину и преодолевшего ее вторую границу раздела с окружающей средой, определяется как процессами поглощения в ней, так и отражением потока на границах раздела. В случае полностью прозрачного (то есть вообще не поглощающего в рассматриваемом диапазоне) материала интенсивность этого потока  $I(\omega)$  можно представить в наиболее общем виде как

$$I(\omega) = I_0(\omega) \cdot F(R(\omega)). \quad (5.1.1a)$$

Здесь  $I_0(\omega)$  – интенсивность потока, упавшего из окружающей среды на первую границу раздела,  $R(\omega)$  – энергетический коэффициент отражения (определяемый соотношением  $R(\omega) = I_R(\omega) / I_0(\omega)$ , где  $I_R(\omega)$  – интенсивность потока, отраженного от первой границы раздела) и  $F(R(\omega))$  – некоторая функция, определяющая ослабление потока за счет потерь на отражение.

Соответственно для коэффициента внешнего пропускания  $\tau(\omega)$  имеем:

$$\tau(\omega) = I(\omega) / I_0(\omega) = F(R(\omega)). \quad (5.1.1б)$$

Соотношения (5.1.1а,б) подчеркивают, что частотные зависимости  $I(\omega)$  и  $\tau(\omega)$  определяются только изменением потерь на отражение и поэтому в соответствии с законом нормальной дисперсии [1] являются монотонными во всем диапазоне прозрачности. Однако следует иметь в виду, что при использовании очень тонких (менее 1 мм) и притом строго плоскопараллельных образцов возможно наложение эффекта интерференции проходящего и отраженного лучей. Поскольку явление интерференции подробно рассматривается в различных специальных курсах, все дальнейшее содержание данного параграфа излагается в предположении, что условия для возникновения интерференции не выполняются и ее влиянием можно пренебречь.

Здесь следует подчеркнуть одну особенность важного для спектроскопии случая прохождения луча через образец в виде пластины с плоскопараллельными поверхностями. Как кратко упоминалось в пособии [1], точное значение суммарных потерь излучения на отражение от такой пластины всегда определяется эффектом неоднократного отражения луча от его поверхностей. Для удобства дальнейшего изложения нам потребуется специальный символ для обозначения этих суммарных потерь, чтобы отличать их от энергетического коэффициента отражения  $R(\omega)$ , характеризующего ослабление прохождения луча за счет только лишь однократного отражения от первой поверхности пластины. Поэтому будем представлять суммарные потери за счет отражения с помощью символа  $R_m(\omega)$ , который для отличия от  $R(\omega)$  несет подстрочный индекс  $m$ , характеризующий число учитываемых последовательных отражений от поверхностей образца ( $m = 2, 4, 6, \dots, \infty$ ). Выражение для  $R_m(\omega)$  может быть либо прямо выведено из детального рассмотрения последовательных стадий распространения луча через пластину, либо просто получено как разность единицы и соответствующего выражения для  $F(R(\omega))$ , если оно известно.

Если, как это часто делается, в качестве первого приближения

учитываются только два последовательных отражения, а именно одно отражение от первой поверхности пластины и одно отражения от ее второй поверхности, значение  $F(R(\omega))$  дается квадратом разности единицы и коэффициента отражения  $R(\omega)$  (см. пособие [1]):

$$F(R(\omega)) = (1 - R(\omega))^2. \quad (5.1.2a)$$

Соответственно

$$R_2(\omega) = 1 - F(R(\omega)) = 1 - (1 - R(\omega))^2 = 2R(\omega) - R^2(\omega). \quad (5.1.2б)$$

Поскольку, как известно, значение  $R(\omega)$  прозрачного материала определяется его показателем преломления (см. также ниже уравнение (5.1.9)), приближение (5.1.2a,б) приемлемо только для материалов с достаточно низким показателем преломления и лишь для грубых оценок.

Во многих случаях можно ограничиться учетом четырех последовательных отражений (то есть, по сравнению с (5.1.2a,б), приплюсовать еще второе отражение от первой поверхности и второе отражение от второй поверхности пластины). Тогда

$$F(R(\omega)) = (1 - R(\omega))^2 (1 + R^2(\omega)) \quad (5.1.3a)$$

и

$$R_4(\omega) = 1 - F(R(\omega)) = 1 - (1 - R(\omega))^2 (1 + R^2(\omega)). \quad (5.1.3б)$$

Обратимся к учету именно многократного отражения. Для оценки предела, к которому сходится бесконечный ряд вкладов последовательных отражений, существует целый ряд приближенных формул. В частности, суммарные потери излучения  $R_m(\omega)$  за счет многократного отражения в плоскопараллельной пластине при  $m \rightarrow \infty$ , обозначаемые далее как  $R_\infty(\omega)$  (в пособии [1] для этой величины использовался символ  $R_{\text{tot}}$ ), могут аппроксимироваться формулой

$$R_\infty(\omega) = 2R(\omega)/(1 + R(\omega)). \quad (5.1.4a)$$

Соответственно в этом случае

$$F(R(\omega)) = 1 - R_\infty(\omega) = (1 - R(\omega))/(1 + R(\omega)) . \quad (5.1.4б)$$

Все приведенные выше выражения для  $R_m(\omega)$  и  $F(R(\omega))$  полностью сохраняют справедливость и в том случае, когда образец не только отражает, но и поглощает излучение.

Для последующего рассмотрения условий, определяющих возможность использования прямой регистрации достоверных значений коэффициента пропускания образца, необходимо вспомнить закон ослабления монохроматического пучка света при его распространении в поглощающей среде. Этот закон, известный студентам из предшествующего раздела дисциплины [1], обычно называется законом Ламберта – Бугера.<sup>8</sup> Напомним, что простейшая формулировка закона Ламберта – Бугера записывается для

---

<sup>8</sup> В этом предшествующем разделе и соответственно в пособии [1] обсуждался также закон Бера, который связывает коэффициент поглощения жидкого или твердого раствора с концентрацией поглощающего вещества в нем. Здесь нет необходимости возвращаться к этим вопросам. Напомним только, что возможны значительные отклонения от закона Бера в случаях, когда концентрация поглощающего вещества превышает некоторое пороговое значение. Соответственно перестает быть справедливым и объединенный закон Ламберта – Бугера – Бера.

основания натуральных логарифмов в виде

$$I_{\text{out}}(\omega) = I_{\text{in}}(\omega) \cdot \exp(-\alpha(\omega) \cdot l) \quad (5.1.5a)$$

и для основания десятичных логарифмов - в виде

$$I_{\text{out}}(\omega) = I_{\text{in}}(\omega) 10^{-k(\omega) \cdot l}. \quad (5.1.5б)$$

Здесь  $I_{\text{in}}(\omega)$  – интенсивность потока, вошедшего в образец через первую границу раздела с окружающей средой,  $I_{\text{out}}(\omega)$  – интенсивность потока, достигшего второй границы раздела с окружающей средой после прохождения через образец,  $\alpha(\omega)$  и  $k(\omega)$  – упоминавшиеся в параграфе 1.1.1 натуральный и десятичный коэффициенты поглощения соответственно.

Для учета в общем виде совместного эффекта поглощения и отражения нужно объединить (5.1.5a,б) и (5.1.1a) или (5.1.1б). Такое объединение приводит к выражениям

$$I(\omega) = I_0(\omega) \cdot F(R(\omega)) \cdot \exp(-\alpha(\omega) \cdot l) = I_0(\omega) \cdot F(R(\omega)) \cdot 10^{-k(\omega)l} \quad (5.1.6a)$$

и

$$\tau(\omega) = I(\omega) / I_0(\omega) = F(R(\omega)) \cdot \exp(-\alpha(\omega) \cdot l) = F(R(\omega)) \cdot 10^{-k(\omega)l}. \quad (5.1.6б)$$

При использовании понятия оптической плотности  $D(\omega) = -\lg \tau(\omega)$ , также знакомого студентам по пособию [1], уравнение (5.1.6б) приобретает вид:

$$D(\omega) = -\lg F(R(\omega)) + k(\omega) \cdot l. \quad (5.1.6в)$$

Отсюда

$$\alpha(\omega) = \frac{1}{l} \cdot (\ln F(R(\omega)) - \ln \tau(\omega)) \quad (5.1.7a)$$

и

$$k(\omega) = \frac{1}{l} \cdot (\lg F(R(\omega)) - \lg \tau(\omega)) \quad (5.1.7б)$$

или

$$k(\omega) = \frac{1}{l} \cdot (D(\omega) - D_R(\omega)), \quad (5.1.7в)$$

где  $D_R(\omega) = -\lg F(R(\omega))$ .

Если учитывать в качестве первого приближения лишь два последовательных отражения, то есть использовать выражение для  $F(R(\omega))$  вида (5.1.2a), закон Ламберта – Бугера принимает такую часто используемую форму:

$$I(\omega) = I_0(\omega) \cdot (1-R(\omega))^2 \cdot \exp(-\alpha(\omega) \cdot l) = I_0(\omega) \cdot (1-R(\omega))^2 \cdot 10^{-k(\omega)l}, \quad (5.1.8a)$$

и соответственно

$$\tau(\omega) = (1-R(\omega))^2 \cdot \exp(-\alpha(\omega) \cdot l) = (1-R(\omega))^2 \cdot 10^{-k(\omega)l}. \quad (5.1.8б)$$

или

$$D(\omega) = -2\lg(1-R(\omega)) + k(\omega) \cdot l. \quad (5.1.8в)$$

Как отмечалось выше, такое приближение приемлемо только для материалов с достаточно низким показателем преломления и лишь для грубых оценок. Для более точных оценок следует подставлять в выражения (5.1.6a-в) и (5.1.7a-в) функцию  $F(R(\omega))$  по крайней мере вида (5.1.3a) или, лучше, вида (5.1.4б). Учет именно многократного отражения, то есть использование функции  $F(R(\omega))$  вида (5.1.4б) важен для высокопреломляющих оптических

стекло и тем более – для ИК оптических материалов со значениями показателя преломления от 2.3 до 4.0, как, например, халькогенидных стекол или кристаллов селенида цинка и, в особенности, кремния и германия.

#### 5.1.1. Пределы применимости прямой регистрации коэффициента пропускания образца.

Рассмотрим условия, определяющие возможность использования прямой регистрации достоверных значений коэффициента пропускания образца, пригодных для последующего вычисления свойств материала, из которого этот образец изготовлен. Такие условия прямо вытекают из закона Ламберта – Бугера. Из него следует, что минимальное измеримое значение коэффициента пропускания или, что то же, максимальное измеримое значение оптической плотности образца из какого-либо конкретного материала ограничивается не только возможностями используемого измерительного прибора, но и минимально достижимой толщиной образца. Обычно для твердотельных образцов, изготавливаемых путем шлифования и полирования, эта минимальная толщина не бывает ниже 0.2-0.3 мм. Толщина стеклообразных образцов, изготавливаемых путем выдувания тонкостенного пузыря из маловязкого расплава, может составлять несколько микрометров (при этом возможны очень большие отклонения состава стекла пленки от исходного, что существенно обесценивает результат – см. ниже параграф 5.2.2). Принимая условно максимальную оптическую плотность образца порядка 2.5 (что близко к допустимому пределу для большинства серийных спектрофотометров, работающих в ближнем УФ, видимом и ближнем ИК диапазонах – см. ниже) и минимальные толщины для двух вышеуказанных способов подготовки образца порядка 0.25 мм и 5 мкм соответственно, получаем, что максимальные значения десятичного коэффициента поглощения, которые можно хотя бы грубо оценить посредством измерения коэффициента пропускания/оптической плотности, составляют не более  $1 \cdot 10^2$  и  $5 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$  соответственно.

С другой стороны, по мере уменьшения значений коэффициента поглощения измеряемых материалов исследователи оказываются вынужденными использовать образцы все большей толщины, чтобы сохранить погрешность измерения на достаточно низком уровне. Поскольку максимально возможная толщина образцов также ограничена определенными техническими пределами, то нахождение коэффициента поглощения путем измерения коэффициента пропускания/оптической плотности может и не обеспечить требуемую точность определения для особо прозрачных материалов. Так, если коэффициент пропускания образца толщиной 10 см равен примерно 0.95 (что может быть близко к случаю высокопрозрачного стекла с показателем преломления порядка 1.5), а погрешность его измерения за счет дрейфа нуля прибора составляет 0.003 (что близко к случаю хороших серийных спектрофотометров), то ошибка десятичного коэффициента поглощения, определяемая только лишь этой погрешностью, составит около  $1.5 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ . Поскольку существуют и другие погрешности измерения, то суммарная ошибка десятичного коэффициента поглощения в этом случае должна быть не меньше,

чем  $(2-3) \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ .

Таким образом, пределы значений десятичного коэффициента поглощения, потенциально определяемых через измерения пропускания/оптической плотности с учетом изложенного выше можно грубо оценить для двух вышеуказанных способов подготовки образца в лучшем случае как  $(2-3) \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^2$  и  $(2-3) \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$  соответственно. Для длины волны 500 нм эти пределы соответствуют интервалам значений показателя поглощения  $\kappa(\omega)$  порядка  $2.5 \cdot 10^{-9} - 1 \cdot 10^{-3}$  и  $2.5 \cdot 10^{-9} - 5 \cdot 10^{-2}$ .

Для определения особо малых значений коэффициента поглощения при некоторых фиксированных длинах волн ближнего ИК диапазона был разработан еще один метод – уже не оптический, а калориметрический. Метод основывается на том факте, что энергия излучения, поглощенная в материале, в конечном итоге превращается, как правило, в тепловую (исключение могут составлять случаи расходования поглощенной энергии излучения в виде энергии излучения люминесценции<sup>9</sup>). Направив поток излучения на образец, помещенный в калориметр, исследователь измеряет количество тепла, выделившегося в образце, которое соответствует величине поглощенной энергии излучения. Затем путем деления найденной таким образом поглощенной энергии излучения на энергию излучения, упавшего на образец (она определяется известной мощностью потока излучения и временем облучения), исследователь находит значение коэффициента поглощения для частоты этого излучения. Именно таким путем определялись, как правило, очень низкие значения коэффициента поглощения особо чистых материалов для оптико-волоконных линий дальней связи при соответствующих лазерных длинах волн.

### 5.1.2. Коэффициент отражения как единственная регистрируемая оптическая функция.

Как следует из оценок, приведенных в предыдущем параграфе, прямые оптические измерения коэффициента пропускания/оптической плотности при значениях показателя поглощения материала порядка  $5 \cdot 10^{-2}$  и более перестают быть хоть в какой-то степени информативными. В этом случае единственным достоверным источником сведений об оптических свойствах материала становится уже другая оптическая функция, а именно энергетический коэффициент отражения  $R(\omega)$ . Это в полной мере относится прежде всего к спектрам фундаментальных оптических возбуждений, регистрируемых в вакуумном ультрафиолетовом или среднем и дальнем ИК диапазонах. Для каждого из этих диапазонов свойственны свои индивидуальные особенности методик измерения, о которых речь пойдет ниже в соответствующих параграфах.

---

<sup>9</sup> Как указывалось выше, проблемы испускания излучения, включая люминесценцию, подробно рассматриваются в ряде специальных дисциплин и поэтому не затрагиваются в данном пособии.



Общим для всех диапазонов, однако, является то обстоятельство, что в случае ощутимого поглощения одно измеренное значение  $R(\omega)$  является функцией двух оптических постоянных  $n(\omega)$  и  $\kappa(\omega)$ . Вспомним, что для простейшего случая падения монохроматического излучения из вакуума или воздуха под углом, близким к нормали, энергетический коэффициент отражения задается соотношением

$$R(\omega) = \frac{(n(\omega) - 1)^2 + \kappa^2(\omega)}{(n(\omega) + 1)^2 + \kappa^2(\omega)}. \quad (5.1.9)$$

Таким образом, задача количественной обработки измеренного спектра  $R(\omega)$ , направленной на вычисление спектра любой из двух оптических постоянных  $n(\omega)$  и  $\kappa(\omega)$ , не имеет очевидного решения.

Существуют две возможности выхода из этой ситуации. Первая, более простая – это подыскать способ получения не одного, а как минимум двух измеренных значений  $R(\omega)$  для каждого значения аргумента  $\omega$ , соответствующих двум различным условиям эксперимента. Возможно измерить спектр  $R(\omega)$  при таких вариантах этих условий:

(а) двух существенно различных углах падения потока излучения на образец для одной и той же поляризации (перпендикулярной или параллельной) падающего излучения (метод двух углов);

(б) двух различных видах поляризации (и перпендикулярной, и параллельной) падающего излучения для одного и того же достаточно далекого от нормали угла падения потока излучения на образец (метод двух поляризаций).

В обоих случаях обеспечивается наличие двух измеренных значений  $R(\omega)$  для каждого значения аргумента  $\omega$ , что позволяет прямо вычислять значения оптических постоянных путем решения системы уравнений Френеля с двумя неизвестными. Вспомним вид этих уравнений для коэффициентов отражения, соответствующих перпендикулярной ( $R_s$ ) и параллельной ( $R_p$ ) поляризации при произвольном значении угла падения:

$$R_s(\omega) = \left[ \frac{\sin(\varphi'(\omega) - \varphi)}{\sin(\varphi'(\omega) + \varphi)} \right]^2 = \left[ \frac{n_1(\omega) \cos \varphi - n_2(\omega) \cos \varphi'(\omega)}{n_1(\omega) \cos \varphi + n_2(\omega) \cos \varphi'(\omega)} \right]^2; \quad (5.1.10a)$$

$$R_p(\omega) = \left[ \frac{\operatorname{tg}(\varphi'(\omega) - \varphi)}{\operatorname{tg}(\varphi'(\omega) + \varphi)} \right]^2 = \left[ \frac{n_1(\omega) \cos \varphi'(\omega) - n_2(\omega) \cos \varphi}{n_1(\omega) \cos \varphi'(\omega) + n_2(\omega) \cos \varphi} \right]^2, \quad (5.1.10б)$$

где  $\varphi$  - угол падения,  $\varphi'(\omega)$  - угол преломления,  $n_1(\omega)$  и  $n_2(\omega)$  - значения показателя преломления среды, из которой поток излучения падает на поверхность образца, и самого образца соответственно.

