

přednáška F8130

Pokročilé disperzní modely v optice tenkých vrstev

Přednášející: **Daniel Franta**
Ústav fyzikální elektroniky
Přírodovědecká fakula, Masarykovy univerzity

Spolupracovali: **Pavel Ondračka a Miroslav Michlíček**



Obsah

1	Úvod – základy teorie dielektrické odezvy	5
1.1	Disperzní modely	5
1.2	Lineární dielektrická odezva	5
1.3	Rovinné vlny v homogenním prostředí	9
1.4	Tři základní vlastnosti lineární dielektrické odezvy	10
1.4.1	Časově reverzní symetrie	10
1.4.2	Kramers–Kronigovy relace	12
1.4.3	Sumační pravidlo	13
1.5	Symetrie tenzoru dielektrické odezvy	14
1.5.1	Izotropní opticky neaktivní prostředí	15
1.5.2	Jednoosé anizotropní opticky neaktivní prostředí	15
1.5.3	Dvouosé anizotropní opticky neaktivní prostředí	16
1.5.4	Opticky aktivní prostředí	18
2	Empirické a klasické modely	21
2.1	Empirické modely	21
2.1.1	Implementace v newAD2	21
2.1.2	Příklad použití Cauchyho a Sellmeierovy formule	22
2.2	Klasické modely	22
2.2.1	Lorentzův model	25
2.2.2	Drudeho model	27
2.2.3	Vázané tlumené harmonické oscilátory	28
2.2.4	Sumační pravidlo	31
2.2.5	Implementace v newAD2	32
2.2.6	Příklady použití Drude–Lorentzova modelu	33

Kapitola 1

Úvod – základy teorie dielektrické odezvy

1.1 Disperzní modely

Optika tenkých vrstev je obor, který se zabývá optickou charakterizací vrstevnatých systémů umístěných na podložkách pomocí spektroskopických metod jako je spektrofotometrie nebo spektroskopická elipsometrie. Pro popis těchto vrstevnatých systémů je nutná znalost optických konstant, tj. indexu lomu n a extinkčního koeficientu k , jednotlivých prostředí tvořících vrstvy a podložky. Tyto optické konstanty pak popisují šíření rovinné monochromatické vlny v homogenním prostředí. Pro její amplitudu (intenzitu elektrického pole) \mathbf{E} v bodě \mathbf{r} a čase t můžeme psát:

$$\mathbf{E}(t, \mathbf{r}) = E_0 \Re\left(\hat{\mathbf{p}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - i\omega t}\right), \quad (1.1)$$

kde E_0 je amplituda v bodě $\mathbf{0}$, \Re značí reálnou část, $\hat{\mathbf{p}}$ je jednotkový polarizační vektor a ω je úhlová frekvence světla. Poznamenejme že tučné symboly značí vektory nebo tenzory a střicha komplexní veličiny. Vektor $\hat{\mathbf{k}}$ je **vlnový vektor**, který závisí na zmíněných optických konstantách a na směru šíření popsaným jednotkovým vektorem \mathbf{k}^0 , tj.:

$$\hat{\mathbf{k}} = \frac{\omega}{c}(n + ik)\mathbf{k}^0, \quad (1.2)$$

kde c je rychlost světla ve vakuu. Z předchozího je zřejmé, že index lomu vyjadřuje poměr fázové rychlosti světla šířícího se ve vakuu k fázové rychlosti v daném prostředí a extinkční koeficient vyjadřuje tlumící faktor odpovídající změně amplitudy koherentní části rovinné vlny způsobené disipativními i rozptylovými ztrátami.

Optické konstanty navzdory názvu nejsou konstantami. Závisí na frekvenci světla a na ostatních veličinách jako je teplota, tlak atd. a v praxi musí být tabelovány nebo popsány pomocí funkčních závislostí, které obecně nazýváme disperzní modely. Dříve než byly objeveny zákonitosti, kterými optické konstanty závisí na vnitřní struktuře prostředí, byl v 19. století index lomu modelován pomocí empirických formulí. Empirické modely popisovaly index lomu látek ve spektrální oblasti, kde tyto látky jsou průhledné (tedy $k = 0$). Extinkční koeficient byl zaveden až později v souvislosti s klasickými modely. Empirickým a klasickým modelům bude věnována samostatná kapitola.

Ne vždy, jak uvidíme později, lze popsat šíření světla v homogenním prostředí pomocí indexu lomu a extinkčního koeficientu, a proto je vhodné zavést pro disperzní modely obecnější pojem lineární dielektrická odezva. Disperzní modely tedy obecně popisují lineární dielektrickou odezvu hmotného prostředí na periodické elektromagnetické pole, tedy světlo. Poznamenejme navíc, že i pro lokální vlastnosti nehomogenního prostředí má smysl zavést pojem optických konstant, respektive pojem lineární dielektrické odezvy.

1.2 Lineární dielektrická odezva

Lineární dielektrická odezva je obecný pojem vyjadřující odezvu kvazineutrálního hmotného prostředí, tj. hmotných nabitých částic, na vnější proměnné elektromagnetické pole. Vnější pole většinou předpokládáme jako harmonickou funkci nebo pulz reprezentovaný delta funkcí. V těchto případech je nejpřirozenější veličina pro popis dielektrické odezvy susceptibilita. Pro zavedení této veličiny vyjdeme z Maxwellových rovnic.

Nejprve si napíšeme **Maxwellovy rovnice ve vakuu**:

$$\operatorname{rot} \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}, \quad \operatorname{rot} \mathbf{B} = \mu_0 \epsilon_0 \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t}, \quad \operatorname{div} \mathbf{E} = 0, \quad \operatorname{div} \mathbf{B} = 0, \quad (1.3)$$

kde \mathbf{E} a \mathbf{B} jsou proměnná vektorová pole závisající jak na prostorové tak i časové souřadnici, tj. pole elektrické intenzity $\mathbf{E}(t, \mathbf{r})$ a pole magnetické indukce $\mathbf{B}(t, \mathbf{r})$. Místo konstant magnetické permeability vakua μ_0 a elektrické permitivity vakua ϵ_0 můžeme psát konstantu $1/c^2$ a první dvě rovnice lze snadno upravit na **vlnové rovnice**:

$$\Delta \mathbf{E} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2} = 0 \quad \text{a} \quad \Delta \mathbf{B} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{B}}{\partial t^2} = 0. \quad (1.4)$$

Obecné řešení vlnových rovnic je superpozice harmonických rovinných vln s fázovou rychlostí c , proto je výhodné vyjádřit Maxwellovy rovnice pomocí Fourierovy transformace. Potom reálné vektorové pole nahradíme komplexními poli v reciprokových souřadnicích, tj. za pomoci frekvence ω a vlnového vektoru \mathbf{k} :

$$\hat{\mathbf{E}}(\omega, \mathbf{k}) = \iiint_{-\infty}^{\infty} \mathbf{E}(t, \mathbf{r}) \exp[-i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)] d^3r dt. \quad (1.5)$$

Podobný vztah platí i pro magnetická pole $\mathbf{B}(t, \mathbf{r})$ a $\hat{\mathbf{B}}(\omega, \mathbf{k})$. Maxwellovy rovnice ve vakuu pro komplexní vektorová pole vypadají následovně:

$$\mathbf{k} \times \hat{\mathbf{E}} = \omega \hat{\mathbf{B}}, \quad \mathbf{k} \times \hat{\mathbf{B}} = -\frac{\omega}{c^2} \hat{\mathbf{E}}, \quad \mathbf{k} \cdot \hat{\mathbf{E}} = 0, \quad \mathbf{k} \cdot \hat{\mathbf{B}} = 0. \quad (1.6)$$

Z těchto rovnic přímo vyplývá, že komplexní vektorová pole $\hat{\mathbf{E}}$ a $\hat{\mathbf{B}}$ jsou kolmá na vlnový vektor \mathbf{k} a zároveň jsou vzájemně na sebe kolmá.

Elektromagnetické pole ve vakuu se nemůže objevit samo od sebe, ale je důsledkem okrajových podmínek. Například někde ve vzdáleném místě dochází k harmonickému pohybu nabitých částic. Maxwellovy (vlnové) rovnice též předpovídají, že vzruch (například elektromagnetický pulz) vyvolaný ve vzdáleném místě v prostoru dorazí do jiného místa v prostoru se zpožděním odpovídajícím rychlosti c , přičemž nezáleží na tom, jestli mezi místy je vakuum nebo hmotné prostředí složené z nabitých částic a též nezáleží na tom jaký je časový průběh vzruchu. Toto tvrzení je přesné, i když na první pohled je v rozporu s významem indexu lomu jako poměru rychlosti světla ve vakuu k rychlosti světla v hmotném prostředí, jak bylo diskutováno v předchozím odstavci. Tento zdánlivý rozpor vznikl tím, že jsme zatím uvažovali pouze o elektromagnetickém poli vzruchu, který vznikl ve vzdáleném místě a opomenuli odezvu samotného hmotného prostředí. Toto kvazineutrální hmotné prostředí vlivem vnějšího pole vytvoří elektromagnetické pole, které se díky principu superpozice sečte s polem, které tuto odezvu vyvolalo. Odezva v hmotném prostředí vzniká tak, že na náboje působí elektrická síla vyvolaná vnějším polem s opačným znaménkem na kladné a záporné náboje (magnetická Lorentzova síla lze obvykle zanedbat). Vychýlením nábojů z rovnovážných poloh vznikají elektrické dipóly, které září, tj. vytváří proměnné přídatné elektromagnetické pole. K řešení tohoto problému je možné použít tzv. **mikroskopické Maxwellovy rovnice** zahrnující existenci nabitých částic:

$$\text{rot } \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}, \quad \text{rot } \mathbf{B} = \mu_0 \left(\mathbf{j} + \epsilon_0 \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} \right), \quad \text{div } \mathbf{E} = \frac{\rho}{\epsilon_0}, \quad \text{div } \mathbf{B} = 0, \quad (1.7)$$

kde kromě elektrického a magnetického pole nám zde vystupují skalární pole hustoty náboje $\rho(t, \mathbf{r})$ a vektorové pole hustoty elektrického proudu $\mathbf{j}(t, \mathbf{r})$. Navíc k řešení těchto rovnic budeme potřebovat pohybové rovnice (klasické nebo kvantové), kde vystupuje síla působící na jednotlivé náboje q :

$$\mathbf{F} = q\mathbf{E} + q\mathbf{v} \times \mathbf{B}, \quad (1.8)$$

kde \mathbf{v} je rychlost náboje.

Jelikož v praxi není možné sledovat jednotlivé nabitě částice a popisovat elektromagnetické pole na mikroskopické úrovni je vhodné přejít k fenomenologickému popisu, podobně jako v případě popisu kvazistatického elektromagnetického pole, k popisu pomocí **makroskopických Maxwellových rovnic** pro kvazineutrální prostředí (předpokládáme tedy, že v materiálu neexistují nekompenzované náboje a proudy):

$$\text{rot } \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}, \quad \text{rot } \mathbf{H} = \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t}, \quad \text{div } \mathbf{D} = 0, \quad \text{div } \mathbf{B} = 0, \quad (1.9)$$

kde místo ρ a \mathbf{j} zavedeme pole elektrické indukce \mathbf{D} a magnetické intenzity \mathbf{H} , pomocí kterých bude vyjádřena odezva hmotného prostředí na vnější pole. Vektorová pole \mathbf{D} a \mathbf{H} dále můžeme vyjádřit pomocí materiálových rovnic jako:

$$\mathbf{D} = \epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P} \quad \text{a} \quad \mathbf{B} = \mu_0 (\mathbf{H} + \mathbf{M}), \quad (1.10)$$

kde \mathbf{P} je vektorové pole elektrické **polarizace** a \mathbf{M} je vektorové pole **magnetizace**.

V běžné optice se vliv magnetického pole na náboje zanedbává, to v důsledku znamená, že pole magnetické indukce \mathbf{B} a intenzity \mathbf{H} jsou si přímo úměrná:

$$\mathbf{B} \approx \mu_0 \mathbf{H}. \quad (1.11)$$

Pole \mathbf{P} hmotného prostředí vzniká tak, že vlivem externího elektrického pole \mathbf{E}_{ext} se kladné náboje (jádra) vydají ve směru tohoto pole zatímco záporné náboje (elektrony) se vydají proti směru tohoto pole a tím v prostředí vytvoří přídavné interní pole \mathbf{E}_{int} opačného znaménka. Výsledné elektrické pole $\mathbf{E} = \mathbf{E}_{\text{ext}} - \mathbf{E}_{\text{int}}$ vystupující v makroskopických Maxwellových rovnicích je tedy rozdílem těchto polí. To že rovnice jsou napsané za pomoci \mathbf{E} a ne pomocí \mathbf{E}_{ext} zajišťuje konzistenci řešení těchto rovnic. Vztah mezi poli \mathbf{P} a \mathbf{E} je velmi složitý a zahrnuje v sobě jak nelineární, tak lineární efekty.

V této fázi odvození lineární odezvy je vhodné transformovat Maxwellovy a materiálové rovnice do podoby komplexních funkcí závislých na frekvenci ω a komplexním vlnovém vektoru $\hat{\mathbf{k}}$, protože předpokládáme řešení ve formě tlumených rovinných vln (1.1), tj. $\hat{\mathbf{E}}(\omega, \hat{\mathbf{k}})$, atd.:

$$\hat{\mathbf{k}} \times \hat{\mathbf{E}} = \omega \hat{\mathbf{B}}, \quad \hat{\mathbf{k}} \times \hat{\mathbf{H}} = -\omega \hat{\mathbf{D}}, \quad \hat{\mathbf{k}} \hat{\mathbf{D}} = 0, \quad \hat{\mathbf{k}} \hat{\mathbf{B}} = 0, \quad (1.12)$$

$$\hat{\mathbf{D}} = \epsilon_0 \hat{\mathbf{E}} + \hat{\mathbf{P}} \quad \text{a} \quad \hat{\mathbf{B}} = \mu_0 \hat{\mathbf{H}}. \quad (1.13)$$

Vztah mezi původními poli a jejich obrazy je dán následnou integrální transformací:

$$\hat{\mathbf{E}}(\omega, \hat{\mathbf{k}}) = \iiint \int_{-\infty}^{\infty} \mathbf{E}(t, \mathbf{r}) \exp[-i(\hat{\mathbf{k}} \mathbf{r} - \omega t)] d^3r dt, \quad (1.14)$$

kde $\mathbf{E}(t, \mathbf{r})$ je původní reálné pole elektrické intenzity a $\hat{\mathbf{E}}(\omega, \hat{\mathbf{k}})$ je komplexní Fourierovský obraz analyticky rozšířený v prostoru vlnových vektorů $\hat{\mathbf{k}} = \mathbf{k}_r + i\mathbf{k}_i$. Podobné vztahy můžeme psát i pro ostatní vektorová pole.

Vztah mezi komplexními Fourierovskými obrazy $\hat{\mathbf{P}}$ a $\hat{\mathbf{E}}$ je opět velmi složitý. Pomocí Taylorova rozvoje lze z něho vyčlenit lineární efekty:

$$\hat{\mathbf{P}}(\omega, \hat{\mathbf{k}}) = \epsilon_0 \iiint \iiint \int_{-\infty}^{\infty} \hat{\chi}^{(1)}(\omega, \omega', \hat{\mathbf{k}}, \hat{\mathbf{k}}') \hat{\mathbf{E}}(\omega', \hat{\mathbf{k}}') d\omega' d^6\hat{\mathbf{k}}' + \dots, \quad (1.15)$$

kde tři tečky reprezentují kvadratické a vyšší členy. Ne všechny lineární efekty nás budou zajímat. Mezi lineární efekty, tedy efekty, které lineárně závisí na intenzitě elektrického pole, patří například Ramanův a Rayleighův rozptyl nebo Rentgenova difrakce, kterými se v naší přednášce zabývat nebudeme. V naší přednášce se omezíme pouze na **lineární dielektrickou odezvu**, kterou definujeme následujícím vztahem:

$$\hat{\mathbf{P}}(\omega, \hat{\mathbf{k}}) = \epsilon_0 \hat{\chi}(\omega, \mathbf{k}_r) \hat{\mathbf{E}}(\omega, \hat{\mathbf{k}}), \quad (1.16)$$

kde $\hat{\chi}$ je **lineární susceptibilita**, komplexní 3×3 tenzor závislý na frekvenci ω (**časová disperze**) a též na směru šíření rovinné vlny \mathbf{k}_r (**prostorová disperze**). Ve většině případů izotropních i anizotropních materiálů se prostorová disperze nevyskytuje a pak mluvíme obecně o **disperzní závislosti**:

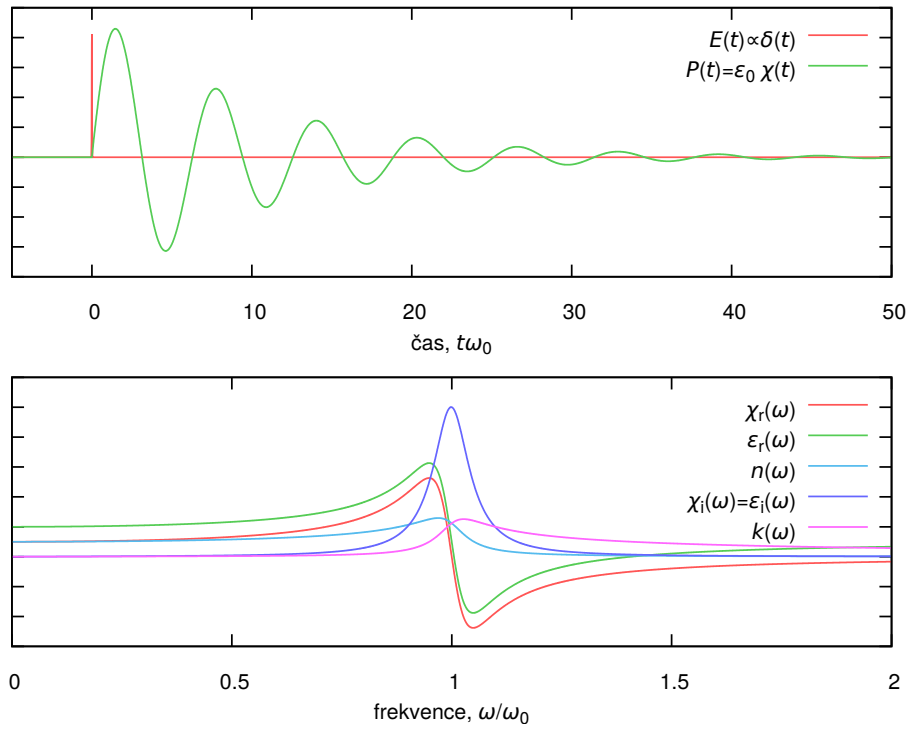
$$\hat{\mathbf{P}}(\omega, \hat{\mathbf{k}}) = \epsilon_0 \hat{\chi}(\omega) \hat{\mathbf{E}}(\omega, \hat{\mathbf{k}}). \quad (1.17)$$

V případě izotropních materiálů je susceptibilitu možné definovat jako komplexní funkci $\hat{\chi}(\omega)$. Materiálovou rovnicí (1.13) v případě lineární dielektrické odezvy můžeme napsat známým způsobem:

$$\hat{\mathbf{D}} = \epsilon_0 \hat{\mathbf{E}} + \epsilon_0 \hat{\chi} \hat{\mathbf{E}} = \epsilon_0 \hat{\epsilon} \hat{\mathbf{E}}, \quad \hat{\epsilon} = 1 + \hat{\chi}, \quad (1.18)$$

kde $\hat{\epsilon}$ je **dielektrický tenzor** nazývaný v případě izotropních materiálů **dielektrická funkce**. Komplexní lineární susceptibilita $\hat{\chi}(\omega, \mathbf{k}_r)$ nebo dielektrický tenzor $\hat{\epsilon}(\omega, \mathbf{k}_r)$ (dielektrická funkce $\hat{\epsilon}(\omega, \mathbf{k}_r)$) jsou dvě různé podoby zápisu lineární dielektrické odezvy.

