

Optische Isotropie von Festkörpern – Die Klärung eines Missverständnisses

Thomas G. Mayerhöfer*, Ralf Keding**, Zhijian Shen***, Janice L. Musfeldt****

*Institut für Physikalische Chemie, Lessingstraße 10, 07743 Jena

**Otto-Schott-Institut für Glaschemie, Fraunhoferstraße 6, 07743 Jena

***Department of Inorganic Chemistry, Stockholm University, Sweden

****Department of Chemistry, University of Tennessee, Knoxville, USA

<mailto:Thomas.Mayerhoefer@uni-jena.de>

Ist ein Medium optisch isotrop, so ist deshalb im Allgemeinen noch nicht automatisch die Charakterisierung seiner optischen Eigenschaften mit einer skalaren dielektrischen Funktion möglich. Falls doch, kann deren Dispersion in der Regel nicht mit einfachen Modellen beschrieben werden.

1 Einführung

Unter dem Begriff „optische Isotropie“ wird allgemein verstanden, dass ein Material mit einer skalaren dielektrischen Funktion charakterisiert werden kann. Weiterhin nimmt man gemeinhin an, dass sich die Dispersion dieser dielektrischen Funktion mit einfachen Modellen wie z.B. mit dem klassischen Modell des gedämpften harmonischen Oszillators beschreiben lässt [1]. Wie wir im Folgenden zeigen, sind beide Annahmen nur in speziellen Fällen korrekt. Dies kann bereits aus der Existenz eines optischen Domänen-Größen-Effekts abgeleitet werden. Dieser Effekt tritt für Medien auf, die aus zufällig orientierten, optisch anisotropen Domänen bestehen. Beispiele für solch isotrope Medien sind polykristalline Materialien, Flüssigkeitskristall-Elastomere, aber auch Gläser.

2 Domänen-Größen-Effekt am Beispiel polykristalliner Fresnoits ($\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$)

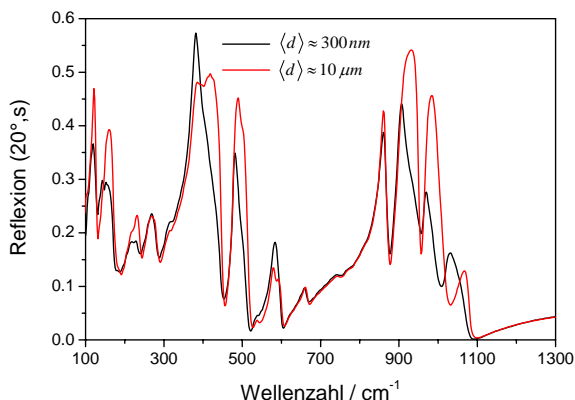


Abb. 1 Domänen-Größen-Effekt am Beispiel zufällig orientierten, polykristallinen Fresnoits (Einfallende Strahlung s-polarisiert, $\langle d \rangle$ ist der mittl. Kristallitdurchmesser).

Laut Röntgenbeugungs- und Röntgengoniometrie-Untersuchungen sind beide Proben, deren Spektren in Abb. 1 gezeigt werden, zufällig orientiert und bestehen ausschließlich aus der gleichen Kristallphase. Die spektralen Unterschiede sind also nicht

auf eine Vorzugsorientierung oder das Vorliegen von Polymorphismus zurückzuführen.

Der Größen-Effekt wurde zuerst an Hand der polykristallinen Hochtemperatur-Supraleiter in der Literatur beschrieben [2]. Die Existenz eines solchen Effekts wie in Abb. 1 illustriert, wirft die Frage auf, ob sich der dielektrische Tensor des Materials etwa auf zwei verschiedenen Wegen zum Skalar reduziert, was allerdings, wie im Folgenden gezeigt wird, nicht der Fall ist.

