

## ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 3

### Изучение оптических свойств

#### *Общие сведения*

**Пропускание и поглощение.** Оптические свойства стекол и других прозрачных материалов (оптических ситаллов, прозрачной керамики) являются результатом взаимодействия вещества с электромагнитным излучением. Излучение оптического диапазона охватывает следующие длины волн: от 180 до 400 нм – ультрафиолетовая область; от 400 до 740 нм – видимая часть спектра; от 740 до 50000 нм – инфракрасная область.

Спектры пропускания прозрачных материалов записываются в координатах:

$T - \lambda$ , где  $T$  – светопропускание;  $\lambda$  – длина волны, нм,  
или  $T - \nu$ , где  $\nu$  – частота, или волновое число, равное  $1 / \lambda$  ( $10^4 / \lambda$   $\text{см}^{-1}$ ), или

$D - \lambda$ , где  $D$  – поглощение или оптическая плотность ( $D = -\lg T$ ).

Для всех веществ как в аморфном, так и в кристаллическом состоянии, условие прозрачности выражается соотношением

$$hc / \lambda < \Delta E, \quad (1.26)$$

где  $h$  – постоянная Планка;  $c$  – скорость света;  $\lambda$  – длина волны падающего света;  $\Delta E$  – ширина запрещенной зоны или энергия, необходимая для переброса электронов из валентной зоны в зону проводимости.

Таким образом, энергия падающего кванта  $hc / \lambda$  должна быть меньше ширины запрещенной зоны, т. е. не вызывать возбуждения электронов.

Термин «собственное поглощение» подразумевает отсутствие поглощения, обусловленного оптической неоднородностью вещества, наличием поверхностей раздела (фазовых границ) внутри объема, присутствием красящих примесей. Граничное условие прозрачности

$$\frac{hc}{\lambda_{\text{гр}}} = \Delta E,$$

при котором энергия кванта излучения с длиной волны  $\lambda_{\text{гр}}$  окажется достаточной для возбуждения электронов с поглощением электромагнитного излучения.

Зная ширину запрещенной зоны материала  $\Delta E$ , можно вычислить граничное значение  $\lambda_{\text{гр}}$ , которое показывает, при каких значениях длин волн материал будет прозрачным, а при каких – непрозрачным по отношению к падающему свету. При значениях  $\lambda > \lambda_{\text{гр}}$  вещество прозрачно, т. к. энергия кванта  $hc / \lambda$  оказывается меньше  $\Delta E$ .

Учитывая, что  $h$  и  $c$  являются постоянными величинами (константами), можно получить соотношение между  $\Delta E$  и  $\lambda_{\text{гр}}$ :

$$\Delta E = 1237 / \lambda_{\text{гр}} \quad (1.27)$$

Для кварцевого стекла  $\Delta E = 8,1$  эВ, отсюда значение  $\lambda_{\text{гр}} = 152$  нм. Оно прозрачно в ультрафиолетовой, видимой и ИК-областях спектра ( $\lambda > 152$  нм).

Высокой прозрачностью в видимой части спектра обладают силикатные стекла и многие оксидные материалы на основе  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ , обладающие большой шириной запрещенной зоны, с высокими массами катионов.

Значение  $\lambda_{\text{гр}}$  можно ориентировочно определить по ходу спектральной кривой пропускания. Принято считать, что  $\lambda_{\text{гр}}$  соответствует пропусканию веществом 50% излучения. А зная  $\lambda_{\text{гр}}$ , можно рассчитать ширину запрещенной зоны.

Для прозрачного листового стекла толщиной 1 см пропускание  $T$  составляет 88–90%, поглощение колеблется в пределах от 0,5 до 3% в зависимости от содержания примесей.

**Избирательное поглощение (цветность).** Окрашивание твердых тел в тот или иной цвет связано с их избирательным взаимодействием с частью видимой области спектра электромагнитных волн. Если окрашенное твердое тело облучать белым цветом, часть облучения из видимой области спектра поглощается этим веществом. Возникающая при этом окраска вещества отвечает непоглощенной части облучения и соответствующим ей длинам электромагнитных волн.