V případě proměnného elektromagnetického pole, je nutné zdůraznit, že vektorová pole \mathbf{E} a \mathbf{B} (nebo jejich komplexní obrazy) vyskytující se v makroskopických Maxwellových rovnicích a dále až do rovnice (1.15) jsou totožná s poli vyskytující se v mikroskopických Maxwellových rovnicích. Zahrneme-li výše zmíněnou lineární dielektrickou odezvu (1.16) k makroskopickým Maxwellovým rovnicím, změní se nám význam vektorových



Obrázek 1.1: Časový průběh lineární dielektrické odezvy reprezentovanou reálnou lineární susceptibilitou $\chi(t)$ (resp. polarizací $P(t)$) na elektromagnetickou vlnu reprezentovanou delta funkcí $E(t) \propto \delta(t)$ (horní graf). Odpovídající komplexní lineární susceptibilita $\hat{\chi}(\omega)$, komplexní dielektrická funkce $\hat{\epsilon}(\omega)$ a optické konstanty $n(\omega)$ a $k(\omega)$ jsou zobrazeny na dolním grafu. Křivky byly počítány na základě modelu tlumeného harmonického oscilátoru ($\omega_p = \omega_c$, $\tau = 10\omega_c$, viz. kapitola 2.2.1).

polí. V tomto případě musíme tato pole chápat jako jistá střední pole, která generují ve vzdálených místech spekulární koherentní část pole. V případě rovinných vln se jedná o zrcadlové odrazy a lomy světla. Tento způsob středování polí ale neznamená, že nelineární a rozptylové efekty existující v hmotných prostředí se nám v makroskopických Maxwellových rovnicích úplně ztratí. Tyto efekty budou skryté spolu s absorpčními procesy v imaginární části susceptibility, která jak ukážeme později představuje energetické ztráty koherentní vlny. V případě kvazistacionárních polí, tj. pro nekonečně dlouhé vlny, se středování polí většinou zavádí jako středování přes objem v daném čase, což v případě obecně proměnného elektromagnetického pole nelze použít, protože chceme, aby makroskopické Maxwellovy rovnice a definice lineární dielektrické odezvy měly smysl i pro vlnové délky srovnatelné nebo kratší než vzdálenosti mezi atomy.

Jestliže chceme vyjádřit elektromagnetické pole zpět pomocí reálných polí v přímém prostoru musíme postupovat následovně. Nejprve si rovnici (1.16) přepíšeme zpět do původních reálných polí $\mathbf{E}(t, \mathbf{r})$ a $\mathbf{P}(t, \mathbf{r})$ pomocí vztahu (1.14):

$$\iiint_{-\infty}^{\infty} \iiint_{-\infty}^{\infty} \mathbf{P}(t, \mathbf{r}) \exp[-i(\hat{\mathbf{k}} \mathbf{r} - \omega t)] d^3 r dt = \epsilon_0 \hat{\chi}(\omega, \mathbf{k}_r) \iiint_{-\infty}^{\infty} \iiint_{-\infty}^{\infty} \mathbf{E}(t', \mathbf{r}') \exp[-i(\hat{\mathbf{k}} \mathbf{r}' - \omega t')] d^3 r' dt'. \quad (1.19)$$

Výraz před integrály na pravé straně je konstantní vzhledem k integračním proměnným a proto ho můžeme zahrnout do integrálu. Dále můžeme předpokládat, že integrály se rovnají, právě když se rovnají jejich integrandy. To vyplývá z faktu, že integrální transformace, použita na obou stranách rovnice, je analytickým rozšířením Fourierovy transformace. Tedy pro $\mathbf{k}_i = 0$ se jedná o Fourierovu transformaci pro kterou platí, že shodují-li se obrazy transformace, tak i původní funkce se shodují. Totéž tvrzení platí i pro jejich analytická rozšíření. Proto oba integrandy můžeme podělit stejným faktorem $\exp[-i\mathbf{k}_i \mathbf{r}]$ (respektive $\exp[-i\mathbf{k}_i \mathbf{r}']$):

$$\iiint_{-\infty}^{\infty} \iiint_{-\infty}^{\infty} \mathbf{P}(t, \mathbf{r}) \exp[-i(\mathbf{k}_r \mathbf{r} - \omega t)] d^3 r dt = \iiint_{-\infty}^{\infty} \iiint_{-\infty}^{\infty} \epsilon_0 \hat{\chi}(\omega, \mathbf{k}_r) \mathbf{E}(t', \mathbf{r}') \exp[-i(\mathbf{k}_r \mathbf{r}' - \omega t')] d^3 r' dt'. \quad (1.20)$$

Je vidět, že integrály v předchozím vztahu reprezentují Fourierovu transformaci reálných funkcí polí $\mathbf{E}(t, \mathbf{r})$ a

$\mathbf{P}(t, \mathbf{r})$. Komplexní tenzor susceptibility $\hat{\chi}(\omega, \mathbf{k}_r)$, též můžeme vyjádřit jako Fourierovu transformaci tenzoru $\chi(t'', \mathbf{r}'')$:

$$\hat{\chi}(\omega, \mathbf{k}_r) = \iiint_{-\infty}^{\infty} \chi(t'', \mathbf{r}'') \exp[-i(\mathbf{k}_r \mathbf{r}'' - \omega t'')] d^3 r'' dt''. \quad (1.21)$$

Zavedením substitucí $t'' = t - t'$ a $\mathbf{r}'' = \mathbf{r} - \mathbf{r}'$ a jednoduchými úpravami lze vyjádřit vystředované vektorové pole \mathbf{P} za pomoci vystředovaného pole \mathbf{E} následovně:

$$\mathbf{P}(t, \mathbf{r}) = \epsilon_0 \iiint_{-\infty}^{\infty} \chi(t - t', \mathbf{r} - \mathbf{r}') \mathbf{E}(t', \mathbf{r}') d^3 r' dt', \quad (1.22)$$

z čehož vyplývá, že tenzor $\chi(t - t', \mathbf{r} - \mathbf{r}')$ je reálný. Poznamenejme, že tyto pole jsou rozdílné od polí v rovnicích (1.10), kde ještě středování nebylo uvažováno. Kdybychom rovnicí (1.16) nezavedli středování, lineární vztah mezi reálnými poli by byl následovný:

$$\mathbf{P}(t, \mathbf{r}) = \epsilon_0 \iiint_{-\infty}^{\infty} \chi(t, t', \mathbf{r}, \mathbf{r}') \mathbf{E}(t', \mathbf{r}') d^3 r' dt' \quad (1.23)$$

a zahrnoval by všechny lineární rozptylové i absorpční procesy. Kdybychom chtěli zavést kvadratické a vyšší procesy, vztah mezi \mathbf{P} a \mathbf{E} bychom museli napsat obecněji. Je tedy zřejmé, že (1.22) je ekvivalentní zavedení lineární dielektrické odezvy obsahující jak časovou tak prostorovou disperzi, tj. jako definice (1.16). Lineární dielektrickou odezvu bez prostorové disperze, kterou jsme zavedli v (1.17), lze potom zavést následovně:

$$\mathbf{P}(t, \mathbf{r}) = \epsilon_0 \int_{-\infty}^{\infty} \chi(t - t') \mathbf{E}(t', \mathbf{r}) dt'. \quad (1.24)$$

Funkce reálné lineární susceptibility $\chi(t, \mathbf{r})$ je třetí alternativní podobou zápisu lineární dielektrické odezvy. Na obrázku 1.1 jsou všechny tři funkce reprezentující lineární dielektrickou odezvu zobrazeny pro model tlumeného harmonického oscilátoru.

1.3 Rovinné vlny v homogenním prostředí

První dvě Maxwellovy rovnice (1.12), materiálové rovnice (1.13) a definice lineární dielektrické odezvy (1.16) lze podobně jako v případě Maxwellových rovnic ve vakuu upravit na vlnové rovnice. Pro vektorové pole $\hat{\mathbf{E}}$ můžeme psát:

$$\hat{\mathbf{k}} \times (\hat{\mathbf{k}} \times \hat{\mathbf{E}}) + \omega^2 \mu_0 \epsilon_0 \hat{\epsilon} \hat{\mathbf{E}} = \hat{\mathbf{N}}(\hat{\mathbf{k}}) \hat{\mathbf{E}} = 0, \quad (1.25)$$

což je Fourierovský obraz vlnové rovnice. Netriviální řešení předchozí rovnice najdeme pro takové vlnové vektory $\hat{\mathbf{k}}$, pro které je nulový determinant $\hat{\mathbf{N}}(\hat{\mathbf{k}})$, tj.:

$$\det \begin{pmatrix} k_0^2 \hat{\epsilon}_{xx} - \hat{k}_y^2 - \hat{k}_z^2 & k_0^2 \hat{\epsilon}_{xy} + \hat{k}_x \hat{k}_y & k_0^2 \hat{\epsilon}_{xz} + \hat{k}_x \hat{k}_z \\ k_0^2 \hat{\epsilon}_{yx} + \hat{k}_y \hat{k}_x & k_0^2 \hat{\epsilon}_{yy} - \hat{k}_z^2 - \hat{k}_x^2 & k_0^2 \hat{\epsilon}_{yz} + \hat{k}_y \hat{k}_z \\ k_0^2 \hat{\epsilon}_{zx} + \hat{k}_z \hat{k}_x & k_0^2 \hat{\epsilon}_{zy} + \hat{k}_z \hat{k}_y & k_0^2 \hat{\epsilon}_{zz} - \hat{k}_x^2 - \hat{k}_y^2 \end{pmatrix} = 0, \quad (1.26)$$

kde $k_0^2 = \omega^2 \mu_0 \epsilon_0$, k_0 je odpovídající velikost vlnového vektoru ve vakuu.

V případě, že se v prostředí šíří homogenní rovinná vlna, to lze zajistit tím, že světlo vstoupí do prostředí z vakua kolmo na rozhraní a zvolíme-li osu z ve směru šíření světla, tak předchozí rovnici lze psát následovně:

$$\det \begin{pmatrix} k_0^2 \hat{\epsilon}_{xx} - \hat{k}_z^2 & k_0^2 \hat{\epsilon}_{xy} & k_0^2 \hat{\epsilon}_{xz} \\ k_0^2 \hat{\epsilon}_{yx} & k_0^2 \hat{\epsilon}_{yy} - \hat{k}_z^2 & k_0^2 \hat{\epsilon}_{yz} \\ k_0^2 \hat{\epsilon}_{zx} & k_0^2 \hat{\epsilon}_{zy} & k_0^2 \hat{\epsilon}_{zz} \end{pmatrix} = k_0^2 \hat{a} \hat{k}_z^4 + k_0^4 \hat{b} \hat{k}_z^2 + k_0^6 \hat{c} = 0, \quad (1.27)$$

kde

$$\hat{a} = \hat{\epsilon}_{zz}, \quad (1.28)$$

$$\hat{b} = \hat{\epsilon}_{yz} \hat{\epsilon}_{zy} + \hat{\epsilon}_{xz} \hat{\epsilon}_{zx}, \quad (1.29)$$

$$\hat{c} = \hat{\epsilon}_{xy} \hat{\epsilon}_{yz} \hat{\epsilon}_{zx} + \hat{\epsilon}_{yx} \hat{\epsilon}_{zy} \hat{\epsilon}_{xz} - \hat{\epsilon}_{zz} \hat{\epsilon}_{yx} \hat{\epsilon}_{xy}. \quad (1.30)$$

Podél osy z se tedy mohou šířit čtyři rovinné vlny odpovídající čtyřem kořenům:

$$\hat{k}_{z,\nu} = \pm k_0 \sqrt{\frac{-\hat{b} \pm \sqrt{\hat{b}^2 - 4\hat{a}\hat{c}}}{2\hat{a}}}, \quad \nu = 1, 2, 3, 4, \quad (1.31)$$

přičemž dva a dva kořeny se liší pouze znaménkem, tedy směrem šíření vlny. Každému řešení $\hat{k}_{z,\nu}$ odpovídá polarizace charakterizovaná jednotkovým vektorem \hat{p}_ν :

$$\hat{N}(\hat{k}_\nu)\hat{p}_\nu = 0, \quad |\hat{p}_\nu| = 1, \quad (1.32)$$

přičemž komplexní fáze vektoru je nejednoznačná a musí být dodefinovaná. Pomocí vlnového vektoru lze sice definovat optické konstanty, tj. pomocí rovnice (1.2), ty však v případě anizotropního prostředí závisí na směru šíření vlny.

V případě izotropního prostředí je situace mnohem jednodušší. Vlnová rovnice:

$$\begin{pmatrix} k_0^2 \hat{\epsilon} - \hat{k}_z^2 & 0 & 0 \\ 0 & k_0^2 \hat{\epsilon} - \hat{k}_z^2 & 0 \\ 0 & 0 & k_0^2 \hat{\epsilon} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \hat{E}_x \\ \hat{E}_y \\ \hat{E}_z \end{pmatrix} = 0 \quad (1.33)$$

vede ke dvojici vlnových vektorů podél osy z :

$$\hat{k}_\nu = (0, 0, \pm k_0 \sqrt{\hat{\epsilon}}) \quad (1.34)$$

a dvojici ortogonálních vektorů v rovině xy , například:

$$\hat{p}_1 = (1, 0, 0), \quad \hat{p}_2 = (0, 1, 0) \quad \text{nebo} \quad \hat{p}_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(1, i, 0), \quad \hat{p}_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(1, -i, 0). \quad (1.35)$$

V případě izotropního prostředí definice optických konstant pomocí rovnice (1.2) již má smysl:

$$n(\omega) + ik(\omega) = \hat{n}(\omega) = \sqrt{\hat{\epsilon}(\omega)}, \quad \text{kde} \quad n(\omega) > 0. \quad (1.36)$$

Optické konstanty potom mohou být považovány za další reprezentaci lineární dielektrické odezvy.

1.4 Tři základní vlastnosti lineární dielektrické odezvy

Průběh lineární dielektrické odezvy se liší případ od případu a je výsledkem elektronové, vibrační (fononové) a rotační struktury hmotného prostředí. Obecně bez ohledu na znalost konkrétního systému lze odvodit tři základní vlastnosti lineární dielektrické odezvy:

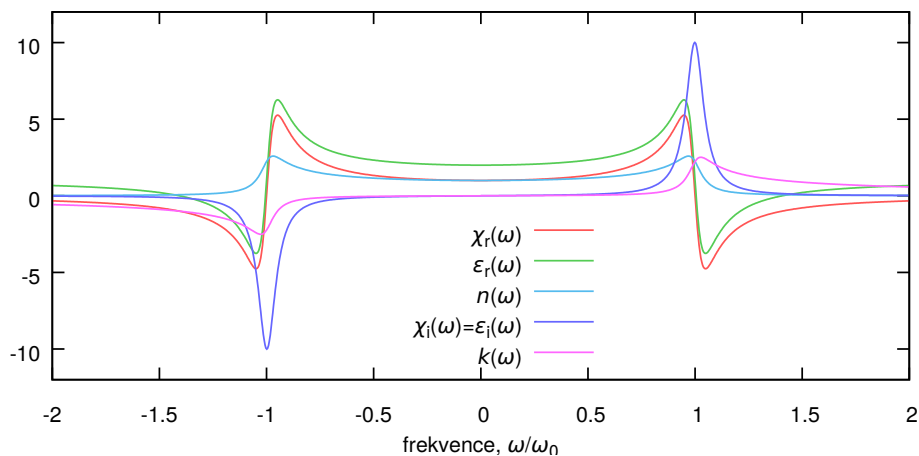
1. časově reverzní symetrie
2. Kramers–Kronigovy relace
3. sumační pravidlo.

V následujících kapitolách si tyto vlastnosti odvodíme. Pro hlubší studium je možné prostudovat tyto zdroje [1, 6, 7, 5].

