

Materiałoznawstwo optyczne

**ZMIANA PRZEPUSZCZALNOŚCI MATERIAŁÓW OPTYCZNYCH POD
WPŁYWEM DZIAŁANIA CZYNNIKÓW ZEWNĘTRZNYCH**

+

SZKŁA BARWNE

+

SZKŁO OPTYCZNE TECHNICZNE

- „Materiałoznawstwo optyczne i optoelektroniczne”, A. Szwedowski, R. Romaniuk, WNT, 2009

SZKŁA OPTYCZNE TECHNICZNE

Szkło na podłoża zwierciadeł optycznych

- mały współczynnik rozszerzalności termicznej (duża trwałość kształtu)
- szkło krzemionkowe (modyfikowane), szkło krzemionkowe tytanowe, dewitryfikaty
- Pyrex, E6, Vycor, Timpex, ULE

Szkło oftalmiczne

- szkło przeznaczone na soczewki okularowe: duży współczynnik załamania przy jednocześnie małej gęstości materiału (lekkość)
- chromatyzm możliwie mały
- aspekty użytkowe : twardość materiału, duża odporność na zarysowania, wytrzymałość mechaniczna
- ch-ka spektralna istotna w szklach barwionych, przeciwsłonecznych, fotochromowych;
- wsp. Załamania i dyspersja określane dla zielonej linii spektralnej rtęci e
- gęstość, wsp. rozszerzalności cieplnej, odporność chemiczna
- najczęściej dodatkowo utwardzane

SZKŁA OPTYCZNE TECHNICZNE

Szkło techniczne

- wyroby użytkowe np. szkło taflowe
- Ch-ki optyczne ograniczają się do podstawowego współczynnika załamania i przepuszczania, lepiej opisane są właściwości mechaniczne i termiczne
- niektóre szkła techniczne są hartowane termicznie lub chemicznie, co poprawia ich właściwości mechaniczne, lecz utrudnia obróbkę powierzchni

SZKŁA BARWNE - BARWA

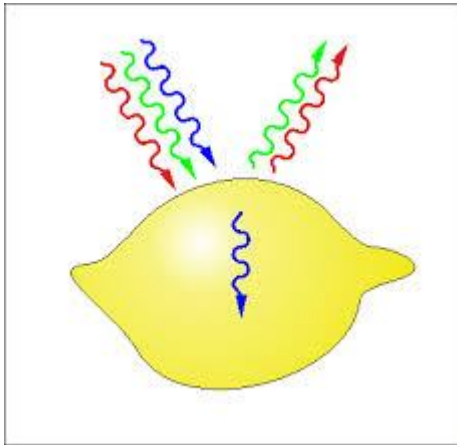
Barwa - Selektywna absorpcja lub odbicie światła powodująca wyeliminowanie części promieniowania prowadzi do odczucia barwy (oko ludzkie)

Zakres absorpcji światła w zakresie widzialnym i barwa substancji

Zakres absorbowanego promieniowania, nm	Barwa substancji
400-450	żółta
400-565	pomarańczowa
400-610	czzerwona
450-650	purpurowa
500-700	niebieska
400-450, 565-700	zielona

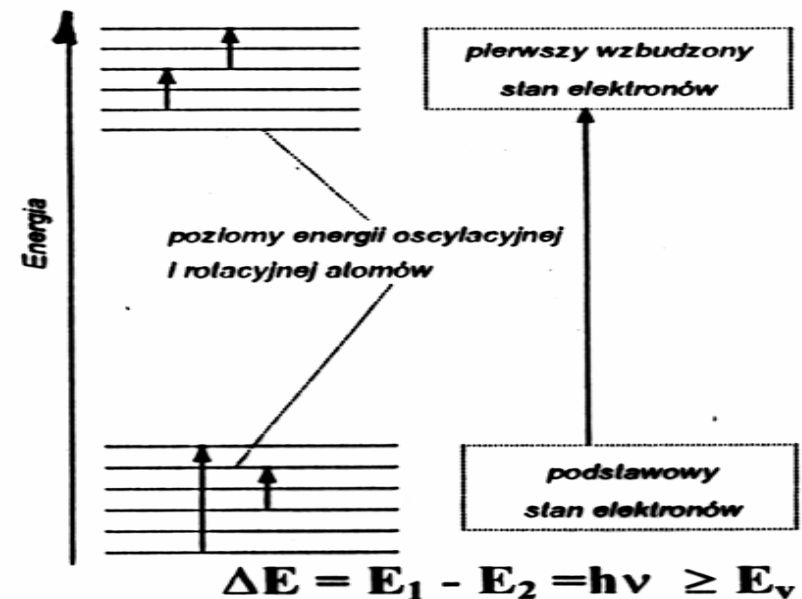
SZKŁA BARWNE - BARWA

ODBICIE



ABSORPCJA

Absorpcja fotonów zachodzi przez wzbudzenie (przejście) układów energetycznych w materiale do wyższych stanów energetycznych (atomów, jonów, elektronów)