Эти методы применимы для вычисления спектров оптических постоянных в тех спектральных диапазонах, где значения показателя поглощения  $\kappa(\omega)$  исследуемого материала не слишком велики (см., например, [38]). Обычно интервал значений  $\kappa(\omega)$ , допустимых для успешного применения этих методов, оценивается пределами от 0.0001 до 0.01. Для использования в широких

диапазонах частот, включающих области фундаментального поглощения, эти методы малопригодны, так как при значениях показателя поглощения свыше 0.01 погрешность расчета начинает очень быстро возрастать и при  $\kappa(\omega) \geq 1$  по порядку величины приближается к самим вычисляемым значениям оптических постоянных.

Для областей фундаментального поглощения приходится поэтому применять какой-либо из двух гораздо более сложных методов - метод Крамерса-Кронига или метод дисперсионного анализа, лишь бегло упоминавшиеся в пособии [1], которые свободны от ограничений по верхнему пределу значений показателя поглощения. Эти методы предназначены для обработки массивов значений  $R(\omega)$ , измеренных при одном угле падения и одной поляризации луча или при естественном излучении (предполагая в последнем случае, что для угла падения, близкого к нормали,  $R(\omega) = 0.5R_s(\omega) + 0.5R_p(\omega)$ ). Для таких массивов задача прямого вычисления значений оптических постоянных с помощью уравнений Френеля принадлежит, с точки зрения строгой математики, к классу так называемых некорректных задач, которые не могут иметь решения без привлечения независимой дополнительной информации. Методы Крамерса-Кронига и дисперсионного анализа по необходимости основаны на привлечении независимой дополнительной информации, причем конкретный вид этой информации принципиально различен для них. Эти методы подробно описываются ниже в параграфах 6.1 и 6.2 соответственно.

## **5.2. Методические вопросы, общие для измерений поглощения и отражения во всех спектральных диапазонах.**

В общем случае регистрация спектра пропускания или отражения может быть организована либо по однолучевой, либо по двухлучевой схеме. При однолучевой схеме сначала регистрируется или абсолютная интенсивность потока излучения непосредственно от его источника (в случае спектра пропускания), или абсолютная интенсивность потока, отраженного от используемого эталона (в случае спектра отражения). Затем в том же оптическом канале регистрируется абсолютная интенсивность потока излучения, прошедшего через образец или отраженного от образца соответственно. Искомая оптическая функция (коэффициент внешнего пропускания или отражения) находится как частное от деления интенсивностей потоков от образца на поток от источника или эталона соответственно. При двухлучевой схеме поток излучения от источника разделяется в приборе на две равных части, а именно на поток в канале образца и поток в канале сравнения. Интенсивности потоков в этих каналах регистрируются одновременно и автоматически сравниваются, так что регистрируются уже искомые относительные величины. Измерения по однолучевой схеме являются несколько более точными, однако они более медленны и трудоемки. Поэтому в настоящее время однолучевые схемы применяются, как правило, лишь для проведения разовых специальных исследований, предъявляющих особо

высокие требования к погрешности измерений. Напротив, все современные автоматизированные спектрофотометры, предназначенные для серийных измерений, используют двухлучевую схему.

### 5.2.1. Коэффициент отражения: рассчитывать его или измерять?

Для оцифровки шкалы ординат двухлучевых спектрофотометров используются коэффициент внешнего пропускания  $\tau(\omega)$  и оптическая плотность  $D(\omega) = -\lg \tau(\omega)$ , упоминавшиеся выше. Обычно пользователю предоставляется возможность переключения со шкалы  $\tau(\omega)$  на шкалу  $D(\omega)$  и обратно. В случае применения специальной приставки отражения,<sup>10</sup> обычно входящей в комплект спектрофотометра, вместо  $\tau(\omega)$  регистрируется энергетический коэффициент отражения  $R(\omega)$ .

Однако, как известно, значение  $R(\omega)$  (а следовательно и  $\tau(\omega)$  или  $D(\omega)$ ) существенно зависит не только от степени поглощения излучения в исследуемом материале при данной частоте, но и от условий проведения эксперимента (толщины образца и угла падения излучения на него). Поэтому исследователя интересует, как правило, не «сырой» экспериментальный спектр  $\tau(\omega)$  или  $D(\omega)$ , а спектр натурального или десятичного коэффициента поглощения  $\alpha(\omega)$  или  $k(\omega)$ , который при необходимости может быть пересчитан далее в спектр показателя поглощения  $\kappa(\omega)$  с помощью соотношения (1.1.1).

Поскольку, как указано выше, для вычисления спектра  $\alpha(\omega)$  или  $k(\omega)$  из экспериментального спектра  $\tau(\omega)$  или  $D(\omega)$  одного образца известной толщины по формулам (5.1.7а-в) необходимо знать его спектр  $R(\omega)$  в той же области частот, необходимо обсудить методические проблемы, сопутствующие получению значений  $R(\omega)$  тем или иным способом.

#### *5.2.1.1. Проблемы, возникающие при использовании расчетных значений коэффициента отражения.*

На первый взгляд задача учета вклада отражения в численные значения коэффициента внешнего пропускания образца легко решается с помощью уже упоминавшихся уравнений Френеля. Во всех случаях, когда прямое измерение пропускания или оптической плотности образца еще поддается надежному измерению (см. параграф 5.1.1), можно вычислить значения коэффициента отражения через значения показателя преломления материала  $n(\omega)$  (если таковые известны) с помощью, например, (5.1.9), пренебрегая при этом вкладом показателя поглощения  $\kappa(\omega)$  ввиду крайней малости его значений по сравнению с  $n(\omega)$ .

Однако этот путь сопряжен со внесением заметных расхождений

---

<sup>10</sup> Приставка отражения, служащая для измерения энергетического коэффициента отражения, с помощью системы зеркал направляет луч от источника излучения на поверхность образца под заданным углом и затем возвращает отраженный луч в канал образца для его регистрации.

полученных расчетных и фактических значений коэффициента отражения. Основным исходным условием возникновения таких расхождений служит необходимое для подавляющего большинства стандартных измерений использование образцов с плоскими поверхностями (с одной такой поверхностью – для измерений коэффициента отражения  $R(\omega)$  и с двумя плоскими поверхностями, параллельными друг другу – для измерений пропускания и потерь на отражение от двух поверхностей).

Как будет показано ниже (см. параграф 5.2.2), практически при любом способе подготовки плоской поверхности образца неизбежно возникает отклонение состава и/или структуры поверхностного слоя образца от состава и структуры его объема. Из этого следует, что фактическое значение коэффициента отражения приготовленной любым способом плоской поверхности образца относится к материалу, точный состав и детали структуры которого неизвестны. Следовательно, это фактическое значение коэффициента отражения не может быть рассчитано с удовлетворительной точностью через значения показателя преломления объемного материала. Соответственно коэффициент поглощения, вычисленный с помощью расчетной поправки на отражение, содержит дополнительную погрешность неизвестного знака, абсолютное значение которой заметно превышает вклад погрешности измерения коэффициента пропускания или оптической плотности.

#### *5.2.1.2. Проблемы, возникающие при использовании измеренных значений коэффициента отражения.*

Возможно также учитывать вклад отражения в численные значения коэффициента внешнего пропускания, используя значения  $R(\omega)$ , полученные путем их прямого измерения для того же образца на том же спектрофотометре. В этом случае отклонение состава и/или структуры поверхностного слоя образца от состава и структуры объемного материала перестает иметь какое-либо значение для вычисления коэффициента поглощения по формулам (5.1.7а-в) (по крайней мере до тех пор, пока толщина образца на порядки превышает толщину его поверхностного слоя).

Измерения спектров отражения осуществляются с использованием специальной приставки отражения, которая с помощью системы зеркал направляет луч от источника излучения на поверхность образца под заданным углом и возвращает отраженный луч в канал образца для его регистрации. Обычно под термином «спектр отражения» подразумевают именно спектр энергетического коэффициента отражения  $R(\omega)$ . Однако следует иметь в виду, что фактический вид оптической функции, измеряемой для конкретного образца, различается в зависимости от его конфигурации.

В частности, при использовании образца с плоскопараллельными поверхностями будет измеряться не энергетический коэффициент  $R(\omega)$ , а величина суммарных потерь излучения за счет многократного отражения, обозначенная выше символом  $R_{\infty}(\omega)$ . Значения  $R_{\infty}(\omega)$  могут быть прямо использованы при вычислении натурального коэффициента поглощения  $\alpha(\omega)$

из значений коэффициента внешнего пропускания  $\tau$  того же образца с помощью формулы

$$\alpha(\omega) = -\frac{1}{d} \ln \left| \sqrt{\left( \frac{1-R_{\infty}(\omega)}{R_{\infty}(\omega)} \right)^4 \frac{1}{4\tau^2(\omega)} + \frac{1}{R_{\infty}^2(\omega)} - \left( \frac{1-R_{\infty}(\omega)}{R_{\infty}(\omega)} \right)^2 \frac{1}{2\tau(\omega)}} \right|. \quad (5.2.1)$$

Как и при измерении коэффициента пропускания, использование очень тонких и притом строго плоскопараллельных образцов при углах падения, близких к нормали, может привести к наложению эффекта интерференции – в данном случае интерференции падающего и отраженного лучей.

Когда ставится задача измерить именно спектр  $R(\omega)$ , то следует исключить возможность того, что луч, отраженный от второй поверхности образца, достигнет приемника. Наиболее надежным путем достижения этой цели является изготовление образца в форме клина с углом 7-10°.

На первый взгляд, прямое измерение спектра отражения конкретного исследуемого образца на том же спектрофотометре представляется более надежным путем учета потерь на отражение при расчете коэффициента поглощения. Однако и этот путь имеет свои недостатки.

Во-первых, такой путь неизбежно увеличивает величину предельной погрешности расчета коэффициента поглощения, так как он вовлекает результаты двух независимых измерений (коэффициента пропускания и коэффициента отражения), в результате чего ошибки их регистрации суммируются. Во-вторых, следует иметь в виду, что относительная ошибка измерения коэффициента отражения намного выше, чем относительная ошибка измерения коэффициента пропускания. В частности, для оптического стекла с показателем преломления в видимом диапазоне, равным 1.50, коэффициент внешнего пропускания, как правило, не опускается ниже ~0.915, а коэффициент отражения составляет 0.040. Если в результат измерения вносится систематическая ошибка за счет, например, дрейфа нуля спектрофотометра на 0.005, то приращение относительной погрешности составит для коэффициента внешнего пропускания лишь 0.55%, а для коэффициента отражения – 12.5%. Естественно, ошибка измерения коэффициента отражения, вовлекаемого в расчет, наиболее заметно влияет на точность вычисления особо малых значений коэффициента поглощения.

Поэтому, как упоминалось в пособии [1] по предшествующему разделу дисциплины, более надежным путем вычисления коэффициента поглощения на основе закона Ламберта – Бугера является полное устранение потерь на отражение за счет использования спектров пропускания или оптической плотности двух образцов разной толщины из одного и того же блока материала, поверхности которых приготовлены при одинаковых условиях. Поправки на отражение для таких образцов должны практически совпадать и поэтому уничтожаться при вычислении разности их оптических плотностей или поглощательных способностей:

$$D_2(\omega) - D_1(\omega) = k(\omega) \cdot (l_2 - l_1)$$

и соответственно

$$k(\omega) = (D_2(\omega) - D_1(\omega)) / (l_2 - l_1); \quad (5.2.2a)$$

$$A_2(\omega) - A_1(\omega) = \alpha(\omega) \cdot (l_2 - l_1)$$

и соответственно

$$\alpha(\omega) = (A_2(\omega) - A_1(\omega)) / (l_2 - l_1) \quad (5.2.2б)$$

Погрешность таких вычислений определяется тем, насколько стабильно воспроизводится режим приготовления поверхности от образца к образцу и, что еще более важно, насколько различается оптическая однородность образцов. При исследовании образцов из промышленного оптического материала идентичность оптической однородности образцов гарантируется тем, что использованный блок прошел контроль качества и удовлетворяет требованиям стандартов. В этом случае использование двух образцов разной толщины с последующим расчетом коэффициента поглощения по формулам (5.2.2а,б) действительно представляет собой наиболее надежный метод вычисления последнего на основе закона Ламберта – Бугера.

При исследовании материала лабораторного изготовления ситуация становится менее определенной. Например, при сколько-нибудь существенной пузырьности блока распределение пузырей в нем может быть неравномерным. Соответственно вырезанные из такого блока образцы могут заметно различаться по вкладу рассеяния на пузырьках в суммарное значение коэффициента ослабления, что обуславливает повышенную погрешность определения последнего.

### 5.2.2. Причины недостоверности результатов измерений коэффициента отражения плоских поверхностей.

Рассмотрим основные причины отклонения характеристик поверхностного слоя образца от характеристик его объема при использовании различных способов приготовления плоских поверхностей образцов. Такое рассмотрение очень важно еще и потому, что по причинам, обсуждавшимся выше, в ряде исследовательских задач регистрация спектра отражения становится уже не вспомогательной (как при получении данных для вычисления спектра коэффициента поглощения), а основной измерительной процедурой.

Возможны два основных способа подготовки плоской поверхности образца.<sup>11</sup> Обсудим их последовательно.

Шлифование и полирование. Основной способ подготовки плоскопараллельной поверхности образца, в равной степени пригодный для всех типов твердотельных материалов – это механическое шлифование и полирование. При стандартной реализации этого способа применяется вода для приготовления суспензии используемого абразива. Известно, что в ходе такого шлифования и полирования происходят следующие процессы: (а) чисто абразивное удаление материала с поверхности образца, (б) пластическая деформация поверхностного слоя образца под действием приложенного к нему

---

<sup>11</sup> Исключение составляет лишь редкий случай минералов с сильно выраженной спайностью типа слюды и т. п., для которых более или менее плоскопараллельный образец может быть получен просто раскалыванием кристалла по плоскостям спайности.

давления, (в) химические реакции поверхностного слоя образца с водой,

Следствием такой пластической деформации является увеличение плотности и, как следствие, показателя преломления поверхностного слоя, что ведет к возрастанию его коэффициента отражения. В результате химических реакций материала образца с водой состав поверхностного слоя изменяется по сравнению с составом объема образца. Такие изменения особенно существенны для бинарных и более сложных стекол, так как в этом случае происходит избирательное удаление наиболее растворимых компонентов из поверхностного слоя стекла. Известно, в частности, что при воздействии воды на щелочносиликатное стекло происходит существенное обеднение его поверхностного слоя окислами щелочных металлов вследствие обменных реакций



и



где  $\text{Me}^+$  обозначает ионы  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  и т. п.

Следом за этими реакциями происходит обратимая реакция конденсации/гидролиза:



В результате формируется приповерхностный слой измененного состава, на верхней границе которого возникает пленка гидратированного кремнезема с показателем преломления ниже, чем у стекла исходного состава. Толщина всего слоя измененного состава может составлять значительную долю глубины проникновения излучения при формировании отраженного сигнала. Строение этого слоя, которое может быть достаточно сложным (см., например, [39]), схематически показано на рис. 23.

Ионообменный субслой А, прилегающий к незатронутому воздействию воды объему стекла, характеризуется значительным градиентом концентрации щелочного иона, что является результатом протекания вышеупомянутых химических реакций (5.2.14a) и (5.2.14b). В вытравленном субслое В концентрация щелочных ионов уже становится низкой, и в нем протекают конденсационные процессы, описываемые реакцией (5.2.15). Наружная пленка С представляет собой конечный результат такой конденсации, то есть гель  $\text{SiO}_2$ . Толщины субслоев могут варьировать в широких пределах в зависимости от состава стекла и длительности воздействия воды. Оценки толщин субслоев А, В и С на поверхности образцов стекол  $\text{Me}_2\text{O-R}_x\text{O}_y\text{-SiO}_2$  (здесь  $\text{Me}$  -  $\text{Li}$ ,  $\text{Na}$ , или  $\text{K}$  и  $\text{R}$  -  $\text{Al}$  или другой элемент с валентностью 3 или более), подвергнутых действию воды в течение нескольких суток, лежат в пределах 0.5-2.0, 0-30, and 0.005-0.1 мкм соответственно [39].

Естественно, в процессе шлифования и полирования длительность контакта поверхности стекла с водой не столь велика. Однако скорость реакций гидролиза в этом процессе существенно ускоряется в результате мгновенного возникновения значительного числа разрывов химических связей при абразивном удалении материала с поверхности образца. Поэтому толщины поверхностных слоев измененного состава, образующихся в ходе шлифования

и полирования, соизмеримы с теми, которые обуславливаются длительным воздействием воды.

