

02

Оптические характеристики пиролитического углерода, вычисленные в рамках модели эффективной среды в области колебательной моды E_{1u}

© А.Н. Бехтерев, А.М. Рыжов

Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова,
455000 Магнитогорск, Россия

e-mail: alexbehterev@yandex.ru

Поступила в редакцию 10.09.2017 г.

В окончательной редакции 18.10.2017 г.

Проведен расчет спектральных оптических постоянных пиролитического углерода в рамках теории эффективной среды в приближении Бруггемана в области активности колебательной моды E_{1u} . Показано, что число, положение, полуширина, относительная интенсивность полос селективного поглощения в ИК спектре поглощения пиролитического углерода не зависят от величины пористости исходного поглощающего объекта.

DOI: 10.21883/OS.2018.03.45649.313-17

Традиционными объектами для молекулярного структурного анализа выступают газы, жидкости, твердые тела, обладающие интенсивным селективным (характеристическим) колебательным спектром. Анализ названных проб осуществляется на основе спектров пропускания, отражения, комбинационного рассеяния в зависимости от оптических свойств объектов и поставленных задач. Оптическая спектроскопия является прямым, неразрушающим, достаточно прецизионным, экспрессным методом структурного анализа, позволяющим определять атомно-молекулярный состав вещества, структурную организацию молекул, фоновый спектр, дефекты и примеси в кристаллической решетке образцов. Необходимо отметить, что методы ИК спектроскопии (пропускание, отражение, рассеяние) в анализе колебательного спектра более информативны, чем спектры комбинационного рассеяния, которые наиболее активно изучены в научной литературе [1–3]. Они позволяют рассчитывать оптические и диэлектрические характеристики среды, анализировать объемные и поверхностные свойства в рамках одного метода без разрушения образца, производить расчеты других физических характеристик на основе полученных предварительно дисперсионных зависимостей (поляризационных, излучательных и т.д.).

При исследовании поглощающих конденсированных объектов в режиме *in situ*, поверхность которых незеркальна, обладает сложным микро- и макрорельефом, традиционными методами спектроскопии отражения возникают проблемы методического учета указанных факторов в количественных измерениях. С развитием теории, технических возможностей и методологии, основанной на термопластичных элементах нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО), предложен метод решения проблемы спектроскопического изучения неплоских, незеркальных, дисперсных сильно и слабо поглощающих объектов [1,3]. Проблема обнаружения и

идентификации мало интенсивных селективных полос поглощения в спектрах на интенсивном фоне поглощения свободных носителей заряда до настоящего времени остается актуальной [4,5]. В исследованиях объектов, обладающих несплошностью структуры, возникает дополнительная проблема — учет пористости, рельефа поверхности объектов на параметры колебательных состояний и на эффективные оптические характеристики системы [6–8].

В работе с помощью математического моделирования исследуются пути решения проблемы обнаружения, идентификации колебательных состояний, влияния на них несплошности объектов, проявления данных факторов в ИК спектрах поглощения, отражения и НПВО. Согласно теории классического дисперсионного анализа (КДА), величина и спектральная зависимость оптических характеристик веществ определяется вкладом свободных и валентных электронов, а также колебательными состояниями атомов в молекулах и кристаллической решетке [9,10]:

$$\begin{aligned} n^2 - \kappa^2 &= 1 + 4\pi \sum_j \sum_k N_j e_j m_{jk}^{-1} f_{jk} (\omega_{oj}^2 - \omega^2) \\ &\quad \times \left\{ (\omega_{oj}^2 - \omega^2)^2 + \omega^2 (g_j/m_{jk})^2 \right\}^{-1}, \\ 2n\kappa &= 4\pi \sum_j \sum_k N_j e_{jk} m_{jk}^{-1} f_{jk} (g_j/m_{jk}) \omega \\ &\quad \times \left\{ (\omega_{oj}^2 - \omega^2)^2 + \omega^2 (g_j/m_{jk})^2 \right\}^{-1}, \end{aligned} \quad (1)$$

где n , κ — действительная и мнимая части комплексного показателя преломления, $\tilde{n} = n + i\kappa$, j — число подсистем частиц, колеблющихся в поле электромагнитной волны (свободные электроны, связанные электроны, молекулы и т.п.), k характеризует виды частиц в подсистемах, e_{jk} и m_{jk} — заряд и эффективная масса колеблющихся частиц, N_j — концентрация j -типа осцилляторов,