SZKŁA BARWNE - BARWA

I. METALE

- ✓ Dla metali przy braku przerwy energetycznej możliwe jest pochłanianie kwantów energii promieniowania praktycznie w całym zakresie promieniowania widzialnego
- ✓ Metale są więc nieprzeźroczyste dla światła widzialnego
- ✓ Niektóre metale mogą mieć barwę wskutek selektywnego odbicia światła (złoto, miedź)

II. PÓŁPRZEWODNIKI

- ✓ W typowych półprzewodnikach szerokość przerwy energetycznej wynosi 1-4 eV co odpowiada długości światła widzialnego.
- ✓ Półprzewodniki są więc nieprzeźroczyste dla światła widzialnego natomiast przeźroczyste dla podczerwieni.

III. IZOLATORY

- ✓ Czyste (stechiometryczne) kryształy jonowe i kowalencyjne posiadają wielkość przerwy energetycznej > 10 eV co czyni je przeźroczystymi dla światła widzialnego.
- ✓ W polikryształach następuje absorpcja światła na tych elementach mikrostruktury (ziarna, pory), które posiadają wymiary większe od długości światła (0,4 - 0,7 μm)
- ✓ W praktyce polikryształy ceramiczne są nieprzeźroczyste barwy białej.

SZKŁA BARWNE - BARWA

Barwa to wrażenie psychiczne wywołane w mózgu człowieka, gdy oko odbiera promieniowanie z zakresu światła, a dokładnie fal świetlnych. Wrażenie barwy jest wynikiem impulsów w mózgu, które docierają do niego przez układ pręcików i czopków.

Trzy elementy niezbędne do zobaczenie barwy:

- a) Światło – skład widmowy promieniowania świetlnego oraz ilość energii świetlnej
- b) Obiekt - oddziałuje z promieniowaniem
- c) Obserwator – cechy osobnicze, np. samopoczucie, nastrój, stan zdrowia; technicznie nieidentyfikowany

BARWA: odcień, nasycenie i jasność!

Kolor	Długość fali (10^{-9}m)	Częstotliwość Thz (10^{12}Hz)
Czerwony	~ 625-740	~480-405
pomarańczowy	~ 590-625	~510-480
Żółty	~565-590	~530-510
Zielony	~520-565	~580-530
Cyjan	~500-520	~600-580
Niebieski	~450-500	~670-600
Indygo	~430-450	~700-670
Fioletowy	~380-430	~790-700



$$a = \int_{380}^{780} \bar{x}(\lambda) I(\lambda) d\lambda$$

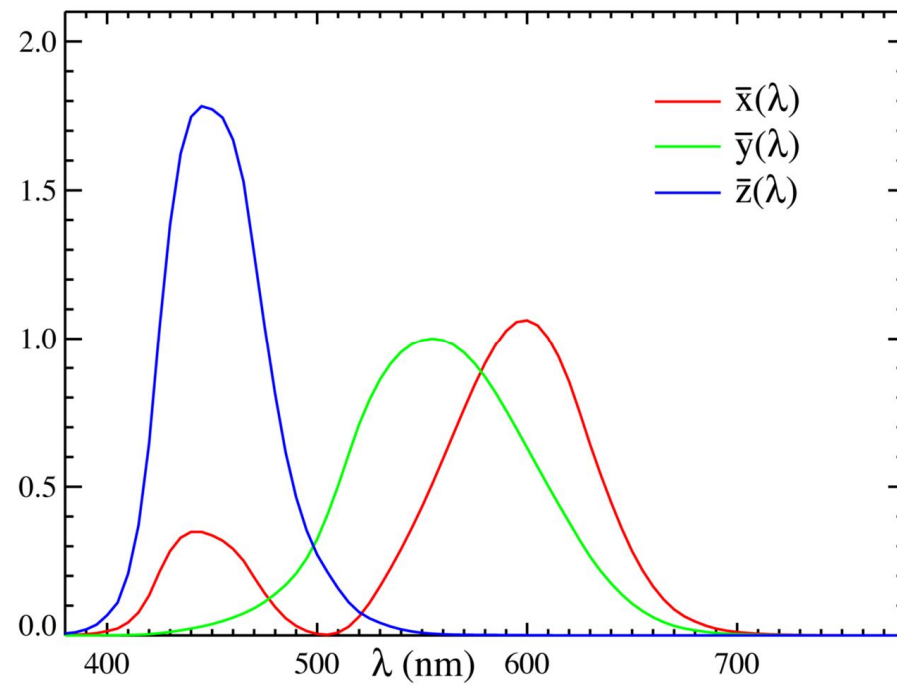
$$b = \int_{380}^{780} \bar{y}(\lambda) I(\lambda) d\lambda$$

