

SŁAWOMIR KACZMAREK
JERZY KAPELEWSKI
EDWARD STRYSZAK

ANALIZA DYSPERSYJNA PARAMETRÓW OPTYCZNYCH PEWNYCH ZWIĄZKÓW ORGANICZNYCH

STRESZCZENIE

Wyznaczono dyspersję współczynników załamania dla antracenu, naftalenu i czterochloroantrachinonu w oparciu o pomierzone widmo transmisji tych związków. Obliczenia przeprowadzono z wykorzystaniem różnicowych związków Kramersa-Kroniga. Wyznaczono również całki absorpcyjne określające siły oscylatorów.

*
* * *

1. Wstęp

Znajomość dyspersji współczynników załamania $n(\omega)$ jest konieczna do określenia własności rozproszeniowych badanych materiałów. Umożliwia ona optymalizację składu (w sensie stechiometrycznym) układów rozpraszających w funkcji wykorzystanej częstości promieniowania. W przypadku dyspersji normalnej współczynnik załamania monotonicznie wzrasta z częstością. Dla dyspersji anomalnej (w określonym paśmie częstości) istnieją obszary ujemnego gradientu $n(\omega)$. Dyspersja normalna obserwowana jest w obszarze przezroczystości, zaś anomalna w obszarze, gdzie występują pasma lub linie absorpcji.

W przypadku ośrodka optycznie izotropowego występuje zależność $m^2 = \epsilon$, gdzie $m = n - ik$ jest zespolonym współczynnikiem załamania. Urojona część k odpowiada za absorpcję w ośrodku. W ośrodkach izotropowych zespolony współczynnik załamania z polaryzowalnością ośrodka wiąże wzór Lorentza-Lorenza [9]

$$(1) \quad \frac{m^2 - 1}{m^2 + 1} = \frac{N_o e^2}{3 m_e} \alpha_e \quad (\text{układ SI})$$

gdzie: α_e — elektronowa polaryzowalność ośrodka,
 N_o — koncentracja molekuł,
 e, m_e — ładunek i masa elektronu.

W obszarze przezroczystości, wykorzystując zależność polaryzowalności od sił oscylatorów f_j , zależność (1) przyjmie postać

$$(2) \quad \frac{n^2 - 1}{n^2 + 1} = \frac{N_0 e^2}{2 m_e \epsilon_0} \sum_j \frac{f_j}{\omega_{0j}^2 - \omega^2}$$

gdzie: f_j — siła j-tego oscylatora,
 ω_{0j} — kołowa częstość własna j-tego oscylatora.

Literatura podaje następujące główne metody wyznaczania $n(\omega)$:

- 1) Przez pomiar zdolności odbiciowej (R) przy prostopadłym padaniu promieniowania. Podstawą jest tu wynikająca z teorii Fresnela zależność

$$(3) \quad R = \frac{(n - 1)^2 + k^2}{(n + 1)^2 + k^2}$$

Znając R i k można wyznaczyć n [1].

- 2) Przy wykorzystaniu metod polarymetrycznych, a konkretnie poprzez pomiar R dla różnych kątów padania światła, z jednoczesnym pomiarem polaryzacji światła odbitego. Podstawą są tu wzory Fresnela [2].
- 3) W oparciu o relacje dyspersyjne Kramersa-Kroniga [1, 3—7].

2. Relacje dyspersyjne — metoda różnicowa

Związek dyspersyjny stanowi zależność między częścią rzeczywistą oraz urojoną transformaty Fouriera $g(\omega)$ wielkości $G(t)$ dla $t > 0$

$$(4) \quad g(\omega) = \int_0^{\infty} G(t) e^{i\omega t} dt$$

Najogólniej można je zapisać w postaci [4]:

$$(5) \quad \begin{aligned} \operatorname{Re} [g(\omega)] &= \frac{1}{\pi} P \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\operatorname{Im} [g(\omega')]}{\omega - \omega'} d\omega' \\ \operatorname{Im} [g(\omega)] &= -\frac{1}{\pi} P \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\operatorname{Re} [g(\omega')]}{\omega' - \omega} d\omega' \end{aligned}$$

gdzie P — wartość główna całki.