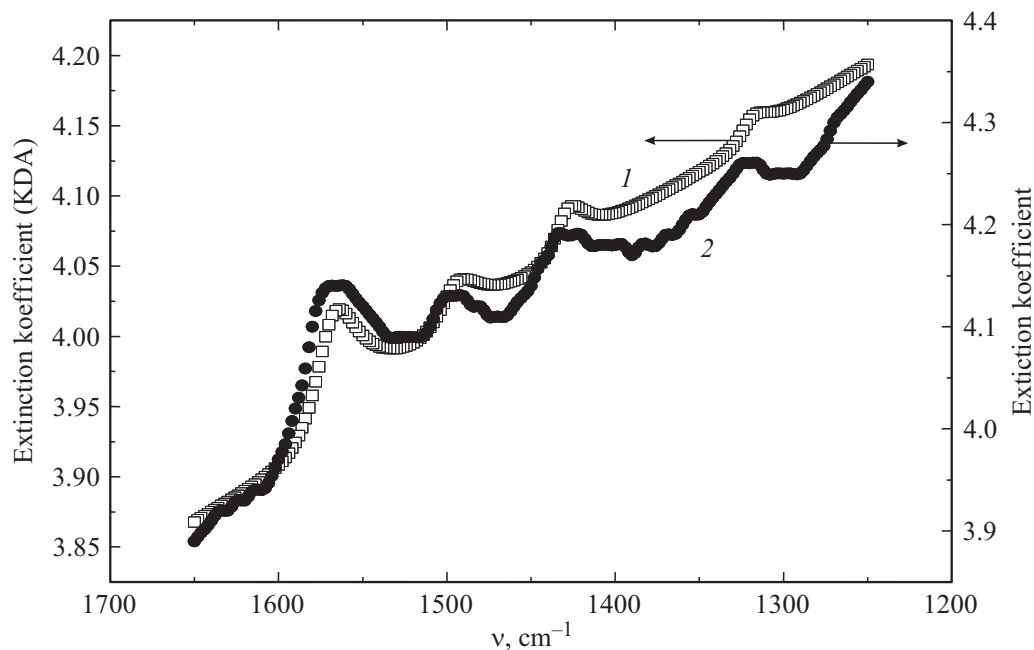


Рис. 1. Спектральная зависимость коэффициента поглощения для образца ПУ, рассчитанная по четырехосцилляторной модели (КДА, 1) и из спектра отражения (расчет по методу Крамера–Кронига, 2).

ω_{oj} и f_{jk} — собственные частоты и силы соответствующих осцилляторов, g_j — коэффициент затухания осцилляторов типа j , ω — частота электромагнитной волны. Учитывая связь диэлектрической проницаемости с показателем преломления среды, $\tilde{\epsilon} = \tilde{n}^2$, аналогичная зависимость характерна для действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости вещества: ϵ' , ϵ'' . Формулы классической теории находятся в удовлетворительном согласии с экспериментальными исследованиями оптических свойств веществ в широкой спектральной области. Из формул для оптических характеристик вещества вытекает формула Лоренц–Лорентца, разработанная до создания электромагнитной теории дисперсии и определяющая аддитивность вклада всех микрочастиц вещества, взаимодействующих с электромагнитной волной. Вдали от полос поглощения формула Лоренц–Лорентца имеет вид [9]

$$n^2 - 1/n^2 + 2 = 4\pi/3 \sum_j \sum_k N_j e_{jk}^2 f_{jk} \{m_{jk}(\omega_{oj}^2 - \omega^2)\}^{-1}. \quad (2)$$

Для области поглощения в формуле следует рассматривать комплексную диэлектрическую проницаемость и показатель преломления [9,10]:

$$\tilde{n}^2 - 1/\tilde{n}^2 + 2 = 4\pi \sum_j N_j e_j^2 m^{-1} \times (\omega_{oj}^2 - \omega^2 + i\gamma_j\omega)^{-1} + (n_o^2 - 1)/(n_o^2 + 2), \quad (3)$$

где j — количество осцилляторов, i — мнимая единица, $\gamma_j = g_j/m_j$ — приведенный коэффициент затухания

