

PROPRIETA' OTTICHE.

Il vetro è un materiale molto utilizzato in ottica perché è facile da produrre e ha buone proprietà ottiche. D'altra parte i monocristalli hanno anch'essi buone proprietà ottiche ma sono difficili da produrre e invece i policristalli pur essendo facili da produrre hanno pessime proprietà ottiche.

Dal punto di vista storico la realizzazione di lenti di vetro rappresenta il primo approccio multidisciplinare a un problema (fisica, chimica e ingegneria).

La radiazione elettromagnetica è un'onda che si propaga nel vuoto alla velocità di 300000 km/s (= c). La REM consiste in un campo elettrico e uno magnetico ortogonali tra loro che oscillano nel tempo, il tutto descritto dalle equazioni di Maxwell. I principali parametri sono:

- la lunghezza d'onda λ è la distanza tra due massimi (o in generale la distanza tra due punti omologhi)
- la frequenza ν è il numero di oscillazioni che l'onda compie nell'unità di tempo
- il periodo T è il tempo impiegato dall'onda per compiere un'oscillazione completa.

Valgono inoltre le seguenti relazioni:

- $\nu = c/\lambda$
- $E = h\nu = hc/\lambda$

Più elevata è la frequenza oppure più piccola è la lunghezza d'onda maggiore sarà l'energia. Per quanto riguarda la REM è importante ricordare che questa si può comportare come un'onda dando origine ai fenomeni d'interferenza, diffrazione e polarizzazione; oppure come particella (fotone) da cui derivano i fenomeni d'interazione con la materia, l'emissione termica dei corpi e l'effetto fotoelettrico. Quanto appena detto va sotto il nome di dualismo onda-particella.

Fenomeni:

-Polarizzazione. La REM incidente grazie al suo campo elettrico può cambiare/spostare/polarizzare la nuvola elettronica di un atomo dando origine a un dipolo elettrico.

- Rifrazione. Quando la luce si propaga in un mezzo lo polarizza e la sua velocità non è c ma v , che è più bassa. Si definisce indice di rifrazione il rapporto

$$n = \frac{c}{v}$$

Come conseguenza di questa variazione di velocità si ha che quando la luce passa da un mezzo con indice di rifrazione n_1 a un mezzo con indice di rifrazione n_2 devia un po' dalla sua direzione originaria. Questo scostamento è quantificato dalla legge di Snell

$$n_1 \sin(\vartheta_1) = n_2 \sin(\vartheta_2)$$

dove n_1 e n_2 sono gli indici di rifrazione del mezzo 1 e del mezzo 2 e ϑ_1 e ϑ_2 sono gli angoli che il raggio incidente e diffratto formano con la normale alla interfaccia nel punto di incidenza.

Un effetto particolare della diffrazione è la rifrazione interna totale per la quale se il raggio di luce passa da un mezzo con indice di rifrazione più grande a uno con indice di rifrazione più piccolo viene deviato in modo più consistente dalla normale. Ecco quindi che,

all'aumentare dell'angolo d'incidenza, quello di diffrazione aumenta di più. A un certo punto il raggio diffratto sarà parallelo alla superficie e ciò accade in corrispondenza di un angolo d'incidenza critico $\text{sen}(\vartheta_c) = n_1/n_2$. Per tutti gli angoli di incidenza maggiori di quello critico la luce viene riflessa indietro e non attraversa l'interfaccia. Questo fenomeno è noto come rifrazione interna totale.

-Dispersione. L'indice di rifrazione n dipende dalla lunghezza d'onda considerata e, in generale diminuisce all'aumentare di questa. Per questo motivo un raggio di luce che attraversa un prisma può essere scomposto nei diversi colori. L'indice di rifrazione dipende anche dalla composizione del vetro. Conseguenza della dispersione sono i fenomeni di aberrazione cromatica e sferica. Il primo si ha perché i raggi di luce "di differente colore" vengono focalizzati da una lente in posizioni diverse. Questo problema può essere risolto abbinando una lente concava in vetro flint a una lente convessa in vetro crown. L'aberrazione sferica si ha invece perché i raggi distanti dall'asse della lente vengono focalizzati in posizione diversa rispetto ai raggi più centrali. Anche questo problema può essere risolto.