Często (w szczególności w optyce) ma miejsce przypadek, gdy $g(\omega)$ nie zanika przy $\omega \rightarrow \infty$, podczas gdy relacje (5) wymagają spełnienia warunku

$$(6) \quad g(\omega) \in L_2, \quad \text{tzn.} \quad \int |g(\omega)|^2 d\omega < \infty$$

Adekwatna jest wówczas metoda różnicowa, polegająca na zastąpieniu $g(\omega)$ przez funkcję [4]

$$f(\omega) = \frac{g(\omega) - g(\omega_0)}{\omega - \omega_0}, \quad \text{przy } f(\omega) \in L_2$$

Relacje dyspersyjne przyjmują wówczas postać

$$(7) \quad \operatorname{Re} [g(\omega)] = \operatorname{Re} [g(\omega_0)] + \frac{\omega - \omega_0}{\pi} P \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\operatorname{Im} [g(\omega')] - \operatorname{Im} [g(\omega_0)]}{(\omega' - \omega)(\omega' - \omega_0)} d\omega'$$

oraz odpowiedni związek dla $\operatorname{Im} [g(\omega)]$.

Geneza związków dyspersyjnych w optyce wynika z faktu, że propagująca się w ośrodku fala świetlna pobudza jego atomy do drgań (poprzez swoją składową elektryczną, tzn. wektor E), atomy zaś emitują fale rozproszone. Ma więc miejsce proces przyczynowy. Wtedy funkcja $g(\omega)$ jest stałą dielektryczną ośrodka $\varepsilon(\omega)$ i wobec związku $m^2 = \varepsilon$, relacje dyspersyjne (5) prowadzą do następujących zależności między $n(\omega)$ oraz $k(\omega)$ [4]:

$$n^2(\omega) - k^2(\omega) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{2\omega' n(\omega') k(\omega')}{(\omega'^2 - \omega^2)} d\omega' + \text{const}$$

$$(8) \quad 2n(\omega)k(\omega) = -\frac{2\omega}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{n^2(\omega') - k^2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega'$$

z których wynika związek

$$(9) \quad n(\omega) - 1 = \frac{c}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\alpha(\omega') d\omega'}{\omega'^2 - \omega^2}$$

gdzie: $\alpha(\omega) = \frac{2\omega k}{c}$ — widmowy współczynnik absorpcji (Lamberta),

c — prędkość światła,

$\omega = \frac{2\pi c}{\lambda}$, λ — długość fali.

W praktyce pomiary widma absorpcji możliwe są tylko w skończonym przedziale $[\omega_A, \omega_B]$, konieczna więc jest procedura ekstrapolacji w obszarach $[0, \omega_A]$ oraz $[\omega_B, \infty)$. Rezultaty takich procedur są zwykle bardzo czułe na sposób ekstrapolacji i w związku z tym policzone parametry optyczne stają się niepewne. Ahrenkiel [6] zaproponował zmodyfikowaną metodę wykorzystującą relacje dyspersyjne Kramersa-Kroniga. Metoda ta daje szybszą zbieżność całek występujących w tych relacjach aniżeli metoda konwencjonalna i jest mniej czuła na postać krzywej w obszarze ekstrapolowanym. Wykorzystuje ona dodatkowy pomiar dwóch parametrów optycznych badanego materiału przy częstości ω_0 , np. $n(\omega_0)$ i $k(\omega_0)$

$$(10) \quad n(\omega_0) = 1 + \frac{c}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\alpha(\omega') d\omega'}{\omega'^2 - \omega_0^2}$$

Łącząc równania (9) i (10) mamy

$$(11) \quad n(\omega) = n(\omega_0) + \frac{c}{\pi} (\omega^2 - \omega_0^2) P \int_0^{\infty} \frac{\alpha(\omega') d\omega'}{(\omega'^2 - \omega_0^2)(\omega'^2 - \omega^2)}$$

gdzie wartość główna brana jest w dwóch punktach: ω oraz ω_0 ,

W pracy naszej posłużyliśmy się ekstrapolacją „poziomą”, tzn. w przedziale $[0, \omega_A]$: $T = T(\omega_A)$ oraz $[\omega_B, \infty)$: $T = T(\omega_B)$, gdzie T zmierzone doświadczalnie widmo transmisji. Ahrenkiel [6] udowodnił, że błąd względny, jaki powstaje przy pominięciu jakiegokolwiek pik absorpcyjnego spoza obszaru pomiarowego, jest w tej metodzie rzędu

$$(12) \quad R = \frac{\omega'^2 - \omega_0^2}{\omega_l^2 - \omega'^2}$$

gdzie ω_l częstość, przy której występuje wspomniany pik.