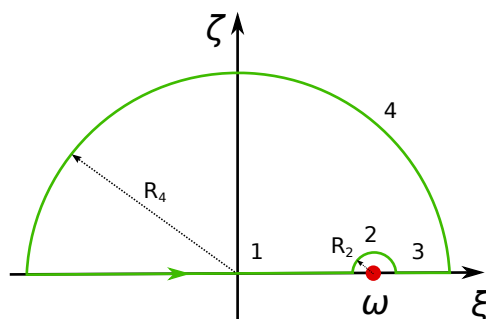
1.4.1 Časově reverzní symetrie

První vlastnost systému je dána přímo vztahem mezi reálnou susceptibilitou popsanou v časoprostorových souřadnicích a komplexní susceptibilitou popsanou v recipročních souřadnicích, tj. pomocí frekvencí a vlnových vektorů. Tento vztah je Fourierova transformace, tj. vztah (1.21):

$$\hat{\chi}(\omega, \mathbf{k}_r) = \iiint \int_{-\infty}^{\infty} \chi(t, \mathbf{r}) \exp[-i(\mathbf{k}_r \mathbf{r} - \omega t)] d^3r dt, \quad (1.37)$$



Obrázek 1.2: Ukázka časově reverzní symetrie lineární dielektrické odezvy. Křivky byly počítány na základě modelu tlumeného harmonického oscilátoru ($\omega_p = \omega_c$, $\tau = 10\omega_c$, viz. kapitola 2.2.1).



Obrázek 1.3

a inverzní Fourierova transformace:

$$\chi(t, \mathbf{r}) = \frac{1}{(2\pi)^4} \iiint_{-\infty}^{\infty} \hat{\chi}(\omega, \mathbf{k}_r) \exp[i(\mathbf{k}_r \mathbf{r} - \omega t)] d^3 k_r d\omega. \quad (1.38)$$

Reálnost tenzoru $\chi(t, \mathbf{r})$ přímo implikuje následnou symetrii komplexního tenzoru:

$$\hat{\chi}(\omega, \mathbf{k}_r) = \hat{\chi}^*(-\omega, -\mathbf{k}_r). \quad (1.39)$$

Stejnou symetrii má i dielektrický tenzor:

$$\hat{\varepsilon}(\omega, \mathbf{k}_r) = \hat{\varepsilon}^*(-\omega, -\mathbf{k}_r). \quad (1.40)$$

V mnohem častějším případě prostředí bez prostorové disperze se tato symetrie nazývá **časově reverzní symetrie**¹ a pro veličiny dielektrické odezvy má následující tvar:

$$\hat{\chi}(\omega) = \hat{\chi}^*(-\omega), \quad \hat{\varepsilon}(\omega) = \hat{\varepsilon}^*(-\omega), \quad \hat{n}(\omega) = \hat{n}^*(-\omega). \quad (1.41)$$

Příklady funkcí dielektrické odezvy odpovídající časově reverzní symetrii jsou uvedeny na obrázku 1.2.

1.4.2 Kramers–Kronigovy relace

Pro odvození druhé základní vlastnosti dielektrické odezvy, tj. **Kramers–Kronigovy relace**², provedeme analytické rozšíření Fourierovy transformace (1.21), tj. přejdeme k novým proměnným $\omega \rightarrow \hat{\omega} = \xi + i\zeta$:

$$\hat{\chi}(\hat{\omega}, \mathbf{k}_r) = \iiint_{-\infty}^{\infty} \chi(t, \mathbf{r}) \exp[-i(\mathbf{k}_r \mathbf{r} - \xi t)] \exp(-\zeta t) d^3r dt. \quad (1.42)$$

Funkce dielektrické odezvy $\chi(t, \mathbf{r})$ je spojitá omezená funkce, pro kterou platí, že je nulová pro $t \leq 0$, což vyjadřuje fakt, že systém reaguje na podnět se zpožděním, respektive až po té co podnět přišel. Jinak řečeno, $\chi(t, \mathbf{r})$ je **kauzální funkce**. Pro analyticky rozšířený Fourierovský obraz kauzální funkce, tj. $\hat{\chi}(\hat{\omega}, \mathbf{k}_r)$, platí, že v horní polorovině komplexní roviny $\hat{\omega}$ nemá žádné singularity. Potom i funkce $\hat{\chi}(\hat{\omega}, \mathbf{k}_r)/(\hat{\omega} - \omega)$ je analytická tenzorová funkce, která v horní polorovině komplexní roviny $\hat{\omega}$, tj. $\xi \in (-\infty, \infty)$ a $\zeta \in [0, \infty)$, nemá žádnou singularitu kromě bodu $(\omega, 0)$. Podle Cauchyho teorému je křivkový integrál takovéto funkce vedený po křivce schematicky znázorněné na obrázku 1.3 nulový:

$$\oint \frac{\hat{\chi}(\hat{\omega}, \mathbf{k}_r)}{\hat{\omega} - \omega} d\hat{\omega} = I_{1+3} + I_2 + I_4 = 0, \quad (1.43)$$

kde I_{1+3} , I_2 , a I_4 jsou jednotlivé integrály vedené po úsecích vyznačených na obrázku. Pro $R_4 \rightarrow \infty$ a $R_2 \rightarrow 0$ integrály přes úseky 1 a 3 představují nevlastní integrál ve smyslu Cauchyho vlastní hodnoty:

$$I_{1+3} = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\hat{\chi}(\xi, \mathbf{k}_r)}{\xi - \omega} d\xi. \quad (1.44)$$

Pro $R_2 \rightarrow 0$ integrál přes úsek 2 představuje polovinu křivkového integrálu po směru hodinových ručiček kolem singularity v bodě $(\omega, 0)$, pro který platí podle reziduové věty:

$$I_2 = -i\pi \hat{\chi}(\omega, \mathbf{k}_r). \quad (1.45)$$

Pro $R_4 \rightarrow \infty$ a jestliže $\hat{\chi}(\hat{\omega})$ klesá rychleji než $1/R_4$ lze snadno dokázat, že:

$$I_4 = 0. \quad (1.46)$$

Dosazením jednotlivých integrálů do křivkového integrálu (1.43) dostaneme integrální rovnici, která se nazývá **Kramers–Kronigův integrál** nebo **Kramers–Kronigovy relace**:

$$\hat{\chi}(\omega, \mathbf{k}_r) = \frac{1}{i\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\hat{\chi}(\xi, \mathbf{k}_r)}{\xi - \omega} d\xi. \quad (1.47)$$

Rovnice se většinou píší zvlášť pro reálnou a imaginární část susceptibility:

$$\chi_r(\omega, \mathbf{k}_r) = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\chi_i(\xi, \mathbf{k}_r)}{\xi - \omega} d\xi, \quad (1.48)$$

$$\chi_i(\omega, \mathbf{k}_r) = -\frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\chi_r(\xi, \mathbf{k}_r)}{\xi - \omega} d\xi. \quad (1.49)$$

tím vynikne jejich hlavní význam, a to, že kauzální dielektrická odezva je popsitelná pouze jednou z komplexních komponent dielektrické odezvy a druhá komponenta je pomocí ní jednoznačně určena.

Relace lze jednoduše přepsat pro dielektrický tenzor přímo z jeho definice (1.18) přičtením a odečtením jednotkového tenzoru 1:

$$\varepsilon_r(\omega, \mathbf{k}_r) = \mathbf{1} + \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\varepsilon_i(\xi, \mathbf{k}_r)}{\xi - \omega} d\xi, \quad (1.50)$$

$$\varepsilon_i(\omega, \mathbf{k}_r) = -\frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\varepsilon_r(\xi, \mathbf{k}_r) - \mathbf{1}}{\xi - \omega} d\xi. \quad (1.51)$$

¹Pojem časově reverzní symetrie vychází z toho, že komplexní dielektrická odezva je definovaná i pro nefyzikální záporné hodnoty ω , které se dají interpretovat jako otočení směru času (záporný vlnový vektor má jasný fyzikální smysl opačného šíření vlny). Pojem časově reverzní symetrie budeme používat i v zobecněné podobě uvedené ve vztazích (1.39) a (1.40).

²Kramers–Kronigovy relace odvodili **Hendrik Anthony Kramers** [4] a **Ralph de Laer Kronig** [2] ve 20 letech 20 století.

V případě lineární dielektrické odezvy bez prostorové disperze relace mají stejnou formu, pouze vymizí závislost na směru šíření vlny \mathbf{k}_r . Protože zároveň platí časově reverzní symetrie (1.41), $\chi_i(\omega)$ je tenzor lichých funkcí a můžeme pro rovnici (1.48) psát:

$$\chi_r(\omega) = \frac{1}{\pi} \int_0^\infty \frac{\chi_i(\xi)}{\xi - \omega} d\xi + \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^0 \frac{\chi_i(\xi)}{\xi - \omega} d\xi = \frac{1}{\pi} \int_0^\infty \frac{\chi_i(\xi)}{\xi - \omega} d\xi + \frac{1}{\pi} \int_0^\infty \frac{\chi_i(\xi)}{\xi + \omega} d\xi. \quad (1.52)$$

A tedy:

$$\chi_r(\omega) = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{\xi \chi_i(\xi)}{\xi^2 - \omega^2} d\xi \quad \text{resp.} \quad \varepsilon_r(\omega) = \mathbf{1} + \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{\xi \varepsilon_i(\xi)}{\xi^2 - \omega^2} d\xi, \quad (1.53)$$

což je praktický vztah umožňující nám definovat dielektrickou odezvu jen na základě imaginární části dielektrické odezvy pro kladné frekvence. Výsledná dielektrická odezva je potom zároveň Kramers–Kronigovsky konzistentní a zároveň splňuje časově reverzní symetrii.

1.4.3 Sumační pravidlo

Pro odvození třetí základní podmínky je nutné vyjít z pohybových rovnic a to buď klasických Newtonových nebo z kvantově mechanických, tj. z Schrödingerovy rovnice. Toto lze obejít, jestliže předpokládáme, že dielektrická odezva všech hmotných prostředí pro dostatečně vysoké frekvence je shodná s dielektrickou odezvou neinteragujícího elektronového plynu, tj. řídkého plazmatu:

$$\hat{\chi}(\omega, \mathbf{k}_r) \approx -\frac{\omega_p^2}{\omega^2} \mathbf{1}, \quad (1.54)$$

kde ω_p je konstanta **plazmová frekvence**, která je přibližně přímo úměrná hustotě elektronů \mathcal{N}_e :

$$\omega_p^2 = \frac{e^2 \mathcal{N}_e}{\epsilon_0 m_e}, \quad (1.55)$$

kde e a m_e je elementární náboj a hmotnost elektronu. Tento předpoklad nahrazuje řešení pohybových rovnic, které si ukážeme v kapitolách 2.2 a ??.

Pro odvození dále budeme potřebovat matematickou větu, tzv. **teorém superkonvergence** [1]. Předpokládejme, že funkce $g(y)$ je definovaná integrály:

$$g(y) = \int_0^\infty \frac{f(x)}{y - x} dx \quad \text{nebo} \quad g(y) = \int_0^\infty \frac{f(x)}{y + x} dx, \quad (1.56)$$

kde $f(x)$ je funkce klesající rychleji než $1/x$ pro x větší než nějaké konečné číslo. Potom pro velké y platí pro obě definice $g(y)$:

$$g(y) = \frac{1}{y} \int_0^\infty f(x) dx + O\left(\frac{1}{y}\right), \quad (1.57)$$

kde $O(1/y)$ je funkce, která klesá rychleji než $1/y$.

Odvození začneme tak, že v Kramers–Kronigově relaci (1.48) použijeme následující identitu:

$$\frac{1}{\xi - \omega} = \frac{\xi}{\omega(\xi - \omega)} - \frac{1}{\omega}, \quad (1.58)$$

tj.:

$$\chi_r(\omega, \mathbf{k}_r) = \frac{1}{\pi\omega} \int_{-\infty}^\infty \frac{\xi \chi_i(\xi, \mathbf{k}_r)}{\xi - \omega} d\xi - \frac{1}{\pi\omega} \int_{-\infty}^\infty \chi_i(\xi, \mathbf{k}_r) d\xi. \quad (1.59)$$

Pak s využitím relací symetrie (1.39), podobně jako v (1.52), převedeme nevlastní integrály na integrály s kladným integračním oborem:

$$\chi_r(\omega, \mathbf{k}_r) = -\frac{1}{\pi\omega} \int_0^\infty \frac{\xi \chi_i(\xi, \mathbf{k}_r)}{\omega - \xi} + \frac{\xi \chi_i(\xi, -\mathbf{k}_r)}{\xi + \omega} d\xi - \frac{1}{\pi\omega} \int_0^\infty \chi_i(\xi, \mathbf{k}_r) - \chi_i(\xi, -\mathbf{k}_r) d\xi. \quad (1.60)$$

Druhý integrál musí být nulový tenzor $\mathbf{0}$, protože pro velká ω tenzor $\hat{\chi}(\omega, \mathbf{k}_r)$ musí klesat k nule jako $1/\omega^2$:

$$\int_0^\infty \chi_i(\omega, \mathbf{k}_r) - \chi_i(\omega, -\mathbf{k}_r) d\omega = \mathbf{0}. \quad (1.61)$$

První integrál upravíme pomocí superkonvergenčního teorému, když $f(x) \rightarrow \xi \chi_i(\xi, \mathbf{k}_r)/(\pi\omega)$ a $g(y) \rightarrow \chi_r(\omega, \mathbf{k}_r)$, tj.:

$$\chi_r(\omega, \mathbf{k}_r) = -\frac{1}{\pi\omega^2} \int_0^\infty \xi \chi_i(\xi, \mathbf{k}_r) + \xi \chi_i(\xi, -\mathbf{k}_r) d\xi - \mathbf{O}\left(\frac{1}{\omega^2}\right). \quad (1.62)$$

Srovnáním předchozí rovnice s dielektrickou odezvou řídkého plazmatu (1.54) dostaneme **sumační pravidlo** pro dielektrickou odezvu obecně anizotropního prostředí vykazující prostorovou disperzi:

$$\int_0^\infty \omega [\chi_i(\omega, \mathbf{k}_r) + \chi_i(\omega, -\mathbf{k}_r)] d\omega = \pi\omega_p^2 \mathbf{1}. \quad (1.63)$$

V případě, že prostředí nevykazuje prostorovou disperzi, obdržíme sumační pravidlo s poloviční pravou stranou, tak jak je často uváděné:

$$\int_0^\infty \omega \chi_i(\omega) d\omega = \frac{\pi}{2} \omega_p^2 \mathbf{1}. \quad (1.64)$$

Sumační pravidla pro dielektrický tenzor, či dielektrickou funkci jsou totožná, protože platí $\varepsilon_i(\omega, \mathbf{k}_r) = \chi_i(\omega, \mathbf{k}_r)$ a na pravé straně vystupuje izotropní jednotkový tenzor.

Význam sumačního pravidla spočívá v tom, že spojuje dielektrickou odezvu s hustotou nabitých částic. Důležitá vlastnost sumačního pravidla je, že předepisuje stejnou hodnotu sumačního integrálu pro diagonální komponenty dielektrického tenzoru a nulovou hodnotu sumačního integrálu pro mimodiagonální komponenty. Obě vlastnosti lze vhodně využít při konstrukci disperzních modelů.

1.5 Symetrie tenzoru dielektrické odezvy

Dielektrická odezva reprezentovaná komplexní susceptibilitou $\hat{\chi}(\omega, \mathbf{k}_r)$ je 3×3 tenzor, který můžeme rozložit na dvě části:

1. **Anizotropie** – Symetrická část daná translační symetrií prostředí, která nevykazuje prostorovou disperzi:

$$\hat{\chi}_S(\omega) = \begin{pmatrix} \hat{\chi}_x(\omega) & \hat{\zeta}_z(\omega) & \hat{\zeta}_y(\omega) \\ \hat{\zeta}_z(\omega) & \hat{\chi}_y(\omega) & \hat{\zeta}_x(\omega) \\ \hat{\zeta}_y(\omega) & \hat{\zeta}_x(\omega) & \hat{\chi}_z(\omega) \end{pmatrix}. \quad (1.65)$$

2. **Optická aktivita** – Antisymetrická část s nulami na diagonále daná chirální symetrií prostředí, která obecně vykazuje prostorovou disperzi:

$$\hat{\chi}_S(\omega, \mathbf{k}_r) = \begin{pmatrix} 0 & \hat{\eta}_z(\omega, \mathbf{k}_r) & -\hat{\eta}_y(\omega, \mathbf{k}_r) \\ -\hat{\eta}_z(\omega, \mathbf{k}_r) & 0 & \hat{\eta}_x(\omega, \mathbf{k}_r) \\ \hat{\eta}_y(\omega, \mathbf{k}_r) & -\hat{\eta}_x(\omega, \mathbf{k}_r) & 0 \end{pmatrix}. \quad (1.66)$$

Dielektrický tenzor vykazující jak anizotropii tak i optickou aktivitu s nejnižším stupněm symetrie má následující tvar:

$$\hat{\varepsilon}(\omega, \mathbf{k}_r) = \mathbf{1} + \hat{\chi}_S(\omega) + \hat{\chi}_A(\omega, \mathbf{k}_r), \quad (1.67)$$

tj.:

$$\hat{\varepsilon}(\omega, \mathbf{k}_r) = \begin{pmatrix} 1 + \hat{\chi}_x(\omega) & \hat{\zeta}_z(\omega) + \hat{\eta}_z(\omega, \mathbf{k}_r) & \hat{\zeta}_y(\omega) - \hat{\eta}_y(\omega, \mathbf{k}_r) \\ \hat{\zeta}_z(\omega) - \hat{\eta}_z(\omega, \mathbf{k}_r) & 1 + \hat{\chi}_y(\omega) & \hat{\zeta}_x(\omega) + \hat{\eta}_x(\omega, \mathbf{k}_r) \\ \hat{\zeta}_y(\omega) + \hat{\eta}_y(\omega, \mathbf{k}_r) & \hat{\zeta}_x(\omega) - \hat{\eta}_x(\omega, \mathbf{k}_r) & 1 + \hat{\chi}_z(\omega) \end{pmatrix}, \quad (1.68)$$

kde všechny funkce $\hat{\chi}$, $\hat{\zeta}$ i $\hat{\eta}$ vystupující v předchozím vztahu musí splňovat časově reverzní symetrii, Kramers–Kronigovy relace a integrální vztahy reprezentující sumační pravidlo:

$$\int_0^\infty \omega \chi_{i,q}(\omega) d\omega = \frac{\pi}{2} \omega_p^2, \quad \text{a} \quad \int_0^\infty \omega \varsigma_{i,q}(\omega) d\omega = \int_0^\infty \omega \eta_{i,q}(\omega, \mathbf{k}_r) d\omega = 0, \quad \text{kde} \quad q = x, y, z. \quad (1.69)$$

Látky s vyšším stupněm symetrie lze popsat pomocí tenzoru, kde některé ze závislostí a některé z uvedených funkcí vymizí.