Часто окраска определяется присутствием в твердом теле ионов переходных металлов. В молекулярных соединениях существуют две возможные причины появления окраски. Электромагнитные переходы между  $d$ -орбиталями ионов переходных металлов ( $d$ -переходы) – основная причина возникновения многих распространенных типов окраски неорганических соединений. С этими явлениями, например, связаны различные оттенки голубого и зеленого цвета комплексных соединений меди (II). Эффекты переноса заряда между анионом и

катионом также часто сказываются на интенсивности окраски соединений, например перманганатов (фиолетовый цвет) и хроматов (желтый цвет). В твердых телах существует еще один источник возникновения окраски – возможные электронные переходы между энергетическими зонами.

Переходы электронов с одного из внешних энергетических уровней на другой сопровождаются изменениями энергии порядка  $10^2$ – $10^3$  кДж/моль, что соответствует области волновых чисел  $10^4$ – $10^5$  см<sup>-1</sup>. Эти значения энергии лежат между ближней ИК-областью и ближней УФ-областью спектра электромагнитных волн. Поэтому такие переходы часто сопровождаются изменением окраски вещества.

Существуют четыре основных типа электромагнитных переходов:

1) перемещение электрона с локализованной орбитали одного из атомов на другую локализованную орбиталь того же атома с более высокой энергией. Полосу поглощения в спектре, отвечающую этому переходу, иногда называют экситонной полосой. К переходам этого типа относятся:

а)  $d$ – $d$ - и  $f$ – $f$ -переходы в соединениях переходных металлов;

б) переходы электронов внешних энергетических уровней в соединениях тяжелых металлов (например,  $6s$ – $6p$ -переходы в соединениях свинца (II));

в) переходы, связанные с наличием дефектов кристаллической решетки, на которых локализованы электроны и дырки (например, центры окраски – F-, F<sub>1</sub>-, V-центры и другие в галогенидах щелочных металлов);

г) переходы с участием, например, атомов серебра в фотохромных стеклах: под действием света коллоидные частицы серебра осаждаются в виде самостоятельной фазы, в которой происходят электронные переходы в восстановленных атомах серебра;

2) перемещение электрона с локализованной орбитали одного из атомов на локализованную орбиталь соседнего атома с более высокой энергией. Спектры поглощения, содержащие полосы, которые отвечают этим переходам, называют спектрами переноса заряда. Согласно спектроскопическим правилам отбора, такие переходы разрешены, и следовательно, полосы поглощения весьма интенсивны. Процессы переноса заряда обуславливают, например, интенсивную желтую окраску хроматов. В тетраэдрическом комплексном анионе CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> электрон переходит от атома кислорода к центральному атому

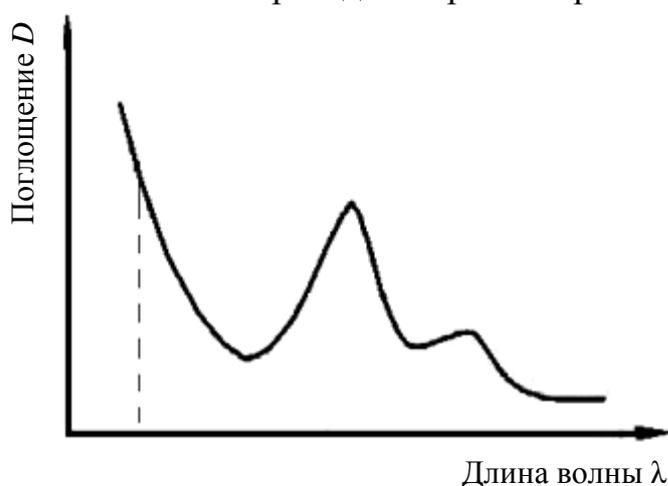
хрома. Перенос заряда осуществляется также в соединениях переходных металлов со смешанной валентностью, например в магнетите  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ;

3) перемещение электрона с локализованной орбитали одного из атомов в энергетическую зону (зону проводимости), общую для всего твердого тела. Во многих твердых веществах такие электронные переходы связаны с высокими затратами энергии. В других соединениях, например таких, в состав которых входят атомы тяжелых элементов, полосы, отвечающие этим переходам, лежат в видимой или УФ-области спектра. Эти вещества обладают фотопроводимостью, к ним относятся некоторые халькогенидные стекла;

4) перемещение электрона из одной энергетической зоны (валентная зона) в другую зону проводимости, характеризующейся более высокой энергией. Величина ширины запрещенной зоны в полупроводниках (Si, Ge и др.) может быть определена спектроскопически. Ширина запрещенной зоны типичных полупроводников составляет  $\sim 1$  эВ ( $\sim 96$  кДж/моль), что соответствует границе видимой и ИК-областей спектра электромагнитных волн (они непрозрачны).