3 Simulation der Spektren für $d > \lambda/10$

Laut Doll et al. lässt sich das Spektrum eines polykristallinen Materials mit Domänengröße $d > \lambda/10$ durch eine Mittelung der Reflexion $R(\Omega)$ des entsprechenden Einkristalls oder einer Domäne über alle möglichen Orientierungen Ω simulieren [2]:

$$\langle R(\alpha) \rangle = \frac{2}{\pi^2} \int_{\varphi=0^\circ}^{\varphi=90^\circ} \int_{\theta=0^\circ}^{\theta=180^\circ} R(\alpha, \varphi, \theta) d\varphi d\theta \quad (1)$$

Fresnoit ist optisch einachsig. Die Lage der optischen Achse kann daher mit den beiden aus den Kugelkoordinaten bekannten Winkeln φ und θ charakterisiert werden (α ist der Einfallswinkel).

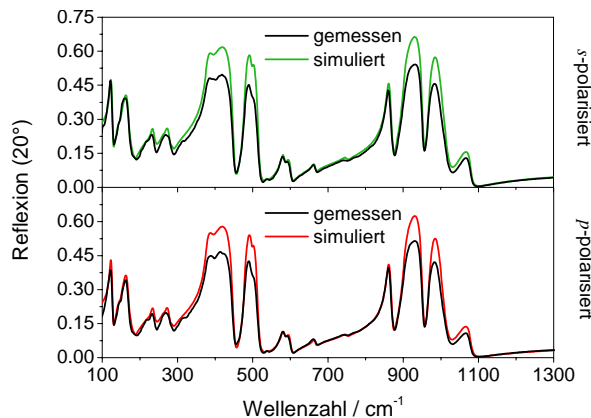


Abb. 2 Vergleich zwischen experimentellen und nach Gleichung (1) unter Verwendung von Einkristalldaten simulierten Spektren für $d > \lambda/10$.

Abb. 2 zeigt einen Vergleich zwischen gemessenen und modellierten Spektren für s- und p-Polarisation. Aus der exzellenten Übereinstimmung lässt sich folgern, dass Doll's Ansatz korrekt ist.

Für obige Simulation wurde erstmals ein 4x4-Matrix Formalismus von Yeh verwendet [3]. Dieser erlaubt auch die Modellierung solcher Experimente, die mit einem zusätzlichen Polarisator (Analytator) hinter der Probe durchgeführt werden. Für diese Experimente folgt nach Gleichung (1), dass die Kreuzpolarisation (Analytator senkrecht zum Polarisator) für $d > \lambda/10$ größer als Null sein muss, da R_{sp} und R_{ps} nur für prinzipielle Orientierungen gleich, sonst aber immer größer als Null sind (Anisotropie des Einkristalls vorausgesetzt) [4]. Diese Annahme wird durch Vergleich der modellierten und gemessenen Kreuzpolarisationsspektren bestätigt (siehe Abb. 3).

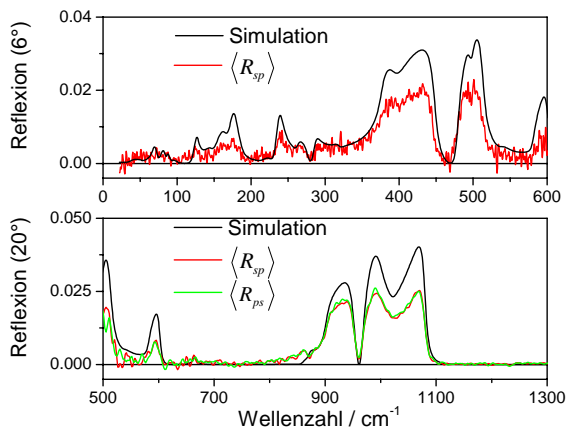


Abb. 3 Vergleich zwischen experimentellen und nach Gleichung (1) mit Einkristalldaten simulierten Kreuzpolarisations-Spektren ($d > \lambda/10$).

Damit ist offensichtlich, dass sich die optischen Eigenschaften solcher Materialien trotz Isotropie nicht mit einer dielektrischen Funktion charakterisieren lassen.

4 Simulation der Spektren für $d < \lambda/10$

Die optischen Eigenschaften von isotropen Medien mit $d < \lambda/10$ können tatsächlich mit einer skalaren dielektrischen Funktion charakterisiert werden.