колебаний. Второе слагаемое в сумме в правой части формулы определяет вклад высокочастотных составляющих в комплексный показатель преломления \tilde{n} . Задавая параметры осцилляторов (концентрация, собственные частоты, силы осцилляторов) и используя опорные значения коэффициента отражения или оптических постоянных, по вышеприведенным формулам (1)–(3) КДА в работе рассчитана спектральная зависимость оптических постоянных в достаточно широкой области спектра. Рассчитанные значения оптических параметров методом последовательных приближений сопоставлялись с измеренными значениями коэффициента отражения. Далее проводился последующий цикл вариации параметров.

На рис. 1 приведена спектральная зависимость показателя поглощения $\kappa(\nu)$ для образца пироуглерода (ПУ) в области активности внутривибрационных колебаний атомов углерода (E_{1u}), рассчитанная по четырехосцилляторной модели методом КДА, используя уравнения Лоренц–Лорентца. Для сравнения приведена аналогичная зависимость $\kappa(\nu)$, рассчитанная по соотношениям Крамера–Кронига из спектров отражения естественной поверхности образца ПУ с использованием термопластичных элементов [3]. Можно отметить достаточно хорошее совпадение спектров по положению и относительной интенсивности селективных полос поглощения. При расчете оптических спектров методами КДА предполагалось, что образец ПУ обладал гомогенной, изотропной структурой с равномерным распределением осцилляторов (атомов) по объему [3,11]. При этом явно количественно не учитывается соотношение ато-

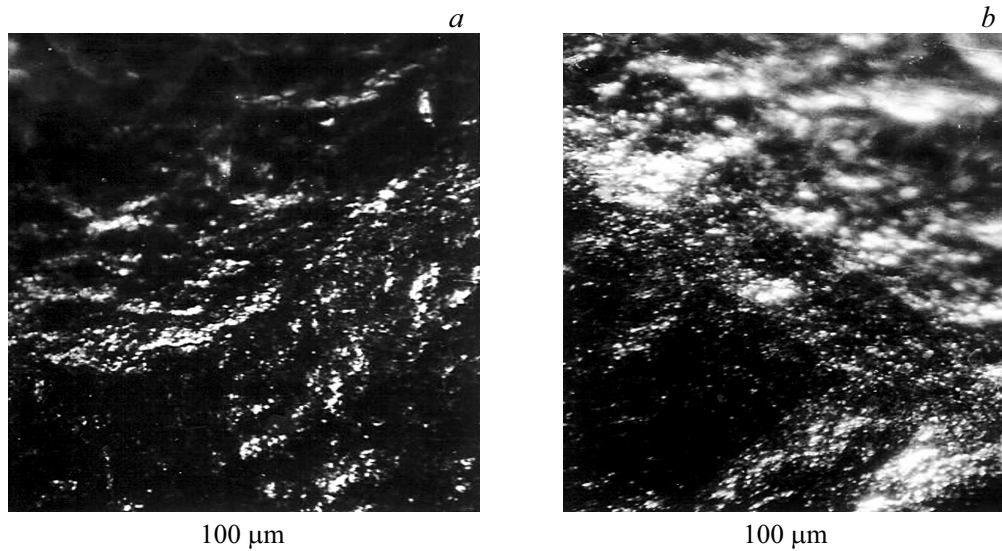


Рис. 2. Микрофотография фрагментов поверхности образца ПУ (а) и термопластичного элемента НПВО (b), отнятого от образца. Увеличение $\times 500$.