Widać, że błąd ten rośnie kwadratowo, gdy ω zmienia się od ω_0 .

Do obliczeń współczynników załamania wykorzystano doświadczalne pomiary transmisji promieniowania, dokonane w oparciu o znane wykładnicze prawo osłabienia Bourgera-Beera

$$(13) \quad \begin{aligned} I(\lambda) &= I_0 \exp[-\alpha(\lambda)l_s] \\ \ln T &= \ln [I(\lambda)/I_0] = -\alpha(\lambda)l_s \end{aligned}$$

gdzie: $I(\lambda)$ — intensywność promieniowania,
 l_s — droga optyczna.

Teraz

$$(14) \quad n(\omega) = n(\omega_0) - \frac{1}{2\pi^2 l_s} (\omega^2 - \omega_0^2) P \int_0^{\infty} \frac{\ln T(x) dx}{(x^2 - \omega_0^2)(x^2 - \omega^2)}$$

3. Obliczenia numeryczne — wyniki

W celu przyspieszenia procesu numerycznego całkowania (szybszej zbieżności całek) dokonano dwukrotnej regularyzacji całki (14) poprzez wykorzystanie następujących rozkładów:

$$(15) \quad \begin{aligned} P \int_0^{\infty} \frac{\ln T(x) dx}{(x^2 - \omega_0^2)(x^2 - \omega^2)} &= P \int_0^{\infty} \frac{[\ln T(x) - \ln T(\omega_0)]}{(x^2 - \omega_0^2)(x^2 - \omega^2)} dx + \\ &+ \ln T(\omega_0) \int_0^{\infty} \frac{dx}{(x^2 - \omega_0^2)(x^2 - \omega^2)} \end{aligned}$$

oraz:

$$(16) \quad P \int_0^{\infty} \frac{[\ln T(x) - \ln T(\omega_0)] dx}{(x^2 - \omega_0^2)(x^2 - \omega^2)} =$$

42

$$= \lim_{\varepsilon_1 \rightarrow 0, \varepsilon_2 \rightarrow 0} \int_0^{\infty} \frac{(x - \omega)(x - \omega_0) [\ln T(x) - \ln T(\omega_0)] dx}{(x + \omega)(x + \omega_0) [(x - \omega)^2 + \varepsilon_1^2] [(x - \omega_0)^2 + \varepsilon_2^2]}$$

gdzie zgodnie z modelem pracy [6] przyjęto, że poza obszarem pomiarów doświadczalnych transmisja równa jest swoim granicznym wartościom z obszaru pomiarowego: $T(\omega_A)$, $T(\omega_B)$.

Całki w granicach $[0, \omega_A]$ i $[\omega_B, \infty)$, jak również całkę drugą z równania (15) policzono elementarnie, zgodnie z regułą:

$$(17) \quad \int_a^b \frac{dx}{(x^2 - \omega_0^2)(x^2 - \omega^2)} = \frac{1}{2\omega(\omega^2 - \omega_0^2)} \left[\frac{\omega}{\omega_0} \ln \left| \frac{(b + \omega_0)(a - \omega_0)}{(a + \omega_0)(b - \omega_0)} \right| + \right. \\ \left. + \ln \left| \frac{(b - \omega)(a + \omega)}{(a - \omega)(b + \omega)} \right| \right]$$