$$c = \int_{380}^{780} \bar{z}(\lambda) I(\lambda) d\lambda$$

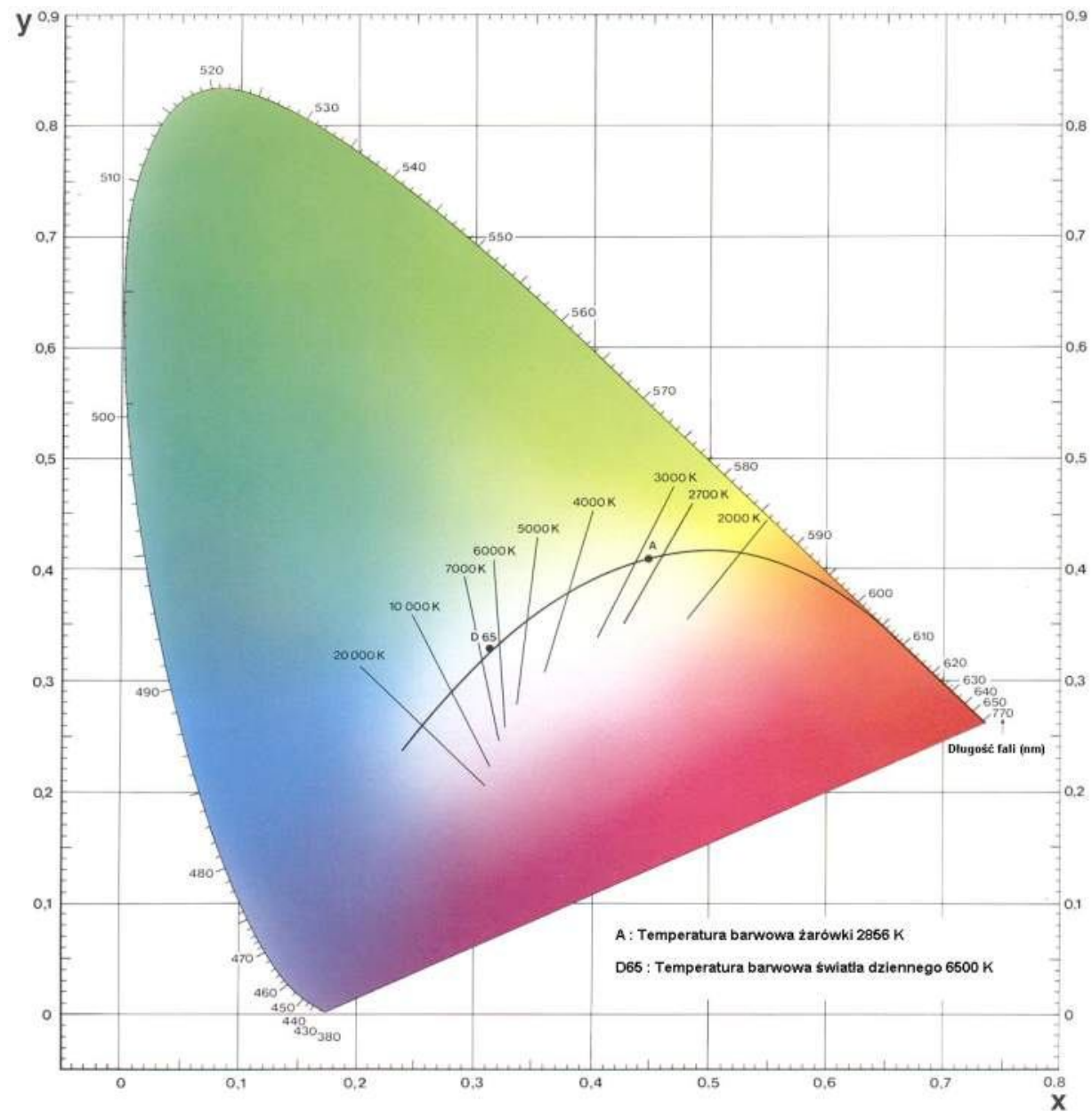
$$x = \frac{a}{a + b + c},$$

$$y = \frac{b}{a + b + c},$$

$$z = \frac{c}{a + b + c}.$$



Trójkąt barw



SZKŁA BARWNE

- Współczynnik gęstości optycznej: $D = -\log T$
- Gęstość optyczna D:
$$D = a \cdot c \cdot l \quad (\text{prawo Beera})$$
- Absorpcja selektywna (pochłanianie wybiórcze)
- Barwa szkła: prosta lub złożona
- Barwa zależy od barwników rozpuszczonych w szkłe jak również od rodzaju źródła światła padającego i przechodzącego przez dane szkło
 - A – żarówka wypełniona gazem, z włóknem wolframowym, o sile światła równym światłu emitowanemu przez ciało doskonale czarne o temp. $T=2854^{\circ}$
 - B – ciało czarne w temp. $T=4500^{\circ}$; odpowiada ono w przybliżeniu światłu dziennemu przy bezsłonecznym niebie
 - C – ciało czarne w temp $T=6500^{\circ}$ odpowiadającemu bezpośredniemu światłu słonecznemu.

SZKŁA BARWNE - BARWA

Mechanizmy powstawania barwy wiążą się z występowaniem w izolatorze centrów barwnych. Są to występujące w materiale lokalne dodatkowe poziomy energetyczne, które mogą absorbować światło w zakresie widzialnym. Zagadnienia te są bardzo ważne praktycznie dla pigmentów, szkła, szkliv ceramicznych, kryształów do laserów itp..

Typy centrów barwnych:

- I) Domieszki metali grup przejściowych
- II) Defekty punktowe w kryształach

SZKŁA BARWNE

Klasyfikacja barwników masy szklanej:

- Grupa A – barwniki nie tworzące w szkłe swoistej fazy, roztworzone w nim w postaci atomów lub cząsteczek mniejszych od 1 nm (nie wykazują efektu Tyndala), charakteryzuje je przepuszczalność promieni krótszych
 - Atomowe (metale w rozproszeniu atomowym)
 - Cząsteczkowe (np. FeS)
- Grupa B – barwniki tworzące w szkłe swoistą fazę, w postaci zawiesiny w szkłe cząstek wielkości 1-500 nm, które zwiększając się stale powodują poprzekroczeniu określonej wielkości zmętnienie oraz efekt Tyndala
 - Krystaliczne (np. kryształy złożonych związków S, Se, Cd w rubinie selenowym)
 - Koloidalne - metale w rozproszeniu koloidalnym (Ag, Cu, Se)(np. zawiesina złota w rubinie złota)

SZKŁA BARWNE

Barwa szkła może powstać w wyniku:

1. Selektywnego pochłaniania światła

- Barwniki jonowe i cząsteczkowe (pierwiastki bloku d: Fe, Co, Ni, Mn, Cr, Ti, Cu i inne, pierwiastki bloku f: Nd, Pr, Ce i inne, cząsteczkowe: FeS)
- defekty

2. Selektywnego rozpraszania światła

- Zawiesina cząstek o wymiarach 1-200 nm: Ag, Au, Cu, Cu₂O, Se, CdS, CdSe

SZKŁA BARWNE

Mechanizm barwienia

1. Przy pomocy barwników jonowych

- Różnica energetyczna pomiędzy rozszczepionymi orbitalami d lub f odpowiada zakresowi światła widzialnego i jest skwantowana, stąd selektywna absorpcja światła przy wzbudzeniu elektronowym i efekt barwny
- W przypadku barwników jonowych barwa szkła zależy od:
 - a) Rodzaju jonu
 - b) Stopnia utlenienia
 - c) Liczby koordynacyjnej jonu w szkłe (LK=4;6)

2. Przy pomocy zawiesiny cząstek

- Za zjawisko barwy odpowiedzialne jest selektywne rozproszenie światła w wyniku

zjawisk: załamania, odbicia i dyfrakcji promieniowania.