1.5.1 Izotropní opticky neaktivní prostředí

Látky s nejvyšším stupněm symetrie vykazují izotropii dielektrické odezvy bez optické aktivity, která je popsána nejjednodušším možným dielektrickým tenzorem:

$$\hat{\varepsilon}(\omega) = \begin{pmatrix} \hat{\varepsilon}(\omega) & 0 & 0 \\ 0 & \hat{\varepsilon}(\omega) & 0 \\ 0 & 0 & \hat{\varepsilon}(\omega) \end{pmatrix} = \hat{\varepsilon}(\omega)\mathbf{1}, \quad (1.70)$$

tedy pouze dielektrickou funkcí $\hat{\varepsilon}(\omega)$. Tuto symetrii vykazují **amorfní látky** a také **středově souměrné kubické krystaly**.³

1.5.2 Jednoosé anizotropní opticky neaktivní prostředí

O stupeň nižší symetrii mají látky s **jednou optickou osou**. Optickou osou je myšlen směr, kde optické vlastnosti prostředí (dielektrický tenzor) nezávisí na směru polarizace vlny. Když zvolíme tuto osu paralelní s osou z (osy x a y můžeme zvolit libovolně), dielektrický tenzor je potom definovaný dvěma dielektrickými funkcemi:

$$\hat{\varepsilon}(\omega) = \begin{pmatrix} \hat{\varepsilon}_o(\omega) & 0 & 0 \\ 0 & \hat{\varepsilon}_o(\omega) & 0 \\ 0 & 0 & \hat{\varepsilon}_e(\omega) \end{pmatrix}. \quad (1.71)$$

Obě dielektrické funkce, tedy řádná (ordinerní) $\hat{\varepsilon}_o(\omega)$ i mimořádná (extraordinerní) $\hat{\varepsilon}_e(\omega)$ jsou popsány nezávislými funkcemi splňující časově reverzní symetrii a Kramers–Kronigovy relace, které jsou svázané sumačním pravidlem:

$$\int_0^\infty \omega \varepsilon_{i,o}(\omega) d\omega = \int_0^\infty \omega \varepsilon_{i,e}(\omega) d\omega = \frac{\pi}{2} \omega_p^2. \quad (1.72)$$

Tuto symetrii mají **středově souměrné trigonální, tetragonální a hexagonální krystaly**.⁴ Zmíněnou symetrii mohou mít též amorfní látky vystavené vnějšímu poli (elektrickému nebo mechanickému). V případě elektrického pole se jedná o tzv. kvadratický elektro-optický Kerrův efekt. Je-li izotropní materiál vystaven vnějšímu elektrickému poli ve směru z , tak dielektrický tenzor kromě frekvence závisí i na čtverci intenzity externího elektrického pole E_z^2 :

$$\hat{\varepsilon}(\omega, E_z) = \begin{pmatrix} \hat{\varepsilon}(\omega) + \hat{\alpha}(\omega)E_z^2 & 0 & 0 \\ 0 & \hat{\varepsilon}(\omega) + \hat{\alpha}(\omega)E_z^2 & 0 \\ 0 & 0 & \hat{\varepsilon}(\omega) + \hat{\beta}(\omega)E_z^2 \end{pmatrix}, \quad (1.73)$$

kde komplexní funkce $\hat{\alpha}(\omega)$ a $\hat{\beta}(\omega)$ splňují časově reverzní symetrii a Kramers–Kronigovy relace. Ze sumačního pravidla pak plyne:

$$\int_0^\infty \omega \varepsilon_i(\omega) d\omega = \frac{\pi}{2} \omega_p^2 \quad \text{a} \quad \int_0^\infty \omega \alpha_i(\omega) d\omega = \int_0^\infty \omega \beta_i(\omega) d\omega = 0. \quad (1.74)$$

Není-li optická osa totožná se směrem z , je možné použít matici rotace \mathbf{R} ke transformaci souřadnic:

$$\hat{\varepsilon}(\omega) = \mathbf{R} \begin{pmatrix} \hat{\varepsilon}_o(\omega) & 0 & 0 \\ 0 & \hat{\varepsilon}_o(\omega) & 0 \\ 0 & 0 & \hat{\varepsilon}_e(\omega) \end{pmatrix} \mathbf{R}^{-1}. \quad (1.75)$$

V případě jednoosého prostředí tato matice má tvar:

$$\mathbf{R} = \begin{pmatrix} \cos \phi & -\sin \phi \cos \theta & \sin \phi \sin \theta \\ \sin \phi & \cos \phi \cos \theta & -\cos \phi \sin \theta \\ 0 & \sin \theta & \cos \theta \end{pmatrix}, \quad (1.76)$$

kde ϕ je úhel, o který materiál musíme pootočít, tak aby se optická osa dostala do roviny xz a θ je úhel mezi optickou osou a směrem z .⁵

³Středová souměrnost znamená to, že v krystalu existuje takový bod $\mathbf{0}$ pro který platí, že všechny atomy v bodě vzdáleném od tohoto bodu o vektor \mathbf{r} mají stejný typ atomu v bodě vzdáleném o $-\mathbf{r}$. V anglické literatuře se tato symetrie nazývá ‘centrosymmetry’.

⁴Jednoosou anizotropii bez optické aktivity mohou vykazovat i trigonální, tetragonální a hexagonální krystaly, které nemají středovou symetrii jako je přírodní grafit u kterého se grafenové roviny náhodně střídají v jejich třech možných polohách (viz. kapitola 1.5.4).

⁵Poznamenejme, že je-li $\theta = 0$, tak tenzor (1.71) je invariantní vůči otočení ϕ .

1.5.3 Dvouosé anizotropní opticky neaktivní prostředí

Nižší typ symetrie než jednoosé krystaly mají dvouosé krystaly. Ty můžeme rozdělit do tří skupin podle typu translační symetrie:

- **Středově souměrné ortorombické krystaly**

Ortorombické krystaly mají translační symetrii danou třemi navzájem kolmými vektory různé délky. Směry těchto vektorů můžeme ztotožnit s **hlavními osami**, tedy se souřadným systémem, kde je dielektrický tenzor diagonální. Shodují-li se hlavní osy a , b a c se souřadným systémem x , y a z , dielektrický tenzor je poté popsán třemi dielektrickými funkcemi odpovídající polarizaci ve směru těchto os:

$$\hat{\varepsilon}(\omega) = \begin{pmatrix} \hat{\varepsilon}_a(\omega) & 0 & 0 \\ 0 & \hat{\varepsilon}_b(\omega) & 0 \\ 0 & 0 & \hat{\varepsilon}_c(\omega) \end{pmatrix}. \quad (1.77)$$

Dielektrické funkce $\hat{\varepsilon}_a(\omega)$, $\hat{\varepsilon}_b(\omega)$ a $\hat{\varepsilon}_c(\omega)$ splňují časově reverzní symetrii a Kramers–Kronigovy relace a jsou svázané sumačním pravidlem:

$$\int_0^\infty \omega \varepsilon_{i,a}(\omega) d\omega = \int_0^\infty \omega \varepsilon_{i,b}(\omega) d\omega = \int_0^\infty \omega \varepsilon_{i,c}(\omega) d\omega = \frac{\pi}{2} \omega_p^2. \quad (1.78)$$

V případě, že osy a , b a c nejsou shodné se souřadným systémem, musíme k popisu dielektrického tenzoru přidat rotační matici \mathbf{R} umožňující osy a , b a c v prostoru otočit do libovolného směru:

$$\hat{\varepsilon}(\omega) = \mathbf{R} \begin{pmatrix} \hat{\varepsilon}_a(\omega) & 0 & 0 \\ 0 & \hat{\varepsilon}_b(\omega) & 0 \\ 0 & 0 & \hat{\varepsilon}_c(\omega) \end{pmatrix} \mathbf{R}^{-1}, \quad (1.79)$$

$$\mathbf{R} = \begin{pmatrix} \cos \phi \cos \psi - \sin \phi \cos \theta \sin \psi & -\cos \phi \sin \psi - \sin \phi \cos \theta \cos \psi & \sin \phi \sin \theta \\ \sin \phi \cos \psi + \cos \phi \cos \theta \sin \psi & -\sin \phi \sin \psi + \cos \phi \cos \theta \cos \psi & -\cos \phi \sin \theta \\ \sin \theta \sin \psi & \sin \theta \cos \psi & \cos \theta \end{pmatrix}, \quad (1.80)$$

kde ϕ , θ a ψ jsou **Eulerovy úhly**. Význam Eulerových úhlů je následující:

1. Otočíme prostředí kolem osy c o úhel ψ , tak aby osa a ležela v rovině xy .
2. Otočíme prostředí kolem osy a o úhel θ , tak aby osa b ležela v rovině xy a osa c byla paralelní s z .
3. Otočíme prostředí kolem osy c o úhel ϕ , tak aby osa a byla paralelní s x a osa b byla paralelní s y .

- **Středově souměrné monoklinické krystaly**

Monoklinické krystaly mají pouze jeden vektor translační symetrie kolmý na ostatní dva vektory translační symetrie, které spolu svírají obecný úhel různý od kolmého. V tomto případě nelze najít hlavní osy tak, aby dielektrický tenzor byl diagonální pro všechny frekvence ω . V případě, že osu z (c) ztotožníme se směrem translační symetrie, který je kolmý na ostatní dva směry translační symetrie, můžeme dielektrický tenzor psát:

$$\hat{\varepsilon}(\omega) = \begin{pmatrix} \hat{\varepsilon}_a(\omega) & \hat{\varepsilon}_{ab}(\omega) & 0 \\ \hat{\varepsilon}_{ab}(\omega) & \hat{\varepsilon}_b(\omega) & 0 \\ 0 & 0 & \hat{\varepsilon}_c(\omega) \end{pmatrix}. \quad (1.81)$$

Dielektrické funkce $\hat{\varepsilon}_a(\omega)$, $\hat{\varepsilon}_b(\omega)$, $\hat{\varepsilon}_{ab}(\omega)$ a $\hat{\varepsilon}_c(\omega)$ splňují časově reverzní symetrii a Kramers–Kronigovy relace a jsou svázané sumačním pravidlem (1.78) a navíc:

$$\int_0^\infty \omega \varepsilon_{i,ab}(\omega) d\omega = 0. \quad (1.82)$$

Rotujeme-li s tenzorem (1.81) kolem osy z (c) pomocí rotační matice:

$$\mathbf{R} = \begin{pmatrix} \cos \psi & -\sin \psi & 0 \\ \sin \psi & \cos \psi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad (1.83)$$

obdržíme následující tenzor:

$$\hat{\varepsilon}(\omega) = \begin{pmatrix} \cos^2 \psi \hat{\varepsilon}_a(\omega) + \sin^2 \psi \hat{\varepsilon}_b(\omega) & 2(\cos^2 \psi - 1) \hat{\varepsilon}_{ab}(\omega) & 0 \\ -2 \cos \psi \sin \psi \hat{\varepsilon}_{ab}(\omega) & + \cos \psi \sin \psi [\hat{\varepsilon}_a(\omega) - \hat{\varepsilon}_b(\omega)] & 0 \\ 2(\cos^2 \psi - 1) \hat{\varepsilon}_{ab}(\omega) & \cos^2 \psi \hat{\varepsilon}_b(\omega) + \sin^2 \psi \hat{\varepsilon}_a(\omega) & 0 \\ + \cos \psi \sin \psi [\hat{\varepsilon}_a(\omega) - \hat{\varepsilon}_b(\omega)] & -2 \cos \psi \sin \psi \hat{\varepsilon}_{ab}(\omega) & 0 \\ 0 & 0 & \hat{\varepsilon}_c(\omega) \end{pmatrix}. \quad (1.84)$$

Jelikož komponenty $\hat{\varepsilon}_{xx}$, $\hat{\varepsilon}_{xy}$ a $\hat{\varepsilon}_{yy}$ jsou lineární kombinace $\hat{\varepsilon}_a(\omega)$, $\hat{\varepsilon}_b(\omega)$ a $\hat{\varepsilon}_{ab}(\omega)$ je zřejmé, že časově reverzní symetrie a Kramers–Kronigovy relace jsou splněné. Též lze snadno vidět, že sumační pravidlo se zachovává. Není to překvapivé, protože se dá dokázat, že všechny tři základní vlastnosti dielektrické odezvy jsou invariantní vůči libovolné rotaci souřadnic. Význam vztahu (1.84) spočívá v tom, že pomocí něho můžeme dodefinovat směry hlavních os a a b a to tak, že položíme reálnou část $\hat{\varepsilon}_{xy}$ komponenty dielektrického tenzoru rovnu nule:

$$\Re \{ 2(\cos^2 \psi - 1) \hat{\varepsilon}_{ab}(\omega) + \cos \psi \sin \psi [\hat{\varepsilon}_a(\omega) - \hat{\varepsilon}_b(\omega)] \} = 0. \quad (1.85)$$

Směr hlavních os a a b je potom závislý na frekvenci ω . Tato definice má význam především v oblasti, kde je krystal transparentní mezi fononovou a elektronovou absorpcí, tj. většinou ve viditelné oblasti spektra. To nám umožňuje definovat hlavní osy podobně jako pro ortorombické krystaly.

Dielektrický tenzor libovolně natočený vzhledem k souřadnému systému lze popsat pomocí rotační matice (1.80), kde úhly ψ a θ jednoznačně určují směr osy c a pomocí úhlu ψ můžeme dodefinovat směr os a a b , pomocí směru absorpčních struktur, které se mohou lišit od směru těchto os v transparentní oblasti.

• Středově souměrné triklinické krystaly

Nejnižší stupeň symetrie mají triklinické krystaly, které mají úhly mezi vektory translační symetrie různé od kolmého úhlu. Dielektrický tenzor je pro všechny souřadné systémy popsán šesti dielektrickými funkcemi:

$$\hat{\varepsilon}(\omega) = \begin{pmatrix} \hat{\varepsilon}_a(\omega) & \hat{\varepsilon}_{ab}(\omega) & \hat{\varepsilon}_{ac}(\omega) \\ \hat{\varepsilon}_{ab}(\omega) & \hat{\varepsilon}_b(\omega) & \hat{\varepsilon}_{bc}(\omega) \\ \hat{\varepsilon}_{ac}(\omega) & \hat{\varepsilon}_{bc}(\omega) & \hat{\varepsilon}_c(\omega) \end{pmatrix}, \quad (1.86)$$

pro které opět platí časově reverzní symetrie, Kramers–Kronigovy relace a sumační integrály (1.78), (1.82) a navíc:

$$\int_0^\infty \omega \varepsilon_{i,ac}(\omega) d\omega = \int_0^\infty \omega \varepsilon_{i,bc}(\omega) d\omega = 0. \quad (1.87)$$

Hlavní osy lze podobně jako u monoklinické soustavy definovat pouze pro transparentní oblast, tedy pro oblast, kde dielektrické funkce jsou reálné a nebo vyplnou z absorpčních struktur jako minimální forma, kde jednotlivé absorpční struktury se projevují jen podél hlavních os.