Nimmt man an, dass sich die Dispersion mit dem klassischen Modell gedämpfter harmonischer Oszillatoren beschreiben lässt, so ergibt sich aus Gleichung (2), dass diese Annahme der Annahme einer arithmetischen Mittelung der prinzipiellen dielektrischen Funktionen ϵ_a , ϵ_b und ϵ_c äquivalent ist, da die Domänen selbst optisch anisotrop sind und die Summe der Beiträge der Oszillatoren zur dielektrischen Funktion damit in drei Teile zerfällt.

$$\begin{aligned} \langle \epsilon(\tilde{\nu}) \rangle &= \langle \epsilon_\infty \rangle + \sum_{i=1}^N \frac{S_i^2}{(\tilde{\nu}_i^2 - \tilde{\nu}^2) - i\tilde{\nu}\gamma_i} = \\ &= \langle \epsilon_\infty \rangle + \sum_{i=1}^{N_a} \frac{S_{ia}^2}{(\tilde{\nu}_{ia}^2 - \tilde{\nu}^2) - i\tilde{\nu}\gamma_{ia}} \\ &\quad + \sum_{i=1}^{N_b} \frac{S_{ib}^2}{(\tilde{\nu}_{ib}^2 - \tilde{\nu}^2) - i\tilde{\nu}\gamma_{ib}} \\ &\quad + \sum_{i=1}^{N_c} \frac{S_{ic}^2}{(\tilde{\nu}_{ic}^2 - \tilde{\nu}^2) - i\tilde{\nu}\gamma_{ic}} \quad (2) \\ &\triangleq \frac{1}{3}\epsilon_a(\tilde{\nu}) + \frac{1}{3}\epsilon_b(\tilde{\nu}) + \frac{1}{3}\epsilon_c(\tilde{\nu}) \end{aligned}$$

Die Stichhaltigkeit dieses Ansatzes zur Mittelung lässt sich wiederum durch den Vergleich des aus Einkristalldaten modellierten Spektrums mit dem experimentellen Spektrum überprüfen (siehe Abb. 4).

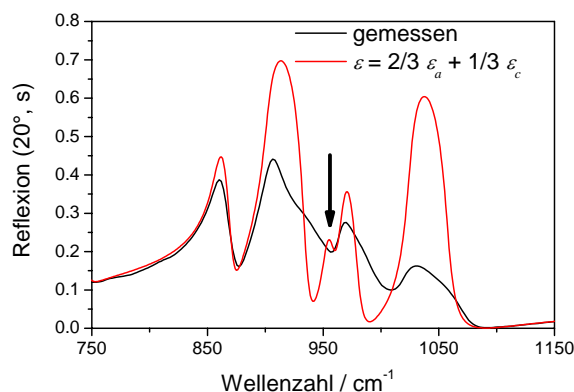


Abb. 4 Experimentelles ($d < \lambda/10$) und mit Hilfe der arithmetischen Mittelung (Gleichung (2)) aus Einkristalldaten simuliertes Spektrum.

Offensichtlich ist die arithmetische Mittelung nur in Bereichen mit geringer Anisotropie der Domänen ($750 - 870 \text{ cm}^{-1}$) anwendbar. Damit ist gezeigt, dass die Dispersion einer gemittelten dielektrischen Funktion in der Regel nicht mit einfachen Modellen simuliert werden kann. Unter optischer Isotropie sollte daher nur verstanden werden, dass die optischen Eigenschaften nicht von der Orientierung des Mediums abhängig sind.

Literatur

- [1] M. Born and E. Wolf, *Principles of Optics*, Pergamon, Oxford (1999)
- [2] G. L. Doll et al., Infrared Anisotropy of $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_{4-y}$, *Phys. Rev. B* **36**, 8884 – 8887 (1987)
- [3] P. Yeh, *Optical waves in layered media*, Wiley, New York (1988)
- [4] T.G. Mayerhöfer, Z. Shen, R. Keding, T. Höche, Modelling IR-spectra of single-phase polycrystalline materials with random orientation – Supplementations and Refinements for optically uniaxial Crystallites, *Optik* **114**, 351 – 359 (2003)