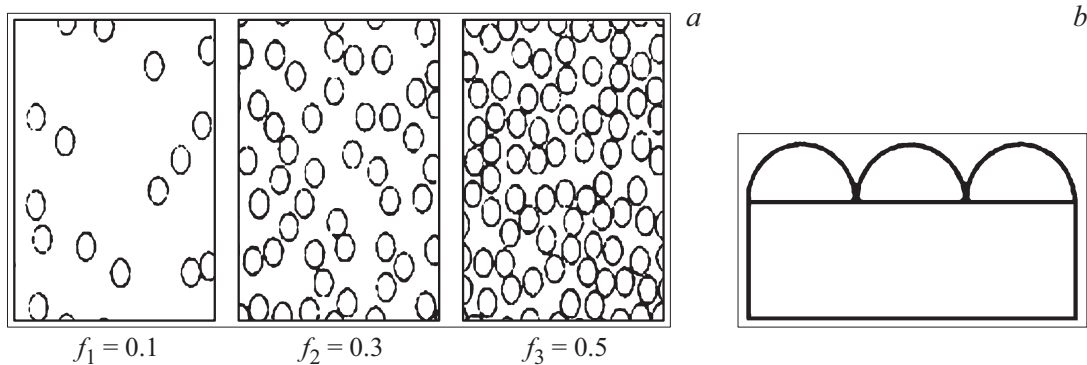


Рис. 3. Физические параметры объектов для расчета оптических характеристик несплошного объекта с различной концентрацией поглощающей компоненты f (а) и микрорельефа естественной поверхности (b) объекта в модели эффективной среды в приближении BR [7].

мов различного типа и их распределение в объеме системы.

Дальнейшим развитием расчетных методов анализа оптических спектров была разработка теории эффективной среды для многокомпонентных сред. Здесь следует выделить в первую очередь две модели — Максвелл–Гарнетта (MG) [6,8] и Бруггемана (BR) [7,8]. Обе модели в классическом варианте были разработаны для анализа оптических характеристик двухкомпонентных сред и связывали между собой оптические и диэлектрические характеристики отдельных компонент с аналогичными параметрами композитной системы и объемными долями каждой компоненты в системе. Одна из компонент рассматривалась как диэлектрическая матрица, а другая — в качестве наполнителя с явно выраженными проводящими свойствами, где поляризованные частицы рассматривались в диэлектрической матрице [8]. В MG-модели расстояния между частицами

проводящей компоненты были достаточно большими, так что можно было пренебречь их взаимодействием между собой, но учтены взаимодействия данных частиц с матрицей. В BR-модели предполагалось наличие взаимодействия фрагментов наполняющей компоненты между собой и с матрицей, что чаще выполняется для более крупных частиц или при их повышенных концентрациях.

Применение моделей связано с выполнением ряда условий взаимодействия частиц с электромагнитными волнами. К основным условиям можно отнести ограничение, накладываемое на размеры частиц компонентов: средние размеры фрагментов структуры должны быть много меньшими длины волны излучения, взаимодействующего с данной средой. Это обусловлено условиями применимости макроскопических уравнений Максвелла для анализа данной системы. В работе проведены расчеты в рамках модели эффективной среды спектральной