Внешний вид типичного спектра поглощения в видимой и УФ-областях схематически показан на рис. 4.1.

Спектр характеризуется двумя основными особенностями. Выше некоторой энергии и частоты начинается интенсивное поглощение излучения. Поскольку при этом пропускание в образце падает практически до нуля (в области края поглощения), то тем самым устанавливается высокочастотная граница спектральной области. За появление в спектре края полосы поглощения ответственны переходы второго и третьего типов.



Положение края поглощения в спектре различных веществ существенно отличается. В спектрах твердых тел с ионным характером связи, имеющих свойства диэлектриков, край поглощения находится в

Рис. 4.1. Схема типичного спектра поглощения в видимой и УФ-областях (пунктир – край полосы поглощения)

УФ-области. В спектрах фотопроводящих и полупроводниковых материалов он расположен в видимой или даже ближней ИК-области.

Вторая особенность заключается в появлении широких полос поглощения при частотах меньших, чем предельная частота поглощения. Возникновение этих полос связано главным образом с электронными переходами первого типа.

Избирательным поглощением (отражением) называется такое поглощение, при котором прозрачность, или отражающая способность, материала различна для разных участков видимого диапазона спектра.

Чувствительность цветового восприятия отражена в таблице 4.1.

Таблица 1.11 – Чувствительность цветового восприятия

Цвет	Длина волны $\lambda$ , нм
Красный	760–620
Оранжевый	620–590
Желтый	590–560
Желтозеленый	560–530
Зеленый	530–500
Сине-зеленый	500–480
Синий	480–430
Фиолетовый	430–390

Спектральная характеристика для стекла и других прозрачных материалов дается обычно в виде кривой пропускания в прямоугольной системе координат, где на оси абсцисс отложена длина волны  $\lambda$ , а на оси ординат – процент пропускания падающего света  $T$ , или кривой оптической плотности  $D - \lambda$  ( $D = -\lg T$ ).

Соответственно для непрозрачных тел строится кривая в координатах: длина волны – на оси абсцисс, и процент отражения падающего света  $R$  – на оси ординат.

Известно, что цвет тела зависит от освещения. Поэтому для всех расчетов устанавливаются определенные источники освещения, для которых производится то или иное вычисление. Установлены три таких стандартных источника света, обозначаемые буквами А, В и С.

Источник А представляет собой газополную вольфрамовую лампу накаливания с цветовой температурой 2854 К, т. е. имеет желтоватый оттенок. Источник В представляет ту же лампу, но со светлосиним фильтром, приближающим желтоватое излучение лампы А к белому. Цветовая температура источника В – около 4900 К, она соответствует желтоватой фазе дневного света. Источник С также

снабжен светосиним светофильтром, но его цвет соответствует синеватым фазам дневного света. Цветовая температура источника С – около 6700 К. Белый источник света имеет цветовую температуру около 5000 К. Наиболее близким к белому является источник В. Поэтому и определение цветности обычно производят при применении источника В.

Цвета можно складывать и вычитать, т. е. несколько световых потоков можно смешать в один.

Цвет можно измерить и вычислить. опытом установлено, что если выбрать три цвета в качестве основных – красный, зеленый и синий, то подбирая их в должных соотношениях, можно составить большую часть цветов, существующих в природе. Из этих трех цветов можно получить и белый цвет.

Цвет принято выражать в трех координатах:

1) доминирующая длина волны цвета  $\lambda$  – длина волны монохроматического излучения, дающая в сумме с белым цвет, не отличимый от данного цвета;

2) чистота цвета  $P$  – относительное содержание спектрального цвета в его смеси с белым и определяется яркостями обоих излучений:

$$P = \frac{B_{\lambda}}{B_{\lambda} + B_w}, \quad (1.28)$$

где  $B_{\lambda}$  – яркость монохроматического излучения;  $B_w$  – яркость белого излучения.