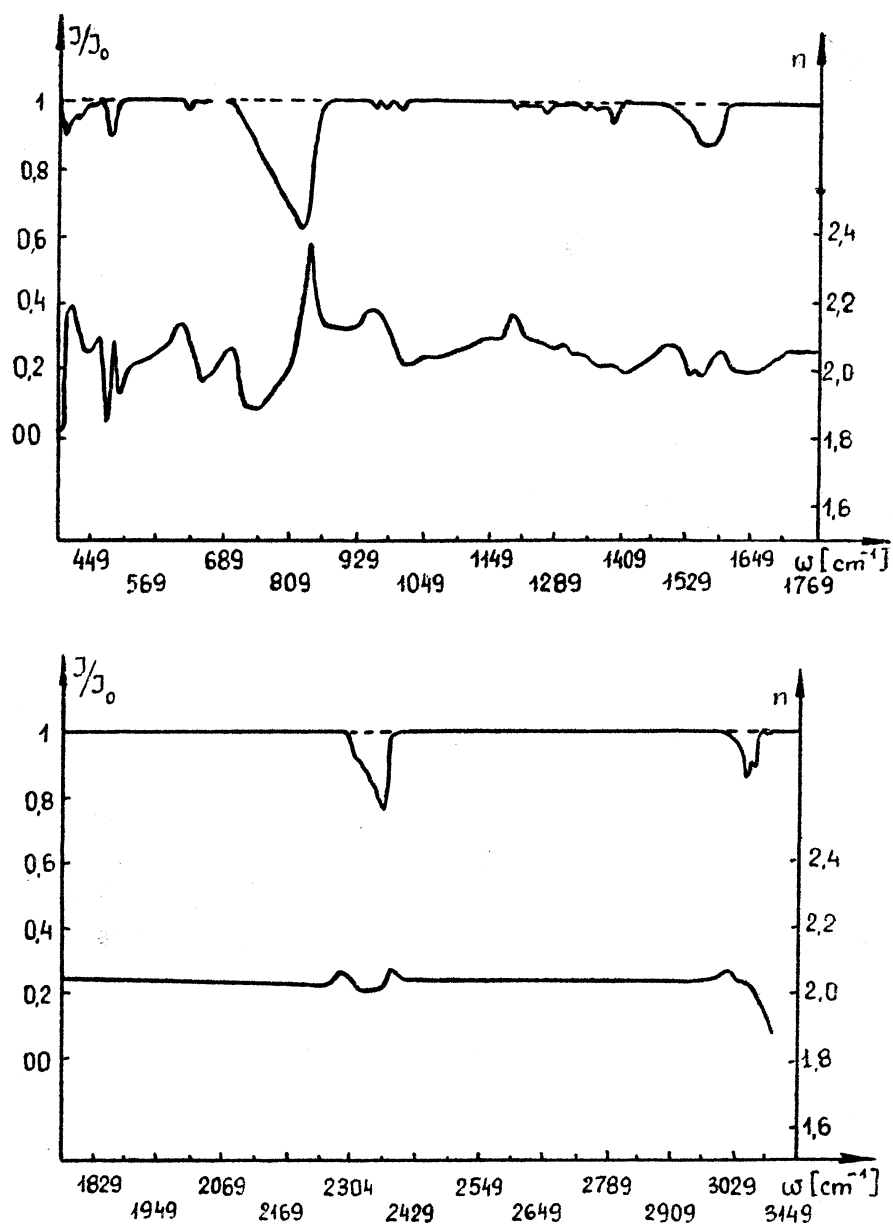
Numerycznie całkowano wyrażenie (16). Zauważmy, że w wyrażeniu tym występuje podwójna wartość główna, co dodatkowo powoduje jego wolnozbieżność. Nie skutkują tu więc metody numerycznego całkowania Simpsona czy Romberga. Posłużyliśmy się zmodyfikowaną metodą Romberga [8], dzięki której można zastosować numeryczne całkowanie funkcji zadanej przez tablicę jej wartości podanych w równoodległych punktach.

Efektywną stabilność wyników numerycznych uzyskano przy kroku całkowania 1 cm^{-1} [6]. Dla każdego z badanych związków wzięto więc do obliczeń pomiary wartości T dla około 1000 punktów $\omega = \lambda^{-1}$.