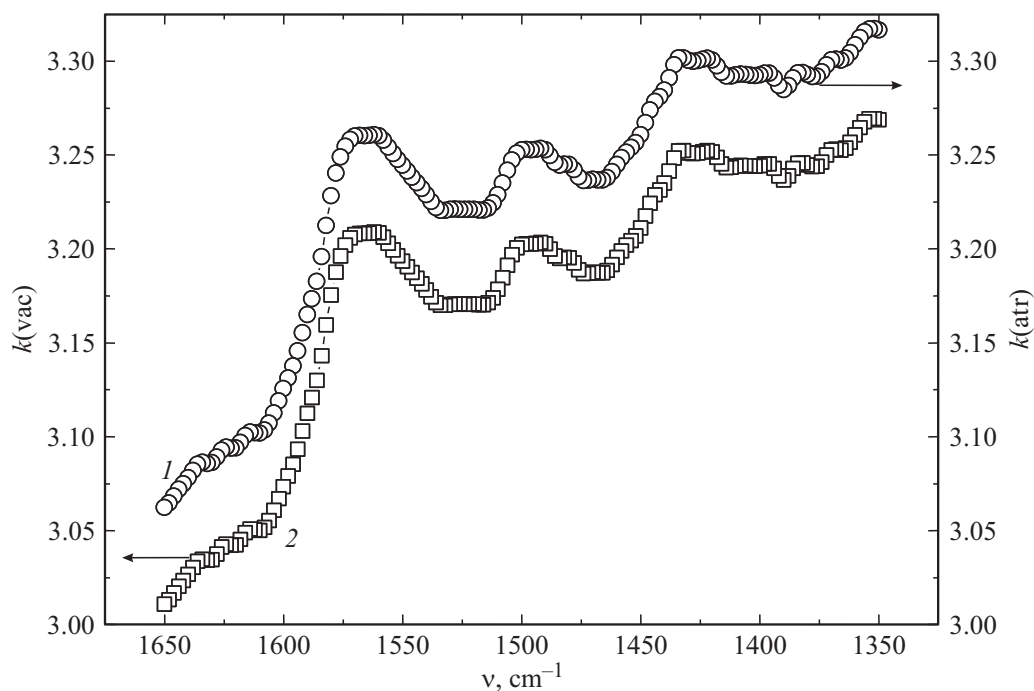


Рис. 4. Расчет оптических постоянных ПУ в модели BR с учетом включений в структуре ИКС-35 (1), вакуума (2) с объемным содержанием $f = 0.25$. (ИКС-35 — техническое название литий-халькогенидных стекол в технологии термопластичных элементов НПВО [1,3]).

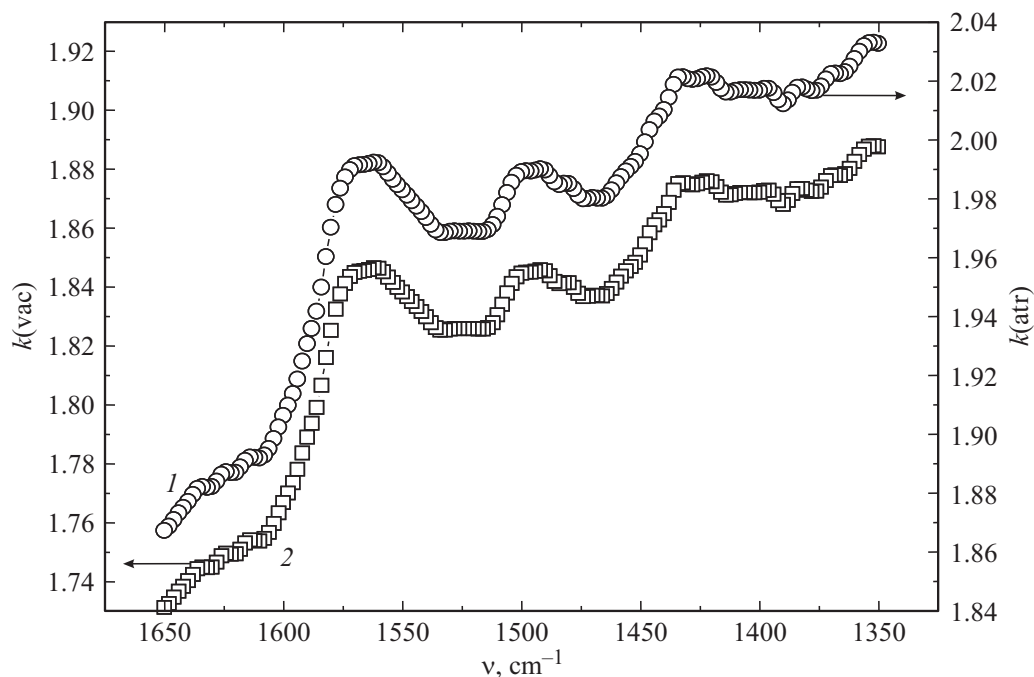


Рис. 5. Расчет оптических постоянных ПУ в модели BR с учетом включений в структуре ИКС-35 (1), вакуума (2) с объемным содержанием $f = 0$.

зависимости оптических постоянных образца ПУ, обладавшего закрытой пористостью и развитым микрорельефом естественной поверхности (рис. 2) [5,11]. Макрорельеф изучаемой в режиме *in situ* поверхности ПУ методически учитывался при регистрации спектров НПВО

с использованием термопластичных элементов [1–3]. В рамках теории эффективной среды выполнен расчет влияния микрорельефа и несплошности образца на колебательные состояния сильно поглощающих объектов. Согласно модели эффективной среды в приближениях

MG и BR, диэлектрические характеристики системы рассчитываются соответственно по уравнениям [6–8]:

$$f \frac{\varepsilon_m - \varepsilon_k}{\varepsilon_m + 2\varepsilon_k} = \frac{\varepsilon_{ef} - \varepsilon_k}{\varepsilon_{ef} + 2\varepsilon_k}, \quad (4)$$

$$f \frac{\varepsilon_m - \varepsilon_k}{\varepsilon_m + 2\varepsilon_k} = \frac{(1-f)(\varepsilon_{ef} - \varepsilon_k)}{\varepsilon_{ef} + 2\varepsilon_k}, \quad (5)$$

где ε_m , ε_k , ε_{ef} — соответственно диэлектрические постоянные матрицы, компоненты включения и композитной среды в целом, f — объемная доля компоненты включения.