- Rozmiary cząstek zawiesiny – około 200 nm
- Rozproszenie wynika głównie z dyfrakcji

Surowce do barwienia i mącenia masy szklanej

barwa	barwniki lub substancje mączące
zielona	Związki żelaza i chromu
niebieska	Związki kobaltu(II) i miedzi(II)
różowa	selen i jego związki, chlorek złota (III)
brunatna	związki żelaza z manganem, grafit, koks, trociny
fioletowa	związki manganu, także z dodatkiem selenu
dymna	związki niklu z żelazem i manganem
żółta	związki kadmu, siarki, ceru, tytanu, srebra
czerwona	miedź metaliczna, związki miedzi(I), selen i związki selenu, złoto metaliczne i jego sole, związki antymonu
czarna	związki manganu lub kobaltu w większej ilości
opalowa (biała)	Fluoryt, kriolit, arszenik, fluorokrzemian sodu, mączka kostna

Zmiana przepuszczalności optycznej:

- promieniowania świetlnego (fototropowość, fotochromowość)
- promieniowania jonizującego
- ciepła (termotropowość, termochromowość)

Efekty:

- zmiana współczynnika przepuszczania światła (opisane charakterystyką spektralną światła)
- reakcja odbiornika światła (np. Oka lub detektora fotoelektrycznego)

Inne kryteria oceny:

- czas trwania

Przykładowe zastosowania:

- holografia
- szkła dozymetryczne
- ochrona wzroku przed promieniowaniem słonecznym, lusterka fotochromowe
- optyczne magazyny pamięci masowej
- produkcja elementów optoelektronicznych i cienkich światłoczułych filmów.



ŚWIATŁOCZUŁOŚĆ MATERIAŁÓW OPTYCZNYCH

Podział materiałów światłoczułych:

1. Występuje wzbudzenie elektronowe i towarzysząca mu reakcja chemiczna (fotochemiczna):
 - Reagują cząstki bezpośrednio wzbudzone (materiały fotochromowe i fotopolimery)
 - Reagują kryształy
2. Wzbudzeniu elektronowemu nie towarzyszy reakcja chemiczna, a energia tego wzbudzenia „jest tracona na ciepło
3. Nie zachodzi wzbudzenie elektronowe (zbyt mała energia światła), lecz fononowe oscylacyjne, które pod wpływem energii cieplnej ośrodka prowadzi do zmian jego właściwości (choletserole, związki termochromowe)