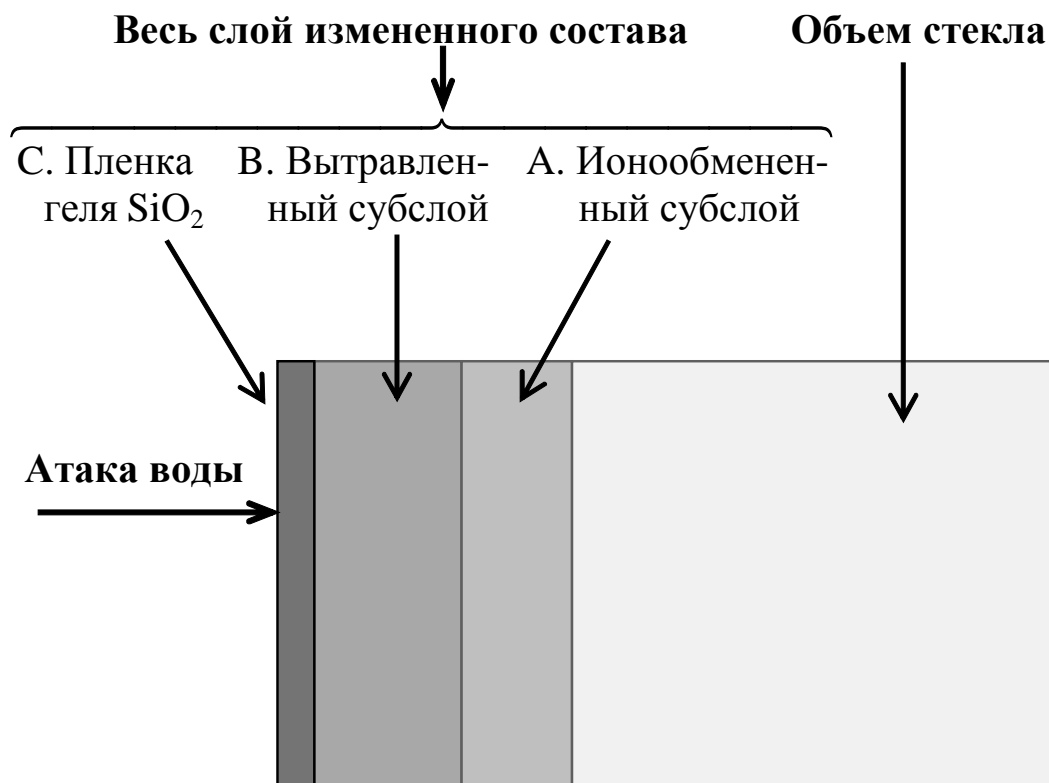


Рис. 23. Схематическое представление строения поверхностного слоя силикатного стекла, подвергнутого воздействию воды [39].

Известно, что даже в случае такого химически стойкого материала, как кварцевое стекло, общая толщина слоя с составом и структурой, измененными воздействием шлифования и полирования, может достигать 1 мкм.

Таким образом, коэффициент отражения поверхности, шлифованной и полированной с помощью стандартных методов, определяется совместным действием не менее чем двух разнонаправленных факторов. Относительная роль этих факторов зависит от состава материала и режима обработки, поэтому невозможно предсказать заранее ни величину, ни даже знак изменения коэффициента отражения. Специальными исследованиями оксидных стекол различных простых систем было показано [40], что их коэффициент отражения в ИК диапазоне может варьировать в зависимости от режима шлифовки и полировки в пределах  $\pm 0.015-0.030$ , что в 5-10 раз превышает погрешность стандартных измерений.

Чтобы избежать изменения состава поверхностного слоя образца, в ряде исследований применялись методы только полирования или даже шлифования и полирования [40] с применением не содержащих воду органических жидкостей вместо воды. Метод, описанный в [40], позволяет практически устранить искажения спектра, обусловленные образованием поверхностного



слоя измененного состава. Однако и таким путем в принципе невозможно избежать влияния пластической деформации поверхностного слоя образца. Для стекол и режимов шлифования и полирования, исследованных в [40], роль данного фактора оказалась пренебрежимо малой. Однако этот вывод не может быть перенесен на (а) промышленные оптические детали (для которых длительность процессов механической обработки и развиваемые при этом давления могут намного превышать те, которые отвечают условиям приготовления лабораторных образцов) и (б) более пластичные оптические материалы (особенно ИК материалы).

Огненное полирование. Второй способ подготовки поверхностей образцов, пригодный в основном для стеклообразных материалов – это использование так называемых огненно-полированных поверхностей, то есть поверхностей, сформированных только силами поверхностного натяжения расплава и силой тяжести. Например, одну огненно-полированную поверхность имеет слой стекла, полученный путем отлива расплава в форму с плоским дном. Две огненно-полированные поверхности имеет пластинка стекла, механически вытянутая из его расплава. В отожженном образце с огненно-полированной поверхностью пластическая деформация поверхностного слоя отсутствует, но изменения его химического состава могут быть значительными вследствие избирательного улетучивания отдельных компонентов с поверхности расплава. Поэтому коэффициент отражения такой поверхности может заметно отличаться от вычисленного через объемный показатель преломления.

Толщина стеклообразных образцов, изготавливаемых путем выдувания тонкостенного пузыря из маловязкого расплава, может составлять несколько микрометров. Ранее такие образцы часто использовались для изучения спектров стекол. Однако при таком способе приготовления образцов возможны очень большие отклонения состава стекла пленки от исходного, что существенно обесценивает результат.

Известны также приемы удаления измененного поверхностного слоя плоского образца с помощью его химического растворения во фтористоводородной кислоте, ионной бомбардировки и т. п. Однако такие способы в лучшем случае позволяют устранить лишь вышеупомянутый трещиноватый слой, возникший при шлифовании, но не могут гарантировать соответствие состава и структуры поверхностного слоя составу и структуре объемного материала. В частности, при использовании фтористоводородной кислоты для травления поверхности многокомпонентных материалов возможны (а) избирательное ускоренное растворение одних компонентов поверхностного слоя и соответственно накопление в нем менее растворимых компонентов и (б) накопление на поверхности продуктов растворения. При использовании ионной бомбардировки в принципе возможны (а) уплотнение поверхностного слоя за счет ударного воздействия бомбардирующих ионов и (б) внедрение этих ионов в сам поверхностный слой.

Таким образом, изменение состава и структуры поверхностного слоя происходит практически при всех способах подготовки плоских поверхностей образцов. При этом такое изменение является фактором, способным внести

заметные искажения в результаты спектроскопических измерений. Прежде всего это относится к областям частот фундаментальных оптических возбуждений (то есть к вакуумному УФ, среднему и дальнему ИК диапазонам), где измеренный спектр  $R(\omega)$  служит практически единственным видом исходных данных для последующего вычисления оптических постоянных именно объемного материала. Для каждого из упомянутых диапазонов свойственны свои индивидуальные особенности методик измерения, о которых речь пойдет в соответствующих параграфах. Однако общим моментом является тот факт, что влияние состава и структуры плоского поверхностного слоя на коэффициент отражения образца имеет в этом случае намного большее значение для конечного результата, чем в случаях, описанных в параграфе 5.2.1, поскольку практически весь несущий полезную информацию сигнал формируется в слое, в той или иной степени затронутом этим влиянием.

В то же время появляются и некоторые дополнительные возможности полностью избежать такого влияния, обусловленные тем, что в процессе измерения участвует уже не две параллельные поверхности, а лишь одна поверхность. Это означает, что требование наличия непременно плоской поверхности может быть снято путем реализации измерительной схемы с применением интегрирующей сферы (фотометрического шара). Известные примеры применения интегрирующей сферы относятся в основном к случаю измерения диффузного отражения от порошкообразных и других сильно рассеивающих объектов. Однако в принципе интегрирующие сферы могут быть применены и в случае измерения зеркального отражения от неплоских поверхностей. В частности, для образца стекла может использоваться поверхность в виде свежего скола, приготовленного непосредственно в высоком вакууме камеры образцов спектрофотометра [41]. Состав и структура поверхностного слоя под таким свежим сколом уже не должны сколько-нибудь существенно отличаться от свойств объема материала. Принципиальная возможность успешной практической реализации измерительной схемы с применением интегрирующей сферы зависит в основном от того, насколько реально (а) подобрать покрытие внутренней поверхности этой сферы, подходящее для исследуемого диапазона, и (б) скомпенсировать возможные потери части излучения из-за неопределенности направления индикатрисы рассеяния для отраженного пучка внутри сферы. Однако на этом пути возникают технические сложности, специфичные для каждого спектрального диапазона.

### **5.3. Специфика спектроскопии электронных возбуждений.**

### 5.3.1. Основные черты экспериментальных фундаментальных электронных спектров твердого тела и особенности методик их измерения.

Как уже отмечалось выше, спектры фундаментальных электронных возбуждений твердых тел характеризуются наивысшими значениями натурального коэффициента поглощения - до  $10^6 \text{ см}^{-1}$ . Как правило, положение длинноволнового края этих спектров служит основным фактором, определяющим коротковолновую границу области прозрачности. На действие этого основного фактора накладываются побочные эффекты, обусловленные наличием дефектов, примесей или активаторов (см. ниже параграф 5.3.2).

Для материалов, прозрачных в видимом диапазоне, то есть ионных проводников и диэлектриков (кристаллов галогенидов или оксидов и оксидных стекол) фундаментальные спектры электронных возбуждений занимают значительную часть ВУФ диапазона (7-25 эВ или 50-180 нм) и лишь в некоторых случаях захватывают также часть ближнего ультрафиолетового диапазона.

Измерения в ВУФ диапазоне представляют чрезвычайно сложную экспериментальную задачу. Проблемы, обуславливающие эту сложность, сводятся к следующему.

1. Проблема поддержания высокого вакуума - не менее  $10^{-5}$  мм ртутного столба (в идеале - порядка  $10^{-7}$  мм рт. ст.) во всем внутреннем объеме монохроматора, обусловленная, как уже упоминалось, очень сильным поглощением излучения с энергиями свыше 7 эВ (то есть с длинами волн менее 180 нм) в атмосферном воздухе. Технически эта проблема давно решена, но она привела к сильному удорожанию спектрального прибора и сделала его очень громоздким.

2. Проблема источников излучения. Существуют лишь три вида источников излучения для ВУФ диапазона: континуум и многолинейчатый спектр испускания молекулярного водорода (4.6-13.0 эВ), гелиевый континуум Хопфилда (12.4-20.6 эВ) и так называемое синхротронное излучение ускорителей элементарных частиц.

Естественно, для использования в вакуумных монохроматорах, работающих в лабораторных условиях, пригодны лишь первые два вида источников, каждый из которых не перекрывает весь требуемый диапазон. Проблема усугубляется тем, что для энергий кванта порядка 10 эВ и более какие-либо прозрачные материалы в природе отсутствуют. Поэтому нет возможности реализовать источник для сколько-нибудь широкой области энергий ВУФ диапазона в виде некоторого замкнутого объема (лампы), и приходится использовать так называемые проточные источники. Проточный источник представляет собой напрямую связанный с внутренним вакуумированным объемом монохроматора капилляр, через этот капилляр прокачивается водород или гелий, в котором электрическим разрядом возбуждается соответствующий континуум. Натекание газа во внутренний вакуумированный объем монохроматора предъявляет повышенные требования к скорости его откачки. Переход от одного такого источника к другому требует переналадки прибора и поэтому разбивает процесс измерения спектра до

значений энергии свыше 13 эВ на две независимых стадии. В связи со всем этим стандартные ВУФ монохроматоры, выпускаемые промышленностью, вообще не обеспечиваются источниками излучения.

Использование синхротронного излучения подразумевает создание на базе существующих ускорителей элементарных частиц специальных каналов выхода этого излучения и монтаж монохроматоров в этих каналах, а также организацию самого процесса измерений по заявкам заинтересованных организаций. Естественно, что все это делает стоимость измерений весьма высокой, а сроки их проведения сильно затянутыми.

3. Проблема малой глубины проникновения излучения. При формировании отраженного сигнала даже в условиях нормального падения пучка глубина проникновения излучения в образец, определяемая затуханием амплитуды сигнала в  $e$  раз, очень невелика и составляет примерно  $10\lambda$  ( $\lambda$  - длина волны). Поэтому при переходе от видимого к ВУФ диапазону глубина проникновения излучения падает в 5-10 раз. Соответственно масштаб негативного влияния поверхностного слоя с измененными свойствами, возникновение которого неизбежно при использовании плоскопараллельных образцов (см. выше параграф 5.2.2), в случае регистрации ВУФ спектра во многих случаях оказывается катастрофически высоким. Это в особенности касается оксидных стекол: все опубликованные данные об их ВУФ спектрах отражения, кроме данных для кварцевого стекла и некоторых натриевосиликатных стекол, являются недостоверными и в большинстве случаев грубо искажают даже общую картину этих спектров. Единственным выходом является регистрация ВУФ спектров отражения не плоских образцов, а свежих сколов (в идеале приготовленных прямо внутри вакуумированного внутреннего объема монохроматора). Для практической реализации этой идеи в вакуумированный внутренний объем монохроматора необходимо вмонтировать интегрирующую сферу (фотометрический шар), как это было сделано при измерениях, описанных в []. Это усложняет конструкцию прибора и повышает его стоимость, в связи с чем стандартные ВУФ монохроматоры с такими приспособлениями нигде не выпускаются промышленностью.

Для ИК прозрачных материалов (полупроводниковых кристаллов кремния, германия, теллурида кадмия и др., а также халькогенидных стекол) низкочастотная граница фундаментальных спектров электронных возбуждений смещается в видимый или даже ближний ИК диапазоны, и поэтому никаких особых проблем с регистрацией этих спектров не возникает.

### 5.3.2. Спектры электронных переходов в валентных оболочках точечных дефектов, атомов и ионов примесей и активаторов в диэлектрической матрице.

Электронные возбуждения атомов или ионов примесей и активаторов (а также собственных точечных дефектов, если таковые присутствуют) включают два вида процессов.

Во-первых, при поглощении излучения возможны переходы электронов донорных атомных состояний в зону проводимости и переходы валентных электронов на уровни акцепторных атомных состояний. Такие переходы

являются основной особенностью поглощения излучения легированными полупроводниками. Энергии ионизации легирующих атомов в решетках полупроводников обычно на 1-2 порядка меньше ширины запрещенной зоны. Поэтому спектры примесного поглощения такого происхождения располагаются обычно в области энергий несколько ниже края собственного поглощения.

Во-вторых, при поглощении излучения возможны переходы электронов атомов, образующих дефектные или примесные центры, на возбужденные энергетические уровни самих этих атомов. В случае диэлектрических матриц с примесями или активаторами именно такие переходы, обуславливающие появление отдельных полос или групп полос поглощения в ближнем УФ, видимом и ближнем ИК диапазонах, представляют наибольший практический интерес. Наведенные спектры поглощения, обусловленные генерацией дефектов при рентгеновском или гамма-облучении, подробно рассматриваются в разделах дисциплины, затрагивающих вопросы радиационного материаловедения.

Значения коэффициента поглощения в максимумах полос, обусловленных присутствием примесей или активаторов, естественно, зависят от их концентраций, причем при достаточно малых концентрациях вышеупомянутый закон Бера чаще всего соблюдается. С повышением концентраций примесей или активаторов нередко становится возможным кластерообразование, ведущее к нарушению закона Бера, то есть к нарушению прямой пропорциональности между концентрацией поглощающих центров и коэффициентом поглощения. Полуширины полос поглощения примесей или активаторов сильно зависят от вида электронного состояния (а именно орбитального квантового числа электрона), формирующего электронный переход.

Спектры поглощения примесей так называемых переходных элементов или *d*-элементов (железа, никеля, кобальта, хрома, меди, марганца и т. п.) соответствуют возбуждениям их *d*-электронов в их же свободные *d*-состояния. Именно эти спектры дают основной вклад в примесное поглощение промышленных оптических стекол. Поскольку *d*-электроны не очень сильно экранируются другими электронами от воздействия электрических полей соседних атомов, соответствующие полосы поглощения подвержены неоднородному уширению, в связи с чем их полуширины могут быть весьма значительными. Кроме того, распределение интенсивностей между компонентами спектра зависит от координационного числа иона *d*-элемента. Примеры спектров поглощения оптических стекол с намеренно введенными добавками таких *d*-элементов, как трехвалентный хром, двухвалентный никель и двухвалентная медь, приведены на рис. 24-26.

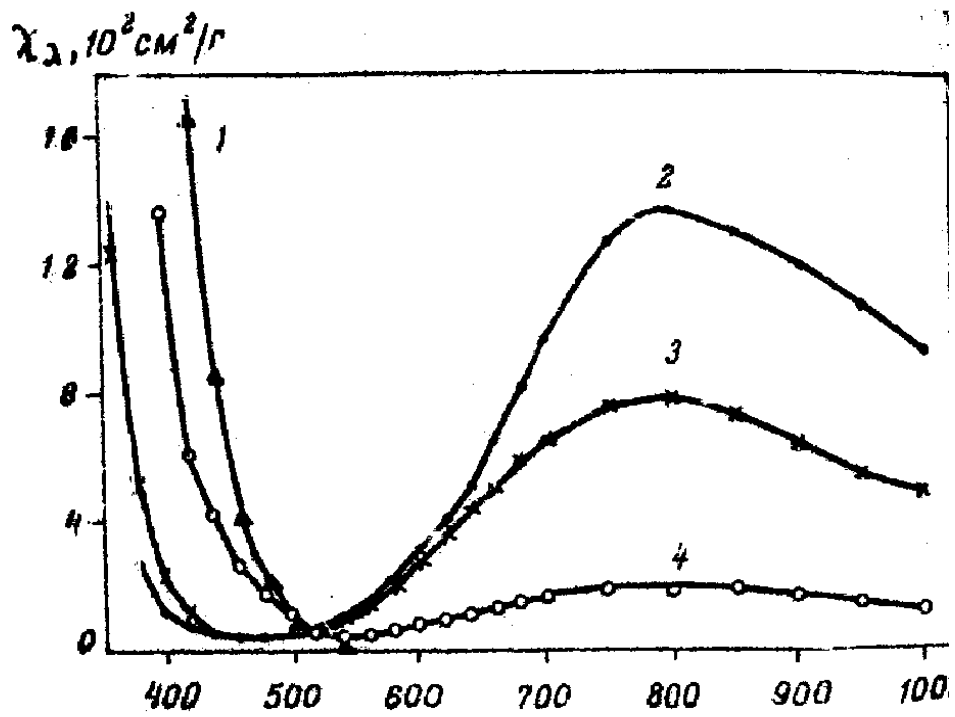


Рис. 25. Спектры поглощения иона  $\text{Cu}^{2+}$  в различных оптических стеклах.