Dielektrická odezva všech tří forem dvouosých krystalů v transparentní oblasti lze popsat pomocí diagonálního dielektrického tenzoru:

$$\hat{\varepsilon}(\omega) = \begin{pmatrix} \varepsilon_a(\omega) & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_b(\omega) & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_c(\omega) \end{pmatrix}, \quad (1.88)$$

kde směry hlavních os a , b , a c jsou fixní v závislosti na frekvenci pouze pro ortorombické krystaly. Pro monoklinické krystaly existuje jen jedna fixní osa a pro triklinické se všechny osy v závislosti na frekvenci pohybují. Obecně pro anizotropní prostředí v daném směru \mathbf{k}^0 mohou existovat dvě rovinné vlny pohybující se kladně v daném směru a dvě rovinné vlny pohybující se v opačném směru. Přičemž obecně dvě vlny pohybující se v jednom směru mají různou velikost vlnového vektoru a odpovídají jim jisté navzájem kolmé polarizace. Pro danou frekvenci ω lze pro tyto materiály najít dva směry, podél kterých se šíří čtyři vlny, které mají stejnou velikost vlnového vektoru, tedy rotujeme-li kolem těchto dvou směrů, optické vlastnosti, tj. index lomu světla n_o , se nemění. Těmto dvěma směrům říkáme **dvě optické osy**, podle kterých tyto krystalické materiály

nazýváme, tedy dvouosé anizotropní materiály. Abychom určili směr optických os, postupujeme stejně jako v kapitole 1.3, kde determinant matice vlnové rovnice $\det \hat{N}(\mathbf{k}) = 0$ rovný nule nám určuje velikost vektoru \mathbf{k} :

$$\det \begin{pmatrix} k_0^2 \varepsilon_a(\omega) - k_y^2 - k_z^2 & k_x k_y & k_x k_z \\ k_y k_x & k_0^2 \varepsilon_b(\omega) - k_z^2 - k_x^2 & k_y k_z \\ k_z k_x & k_z k_y & k_0^2 \varepsilon_c(\omega) - k_x^2 - k_y^2 \end{pmatrix} = 0. \quad (1.89)$$

Přidáme-li podmínku $\varepsilon_a(\omega) > \varepsilon_b(\omega) > \varepsilon_c(\omega)$, lze najít dva směry, pro které existují v každém směru dvě dvojnásobně degenerovaná řešení, tedy čtyři vektory, kolem kterých můžeme zvolit libovolnou polarizační bázi:

$$k_x = \pm k_0 \sqrt{\frac{\varepsilon_b(\omega) [\varepsilon_a(\omega) + \varepsilon_c(\omega)]}{\varepsilon_a(\omega) + \varepsilon_b(\omega)}}, \quad (1.90)$$

$$k_y = \pm k_0 \sqrt{\frac{\varepsilon_a(\omega) [\varepsilon_b(\omega) - \varepsilon_c(\omega)]}{\varepsilon_a(\omega) + \varepsilon_b(\omega)}}, \quad (1.91)$$

$$k_z = 0. \quad (1.92)$$

1.5.4 Opticky aktivní prostředí

V předchozích kapitolách jsme se zabývali pouze materiály, které nevykazovaly prostorovou disperzi a byly popsány symetrickým dielektrickým tenzorem, tj. nevykazovaly optickou aktivitu. Optická aktivita (antisymetrická část dielektrického tenzoru) je buď dána chirální strukturou hmotného prostředí, kdy vlivem nelokálnosti dielektrické odezvy dochází ke stáčení vektoru polarizace \mathbf{P} vzhledem k směru elektrické intenzity \mathbf{E} (viz. vztah (1.22)) nebo je dána stáčením vektoru polarizace díky vnější Lorentzově síle vyvolané magnetickým polem. Je-li hmotné prostředí vystavené magnetickému poli, objeví se v dielektrickém tenzoru antisymetrická složka, čemuž se říká **Faradayův (magneto-optický Kerrův) jev**. Jde-li o izotropní prostředí a externí magnetické pole je popsáno vektorem $\mathbf{H}_{\text{ext}} = (H_x, H_y, H_z)$ dielektrický tenzor lze psát následujícím způsobem:

$$\hat{\varepsilon}(\omega, \mathbf{H}_{\text{ext}}) = \begin{pmatrix} \hat{\varepsilon}(\omega) & \hat{\eta}(\omega) H_z & -\hat{\eta}(\omega) H_y \\ -\hat{\eta}(\omega) H_z & \hat{\varepsilon}(\omega) & \hat{\eta}(\omega) H_x \\ \hat{\eta}(\omega) H_y & -\hat{\eta}(\omega) H_x & \hat{\varepsilon}(\omega) \end{pmatrix}. \quad (1.93)$$

Obě disperzní funkce splňují časově reverzní symetrii a Kramers–Kronikovy relace s následujícími sumačními integrály:

$$\int_0^\infty \omega \varepsilon_i(\omega) d\omega = \frac{\pi}{2} \omega_p^2 \quad \text{a} \quad \int_0^\infty \omega \eta_i(\omega) d\omega = 0. \quad (1.94)$$

Optickou aktivitu s prostorovou disperzí vykazují často krystaly, které nemají středovou souměrnost. Pokud se na krystal můžeme podívat tak, jako by byl tvořen opakujícími se rovinami, kde polohy atomů v těchto rovinách pravidelně rotují kolem osy, jedná se o tzv. **krystaly s rotujícími rovinami**. Je-li tato osa orientovaná podél osy z a jedná se o **jednoosý anizotropní opticky aktivní krystal** a dielektrický tenzor je popsán následovně:

$$\hat{\varepsilon}(\omega, \mathbf{k}_r) = \begin{pmatrix} \hat{\varepsilon}_o(\omega) & \hat{\eta}(\omega) k_z & 0 \\ -\hat{\eta}(\omega) k_z & \hat{\varepsilon}_o(\omega) & 0 \\ 0 & 0 & \hat{\varepsilon}_e(\omega) \end{pmatrix}. \quad (1.95)$$

Tuto symetrii má například **křemen**. Stejnou symetrii by mohl mít i **grafit**, který má tři různé polohy rovin vůči ose podobně jako křemen, které se musí střídat. Jelikož konfigurace 1,2,3 a 1,2,1 jsou energeticky ekvivalentní, tak se polohy rovin náhodně střídají a tím se poruší chirální symetrie, která nastane u křemenu a grafit se chová tak, jako by vykazoval středovou souměrnost, i když ji ve skutečnosti nevykazuje. U křemenu jsou konfigurace 1,2,3 nebo 1,3,2 energeticky výhodnější než konfigurace 1,2,1 atd. a proto existují křemeny jak s pravotočivou tak i levotočivou symetrií.

Optická aktivita není doména jen krystalů, ale tuto vlastnost mohou vykazovat i amorfní materiály, které jsou složeny z molekul s chirální asymetrií. Jelikož u neživých struktur je stejná pravděpodobnost výskytu pravo a levotočivých molekul, optická aktivita se u takových systémů vyruší. Optickou aktivitu potom vykazují takové systémy, kde se vyskytují nebo alespoň převažují molekuly pouze jednoho druhu. Takovým příkladem jsou

přírodní organické molekuly, protože živé organizmy preferují pouze jen jednu chiralitu. Typickým příkladem **amorfnní látky s chirálními molekulami** je cukernatý roztok. Dielektrický tenzor tohoto roztoku lze potom popsat následovně:

$$\hat{\epsilon}(\omega, \mathbf{k}_r) = \begin{pmatrix} \hat{\epsilon}(\omega) & \hat{\eta}(\omega) k_z & -\hat{\eta}(\omega) k_y \\ -\hat{\eta}(\omega) k_z & \hat{\epsilon}(\omega) & \hat{\eta}(\omega) k_x \\ \hat{\eta}(\omega) k_y & -\hat{\eta}(\omega) k_x & \hat{\epsilon}(\omega) \end{pmatrix}. \quad (1.96)$$

Kapitola 2

Empirické a klasické modely

2.1 Empirické modely

Předtím, než Paul Drude zavedl formalismus zahrnující absorpční procesy, používali optikové v devatenáctém století pro popis lomu světla na hladkých rozhraních pouze index lomu. Z tohoto období stojí za povšimnutí dvě empirické formule vyjadřující disperzní závislost indexu lomu na vlnové délce.

- **Cauchyho formule** je vztah mezi vlnovou délkou a indexem lomu, který definoval v roce 1836 matematik Augustin-Louis Cauchy

$$n(\lambda) = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4}. \quad (2.1)$$

- **Sellmeierova formule** je přesnější než předchozí formule (lépe vyhovuje experimentu) a zavedl ji Wilhelm Sellmeier v roce 1871

$$n^2(\lambda) = 1 + \sum_j \frac{B_j \lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_j^2}. \quad (2.2)$$

Obě formule lze použít pouze pro průhledné materiály a platí pouze v omezeném spektrálním rozsahu. Výhodou Cauchyho formule je, že na parametrech A , B a C závisí lineárně a proto může být aplikována snadno lineární regrese. Nevýhodou tohoto vztahu je, že z hlediska teorie dielektrické odezvy splňuje pouze časově reverzní symetrii. Sellmeierova formule je přesnější než Cauchyho formule, tj. obvykle lépe vyhovuje experimentu. Sellmeierova formule splňuje všechny tři základní podmínky kladené na dielektrickou odezvu, pakliže předpokládáme, že dielektrická funkce je reprezentována delta funkcemi v místech singularit, kde dielektrická odezva není tímto modelem definována.

2.1.1 Implementace v newAD2

Cauchyho formule je standardně implementována podle vztahu (2.1). Má dva modifikátory. První zkrátí Cauchyho formuli na dva členy, tj.

$$n(\lambda) = A + \frac{B}{\lambda^2}, \quad (2.3)$$

a druhý přidá exponenciální závislost popisující extinkční koeficient:

$$k(\lambda) = a \exp(-b\lambda). \quad (2.4)$$

Sellmeierova formule je implementovaná podle vztahu (2.2), kde atributem modelu je zadán počet členů. Tuto formuli můžeme modifikovat tak, že místo jedničky ve vztahu (2.2) je generován aditivní parametr A :

$$n^2(\lambda) = A + \sum_j \frac{B_j \lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_j^2}. \quad (2.5)$$

Parametr A je ovšem nefyzikální a můžeme ho nahradit členem s malou hodnotou λ_j .

Poznamenejme, aby Sellmeierův model byl kompatibilní s ostatními modely, lze jej přepnout do módu, kdy je vyjádřen pomocí parametrů E_j (póly Sellmeierovy formule v eV) a parametry N_j (síly přechodu jednotlivých pólů):

$$n^2(E) = \varepsilon_r(E) = 1 + \frac{2}{\pi} \sum_j \frac{N_j}{E_j^2 - E^2}, \quad (2.6)$$

kde $E = c/\lambda$ je energie fotonu (c – rychlost světla). Veličina síla přechodu N_j má jednotku eV² a bude vysvětlena později (viz. kapitola 2.2.5).

2.1.2 Příklad použití Cauchyho a Sellmeierovy formule

Jako příklad použití Cauchyho a Sellmeierovy formule jsme vybrali dielektrickou odezvu křemenného skla. Na obrázku 2.1 lze vidět skutečnou dielektrickou odezvu křemenného skla Lithosil Q2 vyráběného firmou Schott. Izotropní dielektrická odezva je v obrázku reprezentovaná pomocí optických konstant n a k a pomocí komplexní dielektrické funkce $\hat{\varepsilon}$, které spolu souvisí vztahy:

$$\hat{\varepsilon} = (n + ik)^2, \quad \text{tj.} \quad \varepsilon_r = n^2 - k^2, \quad \varepsilon_i = 2nk, \quad (2.7)$$

$$n + ik = \sqrt{\hat{\varepsilon}}, \quad \text{tj.} \quad n = \sqrt{\frac{|\hat{\varepsilon}| + \varepsilon_r}{2}}, \quad k = \sqrt{\frac{|\hat{\varepsilon}| - \varepsilon_r}{2}}. \quad (2.8)$$

Průběh skutečné dielektrické odezvy byl námi určen za pomoci spektroskopických metod. V tomto místě se jím nebudeme podrobně zabývat a bude nám sloužit pouze pro srovnání s výsledky Cauchyho a Sellmeierovy formule. Vysvětlíme si jen základní skutečnosti, které můžeme na obrázku vidět. Napravo v infračervené (IR) oblasti, pro vlnové délky větší než 8000 nm, vidíme tři absorpční struktury, které odpovídají třem základním vibračním módům atomů křemíku a kyslíku, tzv. fononová absorpce. Nalevo v ultrafialové (UV) oblasti, pro vlnové délky kratší než 120 nm, lze vidět absorpční pás, který odpovídá dielektrické odezvě způsobené excitací elektronů. Mezi těmito oblastmi, která zahrnuje oblast viditelného světla, je oblast, kde je křemenné sklo transparentní a kde jeho vlastnosti lze popsat pomocí výše zmíněných empirických formulí.

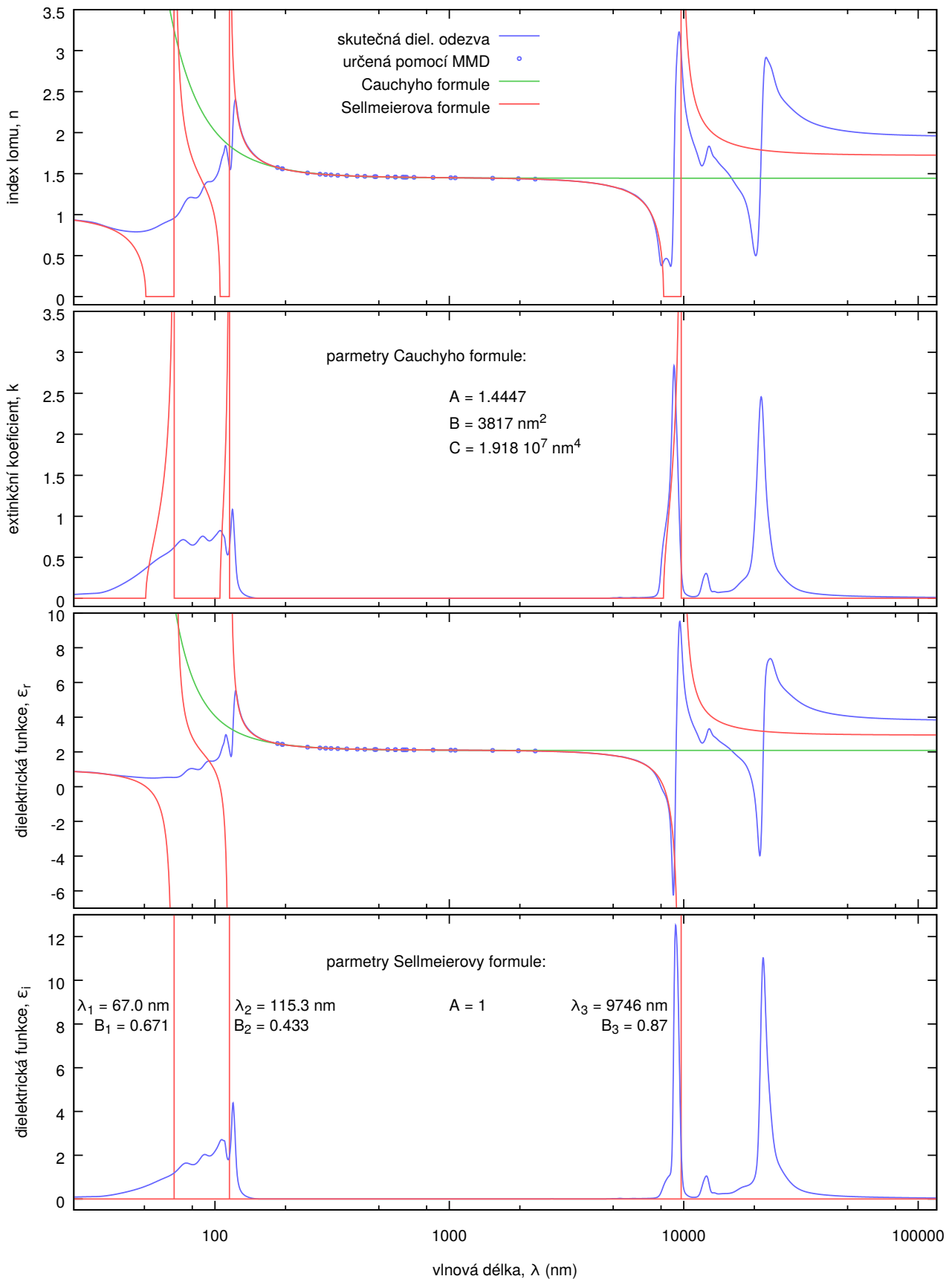
V transparentní oblasti firma Schott zaručuje u tohoto materiálu index lomu s vysokou přesností, který se určuje pomocí metody minimální deviace (MMD). Tyto hodnoty dielektrické odezvy jsou v obrázku vyneseny pomocí bodů. Parametry Cauchyho a Sellmeierovy formule byly určeny fitováním právě na tyto hodnoty indexu lomu. Hodnoty těchto parametrů jsou uvedené v obrázku. Je vidět, že Cauchyho formule dobře popisuje index lomu (reálnou část dielektrické funkce) materiálu pouze ve spektrální oblasti dostatečně vzdálené od absorpčních struktur, kdežto Sellmeierova formule popisuje dobře dielektrickou odezvu v mnohem širší oblasti, téměř až na hranu absorpce jak v UV tak i v IR oblasti.

Dále poznamenejme, že jak jsme psali výše, imaginární část dielektrické funkce je reprezentovaná v rámci Sellmeierovy formule delta funkcemi. To znamená, že systém může absorbovat energii pouze na frekvencích odpovídajících vlnovým délkám λ_j . Podíváme-li se na odpovídající optické konstanty, tak na těchto vlnových délkách začínají absorpční pásy, kde index lomu n je nulový. Na frekvencích odpovídajících těmto pásům látka nepropouští světlo, elektromagnetické pole na rozhraní těchto látek exponenciálně klesá, ale žádná energie se neabsorbuje. U takového povrchu nabitě částice kmitají v protifázi k vnějšímu poli a energie střídavě teče směrem od povrchu do materiálu a obráceně z povrchu do vnějšího prostředí. Tedy, s výjimkou tří frekvencí, toto prostředí se chová tak, jako by v něm neexistovalo tření (disipace) a tedy Sellmeierova formule nemůže fyzikálně správně popsat reálné prostředí v celém spektrálním oboru.

2.2 Klasické modely

Za klasické modely považujeme modely vycházející z klasické Newtonovské mechaniky. Tyto modely nám poskytnou fyzikálně správný popis dielektrické odezvy pouze v případě, chovají-li se nabitě částice v hmotě jako klasické částice. Ve skutečnosti, až na malé výjimky, tak tomu není a pro vysvětlení dielektrické odezvy hmotných prostředí je nutné vyjít z kvantově mechanického pohledu. Před tím, než tento krok uděláme, podívejme se na dielektrickou odezvu pohledem klasické mechaniky.

V klasických modelech předpokládáme, že hmotné prostředí je tvořené kvazineutráním souborem nabitých částic, které mohou být jak kladně nabitě (např. v pevné látce ionty tvořené jádry atomů spolu s pevně vázanými



Obrázek 2.1: Porovnání optických konstant a dielektrické funkce pro křemenné sklo Lithosil Q2 při použití Cauchyho a Sellmeierovy formule. Body reprezentují index lomu (reálnou část dielektrické funkce), který byl určen pomocí metody minimální deviace (MMD). Parametry Cauchyho a Sellmeierovy formule byly určeny fitováním indexu lomu určeného pomocí MMD.

jadernými elektrony) tak i záporně nabitě (např. valenční elektrony, popřípadě záporné ionty v kapalinách). Přičemž tyto náboje mohou být vázané nebo volné.

Při klasickém pohledu předpokládáme tři druhy sil působící na nabitou částici o hmotnosti m vedoucí k lineární dielektrické odezvě:

1. **Elektrická síla** – Tato síla je úměrná náboji q a intenzitě lokálního elektrického pole \mathbf{E}_{loc} v místě částice:

$$\mathbf{F}_e = q\mathbf{E}_{\text{loc}}. \quad (2.9)$$

2. **Pružná síla** – Předpokládáme, že tato síla je úměrná výchylce od střední rovnovážné polohy částice \mathbf{r} :

$$\mathbf{F}_r = -\mathbf{k}_r \mathbf{r}, \quad (2.10)$$

kde \mathbf{k}_r je tenzor vyjadřující tuhost prostředí.