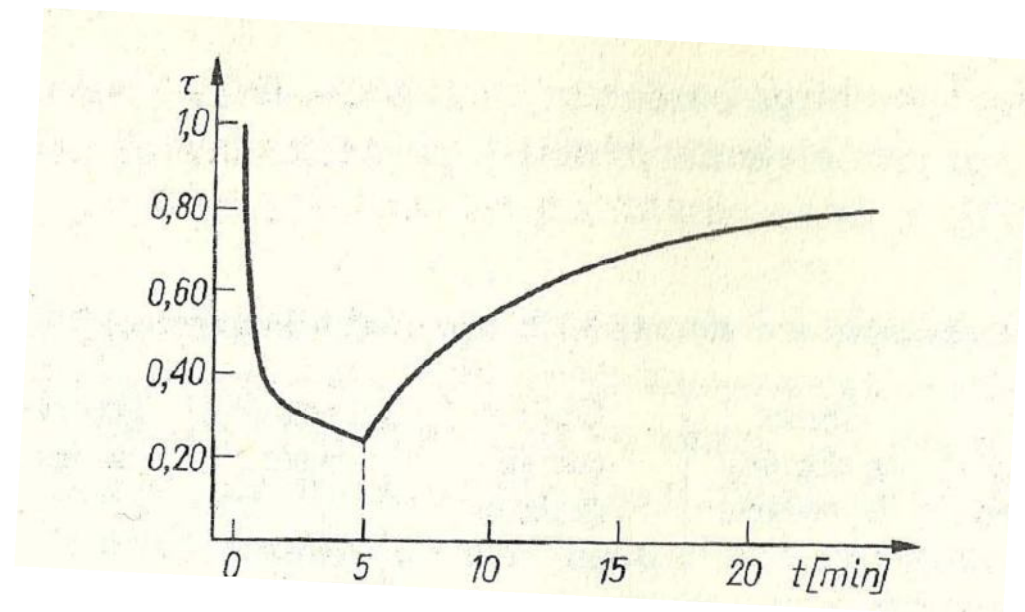
ŚWIATŁOCZUŁOŚĆ MATERIAŁÓW OPTYCZNYCH

Efekt fototropowy

1. Nieodwracalna reakcja chemiczna w halogenkach srebra prowadzące do wydzielania atomów srebra
2. Odwracalna reakcja chemiczna, w wyniku której:
 - W związkach organicznych powstaje inny związek
 - W kryształach z centrami barwnymi następuje przeniesienie optycznie wzbudzonych elektronów z centrów jednego typu do centrów innego typu;
 - W szklach fotochromowych następuje rozpad związków halogenków srebra.

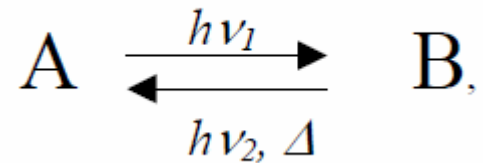
Szklą fototropowe (fotochromowe):

- Zawierają zawieszinę kryształków halogenków srebra, które pod wpływem naświetlania nadfioletowego zachodzi odwracalna reakcja chemiczna



SZKŁA FOTOCHROMOWE

- Fotochromizm – bistabilność, fotoindukowana, odwracalna zmiana struktury chemicznej związku chemicznego, związana ze zmianą stanu energetycznego cząsteczki, a zatem ze zmianą elektronowego widma absorpcyjnego.



- Bistabilność - istnienie dwóch różnych form (stanów), mogących wzajemnie w siebie przechodzić pod wpływem wymuszającego oddziaływania czynnika zewnętrznego.

SZKŁA FOTOCHROMOWE

- Fotochromizm, związany z odwracalnym, indukowanym przez światło procesem fotochemicznym, którego efektem jest zmiana barwy substancji, występuje w różnych materiałach, zarówno organicznych, jak i nieorganicznych, stałych (krystalicznych i szklistych) oraz ciekłych. Odwracalność procesu jest tutaj kryterium najważniejszym, bowiem reakcje nieodwracalne stanowią istotę reakcji fotochemicznych.
- Nieorganiczne ciała – izolatory lub półprzewodniki o szerokiej przerwie energetycznej.
- Fotochromizm odwrotny – wybielanie pod wpływem światła UV.
- Powrót do stanu wyjściowego - działanie termiczne (wymuszone lub samoistne) lub chemiczne, często towarzyszy reakcja fotochemiczna

SZKŁA FOTOCHROMOWE

- Fotochromizm jest z definicji procesem nieniszczącym, ale często równolegle do reakcji fotochromowej zachodzą pewne reakcje uboczne (fotodegradacja). Jest to związane z tym, że reakcji fotochromowej towarzyszy zawsze przegrupowanie wiązań chemicznych, co ogranicza liczbę cykli reakcji fotochromowych.
- Ogranicza to liczbę cykli reakcji fotochromowych (cykl obejmuje zamianę formy A w P oraz przejście powrotne. Taka utrata zdolności fotochromowych materiału w czasie nazywana jest jego zmęczeniem.

SZKŁA FOTOCHROMOWE

Odmiany chromotropizmu ze względu na zewnętrzne czynniki indukujące reakcje chromowe:

- solwatochromizm
- piezo- i barofotochromizm
- fotochromizm sorpcyjny
- elektrofotochromizm
- magnetofotochromizm

Mechanizmy odpowiedzialne za istnienie zjawiska fotochromizmu:

- izomeryzacja *trans-cis*
- tautomeryzacja walencyjna: otwarcie lub zamknięcie pierścienia cyklicznego
- reakcje przeniesienia elektronu
- reakcje redox.