Данные уравнения достаточно эффективны как для анализа оптических свойств композитных систем, так и при исследовании естественной поверхности сильно поглощающих систем в случае наличия пористости или неоднородности поверхности (например, шероховатости). В последнем случае при анализе спектров отражения предполагается, что излучение проникает в объект на незначительную глубину, и в качестве диэлектрической матрицы может быть выбрана воздушная среда, а наполнителем может служить вещество объекта. Содержание поглощающей компоненты варьировалось объемной долей компоненты включения в интервале $0 \leq f \leq 0.75$ (рис. 3). На рис. 4, 5 приведены типичные смоделированные спектры поглощения образцов ПУ в области проявления колебательной моды E_{1u} графита с содержанием поглощающей компоненты, наиболее близко отражающей концентрацию пор в реальных образцах конденсированного углерода (1–40%) [11,12]. Моделирование диэлектрических и оптических свойств реальной поверхности образцов ПУ на основе модели эффективной среды в приближении BR показало, что данная модель наиболее адекватно описывает оптические характеристики сильно поглощающих объектов. Пористость образцов уменьшает значения коэффициента поглощения экспериментально исследуемого объекта, не изменяя частот, полуширины и относительных интенсивностей полос поглощения, соответствующих внутриплоскостным колебательным модам и дефектам структуры (рис. 4, 5). В спектре отражения явно прописываются селективные полосы, соответствующие колебательным модам sp^{-2} -гибридизированного углерода (1580 cm^{-1}), дефектам структуры, обусловленным деформацией гексагональных сеток (1500 cm^{-1}), нарушениям трансляционной симметрии графитовой структуры (1350 cm^{-1}) [12,13].

В работе исследовано влияние пористости на положение, полуширину, относительную интенсивность селективных полос поглощения в области проявления колебательных мод пиролитического углерода, относящегося к sp^{-2} -гибридизированному углероду методом сопоставления экспериментальных ИК спектров отражения ПУ и теоретического расчета спектров в рамках модели эффективной среды в приближении BR. Результаты сравнения спектров показали практическое отсутствие влияния пористости на названные характеристики ИК спектров отражения пироуглерода.

Список литературы

- [1] Золотарев В.М. // Оптический журнал. 2000. Т. 67. № 4. С. 12–16.
- [2] Бехтерев А.Н., Золотарев В.М., Яковлев В.Б. // Опт. и спектр. 1985. Т. 59. Вып. 5. С. 1057.
- [3] Бехтерев А.Н., Золотарев В.М. // Оптико-механическая промышленность. 1986. № 12. С. 41.
- [4] Харрик Н. Спектроскопия внутреннего отражения. М.: Мир, 1970. 335 с.
- [5] Бехтерев А.Н., Золотарев В.М. // Опт. и спектр. 2006. Т. 101. № 6. С. 935.
- [6] Appleyard P.G. // J. Optics A: Pure Appl. Opt. 2006. V. 8. P. 101.
- [7] Forker R., Dienel T., Fritz T. // Phys. Rev. B. 2006. N 74. P. 165410(9).
- [8] Ahn J.S. et al. // Phys. Rev. B. 1995. V. 52. P. 15244.
- [9] Дичберн Р. Физическая оптика. М.: Наука, 1965. 632 с.
- [10] Борн М. Основы оптики. М.: Наука, 1973. 719 с.
- [11] Соседов В.П. и др. Свойства конструкционных материалов на основе углерода. Справочник. М.: Металлургия, 1975. 335 с.
- [12] Setton R. et al. Carbon Molecules and Materials. L.-NY.: Taylor and Fransis, 2002. 489 p.
- [13] Бехтерев А.Н. Колебательные состояния в конденсированном углероде и наноуглероде. Магнитогорск: МаГУ, 2007. 210 с.