3. **Tlumící síla** – U této síly předpokládáme, že je úměrná rychlosti částice:

$$\mathbf{F}_d = -\mathbf{k}_d \frac{d\mathbf{r}}{dt}, \quad (2.11)$$

kde \mathbf{k}_d je tenzor tlumení.

Podle druhého Newtonova zákona jsou tyto síly v rovnováze se setrvačnou silou hmotné částice. Pohybová rovnice pro takovou částici má následující tvar

$$m \frac{d^2 \mathbf{r}}{dt^2} = q\mathbf{E}_{\text{loc}} - \mathbf{k}_r \mathbf{r} - \mathbf{k}_d \frac{d\mathbf{r}}{dt}. \quad (2.12)$$

Dále předpokládáme, že v rámci lineární optiky poloha nabitě částice vykonává harmonický pohyb, který je synchronní s harmonicky měnícím se lokálním elektrickým polem v místě částice:

$$\mathbf{r} = \Re \{ \hat{\mathbf{r}} \exp(-i\omega t) \}, \quad \mathbf{E}_{\text{loc}} = \Re \{ \hat{\mathbf{E}}_{\text{loc}} \exp(-i\omega t) \}. \quad (2.13)$$

Dosažením do pohybové rovnice (2.12) převedeme tuto reálnou diferenciální rovnici na soustavu tří komplexních lineárních rovnic

$$-m\omega^2 \hat{\mathbf{r}} = q\hat{\mathbf{E}}_{\text{loc}} - \mathbf{k}_r \hat{\mathbf{r}} + \mathbf{k}_d i\omega \hat{\mathbf{r}}, \quad (2.14)$$

pomocí které můžeme vyjádřit lineární závislost vektoru $\hat{\mathbf{r}}$ na lokálním poli $\hat{\mathbf{E}}_{\text{loc}}$:

$$\hat{\mathbf{r}} = q [\mathbf{k}_r - m\omega^2 \mathbf{1} - i\omega \mathbf{k}_d]^{-1} \hat{\mathbf{E}}_{\text{loc}}. \quad (2.15)$$

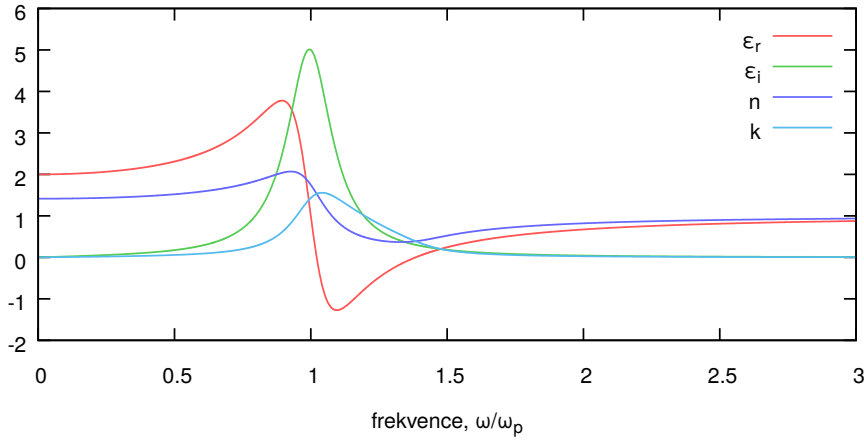
S posunutím nabitě částice z rovnovážné polohy $\hat{\mathbf{r}}$ je spojen **dipólový moment** $\hat{\mathbf{p}}$ a **tenzor polarizovatelnosti** $\hat{\alpha}$

$$q \hat{\mathbf{r}}(\omega) = \hat{\mathbf{p}}(\omega) = \hat{\alpha}(\omega) \hat{\mathbf{E}}_{\text{loc}}(\omega). \quad (2.16)$$

Tenzor polarizovatelnosti je komplexní tenzor

$$\hat{\alpha}(\omega) = q^2 [\mathbf{k}_r - m\omega^2 \mathbf{1} - i\omega \mathbf{k}_d]^{-1} \quad (2.17)$$

kde imaginární část, jako důsledek tlumení, vyjadřuje fakt, že dipólový moment je synchronní, ale obecně není ve fázi s lokálním elektrickým polem. Poznamenejme, kdyby v hmotném prostředí neexistovalo tlumení, tak by dipólový moment byl pouze ve fázi nebo v protifázi s elektrickým polem.



Obrázek 2.2: Dielektrická odezva vázaných tlumených nábojů podle Lorentzova modelu ($\omega_c = \omega_p$, $\tau = 5\omega_p$).

2.2.1 Lorentzův model

Pro odvození Lorentzova modelu v tomto odstavci budeme uvažovat izotropní prostředí. V tomto případě ve vztahu pro pružnou sílu (2.10) tenzor tuhosti nahradíme skalárním koeficientem

$$\mathbf{F}_r = -m\omega_c^2 \mathbf{r}. \quad (2.18)$$

Koeficient tuhosti $m\omega_c^2$ je zavedený tak, jak uvidíme později, že nám definuje centrální frekvenci ω_c . Podobně vyjádříme tlumící sílu (2.11)

$$\mathbf{F}_d = -\frac{m}{\tau} \frac{d\mathbf{r}}{dt}, \quad (2.19)$$

kde m/τ je součinitel odporu zvolený tak, že nám definuje tlumící faktor τ .

V izotropním případě vztah mezi dipólovým momentem a lokálním elektrickým polem bude vyjádřen pomocí komplexní skalární polarizovatelnosti $\hat{\alpha}(\omega)$

$$\hat{\mathbf{p}}(\omega) = \hat{\alpha}(\omega) \hat{\mathbf{E}}_{loc}, \quad (2.20)$$

kde

$$\hat{\alpha}(\omega) = \frac{q^2}{m} \frac{1}{\omega_c^2 - \omega^2 - i\omega/\tau} \quad (2.21)$$

je izotropní forma vztahu (2.17). Dielektrický vektor a polarizovatelnost jsou mikroskopické veličiny dané nabitě částice. Dočasně předpokládejme, že systém je tvořen jedním typem nabitě částice s hustotou \mathcal{N} a že částice synchronně reagují na výslednou koherentní část elektrického pole $\hat{\mathbf{E}}$. Potom můžeme předpokládat, že lokální pole v místě všech nabitých částic (dipólů) je totožné s $\hat{\mathbf{E}}$, které vystupuje v makroskopických Maxwellových rovnicích (1.9)

$$\hat{\mathbf{E}}_{loc} \approx \hat{\mathbf{E}}. \quad (2.22)$$

Poznamenejme, že veškeré koherentně indukované pole pocházející z nabitých částic v okolí sledovaného dipólu je zahrnuto v poli $\hat{\mathbf{E}}$ a tedy vzájemná interakce mezi nabitými částicemi je tímto zahrnuta. Toto aproximace platí pro dostatečně nízké frekvence, kdy vlnová délka světla v materiálu je mnohem větší, než jsou lineární rozměry atomů. Potom pro vektor polarizace $\hat{\mathbf{P}}$ definovaný v (1.10) můžeme jednoduše psát

$$\hat{\mathbf{P}} = \mathcal{N} \hat{\mathbf{p}} = \mathcal{N} \hat{\alpha} \hat{\mathbf{E}}_{loc} = \epsilon_0 \hat{\chi} \hat{\mathbf{E}}, \quad (2.23)$$

což vyjadřuje fakt, že odezva od jednotlivých nabitých částic se díky principu superpozice sečte. Jelikož pro dielektrickou funkci můžeme psát

$$\hat{\epsilon} = 1 + \hat{\chi} = 1 + \frac{\mathcal{N}}{\epsilon_0} \hat{\alpha}, \quad (2.24)$$

tak dosažením polarizovatelnosti (2.21) dostáváme klasický vztah známý jako **Lorentzův model** nebo **model tlumeného harmonického oscilátoru**, který zavedl koncem 19. století **Hendrik Antoon Lorentz**:

$$\hat{\varepsilon}(\omega) = 1 + \frac{q^2 \mathcal{N}}{m \epsilon_0} \frac{1}{\omega_c^2 - \omega^2 - i\omega/\tau} = 1 + \frac{\omega_p^2}{\omega_c^2 - \omega^2 - i\omega/\tau}, \quad (2.25)$$

$$\varepsilon_r(\omega) = 1 + \frac{\omega_p^2 (\omega_c^2 - \omega^2)}{(\omega_c^2 - \omega^2)^2 + \omega^2/\tau^2}, \quad (2.26)$$

$$\varepsilon_i(\omega) = \frac{\omega_p^2 \omega/\tau}{(\omega_c^2 - \omega^2)^2 + \omega^2/\tau^2}. \quad (2.27)$$

Ve vztazích jsme pro zjednodušení sdužili konstanty a zavedli **plazmovou frekvenci** ω_p , která v tomto případě nahrazuje parametr hustoty \mathcal{N} :

$$\omega_p^2 = \frac{q^2 \mathcal{N}}{m \epsilon_0}. \quad (2.28)$$

Jsou-li v prostředí různé typy nabitých částic (dipóly odpovídající různým vibračním módům), které se navzájem neovlivňují, lze na systém nahlížet jako na systém nezávislých harmonických oscilátorů. Tedy lokální pole u všech typů částic je stejné a můžeme ho pro popis lineární dielektrické odezvy nahradit výsledným koherentním polem \hat{E} . V tomto případě příspěvky od jednotlivých dipólů můžeme sečíst a pro výslednou dielektrickou funkci psát:

$$\hat{\varepsilon}(\omega) = 1 + \sum_j \frac{\omega_{p,j}^2}{\omega_{c,j}^2 - \omega^2 - i\omega/\tau_j}, \quad (2.29)$$

kde sčítání je provedeno přes všechny typy částic (vibrační módy) v systému.

Lorentzův model v omezeném spektrálním oboru a s konečnou přesností popisuje dielektrickou odezvu vázaného náboje a i když v dnešní době je překonaný v historii hrál klíčovou roli ve studiu optických vlastností pevných látek. Jak ukážeme později, s výjimkou jednofononové absorpce v krystalických látkách, je tento model nedostatečný k popisu dielektrické odezvy s dostatečnou přesností.

Na závěr poznamenejme, že výsledný vztah (2.29) splňuje všechny tři základní podmínky kladené na dielektrickou odezvu:

- **Časově reverzní symetrii**

To je zřejmé z faktu, že výsledný vztah obsahuje reálné členy se sudou mocninou a imaginární členy s lichou mocninou frekvence ω .

- **Kramers–Kronigovy relace**

To lze jednoduše dokázat pomocí analytického rozšíření vztahu (2.29) (provedeme substituci $\omega \rightarrow \hat{\omega}$) a z faktu, že výsledná analytická funkce $\hat{\varepsilon}(\hat{\omega})$ nemá singularitu v horní polorovině komplexní roviny, což je ekvivalentní Kramers–Kronigovým relacím.

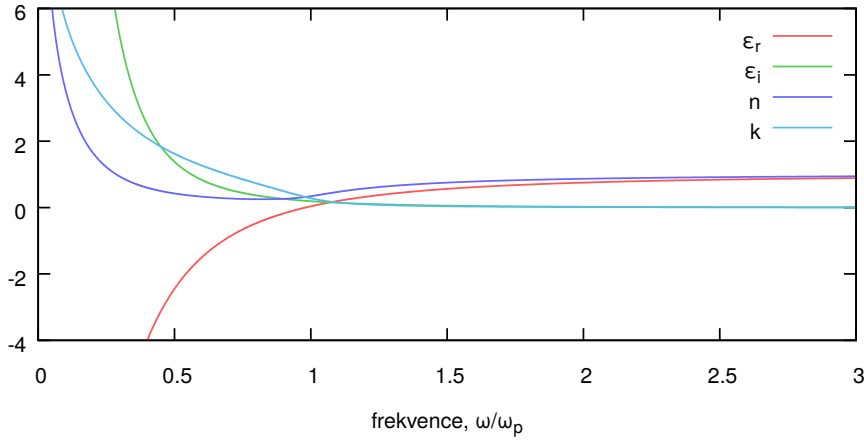
- **Sumační pravidlo**

Fakt, že sumační integrál je konečný se lehce dokáže ze superkonvergenčního teorému. Protože vztah (2.29) je Kramers–Kronigovsky konzistentní a pro velká ω má následující asymptotické chování:

$$\hat{\varepsilon}(\omega) \approx 1 + \sum_j \frac{\omega_{p,j}^2}{\omega^2}, \quad (2.30)$$

potom

$$\int_0^\infty \omega \varepsilon_i(\omega) d\omega = \frac{\pi}{2} \sum_j \omega_{p,j}^2. \quad (2.31)$$



Obrázek 2.3: Dielektrická odezva volných tlumených nábojů podle Drudeho modelu ($\tau = 5\omega_p$).

2.2.2 Drudeho model

Pro odvození Drudeho modelu platí stejné předpoklady jako pro Lorentzův model pouze předpokládáme, že na nabitou částici nepůsobí pružná síla, která vrací částici do rovnovážné polohy. Tedy není nutno odvození opakovat a model dostaneme vynecháním členu s centrální frekvencí ω_c v Lorentzově modelu:

$$\hat{\varepsilon}(\omega) = 1 - \frac{q^2 \mathcal{N}}{m\epsilon_0} \frac{1}{\omega^2 + i\omega/\tau} = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\omega/\tau}, \quad (2.32)$$

$$\varepsilon_r(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2 \omega^2}{\omega^4 + \omega^2/\tau^2}, \quad (2.33)$$

$$\varepsilon_i(\omega) = \frac{\omega_p^2 \omega/\tau}{\omega^4 + \omega^2/\tau^2}. \quad (2.34)$$

Graficky je model znázorněn na obrázku 2.3.

Model nezávisle odvodil na konci 19. století **Paul Drude** a dnes může být chápán spolu s Lorentzovým modelem jako jeden **Drude–Lorentzův model**.

Oba modely mají stejné sumační pravidlo nezávislé na ω_c a τ :

$$\int_0^\infty \omega \varepsilon_i(\omega) d\omega = \frac{\pi}{2} \omega_p^2 = \frac{\pi q^2 \mathcal{N}}{2m\epsilon_0} \quad (2.35)$$

a jejich asymptotické chování pro $\omega \rightarrow \infty$ závisí pouze na hustotě nábojů \mathcal{N} , resp. na ω_p . Oba modely se pro velká ω chovají jako by šlo o volné netlumené náboje, tedy přejdou ve vztah popisující řídké plazma (viz. vztah (2.36) v následujícím odstavci).

V Lorentzově i v Drudeho model jsme pro zjednodušení sdružili konstanty a zavedli **plazmovou frekvenci** ω_p . Pojem plazmová frekvence pochází z modelu řídkého plazmatu a odpovídá maximální frekvenci, při které kmitající elektrony stíhají vyrušit vnější pole a tedy elektromagnetické pole se nemůže v plazmatu šířit. V řídkém plazmatu můžeme zanedbat srážky, které tento kmitavý pohyb tlumí a tedy v takovém prostředí neexistují ztráty (tlumení $\tau \rightarrow \infty$). V Drudeho modelu popisující plazma veličina $1/\tau$ může být interpretována jako srážková frekvence. Pro dielektrickou odezvu takového prostředí tedy můžeme psát

$$\hat{\varepsilon}(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \quad \varepsilon(\omega_p) = 0, \quad (2.36)$$

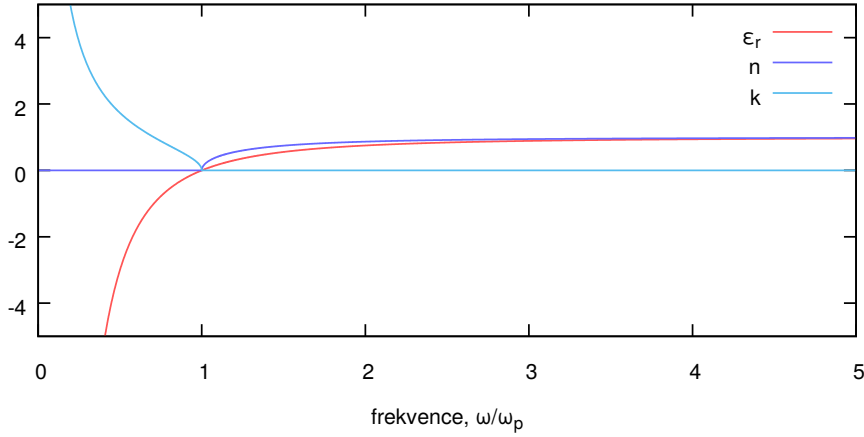
pro $\omega > \omega_p$

$$n(\omega) > 0 \quad k(\omega) = 0 \quad (2.37)$$

pro $\omega < \omega_p$

$$n(\omega) = 0 \quad k(\omega) > 0. \quad (2.38)$$

Graficky tento model je zobrazen na obrázku 2.4.



Obrázek 2.4: Dielektrická odezva volných netlumených nabitých částic (řídkého plazmatu). Křivka odpovídající imaginární části dielektrické funkce chybí, protože $\varepsilon_i(\omega) = 0$.