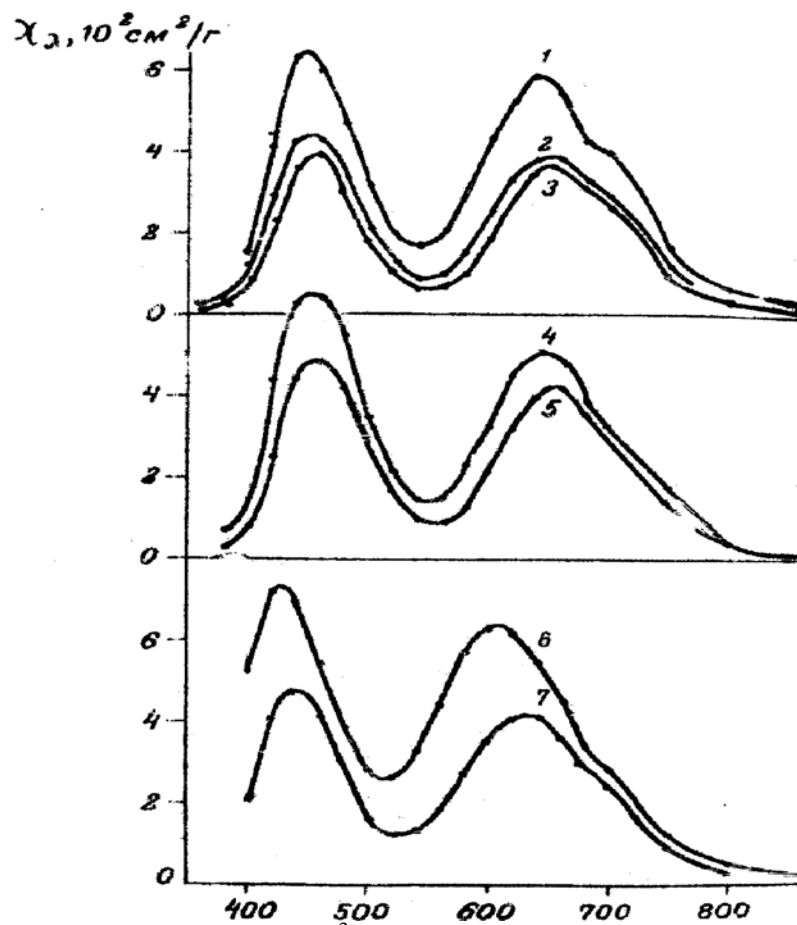


Рис. 24. Спектры поглощения иона  $\text{Cr}^{3+}$  в различных оптических стеклах.

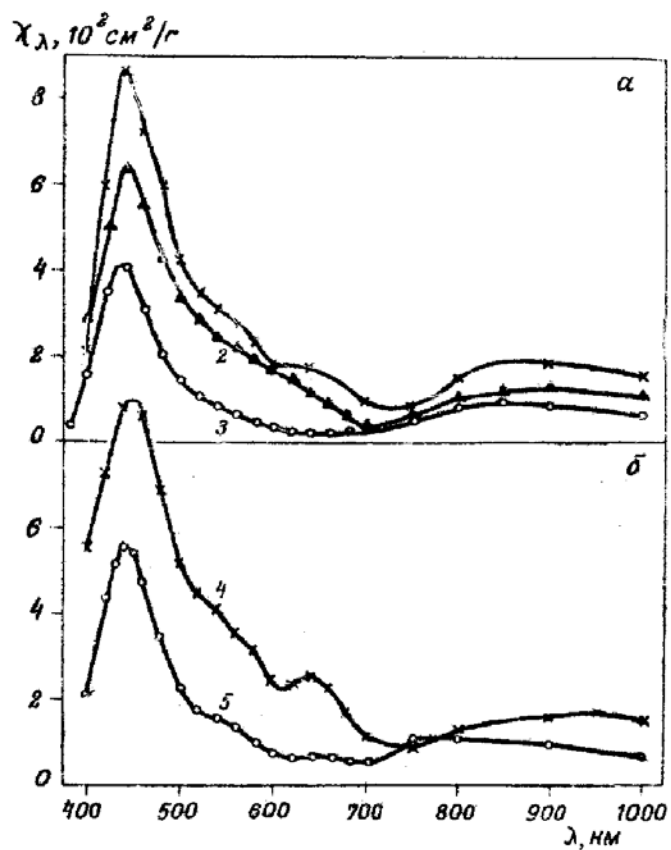


Рис. 26. Спектры поглощения иона  $Ni^{2+}$  в различных оптических стеклах.  
(а) При октаэдрической координации иона  $Ni^{2+}$ .

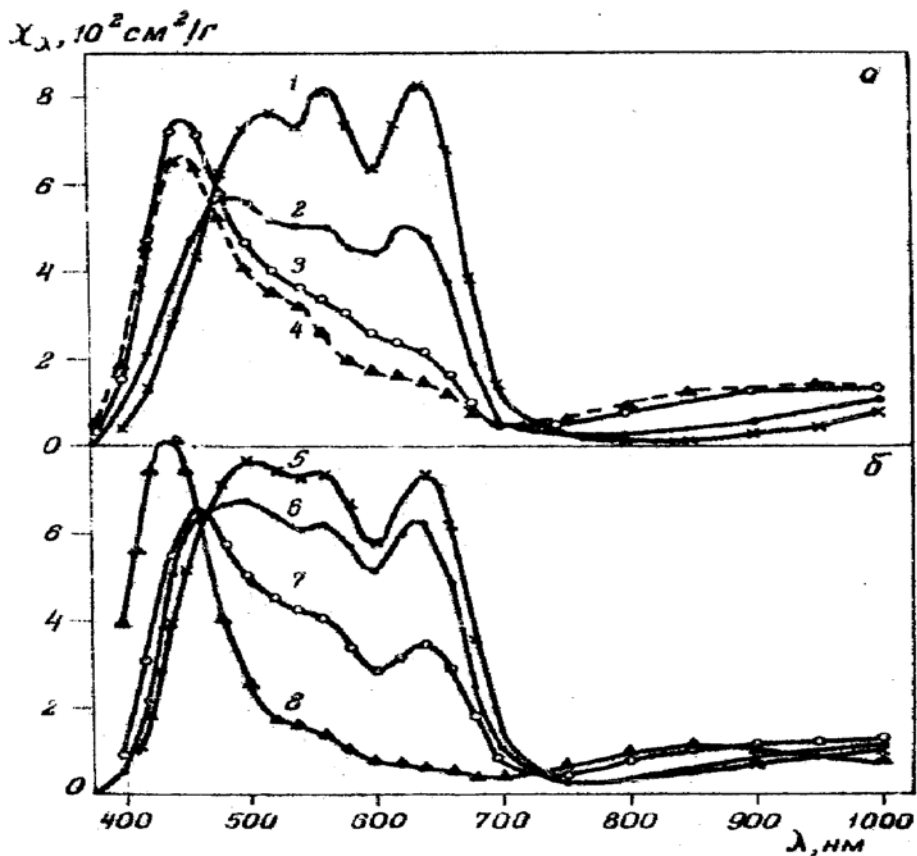


Рис. 26. (б) При тетраэдрической координации иона  $Ni^{2+}$ .

Спектры поглощения активаторов, представляющих собой ионы редкоземельных элементов, соответствуют возбуждениям их  $f$ -электронов в их же свободные  $f$ -состояния. Эти спектры характеризуются весьма узкими полосами поглощения, что обусловлено известным фактом очень сильного экранирования  $f$ -электронов, участвующих в их оптических переходах, от воздействия электрических полей соседних атомов. Такие спектры подробно рассматриваются в курсе физики лазеров и поэтому здесь не иллюстрируются.

#### **5.4. Специфика спектроскопии колебательных возбуждений.**

##### 5.4.1. Основные черты экспериментальных фундаментальных колебательных спектров твердого тела и особенности методик их измерения.

Как уже отмечалось выше, спектры фундаментальных колебательных возбуждений твердых тел характеризуются пиковыми значениями натурального коэффициента поглощения до  $10^4 \text{ см}^{-1}$ . Следует, однако, помнить, что коротковолновый край этих спектров не определяет положение длинноволновой границы области прозрачности твердого тела – эта граница задается набором полос поглощения, обусловленных в первую очередь многофононными колебательными возбуждениями (см. выше параграф 2.3 и ниже параграф 5.4.2.2).

Как уже упоминалось, для диэлектриков и ионных кристаллов фундаментальные спектры колебательных возбуждений располагаются в среднем (2.5 – 30 мкм) и/или дальнем (свыше 30 мкм) ИК диапазонах и лишь в некоторых случаях захватывают также часть ближнего ИК диапазона.

Измерения в ИК диапазоне имеют свою специфику. В частности, выбор возможных источников ИК излучения весьма ограничен. Мощность этого излучения должна быть достаточно низкой, так как в противном случае возможен существенный (на несколько десятков градусов) нагрев исследуемого образца, дающий заметный вклад в погрешность измерения. Это налагает достаточно жесткие требования на чувствительность приемников.

Измерения в самой длинноволновой части среднего ИК диапазона (25 – 30 мкм) и особенно в дальнем ИК диапазоне затруднены тем, что на спектр исследуемого образца накладывается спектр поглощения воздушной атмосферы, обусловленный вращательными возбуждениями молекул воды. В лучших двухлучевых решеточных спектрофотометрах, допускающих работу в области длин волн 25 – 50 мкм (например, Perkin Elmer 983), обычно обеспечивается возможность продувки камеры образцов сухим газом, чтобы минимизировать этот эффект, проявляющийся из-за неодинаковой длины пути луча в канале образца и канале сравнения. Однако степень осушки сжатых баллонных газов российского производства недостаточна для того, чтобы достичь желаемого эффекта.

Для исследований ИК спектров на качественном уровне часто используют методику регистрации спектра пропускания порошка исследуемого материала, запрессованного в таблетку KBr или приготовленного в виде суспензии в какой-либо органической жидкости, прозрачной в среднем ИК диапазоне.



Однако при этом нередко забывают, что полученный таким образом спектр подвержен сильному влиянию как эффектов рассеяния на границах раздела между частицами порошка и иммерсионной средой, так и размерного эффекта. Последний заключается, как известно, в том, что для зерен малых размеров значения фононных частот не соответствуют частотам ИК активных поперечных оптических колебаний  $\omega_{Tj}$  (как это имеет место для массивного образца), а располагаются где-то в промежутке между  $\omega_{Tj}$  и частотами соответствующих продольных колебаний  $\omega_{Lj}$ . Чем меньше размер зерен, тем значительнее смещение наблюдаемых полос поглощения в направлении от  $\omega_{Tj}$  к  $\omega_{Lj}$ . Роль этого эффекта, как правило, недооценивается, и исследователи забывают, что спектры пропускания, полученные с помощью этого метода, совершенно непригодны для какой-либо последующей математической обработки. Более того, в тех случаях, когда зерна исследуемого порошка стекла сильно варьируют по размерам либо обладают формой, далекой от сферической, этот эффект способен даже приводить к появлению в спектре пропускания двух и более полос вместо одной реальной.

#### 5.4.2. О спектрах твердого тела, обусловленных колебательными возбуждениями примесных молекул и структурных групп.

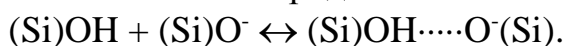
Типичными примерами таких спектров являются спектры поглощения кристаллов и стекол, содержащих примесные гидроксильные группы и внедрившиеся в структуру материала молекулы воды. Другими примерами могут служить спектры поглощения стекол, содержащих примесные молекулы таких газов, как  $\text{CO}_2$  и  $\text{SO}_2$ .

##### *5.4.2.1. Спектры фундаментальных колебательных возбуждений примесных молекул и/или структурных групп.*

Спектры фундаментальных колебательных возбуждений кристаллов и стекол, содержащих примесные группы ОН и молекулы  $\text{H}_2\text{O}$ , изучаются уже достаточно давно. Их частоты достаточно отделены от частот колебаний самой сетки стекол и поэтому лежат примерно в тех же областях частот для оксидных стекол весьма различных составов. В общем известно, что частоты валентных колебаний изолированной группы (Si)-ОН наблюдаются в области 3650-3680  $\text{см}^{-1}$ , а частоты валентных колебаний молекул  $\text{H}_2\text{O}$  - в области 3400-3600  $\text{см}^{-1}$ , тогда как частота деформационного колебания молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  лежит в области 1600  $\text{см}^{-1}$ . Именно такими колебаниями и сформирован примесный спектр поглощения кварцевого стекла типа III с относительно высоким содержанием примесного гидроксидов (например, стекла марки КУ1) в области 3400-3700  $\text{см}^{-1}$  (см. рис. 27).

Спектры поглощения становятся гораздо более сложными при переходе к бинарным и многокомпонентным стеклам, в структуре которых присутствуют немостикивые атомы кислорода. Такое усложнение обусловлено тем, что в стеклах наряду с изолированными группами (Si)-ОН возникают и такие группы

(Si)-ОН, атомы водорода которых образуют водородные связи с немостиковыми кислородными атомами сетки по схеме



Здесь пунктиром показана водородная связь. Возникновение водородных связей ведет к очень сильному снижению частот валентных колебаний групп (Si)-ОН, в результате чего соответствующие полосы сдвигаются в область многофононных колебаний силикатной матрицы стекла.

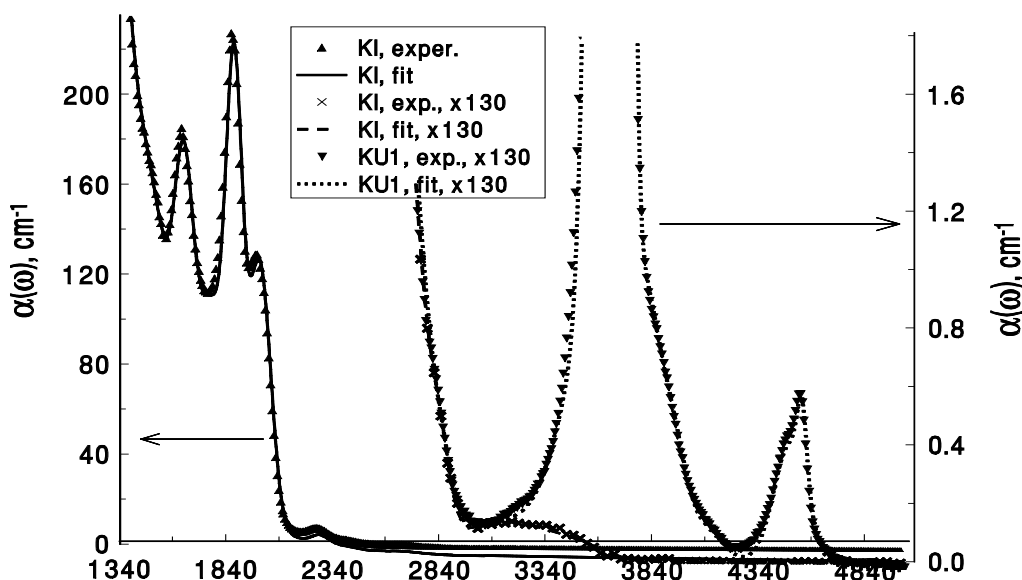


Рис. 27. Сравнение спектра поглощения кварцевого стекла марок КИ (безводного) и КУ1 (с высоким содержанием гидроксильных групп) в области 3400-3700  $\text{cm}^{-1}$ .

Как показали позднейшие исследования [42], в бинарных и многокомпонентных стеклах могут возникать два вида структурных фрагментов, включающих водородные связи различной прочности. При этом каждое из фундаментальных валентных колебаний фрагментов с водородными связями оказывается расщепленным на четыре компоненты, а колебание изолированной группы (Si)-ОН – на две компоненты. Это обуславливает сильную суперпозицию полос и соответственно сложную и плохо разрешенную структуру спектра поглощения в соответствующем диапазоне (см. рис. 28).

#### 5.4.2.2. Спектры многофононных колебательных возбуждений примесных молекул и/или структурных групп.

Спектры многофононных колебательных возбуждений кристаллов и стекол, содержащих примесные группы ОН и молекулы  $\text{H}_2\text{O}$ , которые лежат в области частот свыше  $3700 \text{ cm}^{-1}$ , также изучаются достаточно давно. Значительное число полос поглощения в этой области спектра поглощения стекол обусловлено составными колебаниями с участием как валентных колебаний гидроксильных групп (Si)-ОН или молекул  $\text{H}_2\text{O}$ , так и валентных колебаний мостика Si-O-Si самой силикатной матрицы. Хорошо известной деталью спектра поглощения стекол такого происхождения является огибающий контур двух сильно перекрывающихся полос составных колебаний

при частотах 4300-4600  $\text{см}^{-1}$  (см. рис. 29). Хорошо известен также огибающий контур двух или, по некоторым источникам, трех сильно перекрывающихся полос в спектрах поглощения оксидных стекол при частотах 7100-7400  $\text{см}^{-1}$  (см. рис. 30), обусловленных первыми обертонами валентного колебания групп (Si)-ОН.

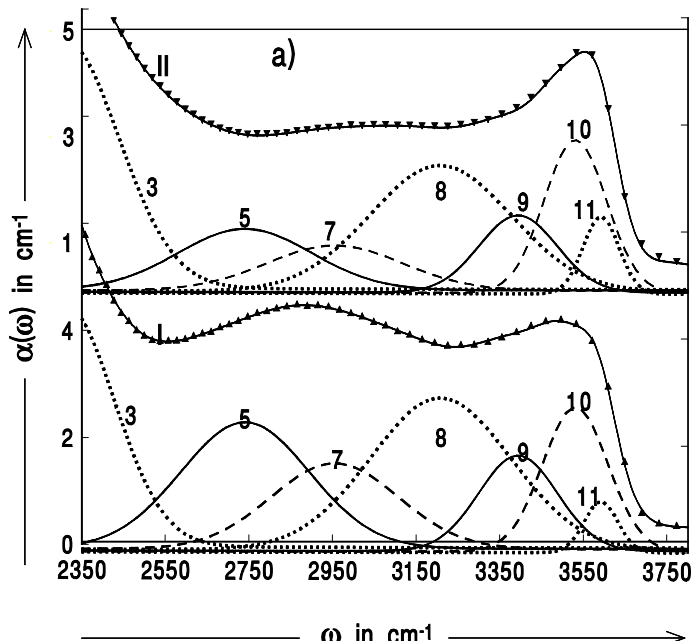


Рис. 28. Разложение спектра поглощения оконного стекла при температурах (I) 40°C и (II) 630°C на индивидуальные компоненты, полученное с помощью метода дисперсионного анализа на основе модели свертки (4.5.6а). Выявленные компоненты отвечают валентным колебаниям изолированных гидроксильных групп (Si)-ОН (10,11), групп (Si)-ОН, атомы водорода которых образовали водородные связи с немостиковыми кислородными атомами сетки (3,5) и молекул  $\text{H}_2\text{O}$  (7-9).

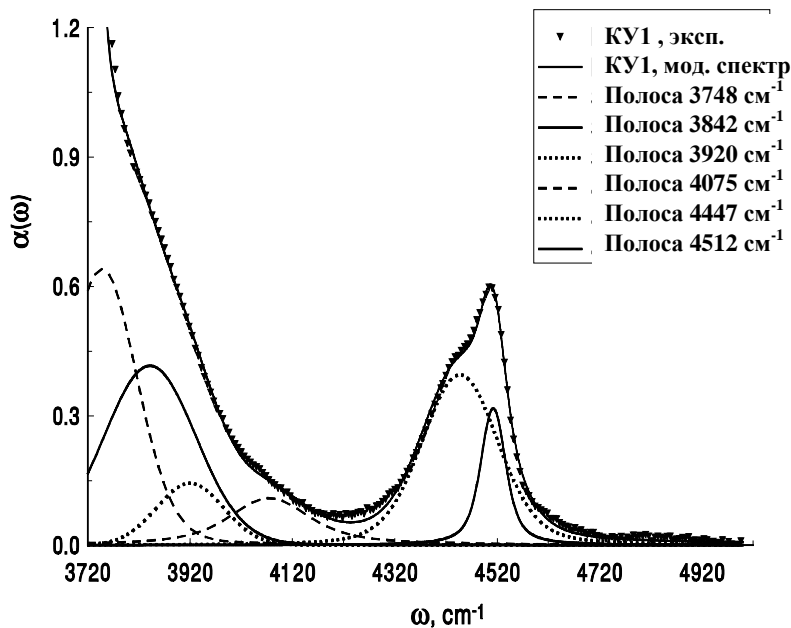


Рис. 29. Разложение спектра поглощения групп ОН и молекул  $\text{H}_2\text{O}$  в области 3700-5000  $\text{см}^{-1}$ , обусловленного составными многофононными колебаниями в кварцевом стекле КУ1, на отдельные полосы поглощения, полученное с помощью метода дисперсионного анализа на основе модели свертки (4.5.6а).

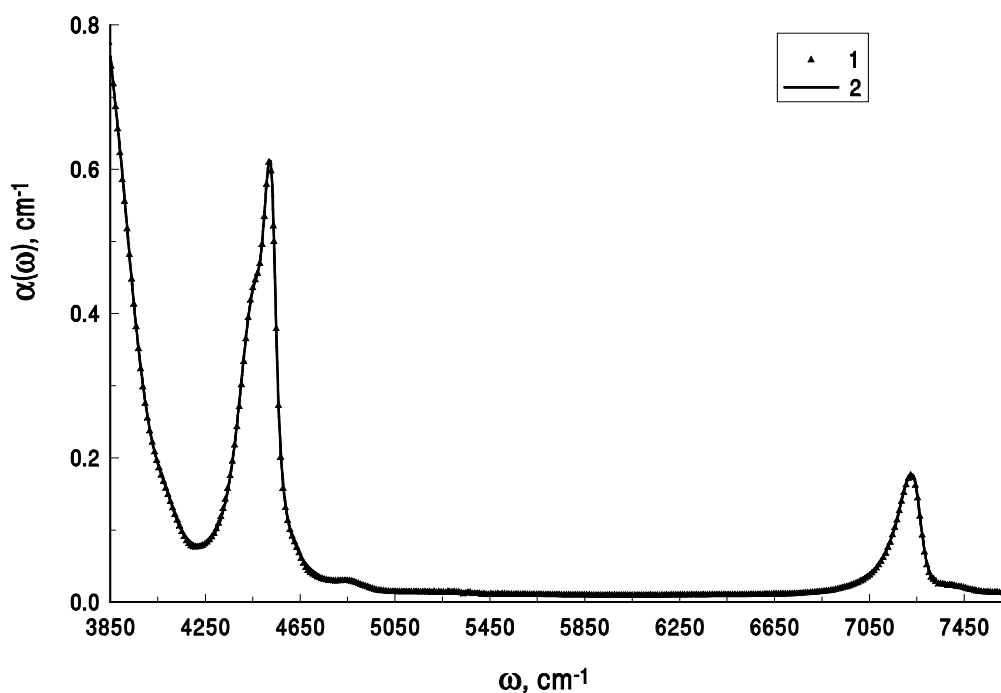


Рис. 30. Сравнение интенсивностей огибающих контуров полос, обусловленных составными колебаниями (4300-4600  $\text{cm}^{-1}$ ) и первыми обертонами валентного колебания групп (Si)-ОН (7100-7400  $\text{cm}^{-1}$ ) в спектрах поглощения кварцевого стекла КУ1.

### 5.5. Общие представления о методиках измерения показателя преломления материалов в области их прозрачности.

Существует целый ряд методов измерения показателя преломления материалов в области их прозрачности. Конкретный метод должен выбираться в зависимости от предельно допустимой погрешности измерений (см. ниже табл. 6) и технико-экономической целесообразности выполнения требований (иногда очень жестких) к изготовлению образца для измерений с помощью того или иного метода.

Более низкие значения погрешности измерений обеспечивают гониометрические методы (но они же и более сложные и трудоемкие). Они включают (а) метод наименьшего отклонения и (б) автоколлимационный метод.

Метод наименьшего отклонения основан на измерении преломляющего угла  $\theta$  призматического образца (с главным сечением в виде равнобедренного треугольника) и угла наименьшего отклонения  $\varepsilon_\lambda$  луча с длиной волны  $\lambda$ , проходящего в призме параллельно ее основанию (рис. 31). При измерении используются двухтрубные гониометры (гониометры, имеющие отдельные коллиматор и зрительную трубу). Перед измерением образец устанавливается на столике гониометра так, чтобы он находился в центре поля зрения коллиматора и зрительной трубы, а его рабочие грани были перпендикулярны к визирной оси зрительной трубы. Световые пучки должны занимать середину отверстий объективов коллиматора и зрительной трубы.

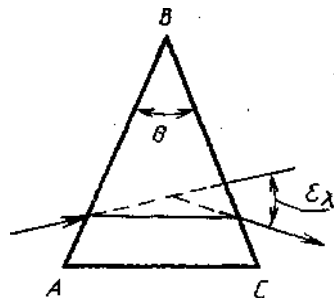


Рис. 31. Прохождение луча через призму при измерении с помощью метода наименьшего отклонения.

Автоколлимационный метод основан на измерении преломляющего угла  $\theta$  призматического образца (с главным сечением в виде прямоугольного треугольника) и автоколлимационного угла падения  $i_\lambda$ , равного углу выхода луча с длиной волны  $\lambda$ , проходящего в призме параллельно ее основанию и перпендикулярно отражающей грани (рис. 32). На поверхность отражающей грани образца наносится зеркальное покрытие, обеспечивающее спектральный коэффициент отражения не менее 0.90.

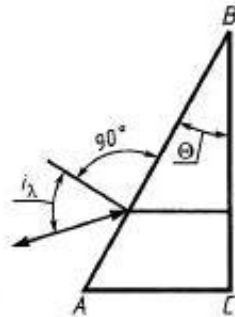


Рис. 32. Прохождение луча через призму при измерении с помощью автоколлимационного метода.

Более высокие значения погрешности измерений свойственен рефрактометрическим методам. Они включают методы измерения на таких приборах, как (а) рефрактометр Пульфриха, (б) V-рефрактометр, (в) рефрактометр Аббе и (г) компенсационный рефрактометр, а также интерференционный сравнительный метод измерения (метод Обреимова).

Рассмотрим вкратце широко используемый метод измерения на рефрактометре Пульфриха.

Метод основан на обращении явления полного внутреннего отражения при прохождении луча из среды с меньшим показателем преломления (образца) в среду с большим показателем преломления (измерительную призму рефрактометра) при падении луча в направлении вдоль границы раздела сред (см. рис. 33). В этом случае угол выхода луча в измерительную призму рефрактометра равен  $90^\circ - \phi$ , где  $\phi$  - то значение угла полного внутреннего отражения, которое реализовалось бы при прохождении луча в обратном направлении, то есть из измерительной призмы рефрактометра в образец.

Для определения показателя преломления измеряют предельный угол  $i_\lambda$  выхода луча из измерительной призмы рефрактометра. Образец должен иметь форму прямоугольной пластины размерами не менее 15x15x4 мм.

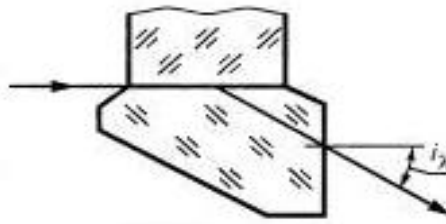


Рис. 33. Прохождение луча через систему образец - измерительная призма при измерении с помощью рефрактометра Пульфриха.

Таблица 6. Возможности различных методов измерения показателя преломления.

Метод измерения и тип прибора		Пределы значений показателя преломления	Погрешность измерений
Наименьшего отклонения	Гониометр	Не ограничены	$\pm 1 \cdot 10^{-5}$
Автоколлимационный	Гониометр		$\pm 6 \cdot 10^{-6}$
	Автоматизированный гониометр-спектрометр		от $\pm 2 \cdot 10^{-6}$
	Инфракрасный гониометр, до 1.1 мкм		$\pm 3 \cdot 10^{-5}$
	Инфракрасный гониометр, 1.2-12.0 мкм		$\pm 1 \cdot 10^{-4}$
На рефрактометре Пульфриха		1.33-1.78	$\pm 1 \cdot 10^{-4}$
На V-рефрактометре		1.29-1.83	$\pm 5 \cdot 10^{-5}$
На рефрактометре Аббе		1.20-1.70	$\pm 2 \cdot 10^{-4}$
На компенсационном рефрактометре		$n \pm 1 \cdot 10^{-3}$	$\pm 1 \cdot 10^{-5}$
Сравнительный метод Обреимова		$n \pm 5 \cdot 10^{-3}$	$\pm 1 \cdot 10^{-4}$

## 6. Особенности основных методов количественной обработки экспериментальных оптико-спектроскопических данных для областей сильного поглощения в твердых телах

### 6.1. Особенности метода Крамерса-Кронига.

#### 6.1.1. Общая характеристика основ метода Крамерса-Кронига.

Метод Крамерса-Кронига заключается в восстановлении спектра фазового угла  $\psi(\omega)$  твердого тела (о понятии фазового угла см., например, пособие [1]), исходя из данных о спектре энергетического коэффициента отражения  $R(\omega)$  в широком диапазоне частот, зарегистрированного при одном (обычно близком к

нормали) угле падения и одном направлении поляризации падающего излучения. Далее производится вычисление спектров оптических постоянных по значениям  $R(\omega)$  и  $\psi(\omega)$ . Метод базируется на использовании известного соотношения Крамерса-Кронига для фазового угла:

$$\psi(\omega) = -\frac{\omega}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\ln R(\omega^*)}{\omega^{*2} - \omega^2} d\omega^* . \quad (6.1.1)$$

Как и остальные соотношения Крамерса-Кронига, соотношение (6.1.1) предусматривает интегрирование от нуля до бесконечности, тогда как экспериментальный спектр отражения  $R(\omega)$  может быть измерен лишь в конечном частотном интервале, лежащем обычно либо в среднем или дальнем ИК, либо в ВУФ диапазоне. Это не позволяет ограничиться при вычислениях только экспериментальным спектром  $R(\omega)$ . Соответственно процедура вычислений по методу Крамерса-Кронига должна предусматривать разбиение интервала в (6.1.6) на три:

$$\psi(\omega) = -\frac{\omega}{\pi} \int_0^a \frac{\ln R(\omega^*)}{\omega^{*2} - \omega^2} d\omega^* - \frac{\omega}{\pi} \int_a^b \frac{\ln R(\omega^*)}{\omega^{*2} - \omega^2} d\omega^* - \frac{\omega}{\pi} \int_b^{\infty} \frac{\ln R(\omega^*)}{\omega^{*2} - \omega^2} d\omega^* \quad (6.1.2)$$

Средний из этих интервалов, имеющих конечные пределы, соответствует измеренному диапазону частот  $a \leq \omega \leq b$ , тогда как первый и третий интегралы соответствуют неизмеряемым спектральным диапазонам  $0 < \omega < a$  и  $b < \omega < \infty$ . Таким образом, метод Крамерса-Кронига, как и любая другая некорректная математическая задача, нуждается в независимой дополнительной информации, а именно в информации о виде частотных зависимостей  $R(\omega)$  в неизмеряемых спектральных диапазонах. В качестве такой независимой дополнительной информации привлекаются те или иные предположения о возможном виде модельных функций  $R_1^{\text{mod}}(\omega)$  и  $R_3^{\text{mod}}(\omega)$ , описывающих в каком-то приближении дисперсию  $R(\omega)$  в диапазонах  $0 < \omega < a$  и  $b < \omega < \infty$  соответственно. Типичным примером такой модельной функции для области энергий свыше 30 eV (то есть за пределами частот возбуждений всех валентных электронов) служит степенная функция вида

$$R^{\text{mod}}(\omega) = C\omega^{-k} , \quad (6.1.3)$$

где  $C$  – константа и  $k$  – вещественный показатель степени, подбираемый в пределах  $3.0 < k < 4.0$ .

Вычисление спектров оптических постоянных по значениям энергетического коэффициента отражения  $R(\omega)$  и фазового угла  $\psi(\omega)$ , найденного с помощью уравнения (6.1.2), осуществляется с помощью соотношений

$$n(\omega) = \frac{[1 - R(\omega)]}{[1 + R(\omega) - 2\sqrt{R(\omega)}\cos\psi(\omega)]} \quad (6.1.4a)$$

и

$$\kappa(\omega) = \frac{-2\sqrt{R(\omega)} \sin \psi(\omega)}{[1 + R(\omega) - 2\sqrt{R(\omega)} \cos \psi(\omega)]} \quad (6.1.4б)$$

### 6.1.2. Особенности различных версий метода Крамерса-Кронига.

Уточнение вида модельных функций и значений их параметров производится с помощью привязочных точек, для которых значения фазового угла известны из независимых соображений (например, во всей области высокой прозрачности фазовый угол по определению равен нулю) или измерений. В литературе описано множество версий метода Крамерса-Кронига, различающихся выбором модельных функций, спектральной областью применения и степенью надежности вычисления значений оптических постоянных.

Наряду с (6.1.1) используется и другая форма подинтегральной функции в соотношении Крамерса-Кронига для фазового угла:

$$\psi(\omega) = \frac{1}{2} \int_0^{\infty} \frac{\partial \ln R(\omega^*)}{\partial \ln(\omega^*)} dE(\omega, \omega^*), \quad (6.1.5)$$

где  $E(\omega, \omega^*)$  - вспомогательная функция вида

$$E(\omega, \omega^*) = \int_0^{\omega} \frac{dz}{z} \ln \left| \frac{z + \omega^*}{z - \omega^*} \right|,$$

вычисляемая с помощью рядов. В ряде случаев использование соотношения (6.1.5) позволяет повысить точность вычислений в максимумах полос.

Известно, что в целом результаты применения метода Крамерса-Кронига весьма чувствительны к локальным ошибкам анализируемого спектра отражения. Этим особенно отличается версия метода, основанная на соотношении (6.1.5), так как она предъявляет особенно жесткие требования к гладкости экспериментальной кривой  $R(\omega)$ . В этом случае наличие локальных нарушений гладкости может даже привести к получению ложных экстремумов в спектрах оптических постоянных.

### 6.1.3. Достоинства и недостатки метода Крамерса-Кронига как целого.

Несомненным достоинством метода Крамерса-Кронига является высокая степень общности: он применим к спектрам отражения любых твердых тел независимо от их физической природы и особенностей структуры. Это и понятно, поскольку метод Крамерса-Кронига основывается на самых общих физических принципах – таких, как, например, принцип причинности. В то же время столь высокая степень общности метода Крамерса-Кронига предопределяет тот факт, что он принципиально не включает даже самого понятия полосы поглощения. Это обуславливает определенную ограниченность метода Крамерса-Кронига: достигаемые с его помощью результаты не выходят за пределы получения суммарных спектров оптических постоянных. Если исследователь заинтересован в получении не только спектров оптических



постоянных как таковых, но также и значений частот и интенсивностей спектральных компонент сложного спектра мнимой части диэлектрической проницаемости, он должен разложить этот спектр на такие индивидуальные компоненты с помощью уже какого-то другого, независимого метода разложения. В этом случае процесс вычисления неизбежно становится двухстадийным (см. рис. 34), причем итоговая погрешность расчета параметров полос возрастает за счет того, что она становится равной сумме погрешностей (а) процедуры вычисления оптических постоянных по методу Крамерса-Кронига и (б) процедуры разложения сложного спектра на компоненты.

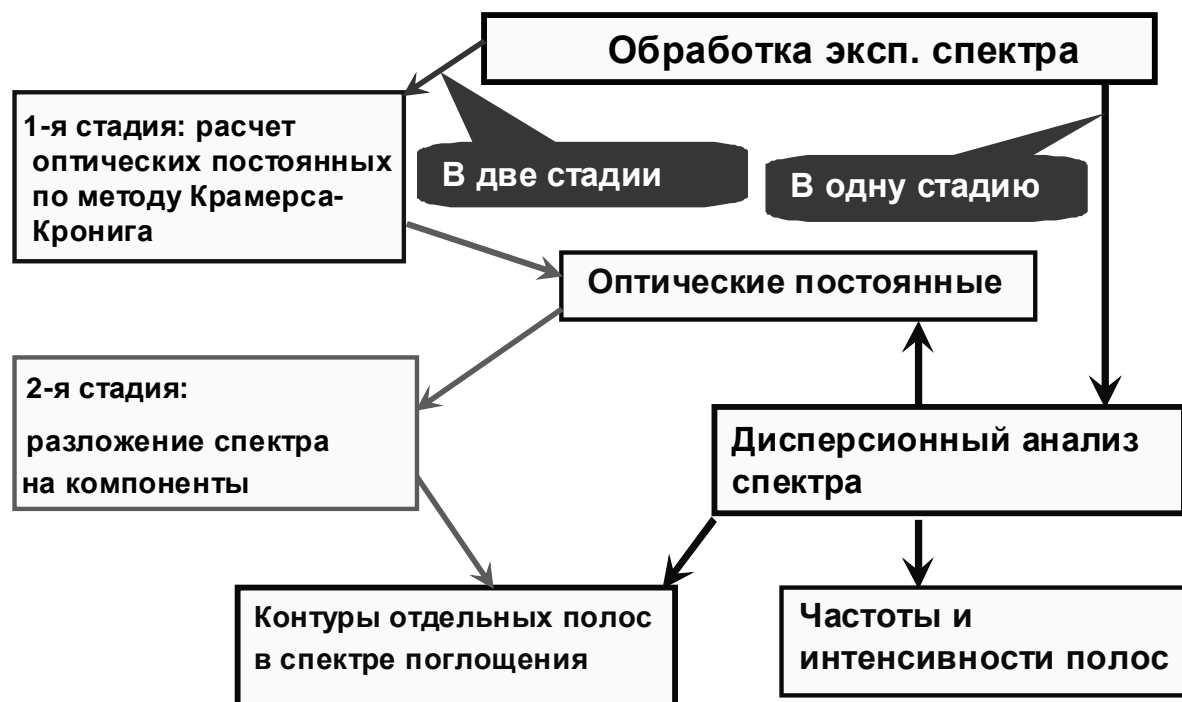


Рис. 34. Стадии процедуры получения информации с помощью методов Крамерса-Кронига и дисперсионного анализа.

## 6.2. Особенности различных версий метода дисперсионного анализа.

### 6.2.1. Общая характеристика метода дисперсионного анализа и его преимуществ по сравнению с методом Крамерса-Кронига.

Некоторое начальное представление о сущности метода дисперсионного анализа было дано в пособии [1]. Вспомним, что в методе дисперсионного анализа той независимой дополнительной информацией, которая необходима для решения некорректной задачи вычисления физически содержательных оптических функций из сырого экспериментального спектра, является конкретная аналитическая модель дисперсии комплексной диэлектрической проницаемости. Она должна быть предварительно выбрана исследователем среди имеющихся моделей, исходя из физической природы исследуемого твердого тела и характера обрабатываемого спектра. На начальном этапе

работы компьютерной программы дисперсионного анализа модель дисперсии комплексной диэлектрической проницаемости используется для вычисления начального приближения спектра отражения или поглощения при значениях параметров этой модели, произвольно выбранных из некоторых общих соображений. Сущность дальнейшей вычислительной процедуры метода дисперсионного анализа состоит в минимизации отклонений модельного спектра от экспериментального. Эта минимизация представляет собой итерационный процесс компьютерной аппроксимации экспериментального спектра модельным спектром путем последовательных вариаций численных значений параметров выбранной модели диэлектрической проницаемости (например, моделей (3.1.7а) или (3.2.1) для кристаллов и модели (4.5.6а) для стекол). Когда модельный спектр отражения или пропускания сближается с экспериментальным в пределах случайной ошибки измерений, достигнутые параметры модели и рассчитанные по ним спектры оптических постоянных становятся достоверными значениями соответственно микро- и макрохарактеристик реальных оптических возбуждений в материале.

Для количественной оценки масштаба отклонений модельного спектра от экспериментального используется какая-либо функция невязки  $Q$ . Например, при анализе спектра отражения  $R(\omega)$  используется функция невязки в виде среднеквадратичной ошибки, усредненной по всему анализируемому спектру:

$$Q = \sqrt{\frac{1}{b-a} \int_a^b [R_{\text{mod}}(\omega) - R_{\text{exp}}(\omega)]^2 d\omega}, \quad (6.3.1)$$

где  $a$  и  $b$  – границы частотного диапазона, занимаемого анализируемым спектром, и  $R_{\text{exp}}(\omega)$  и  $R_{\text{mod}}(\omega)$  – экспериментальное и модельное значения коэффициента отражения. Поскольку экспериментальный спектр представляет собой дискретный набор измеренных точек, интеграл в (6.3.1) при вычислениях заменяется суммой.

Достоинством выбора функции невязки в виде (6.3.1) является уменьшение влияния случайных ошибок измерения на подгонку и соизмеримость с погрешностями измерений оптической функции, что позволяет оценивать предел уменьшения функции невязки. Условием достижения наивысшего возможного (при данной погрешности эксперимента) качества подгонки анализируемого спектра служит неравенство

$$Q < \Delta R_{\text{exp}}(\omega), \quad (6.3.2)$$

где  $\Delta R_{\text{exp}}(\omega)$  – случайная ошибка измерения.

Принципиальная блок-схема работы компьютерной программы дисперсионного анализа приведена на рис. 35.

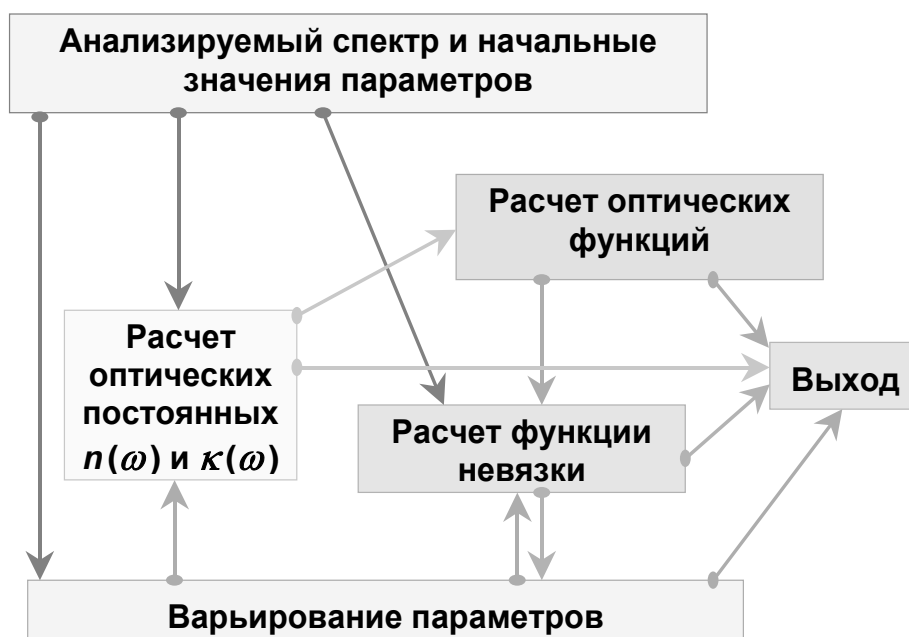


Рис. 35. Блок-схема работы компьютерной программы дисперсионного анализа.

Метод дисперсионного анализа использует более сложные алгоритмы, чем алгоритм метода Крамерса-Кронига, и соответственно сопряжен со значительно большим объемом машинных вычислений.<sup>12</sup> В то же время метод дисперсионного анализа имеет ряд несомненных достоинств.

Главные его достоинства проистекают из того обстоятельства, что и спектры оптических постоянных, и значения всех параметров полос сложного спектра рассчитываются, в отличие от метода Крамерса-Кронига, в одну стадию с помощью единой вычислительной процедуры. Следовательно, нет необходимости организовывать вторую независимую стадию вычислений с привлечением других алгоритмов. Соответственно погрешности расчета всех искомых величин определяются только погрешностью самой процедуры метода дисперсионного анализа, то есть суммирование погрешностей различных независимых методов, свойственное методу Крамерса-Кронига, здесь отсутствует. Эти достоинства метода дисперсионного анализа по сравнению с методом Крамерса-Кронига иллюстрируются схемой, представленной на рис. 34.

Еще одним достоинством метода дисперсионного анализа является то обстоятельство, что точность данных, получаемых с помощью метода дисперсионного анализа практически нечувствительна, в отличие от случая метода Крамерса-Кронига, к локальным ошибкам анализируемого спектра отражения.

Также существенно, что метод дисперсионного анализа, в отличие от метода Крамерса-Кронига, может использоваться для обработки не только

<sup>12</sup> Это обстоятельство предопределяло более широкое распространение метода Крамерса-Кронига на заре компьютерной эры (когда затраты машинного времени существенно определяли возможности программ), но сейчас потеряло всякое значение.

спектра коэффициента отражения  $R(\omega)$ , но и спектра коэффициента поглощения  $\alpha(\omega)$ .

### 6.2.2. Проблема корректности метода дисперсионного анализа.

В общем случае процедура дисперсионного анализа способна быть корректной, то есть обеспечивать получение единственного решения, соответствующего реальному набору осцилляторов в исследуемом веществе, только при достаточной информативности анализируемых экспериментальных данных по отношению выбранной модели дисперсии комплексной диэлектрической проницаемости. Требование достаточной информативности подразумевает, что объем и точность экспериментальных данных должны обеспечивать надежное вычисление параметров всех осцилляторов, присутствие которых предполагается согласно модели. Таким образом, при заданных объеме и точности экспериментальных данных соблюдения это требование тем сложнее, чем большее число осцилляторов участвует в формировании спектра. При недостаточной информативности экспериментальных данных процедура дисперсионного анализа становится некорректной, то есть решение задачи вычисления параметров осцилляторов теряет однозначность: существенно различные значения параметров тех или иных осцилляторов приводят к практически одинаковым значениям функции невязки (см. рис. 36).

Поэтому следует начинать аппроксимацию экспериментального спектра с минимального набора интенсивных осцилляторов, описывающих наиболее существенные детали экспериментального спектра, и добавлять очередной осциллятор только в случае явной необходимости улучшить качество аппроксимации спектра в какой-либо области частот. Такое добавление не должно необратимо ухудшать качество аппроксимации спектра в других областях частот. Кроме того, желательно, чтобы принципиальная возможность присутствия добавляемого осциллятора подтверждалась бы независимой информацией (например, результатами предшествующего анализа спектров других объектов близкого состава и структуры). Таким образом, решением проблемы является получение такого набора осцилляторов, который включал бы минимально возможное число осцилляторов, позволяющих достичь точной аппроксимации экспериментального спектра, удовлетворяющей условию (6.3.2). При этом следует иметь в виду, что некоторые слабые полосы спектра могут не проявляться в явном виде в экспериментальном спектре, поскольку они оказываются скрытыми под крыльями соседних более сильных полос. Нехватка слабых осцилляторов обычно выявляется на последних стадиях обработки спектра в форме не вполне удовлетворительных (то есть еще недостаточно низких) значений функции невязки и соответственно в несколько худшей аппроксимации того участка, где отсутствует реально существующий слабый осциллятор.

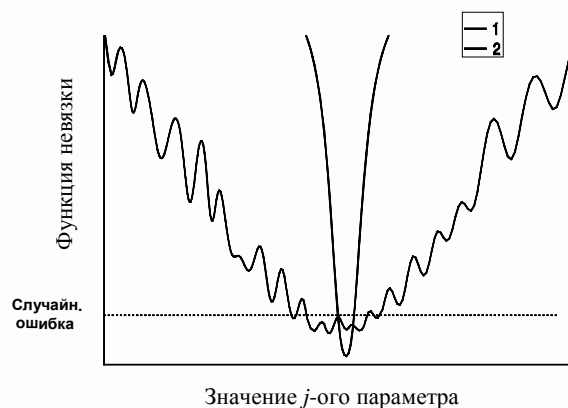


Рис. 36. Общий вид минимума функции ошибок для случаев достаточной (1) и недостаточной (2) информативности экспериментальных данных для устойчивого решения задачи нахождения параметров модели.

### 6.2.3. Проблема описания вкладов сильных осцилляторов, частоты которых лежат за пределами измеренного диапазона частот.

Достаточно распространенными являются ситуации, когда на спектр образца в исследуемом с помощью дисперсионного анализа частотном диапазоне накладываются интенсивные хвосты поглощения, обусловленные крыльями сильных полос, собственные частоты которых лежат где-то за пределами этого диапазона и поэтому не могут быть оценены по имеющимся экспериментальным данным. Подобные ситуации могут возникать, например, если исследуемый интервал частот среднего ИК диапазона не охватывает все частоты фундаментальных колебательных возбуждений твердого тела. Такие ситуации оказываются просто неизбежными в тех случаях, когда анализируются (а) многофононные спектры вблизи края фундаментальных колебательных возбуждений или (б) примесные спектры вблизи краев как колебательных, так и электронных фундаментальных возбуждений.

Единственной возможностью в этом случае является введение одного-двух (редко трех) эффективных осцилляторов с частотами примерно того же порядка, что и ожидаемые частоты реальных осцилляторов за пределами исследуемого диапазона. Поиск оптимальных параметров эффективных осцилляторов, описывающих края фундаментального поглощения, осуществляется в ходе основной процедуры дисперсионного анализа спектров исследуемых образцов. Естественно, что в соответствии со сказанным в параграфе 6.2.2 эта процедура не может быть корректной по отношению к параметрам этих эффективных осцилляторов. В результате одному и тому же наиболее низкому достижимому значению невязки могут соответствовать несколько разных наборов значений параметров эффективных осцилляторов. Поэтому следует рассматривать параметры эффективных осцилляторов лишь как полезные эмпирические характеристики, а не как характеристики реальных оптических возбуждений.

#### 6.2.4. Специфика дисперсионного анализа спектров стеклообразных веществ.

Версия метода дисперсионного анализа, специально предназначенная для обработки сложных плохо разрешенных спектров отражения и поглощения стеклообразных веществ, была реализована на основе модели свертки (4.5.6а) и в настоящее время нашла широкое применение [33,34,36,37,42].

Ключевыми проблемами дисперсионного анализа на основе модели свертки (4.5.6а) являются (а) вычисление интеграла свертки и (б) минимизация отклонений расчетного спектра от экспериментального. Отметим, что в случае дисперсионного анализа на основе классической модели (3.7.1а) проблема (а) просто отсутствует, а проблема (б) по причинам, которые будут понятны из нижеследующего, решается гораздо проще.

Интеграл свертки в (4.5.6а) не имеет аналитического решения, поэтому его вычисление является сложной математической задачей, которая была реализована (см. описание в [34]) с помощью методов прикладной математики и в [35] - с помощью достаточно грубо приближенного представления самой модели, позволившего получить для него аналитическое решение. Поскольку интеграл свертки вычисляется каждый раз при обращении программы к расчету модельных значений оптических постоянных, точность и скорость соответствующего алгоритма существенно определяют возможности всей программы. Алгоритм, описанный в [34] и затем подвергавшийся дальнейшему рафинированию [33,36,37], обеспечивает высокую точность и высокое быстродействие программы. Это позволило начать достаточно успешное решение многих задач дисперсионного анализа ИК спектров стекол, описываемых с помощью 6-8 осцилляторов, еще на таком примитивном персональном компьютере, как РС АТ 286 [34]. Возможности современных персональных компьютеров позволяют с помощью программы дисперсионного анализа, использующей алгоритмы, основанные на результатах [34], осуществлять успешную аппроксимацию спектра при одновременном варьировании параметров 12-15 осцилляторов (при разбиении спектра на два участка и их попеременной аппроксимации максимально допустимое число осцилляторов может быть удвоено). Напротив, алгоритм, предложенный в [34] и затем также подвергнутый рафинированию при разработке германской коммерческой вычислительной программы CODE, не отличается быстродействием: он практически перестает осуществлять сколько-нибудь эффективную аппроксимацию спектров при одновременном варьировании параметров всего лишь 6-7 осцилляторов.

Пример изменения вида модельного спектра в ходе аппроксимации экспериментального ИК спектра стекла, осуществляемого с помощью метода дисперсионного анализа на основе модели свертки (4.5.6а), приведен на рис. 37 а,б.