Per quantificare il fenomeno della dispersione è stato introdotto il numero di Abbe ν_d

$$\nu_d = \frac{n_d - 1}{n_F - n_C}$$

dove n_d è l'indice di rifrazione per l'elio, linea del giallo, n_F è l'indice di rifrazione per l'idrogeno, linea del rosso e n_C è l'indice di rifrazione per l'idrogeno, linea del blu. In generale più elevata è la dispersione media $n_F - n_C$ più piccolo è il numero di Abbe. I vetri per l'ottica si dividono in:

-vetro flint ν basso (<50) → alta dispersione (vetri SSL)

-vetro crown ν alto (>50) → bassa dispersione (vetri con Piombo e vetri K)

I vetri per ottica vengono classificati con il diagramma di Abbe (ν, n); da questo si vede che in generale se n è piccolo ν è grande (poca dispersione), e viceversa.

1) Effetto della composizione.

Se la densità aumenta la luce interagisce di più con gli atomi diminuendo la sua velocità nel mezzo e quindi n aumenta; di conseguenza ν diminuisce e la dispersione aumenta.

Se la polarizzabilità aumenta (p.es. perché si introducono più alcali e quindi aumenta il numero di NBO i cui elettroni sono quelli maggiormente polarizzabili) la luce interagisce di più con gli elettroni e la velocità con cui si muove nel mezzo diminuisce. Quindi n aumenta, ν diminuisce e la dispersione aumenta.

In generale per avere basso n (bassa dispersione):

-ioni con basso numero atomico

-anioni poco polarizzabili (p. es. F⁻ al posto di O⁻)

-BO al posto di NBO

Invece, se si vuole avere alto n (alta dispersione):

-aggiungere Pb che è molto polarizzabile

-usare anioni come S⁻ al posto di O⁻

2) Effetto della temperatura

Non si osserva nessun trend generale di variazione di n con T. All'aumentare della temperatura la densità diminuisce e quindi anche n , però è anche vero che la polarizzabilità aumenta e n con lei.

3) Effetto della storia termica

Se il vetro è stato raffreddato velocemente la densità è bassa e quindi anche n .

4) Metodi di misura e modelli di calcolo.

n può essere calcolato con la relazione $n = \sum p_i n_i$ dove p_i sono le frazioni ponderali. Sperimentalmente n può essere stimato in modo molto preciso facendo passare per un prisma un raggio di luce di lunghezza d'onda ben definita e andando a valutarne la deflessione.

-Proprietà ottiche. Quando una REM colpisce un solido questa può essere riflessa, assorbita, scatterata o trasmessa. Affinché un solido appaia trasparente, questo deve essere omogeneo e non deve assorbire nel visibile. Per omogeneo s'intende che non deve contenere cristalli o porosità che possono scatterare la luce. Invece la seconda richiesta si traduce nell'assenza di elementi che possono dar luogo a transizioni elettroniche nel visibile.

1) Riflessione. Quando il raggio di luce incide su una superficie, viene parzialmente riflesso. L'intensità della radiazione riflessa è una frazione di quella incidente secondo R , che è la riflettività. Valgono

$$I_R = RI_0 \text{ e } R = \left(\frac{n-1}{n+1} \right)^2$$

Per un vetro SSL n è circa 1,54 e quindi un 4% della radiazione incidente viene riflessa a ogni interfaccia. Vetri al Piombo che hanno un n maggiore rifletteranno di più. In questo caso, come anche per le gemme, il taglio esalta le caratteristiche di riflettività.

2) Assorbimento. E' dovuto all'interazione tra la REM e la materia. Nel caso di REM UV l'interazione si ha con gli elettroni che sono legati al nucleo, nel caso di REM IR l'interazione si ha con i legami, ionici o covalenti che siano, tra gli atomi. Tra la radiazione UV e quella IR c'è quella visibile che non dà grosse interazioni, ne risulta quella che viene chiamata optical transparency window: in questa finestra di trasparenza l'assorbimento è trascurabile e il materiale è trasparente.