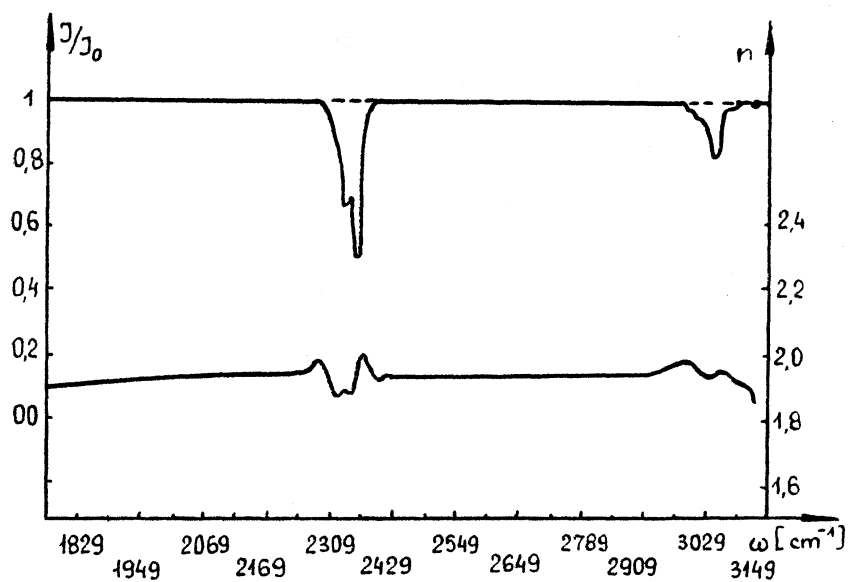
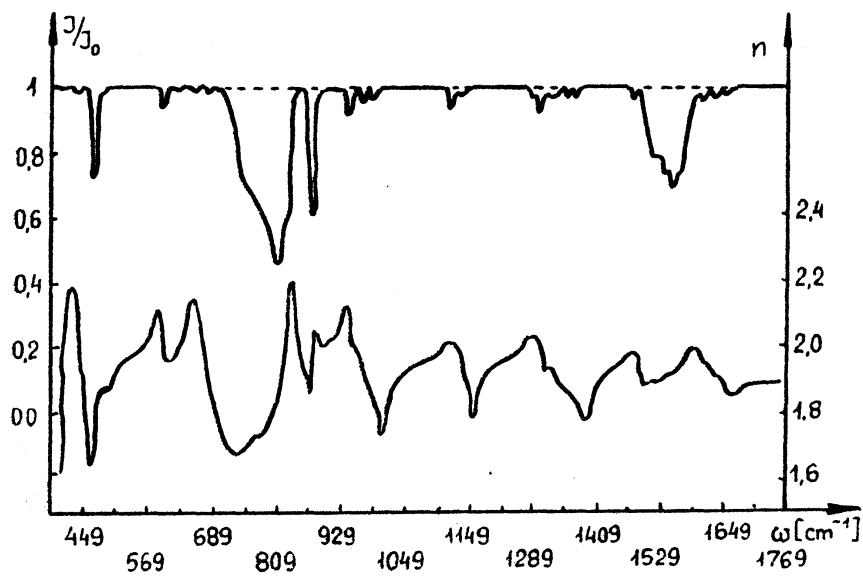
Pomiary transmisji badanych związków wykonano za pomocą spektrofotometru firmy Carl Zeiss Jena typu UR-10 o zdolności rozdzielczej $1\text{--}1,5 \text{ cm}^{-1}$. Próbkę badanych związków o ciężarze $1,2 \text{ mg}$ starannie ucierano i mieszało w moździerzu agatowym z bromkiem potasu (KBr), którego masa wynosiła 150 g , a następnie przy pomocy prasy formowano pastylki.

Wykresy widm absorpcji badanych związków w funkcji częstości przedstawiono na rysunkach 1, 2 i 3 w ich górnych częściach. Pod widmami absorpcji, na tych samych rysunkach, narysowano obliczone wartości współczynnika załamania.

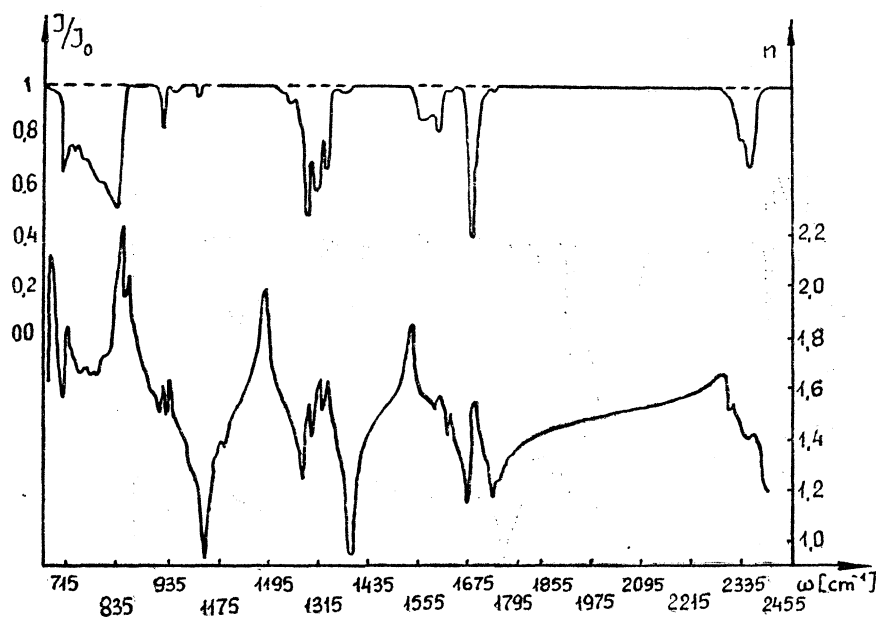
Współczynnik załamania wykazuje w obszarze absorpcji charakterystyczną dyspersyjną postać o amplitudzie zależnej od szerokości, głębokości poszczególnych pików absorpcyjnych oraz ich ilości. Najmniejszy obszar absorpcji występuje dla naftalenu, dla niego też piki absorpcyjne są najsłabsze, a współczynnik załamania zmienia się niezbyt ostro — w granicach $1,3\text{--}1,9$. W przypadku antracenu mamy do czynienia z większą ilością pików absorpcyjnych, o większej intensywności. Dlatego też zmiany współczynnika załamania są ostrzejsze — zakres zmian $1,6\text{--}2,3$. Najbardziej intensywne piki absorpcyjne wykazuje czterochloroantrachinon, toteż dla współczynnika załamania w obszarze absorpcji obserwujemy silne zmiany anomalne. Zakres zmian $0,9\text{--}2,3$. Dla ostatniego z wymienionych związków, wobec stosunkowo ubogiej bazy literaturowej, podajemy wzór przeliczeniowy, na podstawie którego można wyznaczyć aktualną wartość współczynnika załamania przy znajomości



Rys. 1. Wykres transmisji (absorpcji) $T = I/I_0$ naftalenu zdjęty za pomocą spektrofotometru i obliczone wartości rzeczywistej części współczynnika załamania n



Rys. 2. Wykres transmisji (absorpcji) $T = I/I_0$ antracenu zdjęty za pomocą spektrofotometru i obliczone wartości rzeczywistej części współczynnika załamania n



Rys. 3. Wykres transmisji (absorpcji) $T = I/I_0$ czterochloroantrachinonu zdjęty za pomocą spektrofotometru i obliczone wartości rzeczywistej części współczynnika załamania n

aktualnych danych. Wartość $n(\lambda)$ dla czterochloroantrachinonu należy przeliczać następująco. Przyjmując, że ciężar właściwy oraz współczynnik załamania w wybranym punkcie są równe odpowiednio d_1 oraz n_1 , obliczone przez nas widmo współczynników załamania dla czterochloroantrachinonu można napisać

$$(18) \quad n^*(\omega) = n_1 - \frac{1}{\sqrt{2\pi^2 lc/d_1}} IP$$

gdzie:

$$IP = (\omega^2 - \omega_0^2) P \int_0^\infty \frac{\ln T(x) dx}{(x_2 - \omega_0^2)(x_2 - \omega_2)}$$

W rzeczywistości ciężar właściwy i współczynnik załamania w wybranym punkcie są odpowiednio d i $n(\omega_0)$, czyli

$$(19) \quad n(\omega) = n(\omega_0) - \frac{1}{2\pi lc/d} IP$$

Wyliczając z (18) IP oraz podstawiając do (19), mamy

$$(20) \quad n(\omega) = n(\omega_0) + [n^*(\omega) - n_1] \frac{d}{d_1}$$

W tabeli 1 podajemy wyjściowe parametry dla każdego z badanych związków, umożliwiającą wykorzystanie zależności dyspersyjnych do wyznaczenia widma współczynników załamania.