SZKŁA FOTOCHROMOWE

- Zatem termodynamicznie stabilna forma wyjściowa A przechodzi w fotoprodukt P pod wpływem promieniowania elektromagnetycznego (światła)
- Zdecydowana większość związków fotochromowych ma formę wyjściową A bezbarwna lub delikatnie zabarwiona na żółto. Fotoprodukt P jest wówczas barwny (czerwony, niebieski) i mówi się o fotochromizmie dodatnim. Jeśli $\lambda_{\max}(A) > \lambda_{\max}(P)$, to fotochromizm nazywa się ujemnym lub odwrotnym. Wówczas substancja fotochromowa jest początkowo barwna, a wybiela się po naświetleniu promieniowaniem nadfioletowym.

ŚWIATŁOCZUŁOŚĆ MATERIAŁÓW OPTYCZNYCH

Solaryzacja

- zmiana przepuszczalności świetlnej w wyniku reakcji jonowych występujących pod wpływem naświetlania promieniowaniem widzialnym
- wada: najczęściej zachodzi w sposób naturalny pod wpływem promieni słonecznych, niepożądany efekt w szklach neodymowych (laserowych)

Promieniowanie laserowe

- o dużej gęstości energii, wywołuje w materiałach optycznych wiele zmian, także zmiany charakterystyki spektralnej przepuszczania: może powodować wzrost absorpcji, a może nastąpić zjawisko odwrotne tj. zwiększenie przepuszczalności;
- krótkofalowe – powoduje efekt solaryzacji

DZIAŁANIE PROMIENIOWANIA JONIZUJĄCEGO

- rentgenowskie, elektronowe, protonowe, neutronowe, podobnie promieniowanie UV o bardzo dużej energii
- powoduje defekty ujawniające się jonizacją, pułapkowaniem elektronów, pułapkowaniem dziur, zerwaniem mostków tlenowych (w szkłe krzemionkowym)
- wywołuje zmiany przepuszczalności i zabarwienia materiałów optycznych
- w szkłe barwnym filtrowym – powoduje zmiany barwy (redukcja, zmiana wartościowości, zmiana rozproszenia barwnika, krystalizacja)
- ograniczenie zabarwienia wywołanego przez promieniowanie – obecność jonów wielowartościowych np. Jonów ceru. Dwutlenek ceru zabezpiecza szkło przed skutkami promieniowania rentgenowskiego protonowego i elektronowego, natomiast nie przez promieniowaniem neutronowym.
- intensywność promieniowania zależy : doza promieniowania, jego energia i natężenie oraz skład chemiczny napromieniowanego materiału.
- oznaczenie szkieł uodpornionych na promieniowanie zawiera liczbę 100 w symbolu szkła lub litera G
- niepożądany efekt towarzyszący naświetlaniu elementów optycznych neutronami podczas uzyskiwania gradientowych zmian współczynnika załamania.

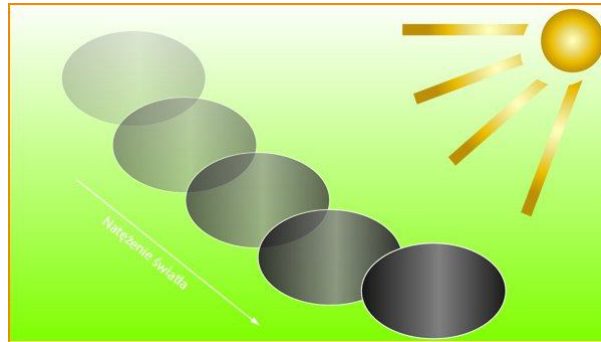
TERMICZNE PRZYCZYNY ZMIAN PRZEPUSZCZALNOŚCI

- usunięcie efektów napromieniowania krótkofalowego
 - działanie termiczne może spowodować przesunięcie krzywej spektralnej przepuszczania np. w stronę fal dłuższych (termochromowość) (np. Szkła filtrów absorpcyjnych)
 - szczególny wpływ temperatury – półprzewodniki, wywołuje zwiększenie liczby swobodnych elektronów i dziur co wpływa na zmniejszenie przepuszczalności.
 - substancje termochromowe mogą być wykorzystywane do rejestracji holograficznych (podobnie jak ciekłe kryształy).
-
- wzrost temperatury powoduje zawężenie spektralnego zakresu przepuszczalności,
 - trzy mechanizmy zmian przepuszczalności pod wpływem temperatury: zmiana krawędzi krótkofalowej w obecności trójtlenku żelaza, zmiana polaryzowalności tlenu, rozszczepienie mostków wodorotlenkowych

SZKŁA FOTOCHROMOWE

Zastosowania

- optyka oftalmiczna



- Szkła mineralne i organiczne