Ma perché un materiale appare trasparente oppure no? Se ci si concentra solo sull'interazione REM UV - materia si può pensare che alcuni materiali siano caratterizzati da un energy gap piccolo e quindi i fotoni UV molto energetici vengono assorbiti determinando il passaggio di un elettrone dalla banda di valenza a quella di conduzione. Ci sono però dei materiali il cui energy gap è troppo grande per i fotoni UV che quindi non vengono assorbiti.

Si può pertanto dire che un materiale con un certo energy gap E_g assorbirà tutti i fotoni con $E = h \frac{c}{\lambda} > E_g$ da cui, risolvendo per λ , si ricava che tutti i fotoni con $\lambda < \lambda_c = hc/E_g$ verranno assorbiti. Questo determina nel grafico uno spigolo di assorbimento che se si sposta da UV a visibile fa sì che il vetro appaia colorato. In particolare il colore del vetro sarà quello complementare alla radiazione assorbita.

Questo spigolo di assorbimento è molto importante. Ad esempio per la silice esso si trova molto lontano nell'UV e quindi il vetro (di silice appunto) sarà parzialmente trasparente all'UV. Se si aggiungono degli ossidi modificatori il numero di NBO aumenta molto e lo spigolo si sposta verso lunghezze d'onda più grandi: il vetro non sarà quasi più trasparente all'UV. La presenza, anche in piccole quantità, di ioni coloranti (es ioni Fe) riduce ulteriormente la trasparenza all'UV. Come esempio si può citare il vetro ambrato che contiene lo ione cromoforo ferro-zolfo. L'unità strutturale è il tetraedro $\text{Fe}[\text{O}_3\text{S}]$ ed è alla base della protezione del cibo.

Esistono due metodi di colorazione:

-Colorazione ionica. E' dovuta alla presenza nel vetro di ioni dei metalli di transizione (Fe, Mn, Cu, Ni, Cr, V, Ti...) che vengono disciolti nel vetro quando è fuso. Questo tipo di colorazione è molto sfruttato a livello industriale e serve a conferire colori freddi come l'azzurro, il verde e il viola. Meccanismo di colorazione. Gli ioni dei metalli di transizione utilizzati hanno 5 orbitali 3d che possono ospitare fino a 10 elettroni ma che sono in realtà solo parzialmente riempiti. In linea di principio quindi un elettrone può spostarsi da un orbitale 3d a un altro senza alcun problema tanto più che questi orbitali sono degeneri (leggi: hanno cioè la stessa energia). La presenza però degli anioni ossigeno (ligands) che coordinano i cationi rimuove questa degenerazione e produce uno splitting dei livelli energetici che, considerando il complesso di tutto il materiale, è dell'ordine degli $1 \div 3 \text{ eV}$ (Δ). I fotoni che hanno energia in questo intervallo e che quindi possono essere assorbiti sono quelli del visibile. Ciò produce la colorazione. Molti fattori influenzano il colore del vetro:

- Importantissimo è lo stato di ossidazione dello ione. Se cambia la valenza dello ione cambia il numero di elettroni negli orbitali 3d e quindi cambia lo spettro di assorbimento. In questo senso è molto importante il numero di ossidazione del bagno (batch). Basandosi su questo il vetro SSL può essere classificato come ossidato (bianco), semi ridotto (mezzo bianco, verde, UVAG) o ridotto (ambrato). Nel vetro bianco il ferro è nella forma $3+$ in quello ambrato nella forma $2+$ (per lo più). Tutto ciò è interessante nell'ambito dei contenitori per cibo e bevande. Il vetro SSL bianco conferisce scarsa protezione, mentre quello verde o ambrato conferisce una buona protezione.
- Numero di coordinazione. Se cambia il numero di coordinazione avremo una diversa interazione anione-catione e quindi una diversa separazione dei livelli energetici.
- Tipo di anioni (ligands). Se si diminuisce l'intensità del campo degli anioni ($\text{O}^{2-} > \text{F}^- > \text{Cl}^- \dots$) anche il Δ diminuisce.
- Concentrazione dello ione cromoforo (e tipo di ossido formatore e modificatore). Se la concentrazione dello ione cromoforo è troppo elevata il vetro può apparire nero.