Спектральные излучения имеют яркость  $P = 1$  (100%). Белый цвет –  $P = 0$ ;

3) яркость цвета  $\tau$  – количественная характеристика цвета. Она представляет собой коэффициент пропускания  $\tau$  для прозрачных стекол и коэффициент отражения  $\rho$  для непрозрачных материалов.

На основании этой колориметрической системы легко охарактеризовать каждый цвет по его фотометрическим данным. Например, цвет, имеющий показатели цветности –  $\lambda = 435$  нм,  $P = 0,99$  (99%) и  $\tau = 0,05$  (5%), представляет собой синий цвет, близкий к спектральному, но очень темный (пропускает только 5% падающего света);  $\lambda = 550$  нм,  $P = 0,05$  (5%) и  $\tau = 0,90$  (90%) – зеленый цвет, но очень близкий белому (т. е. белый с зеленоватым оттенком), яркий.

Расчеты цветовых характеристик производятся по данным спектров пропускания или отражения.

### ***Получение спектров пропускания и оптической плотности***

**Оборудование и материалы:** фотометр электрический КФК-3, образцы – пластинки с плоскопараллельными сторонами толщиной 2 мм и размером 20 × 30 мм.

Спектры пропускания или оптической плотности для прозрачных сред получают на спектрофотометрах. Фотометр электрический КФК-3 (рис. 4.2) обеспечивает измерение коэффициента пропускания в спектральном диапазоне длин волн от 315 до 990 нм. Реально спектр в видимой части спектра снимают в диапазоне от 380 до 760 нм, измеряя величину пропускания через каждые 10 нм.

В качестве образцов используются пластинки с плоскопараллельными сторонами толщиной 2 мм и размером 20 × 30 мм (при большей толщине производится перерасчет).

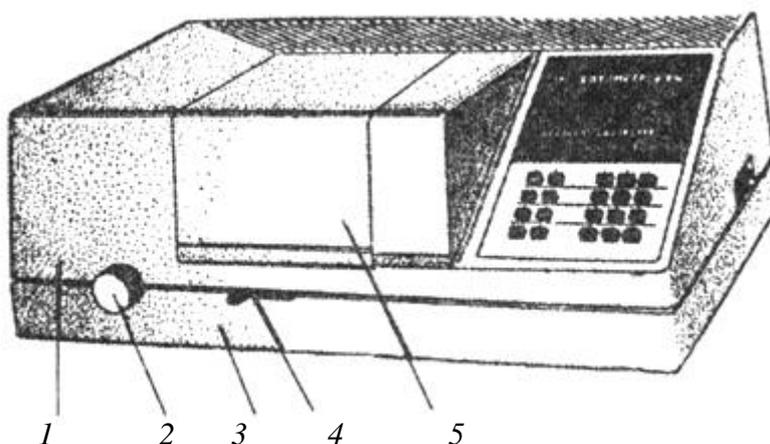


Рис. 4.2. Общий вид фотометра КФК-3:

1 – монохроматор; 2 – ручка установки монохроматического излучения требуемой длины (в нм); 4 – рукоятка установки положения кюветы относительно светового пучка (потока); 5 – кюветное отделение

**Подготовка прибора к работе.** Подсоединяют фотометр к сети 220 В и включают тумблер «СЕТЬ». Нажимается клавиша «ПУСК». Выдерживают фотометр во включенном состоянии 30 мин.

Учет нулевого отсчета  $n_0$  производят нажатием клавиши «НУЛЬ» при открытой крышке кюветного отделения. На цифровом табло справа от мигающей запятой высвечивается значение  $n_0$ , слева – символ 0. Значение  $n_0$  должно быть не менее 0,005 и не более 0,200. Если отсчет  $n_0$  не укладывается в указанные пределы, необходимо произвести установку нуля нажатием клавиши «НУЛЬ».

Работу выполняют в следующем порядке:

1) устанавливают в ближнее гнездо кюветодержателя образец стекла или другого прозрачного материала размером  $20 \times 30$  мм. Дальнее гнездо должно быть свободным;

2) устанавливают ручкой 2 длину волны (она высвечивается на верхнем цифровом табло);

3) при закрытой крышке кюветного отделения нажимают клавишу «Г» (высветится на нижнем цифровом табло). Нажимают клавиши «П» и «Е». Открывают крышку кюветного отделения и нажимают клавишу «НУЛЬ», затем закрывают крышку и нажимают клавишу «П» или «Е»;

4) устанавливают рукоятку 4 вправо до упора. Отсчет на световом табло справа от мигающей запятой соответствует коэффициенту пропускания или оптической плотности.