2.2.3 Vázané tlumené harmonické oscilátory

Existuje-li v prostředí více typů nabitých částic nelze často na systém nahlížet jako na systém neinteragujících oscilátorů. Máme-li v systému pro jednoduchost dvě různé částice s obecně různými hmotnostmi a náboji, napíšeme pohybové rovnice podobně jako u systému s jedním typem částic následovně

$$-m_1\omega^2\hat{\mathbf{r}}_1 = q_1\hat{\mathbf{E}}_{\text{loc},1} - \mathbf{k}_{r,1}\hat{\mathbf{r}}_1 + \mathbf{k}_{d,1}i\omega\hat{\mathbf{r}}_1, \quad (2.39)$$

$$-m_2\omega^2\hat{\mathbf{r}}_2 = q_2\hat{\mathbf{E}}_{\text{loc},2} - \mathbf{k}_{r,2}\hat{\mathbf{r}}_2 + \mathbf{k}_{d,2}i\omega\hat{\mathbf{r}}_2. \quad (2.40)$$

Zde lokální pole $\hat{\mathbf{E}}_{\text{loc},1}$ a $\hat{\mathbf{E}}_{\text{loc},2}$ v místě obou nabitých částic nemůžeme automaticky nahradit výsledným koherentním polem $\hat{\mathbf{E}}$. Toto lze udělat pouze v případě, kdy polohy jednotlivých dipólů jsou vzájemně nekorelované. V tomto případě dielektrickou odezvu můžeme popsat jako systém nezávislých tlumených harmonických oscilátorů (2.29). Abychom lokální pole mohli nahradit výsledným koherentním polem i v obecném případě, kdy polohy částic jsou korelované, musíme do rovnic zavést vzájemnou interakci jednotlivých částic, která vyjadřuje koherentní část v místě částice od nejbližšího okolí:

$$-m_1\omega^2\hat{\mathbf{r}}_1 = q_1\hat{\mathbf{E}} - \mathbf{k}_{r,1}\hat{\mathbf{r}}_1 + \mathbf{k}_{d,1}i\omega\hat{\mathbf{r}}_1 - \mathbf{k}_{r,12}(\hat{\mathbf{r}}_1 - \hat{\mathbf{r}}_2), \quad (2.41)$$

$$-m_2\omega^2\hat{\mathbf{r}}_2 = q_2\hat{\mathbf{E}} - \mathbf{k}_{r,2}\hat{\mathbf{r}}_2 + \mathbf{k}_{d,2}i\omega\hat{\mathbf{r}}_2 - \mathbf{k}_{r,12}(\hat{\mathbf{r}}_2 - \hat{\mathbf{r}}_1), \quad (2.42)$$

kde poslední členy v rovnicích vyjadřují vzájemnou interakci a díky principu akce a reakce mají stejnou velikost, ale opačná znaménka. V izotropním případě podobně jako u modelu jednoduchého oscilátoru zavedeme místo tenzorů skalární konstanty následovně:

$$m_1(\omega_{c,1}^2 - \omega^2 - i\omega/\tau_1 + b_{12}/m_1)\hat{\mathbf{r}}_1 - b_{12}\hat{\mathbf{r}}_2 = q_1\hat{\mathbf{E}}, \quad (2.43)$$

$$m_2(\omega_{c,2}^2 - \omega^2 - i\omega/\tau_2 + b_{12}/m_2)\hat{\mathbf{r}}_2 - b_{12}\hat{\mathbf{r}}_1 = q_2\hat{\mathbf{E}}, \quad (2.44)$$

kde vazební tenzor $\mathbf{k}_{r,12}$ byl nahrazen konstantou b_{12} :

$$\mathbf{k}_{r,12} = b_{12}. \quad (2.45)$$

Místo členů v závorkách si zavedeme komplexní konstanty

$$\hat{a}_1(\omega) = \omega_{c,1}^2 - \omega^2 - i\omega/\tau_1 + b_{12}/m_1, \quad (2.46)$$

$$\hat{a}_2(\omega) = \omega_{c,2}^2 - \omega^2 - i\omega/\tau_2 + b_{12}/m_2, \quad (2.47)$$

pomocí kterých můžeme systém rovnic napsat v následující jednoduché formě:

$$\hat{a}_1(\omega)\hat{\mathbf{r}}_1 - \frac{b_{12}}{m_1}\hat{\mathbf{r}}_2 = \frac{q_1}{m_1}\hat{\mathbf{E}}, \quad (2.48)$$

$$-\frac{b_{12}}{m_2}\hat{\mathbf{r}}_1 + \hat{a}_2(\omega)\hat{\mathbf{r}}_2 = \frac{q_2}{m_2}\hat{\mathbf{E}}. \quad (2.49)$$

Řešením těchto rovnic můžeme vyjádřit dipólové momenty jednotlivých nabitých částic

$$\hat{\mathbf{p}}_1 = q_1 \hat{\mathbf{r}}_1 = \frac{q_1^2}{m_1} \frac{\hat{a}_2(\omega)}{\hat{a}_1(\omega)\hat{a}_2(\omega) - \frac{b_{12}^2}{m_1 m_2}} \hat{\mathbf{E}} + \frac{q_1 q_2}{\sqrt{m_1 m_2}} \frac{\frac{b_{12}}{\sqrt{m_1 m_2}}}{\hat{a}_1(\omega)\hat{a}_2(\omega) - \frac{b_{12}^2}{m_1 m_2}} \hat{\mathbf{E}}, \quad (2.50)$$

$$\hat{\mathbf{p}}_2 = q_2 \hat{\mathbf{r}}_2 = \frac{q_2^2}{m_2} \frac{\hat{a}_2(\omega)}{\hat{a}_1(\omega)\hat{a}_2(\omega) - \frac{b_{12}^2}{m_1 m_2}} \hat{\mathbf{E}} + \frac{q_1 q_2}{\sqrt{m_1 m_2}} \frac{\frac{b_{12}}{\sqrt{m_1 m_2}}}{\hat{a}_1(\omega)\hat{a}_2(\omega) - \frac{b_{12}^2}{m_1 m_2}} \hat{\mathbf{E}}, \quad (2.51)$$

kde jsme vytkli faktory q^2/m vystupující v plazmových frekvencích jednotlivých typů nabitých částic.

Prozatím jsme uvažovali dvě vázané částice, pro které jsme vyjádřili dipólové momenty. Chceme-li odvodit dielektrickou odezvu s proměnným počtem dvou typů částic, je nutné zavést ve vazební konstantě závislost na poměru počtu částic (respektive na plazmových frekvencích) následujícím způsobem:

$$b_{12} = \sqrt{m_1 m_2} \omega_{p,1} \omega_{p,2} \eta_{12}. \quad (2.52)$$

Abychom se zbavili nadbytečných parametrů systému, konstanty ve funkcích $\hat{a}_j(\omega)$ sdružíme do centrální frekvence

$$\omega_{c,1}^2 + b_{12}/m_1 \rightarrow \omega_{c,1}^2, \quad (2.53)$$

$$\omega_{c,2}^2 + b_{12}/m_2 \rightarrow \omega_{c,2}^2. \quad (2.54)$$

Po těchto substitucích výsledná dielektrická funkce pro prostředí se dvěma typy částic modelované dvěma vázanými tlumenými harmonickými oscilátory již není přímo závislá na hmotnosti:

$$\hat{\varepsilon}(\omega) = 1 + \frac{\omega_{p,1}^2 \hat{a}_2(\omega) + \omega_{p,2}^2 \hat{a}_1(\omega) + 2\omega_{p,1}^2 \omega_{p,2}^2 \eta_{12}}{\hat{a}_1(\omega) \hat{a}_2(\omega) - \omega_{p,1}^2 \omega_{p,2}^2 \eta_{12}^2}, \quad (2.55)$$

kde

$$\hat{a}_1(\omega) = \omega_{c,1}^2 - \omega^2 - i\omega/\tau_1, \quad (2.56)$$

$$\hat{a}_2(\omega) = \omega_{c,2}^2 - \omega^2 - i\omega/\tau_2. \quad (2.57)$$

Abychom zobecnili vztah pro dielektrickou funkci dvou vázaných tlumených oscilátorů (2.55) pro více oscilátorů stačí přepsat předchozí vztah pro dielektrickou funkci pomocí maticového formalismu:

$$\hat{\varepsilon}(\omega) = 1 + \boldsymbol{\omega}_p^T [\hat{\mathbf{M}}(\omega)]^{-1} \boldsymbol{\omega}_p, \quad (2.58)$$

kde reálný vektor plazmových frekvencí $\boldsymbol{\omega}_p$

$$\boldsymbol{\omega}_p^T = (\omega_{p,1}, \omega_{p,2}, \dots, \omega_{p,m}), \quad (2.59)$$

a komplexní matice systému $\hat{\mathbf{M}}(\omega)$ mají dimenzi m odpovídající počtu oscilátorů. Matici $\hat{\mathbf{M}}(\omega)$ můžeme dále rozepsat pomocí reálných matic \mathbf{S} , \mathbf{I} a \mathbf{T}

$$\hat{\varepsilon}(\omega) = 1 + \boldsymbol{\omega}_p^T [\mathbf{S} - \omega^2 \mathbf{I} - i\omega \mathbf{T}]^{-1} \boldsymbol{\omega}_p, \quad (2.60)$$

\mathbf{S} je reálná pozitivně definitní matice pružných a vazebních sil, což odpovídá kvadratickému minimu energie systému v závislosti na \mathbf{r}_j ,

$$\mathbf{S} = \begin{pmatrix} \omega_{c,1}^2 & -\omega_{p,1} \omega_{p,2} \eta_{12} & \cdots & -\omega_{p,1} \omega_{p,m} \eta_{1m} \\ -\omega_{p,1} \omega_{p,2} \eta_{12} & \omega_{c,2}^2 & \cdots & -\omega_{p,2} \omega_{p,m} \eta_{2m} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ -\omega_{p,1} \omega_{p,m} \eta_{1m} & -\omega_{p,2} \omega_{p,m} \eta_{2m} & \cdots & \omega_{c,m}^2 \end{pmatrix}, \quad (2.61)$$

\mathbf{I} je jednotková matice a \mathbf{T} je diagonální matice

$$\mathbf{T} = \begin{pmatrix} 1/\tau_1 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & 1/\tau_2 & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \cdots & 1/\tau_m \end{pmatrix}. \quad (2.62)$$

Je zřejmé, že pro nulové vazební konstantu η_{jk} systém přejde v systém nezávislých oscilátorů. Poznamenejme, že $\omega_{p,j}$, $\omega_{c,j}$ a τ_j jsou kladné parametry, kdežto vazební konstanty η_{jk} jsou parametry, které mohou nabývat kladných i záporných hodnot. Pro hodnoty η_{jk} existují omezující podmínky, které zaručují pozitivní definitnost matice \mathbf{S} (všechny hlavní minory matice jsou kladné). Pro dva vázané oscilátory ($m = 2$) tyto podmínky jsou:

$$\omega_{c,1}^2 > 0, \quad (2.63)$$

$$\omega_{c,2}^2 > 0, \quad (2.64)$$

$$\omega_{c,1}^2 \omega_{c,2}^2 - \omega_{p,1}^2 \omega_{p,2}^2 \eta_{12}^2 > 0, \quad (2.65)$$

takže

$$|\eta_{12}| < \frac{\omega_{c,1} \omega_{c,2}}{\omega_{p,1} \omega_{p,2}}. \quad (2.66)$$

Pro více oscilátorů vyjádřit tyto omezující podmínky je komplikované a z praktického hlediska není vhodné používat parametrizaci s takto složitými podmínkami pro fitované parametry. Abychom se vyhnuli těmto komplikacím je možné použít Choleského rozklad a symetrickou pozitivně definitní matici \mathbf{S} nahradíme součinem dolní trojúhelníkové matice s kladnými hodnotami na diagonále \mathbf{F} s její transponovanou maticí \mathbf{F}^T :

$$\mathbf{S} = \mathbf{F}\mathbf{F}^T, \quad \text{kde} \quad \mathbf{F} = \begin{pmatrix} \omega_{f,11} & 0 & \cdots & 0 \\ \omega_{f,12} \nu_{12} & \omega_{f,22} & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \omega_{f,1m} \nu_{1m} & \omega_{f,2m} \nu_{2m} & \cdots & \omega_{f,mm} \end{pmatrix}. \quad (2.67)$$

Aby všechny parametry $\omega_{f,jk}$ v matici \mathbf{F} měli jednotku frekvence a zároveň zachovali závislost na plazmových frekvencích, zavedli jsme bezrozměrnou veličinu

$$\nu_{jk} = \frac{2\sqrt{\omega_{p,j}\omega_{p,k}}}{\omega_{p,j} + \omega_{p,k}}. \quad (2.68)$$

Nevýhodou této parametrizace je, že vztah mezi původními centrálními frekvencemi a vazebními konstantami je poměrně složitý a nové frekvence nemají zřejmý fyzikální význam:

$$\omega_{c,j}^2 = \sum_{k=1}^m \omega_{f,jk}^2 \nu_{jk}, \quad (2.69)$$

$$\eta_{jk} = \frac{-1}{\omega_{p,j}\omega_{p,k}} \sum_{l=1}^m \omega_{f,lj} \omega_{f,lk} \nu_{lj} \nu_{lk}. \quad (2.70)$$

Tento složitý vztah je nevhodný především pro polohy centrálních frekvencí, protože při fitování, kvůli orientaci ve spektrech, je vhodné polohy struktur kontrolovat přímo parametry $\omega_{c,j}$. Z tohoto hlediska je vhodné pohybové rovnice soustavy vázaných oscilátorů (2.60) transformovat pomocí ortogonální transformace \mathbf{u} :

$$\hat{\varepsilon}(\omega) = 1 + \omega_p^T \mathbf{u}^T [\mathbf{u}\mathbf{S}\mathbf{u}^T - \omega^2 \mathbf{I} - i\omega \mathbf{u}\mathbf{T}\mathbf{u}^T]^{-1} \mathbf{u} \omega_p. \quad (2.71)$$

Potom lze najít matici \mathbf{u} tak, aby matice $\mathbf{u}\mathbf{S}\mathbf{u}^T$ byla diagonální. Abychom nemuseli zavádět nové parametry, přeznačíme transformovanou matici $\mathbf{u}\mathbf{S}\mathbf{u}^T \rightarrow \mathbf{S}$, tedy

$$\mathbf{S} = \begin{pmatrix} \omega_{c,1}^2 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & \omega_{c,2}^2 & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \cdots & \omega_{c,m}^2 \end{pmatrix}. \quad (2.72)$$

Po přeznačení rovnice (2.71) formálně vypadají jako rovnice (2.60) jen parametry mají jiný význam. Centrální frekvence, která vyjadřovala pružnou sílu vázající částici do rovnovážné polohy po transformaci vyjadřuje harmonický mód, který můžeme vybudit v systému vázaných částic, který avšak přímo nesouvisí s konkrétní částicí. V tomto módu jednotlivé atomy synchronně tlumeně kmitají s určitým poměr amplitud a fází. Tolik, kolik je atomů, tolik je frekvencí. U krystalických látek ekvivalentní atomy mají degenerované kmitové módy, potom počet kmitových módů odpovídá počtu atomů v primitivní buňce. Jelikož matice \mathbf{T} byla před transformací diagonální s kladnými hodnotami na diagonále, kde hodnoty reprezentovaly tlumení jednotlivých nabitých částic, po transformaci tato matice bude naopak pozitivně definitní:

$$\mathbf{T} = \mathbf{B}\mathbf{B}^T, \quad \text{kde} \quad \mathbf{B} = \begin{pmatrix} \beta_{11} & 0 & \cdots & 0 \\ \beta_{12} \nu_{12} & \beta_{22} & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \beta_{1m} \nu_{1m} & \beta_{2m} \nu_{2m} & \cdots & \beta_{mm} \end{pmatrix}, \quad (2.73)$$

kde matici jsme též přeznačili ($\mathbf{u}\mathbf{T}\mathbf{u}^T \rightarrow \mathbf{T}$). Hodnoty matice \mathbf{T} jsou vyjádřené následovně:

$$1/\tau_{jk} = \sum_{l=1}^j \beta_{lj} \beta_{lk} \nu_{lj} \nu_{lk}. \quad (2.74)$$

Hodnoty matice na diagonále reprezentují tlumení jednotlivých módů a jsou kladné, zatímco hodnoty mimo diagonálu nejsou omezené a reprezentují kladné či záporné vazby mezi jednotlivými kmitovými módy, které závisí na vzájemné rychlosti v kontrastu s vazbami před transformací, které závisely na vzájemné poloze částic. Podobně vektor plazmových frekvencí ($\mathbf{u}\omega_p \rightarrow \omega_p$) bude po transformaci reprezentovat sílu kmitového módu a ne polarizovatelnost jednotlivé částice.

Aby mohlo být provedeno srovnání s výslednou dielektrickou funkcí před a po transformaci souřadnic, vyjádříme si dielektrickou funkci odpovídající dvěma vázaným oscilátorům. Nejprve pomocí maticového formalismu

$$\hat{\varepsilon}(\omega) = 1 + (\omega_{p,1}, \omega_{p,2}) \begin{pmatrix} \hat{a}_1(\omega) & -i\omega/\tau_{12} \\ -i\omega/\tau_{12} & \hat{a}_2(\omega) \end{pmatrix}^{-1} \begin{pmatrix} \omega_{p,1} \\ \omega_{p,2} \end{pmatrix}, \quad (2.75)$$

kde komplexní funkce $\hat{a}_1(\omega)$ a $\hat{a}_2(\omega)$ jsou definované v (2.56) a (2.57). Místo parametrů matice \mathbf{T} , pro které platí omezení podobné jako pro η_{jk} , je možné použít parametry matice \mathbf{B} :

$$1/\tau_1 = \beta_{11}^2, \quad (2.76)$$

$$1/\tau_2 = \beta_{22}^2 + \beta_{12}^2 \nu_{12}^2, \quad (2.77)$$

$$1/\tau_{12} = \beta_{11} \beta_{12} \nu_{12}, \quad (2.78)$$

Výsledný vztah, ekvivalentní vztahu (2.55), vypadá následovně

$$\hat{\varepsilon}(\omega) = 1 + \frac{\omega_{p,1}^2 \hat{a}_2(\omega) + \omega_{p,2}^2 \hat{a}_1(\omega) + i 2 \omega_{p,1} \omega_{p,2} \omega / \tau_{12}}{\hat{a}_1(\omega) \hat{a}_2(\omega) + \omega^2 / \tau_{12}^2}. \quad (2.79)$$

Na závěr poznamenejme, že výsledné vztahy (2.55) a (2.79) splňují všechny tři základní podmínky kladené na dielektrickou odezvu podobně jako vztah (2.29) pro nezávislé oscilátory. Navíc ze superkonvergenčního teorému je zřejmé, že sumační integrál nezávisí na vazebních silách, ani na tlumení a pro vázané oscilátory můžeme psát stejný vztah (2.31), jako jsme uvedli v případě nezávislých oscilátorů.