Na zakończenie tej części kilka uwag o procedurze obliczania podwójnej wartości głównej i błędzie obliczeń. Obliczanie granicy $\lim_{\varepsilon_1 \rightarrow \infty} \varepsilon_2 \rightarrow \infty$

przeprowadzono według schematu:

$$(21) \quad \begin{array}{ll} 1. \quad \varepsilon_1 = 10^{-4}, \quad \varepsilon_2 = 10^{-4}; & 2. \quad \varepsilon_1 = 10^{-6}, \quad \varepsilon_2 = 10^{-4}; \\ 3. \quad \varepsilon_1 = 10^{-4}, \quad \varepsilon_2 = 10^{-6}; & 4. \quad \varepsilon_1 = 10^{-6}, \quad \varepsilon_2 = 10^{-6} \text{ itd.} \end{array}$$

Dla otrzymania względnej dokładności obliczeń całki (16) rzędu 10^{-3} , schemat ten wymagał $\varepsilon \sim 10^{-8}$, przy czym zależało to również od przyjętego kroku całkowania. Czas obliczeń 'widma współczynników załamania przeprowadzonych na komputerze „Odra 1305” dla jednego związku, wyniósł 50 minut.

4. Siły oscylatorów

Siła oscylatora f określana jest jako stosunek prawdopodobieństwa pochłaniania przez badaną molekułę do prawdopodobieństwa pochłaniania przez tłumiony oscylator o ładunku e . Wybór oscylatora harmonicznego w roli miary intensywności jest szczególnie wygodny dlatego, że jego całkowite (po wszystkich częstościach) prawdopodobieństwo pochłaniania nie zależy ani od częstości własnej, ani od stopnia tłumienia. Właściwie miarą ogólnie przyjętą intensywności widm pochłaniania jest całka absorpcji, która z siłą oscylatora związana jest zależnością [9]

$$(21) \quad f = \varphi(n) \frac{2mc}{\pi e^2} \int \varepsilon_{\nu M} d\nu$$

gdzie:

$\int \varepsilon_{\nu M} d\nu$ — całka absorpcji;
 $\varepsilon_{\nu M}$ — molekularny współczynnik absorpcji.

W literaturze [10] spotyka się cztery podstawowe modele, określające siłę oscylatora w zależności od przyjętego modelu układu: „pochłaniająca molekuła—rozpuszczalnik”, czyli w zależności od sposobu uwzględnienia wielkości pola wewnętrznego. Poprawki $\varphi(n)$ na wpływ rozpuszczalnika są dla tych modeli następujące:

1 — Przypadek par rozprężonych badanej substancji

$$(22) \quad \varphi(n) = 1$$

2 — Rozpuszczalnik jako ciągły, bezstrukturalny dielektryk o współczynniku załamania n_0

$$(23) \quad \varphi(n) = n_0$$

3 — Uwzględnienie polaryzacji rozpuszczalnika przez falę świetlną (Lorentz)

$$(24) \quad \varphi(n) = \frac{9n_0}{(n_0^2 + 2)^2}$$

4 — Uwzględnienie wpływu własności rozpuszczonej molekuły na wielkość pola wewnętrznego (model oparty o teorię Onsagera) [10]:

$$(25) \quad \varphi(n) = \frac{(2n_0^2 + 1)^2}{9n_0^3} \left(1 - \frac{\alpha_j}{r_j^3} \frac{2n_0^2 - 2}{2n_0^2 + 1} \right)^2$$

Tabela 1

Parametry wyjściowe do obliczeń widma współczynników załamania przy pomocy zależności dyspersyjnych Kramersa-Kroniga

Lp	Rodzaj parametru	Antracen	Naftalen	Czterochl
1	Współczynnik zał. (sód)	1.8601	1,6880	dla 2,0
2	Koncentracja [M/l]	10^{-2}	10^{-2}	10^{-3}
3	Ciężar cząsteczk. [g/M]	178,24	128,17	346,04
4	Ciężar właściwy, d [g/cm ³]	1,250	1,169	dla 0,346
5	ω_0 [cm ⁻¹]	470	397	829
6	ω_A [cm ⁻¹]	426	388	654
7	ω_B [cm ⁻¹]	3146	3091	2385
8	T (ω_A)	0,99	0,99	0,99
9	T (ω_B)	0,99	0,99	0,99
10	T (ω_0)	0,71	0,87	0,49
11	$s = c/d$	$1,426 \cdot 10^{-3}$	$1,096 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$
12	sl	1,426	1,096	1,0

gdzie: ω_A — punkt początkowy obszaru obliczeń.