Для построения спектральной кривой в координатах  $T - \lambda$  измерения коэффициента пропускания производят через каждые 10 нм в спектральном диапазоне 380–760 нм;

5) по полученным данным строят спектральную кривую светопропускания или оптической плотности в соответствии с данными таблице 4.2.

Таблица 4.2 – Результаты измерений

№ образца	Толщина образца, мм	Длина волны $\lambda$ , нм	Пропускание $T$ , %	Оптическая плотность $D$

### ***Определение цветовых характеристик***

**Оборудование и материалы:** фотометр электрический КФК-3, образцы – пластинки с плоскопараллельными сторонами толщиной 2 мм и размером  $20 \times 30$  мм.

Основой для установления цветовых характеристик служат спектры пропускания в интервале длин волн от 380 до 760 нм. Поэтому на первом этапе снимают спектр пропускания опытного образца в соответствии с методикой, изложенной в подпункте 1.6.2. Для проведения расчетов цветовых характеристик пользуются трехцветным графиком, имеющим координаты  $X$  (красный),  $Y$  (зеленый),  $Z$  (синий). Такой график для источника В приведен на рис. 4.3.

Кривая линия с длинами волн от 400 до 700 нм представляет собой все спектральные цвета. Прямая, соединяющая ее концы,

соответствует насыщенным пурпурным цветам. Точка В соответствует белому цвету. Между линией спектральных цветов и точкой В располагаются линии чистоты цвета  $P$ , %.

По оси  $ZX$  откладывается значение «красной» координаты  $X$ , а по оси  $ZY$  – зеленой  $Y$ . Третья координата является их дополнением до единицы.

Зная значения  $X$  и  $Y$ , находят положение точки на диаграмме. Соединив полученную точку с точкой В и продолжив ее до пересечения с линией спектральных цветов, устанавливают величину  $\lambda$  доминирующей длины волны цвета. Чистоту цвета определяют по положению ее между двумя ближайшими кривыми.

Яркость цвета является количественной характеристикой и представляет собой коэффициент пропускания  $T$  для прозрачных стекол и коэффициент отражения  $\rho$  для непрозрачных материалов.