Таким образом, версия дисперсионного анализа, основанная на модели свертки (4.5.6а), может рассматриваться с методической точки зрения как наиболее надежный способ полной количественной обработки спектров отражения и поглощения стекол. Кратко перечислим возможности,

открывающиеся при использовании результатов, получаемых с помощью этой версии. Эти возможности позволяют:

- рассчитывать оптические и диэлектрические свойства стекла в диапазонах частот, далеких от частот экспериментального спектра;
- обнаруживать изменения числа полос и значений их частот и интенсивностей при переходе от кристалла к стеклу, если таковые имеются;
- уточнять или исправлять существующие в литературе представления о происхождении тех или иных полос на основе рассмотрения концентрационных зависимостей их параметров.

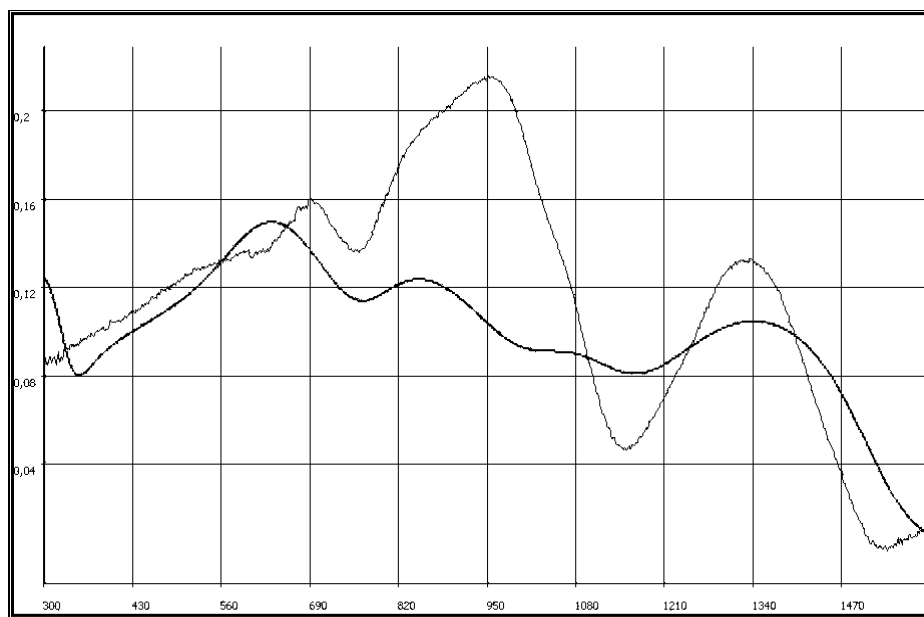


Рис. 37. Аппроксимация ИК спектра отражения стекла 36.0BaO-64.0 V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с помощью метода дисперсионного анализа на основе модели свертки (4.5.6а). (а) Начальная стадия. Кривая с шумами - экспериментальный спектр отражения. Пологая гладкая кривая - модельный спектр, рассчитанный с помощью произвольно выбранных значений параметров.

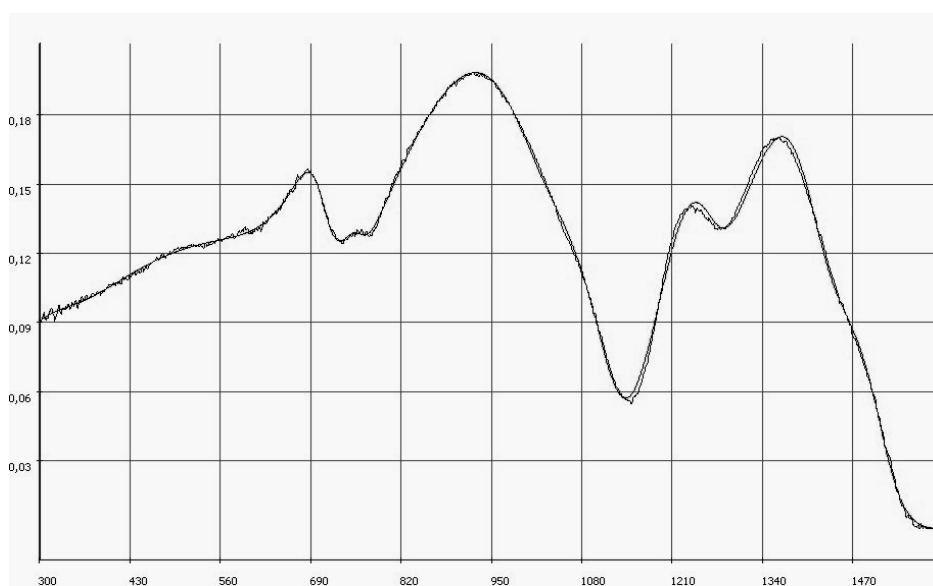


Рис. 37. (б) Стадия аппроксимации, близкая к завершению: экспериментальный спектр отражения и модельный спектр почти совпали.

## 7. Другие прикладные применения аналитических моделей дисперсии оптических постоянных

### 7.1. Расчет «статической» диэлектрической проницаемости.

Существует понятие так называемой "статической" диэлектрической проницаемости  $\epsilon_0$ , то есть диэлектрической проницаемости, создаваемой резонансными смещениями всех зарядов в материале при стремящейся к нулю текущей частоте  $\omega$ .

Обозначим вклад каждого осциллятора в значение  $\epsilon_0$ , нередко называемый безразмерной силой осциллятора, символом  $\Delta\epsilon_{0j}$ . И в случае классической модели (3.7.1a), и в случае модели свертки (4.5.6a) значение  $\Delta\epsilon_{0j}$  дается выражением

$$\Delta\epsilon_{0j} = \frac{S_j}{\omega_j^2}.$$

С учетом этого выражение для "статической" диэлектрической проницаемости  $\epsilon_0$  принимает вид

$$\epsilon_0 = \epsilon_\infty + \sum_{j=1}^J \frac{S_j}{\omega_j^2} = \epsilon_\infty + \sum_{j=1}^J \Delta\epsilon_{0j}. \quad (7.1.1)$$

Поскольку экспериментальные измерения "статической" диэлектрической проницаемости  $\epsilon_0$ , осуществляемые при частотах микроволнового диапазона, сопряжены с техническими трудностями и характеризуется достаточно высокими погрешностями, существует возможность просто заменить такие измерения расчетом с помощью (7.1.1) на основе данных обработки ИК спектра с помощью дисперсионного анализа. Табл. 7 демонстрирует достаточно хорошую сходимость значений  $\epsilon_0$  ряда стекол, рассчитанных с помощью (7.1.1), с экспериментальными.

Таблица 7. Сравнение значений «статической» диэлектрической проницаемости  $\epsilon_0$ , рассчитанных с помощью соотношения (7.1.1), и измеренных в микроволновом диапазоне с помощью волноводной методики.

Состав стекла				$\epsilon_0$ , расчет	Эксперимент	
синтез		анализ			Частота, Гц, $\cdot 10^{10}$	$\epsilon_0$
Na <sub>2</sub> O	SiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	SiO <sub>2</sub>			
-	100	-	-	3.73	0.94-1.0	3.7-3.8
20	80	19.3	80.7	5.84	-	-
20	80	-	-	-	1.0	5.6
25	75	23.6	76.4	6.28	-	-
25	75	-	-	-	1.0	6.3
BaO	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	BaO	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			
35	65	36.0	64.0	7.53	-	-



35	65	-	-	-	3.56	7.8
Na <sub>2</sub> O	TeO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	TeO <sub>2</sub>			
30	70	-	-	17.40	-	-
30	70	-	-	-	3.56	17.9

## 7.2. Интерполяция и экстраполяция значений показателя преломления в области прозрачности.

Для целей интерполяции значений показателя преломления  $n(\lambda)$  при длинах волн  $\lambda$  из области прозрачности издавна использовались различные варианты так называемых дисперсионных формул. Наиболее известной среди них является хорошо знакомая студентам формула Зелльмейера (см. пособие [1]), выведенная для длин волн:<sup>13</sup>

$$n^2(\lambda) - 1 = \sum_{j=1}^J \frac{B_j \lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_{0j}^2}, \quad (7.2.1a)$$

где  $\lambda_{0j}$  – константы, представляющие собой эффективные дисперсионные длины волн, и  $B_j$  – константы, определяющие относительные вклады дисперсионных длин волн  $\lambda_{0j}$  в суммарное значение квадрата показателя преломления  $n(\lambda)$ .

Формула Зелльмейера (7.2.1a) до сих пор широко используется для аппроксимации зависимости показателя преломления оптических стекол от длины волны. Примером могут служить дисперсионные формулы каталога фирмы Шотт для широкого диапазона длин волн от 248 нм до 2.325 мкм, которые имеют общий вид

$$n^2(\lambda) - 1 = \frac{B_1 \lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_{01}^2} + \frac{B_2 \lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_{02}^2} + \frac{B_3 \lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_{03}^2}. \quad (7.2.2)$$

Иногда до сих пор используется и эмпирическая формула Герцбергера, не связанная с теоретически обоснованными моделями и по сути дела представляющая лишь исторический интерес:

$$n - 1 = a + b\lambda^2 + \frac{c}{\lambda^2 - 0.035} + \frac{d}{(\lambda^2 - 0.035)^2}.$$

Несколько десятилетий назад широкое распространение получили

<sup>13</sup> Еще более простой вид формула Зелльмейера принимает, будучи переписанной для круговых частот:

$$n^2(\omega) = 1 + \sum_{j=1}^J \frac{S_j}{\omega_{0j}^2 - \omega^2}. \quad (7.2.1б)$$

В таком виде она представляет собой упрощенный вариант действительной части классической модели дисперсии комплексной диэлектрической проницаемости для области частот, далеких от частот оптических возбуждений.

полиномиальные дисперсионные формулы общего вида

$$n^2(\lambda) = \sum_{m=-m_1}^{m_2} A_m \lambda^{-2m}, \quad (7.2.3)$$

которые были включены в каталоги всех ведущих фирм-производителей оптического стекла, включая фирму Шотт. Хотя такие формулы первоначально были получены путем разложения формулы Зелльмейера для длин волн в степенной ряд, далее их начали генерировать просто путем машинной оптимизации значений их параметров. Примером таких полиномиальных формул могут служить формулы, использовавшиеся в каталоге СССР-ГДР 1976 г. для области 365-1014 нм общего вида

$$n^2(\lambda) = A_1 + A_2 \lambda^2 + A_3 \lambda^{-2} + A_4 \lambda^{-4} + A_5 \lambda^{-6} + A_6 \lambda^{-8}. \quad (7.2.4)$$

Позднее оказалось, однако, что полиномиальные дисперсионные формулы хуже описывают положение точек в широких областях длин волн (см., например, рис. 38) и совершенно непригодны даже для очень близкой экстраполяции значений показателя преломления  $n(\lambda)$  за пределы измеренного диапазона, тогда как формула Зелльмейера типа (7.2.1а) может обеспечить возможность такой экстраполяции на некоторый небольшой интервал длин волн. Поэтому произошел массовый возврат к формуле Зелльмейера; в частности, фирма Шотт вернулась к использованию формулы Зелльмейера вида (7.2.2). В то же время погрешность интерполяции значений показателя преломления с помощью формулы Зелльмейера в разных источниках сильно варьировала, так что предельная точность этой формулы оставалась невыясненной.

Недавно [43] было показано, что машинная оптимизация значений параметров Зелльмейера путем реализации процедуры дисперсионного анализа массива значений  $n(\lambda)$  позволяет, при условии использования формулы с несколько большим числом членов, чем в (7.2.2), а именно формулы вида

$$n^2(\lambda) = C + \frac{A_1 \lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_{01}^2} + \frac{A_2 \lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_{02}^2} + \frac{A_3 \lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_{03}^2} - \frac{A_4 \lambda^2}{\lambda_{04}^2 - \lambda^2}, \quad (7.2.5)$$

достичь значений отклонения модельных значений  $n(\lambda)$  от экспериментальных, не превышающих случайную погрешность наиболее прецизионных измерений ( $1 \cdot 10^{-6}$ ). Это означает, что приближенный характер самой формулы Зелльмейера (7.2.1а) не вносит сколько-нибудь ощутимой погрешности в результаты аппроксимации. Таким образом, подтверждена высокая надежность формулы Зелльмейера как инструмента для интерполяции и сглаживания результатов прецизионных измерений показателя преломления. Однако это относится лишь к случаю использования формулы Зелльмейера с максимально оптимизированными параметрами, так как задача нахождения параметров дисперсионных формул любого типа неизбежно подвержена влиянию недостаточной информативности экспериментальных значений  $n(\lambda)$  и поэтому не имеет однозначного решения. Возможен лишь выбор одного из

множества решений, наилучшим образом удовлетворяющего требованиям к точности аппроксимации.

Оказалось также, что точность аппроксимации  $n(\lambda)$  определяется в первую очередь эффективностью и быстродействием алгоритма вычисления параметров дисперсионной формулы, а не ее типом (Зелльмейера или полиномиальная). Однако использование формулы Зелльмейера является все же предпочтительным, так как эта формула позволяет:

(а) задавать пределы значений ее параметров, исходя из физических соображений и литературных данных о положениях пиков в ВУФ спектрах отражения материалов исследуемого типа;

(б) осуществлять аппроксимацию  $n(\lambda)$  в очень широких областях длин волн (см. рис. 38), тогда как степень надежности полиномиальных формул в таких случаях по крайней мере не очевидна.

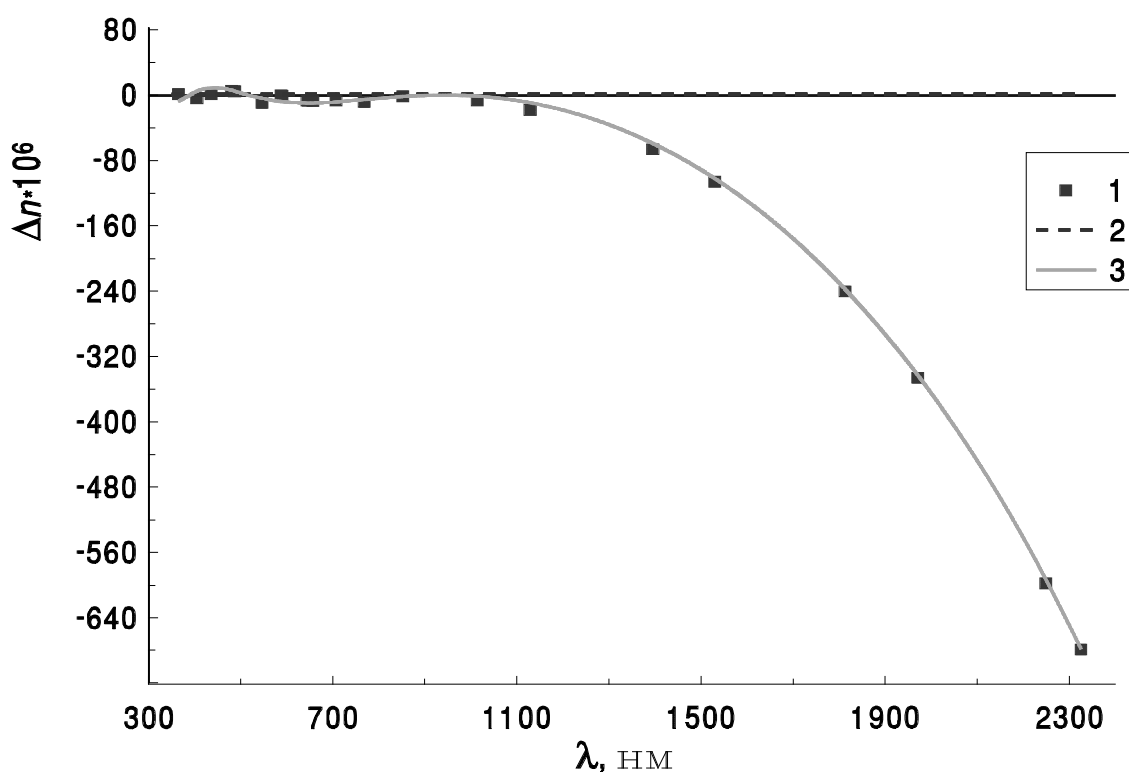


Рис. 38. (1) - экспериментальные точки  $n(\lambda)$  для стекла ТК21 из каталогов 1968-1994 гг., (2) - принятая за ось абсцисс кривая  $n = n(\lambda)$  согласно полиномиальной формуле (7.2.4) из каталога СССР-ГДР и (3) - положение в этой системе координат кривой  $n = n(\lambda)$ , которая задается дисперсионной формулой (7.2.5) для этих точек.

### **7.3. Анализ роли различных параметров фундаментальных спектров в формировании эмпирических закономерностей взаимосвязи между различными оптическими характеристиками.**

#### 7.3.1. Природа взаимосвязи между показателем преломления в области прозрачности и коэффициентом дисперсии.

Как объяснялось выше, корректная аналитическая модель дисперсии комплексной диэлектрической проницаемости с высокой точностью задает все характеристики отклика веществ того класса, для которого данная модель предназначена, на воздействие электромагнитного поля световой волны. Поэтому присваивание определенных (пусть даже произвольно выбранных) значений всем параметрам той или иной модели полностью определяет все оптические свойства некоторой оптической среды. То обстоятельство, будет такая среда лишь виртуальной или окажется близкой к какой-либо реальной среде, зависит от выбора значений параметров. Это означает далее, что с помощью подходящей аналитической модели дисперсии комплексной диэлектрической проницаемости можно смоделировать оптические свойства сколь угодно большого числа виртуальных оптических сред и затем на этой основе проанализировать, чем определяются известные корреляции между различными прикладными оптическими характеристиками оптических сред – например, диаграмма Аббе и правило Аббе (об этих диаграммах и связанных с ними оптических характеристиках см. пособие [1]).

Такой анализ, выполненный на моделях (3.1.7а) и (4.5.6а) с достаточно простым набором осцилляторов (три электронных осциллятора и один колебательный осциллятор), показал [44], что наблюдаемые тенденции расположения точек оптических стекол на диаграмме Аббе обусловлены следующими причинами:

(1) Коэффициент дисперсии однозначно определяется обратной величиной разности квадратов двух частот, соответствующих (а) центру тяжести спектра электронных возбуждений и (б) любому из значений показателя преломления, используемых для расчета этого коэффициента. В свою очередь положение центра тяжести спектра электронных возбуждений на шкале частот зависит в первую очередь от частоты наиболее близкого к видимому диапазону максимума спектра электронного возбуждения. Таким образом, приближение частоты этого максимума к видимому диапазону всегда сопровождается уменьшением коэффициента дисперсии. Одновременно с этим при приближении частоты этого максимума к видимому диапазону происходит и возрастание показателя преломления при фиксированных частотах этого диапазона. Отсюда основная тенденция, свойственная диаграмме Аббе – возрастание показателя преломления стекол с уменьшением их коэффициента дисперсии).

(2) Главным фактором, определяющим порядок абсолютного значения показателя преломления, является суммарная интенсивность осцилляторов оптической среды. Для оптических стекол эта суммарная интенсивность варьирует в широких пределах. Отсюда значительный разброс ординат точек

оптических стекол с близкими значениями коэффициента дисперсии на диаграмме Аббе.

### 7.3.2. Природа взаимосвязи между относительной частной дисперсией и коэффициентом дисперсии и ее фактический характер.

Аналогичный анализ с использованием моделей (3.1.7а) и (4.5.6а) и того же простого набора осцилляторов (три электронных осциллятора и один колебательный осциллятор) был выполнен [44] и для диаграмм «относительная частная дисперсии – коэффициент дисперсии» (о понятии относительной частной дисперсии, о правиле Аббе и связанных с ними вопросах см. пособие [1]). Результаты анализа, проведенного в [44], показали следующее:

(1) Фактический вид геометрического места точек оптических сред на этих диаграммах (например, на диаграмме  $P_{g,F} - \nu_d$ ), задаваемый чисто математическими причинами, не соответствует известному правилу Аббе (то есть не является прямой линией). На самом деле таким геометрическим местом точек является отрезок гиперболы. Это полностью объясняет известный факт, что так называемые особые оптические стекла с большими положительными отклонениями от нормальной прямой располагаются только в областях наивысших и наинизших значений коэффициента дисперсии (см. рис. 39 для диаграммы  $P_{g,F} - \nu_d$ ).

(2) Моделирование значений относительной частной дисперсии и коэффициента дисперсии оптических сред с помощью вышеуказанного простого набора осцилляторов позволяет достаточно точно предсказать положение границ полосы, которую занимает основная масса оптических стекол на диаграммах «относительная частная дисперсии – коэффициент дисперсии». Разброс относительных частных дисперсий оптических сред в пределах этой полосы, как правило, практически полностью определяется вариациями вклада колебательных возбуждений в значения действительной части диэлектрической проницаемости при частотах видимого диапазона.

(3) Весьма существенные положительные отклонения многих фторидных кристаллов и стекол не только от нормальной прямой, но и от верхней из расчетных гиперболических границ полосы, занимаемой большинством оптических стекол  $P_{g,F} = P_{g,F}(\nu_d)$ , обусловлен аномально низкими значениями вклада колебательных возбуждений в значения действительной части диэлектрической проницаемости этих материалов при частотах видимого диапазона. Таким образом, только фторидные материалы (а также немногочисленные высокотитановые флинты [44]) заслуживают названия «особые» с точки зрения физики формирования их оптических свойств.

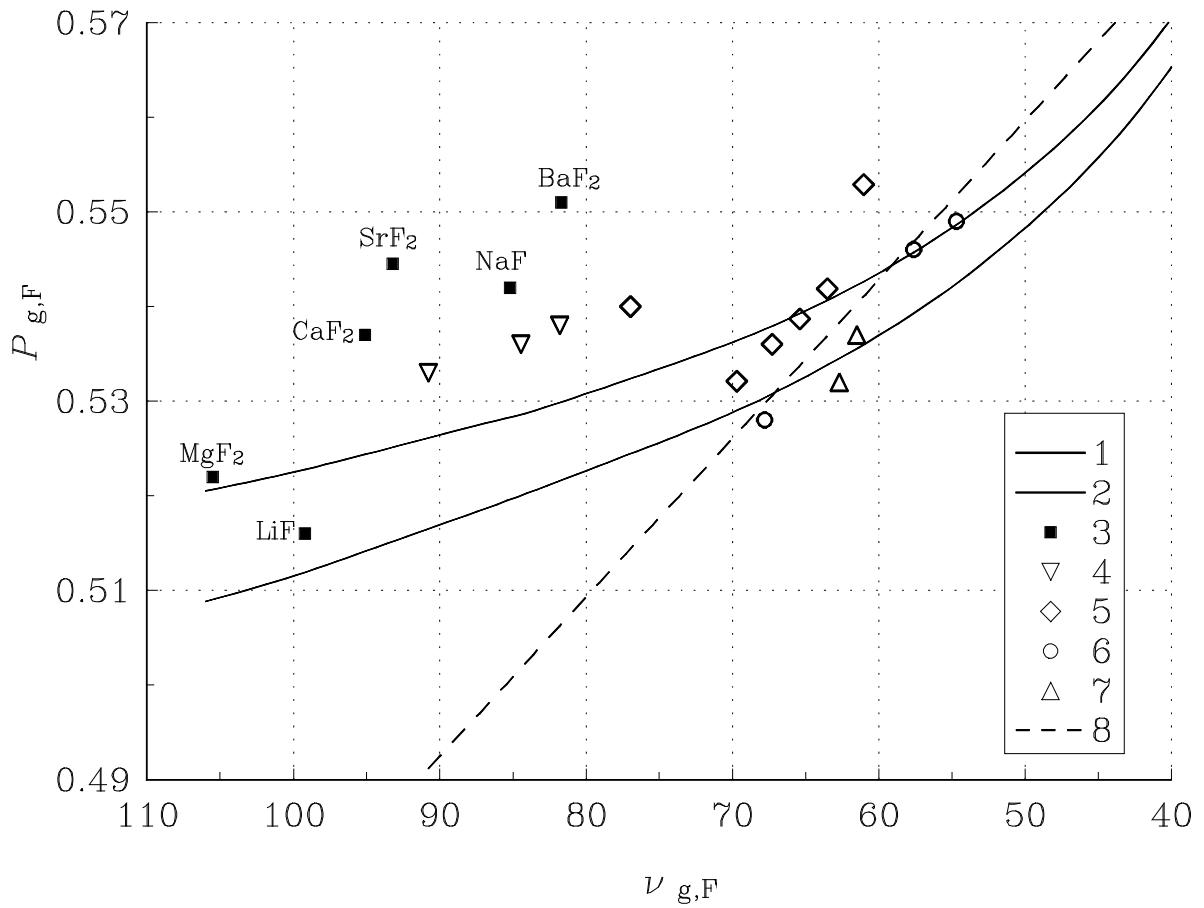


Рис. 39. Участок диаграммы  $P_{g,F} - \nu_{g,F}$ , соответствующий наиболее высоким значениям коэффициента дисперсии. (1), (2) – модельные гиперболы  $P_{g,F} = P_{g,F}(\nu_{g,F})$ , (3) – точки кристаллов фторидов, (4) – точки фторидных стекол; (5) – точки фосфатных стекол, (6) – точки кварцевого стекла и некоторых силикатных стекол, (7) – точки некоторых боратных стекол, (8) – нормальная прямая.

## Литература

1. Ефимов А.М. Оптические свойства материалов и механизмы их формирования. Учебное пособие, курс лекций. СПб: СПбГУ ИТМО., 2007. - 112 с.
2. Wood R.W. Physical Optics, McMillan, N.Y., 1905; 3rd edition, 1934.
3. Дмитриев В.Г., Тарасов Л.В. Прикладная нелинейная оптика. М.: Физматлит, 2004. 512 с.
4. J. C. M. Garnett, Colours in metal glasses and in metallic films, Phil. Trans. R. Soc. B, 203 (1904) 385.
5. D.A.G. Bruggeman, Berechnung verschiedener physikalischer konstanten von heterogenen substanzen, i. dielektrizitätskonstanten und leitfähigkeiten der mischkörper aus isotropen substanzen, Ann. Phys. 24/5 (1935) 636–664.
6. D.J. Bergman, The dielectric constant of a composite material – a problem in classical physics, Phys. Rep. C43 (1978) 377-407.
7. Van Hove L., Phys. Rev. 89 (1953) 1189.
8. Филипс Дж. Оптические спектры твердых тел в области собственного поглощения. М.: Мир, 1968. – 176 с.
9. H.R. Philipp, H. Ehrenreich, Phys. Rev. 131 (1963) 2016.
10. Экситоны. Под ред. Э.И. Рашба, М.Д. Стерджа. М.: Наука, 1985. – 616 с.
11. K. Shindo, T. Goto, T. Anzai, J. Phys. Soc. Japan 36 (1974) 753.
12. K. Cho, Antiresonance (Fano effect) with phonon contribution, Phys. Status Solidi B 54 (1972) 583.
13. Соболев В.В. Экситонные спектры MgO. // Неорганические материалы. – 2004. – Т. 40. – № 11. – С. 1333-1336.
14. Силинь А.Р., Трухин А.Н. Точечные дефекты и элементарные возбуждения в кристаллическом и стеклообразном SiO<sub>2</sub>. Рига: Зинатне, 1985. – 198 с.
15. Philipp H.R., J. Non-Cryst. Solids 8-10 (1972) 627.
16. Laughlin R.B., Optical absorption edge of quartz, Phys. Rev. B 22 (1980) 3021-3027.
17. Platzoder K., Temperature effects on the vacuum ultraviolet reflectance of  $\alpha$ -quartz, Phys. Status Solidi 29 (1968) K63.
18. Накамото К. ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 19910. – 536 с.
19. E.V. Wilson, Jr., J.C. Decius, P.C. Cross, Molecular Vibrations, Dover, New York, 1980.
20. S. Califano, Vibrational States, Wiley, London, New York, etc., 1976.
21. A.N. Lazarev, Vibrational Spectra and Structure of Silicates, Consultants Bureau, New York, 1972.
22. Миргородский А.П., Павинич В.Ф., Лазарев А.Н. Колебательные спектры и динамика кристаллических решеток слоистых силикатов / Колебательные спектры сложных окислов. Под ред. Лазарева А.Н., Буланина М.О.

Л., Наука, 1980, с. 37-71.

23. Белоусов М.В., Павинич В.Ф. Инфракрасные спектры отражения моноклинных кристаллов. *Опт. Спектроск.*, 1978. Т. 65. №5. С. 920-929.

24. D.W. Berreman, F.D. Unterwald, *Phys. Rev.* 174 (1968) 791.

25. Gervais F., Piriou B. Anharmonicity in several-polar-mode crystals: adjusting phonon self-energy of LO and TO modes in  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{TiO}_2$  to fit infrared reflectivity// *J. Phys. C.* 1974. V 7. N 13. P. 2374–2386.

26. 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.

27. Stoneham A.M. Shapes of inhomogeneously broadened resonance lines in solids// *Rev. Mod. Phys.* – 1969. – V 41. – N 1. – P. 82–108.

28. A.M. Efimov, E.G. Makarova, Dispersion analysis of the reflection spectrum of vitreous  $\text{SiO}_2$  in the vacuum ultraviolet, *Opt. Spektrosk.*, 1989 v. 67 no. 3 pp. 659-665.

29. Ефимов А.М., Сидорин В.К., Сидорин К.К. Спектры отражения бинарных натриевосиликатных стекол в интервале энергий фотона 7–21 эВ// *Физ. и хим. стекла.* 1986. Т. 12. № 2. С. 245–248.

30. 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).

31. R.J. Bell, P. Dean, D.C. Hibbins-Butler, *J. Phys. C* 3 (1970) 2111.

32. А.М. Efimov, Vibrational spectra, related properties, and structure of inorganic glasses, *J. Non-Crystalline Solids (Proc. 18th Internat. Congress on Glass)*, 1999 v. 253 pp. 95-118.

33. Efimov A.M. *Optical Constants of Inorganic Glasses.* Boca Raton, N. Y., etc.: CRC Press, 1995. – 202 с. (chaps. 1-3, 5).

34. 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.

35. R. Brendel, D. Bormann, *J. Appl. Phys.* 71 (1992) 1.

36. Efimov A.M. Quantitative IR spectroscopy: applications to studying glass structure and properties, *J. Non-Crystalline Solids.* – 1996. – V. 203. – P. 1-11.

37. Efimov A.M., Pogareva V.G. IR absorption spectra of vitreous silica and silicate glasses: the nature of bands in the 1300 to 5000  $\text{cm}^{-1}$  region. // *Chem. Geology.* – 2006. – V. 229. – P. 198-217.

38. Золотарев В.М., Морозов В.Н., Смирнова Е.В. *Оптические постоянные природных и промышленных сред.* Л.: Химия, 1984.

39. Belyustin A.A. Modern views on the structure of a glass surface layer interacting with solutions./*Vitreous State, Proc VIIIth All-Union Conf.*, 1988. L.: P. 118-24.

40. Efimov A.M., Pogareva V.G., Parfinskii V.N., Okatov M.A., Tolmachev V.A., Infrared reflection spectra, optical constants and band parameters of binary silicate and borate glasses obtained from water free polished sample surfaces, *Glass*



Technology 46 (1) (2005) 20-27.

41. Ефимов А.М., Сидорин В.К., Сидорин К.К. Спектры отражения боратных стекол в вакуумном ультрафиолете// Физ. и хим. стекла. 1981. Т. 7. № 6. С. 647–655.

42. A.M. Efimov, V.G. Pogareva, A.V. Shashkin, Water-related bands in the IR spectra of silicate glasses, J. Non-Cryst. Solids 332 (2003) no. 1-3 p. 93-114.

43. Ефимов А.М., Численное моделирование дисперсии показателя преломления оптических материалов, Труды VI Междунар. конф. "Прикладная оптика", СПб, 2004, т. 3, стр. 92-96.

44. 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.

**Миссия университета** – генерация передовых знаний, внедрение инновационных разработок и подготовка элитных кадров, способных действовать в условиях меняющегося мира и обеспечивать опережающее развитие науки, технологий и других областей для содействия решению актуальных задач.

---

## КАФЕДРА ОПТОИНФОРМАЦИОННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ И МАТЕРИАЛОВ

**1994 г.:** Организована базовая кафедра СПбГУ ИТМО при ГОИ им. С.И.Вавилова – кафедра оптического материаловедения. Образование кафедры явилось логичным развитием тесных связей, которые в течение многих лет существовали между ГОИ и ИТМО. В частности, для преподавания в ИТМО широко привлекались ведущие сотрудники ГОИ, а ИТМО был постоянным источником молодых кадров для ГОИ. Кафедра начала подготовку специалистов по образовательному направлению «Оптотехника», специальность «Оптические технологии и материалы».

**1999 г.:** На кафедре созданы три направления: оптическое материаловедение, информационная оптотехника, физическая оптика и спектроскопия. Кафедра переименована в кафедру оптического материаловедения и оптики (ОМиО).

**2002 г.:** Кафедра ОМиО вошла в состав нового факультета СПбГУ ИТМО – Фотоники и оптоинформатики.

**2004 г.:** Кафедра явилась одним из организаторов создания нового образовательного направления подготовки бакалавров и магистров – «Фотоника и оптоинформатика». Подготовка бакалавров и магистров по направлению – «Фотоника и оптоинформатика».

**2005 г.:** Переименование в кафедру оптоинформационных технологий и материалов (ОТиМ).

**с 2006 г.:** Кафедра ОТиМ – лидер в России по подготовке специалистов по оптическому материаловедению. Совместные научные исследования с зарубежными компаниями Corning (USA), Samsung (Korea), PPG Inc. (USA), Oxford Instruments Analytical (Germany).

**2007 г.:** Первый выпуск бакалавров по направлению «Фотоника и оптоинформатика».

**2007 г.:** Кафедра ОТиМ – участник выполнения инновационной образовательной программы в СПбГУ ИТМО «Инновационная система подготовки специалистов нового поколения в области информационных и оптических технологий», реализуемой в рамках Приоритетных Национальных Проектов «Образование».

**2009 г.:** Кафедра ОТиМ - участник выполнения программы развития ИТМО 2012 - 2018 г.

**2013 г.:** Кафедра ОТиМ - участие в программе повышения конкурентоспособности НИУ ИТМО среди ведущих мировых научно-образовательных центров на 2013-2020 гг.

**2008, 2009, 2010, 2012, 2013 гг.:** Кафедра ОТиМ победитель конкурса ведущих научно-педагогических коллективов НИУ ИТМО (1, 2, и 3 место).

**2012 г.:** К кафедре ОТиМ присоединена кафедра оптических технологий.

**2013 г.:** Кафедра ОТиМ участник Программы повышения конкурентоспособности НИУ ИТМО. При кафедре создана международная лаборатория «Advanced Photonic Materials and Technologies».

**2011-2014 г.:** Кафедра ОТиМ награждена дипломами и медалями многочисленных международных выставок: “OPTICS-EXPO-2012”, “Photonics. World of Lasers and Optics” (2011, 2013, 2014), «ВУЗПРОМЭКСПО -2013».

Ефимов Андрей Маркович  
Постников Евгений Сергеевич

**Физические основы и формализм оптики и спектроскопии оптических  
материалов**  
Учебное пособие

В авторской редакции

Редакционно-издательский отдел Университета ИТМО

Зав. РИО

Н.Ф. Гусарова

Подписано к печати

Заказ №

Тираж

Отпечатано на ризографе

**Редакционно-издательский отдел  
Университета ИТМО**  
197101, Санкт-Петербург, Кронверкский пр., 49