2.2.4 Sumační pravidlo

Díváme-li se na studovaný systém klasicky jednotlivé částice v systému jsou obecně různě těžké a mají různý náboj. Navíc jednotlivé částice jsou různě silně vázané, tj. mají různé ω_c , a jsou různě tlumené, tj. mají různá τ . Jelikož pružné síly v dipólech ani vazba mezi dipóly nemají vliv na sumační pravidlo můžeme pro klasický systém psát následující sumační pravidlo jako sumu přes všechny částice indexované j v objemu V

$$\int_0^\infty \omega \varepsilon_1(\omega) d\omega = \frac{\pi}{2\epsilon_0} \sum_j \frac{q_j^2}{2m_j}. \quad (2.80)$$

Uvážíme-li, že v systému existují elektrony a několik druhů jader n , sumu lze tedy psát [3]:

$$\int_0^\infty \omega \varepsilon_i(\omega) d\omega = \frac{\pi e^2}{2\epsilon_0} \left(\frac{\mathcal{N}_e}{m_e} + \sum_n \frac{Z_n^2 \mathcal{N}_n}{m_n} \right), \quad (2.81)$$

kde \mathcal{N}_e je hustota všech elektronů v systému, \mathcal{N}_n jsou hustoty jader jednotlivých typů n s protonovým číslem Z_n , m_e a m_n jsou hmotnosti elektronu a jednotlivých jader. Konstanta e je elementární náboj. Vezmeme-li v úvahu kvazineutralitu a též vztah mezi hmotností elektronu m_e a hmotností nukleonů u , tak sumu můžeme přepsat následovně

$$\int_0^\infty \omega \varepsilon_i(\omega) d\omega = \frac{\pi e^2}{2m_e \epsilon_0} \mathcal{N}_e \mathcal{U}, \quad (2.82)$$

kde \mathcal{U} je korekční faktor blížký jedničce, který vyjadřuje korekci sumy založené na hustotě elektronů na vliv jader. Jelikož většina atomů obsahuje dvakrát více nukleonů než elektronů (výjimka je vodík a těžké prvky), korekční faktor můžeme vyjádřit následovně:

$$\mathcal{U} \approx 1 + \frac{m_e}{2u} = 1.000274. \quad (2.83)$$

Z předchozího tedy plyne, že relativní příspěvek od jader do celkové sumy je $\approx 2.74 \times 10^{-4}$ pro libovolný materiál a vztah pro plazmovou frekvenci (1.55) platí pouze přibližně.

2.2.5 Implementace v newAD2

V newAD2 **Drudeho–Lorentzův model** je implementovaný v následující formě

$$\hat{\varepsilon}(E) = 1 + \sum_j \frac{2}{\pi} \frac{N_j}{E_j^2 - E^2 - iB_j E}, \quad (2.84)$$

kde $E = \hbar\omega$ je energie fotonu v jednotkách eV. Místo hustoty (počet částic na objem) \mathcal{N}_j nebo plazmové frekvence $\omega_{p,j}$ je hustota v modelu parametrizovaná pomocí veličiny síly přechodu N_j , pro kterou platí jednoduché sumační pravidlo:

$$\int_0^\infty E \varepsilon_i(E) dE = \sum_j N_j. \quad (2.85)$$

Implementace dielektrické funkce pro prostředí s m typy částic modelované vázanými tlumenými harmonickými oscilátory je provedena pomocí maticového formalizmu:

$$\hat{\varepsilon}(E) = 1 + \frac{2}{\pi} \mathbf{N} [\mathbf{S} - E^2 \mathbf{I} - iE \mathbf{B} \mathbf{B}^T]^{-1} \mathbf{N}^T, \quad (2.86)$$

kde \mathbf{N} je reálný vektor:

$$\mathbf{N} = (\sqrt{N_1}, \sqrt{N_2}, \dots, \sqrt{N_m}) \quad (2.87)$$

\mathbf{S} je reálná diagonální matice

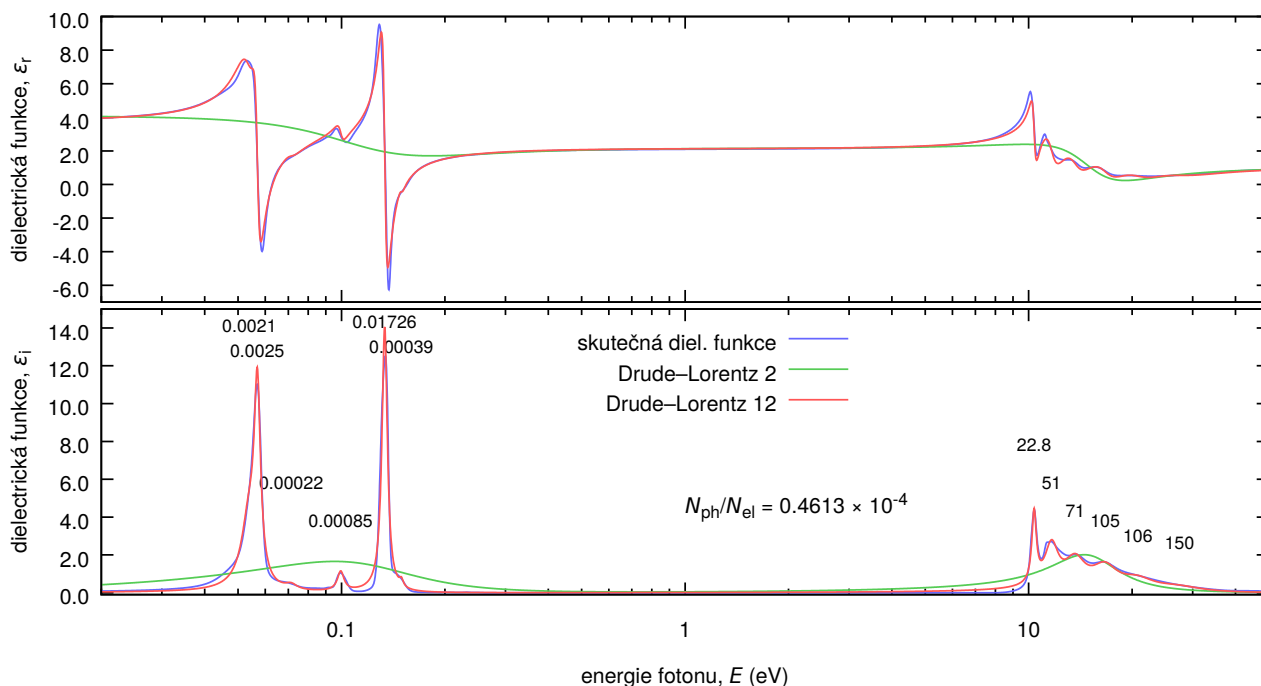
$$\mathbf{S} = \begin{pmatrix} E_1^2 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & E_2^2 & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \cdots & E_m^2 \end{pmatrix}, \quad (2.88)$$

\mathbf{I} je jednotková matice a \mathbf{B} je reálná dolní trojúhelníková matice

$$\mathbf{B} = \begin{pmatrix} \sqrt{B_1} & 0 & \cdots & 0 \\ \nu_{12} B_{12}/\sqrt{|B_{12}|} & \sqrt{B_2} & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \nu_{1m} B_{1m}/\sqrt{|B_{1m}|} & \nu_{2m} B_{2m}/\sqrt{|B_{2m}|} & \cdots & \sqrt{B_m} \end{pmatrix}, \quad (2.89)$$

kde

$$\nu_{kl} = \frac{2\sqrt{N_k N_l}}{N_k + N_l}. \quad (2.90)$$

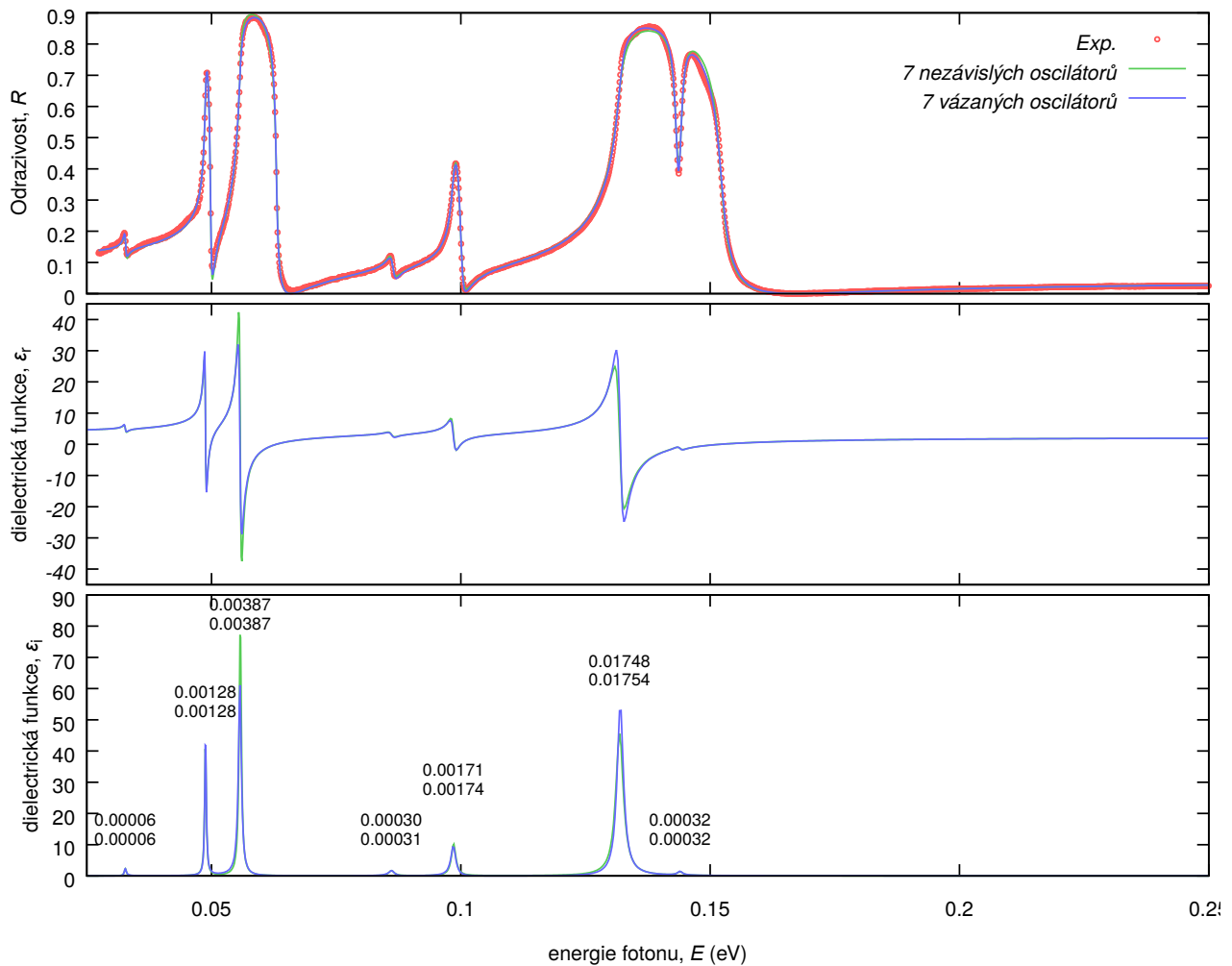


Obrázek 2.5: Fit modelu dielektrické odezvy křemenného skla LithosilQ2 pomocí Drude–Lorentzova modelu se dvěma a dvanácti příspěvků (oscilátory). Síla přechodu určená pro jednotlivé oscilátory dvanácti příspěvkového modelu je v grafu uvedena v poloze odpovídající centrální energii.

2.2.6 Příklady použití Drude–Lorentzova modelu

Příklad 1

Drude–Lorentzův model si budeme nejprve demonstrovat na stejném materiálu, jaký jsme použili pro demonstrování empirických modelů, tj. na dielektrické odezvě křemenného skla Lithosil Q2, které vyrábí firma Schott. Optické konstanty odpovídající skutečné dielektrické odezvě křemenného skla ve spektrálním rozsahu 0.02–40 eV byly fitovány Drude–Lorentzovým modelem mající dva a dvanáct příspěvků reprezentující nezávislé tlumené harmonické oscilátory (viz. obrázek 2.5). V případě dvou oscilátorů jsme jeden umístili do infračervené oblasti, aby reprezentoval fononovou absorpci a druhý byl umístěn do ultrafialové oblasti, aby reprezentoval excitace valenčních elektronů. Z obrázku je vidět, že v tomto případě model dobře simuluje reálnou část dielektrické funkce v transparentní oblasti (ekvivalentně jako Sellmeierova formule), ale naprosto selže v oblasti fononových a elektronových excitací. Je zřejmé, že, aby model relativně dobře tyto struktury nafitoval, musíme zvolit počet oscilátorů tak, aby byl nejméně dva oscilátory na jednu absorpční strukturu (absorpční pík). Na obrázku 2.5 je i fit pomocí Drude–Lorentzova modelu, který obsahoval dvanáct oscilátorů. U tohoto fitu je vidět, že model s dvanácti oscilátory poměrně dobře simuloval skutečnou odezvu křemenného skla, až na některé oblasti, které nemohli být lépe proloženy, i když jsme dále zvyšovali počet oscilátorů. Jde především o oblast těsně pod absorpční hranou v UV oblasti. Imaginární část skutečné dielektrické funkce klesá mnohem rychleji, což je důsledek existence zakázaného pásu energií, který vyplývá z kvantově mechanického chování elektronů v pevné látce. Též v infračervené oblasti je těžké dobře nafitovat oblast absorpční struktury, protože tvar těchto struktur u amorfních látek je dán spíše distribucí vibračních módů atomové mřížky, která odpovídá spíše Gaussovským píkům a liší se tedy od klasického modelu tlumených harmonických oscilátorů. V obrázku jsou též uvedeny hodnoty síly přechodů jednotlivých oscilátorů a poměr těchto hodnot, které jsou asociované s fononovými strukturami N_{ph} a elektronovými excitacemi N_{el} . Vezmeme-li v úvahu, že elektronová část modelu reprezentuje pouze excitace valenčních elektronů, a náboj jader je kompenzován jadernými elektrony, tak hodnota $N_{ph}/N_{el} = 0.02332/506 = 0.461 \times 10^{-4}$ je více než třikrát nižší, než odpovídá síle, které do sumy přispívají kmity křemíkových a kyslíkových jader. Tento zdánlivý rozpor vzniká tím, že na systém interagujících částic nemůžeme pohlížet jako na systém nezávislých harmonických oscilátorů a plně může být pochopen, až na základě použití kvantově mechanických modelů, kterými se budeme zabývat později.



Obrázek 2.6: Odrazivost měřená při téměř kolmém dopadu krystalického křemene s optickou osou kolmou na povrch. Odrazivost je fitována pomocí sedmi tlumených nezávislých oscilátorů (Lorentzův model) a pomocí sedmi tlumených vázaných oscilátorů. Síly přechodu jednotlivých kmitových módů jsou uvedeny nad píky (horní hodnota odpovídá nezávislým a dolní vázaným oscilátorům).

Děkují doc. Adamovi Dubrovi za poskytnutí experimentálních dat.

Příklad 2

Dielektrická odezva krystalické formy křemene byla vybrána jako příklad použití klasických modelů, kde tyto modely popisují realitu relativně přesně. Na obrázku 2.6 jsou uvedeny dva fity experimentální odrazivosti křemene pomocí sedmi nezávislých a sedmi vázaných tlumených oscilátorů. Oba fity vypadají velmi podobně. V případě fitu pomocí vázaných oscilátorů střední kvadratická odchylka mezi teoretickou a experimentální hodnotou odrazivosti vyjde o 32% nižší než v případě nezávislých oscilátorů, ale korelace mezi rozšiřovacími parametry B_{jk} jsou tak veliké, že nám tento fit neumožní vypočítat odhad chyb parametrů. Fitována byla pouze infračervená oblast, a proto příspěvek od elektronů byl modelován pomocí Sellmeierovy formule s pólem 10 eV (přibližná poloha začátku absorpce). Příspěvek do dielektrické funkce od elektronových excitací se tedy projeví v této oblasti jako konstanta odpovídající síle přechodu $N_{el} = 202 \text{ eV}^2$, která je však díky tomu, že předpokládáme přechody pouze na 10 eV jen velmi špatným odhadem. Naproti tomu příspěvek od fononů, který je $N_{ph} = 0.02512 \text{ eV}^2$ pro vázané oscilátory (pro nezávislé oscilátory vyjde hodnota velmi podobná), velmi dobře koresponduje s fononovým příspěvkem získaným pro amorfni formu křemene v příkladě 1. Vezmeme-li v úvahu vyšší hustotu krystalického křemene oproti amorfni fázi je shoda velmi dobrá.

Literatura

- [1] M. Altarelli, D. L. Dexter, H. M. Nussenzveig a D. Y. Smith. Superconvergence and Sum Rules for the Optical Constants. *Phys. Rev. B*, 6:4502–4509, 1972.
- [2] Ralph de Laer Kronig. On the Theory of Dispersion of X-Ray. *J. Opt. Soc. Am. & Rev. Sci. Instrum.*, 12:547–557, 1926.
- [3] Daniel Franta, David Nečas a Lenka Zajíčková. Application of Thomas–Reiche–Kuhn sum rule to construction of advanced dispersion models. *Thin Solid Films*, 534:432–441, 2013.
- [4] Hendrik Anthony Kramers. La diffusion de la lumiere par les atomes. In *Atti Cong. Intern. Fisica, (Transactions of Volta Centenary Congress) Como*, volume 2, pages 545–557. 1927.
- [5] Valerio Lucarini, Kai-Erik Peiponen, Jarkko J. Saarinen a Erik M. Vartiainen. *Kramers–Kronig Relations in Optical Materials Research*. Springer, Berlin, 2005.
- [6] E. Shiles, Taizo Sasaki, Mitio Inokuti a D. Y. Smith. Self-consistency and sum-rule tests in the Kramers–Kronig analysis of optical data: Applications to aluminum. *Phys. Rev. B*, 22:1612–1628, 1980.
- [7] D. Y. Smith. Dispersion theory, sum rules, and their application to the analysis of optical data. In Edward D. Palik, editor, *Handbook of Optical Constants of Solids*, volume 1, pages 35–68. Academic Press, 1985.