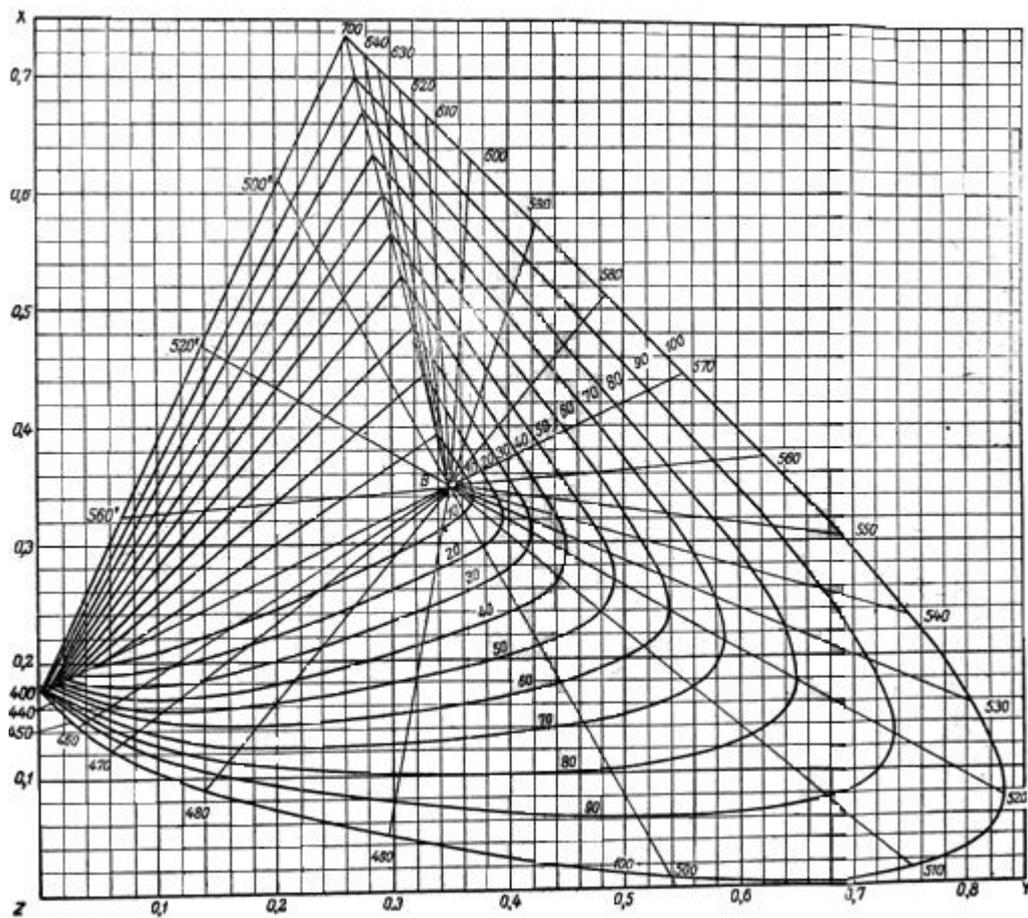


Рис. 4.3. Трехцветный график для источника В

### Вычисление цвета по спектральной кривой пропускания.

Цвет вычисляется с использованием таблиц, в которых для спектра от 380 до 760 нм через каждые 10 нм даны справочные значения величин пропускания  $K_X$ ,  $K_Y$  и  $K_Z$  для источника света В.

Для расчета используется полученная экспериментально спектральная кривая для пластинки толщиной 1 мм и по ней определяются величины пропускания через интервал 10 нм.

Полученные величины  $T$  перемножаются соответственно на  $K_X$ ,  $K_Y$  и  $K_Z$  (табл. 4.3).

Таблица 4.3– Данные для вычисления цвета тел по их кривым пропускания или отражения (по Даувальтеру) при источнике света В

$\lambda$	$K_X$	$K_Y$	$K_Z$	$\lambda$	$K_X$	$K_Y$	$K_Z$
380	3	–	14	580	8 843	8 396	16
390	13	–	60	590	9 728	7 176	10
400	56	2	268	600	9 948	5 909	7
410	217	6	1 033	610	9 436	4 734	3
420	812	24	3 899	620	8 140	3 630	2
430	1 983	81	9 678	630	6 200	2 558	–
440	2 689	178	13 489	640	4 374	1 709	–
450	2 744	310	14 462	650	2 815	1 062	–
460	2 454	506	14 085	660	1 655	612	–
470	1 718	800	11 319	670	876	321	–
480	870	1 264	7 396	680	465	169	–
490	295	1 918	4 290	690	220	80	–
500	44	2 908	2 449	700	108	39	–
510	81	4 360	1 371	710	53	19	–
520	541	5 072	669	720	26	9	–
530	1 458	7 594	372	730	12	4	–
540	2 689	8 834	188	740	6	2	–
550	4 183	9 603	84	750	2	2	–
560	5 840	9 774	38	760	2	1	–
570	7 472	9 334	21	770	1	–	–
Суммы				Всего	99 072	100 000	85 233
Координаты цвета источника					0,34 848	0,35 175	0,29 977

Величины  $\Sigma K_X T$ ,  $\Sigma K_Y T$  и  $\Sigma K_Z T$  суммируют по трем основным цветам (X, Y, Z) и берут их относительные величины делением каждой из них на общую сумму. По этим коэффициентам находят соответствующий цвет и его чистоту.

Делением величин  $\Sigma K_Y T$  на 1000 находят яркость цвета.

Аналогичный расчет производится для непрозрачных материалов по их кривой отражения.

На основе полученных спектральных кривых расчет координат цветности можно осуществить путем обработки данных на компьютере с помощью прикладной программы «Color».

Для непрозрачных твердых тел снимают спектры отражения. Такие спектры можно получить с помощью спектрофотометра СФ-18.

Одним из современных спектрофотометров, позволяющим снимать как спектры пропускания, так и спектры отражения, является МС-122 СОО «Проскан. Специальные инструменты», снабженный персональной ЭВМ. В этом случае цветовые характеристики (значения  $X$  и  $Y$ ) получаются автоматически с помощью компьютерной обработки получаемых спектральных данных. Дальнейшее определение доминирующей длины волны и чистоты цвета также производится с помощью цветового графика.