ω_B — punkt końcowy,

ω_0 — wartość λ_0^{-1} z obszaru pochłaniania.

gdzie: n_0 — współczynnik załamania rozpuszczalnika,

α_j — wartość średnia rzeczywistej części zespolonej polaryzowalności pochłaniającej molekule w obszarze jej pasma pochłaniania,

r_j — promień pochłaniającej molekule.

W pracy tej ograniczyliśmy się (ze względów praktycznych) do policzenia całki absorpcji, której wielkość dla poszczególnych pików absorpcyjnych dla trzech badanych przez nas związków podajemy w tabeli 2.

Tabela 2

Wartości całek absorpcji dla zbadanych związków organicznych

Lp.	N	Obszar absorpcji $\Delta\omega$ [cm ⁻¹]	Naftalen	Antracen	Czterochloroan- trachinon
1	N	389—456	0.0064	0.0050	0.0148
	A	427—480			
	C	655—856			
2	N	457—493	0.0034	0.0013	0.0062
	A	593—606			
	C	857—919			
3	N	611—648	0.0037	0.0151	0.0029
	A	660—854			
	C	920—951			
4	N	696—864	0.0135	0.0022	0.0062
	A	869—896			
	C	952—1014			
5	N	952—1018	0.0065	0.0061	0.0026
	A	948—1011			
	C	1015—1042			
6	N	1208—1293	0.0084	0.0040	0.0177
	A	1142—1183			
	C	1160—1390			
7	N	1294—1412	0.0116	0.0094	0.0082
	A	1239—1396			
	C	1540—1630			
8	N	1494—1609	0.0106'	0.0176	0.0073
	A	1489—1688			
	C	1631—1716			
9	N	2299—2383	0.0077	0.0079	0.0024
	A	2299—2395			
	C	1717—1741			
10	N	3018—3106	0.0084	0.0134	0.0068
	A	3000—3143			
	C	2304—2384			

Widać, że wartość całki absorpcji zależy od szerokości piku absorpcyjnego i jego intensywności. Dla większych wartości tych wielkości całka absorpcji jest większa.

LITERATURA

- [1] G. D. K e r r, R. N. H a m m, M. M. Williams, R. D. Birkhoff, L. R. Pointer — Phys. Rev. A, 5, 2523 (1972).
- [2] Kizel, Rubinov — Optika i Spektroskopia, 7, 62 (1959).
- [3] Alperović, Korovina — Optika i Spektroskopija, 13, 880 (1962).
- [4] E. Whittaker, G. Watson — Kurs analizy współczesnej. Warszawa, 1967.
- [5] E. G. M a k a r o v a, V. N. M o r o z o v — Optika i Spektroskopija, 40, 240 (1976).
- [6] R. K. Ahrenkiel — J. of the Optical Soc. of America, 61, 1651 (1971).
- [7] G. M. Hale, M. R. Querry — Applied Optics, 12, 555 (1973).
- [8] A. Raiston — Wstęp do *analizy numerycznej*. Warszawa, 1971.
- [9] N. Bachsijev — Optika i Spektroskopija, 5, 646 (1958).
- [10] B. S. Nieporęt, N. Bachsijev — Optika i Spektroskopija, 5, 634 (1958).

РЕЗЮМЕ

В работе определена дисперсия коэффициентов преломления для антрацена, нафта-лена и тетрахлорантрахинона, опираясь на измеренный спектр трансмиссии этих соединений. Расчеты проведены с использованием разностных соотношений Крамерса-Кронига. Определены тоже абсорбционные интегралы, определяющие силы осцилляторов.

ABSTRACT

Dispersion of refractive indices has been determined for anthracene, naphthalene and tetrachloroanthraquinone on the strength of the measured transmission spectrum of these compounds. The calculations were performed by using the Kramers-Kronig difference relations. The absorption integrals have also been determined that define the oscillators forces.