- Reazioni redox tra i metalli di transizione.
 - Separazioni di fase.
 - Temperatura. La temperatura può influire sul numero di coordinazione.
- Colorazione colloidale. E' dovuta alla presenza di nano particelle metalliche oppure di semiconduttore. Questo tipo di colorazione serve per conferire colori caldi come il rosso e l'arancione ed è praticata per lo più a livello artigianale essendo difficile da controllare industrialmente. Alcuni elementi metallici e semiconduttori sono solubili nel vetro ad alta temperatura ma durante il raffreddamento o altro trattamento termico precipitano nella forma di nano particelle la cui dimensione è confrontabile con quella della radiazione luminosa. I meccanismi di colorazione coinvolti sono diversi a seconda che si tratti di particelle metalliche o semiconduttrici. Molto importante è la loro dimensione e la loro concentrazione. Nel caso di particelle metalliche (Au, Ag, Cu...) se queste hanno una dimensione inferiore a 50 nm lo scattering non può avvenire mentre se la dimensione è superiore a $70 \div 100$ nm sì. Oltre i 500 nm il vetro non è più trasparente. Nel caso di particelle metalliche la loro formazione può essere favorita da reazioni red-ox. Esempi: ruby glass (raw mat + Au_2Cl_6) e aventurine glass (contiene cristalli di rame metallico).

3) Trasmittanza. L'intensità della luce che viaggia dentro un vetro diminuisce all'aumentare del cammino percorso. Dalla relazione $\frac{dI}{I} = -\beta dx$ si può ricavare per integrazione la legge di Lambert-Beer

$$I = I_0 \exp(-\beta x)$$

che vale solo dentro al pannello di vetro. Particolare attenzione per β che è il coefficiente di assorbimento. β è proporzionale al coefficiente di estinzione κ che a sua volta è proporzionale al coefficiente di estinzione molare ϵ ($\kappa = c\epsilon$, dove c è la concentrazione). ϵ è caratteristico di ogni ione cromoforo e, di conseguenza, a parità di concentrazione, ioni diversi possono assorbire di più (Fe^{2+}) o di meno (Fe^{3+}). Il ferro è un contaminante molto comune nel vetro e gli conferisce un colore verde. In particolare il problema si ha se il ferro è nella forma $2+$ che è molto più colorante di quella $3+$. In questo caso si può eseguire dapprima una decolorazione chimica con degli agenti (Ce/Mn oxides, As/ Sb oxides) che trasformano il Fe^{2+} in Fe^{3+} e poi utilizzando una decolorazione "fisica" possono essere aggiunti elementi come Co, Se, Ni che, assorbendo a differenti lunghezze d'onda del Fe^{3+} , conferiscono al vetro un colore grigio, che si nota molto meno.

Per quanto riguarda la trasmissione nell'IR si sa che l'assorbimento della radiazione con λ elevata è dovuto all'interazione distruttiva tra questa e le vibrazioni dei legami tra gli atomi. Siccome il numero di atomi è molto grande e ci sono molti tipi diversi di modalità di vibrazione, il solido può assorbire la radiazione infrarossa per un ampio intervallo di energie. Esempi: il Fe^{3+} è trasparente nel NIR, il Fe^{2+} no. Effetto serra: il vetro, trasparente al NIR, lascia entrare nell'edificio la radiazione che scalda gli oggetti. Questi poi riemettono radiazione ma nel FIR. Siccome il vetro non è trasparente al FIR questa radiazione non può uscire dall'edificio "scaldandolo sempre di più".

4) Scattering. E' dovuto alla presenza di particelle con n diverso da quello della matrice vetrosa in cui si trovano. L'opacizzazione che ne risulta può essere dovuta alla riflessione ($d > \lambda$), alla rifrazione ($d > \lambda$), alla diffrazione ($d \sim \lambda$) o allo scattering Rayleigh ($d < \lambda$). Quest'ultimo è un tipo di scattering elastico che occorre quando una radiazione elettromagnetica che passa in un mezzo trasparente incontra particelle più piccole della sua lunghezza d'onda. Questo fenomeno spiega ad esempio perché il cielo che è nero ci appare azzurro di giorno: la luce che lo attraversa è scatterata dalle particelle di gas

dell'atmosfera e, poiché l'entità dello scattering dipende da λ , ecco che il blu è scatterato 10 volte più del rosso.

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari