

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ

САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИНФОРМАЦИОННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ, МЕХАНИКИ И ОПТИКИ



ПОБЕДИТЕЛЬ КОНКУРСА ИННОВАЦИОННЫХ ОБРАЗОВАТЕЛЬНЫХ ПРОГРАММ ВУЗОВ

«Образование»

А.М. Ефимов

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МАТЕРИАЛОВ И МЕХАНИЗМЫ ИХ ФОРМИРОВАНИЯ

Учебное пособие



Санкт-Петербург

2008

Ефимов А.М. Оптические свойства материалов и механизмы их формирования. – СПб: СПбГУИТМО., 2008. – 103 с.

Настоящее издание представляет собой учебное пособие к образовательному модулю ОПД.Ф.07 «Оптическое материаловедение» бакалаврской программы «Фотоника и оптоинформатика».

Учебное пособие предназначено для студентов, обучающихся по бакалаврскому направлению «Фотоника и оптоинформатика». Материал может быть также рекомендован для студентов, обучающихся по магистерскому направлению «Оптические материалы фотоники и оптоинформатики».

Рекомендовано УМО по образованию в области приборостроения и оптотехники в качестве учебного пособия для студентов высших учебных заведений, обучающихся по направлению подготовки 200600 - «Фотоника и оптоинформатика».



В 2007 году СПбГУ ИТМО стал победителем конкурса инновационных образовательных программ вузов России на 2007–2008 годы. Реализация инновационной образовательной программы «Инновационная система подготовки специалистов нового поколения в области информационных и оптических технологий» позволит выйти на качественно новый уровень подготовки выпускников и удовлетворить возрастающий спрос на специалистов в информационной, оптической и других высокотехнологичных отраслях экономики.

© Санкт-Петербургский государственный университет информационных технологий, механики и оптики, 2008.

© Ефимов А.М. 2008.

В 2007 году СПбГУ ИТМО стал победителем конкурса инновационных образовательных программ вузов России на 2007–2008 годы. Реализация инновационной образовательной программы «Инновационная система подготовки специалистов нового поколения в области информационных и оптических технологий» позволит выйти на качественно новый уровень подготовки выпускников и удовлетворить возрастающий спрос на специалистов в информационной, оптической и других высокотехнологичных отраслях экономики.

КАФЕДРА ОПТОИНФОРМАЦИОННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ И МАТЕРИАЛОВ

- 1994 г.** Организована базовая кафедра СПбГУ ИТМО при Государственном оптическом институте (ГОИ) им. С.И.Вавилова – кафедра оптического материаловедения. Образование кафедры явилось логичным развитием тесных связей, которые в течение многих лет существовали между ГОИ и ИТМО. В частности, для преподавания в ИТМО широко привлекались ведущие сотрудники ГОИ, а ИТМО был постоянным источником, из которого ГОИ черпал новые молодые кадры. Кафедра начала подготовку специалистов по образовательному направлению «Оптотехника», специальность «Оптические технологии и материалы».
- 1999 г.** Реорганизация кафедры. На кафедре созданы три направления: оптическое материаловедение, информационная оптотехника, физическая оптика и спектроскопия. Кафедра переименована в кафедру оптического материаловедения и оптики (ОМиО).
- 2002 г.** Кафедра ОМиО вошла в состав нового факультета СПбГУ ИТМО - фотоники и оптоинформатики.
- 2003 г.** При кафедре создана учебно-исследовательская лаборатория материалов и технологий фотоники.
- 2004 г.** Кафедра явилась одним из инициаторов и организаторов создания нового образовательного направления подготовки бакалавров и магистров – «Фотоника и оптоинформатика». Кафедра начала подготовку бакалавров и магистров по направлению - 200600 «Фотоника и оптоинформатика».
- 2005 г.** Кафедра ОМиО переименована в кафедру оптоинформационных технологий и материалов (ОТиМ).
- 2006 г.** Кафедра ОТиМ – лидер в России по подготовке специалистов по оптическому материаловедению в области фотоники и оптоинформатики. Кафедра ведет совместные научные исследования с зарубежными компаниями Corning, Samsung, PPG Inc.
- 2007 г.** Первый выпуск бакалавров по направлению «Фотоника и оптоинформатика».
- 2008 г.** Второй выпуск бакалавров по направлению «Фотоника и оптоинформатика».

СОДЕРЖАНИЕ

Введение

1. Основные понятия физики оптических явлений в твердых телах

- 1.1. Общие соотношения
- 1.2. Виды и механизмы поглощения электромагнитного излучения в различных спектральных диапазонах
 - 1.2.1. Фундаментальное поглощение, обусловленное возбуждениями в твердых телах
 - 1.2.1.1. Формирование электронных спектров твердого тела в одноэлектронном приближении
 - 1.2.1.2. Фундаментальное электронное поглощение в диэлектриках
 - 1.2.2. Фундаментальные колебательные спектры
 - 1.2.2.1. Колебательные уровни двухатомной молекулы
 - 1.2.2.2. Фундаментальные колебательные возбуждения в твердых телах
 - 1.2.3. Многофононное поглощение

2. Отражение, преломление, поглощение и пропускание монохроматического излучения – количественные соотношения

- 2.1. Количественные характеристики прохождения монохроматического луча через пластину из оптического материала
- 2.2. Отражение на границе раздела двух сред
 - 2.2.1. Отражение на границе раздела двух прозрачных сред
 - 2.2.2. Отражение на границе сильно поглощающего материала
- 2.3. Поглощение излучения в материале. Закон Ламберта-Бугера

3. Оптика материала в диапазоне прозрачности и его фундаментальные спектры поглощения как взаимосвязанные классы физических явлений: ранние подходы

- 3.1. Феноменология
- 3.2. Соотношения Крамерса-Кронига
- 3.3. Описание частотной зависимости оптических постоянных в явном виде: начало истории
 - 3.3.1. Формула Зелльмейера
 - 3.3.2. Контур линии поглощения в теории Лоренца

4. Классическая теория дисперсии и ее аналитические модели дисперсии оптических постоянных кристаллов

- 4.1. История классической теории дисперсии. Дисперсионные уравнения для комплексной диэлектрической проницаемости (аналитические

модели Друде и Лоренц-Лорентца)

4.1.1. Аналитическая модель дисперсии диэлектрической проницаемости в приближении отсутствия локального поля (модель Друде)

4.1.2. Аналитическая модель дисперсии диэлектрической проницаемости с поправкой на локальное поле (модель Лоренц-Лорентца)

4.1.3. Представления о рефракции

4.2. Классическое уравнение дисперсии комплексной диэлектрической проницаемости в современной науке. Модификация аналитической модели Друде

4.2.1. Некоторые формальные преобразования

4.2.2. Современное истолкование физического смысла параметров классической аналитической модели Друде

5. Влияние специфики структуры стекол на их оптические свойства

5.1. Неупорядоченность структуры как основополагающая особенность природы стеклообразного состояния

5.2. Следствия неупорядоченности структуры для оптических свойств

5.3. Дисперсионное уравнение для комплексной диэлектрической проницаемости стеклообразных веществ (аналитическая модель свертки)

6. Методы количественной обработки экспериментальных оптико-спектроскопических данных

6.1. Методы двух углов и двух поляризаций

6.2. Метод Крамерса-Кронига

6.3. Метод дисперсионного анализа

7. Оптические характеристики, используемые в фотонике и технологии оптических материалов для описания свойств стекол в диапазоне их прозрачности

7.1. Основные оптические характеристики

7.2. Диаграмма Аббе

7.3. Хроматические аберрации и их устранение

7.4. Частные дисперсии и относительные частные дисперсии

7.5. Правило Аббе. Нормальная прямая и "особые" стекла

7.6. Нормируемые и справочные характеристики качества оптического стекла

Литература

Введение

Начиная знакомство с данным разделом дисциплины "Оптическое материаловедение", студентам нужно иметь в виду, что этот раздел предполагает наличие у них некоторого базового объема знаний по смежным естественнонаучным дисциплинам (таким, как, например, «Физика твердого тела»). Необходимость таких исходных базовых знаний обусловлена тем, что при изложении всех вопросов от самых истоков непосредственно в данном разделе дисциплины объем этого раздела превысил бы все разумные рамки.

При этом следует также учитывать, что любые названия конкретных дисциплин являются достаточно условными. В природе не существует жестких разграничительных линий между различными классами явлений. Поэтому, например, в средние века, когда весь имеющийся объем знаний о естественных науках еще мог быть охвачен и проанализирован мозгом одного человека, не возникало и необходимости как-то разграничивать эти науки друг от друга, и все они обозначались единым термином – натурфилософия. По мере развития естественных наук исследователи оказались вынужденными проводить какие-то разграничительные линии, чтобы структурировать все возрастающий объем знаний и получить возможность специализироваться в тех или иных направлениях. Естественно, эти разграничительные линии и, соответственно, названия конкретных дисциплин менялись и продолжают меняться с течением времени. Например, первое издание всеобъемлющей монографии Роберта Вуда, вышедшее в 1909 г., называлось «Физическая оптика»: в то время понятие «Физическая оптика» включало в себя почти все, что к тому времени было известно существенного обо всем классе оптических явлений (включая вопросы, выделившиеся позднее в направление «Спектроскопия»). Вышедшая в 1967 г. монография Макса Гарбуни «Оптическая физика» (в русском переводе – «Физика оптических явлений» [1]) снова освещает, несмотря на различие названий, тот же круг общих вопросов, что и монография Роберта Вуда, отражая при этом уже значительно более поздний этап развития данной области науки и включая ряд новых аспектов. Современное же содержание термина «Оптическая физика» (как можно видеть, например, по дисциплине, обозначаемой этим термином в действующей учебной программе естественнонаучного цикла) стало существенно более узким по части изложения общих вопросов, но зато затрагивает многие новые направления, еще только появившиеся или даже просто не существовавшие во времена Макса Гарбуни.

Ввиду такой условности границ между различными смежными дисциплинами некоторые исходные моменты излагаемых ниже вопросов (включая математические соотношения) неизбежно перекликаются с теми, которые представлены и в других дисциплинах (например, в тех же дисциплинах естественнонаучного цикла «Физика твердого тела» и

«Оптическая физика»). Присутствие ряда таких общих исходных моментов в данном разделе необходимо ради сохранения логической последовательности изложения, так как здесь эти моменты и соотношения развиваются далее и детализируются до уровней, не достигаемых в других дисциплинах. Сравнивая аналогичные исходные уравнения в различных дисциплинах, следует иметь в виду, что набор мировых констант, участвующих в том или ином уравнении, и положение в нем множителя 2π могут различаться в зависимости от выбора системы единиц. В данном разделе все уравнения приводятся для системы единиц CGSE, так как в системе СИ они были бы более громоздкими из-за необходимости введения дополнительных констант (прежде всего диэлектрической проницаемости вакуума, являющейся в системе СИ размерной величиной в отличие от системы CGSE, где она безразмерна и равна единице).

Известно, что в качестве оптических материалов могут использоваться не только твердые тела, но и вещества в других агрегатных состояниях (например, жидкие и газообразные активные среды для некоторых типов лазеров). Однако в подавляющем большинстве случаев оптические материалы являются твердотельными, то есть по своей физической природе они относятся либо к кристаллам, либо к стеклам. Поэтому данный раздел дисциплины посвящен, прежде всего, именно этим классам оптических материалов. Общая схема взаимосвязей между различными группами оптических материалов приведена на рис. 1.

Все оптические материалы для удобства последующего рассмотрения можно условно разделить по их практическому применению на две больших группы – пассивные и активные материалы (см. рис. 1). Пассивные оптические материалы служат для передачи световых потоков, несущих энергию излучения или оптическое изображение, и для формирования этого изображения. Активные оптические материалы служат для управления световыми потоками и генерации этих потоков. Исторически первые оптические материалы были именно пассивными материалами, а активные материалы возникли позднее. Они разрабатывались, используя имевшиеся пассивные оптические материалы как исходные матрицы для последующей модификации путем введения активаторов (то есть добавок определенных веществ) или направленного создания дефектов, которые придают матрице дополнительные свойства. Поэтому для понимания всей совокупности оптических свойств даже самых сложных современных активных материалов совершенно необходимы глубокие знания в области механизмов формирования оптических свойств пассивных материалов.

Основопологающим требованием к пассивным оптическим материалам является оптическая однородность, то есть отсутствие заметных изменений волнового фронта при прохождении через слой материала в произвольно выбранном направлении. Вопрос об оптической однородности ставится принципиально различным образом для кристаллических и

стеклообразных материалов. Для кристаллов наличие правильной решетки, обладающей свойством трансляционной симметрии, предопределяет, как известно, неизбежную анизотропию большинства или даже всех их свойств (более подробно данный вопрос уже рассматривался в предшествующем разделе данной дисциплины и затрагивался также в дисциплине естественнонаучного цикла «Физика твердого тела»). Изотропность оптических свойств и соответственно оптическая однородность свойственны лишь кристаллам кубической сингонии, для которых скорости распространения световой волны по трем осям решетки совпадают (тогда как некоторые другие их свойства – например, механические – все же обладают анизотропией). Для стекол, лишенных технологических дефектов, полная изотропность всех их свойств и соответственно оптическая однородность являются, напротив, их характерными отличительными чертами. Это обуславливается такой принципиальной физической особенностью стеклообразного состояния вещества как случайная неупорядоченность его структуры (этот вопрос более подробно затрагивается ниже в параграфе 5.1, а также рассматривается в последующем разделе данной дисциплины).

К сожалению, в русскоязычной научной и педагогической литературе отсутствуют какие-либо издания, охватывающие достаточно большую часть тематики данного раздела дисциплины. Известные переводные монографии [1-3] уже не соответствуют современному состоянию науки и к тому же освещают лишь общие вопросы, не затрагивая расчетных методов и задач практического применения оптических материалов. То же самое относится и к хорошо известному учебнику [4]. Поэтому значительная часть необходимого материала оказывается рассеянной по узкоспециализированным монографиям (например, [5-7]) и оригинальным журнальным публикациям, а некоторые вопросы вообще не освещены в русскоязычной литературе. В англоязычной литературе преобладают те же тенденции – с тем исключением, что тематика данного раздела достаточно широко излагается как целое в монографии [8]. Однако эта монография имеется лишь в двух крупнейших научных библиотеках Петербурга и Москвы и поэтому мало доступна студентам. Данное учебное пособие призвано в какой-то мере возместить эти пробелы в имеющейся литературе.

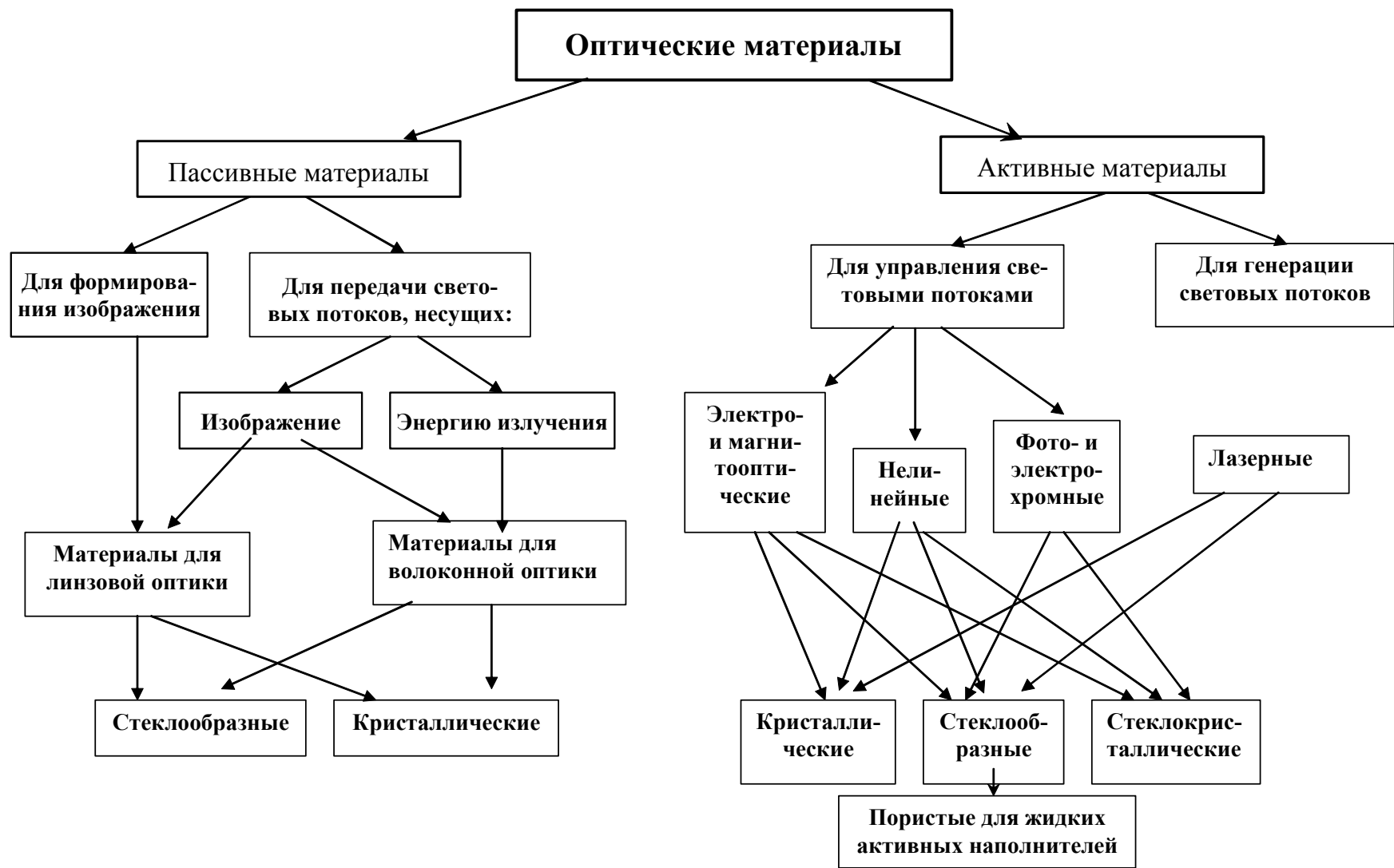


Рис. 1. Общая схема взаимосвязей между различными группами оптических материалов.

1. Основные понятия физики оптических явлений в твердых телах

1.1. Общие соотношения

На макроскопическом уровне поведение материала под воздействием электрического поля световой волны определенной частоты описывается в линейном приближении с помощью уравнений Максвелла (см., например, [2]). Уравнения Максвелла (1864 г.) - основные уравнения классической электродинамики, описывающие эволюцию электромагнитного поля и его взаимодействие с зарядами и токами. В данном пособии они подробно не рассматриваются. Чтобы дать общее представление об уравнениях Максвелла, ниже приводится их вид в системе единиц CGSE:

$$\operatorname{rot} \mathbf{H} - \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} = \frac{4\pi}{c} \mathbf{j}$$

$$\operatorname{rot} \mathbf{E} + \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} = 0$$

$$\operatorname{div} \mathbf{D} = 4\pi \rho$$

$$\operatorname{div} \mathbf{B} = 0$$

Здесь:

- ρ — плотность электрического заряда (в единицах СИ — Кл/м³);
- \mathbf{j} — плотность электрического тока (в единицах СИ — А/м²);
- λ — удельная проводимость или, что то же, электропроводность (в единицах СИ — м/Ом);
- \mathbf{E} — напряжённость электрического поля (в единицах СИ — В/м);
- \mathbf{H} — напряжённость магнитного поля (в единицах СИ — А/м);
- \mathbf{D} — электрическая индукция (в единицах СИ — Кл/м²);
- \mathbf{B} — магнитная индукция (в единицах СИ — Тл = Вб/м² = кг·с⁻²·А⁻¹);
- **rot** — дифференциальный оператор ротора;
- **div** — дифференциальный оператор дивергенции.

Магнитная и электрическая постоянные вакуума обозначаются через ϵ_0 и μ_0 . Поэтому для вакуума электрическая и магнитная индукция может быть записана (без учета очень малых квантовых эффектов) в виде

$$\mathbf{D} = \epsilon_0 \mathbf{E}$$

$$\mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{H}$$

Уравнения Максвелла для вакуума без электрических зарядов и токов имеют вид:

$$\nabla \cdot \mathbf{E} = 0$$

$$\nabla \cdot \mathbf{H} = 0$$

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\mu_0 \frac{\partial \mathbf{H}}{\partial t}$$

Эта система дифференциальных уравнений имеет простое решение — гармоническая, плоская волна. Векторы электрического и магнитного полей перпендикулярны направлению распространения волны и друг другу, и находятся в фазе. Волна распространяется со скоростью

$$c = \frac{1}{\sqrt{\mu_0 \epsilon_0}},$$

где c - скорость света в вакууме. Общепринятые значения скорости света, электрической и магнитной постоянных в системе СИ приведены в таблице.

Символ	Имя	Численное значение	Единицы измерения в системе СИ	Тип размерности
c	Постоянная скорости света	2.99792458×10^8	<u>м/с</u>	$L T^{-1}$
ϵ_0	Электрическая постоянная	8.854×10^{-12}	<u>Ф / м</u>	$L^{-3} M^{-1} T^4 I^2$
μ_0	Магнитная постоянная	1.2×10^{-6}	<u>Гн / м</u>	$L M T^{-2} I^{-2}$

Для понимания дальнейшего изложения данной дисциплины достаточно знать, что, согласно решениям уравнений Максвелла,

а) отклик материала на воздействие электрического поля световой волны полностью определяется его **диэлектрической проницаемостью** при этой частоте;

б) **диэлектрическая проницаемость** материала с любой конечной (не равной нулю) электрической проводимостью (то есть любого материала, кроме вакуума) является комплексной величиной.

Таким образом, используя широко распространенное в математике обозначение комплексной величины с помощью значка $\hat{}$ над ее символом, можно написать: $\hat{\epsilon} = \epsilon' + i\epsilon''$.

Поскольку диэлектрическая проницаемость — это всегда квадрат **показателя преломления**, то показатель преломления также оказывается комплексной величиной $\hat{n} = \sqrt{\hat{\epsilon}} = n + ik$, в которой действительная часть n — это знакомый всем из школьного курса физики показатель

преломления, определяемый **законом Снеллиуса**,¹ а мнимая часть κ (здесь κ – греческая буква «каппа»; не путать с латинской k !) - это безразмерный **показатель поглощения**, связанный с измеряемыми в эксперименте характеристиками поглощения (см. ниже параграф 2.3) через скорость света. Таким образом, взаимосвязь между показателем преломления и диэлектрической проницаемостью материала с конечной проводимостью согласно решениям уравнений Максвелла имеет вид:

$$\epsilon = \tilde{\epsilon}^2 = (n + i\kappa)^2. \quad (1.1.1)$$

Соответственно

$$\epsilon' = n^2 - \kappa^2 \quad (1.1.2a)$$

и

$$\epsilon'' = 2n\kappa. \quad (1.1.2b)$$

Рассмотрим теперь в общих чертах, что происходит в материале на микроуровне при воздействии на него электрической составляющей электромагнитного поля световой волны.

Под воздействием приложенного электрического поля световой волны имеющиеся в нем электрические заряды (электроны, ионы и атомы, несущие какие-либо эффективные заряды) смещаются в направлении соответствующих полюсов. Это явление называется поляризацией материала. В результате в нем возникают наведенные диполи (которые добавляются к постоянным диполям, если таковые имелись в материале). Количественной мерой поляризации материала служит **вектор поляризации** (или, кратко, просто поляризация) \tilde{P} - суммарный наведенный **дипольный момент**² единицы объема. Наличие не равного

¹ Согласно закону, найденному голландским математиком Снеллиусом, отношение синусов угла падения φ монохроматического луча (отсчитываемого от нормали к поверхности раздела двух изотропных сред в точке падения) и угла преломления этого луча φ' равно отношению значений показателя преломления среды, в которой луч преломляется, и среды, из которой луч падает:

$$\sin \varphi / \sin \varphi' = n_2/n_1$$

При $n_1 = 1$ (вакуум) или $n_1 \approx 1$ (воздух) получаем известное определение показателя преломления материала:

$$n = \sin \varphi / \sin \varphi'.$$

Согласно другому равноправному определению, значение показателя преломления материала по отношению к вакууму при некоторой частоте или длине волны задается отношением

$$n = c / c',$$

где c и c' - фазовые скорости света в вакууме и в материале.

² Дипольный момент μ системы из двух компенсирующих друг друга

нулю поглощения энергии световой волны в материале вызывает отставание вектора поляризации \mathcal{E} по фазе от внешнего электрического поля этой волны E , что и приводит к необходимости описания вектора поляризации и диэлектрической проницаемости (а, следовательно, и показателя преломления) как комплексных величин.

Таким образом, действительная и мнимая части комплексной диэлектрической проницаемости (равно как и показателя преломления), которые определяют преломляющие и абсорбционные свойства материала соответственно, не являются независимыми: существует глубокая внутренняя взаимосвязь этих на первый взгляд различных свойств. Эта взаимосвязь подробно рассматривается ниже в подразделах 3-5.

Во всех дисциплинах, относящихся к области физики оптических явлений, принято обозначать взаимосвязанные пары величин ε' и ε'' и/или n и k собирательным термином «**оптические постоянные**». Именно такой смысл термина «оптические постоянные» и используется в данном учебно-методическом пособии.³

В простейшем случае равенства внешнего (приложенного) электрического поля E и внутреннего электрического поля в материале E_{int} ⁴ значение вектора поляризации \mathcal{E} определяется соотношением

$$\mathcal{E} = N \mathcal{E} E, \quad (1.1.3)$$

где N - число заряженных частиц (электронов, атомов или ионов) в единице объема вещества. Комплексный коэффициент пропорциональности \mathcal{E} между приложенным полем и вкладом в значение вектора поляризации называется **поляризуемостью** соответствующей частицы вещества. Таким образом, поляризуемость служит

противоположных зарядов – произведение абсолютной величины зарядов q на расстояние между ними l :

$$\mu = q l.$$

Постоянные дипольные моменты создаются зарядами, присутствующими в материале до наложения поля. Наведенные дипольные моменты создаются в результате смещения зарядов, возникшего как результат воздействия поля.

³ Терминология, используемая в областях прикладной оптики и технологии оптических материалов, была развита без учета уже существовавшей терминологии из области физики оптических явлений. Поэтому нередко в литературе, справочных и даже нормативных материалах прикладной оптики и технологии оптических материалов термином «оптические постоянные» часто обозначаются совершенно иные величины эмпирического характера. Во избежание путаницы в данном учебно-методическом пособии по отношению к величинам из областей прикладной оптики и технологии оптических материалов (см. ниже подраздел 7) применяется термин «оптические характеристики».

⁴ В общем случае напряженность внешнего поля E и напряженность внутреннего поля E_{int} могут, строго говоря, и не совпадать. Если в материале имеется некоторое собственное локальное поле E_{loc} , то $E_{int} = E + E_{loc}$ (см. ниже).

микроскопической характеристикой поляризации.

Как же связать эту микроскопическую характеристику с вышеописанными характеристиками макромира?

Из электростатики известно, что

$$P = E \cdot \frac{\hat{\varepsilon} - 1}{4\pi}. \quad (1.1.4)$$

Приравнивая это выражение и вышеприведенное выражение (3) для P , получаем, что в приближении равенства внешнего и внутреннего электрического поля комплексная диэлектрическая проницаемость выражается через поляризуемость соотношением

$$\hat{\varepsilon} = 1 + 4\pi N \hat{\alpha}. \quad (1.1.5)$$

До сих пор рассмотрение ограничивалось случаем постоянной частоты световой волны (т. е. случаем монохроматического излучения). Однако оптические постоянные всегда являются, как известно, функциями частоты, что не рассматривается в рамках решений уравнений Максвелла (они являются слишком общими для такого рассмотрения). Поэтому, строго говоря, вышеприведенные выражения для $\hat{\varepsilon}$ и $\hat{\kappa}$ следует переписать в виде

$$\hat{\varepsilon}(\omega) = \varepsilon'(\omega) + i\varepsilon''(\omega) \quad (1.1.6)$$

и

$$\hat{\kappa}(\omega) = n(\omega) + i\kappa(\omega). \quad (1.1.7)$$

Здесь ω - текущая круговая частота, являющаяся аргументом соответствующих функций. Она связана с длиной волны λ соотношением

$$\omega = 2\pi c/\lambda,$$

где c - скорость света. Наряду с круговой частотой используются и другие характеристики частоты:

- линейная частота ν (здесь ν – греческая буква «ню»; не путать с латинской ν !), характеризующая число периодов волны в секунду (размерность – Гц),
- $\nu = c/\lambda = \omega/2\pi$;
- волновое число $\bar{\nu}$ (его размерность – см^{-1}):

$$\bar{\nu} = 1/\lambda.$$

Линейная частота используется, как правило, для волн радиодиапазона, а волновое число – для волн инфракрасного (ИК) диапазона.

Для областей очень высоких частот излучение принято характеризовать также энергией кванта E (в эВ):

$$E = hc/\lambda,$$

где h – постоянная Планка, или, при выражении длины волны в мкм,

$$E \approx 1.239/\lambda.$$

Прежде чем переходить к анализу частотной зависимости оптических постоянных, необходимо напомнить вкратце физическую природу поглощения оптического излучения в различных спектральных диапазонах, а также количественные соотношения, описывающие изменения характеристик светового потока при прохождении через слой оптического материала.

1.2. Виды и механизмы поглощения электромагнитного излучения в различных спектральных диапазонах

Здесь следует, прежде всего, напомнить, что электромагнитное излучение принято делить на виды по частотным диапазонам (см. табл. 1). Между диапазонами нет резких переходов, они иногда перекрываются, а границы между ними условны. Каждый из этих частотных диапазонов характеризуется своими специфическими процессами поглощения излучения, кратко перечисленными в последней колонке табл. 1.

Понятия, упоминаемые в последней колонке табл. 1, предполагаются, как правило, известными в общих чертах из дисциплины «Физика твердого тела» (некоторые из них также детализируются позднее в специальных дисциплинах). Поэтому здесь даются лишь краткие пояснения некоторых терминов и принципиальных соотношений.

Как будет показано ниже в главах 3 и 4, спектры коэффициента поглощения и показателя преломления (а значит, и коэффициента отражения) взаимосвязаны и располагаются почти в одних и тех же областях частот или длин волн. Поэтому все то, что говорится ниже о происхождении спектров поглощения в тех или иных областях частот, в равной мере относится и к происхождению остальных упомянутых видов оптических спектров.

При поглощении кванта электромагнитного излучения электрон или атомная группа приобретает дополнительную энергию, которая вызывает переход системы с низшего энергетического уровня (обычно основного) на более высокие (возбужденные). Энергии переходов квантуются, поэтому переходы носят резонансный характер (то есть они совершаются только тогда, когда энергия или частота кванта приближается к энергии или частоте перехода).

Таблица 1. Частотные диапазоны электромагнитного излучения и соответствующие им процессы поглощения

Название диапазона	Длины волн	Линейные частоты (Гц), волновые числа (см^{-1}) и/или энергии квантов (эВ)	Процессы поглощения	
Радиоволны	100 км - 1 м	3 кГц - 300 МГц	Нерезонансные смещения ионов (миграционные потери).	
Микроволны или область сверхвысоких частот (СВЧ)	2 мм - 1 м	300 МГц - 1.5×10^{11} Гц	«Хвосты» поглощения, обусловленного колебательными переходами.	
Инфракрасное	760 нм - 2 мм	1.5×10^{11} - 3.9×10^{14} Гц / 5 - 13000 см^{-1} / 0.0006 - 1.6 эВ	Фундаментальные, многофононные и примесные колебательные переходы; некоторые электронные переходы в <i>d</i> - и <i>f</i> -оболочках ионов соответствующих элементов; поглощение на свободных носителях заряда.	
Оптическое излучение	Видимое	400 - 760 нм	«Хвосты» поглощения, обусловленного фундаментальными электронными и многофононными колебательными переходами; электронные переходы в <i>d</i> - и <i>f</i> -оболочках ионов соответствующих элементов.	
	Ультрафиолетовое	10 - 400 нм	7.5×10^{14} - 3×10^{16} Гц / 25000 - 10^6 см^{-1} / 3.1 - 124 эВ	Фундаментальные электронные переходы; некоторые электронные переходы в <i>d</i> - и <i>f</i> -оболочках ионов соответствующих элементов.
Жёсткое излучение	Рентгеновское	$10 - 10^{-2}$ нм	3×10^{16} - 6×10^{19} Гц / 124 эВ - 124 кеВ	Электронные переходы в атомных остовах; внешний фотоэффект; взаимодействие с ядрами атомов.
	Гамма	$10^{-1} - 10^{-6}$ нм	3×10^{20} - 10^{23} Гц / 124 кеВ - 12400 МеВ	

По физической природе возбуждаемых систем и соответствующих им оптических переходов спектры поглощения делятся на три типа: спектры электронных возбуждений, колебательные спектры и вращательные спектры.

А. Спектры электронных возбуждений.

Эти спектры нередко называются для краткости просто **электронными оптическими спектрами** (не путать с энергетическим спектром электронов в твердом теле или со спектрами фотоэлектронной эмиссии!). Они обусловлены переходами электронов валентных оболочек атомов на возбужденные электронные уровни. Наблюдаются для всех классов веществ.

В твердых телах спектры электронных возбуждений в свою очередь подразделяются на два типа.

А.1. Фундаментальные (или собственные) электронные спектры матрицы твердого тела.

Механизмы формирования этих спектров обсуждаются ниже (см. параграф 1.2.1). Максимальные значения коэффициента поглощения в них достигают гигантских значений – до 10^6 см^{-1} . Для материалов, прозрачных в видимом диапазоне (оптические стекла, кристаллы оксидов и галогенидов), фундаментальные электронные спектры занимают весь вакуумный ультрафиолетовый (ВУФ) и часть ближнего ультрафиолетового диапазона (см. таблицу), тем самым задавая их коротковолновый край собственного поглощения (см. ниже). Для ИК материалов (халькогенидные стекла, кристаллы кремния, германия, теллурида кадмия и др.) эти спектры смещаются в ближний УФ и видимый диапазоны. Соответственно коротковолновый край собственного поглощения таких материалов сдвигается к границе между видимым и ближним ИК диапазонами или целиком в ближний ИК диапазон.

А.2. Спектры электронных переходов в валентных оболочках (а) атомов или ионов примесей, (б) атомов или ионов активаторов и (в) собственных точечных дефектов (если таковые присутствуют).

Отдельные полосы поглощения или группы полос, соответствующие этим спектрам, могут наблюдаться в ближнем УФ, видимом и ближнем ИК диапазонах (см. табл. 1). Значения коэффициента поглощения в этих полосах сильно зависят от концентраций соответствующих атомов, ионов или дефектов. Более подробно эти спектры рассматриваются в одной из специальных дисциплин.

Б. Колебательные спектры.

Эти спектры обусловлены переходами атомных групп или ионов на возбужденные колебательные уровни. Наблюдаются для всех классов веществ, кроме веществ с чисто гомеоплярными химическими связями.

В твердых телах колебательные спектры в свою очередь подразделяются на несколько типов.

Б.1. Фундаментальные спектры (или колебательные спектры первого порядка) матрицы твердого тела.

Механизм формирования этих спектров обсуждается ниже (см. параграф 1.2.2). Максимальные значения коэффициента поглощения в них достигают значений порядка 10^4 см^{-1} . Для веществ, состоящих из легких атомов (например, воды), фундаментальные колебательные спектры располагаются в высокочастотной части среднего ИК диапазона. Для оптических стекол и кристаллов фундаментальные колебательные спектры занимают не только средний, но и дальний ИК диапазоны (см. таблицу).

Б.2. Многофононные колебательные спектры (или колебательные спектры второго, третьего и т.д. порядка) матрицы твердого тела.

Эти спектры образуют системы полос поглощения последовательно убывающей интенсивности (см. ниже), которые могут простираются от высокочастотной части среднего ИК диапазона до видимого.

Б.3. Колебательные спектры примесных групп или молекул (как фундаментальные, так и многофононные).

В. Вращательные спектры. Они свойственны, как правило, только низкомолекулярным веществам (например, водяному пару), молекулы которых способны совершать вращения независимо друг от друга.⁵ Эти спектры обусловлены переходами между различными вращательными уровнями. Поскольку для подавляющего большинства оптических материалов вращательные спектры нехарактерны, они не рассматриваются далее в данном разделе дисциплины.

1.2.1. Фундаментальное поглощение, обусловленное возбуждениями в твердых телах

1.2.1.1. Формирование электронных спектров твердого тела в одноэлектронном приближении

Простейшая физическая модель, описывающая механизм формирования фундаментального электронного спектра поглощения твердого тела, дается так называемой одноэлектронной зонной теорией (или, точнее, зонной схемой, рассматриваемой в одноэлектронном приближении), которая разрабатывалась для описания свойств классических кристаллических полупроводников (см., например, [3]). Согласно этой схеме, иллюстрируемой рисунком 2, полностью заполненные валентные орбитали атомов матрицы твердого тела образуют, перекрываясь друг с другом, единую валентную зону разрешенных энергетических состояний электрона. На рис. 2 по оси абсцисс отложен так называемый волновой вектор. Значение волнового вектора характеризует волновое число (или

⁵ Вращательные переходы боковых структурных групп в линейных полимерах могут накладываться на их колебательные спектры

энергию), а его ориентация – направление распространения электромагнитной волны или возбуждения в кристалле.

Свободное движение электронов по валентной зоне невозможно только из-за отсутствия вакантных электронных состояний, в которые мог бы осуществиться переход. Орбитали следующей незаполненной электронной оболочки тех же атомов образуют, также перекрываясь друг с другом, единую пустую зону разрешенных энергетических состояний электрона. Эта вторая зона называется зоной проводимости. Электрон, достигший зоны проводимости за счет термического или оптического возбуждения, считается полностью утратившим связь с той орбиталью валентной зоны, с которой он был возбужден. Это означает, что такой электрон может беспрепятственно мигрировать по вакантным состояниям зоны под действием поля, тем самым обеспечивая электропроводность материала (отсюда и название этой зоны). Вакансия электрона, оставшаяся в валентной зоне, рассматривается как квазичастица с положительным зарядом, обозначаемая термином “дырка”, которая также может свободно мигрировать по этой зоне путем последовательного перескока электронов с заполненных орбиталей на эту вакансию.

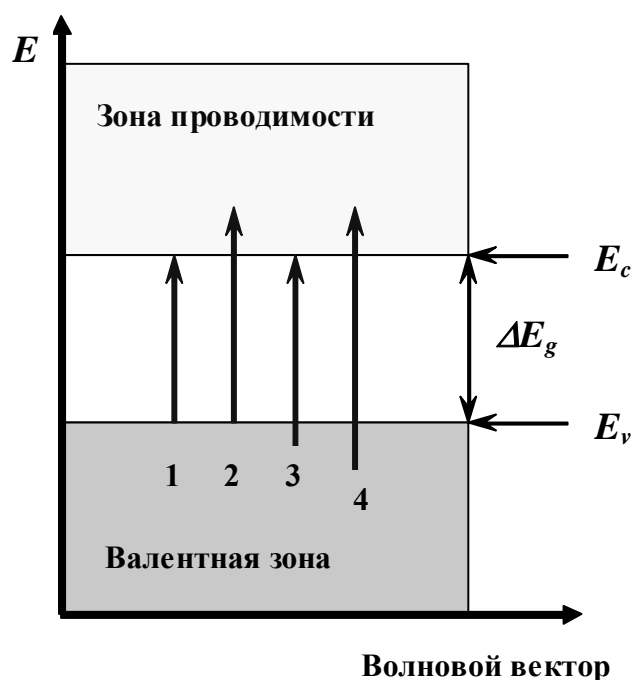


Рис. 2. Простейшая зонная схема в одноэлектронном приближении. Пояснения в тексте.

Между валентной зоной и зоной проводимости располагается зона нереализуемых энергетических состояний электрона, которая так и называется – запрещенная зона (она обозначается символом ΔE_g – см. рис. 2). Между полупроводниками и диэлектриками нет качественного

различия, и отнесение материала к одному из этих классов целиком определяется значением ширины запрещенной зоны. Если ширина запрещенной зоны достаточно велика (условно принятая граница отвечает неравенству $\Delta E_g = 2.0 \text{ eV}$), то материал обычно относят к диэлектрикам; если она ниже этой границы, то материал рассматривают как полупроводник.

Оптическое возбуждение с наименьшей возможной энергией соответствует переходу электрона с верхней границы (“потолка”) валентной зоны E_v на низшую границу (“дно”) зоны проводимости E_c (стрелка 1 на рис. 2), энергия которого, естественно, равна ΔE_g . Оптические возбуждения с более высокими энергиями могут соответствовать переходам электронов с потолка валентной зоны в глубину зоны проводимости (стрелка 2), из глубины валентной зоны на дно зоны проводимости (стрелка 3) и из глубины валентной зоны в глубину зоны проводимости (стрелка 4). Все эти переходы называются прямыми (то есть происходящими без изменения волнового вектора) межзонными переходами. Они формируют сплошной спектр поглощения с очень крутым краем при энергии фотона $E = \hbar\omega = \Delta E_g$ ($\hbar = h/2\pi$, где h - постоянная Планка). Значения коэффициента поглощения $\alpha(\omega)$ для такого края в зависимости от частоты излучения описываются соотношениями общего вида

$$\alpha(\omega) \propto (\hbar\omega - \Delta E_g)^{n/2}, \quad (1.2.1)$$

где значение целого числа n определяется тем, являются соответствующие прямые переходы разрешенными ($n = 1$) или запрещенными ($n = 3$).

Картина, иллюстрируемая рисунком 2, представляет собой предельно упрощенный случай двух зон с “плоскими” (то есть не зависящими от волнового вектора) границами. Реальные кристаллы могут иметь несколько перекрывающихся между собой валентных зон и зон проводимости, число которых и форма их границ зависят от симметрии решетки (эта симметрия определяет и конкретную структуру сплошного спектра при энергиях фотона $\hbar\omega > \Delta E_g$). В частности, для ряда кристаллов зазор между потолком самой высоколежащей валентной зоны и минимумом какой-либо зоны проводимости, лежащим при другом значении волнового вектора, оказывается меньше, чем ΔE_g . Поэтому становятся возможными так называемые непрямые (происходящие с изменением волнового вектора) оптические переходы при энергиях фотона $\hbar\omega < \Delta E_g$. Значения коэффициента поглощения $\alpha(\omega)$ для края непрямых переходов в зависимости от частоты излучения в большинстве случаев описываются соотношением

$$\alpha(\omega) \propto (\hbar\omega - \Delta E_g)^{3/2} \quad (1.2.2)$$

При наличии больших концентраций примесей или дефектов или при разупорядочении решетки границы валентной зоны и зоны проводимости размываются за счет появления “хвостов” локализованных состояний, простирающихся в запрещенную зону (см., например, [5,9]). Это, естественно, приводит и к размытию края поглощения.

Наиболее типичная форма края поглощения $\alpha(\omega)$ в подобных случаях описывается так называемым правилом Урбаха:

$$\alpha(\omega) \propto \exp\left[-\frac{\Delta E_g - \hbar\omega}{E_u}\right], \quad (1.2.3)$$

где E_u – константа, характеризующая сам материал, а также образец из него, приготовленный по определенной методике (технологии).

Одноэлектронное приближение, кратко охарактеризованное выше, удовлетворительно описывает оптические свойства только классических полупроводников с достаточно малой шириной запрещенной зоны и очень высокими значениями статической диэлектрической проницаемости (кремний, германий, GaAs, InSb и т.п.). Для материалов с большей шириной запрещенной зоны и соответственно более низкой статической диэлектрической проницаемостью электростатическое взаимодействие электрона и дырки не утрачивается полностью. В результате возникает связанное электронно-дырочное состояние, обозначаемое термином “экситон” и ведущее себя в первом приближении как водородоподобный атом с дыркой вместо ядра и квантованными уровнями энергии электрона (см., например, [6]). Экситонные возбуждения проявляются в спектре поглощения в виде узких линий или серий таких линий, которые в большинстве случаев (например, в спектрах хлорида меди, щелочногалоидных кристаллов и твердых инертных газов) располагаются в области края межзонного поглощения. Однако полосы экситонных переходов могут наблюдаться и при энергиях фотона $\hbar\omega \gg \Delta E_g$, накладываясь на сплошной спектр прямых межзонных переходов [6].

1.2.1.2. Фундаментальное электронное поглощение в диэлектриках

Для диэлектриков, в частности, оксидов, которые представляют для нас особый интерес как оптические материалы, механизмы формирования фундаментальных электронных спектров более сложны и гораздо менее изучены. Причиной является тот факт, что вследствие низкой статической диэлектрической проницаемости диэлектриков для них характерно очень сильное электронно-дырочное взаимодействие, благодаря которому системы экситонных полос играют в электронных спектрах диэлектриков гораздо большую роль, чем в случае полупроводников. Примером может служить УФ спектр оптических постоянных MgO, показанный на рис. 3.

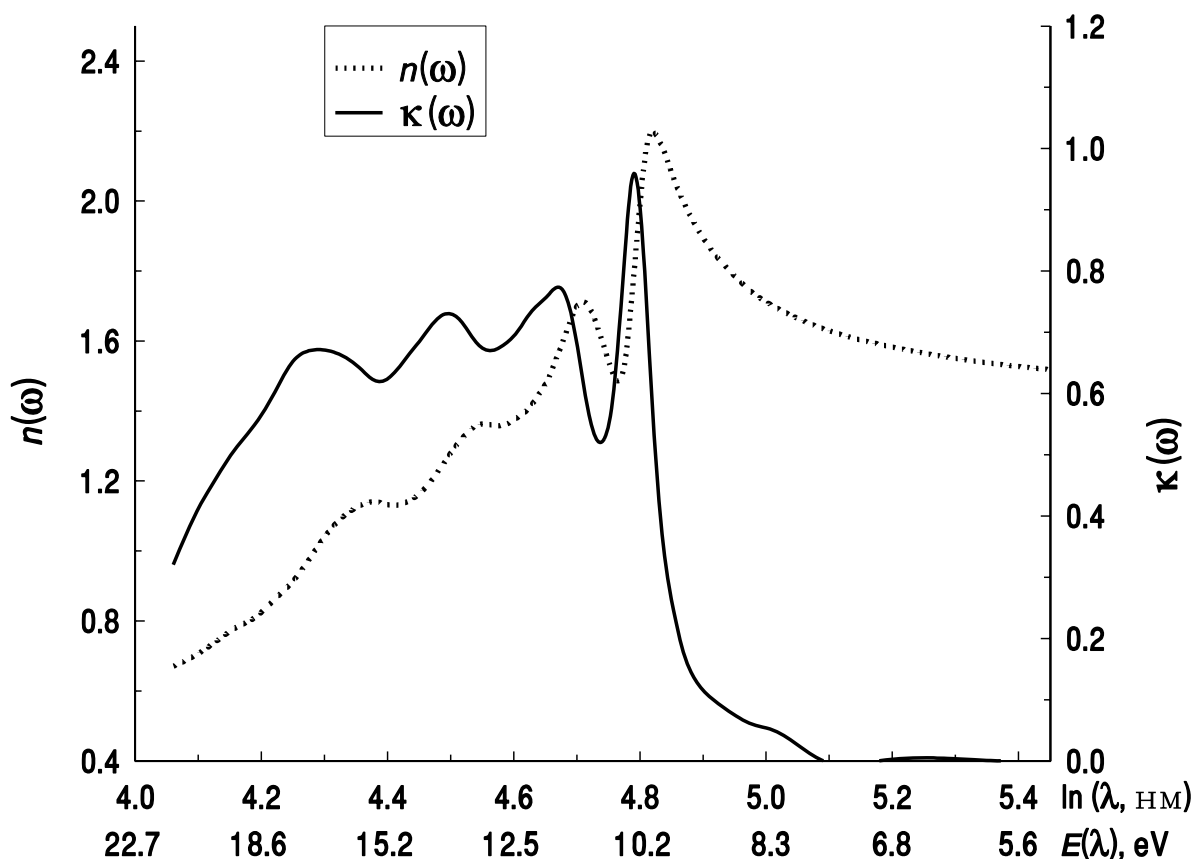


Рис. 4. Спектры оптических постоянных стеклообразного SiO_2 в ВУФ диапазоне [8].

межзонные переходы вообще не играют существенной роли в формировании этого спектра.

Таким образом, край собственного поглощения кремнезема задается длинноволновым крылом экситонного максимума с центром около 10.4 эВ для кристалла и 10.2 эВ для стекла, который сформирован наложением нескольких экситонных пиков разного происхождения [11]. Хотя при этом край поглощения может чисто эмпирически описываться правилом Урбаха (1.2.3), параметры последнего в данном случае не имеют прямой связи с природой происходящих процессов.

1.2.2. Фундаментальные колебательные спектры

1.2.2.1. Колебательные уровни двухатомной молекулы

Простейшим вариантом вибратора (атомной системы, способной совершать колебания) является двухатомная молекула. Частота ее колебания определяется в первую очередь степенью жесткости химической связи между атомами и массами атомных ядер (подробнее см. ниже параграфы 4.1-4.2). Колебательные состояния молекулы квантуются, что порождает систему дискретных колебательных уровней. При достаточно низких температурах молекула, как правило, находится на основном (наини́зшем) колебательном уровне и может переходить на

более высокие уровни за счет поглощения энергии кванта ИК излучения. Если бы колебание было строго гармоническим (то есть полностью симметричным относительно центра равновесия), то классическая (без учета квантования уровней) кривая потенциальной (внутренней) энергии молекулы как функции отклонения межатомного расстояния от равновесного задавалась бы уравнением параболы. Колебания реальной молекулы характеризуются определенной степенью ангармонизма, в результате чего эта зависимость лучше описывается хорошо известной эмпирической кривой Морзе (см. рис. 5), задаваемой таким уравнением:

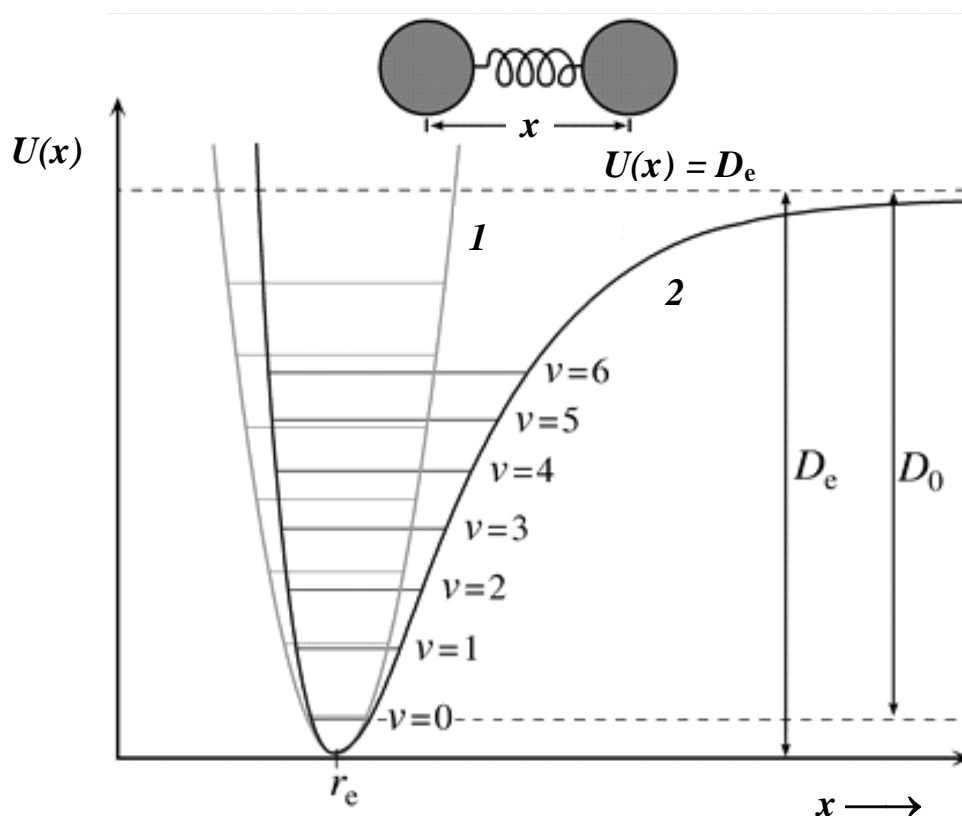


Рис. 5. Кривые $U(x)$ для колебаний двухатомной молекулы. 1- идеализированный случай строго гармонических колебаний, 2 - кривая Морзе для колебаний реальной молекулы. Основные обозначения соответствуют приведенным для уравнения (1.2.4). Символом \mathbf{H} обозначены номера колебательных уровней. D_0 – фактическая энергия диссоциации, соответствующая переходу с основного уровня ($\mathbf{H} = 0$).

$$U(x) = D_e [1 - \exp -(x - r_e)]^2, \quad (1.2.4)$$

где x - межатомное расстояние, r_e - равновесное межатомное расстояние, D_e - энергия диссоциации в равновесном состоянии. Из рис. 5 видно, что нарастание потенциальной энергии при растяжении химической связи происходит заметно медленнее, чем при таком же ее сжатии. При дальнейшем растяжении химической связи потенциальная энергия

молекулы стремится к нулю, что соответствует ее полной диссоциации на атомы.

Кривая Морзе представляет собой лишь простейшую, крайне идеализированную иллюстрацию явления. Реальные колебательные процессы, особенно в твердых телах, требуют более подробного рассмотрения.

1.2.2.2. Фундаментальные колебательные возбуждения в твердых телах

Колебательное возбуждение в твердом теле носит название “фонон”. В кристалле фонон – это делокализованное состояние, представляющее собой плоскую волну возбуждения, пробегающую через всю его решетку (см., например, [2]). В простейшем случае ионных кристаллов фонон представляет собой взаимное смещение катионной подрешетки как целого и анионной подрешетки как целого. Для кубических кристаллов существует только одна собственная фононная частота ω_0 , которой соответствует мощная полоса поглощения в среднем или дальнем ИК диапазоне.

Для веществ с заметной степенью ковалентности химической связи колебательные процессы оказываются намного сложнее.

Опуская здесь рассмотрение всего комплекса вопросов влияния симметрии самой молекулы или структурной группы при усложнении ее трехмерной структуры (см., например, [7]) и симметрии взаимного расположения таких групп в элементарной ячейке кристалла,⁶ перейдем сразу к важному для дальнейшего изложения дисциплины общему случаю наращивания полимерной цепочки от стадии двухатомной молекулы (мономера) до цепочки квазибесконечной длины (см., например, [14]).

При присоединении третьего атома к этой двухатомной молекуле (то есть при образовании линейной трехатомной молекулы, содержащей два вибратора) происходит расщепление прежнего единственного колебания на два с частотами несколько меньше и несколько больше собственной частоты ω_0 исходного двухатомного мономера. Продолжение наращивания числа мономеров в цепочке ведет к дальнейшему последовательному расщеплению колебаний, причем различия между частотами соседних колебаний уменьшаются. Для идеализированной линейной одномерной цепочки из N атомов общее число возможных колебаний, соответствующих смещениям атомов вдоль ее оси, равно $N - 1$ (вычитаемая единица соответствует трансляции цепочки как целого). В итоге, когда мы переходим от исходного мономера к линейной цепочке с числом атомов N порядка числа Авогадро, то вместо единственного

⁶ Ознакомление с последним вопросом возможно лишь с помощью специальной литературы (например, [13]).

колебания с частотой ω_0 возникает квазинепрерывная колебательная зона с квазибесконечным числом колебательных состояний, заключенных в конечном интервале частот от $\omega_1 = \omega_0 - \Delta\omega$ до $\omega_2 = \omega_0 + \Delta\omega$, где $\Delta\omega$ – полуширина этой зоны.

Однако отнюдь не все эти состояния способны принимать участие в поглощении излучения. Для квазибесконечных упорядоченных структур (кристаллы) существует правило отбора по трансляционной симметрии, согласно которому только состояние, лежащее на краю колебательной зоны, способно воспринять энергию кванта излучения. Иначе говоря, вместо одной полосы поглощения в спектре исходного мономера, соответствующей колебанию с частотой ω_0 , в спектре линейной полимерной цепочки должна появиться также одна полоса, но она уже будет соответствовать колебанию с частотой ω_1 .

Для трехмерной полимерной структуры кристалла картина существенно усложняется. Общее число возможных колебаний составляет уже $3N - 3$, причем возникают различные колебательные зоны. Число и взаимное расположение этих зон (а значит, и полос поглощения, соответствующих краям этих зон) на шкале частот определяются закономерностями, которые выводятся, исходя из собственной симметрии структурных групп, формирующих каркас полимера, и симметрии их взаимного расположения в элементарной ячейке кристалла (или в области локализации фонона – см. ниже). Эти вопросы подробно рассматриваются лишь в специальной литературе (например, [13]) и в данном разделе дисциплины не затрагиваются. При не слишком сложной структуре материала число полос фундаментальных колебаний в ИК спектре его поглощения (отражения) может составлять 6-8 (как это имеет место, например, в случае кремнезема – см. рис. 6). Для кристаллов с особо сложными элементарными ячейками общее число полос фундаментальных колебаний в их спектрах может достигать нескольких десятков.

Интенсивность любого колебательного возбуждения зависит от того, насколько изменяется дипольный момент атомной группы или молекулы в акте колебания. Существуют виды колебаний, при которых дипольный момент вообще остается постоянным (меняется лишь поляризуемость). Такие колебания не могут возбуждаться ИК излучением и соответственно не могут давать полос поглощения в ИК спектре (о них принято говорить, что они неактивны в ИК спектре). Место таких колебаний в общей систематике колебательных процессов и методы их экспериментального выявления не рассматриваются в данном разделе дисциплины.

Особый случай представляют колебательные возбуждения в стеклах и других неупорядоченных материалах. Для них отменяется правило отбора по трансляционной симметрии и, что еще более важно, фононы оказыва-

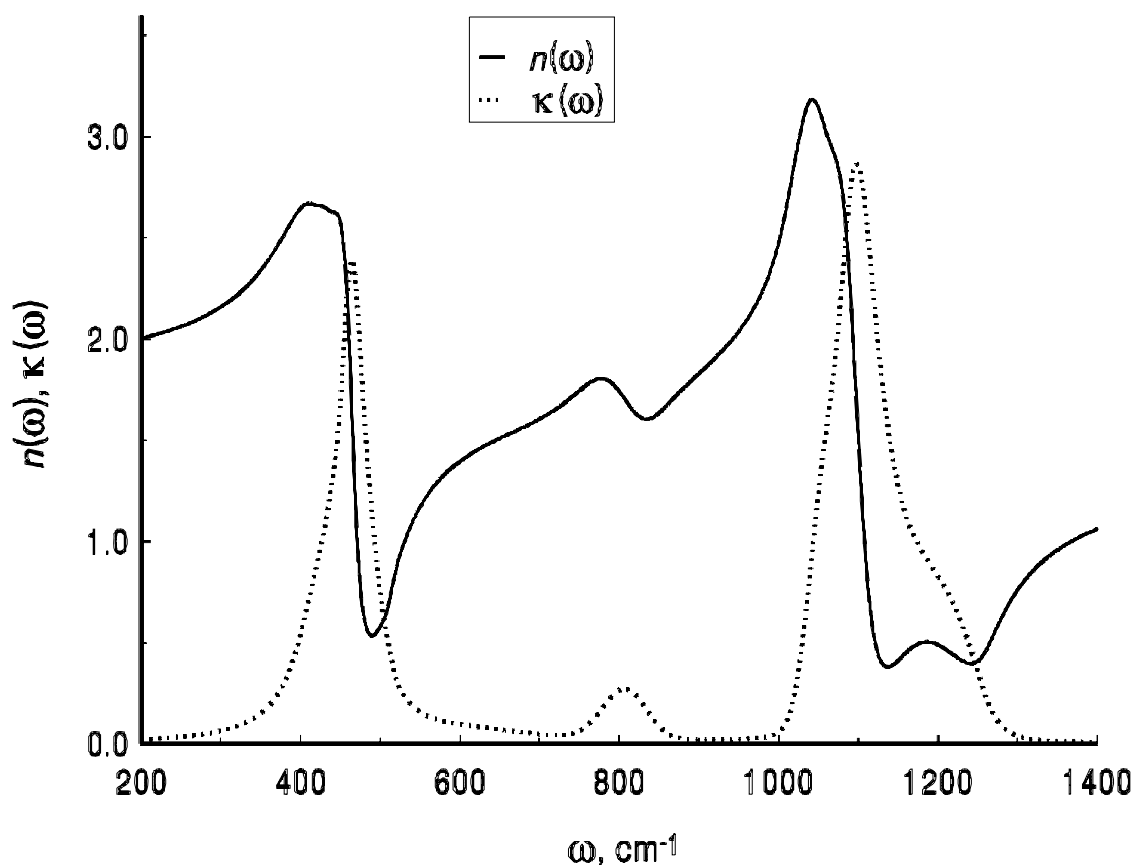


Рис. 6. Спектры оптических постоянных стеклообразного SiO_2 в ИК диапазоне [8].

ются локализованными в областях микроскопических размеров [8]. Дополнительные эффекты, обуславливаемые этими обстоятельствами, кратко описываются ниже в параграфах 5.2-5.3.

1.2.3. Многофононное поглощение

С некоторой достаточно малой вероятностью поглощение ИК излучения может происходить и при частотах, либо примерно кратных частоте какого-либо фундаментального колебания (это – так называемые обертоны данного колебания), либо равных сумме двух или более частот различных фундаментальных колебаний (это – так называемые составные частоты). Возникающие вследствие этого спектры поглощения называются многофононными спектрами (или колебательными спектрами второго, третьего и т. д. порядка). Первый, второй и т. д. обертоны фундаментального колебания с частотой ω_{01} примерно соответствуют удвоенной, утроенной и т. д. частоте этого колебания (то есть относятся к спектрам второго, третьего и т. д. порядка соответственно) и поэтому обозначаются как $2\omega_0$, $3\omega_0$ и т. д. Точные значения частот обертонов на самом деле оказываются немного ниже за счет влияния ангармонизма. Различные составные частоты могут обозначаться как $\omega_{01} + \omega_{02}$,

$2\omega_{01} + \omega_{02}$, $\omega_{01} + 2\omega_{02}$ и т.д.

Многофононное поглощение имеет большое значение для практического применения оптических материалов по следующим причинам:

- Именно многофононное поглощение, а не коротковолновое крыло ближайшей фундаментальной полосы поглощения, определяет длинноволновую границу области прозрачности чистых оптических материалов. В качестве примера на рис. 7 показан собственный многофононный спектр кварцевого стекла из [15]. Это многофононное поглощение ограничивает область прозрачности кварцевого стекла длиной волны не свыше 4.5–4.6 мкм (тогда как длина волны ближайшего фундаментального колебания составляет 8.5 мкм).
- Многофононное поглощение примесной воды (молекулы H_2O и гидроксильные группы OH) в промышленных стеклах, наблюдаемой в ближнем ИК диапазоне (см., например, ниже рис. 27), влияет на радиационный теплоперенос в расплавах стекол и вызывает тушение люминесценции в лазерных стеклах.

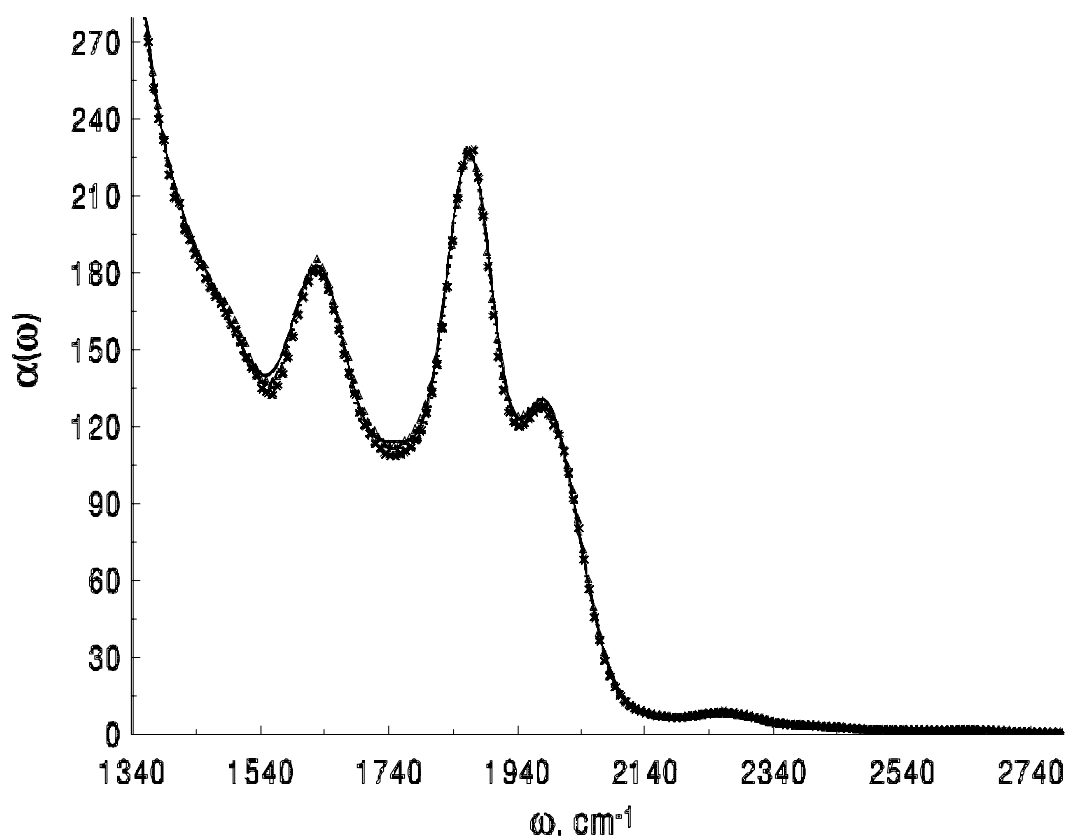


Рис. 7. Собственный многофононный спектр кварцевого стекла [15].

2. Отражение, преломление, поглощение и пропускание монохроматического излучения – количественные соотношения

2.1. Количественные характеристики прохождения монохроматического луча через пластину из оптического материала.

Для наиболее простого случая прозрачного материала при нормальном падении луча его прохождение через пластину описывается в любом курсе, имеющем отношение к геометрической оптике. Однако при этом нередко опускаются те более сложные моменты, которые возникают при наклонном падении и при поглощении в материале. Особенно это касается случая перехода от слабого поглощения к сильному, который имеет для данной дисциплины первостепенное значение. Поэтому необходимо последовательно рассмотреть задачу прохождения луча через пластину из оптического материала во всех ее деталях, переходя от простого к сложному. При этом необходимо напомнить, что электромагнитные волны – это **поперечные** волны, в которых векторы напряженностей электрического и магнитного полей направлены перпендикулярно направлению распространения волны. Для простоты записи соотношений содержание этого подраздела будет рассматриваться в основном для случая монохроматического излучения, хотя при этом не следует забывать о том, что оптические постоянные всегда являются функциями частоты.

Для удобства последующего рассмотрения введем обозначения (они могут отличаться от используемых в других источниках, так как смысл обозначений варьирует от источника к источнику):

I_0 - падающий (исходный) поток оптического излучения;

φ - угол падения потока;

I_R - отраженный поток;

φ' - угол преломления;

I_{in} - поток, вошедший в пластину;

I_{out} - поток, прошедший через пластину;

I'_R - поток, отраженный от второй (внутренней) поверхности пластины;

I - вышедший из пластины поток.

Все эти потоки показаны на рис. 8 (а и б).

До тех пор, пока нижеследующее рассмотрение ограничивается случаем монохроматического пучка, символ частоты как аргумента оптических функций опускается. Он снова вводится там, где существенным становится изменение обсуждаемых оптических функций с частотой.

Измеряемой опытным путем (или рассчитываемой – см. ниже) характеристикой **одной поверхности** материала является **энергетический коэффициент внешнего отражения R** :

$$R = I_R / I_0.$$

$$\text{Соответственно } I_R = I_0 \cdot R \text{ и } I_{in} = I_0 - I_R = I_0 \cdot (1 - R).$$

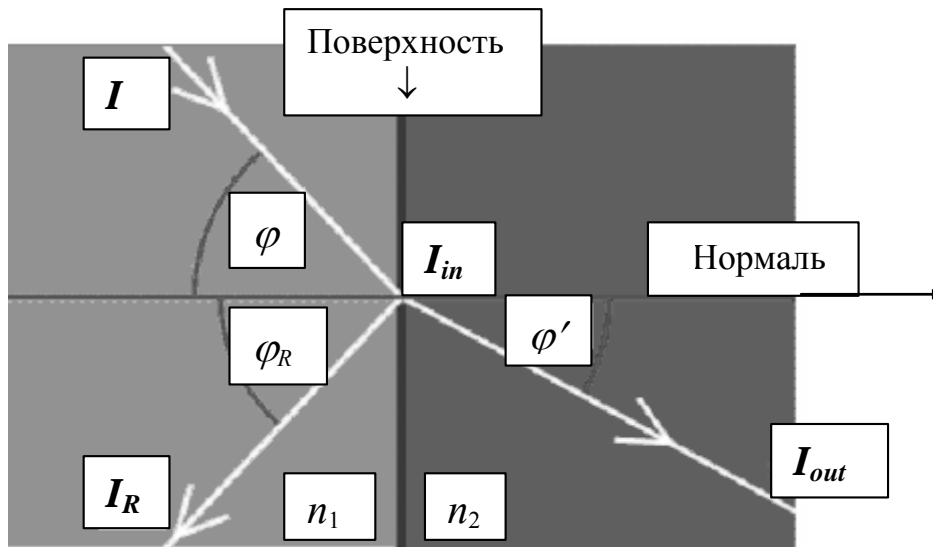
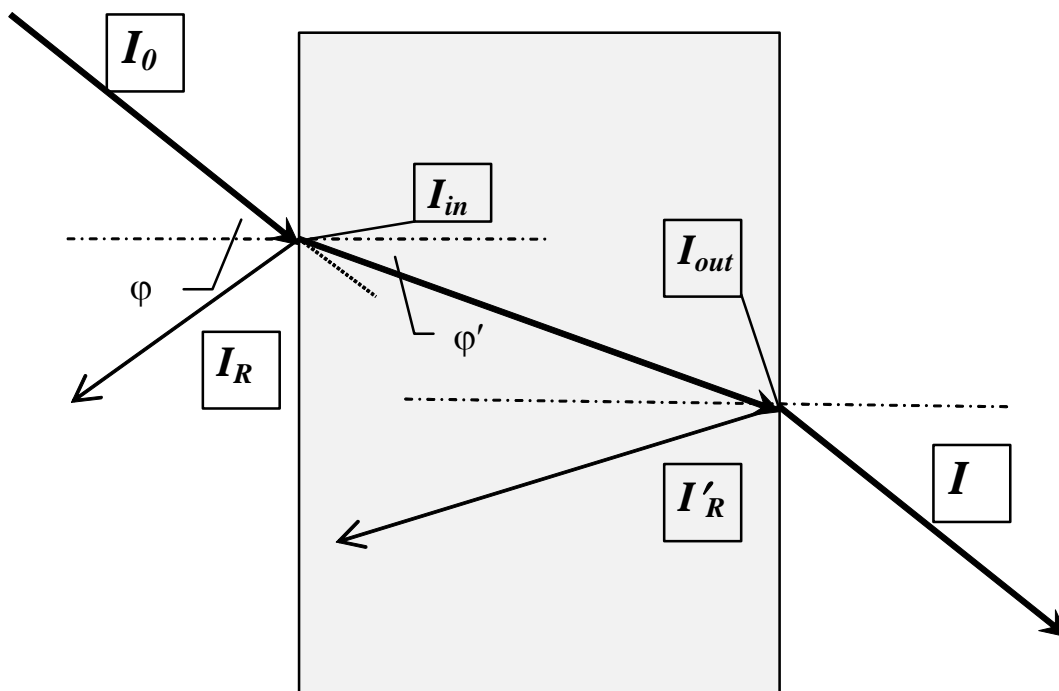
а**б**

Рис. 8. Потоки излучения (а) при падении монохроматического луча на поверхность оптического материала и (б) при прохождении монохроматического луча через пластину из этого материала.

Характеристиками плоскопараллельной пластины являются коэффициент внешнего пропускания τ , измеряемый опытным путем, и коэффициент внутреннего пропускания τ_{int} , вычисляемый из коэффициента внешнего пропускания путем учета отражения (см. ниже):

$$\tau = I / I_0 ; \quad (2.1.1)$$

$$\tau_{\text{int}} = I_{\text{out}} / I_{\text{in}}. \quad (2.1.2)$$

Пренебрегая многократным отражением потока I'_R внутри пластины, мы получаем

$$I = I_{\text{out}} - I'_R = I_{\text{out}} - I_{\text{out}} \cdot R = I_{\text{out}} \cdot (1-R).$$

Соответственно

$$\tau = I_{\text{out}} \cdot (1-R) / I_0. \quad (2.1.3)$$

Однако в общем случае материала с некоторым неизвестным поглощением выражение для I_{out} и соответственно для τ_{int} на данной стадии рассмотрения еще не могут быть написаны.

Для плоскопараллельной пластины из полностью прозрачного (непоглощающего) материала ситуация существенно упрощается:

$$I_{\text{out}} = I_{\text{in}} = I_0 \cdot (1-R), \quad I'_R = I_{\text{out}} \cdot R = I_0 \cdot (1-R) \cdot R$$

и

$$I = I_0 \cdot (1-R) - I_0 \cdot (1-R) \cdot R = I_0 \cdot (1-R)^2.$$

Соответственно

$$\tau = I / I_0 = (1-R)^2. \quad (2.1.4)$$

Для дальнейшей детализации картины нужно сформулировать:

- а) чем определяется значение коэффициента отражения R ;
- б) чем определяются потери энергии потока внутри пластины из поглощающего материала, задающие различие между потоками I_{in} и I_{out} .

2.2. Отражение на границе раздела двух сред.

В общем случае произвольного угла падения луча на границу раздела двух сред коэффициент отражения R определяется известными **формулами Френеля**, согласно которым он является функцией значений оптических постоянных этих двух сред и значения угла падения, а также зависит от **поляризации** падающего луча (понятие поляризации света предполагается известным студентам).⁷

2.2.1. Отражение на границе раздела двух прозрачных сред

Формулы Френеля для отражения на границе раздела двух прозрачных сред имеют следующий вид.

Для луча, поляризованного перпендикулярно плоскости падения:

⁷ В случае анизотропного материала требуется также учитывать ориентацию направления поляризации относительно различных оптических осей (данная проблема здесь не рассматривается).

$$R_s = \left[\frac{\sin(\varphi' - \varphi)}{\sin(\varphi' + \varphi)} \right]^2 = \left[\frac{n_1 \cos \varphi - n_2 \cos \varphi'}{n_1 \cos \varphi + n_2 \cos \varphi'} \right]^2 \quad (2.2.1a)$$

Для луча, поляризованного параллельно плоскости падения:

$$R_p = \left[\frac{\operatorname{tg}(\varphi' - \varphi)}{\operatorname{tg}(\varphi' + \varphi)} \right]^2 = \left[\frac{n_1 \cos \varphi' - n_2 \cos \varphi}{n_1 \cos \varphi' + n_2 \cos \varphi} \right]^2 \quad (2.2.1б)$$

Для простейшего случая нормального падения луча из среды с показателем преломления n_1 на границу раздела с полностью прозрачным (непоглощающим) материалом, имеющим показатель преломления n_2 , формулы Френеля (2.2.1a) и (2.2.1б) сводятся к одной простой формуле, так как коэффициент отражения R перестает зависеть от вида поляризации падающего луча:

$$R = (n_2 - n_1)^2 / (n_2 + n_1)^2. \quad (2.2.2a)$$

При нормальном падении луча из вакуума ($n_1 = 1$) или воздуха ($n_1 \approx 1$) уравнение (2.1.5) переходит, при обозначении n_2 просто через n , в хорошо известную простейшую формулу

$$R = (n - 1)^2 / (n + 1)^2. \quad (2.2.2б)$$

Рассмотрим угловую зависимость коэффициента отражения на примере границы раздела двух прозрачных сред со значениями показателя преломления, равными 1.0 (вакуум или воздух) и 2.0 (см. рис. 9).

Как видно из рис. 9, при падении луча из оптически менее плотной среды на поверхность более плотной коэффициент отражения R_s (для поляризации перпендикулярно плоскости падения) нелинейно возрастает с увеличением угла падения. Напротив, коэффициент отражения R_p (для поляризации параллельно плоскости падения) нелинейно убывает с увеличением угла падения, проходя через глубокий (почти до нуля) минимум при определенном значении угла, называемом **углом Брюстера**.⁸ Для стекла со значением $n_2 \approx 1.5$ в воздухе или вакууме значение угла Брюстера составляет примерно 56° .

⁸ Угол Брюстера φ_B , названный так по имени открывшего его шотландского физика Дэвида Брюстера (1781–1868), определяется соотношением $n_1 \cdot \sin \varphi_B = n_2 \cdot \sin(90^\circ - \varphi_B)$, и соответственно $\varphi_B = \operatorname{arctg}(\frac{n_2}{n_1})$.

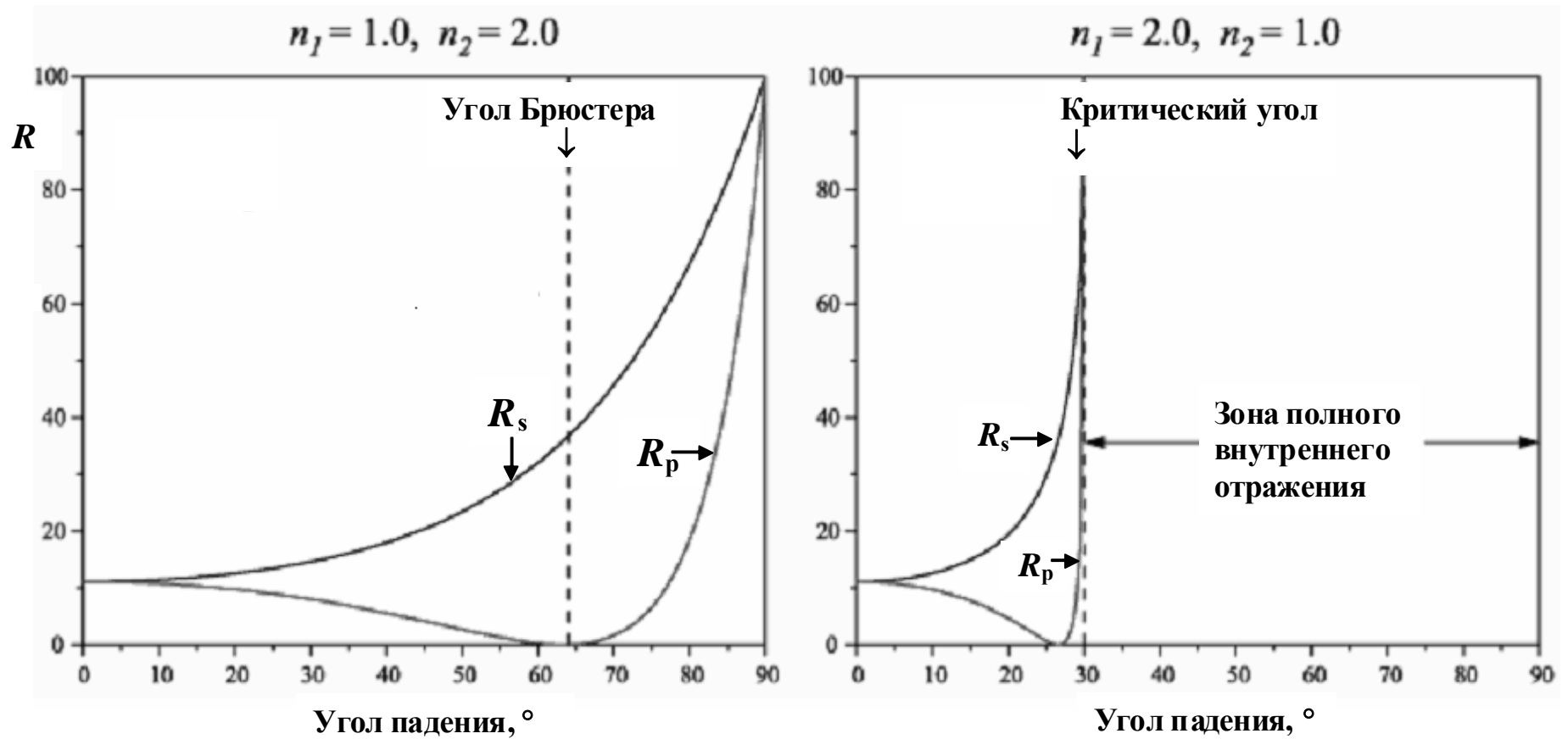


Рис. 9. Угловая зависимость коэффициента отражения для случаев падения луча (а) из менее плотной среды (вакуум) в более плотную ($n_2 = 2.0$) и (б) из той же более плотной среды в менее плотную (вакуум).

Такое различное угловое поведение значений R_s и R_p приводит к тому, что при падении пучка неполяризованного света, характеризуемого коэффициентом отражения $R = (R_s + R_p)/2$, отраженный и преломленный лучи оказываются в той или иной степени поляризованными. В отраженном луче преобладает (или, при угле Брюстера, полностью доминирует) s-составляющая поляризации (этот эффект раньше даже использовался на практике для создания поляризаторов за счет многократного отражения). В преломленном луче преобладает p-составляющая поляризации.

Рис. 9 показывает далее, что при падении луча из оптически более плотной среды на поверхность менее плотной общая форма кривых угловой зависимости коэффициентов отражения R_s и R_p сохраняется. Однако возрастание обоих коэффициентов отражения с увеличением угла происходит гораздо быстрее, и их значения, равные 1.0 (100%) достигаются не при нормальном падении, как в предыдущем случае, а при определенном значении угла падения $\varphi \ll 90^\circ$, которое называется критическим углом или углом полного внутреннего отражения.⁹ Для стекла со значением $n_2 \approx 1.5$ в воздухе или вакууме значение критического угла составляет примерно 41° .

2.2.2. Отражение на границе сильно поглощающего материала

Для сильно поглощающего материала ($\kappa \approx n$) действительный показатель преломления n во всех вышеприведенных соотношениях должен быть заменен комплексным показателем преломления \tilde{n} , что делает их достаточно сложными. В простейшем случае нормального падения из вакуума или воздуха соотношение (2.2.2б) принимает вид

$$R = \frac{(n-1)^2 + \kappa^2}{(n+1)^2 + \kappa^2} \quad (2.2.3)$$

Из уравнения (2.2.3) видно, что при $\kappa \gg n$ значение R стремится к единице (случай зеркального отражения металлов).

Переходя к более детальному рассмотрению отражения на границе сильно поглощающего материала, необходимо уточнить само понятие коэффициента отражения. Тот коэффициент отражения R , который рассматривался выше, более точно именуется термином «энергетический коэффициент отражения». Однако для полной характеристики отраженного луча необходимо знать не только его энергию, но и его фазу. Дело в том, что фаза отраженного луча остается неизменной только при отражении от полностью прозрачного диэлектрика. При наличии поглощения в материале фаза отраженного от него луча изменяется тем

⁹ Критический угол φ_c определяется соотношением $\varphi_c = \arcsin\left(\frac{n_2}{n_1}\right)$.

больше, чем выше его показатель поглощения κ . Крайним случаем являются металлы ($\kappa \gg n$), при отражении от которых фаза отраженного луча изменяется на π (180°). Таким образом, изменение фазы луча при отражении от поверхности материала, обозначаемое обычно термином «**фазовый угол**», является хотя и не прямой, но вполне однозначной характеристикой поглощения в материале. Поскольку $\kappa = \kappa(\omega)$, то и фазовый угол является функцией частоты падающего излучения. При измерении энергетического коэффициента отражения R информация о значениях фазового угла (и соответственно о поглощении) теряется. Полную информацию об отраженном луче дает комплексный **амплитудный коэффициент отражения**:

$$\mathcal{R}(\omega) = r(\omega) \cdot \exp[i\psi(\omega)], \quad (2.2.4)$$

где $r(\omega) = \sqrt{R(\omega)}$ и $\psi(\omega)$ - фазовый угол. Однако амплитудный коэффициент отражения не поддается прямому измерению, и поэтому для извлечения информации о значениях фазового угла из экспериментальных данных требуется достаточно сложная вычислительная процедура (см. ниже параграфы 3.2 и 6.1).

Зависимость комплексного амплитудного коэффициента отражения от угла падения φ дается соответствующими уравнениями Френеля для перпендикулярно и параллельно поляризованных пучков:

$$\mathcal{R}_s(\varphi) = \frac{\cos \varphi - \sqrt{\left(\frac{\kappa_2}{\kappa_1}\right)^2 - \sin^2 \varphi}}{\cos \varphi + \sqrt{\left(\frac{\kappa_2}{\kappa_1}\right)^2 - \sin^2 \varphi}} \quad (2.2.5a)$$

и

$$\mathcal{R}_p(\varphi) = \frac{\cos \varphi \cdot \left(\frac{\kappa_2}{\kappa_1}\right)^2 - \sqrt{\left(\frac{\kappa_2}{\kappa_1}\right)^2 - \sin^2 \varphi}}{\cos \varphi \cdot \left(\frac{\kappa_2}{\kappa_1}\right)^2 + \sqrt{\left(\frac{\kappa_2}{\kappa_1}\right)^2 - \sin^2 \varphi}} \quad (2.2.5b)$$

2.3. Поглощение излучения в материале. Закон Ламберта-Бугера.

Закон **Ламберта - Бугера** (или Бугёра - Ламберта)¹⁰ определяет ослабление параллельного монохроматического пучка света при

¹⁰ Этот закон был экспериментально открыт французским физиком П. Бугером в 1729 г. и затем подробно рассмотрен немецким физиком И. Г. Ламбертом в 1760 г.

распространении его в поглощающей среде. Закон Ламберта – Бугера выражается следующей формулой:

$$I_{\text{out}} = I_{\text{in}} \cdot \exp(-\alpha l) = I_0 \cdot (1-R) \cdot \exp(-\alpha l) \quad (2.3.1a)$$

или, для основания десятичных логарифмов,

$$I_{\text{out}} = I_{\text{in}} 10^{-kl} = I_0 \cdot (1-R) \cdot 10^{-kl}. \quad (2.3.1б)$$

Здесь α и k - натуральный и десятичный коэффициенты поглощения соответственно. Таким образом, $\tau_{\text{int}} = I_{\text{out}}/I_{\text{in}} = \exp(-\alpha l) = 10^{-kl}$; отсюда

$$\alpha = -\ln \tau_{\text{int}}/l \quad (2.3.2a)$$

и

$$k = -\lg \tau_{\text{int}}/l, \quad (2.3.2б)$$

так что $\alpha = k \cdot 2.3026$.

Коэффициент поглощения α или k является характеристикой материала как такового, а не конкретного образца, так как не зависит ни от толщины образца, ни от потерь на отражение; он является лишь функцией длины волны или частоты (см. ниже). Обычно используемая размерность этого коэффициента для бесцветных материалов – см^{-1} (для цветных оптических стекол – мм^{-1}). Уравнения (2.3.1a) или (2.3.1б) закона Ламберта – Бугера служат математической основой для обработки экспериментальных данных о потерях энергии излучения в образцах той или иной толщины. Знание значения коэффициента поглощения α или k позволяет легко рассчитать коэффициент внутреннего пропускания образца любой толщины.

Согласно найденному позднее закону Бера,¹¹ коэффициенты поглощения α и k растворов поглощающих веществ могут быть представлены в виде

$$\alpha = \chi_{\alpha} \times C,$$

и

$$k = \chi_k \times C,$$

¹¹ В 1852 г. немецким физиком А. Бером было экспериментально показано, что для случая раствора поглощающего вещества в непоглощающем растворителе коэффициент поглощения k линейно зависит от концентрации C растворённого вещества: $k = \chi \times C$, где χ – постоянный удельный коэффициент, характеризующий взаимодействие иона или молекулы поглощающего вещества со светом соответствующей длины волны. Утверждение, что χ не зависит от концентрации C и что, таким образом, способность иона или молекулы поглощать свет не зависит от состояния окружающих частиц, называется законом Бера. Однако на практике наблюдаются многочисленные отклонения от закона Бера, особенно в случае больших концентраций C .

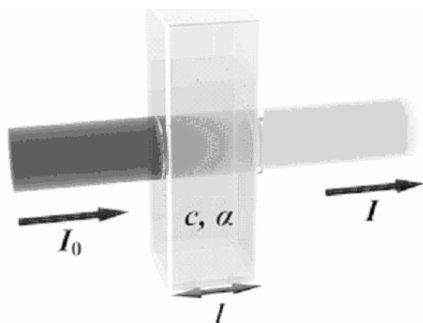
где C - концентрация поглощающего вещества и χ_α или χ_k - удельный коэффициент поглощения (натуральный или десятичный соответственно) этого вещества, который предполагается независимым от концентрации. Объединение закона Ламберта – Бугера с законом Бера привело к уравнениям

$$I_{\text{out}} = I_{\text{in}} \cdot \exp(-\chi_\alpha C l) \quad (2.3.3a)$$

и

$$I_{\text{out}} = I_{\text{in}} \cdot 10^{-\chi_k C l} \quad (2.3.3б)$$

которые называются поэтому законом Ламберта – Бугера – Бера. Этот объединенный закон достаточно широко используется не только для растворов, но и для твердых материалов (например, стекол), содержащих красящие примеси или активаторы:



В литературе иногда встречаются утверждения, что в некоторых случаях закон Ламберта – Бугера не соблюдается. Это утверждение на самом деле подменяет понятия, так как речь в этих случаях идет не о нарушениях базового закона Ламберта – Бугера (2.3.1а,б), который для изотропных безградиентных сред справедлив всегда, а о нарушениях лишь объединенного закона Ламберта – Бугера – Бера (2.3.3) из-за несоблюдения такой его составляющей, как закон Бера, для которого действительно характерны многочисленные отклонения в случаях, когда концентрация C превышает некоторое пороговое значение.

Через значения α или k , найденные с помощью закона Ламберта – Бугера (2.3.1а,б), легко вычисляется безразмерный показатель поглощения κ :

$$\kappa = \frac{\alpha \cdot \lambda}{4\pi} \quad (2.3.4)$$

В случае слабого рассеяния малыми частицами закон рассеяния имеет вид, аналогичный закону Ламберта-Бугера (2.3.1а,б). Поэтому в практике производства бесцветных оптических стекол при описании интенсивности светового потока, прошедшего через слой материала, пользуются термином «коэффициент ослабления μ », который определяется суммой

$$\mu = k + \sigma, \quad (2.3.5)$$

где σ - коэффициент рассеяния. Для бесцветных оптических стекол значения σ , как правило, много меньше k , и поэтому $\mu \approx k$.

Однако точные значения α , k или μ не могут быть вычислены из эксперимента прямо с помощью соотношений (2.3.2а,б), так как в эксперименте измеряется не коэффициент внутреннего пропускания τ_{int} , а коэффициент внешнего пропускания τ , зависящий от потерь на отражение (см. соотношение (2.1.3)). Для пластины из поглощающего материала мы получаем, пренебрегая многократным отражением:

$$I = I_{\text{out}} \cdot (1-R) = I_0 \cdot (1-R)^2 \cdot \exp(-\alpha \cdot l) = I_0 \cdot (1-R)^2 \cdot 10^{-k \cdot l}$$

и

$$\tau = I / I_0 = (1-R)^2 \cdot \exp(-\alpha \cdot l) = (1-R)^2 \cdot 10^{-k \cdot l}.$$

Иногда для оценочных расчетов влиянием отражения пренебрегают, приравнивая коэффициент внешнего пропускания τ коэффициенту внутреннего пропускания τ_{int} и используя его для расчета коэффициента поглощения по закону Ламберта – Бугера. Вносимая таким упрощением ошибка очень сильно зависит от показателя преломления материала. Для оконного стекла и оптических стекол типа крон с показателем преломления порядка 1.5 значение R составляет около 0.04 и соответственно $\tau \approx 0.92 \tau_{\text{int}}$, что для грубых оценок еще допустимо. Однако для материалов с показателем преломления порядка 2.0 ситуация меняется: $R \approx 0.11$ и соответственно $\tau \approx 0.79 \tau_{\text{int}}$, что неприемлемо.

Поэтому для вычисления более точных значений α или k из экспериментальных данных о коэффициенте внешнего пропускания плоскопараллельной пластины следует использовать соотношения

$$\alpha = (1/l) \times [2 \ln(1-R) - \ln \tau] \quad (2.3.6a)$$

и

$$k = (1/l) \times [2 \lg(1-R) - \lg \tau]. \quad (2.3.6б)$$

При углах падения, близких к нормали, значения коэффициента отражения R , необходимые для использования выражений (2.3.6а,б) в расчетах, могут быть вычислены с помощью соотношений (2.2.2а,б) или (2.2.3).

Однако при этом вводится дополнительная погрешность, обусловленная тем, что при любом способе подготовки поверхности образца (кроме случая поверхности свежего скола, приготовленного в высоком вакууме) структура и даже состав поверхностного слоя несколько отличаются от свойств объема материала. Прямое измерение коэффициента отражения не только удваивает объем измерений, но также увеличивает погрешность, поскольку ошибка его измерения, как правило, выше, чем ошибка измерения коэффициента пропускания.

В качестве удобных практических характеристик потерь излучения в образцах используются также такие величины, как оптическая плотность

$$D = -\lg \tau$$

и ее аналог для основания натуральных логарифмов,

$$A = -\ln \tau.$$

Английский термин absorbance (по смыслу - поглощательная способность), используемый для обозначения последней величины, не имеет устоявшегося эквивалента в русской научной терминологии.

Как видно, оптическая плотность D и поглощательная способность A зависят и от потерь на отражение, и от толщины образца. Таким образом, они являются характеристиками только конкретного образца (пластины), а не материала как такового.

$$D = -\lg \tau = -2\lg(1-R) + k \cdot l = D_R + k \cdot l \quad (2.3.7a)$$

и

$$A = -\ln \tau = -2\ln(1-R) + \alpha \cdot l = A_R + \alpha \cdot l, \quad (2.3.7b)$$

где D_R и A_R – поправки на отражение от двух поверхностей пластины, равные $-2\lg(1-R)$ и $-2\ln(1-R)$ соответственно.

Для случая нормального падения луча из вакуума или воздуха

$$D_R = -2\lg(1-R) = -2\lg\left(1 - \frac{(n-1)^2}{(n+1)^2}\right) = -2\lg\left(\frac{4n}{(n+1)^2}\right) \quad (2.3.8)$$

и

$$k = \frac{1}{l} \cdot (D - D_R) \quad (2.3.9)$$

Можно устранить нежелательное влияние свойств поверхности образца, отличающихся от свойств объемного материала, на рассчитываемые значения коэффициентов поглощения (или ослабления), если использовать для измерений два образца разной толщины с одинаково подготовленными поверхностями. Поскольку для таких образцов поправки на отражение одинаковы, то разности их поглощающей способности или оптической плотности никак не связаны с эффектами их поверхностей:

$$A_2 - A_1 = \alpha \cdot (l_2 - l_1)$$

и

$$D_2 - D_1 = k \cdot (l_2 - l_1).$$

Отсюда значения коэффициентов поглощения определяются очень

простыми соотношениями:

$$\alpha = (A_2 - A_1) / (l_2 - l_1) \quad (2.3.10a)$$

и

$$k = (D_2 - D_1) / (l_2 - l_1) \quad (2.3.10б)$$

Поэтому использование двух образцов разной толщины с последующим расчетом коэффициента поглощения по формулам (2.3.10а,б) представляет собой наиболее надежный метод его вычисления на основе закона Ламберта – Бугера. Следует, однако, понимать, что, независимо от конкретного пути вычисления, практическая применимость закона Ламберта – Бугера для таких вычислений ограничена областью не слишком сильного поглощения. Ясно, что когда оптическая плотность даже самого тонкого образца, который удастся приготовить, превышает значения, допускаемые применяемым спектрофотометром, то измерения становятся невозможными. Однако и при не столь больших значениях оптической плотности (обычно от ~2.3 и выше), вычисление коэффициента поглощения по закону Ламберта – Бугера на основе прямых измерений пропускания становится нерациональным из-за резкого возрастания погрешности измерений.

Для вычисления наиболее точных значений α или k из экспериментальных данных о коэффициенте внешнего пропускания следует учитывать и упоминавшееся выше явление многократного отражения в плоскопараллельной пластине. Существует ряд вариантов формул для описания вклада многократного отражения, различающихся в зависимости от того, сколько членов ряда последовательных отражений учитывается. Укажем здесь две из них.

При пренебрежении возможностью интерференции в полностью прозрачной плоскопараллельной пластине ее суммарный коэффициент отражения R_{tot} с учетом многократного отражения дается формулой

$$R_{\text{tot}} = 2R/(1 + R). \quad (2.3.11)$$

Натуральный коэффициент поглощения пластины с учетом многократного отражения может вычисляться с помощью формулы

$$\alpha = -\frac{1}{d} \ln \left| \sqrt{\left(\frac{1 - R_{\text{tot}}}{R_{\text{tot}}} \right)^4 \frac{1}{4\tau^2} + \frac{1}{R_{\text{tot}}^2}} - \left(\frac{1 - R_{\text{tot}}}{R_{\text{tot}}} \right)^2 \frac{1}{2\tau} \right|. \quad (2.3.12)$$

3. Оптика материала в диапазоне прозрачности и его фундаментальные спектры поглощения как взаимосвязанные классы физических явлений: ранние подходы

Уже на самых первых стадиях исследования оптических явлений было известно, что оптические постоянные – это не константы, а функции

длины волны или частоты. Этот факт проявлялся уже в таких простейших эффектах, как образование радуги в атмосфере, разложение белого света призмой (см. ниже параграф 7.3), существование цветных прозрачных материалов, существенно большее поглощение излучения многих материалов в ближней ИК области при длинах волн до 3-4 мкм по сравнению с видимой и т. д. Явление вариации оптических постоянных с длиной волны или частотой в оптике обозначается термином «дисперсия»¹² (точнее, частотная или волновая дисперсия, поскольку в кристаллах может существовать и пространственная дисперсия). Естественно, эта дисперсия представляла наиважнейший интерес для практики и поэтому интенсивно исследовалась. При этом особый интерес для теоретической и прикладной оптики представляла возможность аппроксимировать совокупность немногочисленных экспериментальных значений показателя преломления с помощью какой-либо физически обоснованной математической функции длины волны или частоты. Найденная таким образом в явном виде частотная зависимость показателя преломления могла бы затем использоваться для интерполяции значений показателя преломления между длинами волн измерений.

3.1. Феноменология

Общий вид зависимости показателя преломления и показателя собственного поглощения бесцветных оптических материалов от длины волны в области прозрачности показан на рис. 10. Как видно из рисунка, в области прозрачности показатель преломления нелинейно уменьшается с длиной волны; эту тенденцию принято называть термином «нормальная дисперсия». Примерно к середине области прозрачности скорость этого уменьшения замедляется, а затем начинает снова постепенно возрастать, то есть в центре области прозрачности существует точка перегиба. Примеры зависимостей $n = n(\lambda)$ для кварцевого стекла и халькогенидного стекла ИКС25, существенно различающихся по спектральному положению области прозрачности, приведены на рис. 11.

Как видно из рис. 10, собственное поглощение в общем случае быстро спадает при переходе от далекого ультрафиолета к ближнему и далее к видимому диапазону. Оно также спадает при переходе в обратном направлении - от среднего ИК к ближнему ИК и далее к видимому диапазону. Таким образом, при отсутствии поглощающих примесей и собственных дефектов потери света в бесцветных оптических материалах

¹² Следует помнить, что этот термин может иметь и другие значения, в том числе быть обозначением не явления, а конкретных величин. С примером дисперсии как математической величины студенты встретятся ниже в параграфе 5.2, а в подразделе 7 будет показано, что термин «дисперсия» используется также для обозначения различных прикладных оптических характеристик.

определяются лишь «хвостами» областей собственного электронного и колебательного поглощения, расположенными в вакуумном УФ и среднем ИК диапазонах. Из экспериментов с особо чистыми оптическими волокна-

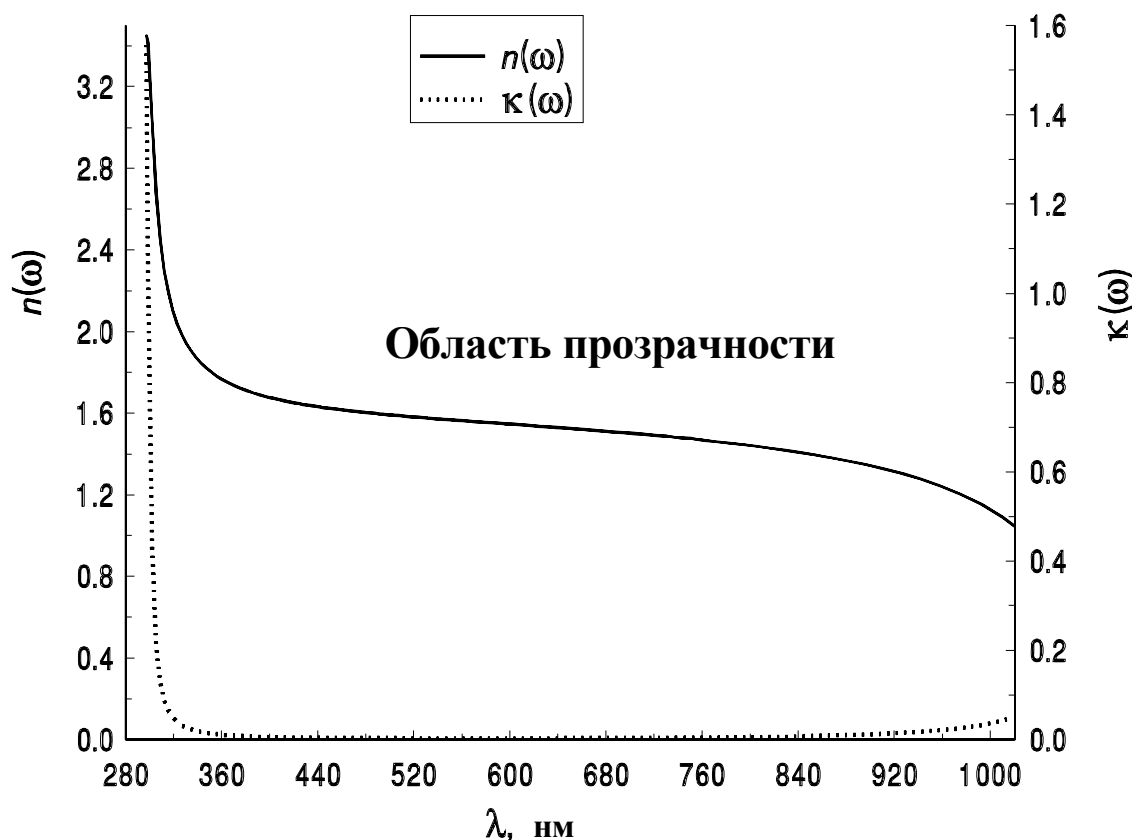


Рис. 10. Типичный ход зависимости показателя преломления и показателя поглощения от длины волны в области прозрачности материала

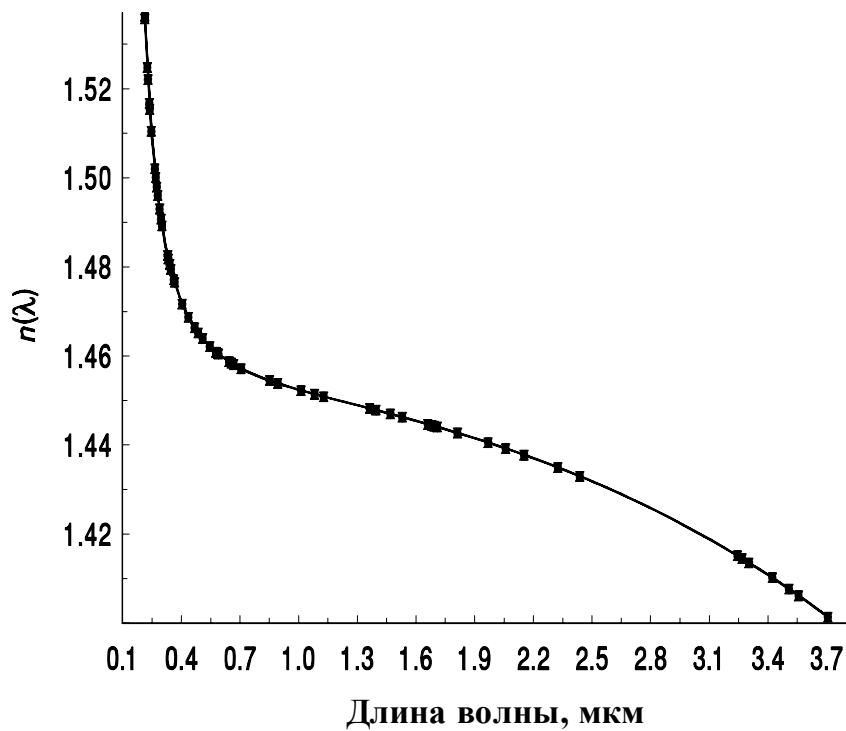
ми из кварцевого стекла известно, что точка пересечения этих «хвостов» (и соответственно точка максимально возможного светопропускания) лежит при длине волны около 1.5 мкм.

Перейдем теперь к экспериментальной картине дисперсии показателя преломления и показателя собственного поглощения в широком диапазоне длин волн, охватывающем не только область прозрачности, но и диапазоны фундаментального поглощения, иллюстрируемой на примере кварцевого стекла с помощью данных [16] (см. рис. 12). Видно, что за пределами области "нормальной" дисперсии по обе ее стороны лежат области, в которых показатель преломления возрастает с длиной волны. Такие области принято называть областями "аномальной" дисперсии. Существенно отметить, что, как видно на рисунке, положение мощных максимумов собственного поглощения как раз и соответствует центрам областей "аномальной" дисперсии, подтверждая, таким образом, наличие глубокой внутренней взаимосвязи между явлениями поглощения и преломления.

Такова степень сложности экспериментальной картины, которую исследо-

вателям предстояло не только качественно объяснить с помощью подходящих физических моделей, но и количественно описать наблюдае-

а



б

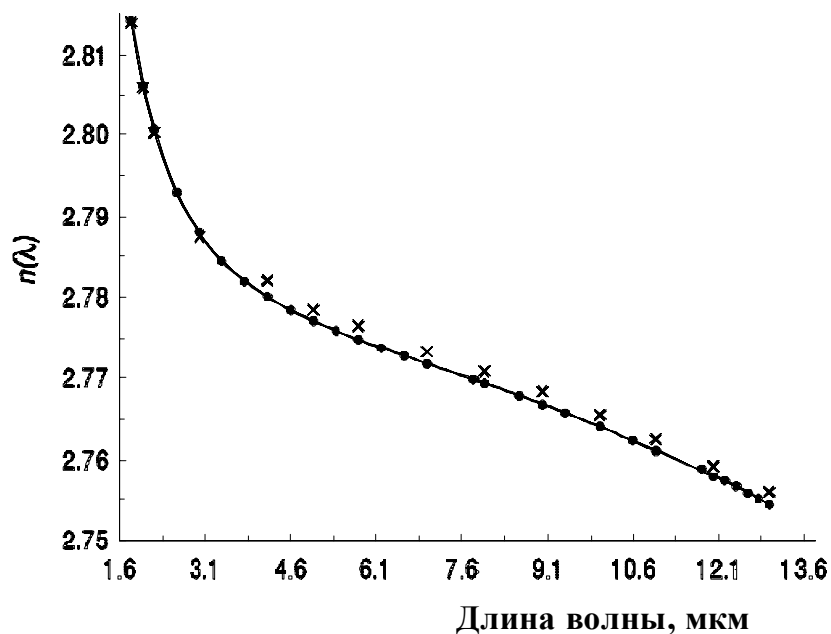


Рис. 11. Примеры зависимостей $n = n(\lambda)$ для (а) кварцевого стекла и (б) халькогенидного стекла ИКС25. Точки – данные разных измерений, линии – аппроксимирующие кривые.

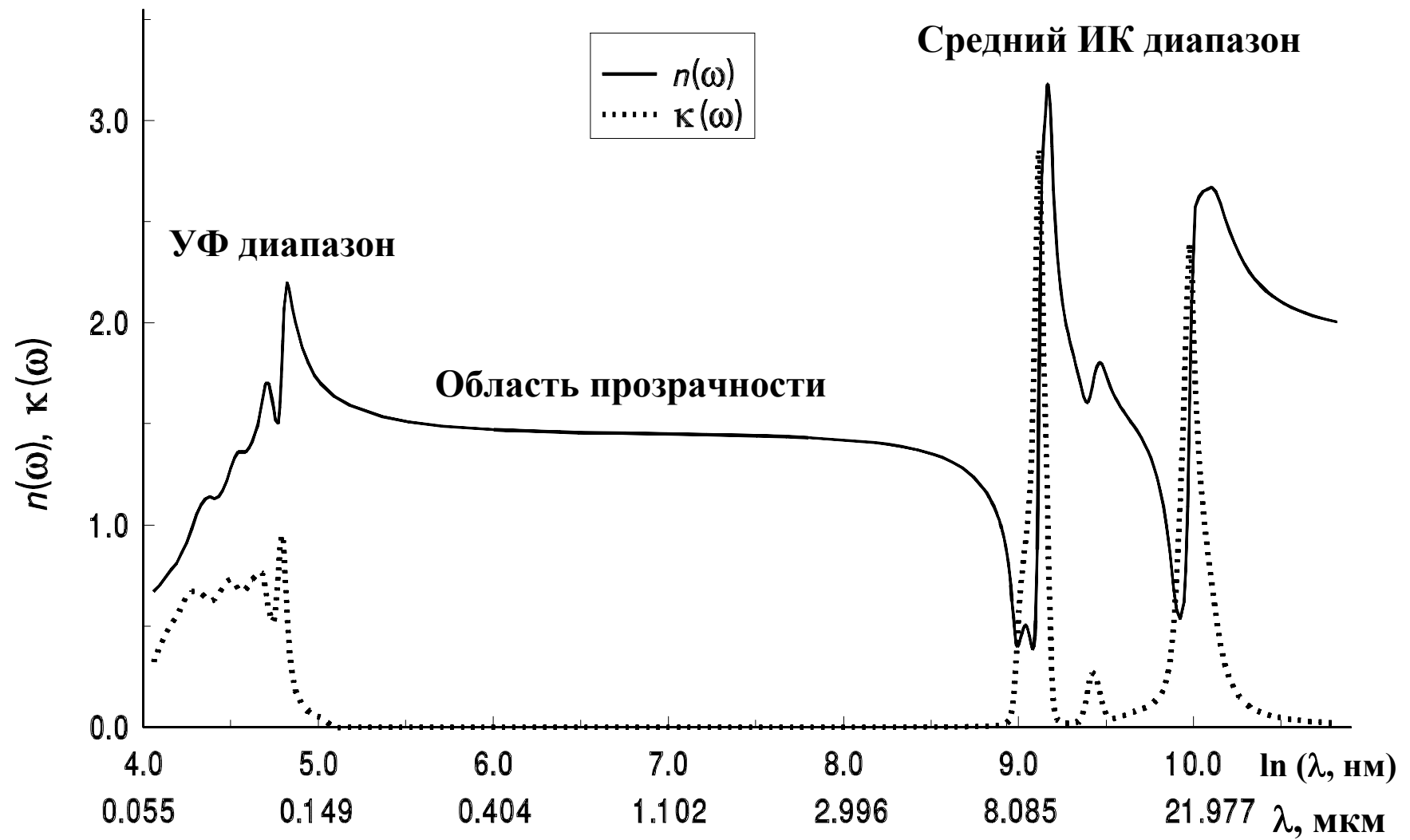


Рис. 12. Полный спектр оптических постоянных стеклообразного кремнезема [16].

мые явления с помощью соответствующих математических уравнений, называемых также аналитическими моделями этих явлений.

3.2. Соотношения Крамерса-Кронига

Как уже упоминалось в предыдущих параграфах, действительная и мнимая части и комплексной диэлектрической проницаемости, и комплексного показателя преломления (оптические постоянные) не являются независимыми друг от друга. Наиболее общее описание внутренней взаимосвязи между ними в широком интервале частот дается интегральными соотношениями Крамерса-Кронига. Существуют четыре соотношения Крамерса-Кронига для оптических постоянных:

$$\varepsilon'(\omega) = 1 + \frac{2}{\rho} \int_0^{\infty} \frac{\omega^* \varepsilon''(\omega^*)}{\omega^{*2} - \omega^2} d\omega^*, \quad (3.1.1)$$

$$\varepsilon''(\omega) = -\frac{2\omega}{\rho} \int_0^{\infty} \frac{[\varepsilon'(\omega^*) - 1]}{\omega^{*2} - \omega^2} d\omega^*, \quad (3.1.2)$$

$$n(\omega) = 1 + \frac{2}{\rho} \int_0^{\infty} \frac{\omega^* \kappa(\omega^*)}{\omega^{*2} - \omega^2} d\omega^*, \quad (3.1.3)$$

$$\kappa(\omega) = -\frac{2\omega}{\rho} \int_0^{\infty} \frac{[n(\omega^*) - 1]}{\omega^{*2} - \omega^2} d\omega^*. \quad (3.1.4)$$

Существует и соотношение Крамерса-Кронига для фазового угла $\psi(\omega)$:

$$\psi(\omega) = -\frac{\omega}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\ln R(\omega^*)}{\omega^{*2} - \omega^2} d\omega^*. \quad (3.1.5)$$

Оно используется как основа метода Крамерса-Кронига для вычисления спектров оптических постоянных из экспериментальных данных об энергетическом коэффициенте отражения (см. ниже параграф 6.1).

Следует подчеркнуть, что интеграл в соотношениях Крамерса-Кронига – это так называемый интеграл в смысле главного значения по Коши.¹³

¹³ Интеграл в смысле главного значения по Коши – это интеграл, формально имеющий разрыв в точке обращения в нуль знаменателя подинтегрального выражения (что и имеет место в случае соотношений Крамерса-Кронига), но существующий при определенных условиях. Такой интеграл существует, если (а) подинтегральное выражение имеет конечные пределы при стремлении его знаменателя к нулю и (б) значения пределов при стремлении к нулю со стороны положительных и отрицательных значений знаменателя совпадают.

В соотношениях Крамерса-Кронига (3.1.1)- (3.1.5) фигурируют две частоты, которые следует различать: (а) текущая частота ω , для которой производится вычисление значения оптической постоянной или функции; (б) частота ω^* , которая служит переменной интегрирования.

Соотношения Крамерса-Кронига определяют численное значение одной оптической постоянной или функции через полный спектр второй оптической постоянной или функции от нуля до бесконечности. Они носят чрезвычайно общий характер и никак не связаны с составом и структурой каких-либо конкретных веществ. Поэтому соотношения Крамерса-Кронига в равной мере применимы к веществам любого состава и в любых агрегатных состояниях. Такая степень общности является не только достоинством, но и причиной недостатка соотношений Крамерса-Кронига: они не дают возможности представить частотную зависимость оптических постоянных в явном виде. Действительно, частотная зависимость одной оптической постоянной определяется только через «черный ящик», каковым является полный спектр второй оптической постоянной, не задаваемый каким-либо конкретным уравнением.

3.3. Описание частотной зависимости оптических постоянных в явном виде: начало истории

Задача отыскания аналитической модели дисперсии показателя преломления, описывающей его частотную зависимость в явном виде, была поставлена практикой еще в девятнадцатом веке. Не останавливаясь на более ранних попытках, обратимся к формуле Зелльмейера, сохраняющей определенное значение до сих пор.

3.3.1. Формула Зелльмейера

Формула Зелльмейера была выведена еще в 1871 г. из физических представлений, достаточно далеких от современных. Ее первоначальный вид таков:

$$n^2(\lambda) - 1 = \sum_{j=1}^J \frac{A_j \lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_j^2}, \quad (3.1.6a)$$

где $n(\lambda)$ - показатель преломления при длине волны λ , A_j - константы и λ_j - эффективные дисперсионные длины волн.

Формула Зелльмейера принимает еще более простой вид путем замены длин волн на частоты:

$$\sum_{j=1}^J \frac{A_j \lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_j^2} = \sum_{j=1}^J \frac{A_j / \omega^2}{1/\omega^2 - 1/\omega_j^2} = \sum_{j=1}^J \frac{A_j / \omega^2}{(\omega^2 - \omega_j^2)/(\omega^2 \cdot \omega_j^2)} = \sum_{j=1}^J \frac{A_j \omega_j^2}{\omega^2 - \omega_j^2}$$

Отсюда

$$n^2(\omega) - 1 = \sum_{j=1}^J \frac{S_j}{\omega_j^2 - \omega^2}, \quad (3.1.66)$$

где $S_j = A_j \omega_j^2$ - константы, имеющие смысл интенсивностей оптических переходов.

Можно видеть, что формула Зельмейера, в отличие от соотношений Крамерса-Кронига, представляет дисперсию показателя преломления (его зависимость от длины волны или частоты) уже в явном виде, то есть задает значения показателя преломления с помощью вполне конкретной математической функции текущей длины волны или частоты. Поэтому ее постоянные параметры A_j и λ_j могут быть вычислены из эксперимента, после чего формула Зельмейера становится пригодной для вычисления показателя преломления при различных длинах волн. Таким образом, формула Зельмейера явилась первой аналитической моделью дисперсии показателя преломления. Однако она является еще сильно упрощенной. Во-первых, формула Зельмейера никак не учитывает связь между преломлением и поглощением, отраженную в соотношениях Крамерса-Кронига. Во-вторых, она пригодна лишь в области, где $\lambda > \lambda_j$ и (для части членов суммы) $\lambda < \lambda_j$, так как в точках $\lambda = \lambda_j$ правая часть уравнения (3.1.6а) имеет разрывы, где показатель преломления обращается в бесконечность. Тем не менее, для области прозрачности формула Зельмейера до сих пор с успехом используется в целях точной аппроксимации дисперсии показателя преломления. В частности, один из ведущих мировых производителей оптического стекла – фирма Шотт – приводит дисперсионную формулу типа Зельмейера для каждой марки своих стекол.

3.3.2. Контур линии поглощения в теории Лоренца

В ранней теории поглощения Лоренца, базировавшейся, как и вывод формулы Зельмейера, на физических представлениях, еще далеких от современных, экспериментально наблюдаемая форма одиночной линии поглощения описывается следующим образом:

$$I(\omega) = I_0 \frac{\Gamma^2/4}{(\omega - \omega_0)^2 + \Gamma^2/4}, \quad (3.1.7)$$

где $I(\omega)$ и I_0 – значение интенсивности поглощения при текущей частоте ω и пиковое значение интенсивности линии соответственно, ω_0 - частота центра линии и Γ - полуширина линии (ее ширина $\Delta\omega$ на половине высоты, то есть при $I(\omega) = \frac{1}{2} I_0$). Такой контур линии поглощения принято называть **лоренцевым** (см. рис. 13).

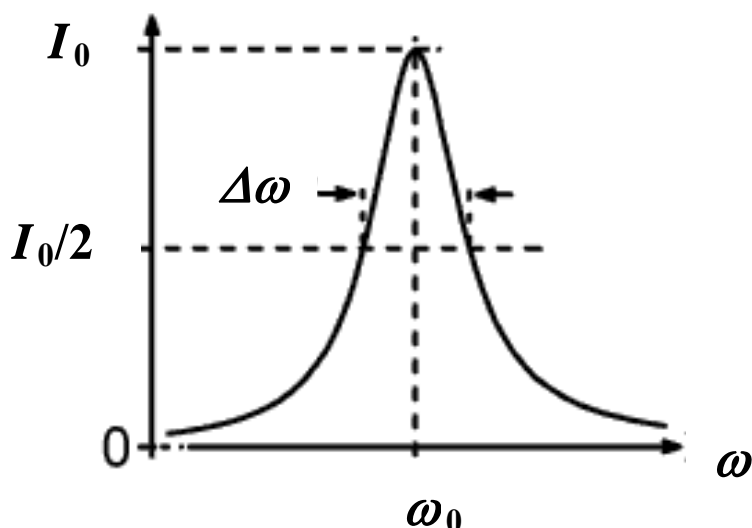


Рис. 13. Общий вид лоренцева контура в области частот его максимума.

С точки зрения физического содержания формула (3.1.7) также является сильно упрощенной. Как и в случае формулы Зельмейера, она не учитывает связь между поглощением и преломлением. Кроме того, она пригодна лишь в области частот, близких к собственной частоте, то есть при $\omega - \omega_0 \ll \omega$.

4. Классическая теория дисперсии и ее аналитические модели дисперсии оптических постоянных кристаллов.

4.1. История классической теории дисперсии. Дисперсионные уравнения для комплексной диэлектрической проницаемости (аналитические модели Друде и Лоренц-Лорентца)

4.1.1. Аналитическая модель дисперсии диэлектрической проницаемости в приближении отсутствия локального поля (модель Друде)

Первая достаточно последовательная аналитическая модель дисперсии комплексной диэлектрической проницаемости (а значит, и оптических постоянных) была разработана в конце девятнадцатого века в ходе разработки классической теории дисперсии. Создание этой теории явилось плодом коллективных усилий ряда ученых, среди которых ведущая роль принадлежала Паулю Друде из Германии, Людвигу Лоренцу из Дании и Хендрику Лорентцу (в русской транскрипции часто неточно называемому Генрихом) из Голландии.

Диэлектрическая проницаемость диэлектрика

Основополагающей идеей классической теории дисперсии явилось рассмотрение смещений связанного электрона по аналогии с колебаниями механического гармонического осциллятора Ньютона. В качестве исходной основы использовалось дифференциальное уравнение Ньютона

для вынужденных затухающих колебаний этого осциллятора. В этом уравнении за вынуждающую силу была принята сила, создаваемая электрической составляющей электромагнитного поля световой волны, а роль коэффициента трения играл коэффициент затухания электронного осциллятора. Решение этого уравнения для смещения зарядов использовалось далее для вычисления наведенного дипольного момента и затем через него – поляризуемости:

$$\alpha(\omega) = \frac{e^2}{m} \cdot \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega} \quad (4.1.1)$$

Здесь e и m – заряд и масса электрона, ω – частота электромагнитного поля световой волны, γ – коэффициент затухания электронного осциллятора, ω_0 – собственная частота электронного осциллятора, определяемая выражением

$$\omega_0 = \sqrt{\frac{k}{m} - \left(\frac{\gamma}{2}\right)^2}, \text{ где } k \text{ - силовая постоянная связи в осцилляторе.}$$

Найденное таким образом выражение для поляризуемости позволило получить, с помощью соотношения (5), классическое дисперсионное уравнение для комплексной диэлектрической проницаемости. Это уравнение имело следующий вид:

$$\epsilon(\omega) = 1 + \frac{4\pi N e^2}{m} \cdot \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega} \quad (4.1.2)$$

Здесь N – число электронов, возбуждаемых световой волной в единице объема вещества.

В уравнении (4.1.2) все электронные осцилляторы полагаются одинаковыми, что представляет собой чрезмерное упрощение. Для набора из J осцилляторов, представляющих собой связанные электроны различных видов, уравнение (4.1.2) преобразуется к виду

$$\epsilon(\omega) = 1 + \sum_{j=1}^J \frac{4\pi N_j e^2}{m} \cdot \frac{1}{\omega_j^2 - \omega^2 - i\gamma_j\omega}, \quad (4.1.3a)$$

где N_j и ω_j – числа в единице объема ($N = \sum N_j$) и собственные частоты различных электронных осцилляторов (то есть в этом случае символы ω_j заменяют символ ω_0 , использовавшийся в вышеприведенном идеализированном случае подобия всех осцилляторов вещества).

Действительная и мнимая части комплексной диэлектрической проницаемости, задаваемой уравнением (4.1.3a), имеют вид

$$\varepsilon' = 1 + \sum_{j=1}^J \frac{4\pi N_j e^2}{m} \cdot \frac{(\omega_j^2 - \omega^2)}{(\omega_j^2 - \omega^2)^2 + \gamma_j^2 \omega^2} \quad (4.1.36)$$

и

$$\varepsilon'' = \sum_{j=1}^J \frac{4\pi N_j e^2}{m} \cdot \frac{\gamma \omega}{(\omega_j^2 - \omega^2)^2 + \gamma_j^2 \omega^2} \quad (4.1.3в)$$

Классическая аналитическая модель дисперсии комплексной диэлектрической проницаемости в виде (4.1.2) была впервые выведена Паулем Друде. Поэтому для краткости эта модель в виде уравнений (4.1.2-4.1.3в) обычно именуется **моделью Друде**.

Связь классической модели Друде с формулой Зельмейера.

В области прозрачности $\kappa(\omega) \approx 0$; соответственно

$$\varepsilon''(\omega) = 2n(\omega)\kappa(\omega) \approx 0 \text{ и } \varepsilon(\omega) \approx \varepsilon'(\omega) \approx n^2(\omega).$$

Кроме того, в области прозрачности $|\omega_j^2 - \omega^2| \gg \gamma_j \omega$, и поэтому

$$(\omega_j^2 - \omega^2)^2 + \gamma_j^2 \omega^2 \approx (\omega_j^2 - \omega^2)^2.$$

Отсюда, перенося единицу в левую часть уравнения (4.1.3б) и модифицируя его правую часть в соответствии с вышеуказанными приближениями, получаем вариант формулы Зельмейера для частот (3.1.6б):

$$\varepsilon(\omega) - 1 \approx n^2(\omega) - 1 = \sum_{j=1}^J \frac{S_j}{\omega_j^2 - \omega^2}.$$

Заменяя $\omega = 2\pi c/\lambda$, $\omega_j = 2\pi c/\lambda_j$ (где λ_j - дисперсионные длины волн), вводя константы

$A_j = S_j \lambda_j^2 / 4\pi^2 c^2$ и выражая через них S_j как $S_j = A_j 4\pi^2 c^2 / \lambda_j^2$, приходим к первоначальному виду формулы Зельмейера (3.1.6а):

$$n^2(\lambda) - 1 = \sum_{j=1}^J \frac{A_j \cdot 4\pi^2 c^2 / \lambda_j^2}{4\pi^2 c^2 / \lambda^2 - 4\pi^2 c^2 / \lambda_j^2} = \sum_{j=1}^J \frac{A_j \cdot / \lambda_j^2}{1 / \lambda^2 - 1 / \lambda_j^2} = \sum_{j=1}^J \frac{A_j \lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_j^2}.$$

Таким образом, формула Зельмейера является упрощенным частным случаем классической модели Друде для области прозрачности.

Диэлектрическая проницаемость плазмы свободных зарядов

Необходимо также указать частный случай уравнения (4.1.2) для плазмы, то есть среды свободных носителей зарядов. В такой среде на заряды не

действует возвращающая сила, и поэтому $\omega_0 = 0$. При пренебрежении поглощением диэлектрическая проницаемость сводится к ее действительной части, и соответственно модель Друде для электронной плазмы имеет вид

$$\varepsilon' = 1 + \frac{4\pi N e^2}{m} \cdot \frac{-\omega^2}{\omega^4} = 1 - \omega_p^2 / \omega^2, \quad (4.1.4a)$$

где $\omega_p^2 = 4\pi N e^2 / m$. Величина ω_p носит название «плазменная частота», так как вблизи нее наблюдается характерный плазменный минимум коэффициента отражения. Поскольку при $\omega \rightarrow \omega_p$ диэлектрическая проницаемость и соответственно показатель преломления быстро убывают, становясь равными нулю при $\omega = \omega_p$, то коэффициент отражения R , задаваемый соотношением (13б), сначала проходит через минимум и затем быстро возрастает до 1.

Некоторые исследователи используют вариант уравнения (4.1.3а), в которое формально введены квадраты парциальных «плазменных» частот $\omega_{pj}^2 = 4\pi N_j e^2 / m$, и для твердых диэлектриков; при этом поглощением не пренебрегается. Тогда уравнение (4.1.3а) принимает вид

$$\varepsilon(\omega) = 1 + \sum_{j=1}^J \frac{\omega_{pj}^2}{\omega_j^2 - \omega^2 - i\gamma_j \omega} \quad (4.1.4б)$$

В этом случае значения «плазменных» частот ω_{pj} не имеют никакого отношения к реальной плазме, а просто соответствуют минимумам диэлектрической проницаемости, следующим за его максимумами (на шкале частот) или предшествующим им (на шкале длин волн). Представление $\varepsilon(\omega)$ диэлектрика в виде (4.1.4б) также достаточно часто встречается в литературе.

Во многих монографиях (см., например, [1-4]) и лекционных курсах классическое дисперсионное уравнение для комплексной диэлектрической проницаемости представляется только в виде (а) простейших уравнений (4.1.3а-в) или даже (4.1.2), (б) прямо следующих из них уравнений (4.1.4а,б) и (в) нижеследующего уравнения (4.1.8). На самом деле модель Друде, признанная в итоге предпочтительной не только для газов и жидкостей, но и для большинства кристаллов (см. ниже), на протяжении многих последующих десятилетий подвергалась различным модификациям и уточнениям. Наиболее важные из них рассмотрены ниже в параграфе 4.2.

4.1.2. Аналитическая модель дисперсии диэлектрической проницаемости с поправкой на локальное поле (модель Лоренц-Лорентца):

Как уже указывалось, напряженность внешнего поля E и напряженность

внутреннего поля в материале E_{int} могут, строго говоря, и не совпадать. В таком случае $E_{int} = E + E_{loc}$, где E_{loc} - собственное локальное поле в материале, величина которого неизбежно должна зависеть от особенностей состава и структуры материала.

Уже упоминавшийся Х. Лорентц вывел аналитическую модель дисперсии диэлектрической проницаемости с учетом локального поля, выведенного из следующей простой физической модели. Если в толще материала, содержащего электрические заряды (например, ионного кристалла) выделить сферическую полость вокруг некоторой частицы и приложить к материалу внешнее электрическое поле, то заряды противоположных знаков вследствие поляризации материала должны сконцентрироваться на противоположных сторонах этой полости. Эти заряды создадут собственное локальное поле E_{loc} , направленное против приложенного внешнего поля. Для такой простой модели значение E_{loc} , поддается расчету; оно дается выражением

$$E_{loc} = \frac{4\pi \mathcal{P}}{3}, \quad (4.1.6)$$

где \mathcal{P} - вектор поляризации. Такое значение E_{loc} принято называть полем или поправкой Лорентца.

В этом случае

$$E_{int} = E + \frac{4\pi \mathcal{P}}{3},$$

и уравнение (1.1.3) превращается в

$$\mathcal{P} = N\mathcal{C} \left(E + \frac{4\pi \mathcal{P}}{3} \right). \quad (4.1.7)$$

Это в свою очередь ведет к преобразованию уравнения (4.1.3а) в следующее:

$$\frac{\mathcal{E}(\omega) - 1}{\mathcal{E}(\omega) + 2} = \frac{1}{3} \sum_{j=1}^J \frac{4\pi N e^2 f_j}{\omega_j^2 - \omega^2 - i\gamma_j \omega}. \quad (4.1.8)$$

Исходя из других, не столь строгих соображений, к аналогичному уравнению пришел несколько ранее и Л. Лоренц. Поэтому уравнение (4.1.8) широко известно как классическая аналитическая модель дисперсии диэлектрической проницаемости Лоренц-Лорентца (иногда оно называется также уравнением Клаузиуса-Мосотти).

В течение достаточно длительного времени было принято считать, что модель Лоренц-Лорентца является более строгой и точной по сравнению с моделью Друде. В дальнейшем с помощью тщательно проведенных теоретических расчетов (см. [17]) выяснилось, однако, что поправка Лорентца очень сильно завышает величину локального поля для веществ с

не вполне ионным характером химической связи, и поэтому в большинстве случаев (кроме, может быть, случая ионных кристаллов) предпочтительнее использовать именно модель Друде, а не модель Лоренц-Лорентца (4.1.8). Несмотря на это, до сих пор даже в серьезных монографиях (например, таких, как [2]) все еще можно встретить утверждение, что модель Лоренц-Лорентца (4.1.8) является наиболее строгим результатом классической теории дисперсии.

4.1.3. Представления о рефракции

Понятие «рефракция» (как физическая величина, а не явление) было впервые введено в науку еще в начале восемнадцатого века. Ньютон предложил уравнение, связывающее показатель преломления в видимом диапазоне и плотность ρ вещества при изменениях температуры и агрегатного состояния вещества:

$$\frac{1}{\rho}(n^2 - 1) = \text{const}.$$

Эта константа получила наименование удельной рефракции (преломляющей способности) вещества. Для области прозрачности, где действительная часть комплексной диэлектрической проницаемости равна квадрату показателя преломления, разность $n^2 - 1$ представляет собой действительную диэлектрическую проницаемость согласно уравнению (4.1.3а) модели Друде с перенесенной из правой части единицей. Таким образом, модель Друде как бы придает физический смысл удельной рефракции Ньютона: это (не считая коэффициента 4π) – суммарная электронная поляризуемость одного грамма вещества. Поэтому рефракцию указанного выше вида часто также именуют удельной рефракцией Ньютона-Друде, в связи с чем она обозначается далее символом r_{ND} :

$$r_{ND} = \frac{1}{\rho}(n^2 - 1). \quad (4.1.9a)$$

Недостаточная стабильность значений r_{ND} различных веществ при изменениях температуры и агрегатного состояния стимулировала поиск других формул для удельной рефракции, в том числе чисто эмпирических. Например, сначала Бэрром для газов и затем Глэдстоном и Дейлом для жидкостей была предложена удельная рефракция (обозначаемая далее символом r_{GD}) следующего вида:

$$r_{GD} = \frac{1}{\rho}(n - 1) \quad (4.1.10a)$$

Такая формула рефракции сохраняет физический смысл лишь в случае газов, для которых $n \approx n^2$. Тем не менее, она с достаточным успехом применялась не только для жидкостей, но и для стекол.

Исходя из соображений, изложенных выше при описании уравнения (4.1.8), Л. Лоренц и Х. Лорентц независимо пришли к формуле для рефракции следующего вида:

$$r_{LL} = \frac{1}{\rho} \cdot \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}, \quad (4.1.11a)$$

которая получила наибольшее распространение среди формул рефракции. Однако ни рефракция Глэдстона-Дейла, ни рефракция Лоренц-Лорентца не дали заметного повышения их стабильности их значений по сравнению с рефракцией Ньютона-Друде при изменениях температуры и агрегатного состояния вещества. Это и понятно, так как строгая стабильность рефракций предполагала бы температурную независимость коэффициентов затухания γ , входящих в уравнения (4.1.1), (4.1.2) и (4.1.3a-в), что не соответствует действительности. Напротив, зависимость коэффициентов затухания кристаллов от температуры представляет собой известный и достаточно детально изучавшийся факт, который проявляется в значительном сужении спектральных полос поглощения при переходе от комнатных к температурам жидкого азота или гелия (этот вопрос подробно рассматривается в других дисциплинах). Соответственно и электронные поляризуемости, а, следовательно, и рефракции, неизбежно должны в какой-то степени варьировать с температурой. Еще более заметные изменения поляризуемостей неизбежно должны происходить при изменении агрегатного состояния, так как возникновение кристаллической решетки сопровождается смещением собственных частот и возникновением правил отбора, регулирующих интенсивности отдельных оптических переходов в широких пределах.

Поэтому поиски новых вариантов выражений для рефракций, обеспечивающих большую стабильность получаемых значений, продолжались уже на чисто эмпирическом уровне и, как правило, для ограниченных групп веществ (см., например, их обзор в [18]).

Определенное развитие идея рефракций получила с введением молярных рефракций R , определяемых выражениями

$$R_{ND} = \frac{M}{\rho} (n^2 - 1), \quad (4.1.96)$$

$$R_{GD} = \frac{M}{\rho} (n - 1) \quad (4.1.106)$$

и

$$R_{LL} = \frac{M}{\rho} \cdot \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}, \quad (4.1.116)$$

где M – молекулярный вес вещества. Развитие в этом направлении было

обусловлено надеждами представить молярную рефракцию вещества в аддитивном приближении как сумму вкладов его ионов, атомов или структурных групп, задаваемых не зависящими от состава инкрементами, и таким образом получить возможность расчета рефракций по составу вещества, используя табулированные значения ионных, атомных или групповых рефракций. В достаточно полной мере эта идея удалась лишь для чисто ионных рефракций щелочных и щелочноземельных металлов, и для ряда групповых рефракций в органических веществах. Это и неудивительно по понятным причинам. Во-первых, разделить на вклады отдельных атомов электронную поляризуемость пары атомов, соединенных химической связью с точно неизвестной степенью ковалентности, практически невозможно. Сильная зависимость молярных рефракций от соотношения ионность-ковалентность обсуждалась, в частности, в [18].

Во-вторых, в формировании диэлектрической проницаемости (ϵ , следовательно, и показателя преломления) при частотах видимого диапазона принимают участие не только электронные возбуждения (как предполагают формы записи уравнений (4.1.1), (4.1.2) и (4.1.3а)), но и колебательные. Таким образом, рефракции оказываются некоторыми суммарными характеристиками как электронных, так и ионных или атомных поляризуемостей вещества с неизвестной долей участия последних, причем эта доля может сильно варьировать от соединения к соединению. Это обстоятельство также усиливает варибельность молярных рефракций.

Ввиду всего вышеизложенного рефракции не могут считаться величинами, имеющими строгий физический смысл и теоретическую значимость. Однако это не препятствует тому, что они остаются полезными характеристиками для прикладных вычислений. Например, они с успехом могут использоваться в тех случаях, когда нужно ориентировочно оценить изменения показателя преломления в широком температурном интервале (когда эффект термического расширения существенно преобладает над изменениями рефракций) или выбрать наиболее подходящую модель структуры вещества из нескольких возможных на основании данных о его показателе преломления (такой возможностью часто пользуются в органической химии).

4.2. Классическое уравнение дисперсии комплексной диэлектрической проницаемости в современной науке. Модификация аналитической модели Друде.

4.2.1. Некоторые формальные преобразования

При дальнейшей модификации форм записи дисперсионного уравнения для комплексной диэлектрической проницаемости в варианте Друде было прежде всего принято во внимание, что отношение $4\pi N_j e^2 / m$, стоящее в

уравнениях (4.1.2) и (4.1.3а-в) перед дробью $\frac{1}{\omega_j^2 - \omega^2 - i\gamma_j\omega}$, фактически представляет собой абсолютную интенсивность j -го осциллятора (оптического перехода), которую удобно обозначить собственным символом $S_j = 4\pi N_j e^2 / m$. Такая замена отношения $4\pi N_j e^2 / m$ на символ одной переменной S_j была тем более уместна ввиду того, что в диэлектрическую проницаемость при любых частотах входят, строго говоря, вклады не только электронных возбуждений (как предполагают формы записи уравнений (4.1.2), (4.1.3а) и (4.1.4б), содержащие в явном виде заряд и массу электрона), но и колебательные, для которых параметры, входящие в отношение перед дробью $\frac{1}{\omega_j^2 - \omega^2 - i\gamma_j\omega}$ требуют пересмотра (см. ниже).

Далее, вид уравнений (4.1.3а) и (4.1.4б) предполагает, что суммирование ведется по всем видам осцилляторов, свойственных тому или иному веществу. Для целей применения дисперсионного уравнения для комплексной диэлектрической проницаемости к практическим задачам обработки экспериментальных данных это не совсем удобно, так как обрабатываемые данные обычно относятся к ограниченному спектральному диапазону, охватывающему положения лишь части осцилляторов. Поэтому модель Друде была модифицирована путем выделения суммы вкладов для K наиболее высокочастотных осцилляторов, собственные частоты ω_k которых чрезвычайно удалены от анализируемого спектрального диапазона:

$$\epsilon(\omega) = 1 + \sum_{j=1}^J \frac{S_j}{\omega_j^2 - \omega^2 - i\gamma_j\omega} = 1 + \sum_{k=1}^K \frac{S_k}{\omega_k^2 - \omega^2 - i\gamma_k\omega} + \sum_{j=K+1}^J \frac{S_j}{\omega_j^2 - \omega^2 - i\gamma_j\omega}.$$

Поскольку $\omega_k \gg \omega$, то вклады таких осцилляторов в диэлектрическую проницаемость при текущих частотах ω анализируемого спектрального диапазона являются почти бездисперсионными и соответственно $\omega_k^2 - \omega^2 - i\gamma_k\omega \cong \omega_k^2$. Это позволяет заменить их сумму (вместе с единицей) одной константой:

$$1 + \sum_{k=1}^K \frac{S_k}{\omega_k^2 - \omega^2 - i\gamma_k\omega} \cong 1 + \sum_{k=1}^K \frac{S_k}{\omega_k^2} = const.,$$

которая представляет собой высокочастотную диэлектрическую проницаемость и которую принято обозначать символом ϵ_∞ . Тогда при переопределении числа членов суммы как $J=J - K$, а также с учетом сказанного выше о замене отношения $4\pi N_j e^2 / m$ интенсивностью j -го

осциллятора S_j , уравнение модели Друде принимает наиболее употребительную сейчас компактную форму:

$$\mathfrak{E}(\omega) = \varepsilon_\infty + \sum_{j=1}^J \frac{S_j}{\omega_j^2 - \omega^2 - i\gamma_j \omega} \quad (4.2.1a)$$

Действительная и мнимая части комплексной диэлектрической проницаемости при такой форме записи модели Друде приобретают вид

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_\infty + \sum_{j=1}^J \frac{S_j(\omega_j^2 - \omega^2)}{(\omega_j^2 - \omega^2)^2 + \gamma_j^2 \omega^2} \quad (4.2.1б)$$

и

$$\varepsilon''(\omega) = \sum_{j=1}^J \frac{S_j \gamma_j \omega}{(\omega_j^2 - \omega^2)^2 + \gamma_j^2 \omega^2}. \quad (4.2.1в)$$

Соответственно вышеупомянутое уравнение (4.1.4б) также было преобразовано в

$$\mathfrak{E}(\omega) = \varepsilon_\infty + \sum_{j=1}^J \frac{\omega_{pj}^2}{\omega_j^2 - \omega^2 - i\gamma_j \omega}; \quad (4.2.2)$$

оно нередко встречается в литературе.

4.2.2. Современное истолкование физического смысла параметров классической аналитической модели Друде.

Как уже отмечалось выше, в диэлектрическую проницаемость при любых частотах входят не только вклады электронных возбуждений, на которые ориентированы уравнения (4.1.2), (4.1.3а) и (4.1.4б), но и вклады колебательных возбуждений. Кроме того, появление квантовой теории указало на целесообразность модификации некоторых величин, входящих в выражение для интенсивности осцилляторов S_j в классической модели, и для случая электронных переходов. Поэтому стало необходимым произвести некоторый пересмотр выражения для интенсивности S_j в уравнениях (4.2.1а-в) с учетом его зависимости от типа оптических возбуждений.

Случай электронных переходов (ВУФ, УФ или видимый диапазон).

Как следует из квантовомеханического рассмотрения, при взаимодействии электрона и кванта света с частотой, соответствующей частоте оптического возбуждения электрона, переход последнего на возбужденный уровень происходит не со стопроцентной вероятностью.

Поэтому в числитель выражения для интенсивности S_j потребовалось ввести вероятность оптического перехода f_j , нередко называемую также термином «сила осциллятора».¹⁴

Далее, нужно было учесть, что поведение электрона в твердом теле определяется эффективной массой m_j^* , зависящей от свойств материала и вида перехода (а не массой свободного электрона, как в исходных моделях Друде и Лоренц-Лорентца). Поэтому для электронных переходов

$$S_j = \frac{4\pi N_j e^2 f_j}{m_j^*}. \quad (4.2.3a)$$

Случай колебательных переходов (ИК диапазон).

Здесь нужно учесть, что, в отличие от случая электронов, осциллятор включает как минимум две частицы, сравнительно близкие по массе. Поэтому его поведение определяется их приведенной массой M , задаваемой выражением

$$\frac{1}{M} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}, \quad \text{т. е.,} \quad M = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}.$$

Далее, нужно учесть, что заряды частиц (атомов или ионов) обычно характеризуются относительными эффективными зарядами Z_j , выражаемыми в долях заряда свободного электрона (то есть абсолютный заряд атома или иона равен произведению $Z_j \cdot e$). Как и в случае электронов, нужно также ввести вероятности оптических переходов f_j . Поэтому для колебательных переходов

$$S_j = \frac{4\pi N_j (Z_j e)^2 f_j}{M_j}. \quad (4.2.3b)$$

Таким образом, формы записи аналитической модели Друде в виде уравнений (4.1.2а-с) и (4.1.3а), а также форма записи аналитической модели Лоренц-Лорентца в виде уравнения (4.1.8) фактически не подходят для описания дисперсии диэлектрической проницаемости в области фундаментальных колебательных возбуждений в ИК диапазоне. Форма записи модели Друде в виде уравнений (4.2.1а-в) не претерпевает внешних изменений в зависимости от вида оптических возбуждений, но при анализе численных данных с помощью этих уравнений следует помнить о различии расшифровки символа S_j для разных видов оптических возбуждений.

¹⁴ Термин «сила осциллятора» неоднозначен, поскольку во многих работах его применяют для обозначения безразмерной относительной интенсивности j -го оптического перехода, $\Delta\varepsilon_{0j} = S_j / \omega_j^2$.

Классическое дисперсионное уравнение для комплексной диэлектрической проницаемости в таком современном варианте Друде широко использовалось и продолжает успешно использоваться для количественного описания ИК спектров подавляющего большинства кристаллов (подробный перечень таких работ можно найти в [8]). В частности, на использовании этого уравнения основан широко известный метод дисперсионного анализа спектров кристаллов [19], широко обсуждаемый в [8] и рассматриваемый ниже в параграфе 6.2.

4.2.3. Контуры максимумов оптических постоянных, задаваемые классической аналитической моделью Друде.

Рассмотрим теперь контуры максимумов действительной и мнимой частей комплексной диэлектрической проницаемости, показателя преломления, показателя поглощения и коэффициента поглощения, задаваемые уравнениями (4.2.1а-в).

На рис. 14 показаны контуры действительной и мнимой частей комплексной диэлектрической проницаемости $\varepsilon'(\omega)$ и $\varepsilon''(\omega)$, создаваемые единственным осциллятором с частотой ω_0 .

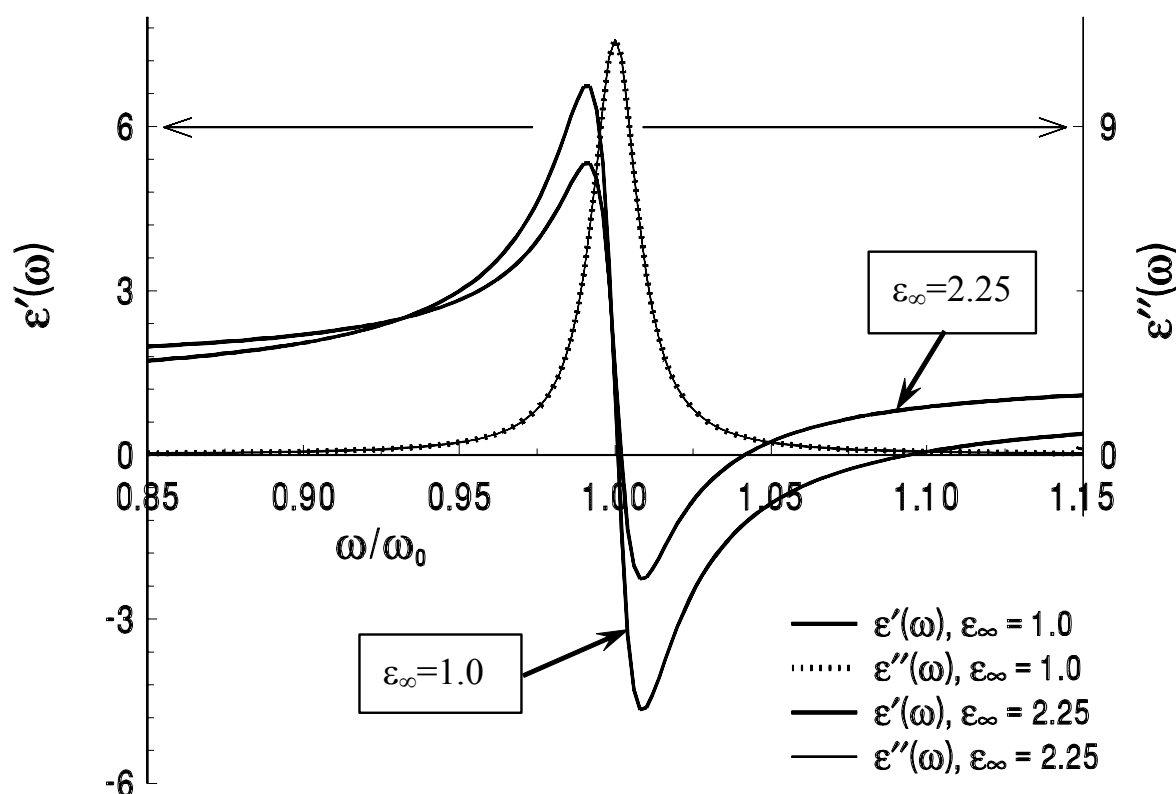


Рис. 14. Контуры резонансов действительной и мнимой частей комплексной диэлектрической проницаемости $\varepsilon'(\omega)$ и $\varepsilon''(\omega)$, создаваемые осциллятором с частотой ω_0 и значениями относительной интенсивности S/ω_0^2 и коэффициента затухания γ/ω_0 , равными 0.2 и 0.0175 соответственно.

Можно видеть, что контур $\varepsilon''(\omega)$ практически симметричен относительно

ω_0 ,¹⁵ тогда как контур $\varepsilon'(\omega)$ резко асимметричен и имеет область отрицательных значений. Следует обратить также внимание, что вид контура $\varepsilon'(\omega)$ зависит (в отличие от контура $\varepsilon''(\omega)$) и от значения ε_∞ . При переходе от теоретического случая $\varepsilon_\infty = 1$ (в реальности – для газов) к случаю твердого тела с $\varepsilon_\infty = 2.25$ (что соответствует квадрату значения показателя преломления 1.5, типичного для оптических стекол типа крон в видимой области) контур $\varepsilon'(\omega)$ становится не столь резким. Кроме того, в областях частот, удаленных от минимума, появляется диэлектрическая «подкладка» ($\varepsilon'(\omega) > 0$). Поскольку именно твердые тела, а не газы, представляют основной интерес как оптические материалы, то дальнейшие иллюстрации контуров будут даваться для случая $\varepsilon_\infty = 2.25$.

На рис. 15 показаны контуры показателя преломления $n(\omega)$ и показателя поглощения $\kappa(\omega)$, создаваемые тем же осциллятором при $\varepsilon_\infty = 2.25$.

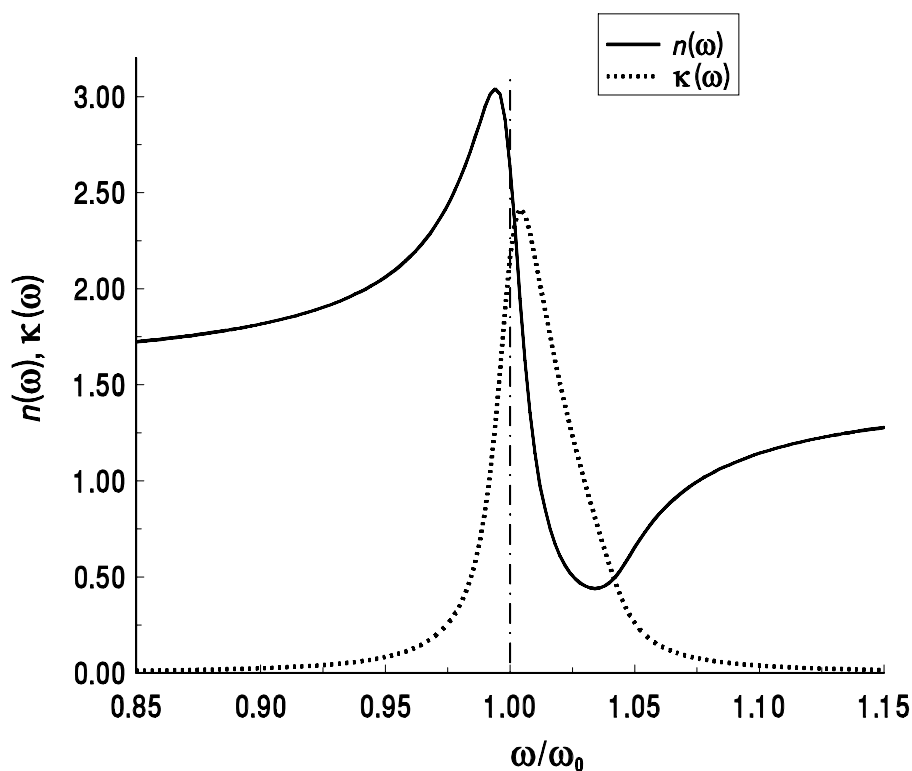


Рис. 15. Контур $n(\omega)$ и $\kappa(\omega)$ вблизи частоты ω_0 единственного осциллятора ($J = 1$). Относительные значения других параметров: $S/\omega_0^2 = 0.20$ и $\gamma/\omega_0 = 0.0175$. $\varepsilon_\infty = 2.25$.

Можно видеть, что контур $\kappa(\omega)$, в отличие от контура $\varepsilon''(\omega)$, несимметричен и слегка смещен относительно ω_0 . Контур $n(\omega)$, подобно

¹⁵ Строго симметричным и лежащим точно при $\omega = \omega_0$ является на самом деле лишь контур оптической проводимости $\rho(\omega) = \omega \cdot \varepsilon''(\omega)$ (в чем легко убедиться с помощью стандартной процедуры поиска экстремума функции).

контур $\varepsilon'(\omega)$, резко асимметричен, но имеет не область отрицательных значений, а область $0 < n(\omega) < 1$.

На рис. 16 и 17 показано, как влияет значение коэффициента затухания γ на вид контуров $n(\omega)$ и $\kappa(\omega)$. Можно видеть, что с увеличением γ ширина контуров $n(\omega)$ и $\kappa(\omega)$ существенно возрастает. Это и неудивительно, поскольку в классической модели коэффициент затухания – единственный фактор, определяющий полуширину полосы.

Рис. 18 показывает ход частотных зависимостей $n(\omega)$ и $\kappa(\omega)$, задаваемых двумя осцилляторами с достаточным промежутком между ними. Для удобства сравнения с приведенным выше рис. 13 значения частоты отложены справа налево. Видно, что модель двух осцилляторов достаточно хорошо воспроизводит качественную картину нормальной дисперсии реального материала.

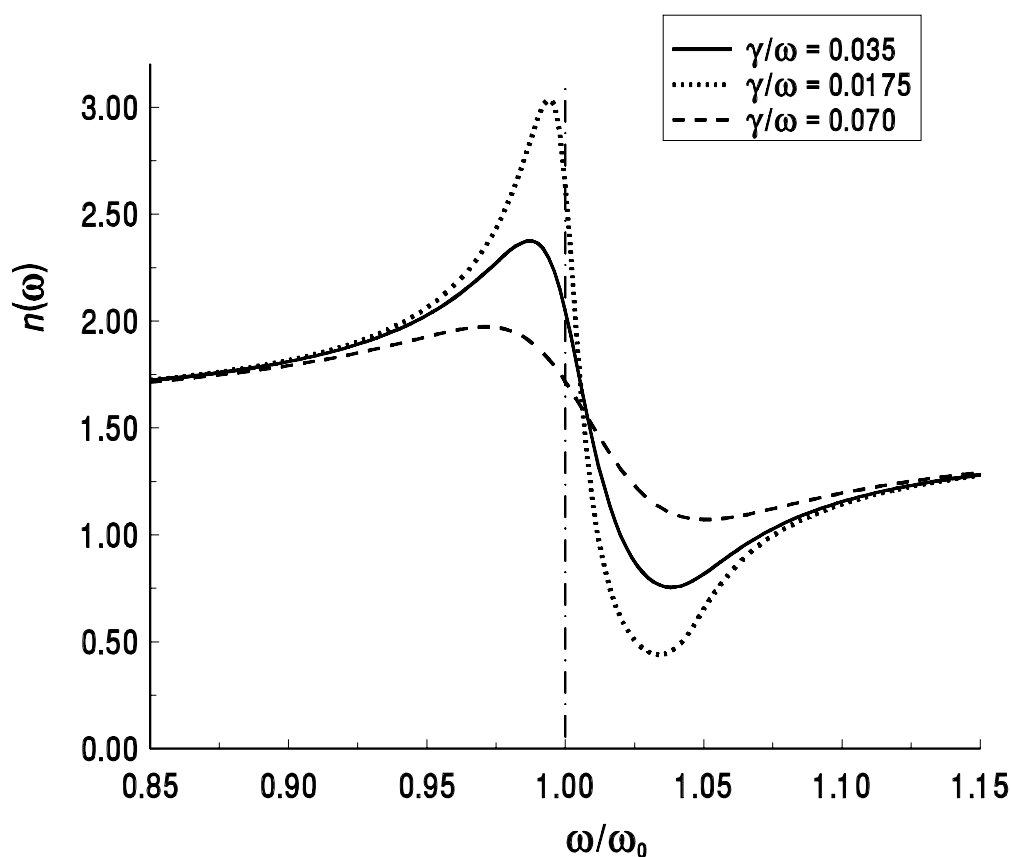


Рис. 16. Изменение контуров максимумов $n(\omega)$ вблизи частоты ω_0 единственного осциллятора при вариации значений коэффициента затухания. Значения S/ω_0^2 и ε_∞ те же, что и на рис. 15.

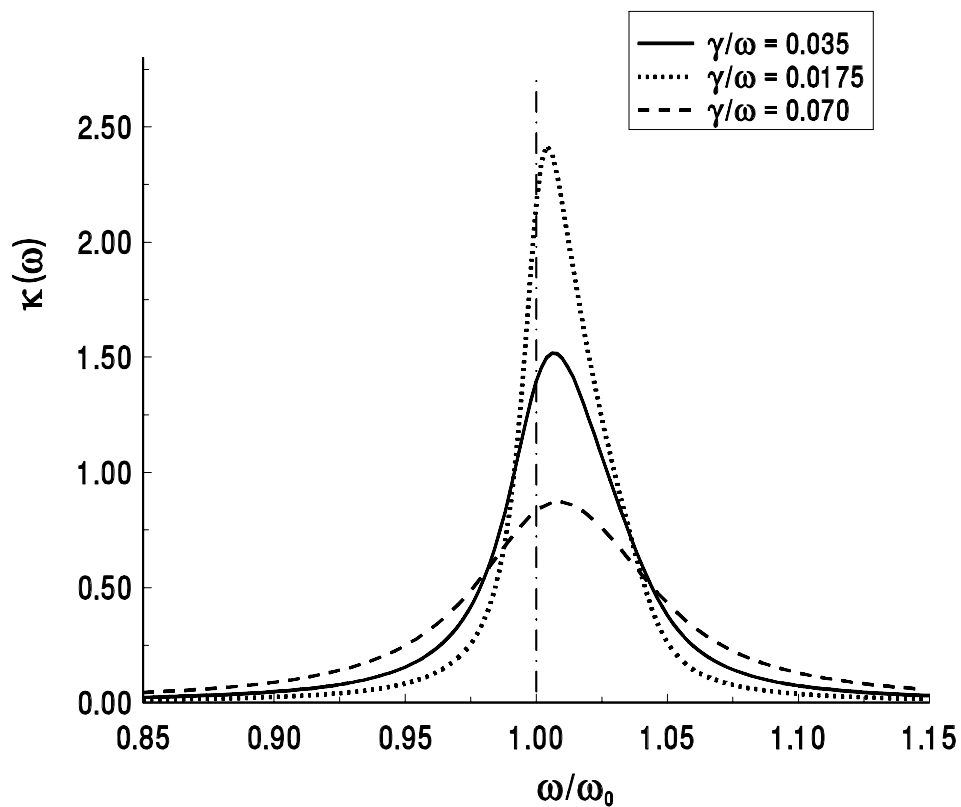


Рис. 17. Изменение контуров максимумов $\kappa(\omega)$ вблизи частоты ω_0 единственного осциллятора при вариации значений коэффициента затухания. Значения S/ω_0^2 и \mathcal{E}_∞ те же, что и на рис. 15 и 16.

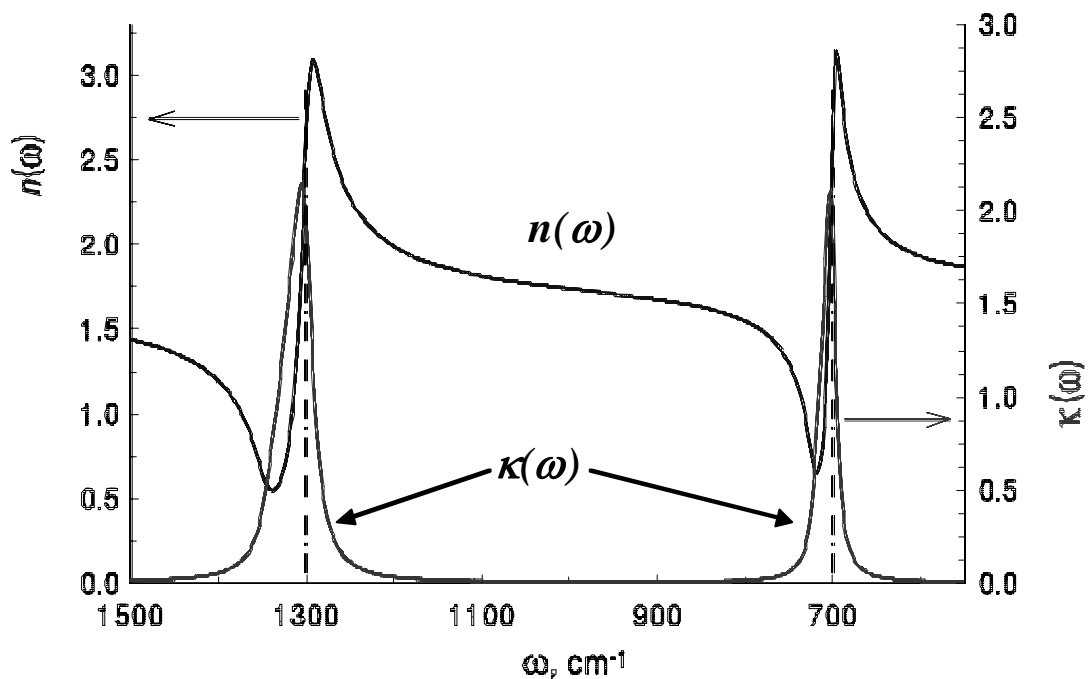


Рис. 18. Частотные зависимости $n(\omega)$ и $\kappa(\omega)$, задаваемые двумя осцилляторами с собственными частотами 700 и 1300 cm^{-1} . $\mathcal{E}_\infty = 2.72$. Значения S/ω_0^2 и γ/ω_0 те же, что и на рис. 15.

Перейдем далее к контуру максимума размерного коэффициента поглощения $\alpha(\omega)$. Согласно уравнению (4.2.1в),

$$\varepsilon''(\omega) = \sum_{j=1}^J \frac{S_j \gamma_j \omega}{(\omega_j^2 - \omega^2)^2 + \gamma_j^2 \omega^2} = 2n(\omega) \cdot \kappa(\omega),$$

а размерный коэффициент поглощения $\alpha(\omega)$ связан с безразмерным показателем поглощения $\kappa(\omega)$ соотношением

$$\alpha(\omega) = 2\kappa(\omega) \cdot \omega / c,$$

где c - скорость света. Поэтому уравнение для $\alpha(\omega)$ принимает вид

$$\alpha(\omega) = \frac{\omega}{c \cdot n(\omega)} \cdot \sum_{j=1}^J \frac{S_j \gamma_j \omega}{(\omega_j^2 - \omega^2)^2 + \gamma_j^2 \omega^2}. \quad (4.2.4)$$

Для одиночной линии вблизи ее максимума ($J = 1$) и при $n(\omega) \approx 1$ (случай газов) это выражение, прямо следующее из (4.2.1в), эквивалентно описанному ранее (см. параграф 3.3.2) лоренцеву контуру (3.1.7). Поэтому понятие «лоренцев контур» в его широком смысле относят также и к контурам максимумов мнимой части диэлектрической проницаемости (4.2.1в).

Для демонстрации возможности свести уравнение (4.2.2) к ранней формуле лоренцева контура (3.1.7) рассмотрим участок контура вблизи его центра, вводя приближение $\omega \approx \omega_0$ и принимая $J = 1$ и $n(\omega) \approx 1$. Тогда $\omega_0 + \omega \approx 2\omega_0$ и $\omega_0^2 - \omega^2 \approx 2\omega_0(\omega_0 - \omega)$. Отсюда получаем:

$$\varepsilon''(\omega) = 2n(\omega)\kappa(\omega) \approx 2\kappa(\omega) = \alpha(\omega) \frac{c}{\omega} = \frac{S\gamma\omega}{4\omega_0^2(\omega_0 - \omega)^2 + \gamma^2\omega^2}$$

и далее

$$\alpha(\omega) = \frac{S\gamma\omega^2}{c \cdot [4\omega_0^2(\omega_0 - \omega) + \gamma^2\omega^2]}.$$

При точном равенстве $\omega = \omega_0$ это выражение принимает вид

$$\alpha_{\max}(\omega_0) = \frac{S}{c\gamma}.$$

Тогда $\frac{S}{c} = \alpha_{\max}(\omega_0) \cdot \gamma$, и поэтому можно выразить $\alpha(\omega)$ через $\alpha_{\max}(\omega_0)$:

$$\alpha(\omega) = \alpha_{\max}(\omega_0) \cdot \frac{\gamma^2}{4(\omega_0 - \omega)^2 + \gamma^2} = \alpha_{\max}(\omega_0) \cdot \frac{\gamma^2/4}{(\omega_0 - \omega)^2 + \gamma^2/4}.$$

При замене символов $\gamma = \Gamma$, $\alpha = I$ и $\alpha_{\max}(\omega_0) = I_0$ это выражение

эквивалентно упрощенному лоренцеву контуру (3.1.7), выведенному в конце XIX века:

$$I(\omega) = I_0 \frac{\Gamma^2/4}{(\omega - \omega_0)^2 + \Gamma^2/4}.$$

5. Влияние специфики структуры стекол на их оптические свойства

5.1. Неупорядоченность структуры как основополагающая особенность стекол

Общее понятие неупорядоченной системы – достаточно широкое и может включать различные аспекты неупорядоченности. С точки зрения влияния на оптические свойства твердотельных материалов основное значение имеют два вида неупорядоченности, которые удобно обозначать терминами «дискретная неупорядоченность» и «континуальная неупорядоченность», предложенными в [20] (эти термины не являются общеупотребительными).

Дискретная неупорядоченность обуславливается наличием в структуре материала примесных атомов или ионов, а также точечных собственных дефектов в достаточно высоких концентрациях. Для неорганических стекол, составляющих основу всего класса оптических стекол, данный вид неупорядоченности имеет подчиненное значение и здесь не рассматривается.

Напротив, континуальная неупорядоченность, проявляющаяся в непрерывных малых вариациях параметров микроструктуры материала по мере удаления от любой точки, принятой за начало отсчета, играет основополагающую роль в формировании специфических особенностей оптики и спектроскопии стеклообразных материалов. Признание этой основополагающей роли служит краеугольным камнем для базовой гипотезы строения стекла – гипотезы непрерывной неупорядоченной сетки (см., например, ряд обзорных статей в [21]). Эта гипотеза как целое обсуждается в сопоставлении с другими гипотезами в последующем разделе данной дисциплины. Здесь необходимо лишь подробно остановиться на тех ее чертах, которые являются принципиально важными для понимания специфики оптических и спектроскопических свойств стекол.

В рамках гипотезы непрерывной неупорядоченной сетки структура твердого тела анализируется с помощью трех различных пространственных масштабов, получивших не очень удачные наименования ближнего, среднего и дальнего порядков. Здесь слово «порядок» не означает обязательного наличия упорядоченности структуры (та или иная степень упорядоченности может как присутствовать, так и

отсутствовать) и имеет скорее смысл шкалы расстояний. В идеальных кристаллических решетках полная упорядоченность, естественно, имеет место на всех трех шкалах. В стеклах же ситуация более сложна и требует рассмотрения.

Шкала ближнего порядка охватывает область пространства, в которую укладывается простейшая структурная единица материала, связанная с такой же соседней единицей. Как правило, эта шкала соответствует расстояниям порядка 3 - 5 ангстрем от некоторого атома, произвольно выбранного в качестве точки начала отсчета. В качестве простейшего примера на рис. 19 приведен фрагмент структуры кремнезема, соответствующий шкале расстояний ближнего порядка. Структурной единицей кремнезема является, как известно, тетраэдр $\text{SiO}_{4/2}$ (знаменатель дроби указывает число атомов кремния, с которыми связан каждый атом кислорода); рассматриваемый фрагмент включает два таких тетраэдра.

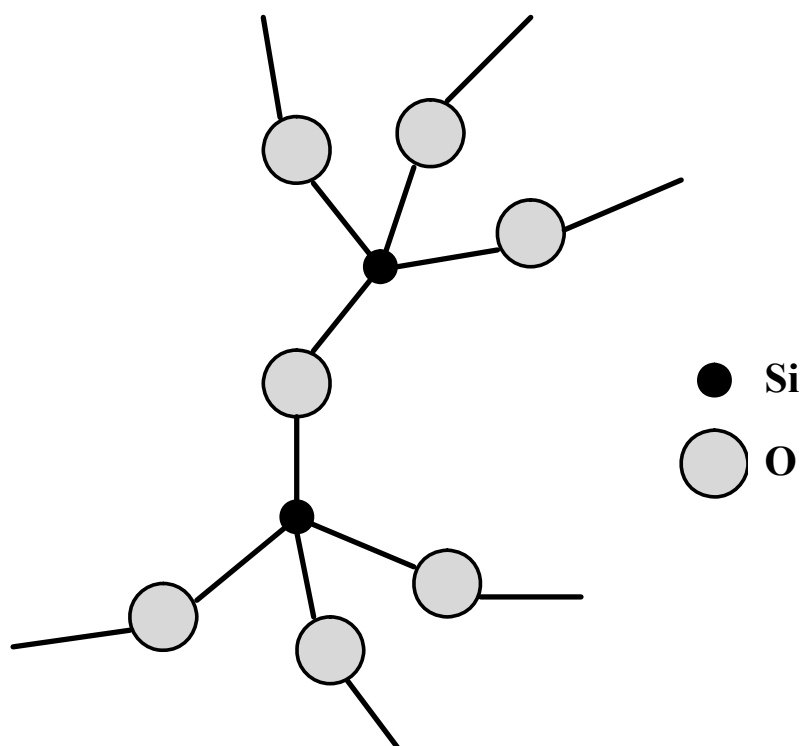


Рис. 19. Структура кремнезема: фрагмент, соответствующий шкале расстояний ближнего порядка.

Параметры структуры ближнего порядка в кремнеземе

Структура ближнего порядка в кремнеземе описывается с помощью следующих параметров:

1. Межатомное расстояние, l (Si-O).
2. Валентный угол при центральном атоме тетраэдра, α (O-Si-O).
3. Валентный угол при атоме кислорода, β (Si-O-Si).
4. Торзионный угол, δ (угол поворота второго тетраэдра относительно первого путем вращения вокруг оси связи Si-O).

Значения этих параметров для кристаллических модификаций и для стеклообразного кремнезема (кварцевого стекла) приведены в табл. 2.

Таблица 2. Значения параметров структуры ближнего порядка в кремнеземе.

Параметр	Значение/вариации	
	В кристаллах (α - и β -кварц, β -кристобалит)	В кварцевом стекле
$l(\text{Si-O})$	$\sim 1.61 \text{ \AA}$	$\sim 1.61 \text{ \AA}$
$\angle \alpha(\text{O-Si-O})$	$\sim 109.5^\circ$	$\sim 109.5^\circ$
$\angle \beta(\text{Si-O-Si})$	$\sim 143^\circ$	от 120° до 180° (максимум при $\sim 143^\circ$)
$\angle \delta$	Фиксированное значение (зависит от модификации)	Равномерное распределение от 0° до 60°

Как видно из табл. 2, межатомные расстояния и углы O-Si-O в стекле практически не изменяются по сравнению со случаем кристаллической решетки. Напротив, значения углов Si-O-Si и торсионных углов в стекле характеризуются, в отличие от кристаллов, широкими распределениями. Это создает заметную степень неупорядоченности структуры, так как вариации указанных углов создают известную неопределенность в положениях следующих связанных с ними атомов по отношению к центральному атому кремния первого тетраэдра. Таким образом, структура стекла (в частности, кварцевого стекла) на масштабе ближнего порядка не является ни полностью упорядоченной, ни полностью разупорядоченной. Шкала среднего порядка соответствует расстояниям до 15-20 ангстрем от атома, выбранного в качестве точки начала отсчета. В область пространства, охватываемой шкалой среднего порядка, укладываются более сложные структурные мотивы, образуемые простейшими структурными единицами. В кремнеземе такими мотивами являются кольца из тетраэдров $\text{SiO}_{4/2}$. В кристаллических модификациях, указанных в табл. 2, все кольца образованы шестью тетраэдрами. Однако для кварцевого стекла ввиду вышеописанных проявлений неупорядоченности на масштабе ближнего порядка постоянное число тетраэдров в кольце не соблюдается: возникает так называемая статистика колец, то есть распре-

деление колец по числу атомов в них от четырех до восьми. Такая вариабельность числа атомов в кольце дополнительно увеличивает степень неупорядоченности сетки в целом, и положение какого-либо атома, отстоящего от точки начала отсчета на расстояние шкалы среднего порядка, становится по отношению к этой точке еще более неопределенным.

Наконец, при переходе к шкале дальнего порядка (свыше 25 ангстрем) взаимное положение атома в точке начала отсчета и атомов, отделенных от него такими расстояниями, оказывается вообще некоррелированным. Поэтому структура стеклообразной сетки на таком масштабе является полностью разупорядоченной.

5.2. Следствия неупорядоченности структуры для оптических свойств

Изложенное в предыдущем параграфе представляет собой лишь общую схему структуры стекла, на которую затем накладываются различного рода микроскопические флуктуации, типичные для стеклообразного состояния. Однако именно эта общая схема, а не флуктуации или иные частности, определяет принципиальные отличия оптических и спектроскопических свойств стекол.

Во-первых, как уже упоминалось во введении, континуальная неупорядоченность структуры стекла обеспечивает полную изотропность всех свойств и соответственно оптическую однородность стекол, лишенных технологических дефектов.

Во-вторых, континуальная неупорядоченность структуры стекла означает случайный характер электрического и силового поля, действующего на каждый электронный или колебательный осциллятор. Для электронных возбуждений, локализованных на объектах атомных размеров (ионах примесей и активаторов или на собственных точечных дефектах) это ведет к хорошо известному эффекту так называемого неоднородного уширения спектральных линий за счет случайного распределения частот соответствующих оптических возбуждений, вызываемого случайным характером упомянутых полей (см., например, [22]). Для колебательных возбуждений картина несколько более сложна, однако и в этом случае, как было показано позднее, в итоге возникает уширение спектральных полос за счет случайного распределения частот колебаний. Более подробно этот вопрос рассматривается позднее в одной из специальных дисциплин.

Довольно долгое время эти эффекты не находили адекватного отражения в уравнениях для комплексной диэлектрической проницаемости. В качестве первого простейшего шага использовалось представление контура полосы поглощения с помощью плотности вероятности нормального (гауссова) распределения:

$$p(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left[-(x - \mu)^2 / 2\sigma^2\right], \quad (5.1.1)$$

где μ - центр распределения и σ - среднеквадратичное отклонение. Величина σ^2 именуется также дисперсией распределения:¹⁶

График функции $p(x)$ имеет вид максимума с более широкой вершиной и более крутыми крыльями, что представлялось более удобным для описания уширенных полос (см. рис. 20).

Основываясь на уравнении (5.1.1), гауссов контур полосы в спектре коэффициента поглощения записывается в виде:

$$\alpha(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left[-(\omega - \omega_0)^2 / 2\sigma^2\right], \quad (5.1.2)$$

где роль переменной играет текущая частота ω , положение центра полосы ω_0 занимает место центра распределения, а среднеквадратичное отклонение σ определяет половину полуширины полосы. Однако такое переобозначение параметров носит чисто формальный характер; кроме того, такая важная характеристика оптического возбуждения, как коэффициент затухания γ , определяющий время жизни возбужденного состояния, вообще не участвует в уравнении (5.1.2). Поэтому уравнение (5.1.2) следует считать чисто эмпирическим. В качестве определенного оправдания для пренебрежения участием коэффициента затухания в выражении для контура линии часто указывается предположение, что $\sigma \gg \gamma$. Тем не менее, стандартные методы разложения сложного оптического спектра на компоненты, использующие гауссов контур этих компонент, до сих пор используются достаточно широко.

¹⁶ Нормальное распределение, также называемое распределением Гаусса, — распределение вероятностей, которое играет важнейшую роль во многих областях знаний. Физическая величина подчиняется нормальному распределению, когда она подвержена влиянию огромного числа случайных помех. Ясно, что такая ситуация крайне распространена, поэтому можно сказать, что из всех распределений, в природе чаще всего встречается именно нормальное распределение — отсюда и произошло одно из его названий. Нормальное распределение зависит от двух параметров — центра распределения и среднеквадратичного отклонения, то есть является, с математической точки зрения, не одним распределением, а целым их семейством.

Плотность вероятности нормально распределённой случайной величины с центром распределения μ и среднеквадратичным отклонением σ (или, что то же самое, дисперсией σ^2) имеет следующий вид:

$$p(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(x - \mu)^2}{2\sigma^2}\right).$$

Функция распределения такой величины записывается через интеграл Римана как

$$F(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^x \exp\left(-\frac{(t - \mu)^2}{2\sigma^2}\right) dt.$$

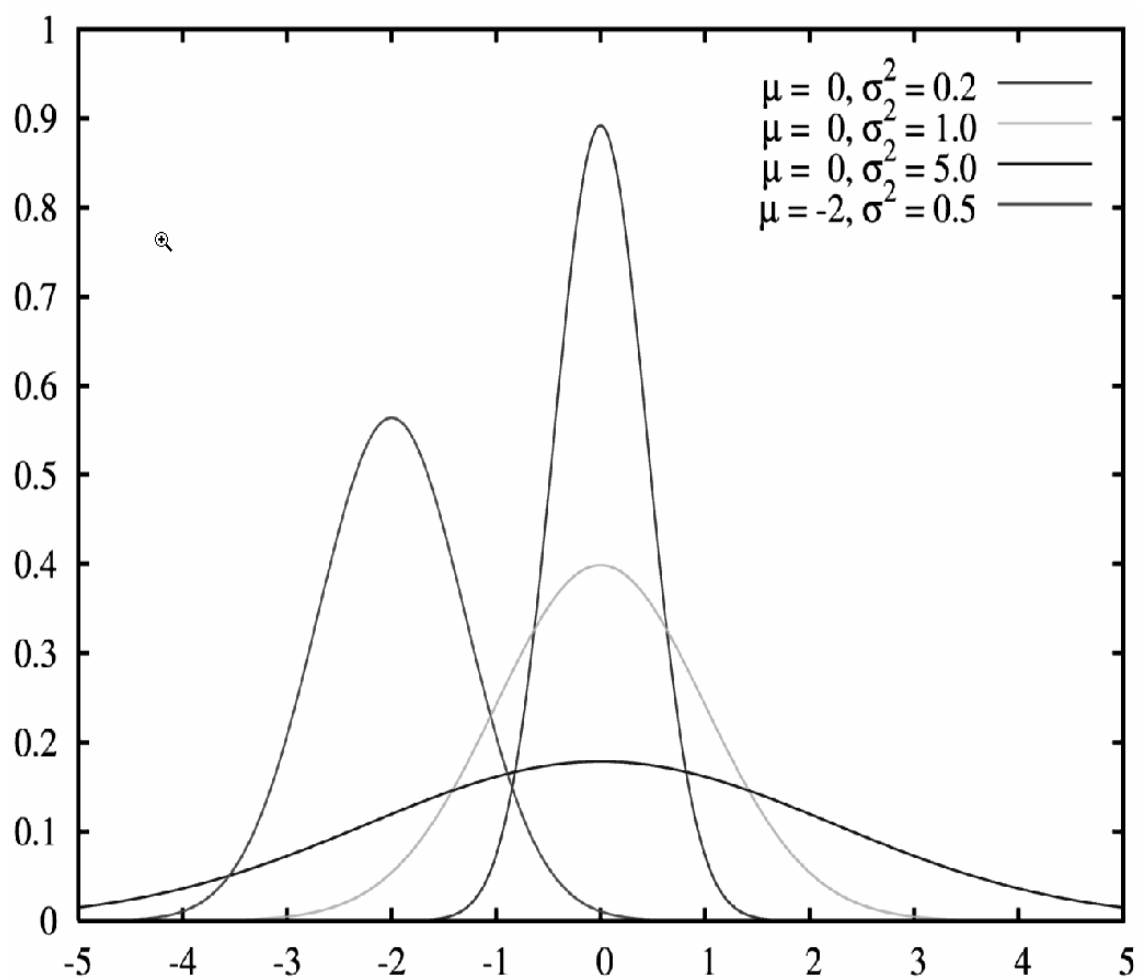


Рис. 20. Форма максимумов плотности вероятности гауссова распределения при различных значениях дисперсии распределения σ^2 .

Помимо вышеуказанной «нефизичности» исходного уравнения (5.1.2), эти методы имеют и другой недостаток. Дело в том, что гауссовы контуры часто имеют более крутые крылья, чем полосы в разлагаемом спектре, и это создает соблазн добавлять лишние контуры в разложение для устранения слишком глубоких провалов между полосами.

Для описания неоднородно уширенных полос использовались и другие (в том числе асимметричные) функции, но все они также носили эмпирический характер.

5.3. Дисперсионное уравнение для комплексной диэлектрической проницаемости стеклообразных веществ (аналитическая модель свертки)

Можно достаточно строго и непротиворечиво учесть влияние распределения осцилляторов по частоте при разупорядочении материала на вид уравнения для диэлектрической проницаемости, используя классическую модель Друде (4.2.1а-в) как исходную основу. Эта возможность была впервые реализована в российских первоисточниках,

цитированных в [23], и полученное дисперсионное уравнение с тех пор широко применяется для количественного описания дисперсии диэлектрической проницаемости стеклообразных веществ [8,15,16,23].

Не останавливаясь на деталях вывода этого дисперсионного уравнения, отметим здесь, что плотность вероятности гауссова распределения (5.1.1) была использована только для представления распределения числа осцилляторов каждого вида по частоте, и затем эти распределения были введены в классическую модель Друде (4.2.1а-в). Таким образом, была получена аналитическая модель дисперсии комплексной диэлектрической проницаемости, учитывающая влияние разупорядочения структуры на ширину спектральных компонент в спектрах стекол:

$$\mathfrak{E}(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \sum_{j=1}^J \frac{S_j}{\sqrt{2\pi}\sigma_j} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\exp\left[-(x - \omega_j)^2 / 2\sigma_j^2\right]}{x^2 - \omega^2 - i\gamma_j\omega} dx. \quad (5.3.1a)$$

Говоря языком математики, уравнение (5.3.1а) содержит так называемую свертку лоренцевой и гауссовой функций. Поэтому для краткости аналитическую модель дисперсии комплексной диэлектрической проницаемости стекол, описываемую уравнением (5.3.1а), принято называть моделью свертки.

Действительная и мнимая части комплексной диэлектрической проницаемости, задаваемой уравнением свертки (5.3.1а), имеют вид:

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \sum_{j=1}^J \frac{S_j}{\sqrt{2\pi}\sigma_j} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\exp\left[-(x - \omega_j)^2 / 2\sigma_j^2\right] \cdot (x^2 - \omega^2)}{(x^2 - \omega^2)^2 + \gamma_j^2\omega^2} dx, \quad (5.3.1б)$$

и

$$\varepsilon''(\omega) = \sum_{j=1}^J \frac{S_j}{\sqrt{2\pi}\sigma_j} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\exp\left[-(x - \omega_j)^2 / 2\sigma_j^2\right] \cdot \gamma_j\omega}{(x^2 - \omega^2)^2 + \gamma_j^2\omega^2} dx. \quad (5.3.1в)$$

Таким образом, в аналитической модели свертки (5.3.1а-в) каждый осциллятор характеризуется уже четырьмя параметрами, а не тремя, как в случае классической модели Друде. При этом физический смысл некоторых параметров, присутствовавших также и в исходной классической модели, в модели свертки принципиально отличается от физического смысла параметров классической модели. Обсудим этот вопрос более подробно.

Два параметра сохраняют в модели свертки (5.3.1а-в) точно тот же физический смысл, что и в исходной классической модели (4.2.1а-в). Это - абсолютная интенсивность j -го осциллятора (оптического возбуждения) S_j и коэффициент затухания осциллятора γ_j .

Напротив, физический смысл параметра, сохраняющего обозначение ω_j , принципиально изменяется. Напомним, что ω_j в исходной классической модели (4.2.1а-в) - это собственная частота осциллятора (частота его оптического возбуждения). Однако при переходе к модели свертки собственная частота осциллятора вообще исчезает как постоянный параметр. Как видно из уравнений (5.3.1а-в), собственные частоты всех осцилляторов превращаются в единую переменную интегрирования x . Таким образом, обозначение ω_j присваивается по сути дела новому параметру; таким параметром является центральная частота непрерывного распределения осцилляторов. Идентичность обозначения центра распределения осцилляторов в модели свертки (5.3.1а-в) тому, которое использовалось для собственной частоты осцилляторов в классической модели (4.2.1а-в), была сохранена ради того, чтобы в обоих случаях символ ω_j соответствовал примерному положению центра максимума мнимой части комплексной диэлектрической проницаемости.

Наконец, новый четвертый параметр σ_j , появляющийся в модели свертки – это среднеквадратичное отклонение для непрерывного распределения осцилляторов, характеризующее половину полуширины максимума этого распределения.

Рис. 21 и 22 показывают, как влияет переход от лоренцева осциллятора, описываемого классической моделью Друде (4.2.1а-в), к осциллятору, описываемому моделью свертки (5.3.1а-в), на контуры показателя преломления, показателя поглощения, действительной и мнимой частей комплексной диэлектрической проницаемости. Расчет в модели свертки выполнялся для значения σ/ω_0 , равного 0.035, которое достаточно типично для фундаментальных ИК спектров стекол.

Как видно из рис. 21, модель свертки (5.3.1а-в) дает очень значительное уширение центральных частей контуров $\varepsilon'(\omega)$ и $\varepsilon''(\omega)$ по сравнению с классической моделью Друде (4.2.1а-в). В результате такого уширения минимум $\varepsilon'(\omega)$ перестает достигать области отрицательных значений. В спектрах $n(\omega)$ и $\kappa(\omega)$, рассчитанных с помощью модели свертки (5.3.1а-в), также наблюдается сильное уширение контуров вокруг точки $\omega = \omega_0$ (см. рис. 21), тогда как на крыльях различия между значениями $n(\omega)$ и $\kappa(\omega)$, вычисляемыми с помощью сравниваемых моделей, становятся несущественными уже при значениях ω/ω_0 порядка 0.85 или 1.15. Такое уширение спектральных контуров оптических постоянных преимущественно вокруг точки $\omega = \omega_0$ очень хорошо соответствует реальному характеру уширения полос в экспериментальных спектрах стекол.

Как будет показано ниже (см. параграф 6.2), только модель свертки (5.3.1а-в) позволяет столь точно описывать экспериментальные спектры отражения и поглощения стекол, что все отклонения расчетного спектра от экспериментального укладываются в пределы погрешности измерения.

Напротив, применение к стеклам классических моделей Друде или Лоренц-Лорентца (а также иных моделей, предназначенных для кристаллов) ведет к расхождению расчета и эксперимента, далеко выходящим за пределы погрешности измерения.

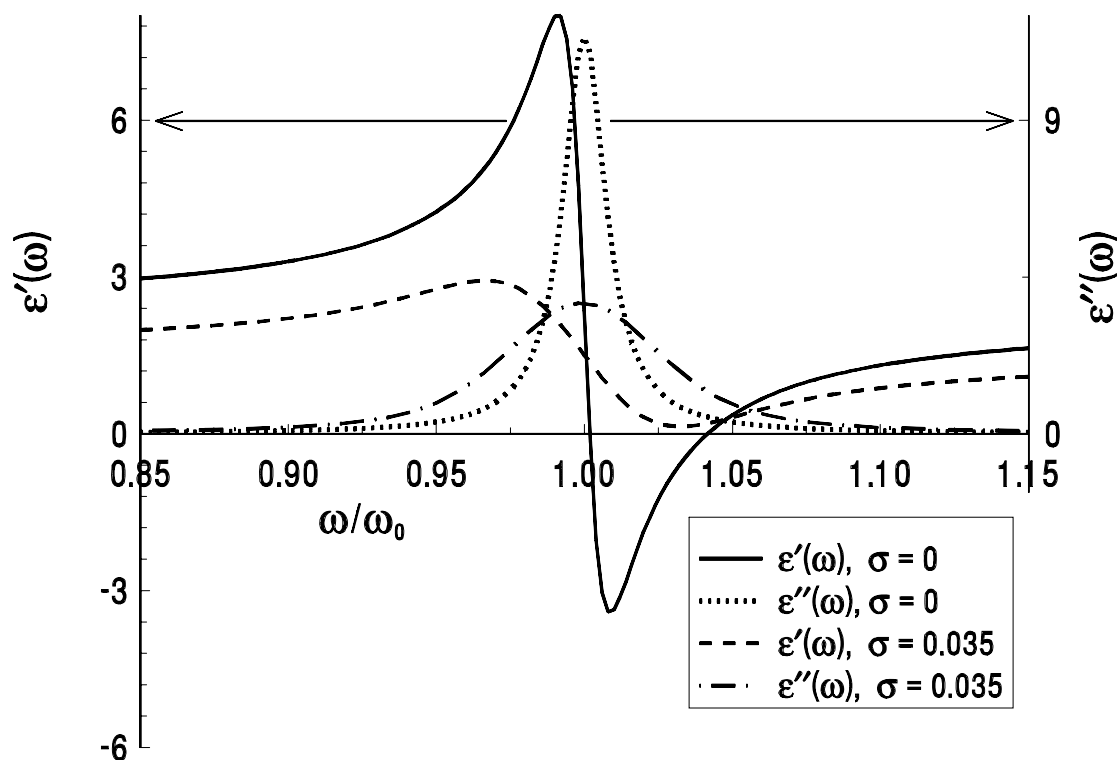


Рис. 21. Сравнение контуров действительной и мнимой частей комплексной диэлектрической проницаемости вблизи частоты ω_0 единственного осциллятора при значениях σ/ω_0 , равных нулю и 0.035. Значения S/ω_0^2 , γ/ω_0 и ϵ_∞ те же, что и на рис. 15.

6. Методы количественной обработки экспериментальных оптико-спектроскопических данных

Как видно из всего вышеизложенного, знание возможно более точных значений оптических постоянных материалов в возможно более широком диапазоне частот имеет большое научное и практическое значение. Однако при значениях показателя поглощения свыше 0.0001 прямое независимое измерение значений показателя преломления становится невозможным (слишком мало энергии излучения спектрального источника начинает проходить через измерительную призму). При значениях показателя поглощения свыше 0.001 становится невозможным и надежное измерение характеристик поглощения (коэффициент пропускания образца толщиной всего лишь 1 мм становится менее 10%). В этих условиях един-

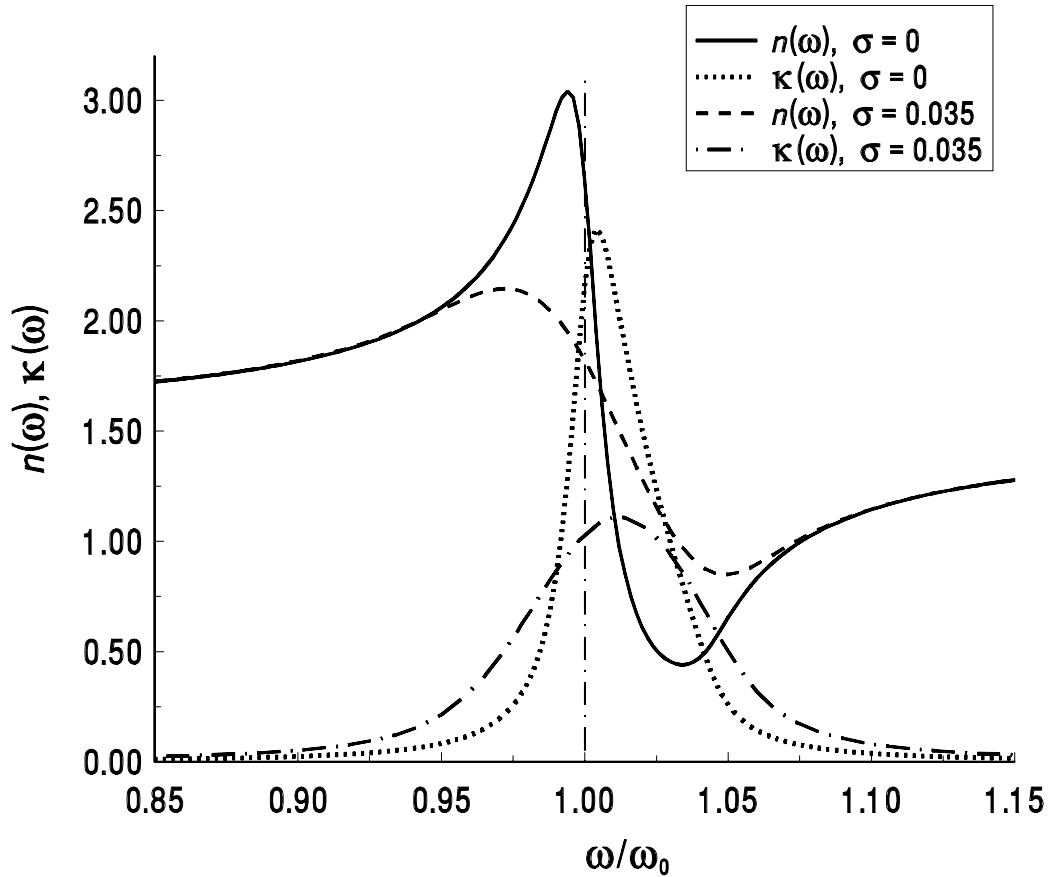


Рис. 22. Сравнение контуров $n(\omega)$ и $\kappa(\omega)$ вблизи частоты ω_0 единственного осциллятора при значениях σ/ω_0 , равных нулю (модель Друде) и 0.035 (модель свертки). Значения S/ω_0^2 , γ/ω_0 и ϵ_∞ те же, что и на рис. 15.

ственной надежно измеряемой оптической функцией становится энергетический коэффициент отражения, зависящий, согласно уравнениям (2.2.3) или (2.2.5а,б), от обеих оптических постоянных. Проблема, однако, заключается в том, что при обычном измерении коэффициента отражения исследователь получает для каждого конкретного значения частоты одно уравнение (например, уравнение вида (2.2.3)) с двумя неизвестными. Таким образом, задача не имеет решения без привлечения независимой дополнительной информации. Отсюда возникает необходимость либо в получении такой дополнительной информации чисто экспериментальным путем, либо в специальных вычислительных методах извлечения физически значимых и практически важных данных об оптических постоянных из стандартных «сырых» экспериментальных данных о коэффициенте отражения.

6.1. Методы двух углов и двух поляризаций

Для не слишком больших значений показателя поглощения $\kappa(\omega)$ существуют два разных метода прямого вычисления оптических постоянных из экспериментальных данных о коэффициенте отражения $R(\omega)$ (см., например, [24]). Оба они основаны на том, что уравнения Френеля позволяют получить при наклонном падении луча два разных значения $R(\omega)$ при одной и той же частоте (см. уравнения (2.2.5а,б) и рис. 10). Метод двух углов основан на измерении коэффициента отражения при одной и той же поляризации луча, но при двух существенно различных и притом далеких от нормали углах падения. Метод двух поляризаций основан на измерении коэффициента отражения при одном и том же далеком от нормали угле падения, но при двух разных поляризациях луча. Таким образом, оба метода позволяют получить для каждого конкретного значения частоты два уравнения с двумя неизвестными, которые таким образом могут быть решены относительно оптических постоянных. Эти методы достаточно успешно применяются в интервале значений показателя поглощения от 0.0001 до 0.01. Однако при существенно больших значениях показателя поглощения $\kappa(\omega)$ (особенно при $\kappa(\omega) \geq 1$) погрешность расчета по порядку величины приближается к самим вычисляемым значениям оптических постоянных. Следовательно, эти методы непригодны для использования в широких диапазонах частот, включающих области фундаментального поглощения. Для таких областей были разработаны два других метода, свободные от ограничений по значениям показателя поглощения и предназначенные для обработки массивов значений $R(\omega)$, измеренных при одном угле падения (обычно близком к нормали) и одной поляризации луча или при естественном излучении (предполагая при этом, что для угла падения, близкого к нормали, $R(\omega) = 0.5R_s(\omega) + 0.5R_p(\omega)$).

6.2. Метод Крамерса-Кронига

Метод Крамерса-Кронига базируется на использовании соотношения Крамерса-Кронига (3.1.5) для фазового угла. Существенно, что это соотношение предусматривает интегрирование от нуля до бесконечности, а экспериментальный спектр отражения $R(\omega)$, подлежащий обработке, всегда известен только в конечном (притом обычно не слишком широком) диапазоне частот. Поэтому процедура вычислений строится на разбиении интеграла в (3.1.5) на три, средний из которых имеет конечные пределы и соответствует измеренному диапазону частот $a \leq \omega \leq b$:

$$\psi(\omega) = -\frac{\omega}{\pi} \int_0^a \frac{\ln R(\omega^*)}{\omega^{*2} - \omega^2} d\omega^* - \frac{\omega}{\pi} \int_a^b \frac{\ln R(\omega^*)}{\omega^{*2} - \omega^2} d\omega^* - \frac{\omega}{\pi} \int_b^\infty \frac{\ln R(\omega^*)}{\omega^{*2} - \omega^2} d\omega^* \quad (6.2.1)$$

Для первого и третьего интегралов, соответствующих неизмеряемым спектральным диапазонам $0 < \omega < a$ и $b < \omega < \infty$, должны быть подобраны какие-то подходящие модельные функции $R_1^{\text{mod}}(\omega)$ и $R_3^{\text{mod}}(\omega)$, задающие ожидаемую дисперсию $R(\omega)$ в этих диапазонах. Предполагаемый вид этих модельных функций и является той независимой дополнительной информацией, которая необходима для решения задачи вычисления оптических постоянных.

Например, вид $R(\omega)$ в области энергий свыше 30 эВ часто аппроксимируется степенной функцией вида

$$R^{\text{mod}}(\omega) = C\omega^{-k},$$

где C – константа, а показатель степени k подбирается в пределах $3 < k < 4$. Уточнение вида модельных функций и значений их параметров производится с помощью привязочных точек, для которых значения фазового угла известны из независимых соображений (например, во всей области высокой прозрачности фазовый угол по определению равен нулю) или измерений. В литературе описано множество версий метода Крамерса-Кронига, различающихся выбором модельных функций, спектральной областью применения и степенью надежности вычисления значений оптических постоянных. Известно, что в целом результаты применения метода Крамерса-Кронига весьма чувствительны к локальным ошибкам анализируемого спектра отражения. Наличие таких ошибок может привести к получению ложных экстремумов в спектрах оптических постоянных.

Значения фазового угла, полученные с помощью уравнения (6.2.1), используются вместе со значениями $R(\omega)$ для расчета спектров оптических постоянных с помощью формул

$$n(\omega) = \frac{[1 - R(\omega)]}{[1 + R(\omega) - 2\sqrt{R(\omega)}\cos\psi(\omega)]} \quad (6.2.2a)$$

и

$$\kappa(\omega) = \frac{-2\sqrt{R(\omega)}\sin\psi(\omega)}{[1 + R(\omega) - 2\sqrt{R(\omega)}\cos\psi(\omega)]} \quad (6.2.2б)$$

Как и в случае двух предыдущих методов, получаемые с помощью метода Крамерса-Кронига результаты целиком ограничиваются спектрами оптических постоянных. Если исследователю нужно найти не только спектры оптических постоянных как таковые, но также значения частот и интенсивностей полос, перекрывающихся между собой в сложном спектре мнимой части диэлектрической проницаемости, он должен разложить этот спектр на такие индивидуальные полосы с помощью уже какого-то другого, независимого метода разложения. В этом случае итоговая погрешность расчета параметров полос будет равна сумме погрешностей

метода вычисления оптических постоянных (в частности, метода Крамерса-Кронига) и метода разложения сложного спектра.

6.3. Метод дисперсионного анализа

В отличие от метода Крамерса-Кронига, метод дисперсионного анализа может применяться как к спектру коэффициента отражения $R(\omega)$, так и к спектру коэффициента поглощения $\alpha(\omega)$. В методе дисперсионного анализа той независимой дополнительной информацией, которая необходима для решения задачи вычисления оптических постоянных, является конкретная аналитическая модель дисперсии комплексной диэлектрической проницаемости. Она выбирается исследователем среди имеющихся моделей как наиболее подходящая для исследуемого материала. С помощью модели дисперсии комплексной диэлектрической проницаемости производится вычисление начального модельного спектра отражения или поглощения при произвольно взятых значениях параметров этой модели. Сущность вычислительной процедуры метода дисперсионного анализа состоит в минимизации отклонений модельного спектра от экспериментального путем итерационного процесса последовательной вариации всех параметров модели.

Впервые метод дисперсионного анализа был реализован в [19] для спектров отражения кристаллов на основе классической модели (4.2.1а-в), причем вариация параметров осуществлялась еще вручную методом проб и ошибок. В дальнейшем, естественно, был осуществлен переход к машинной вариации параметров по некоторому оптимальному алгоритму. В связи с этим потребовалось количественно характеризовать отклонения модельного спектра от экспериментального с помощью какой-либо функции невязки. Например, для случая анализа спектра отражения $R(\omega)$ удобно использовать [8] функцию невязки Q вида

$$Q = \sqrt{\frac{1}{b-a} \int_a^b [R_{\text{mod}}(\omega) - R_{\text{exp}}(\omega)]^2 d\omega}, \quad (6.3.1)$$

где a и b – границы частотного диапазона, занимаемого анализируемым спектром.

Можно видеть, что данная функция невязки представляет собой среднеквадратичную ошибку, усредненную по всему анализируемому спектру. Отсюда следует условие достижения наивысшего возможного качества подгонки анализируемого спектра:

$$Q < \Delta R_{\text{exp}}, \quad (6.3.2)$$

где ΔR_{exp} – случайная ошибка измерения.

Принципиальная схема работы компьютерной программы дисперсионного анализа приведена на рис. 23.

Несомненное достоинство метода дисперсионного анализа заключается в том, что и спектры оптических постоянных, и значения всех параметров полос сложного спектра рассчитываются, в отличие от метода Крамерса-Кронига, в ходе одной и той же вычислительной процедуры. Следовательно, погрешности расчета всех искомых величин определяются только погрешностью самой этой процедуры, то есть никакого суммирования погрешностей различных методов не происходит. Это преимущество метода дисперсионного анализа по сравнению с методом Крамерса-Кронига иллюстрируется схемой, представленной на рис. 24.

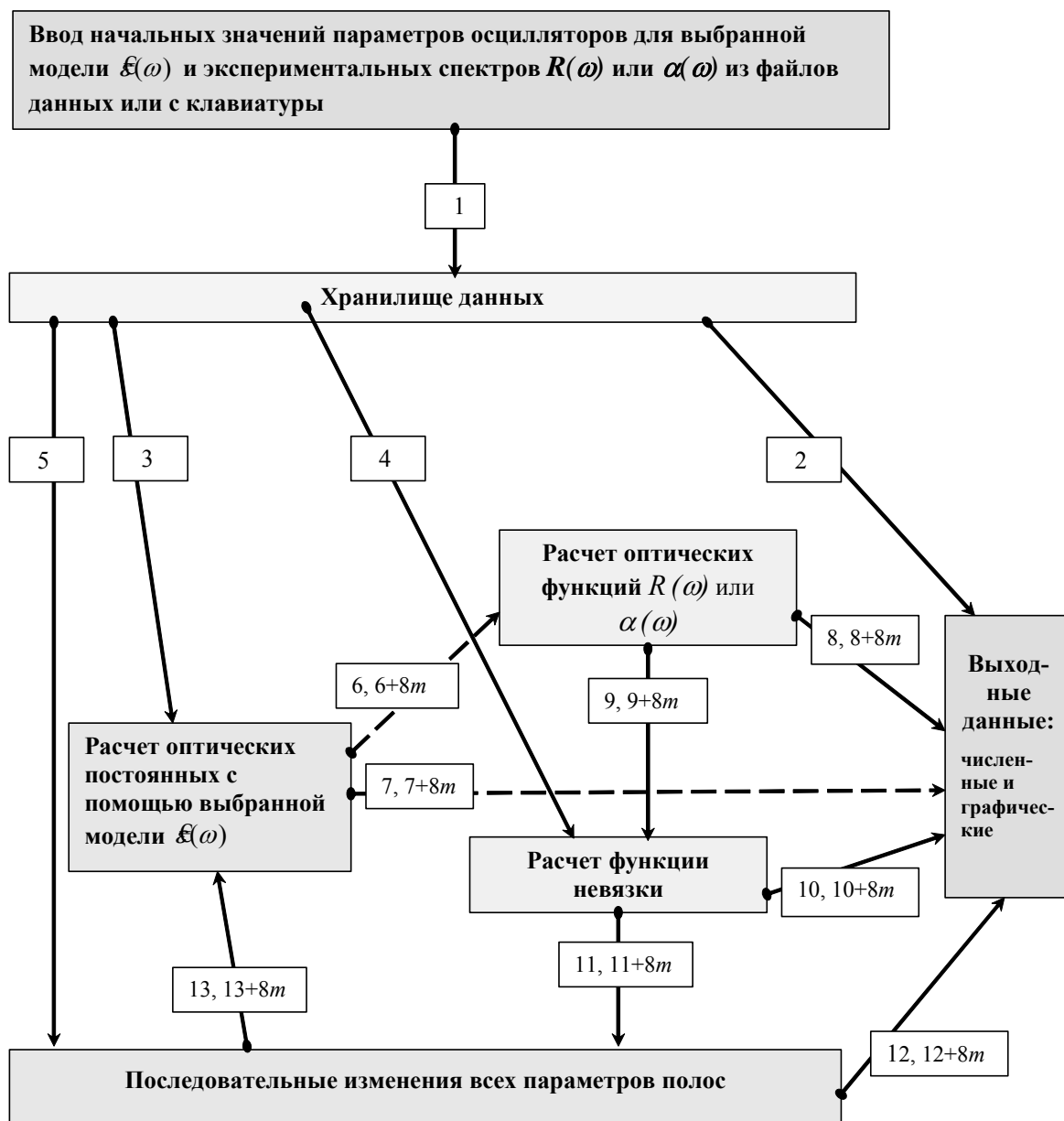


Рис. 23. Принципиальная схема работы компьютерной программы дисперсионного анализа. Цифры указывают последовательные номера выполняемых шагов.

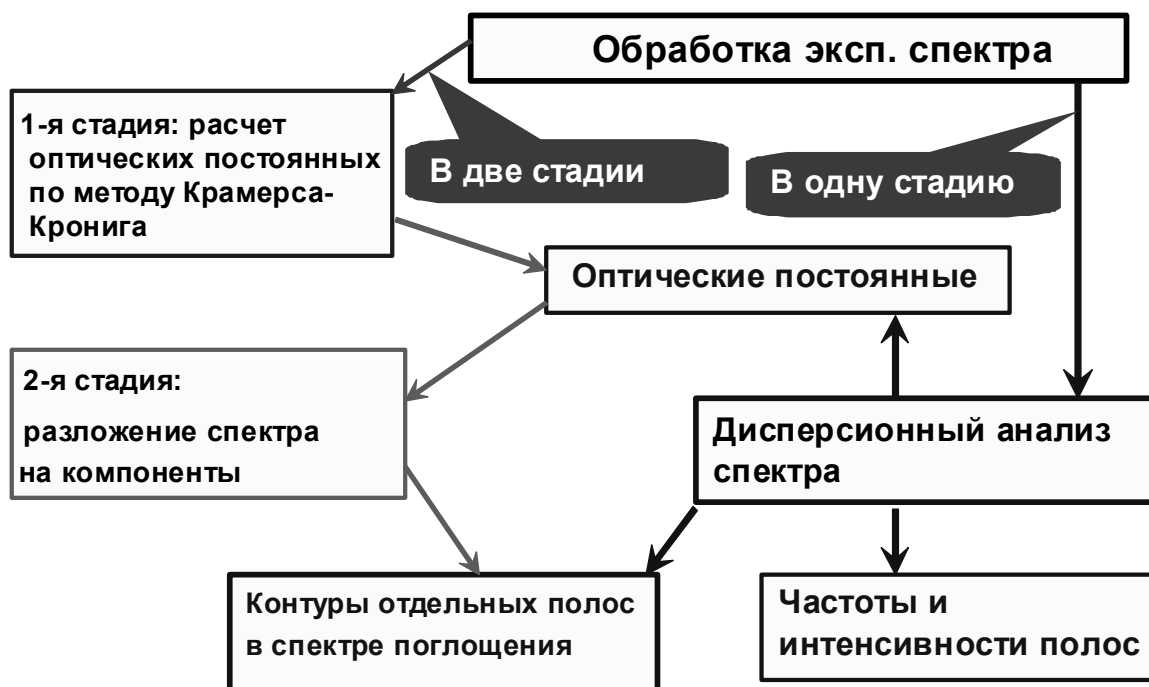


Рис. 24. Схема, сравнивающая виды и пути получения информации с помощью методов дисперсионного анализа и Крамерса-Кронига.

Важно также, что результаты применения метода дисперсионного анализа, в отличие от метода Крамерса-Кронига, практически нечувствительны к локальным ошибкам анализируемого спектра отражения.

Существует множество различных версий метода дисперсионного анализа, различающихся как выбором конкретной модели дисперсии комплексной диэлектрической проницаемости (и соответственно пригодностью для того или иного класса веществ), так и алгоритмами минимизации функции невязки. В частности, была реализована и широко применяется версия метода дисперсионного анализа для стекол [8,16,23], использующая модель свертки (5.3.1а-в).

Примеры качества аппроксимации экспериментальных спектров стекол, достигаемого с помощью метода дисперсионного анализа на основе модели свертки [8,16,23], приведены на рис. 25-27. На рис. 27 показан также результат разложения одного из этих спектров на спектральные компоненты (индивидуальные полосы).

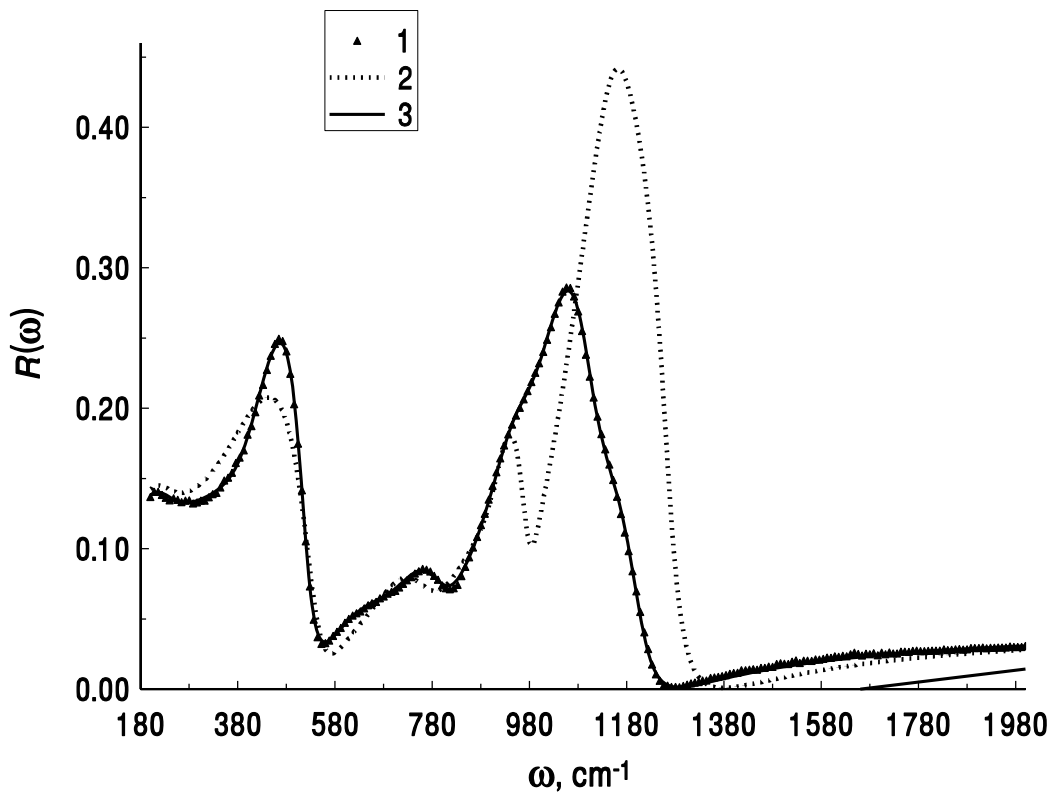


Рис. 25. Аппроксимация ИК спектра отражения боросиликатного стекла. 1 – экспериментальный спектр (точки), 2 – модельный спектр, построенный по начальным приближениям параметров, 3 – модельный спектр после завершения аппроксимации.

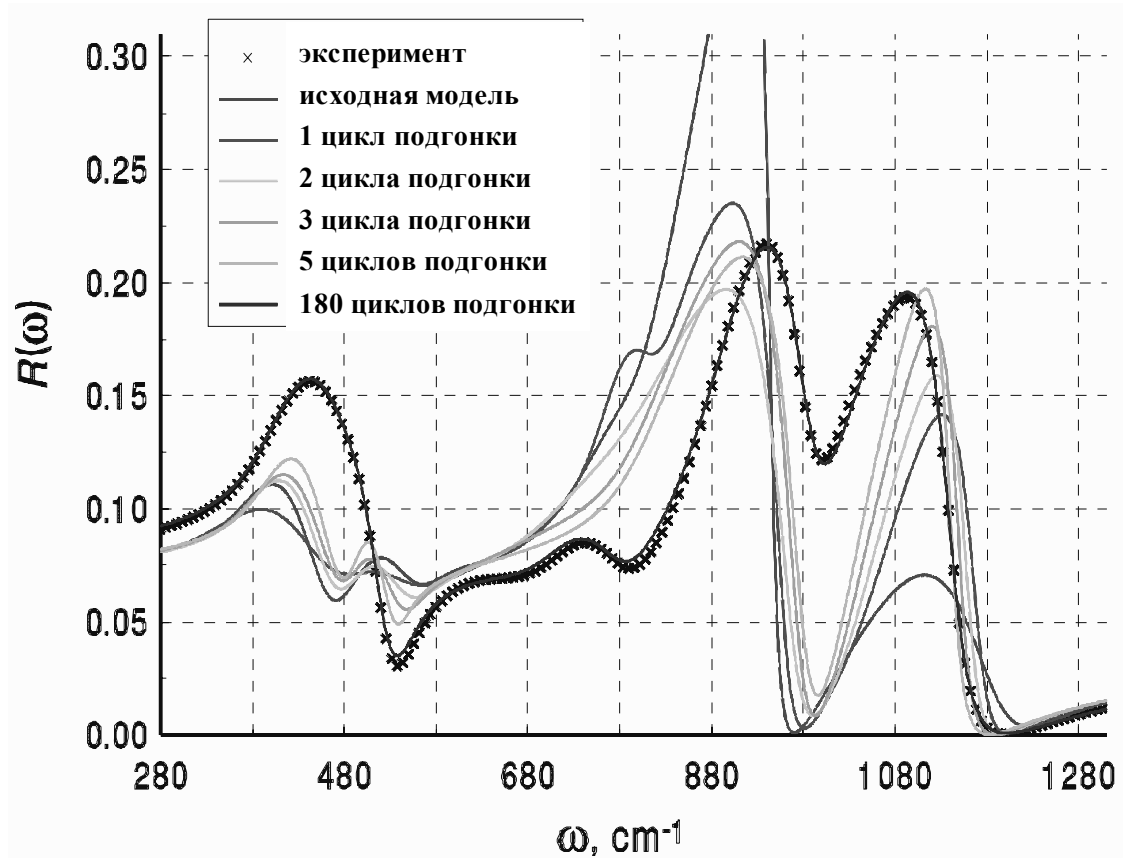


Рис. 26. Процесс приближения модельного спектра к экспериментальному ИК спектру отражения стекла $33.4\text{Na}_2\text{O} \cdot 66.6\text{SiO}_2$ [8] по мере увеличения числа циклов подгонки.

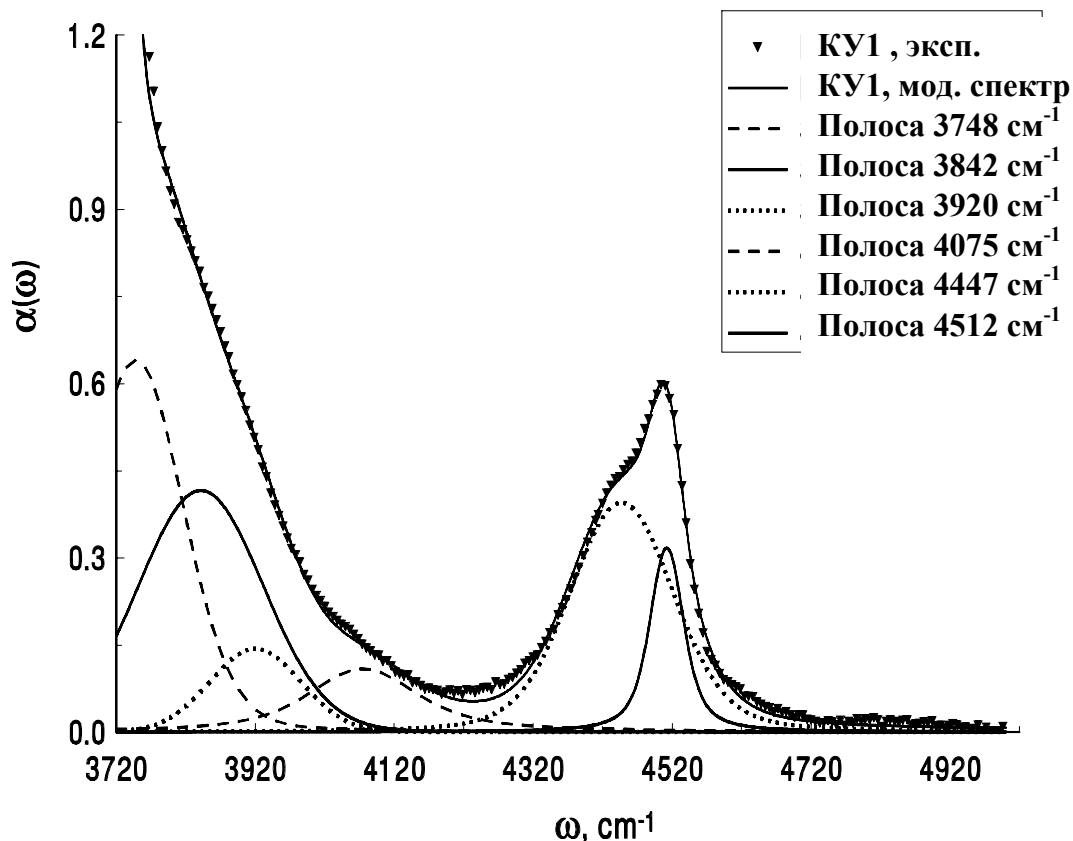


Рис. 27. Разложение спектра примесного поглощения гидроксильных групп и молекул воды в кварцевом стекле КУ1 на отдельные полосы поглощения.

7. Оптические характеристики, используемые в фотонике и технологии оптических материалов для описания свойств стекол в диапазоне их прозрачности.

Для того, чтобы гарантировать точность привязки измеряемых значений к шкале длин волн, измерения показателя преломления бесцветных оптических материалов выполняются для определенных спектральных линий, возбуждаемых электрическим разрядом в парах различных элементов. Длины волн, соответствующие этим спектральным линиям, измерены с очень низкой погрешностью. Наиболее часто используемые линии перечислены в табл. 3.

7.1. Основные оптические характеристики.

Система понятий и терминология, используемые в прикладной оптике и технологии оптических материалов (см., например, [25,26]), была создана во второй половине девятнадцатого века усилиями немецкого ученого Эрнста Аббе.

Таблица 3. Длины волн и буквенные обозначения спектральных линий, используемых при измерении показателя преломления бесцветных оптических материалов

Длина волны, нм	Символ линии	Химический элемент
365.0146	<i>i</i>	Hg
404.6561	<i>h</i>	Hg
435.8343	<i>g</i>	Hg
479.9914	<i>F'</i>	Cd
486.1327	<i>F</i>	H
546.0740	<i>e</i>	Hg
587.5618	<i>d</i>	He
589.2938	<i>D</i>	Na*)
643.8469	<i>C'</i>	Cd
656.2725	<i>C</i>	H
706.5188	<i>r</i>	He
852.110	<i>s</i>	Cs
1013.98	<i>t</i>	Hg

*) Данная линия - тесный дублет; указано положение центра этого дублета.

Согласно развитому Эрнстом Аббе формализму, основными оптическими характеристиками применяемых на практике оптических материалов принято считать так называемый **главный показатель преломления**, **среднюю дисперсию** и **коэффициент дисперсии** (или **число Аббе**). Во времена Шотта и Аббе эти характеристики были привязаны к вполне определенным длинам волн видимого диапазона и соответственно к конкретным спектральным линиям. Однако в дальнейшем выбор длин волн отчасти менялся, и поэтому мы используем сначала более общие обозначения главного показателя преломления, средней дисперсии и коэффициента дисперсии – n_{λ_1} , $n_{\lambda_2} - n_{\lambda_3}$ и ν_{λ_1} соответственно.

Главный показатель преломления n_{λ_1} – это значение показателя преломления при некоторой фиксированной длине волны λ_1 , расположенной примерно посередине видимого диапазона. Во времена Шотта и Аббе в качестве главного показателя преломления было принято его значение для желтой *D*-линии натрия, n_D . Однако в дальнейшем выяснилось, что это не одиночная линия, а тесный дублет, и положение

центра этого дублета измеряется, естественно, с гораздо меньшей точностью, чем положение одиночных линий. Поэтому в качестве главного показателя преломления стали принимать его значение либо для желтой d -линии гелия, n_d (так поступили немецкая фирма Шотт (Schott),¹⁷ японская фирма Хойя (Hoya) и ряд других), либо для желто-зеленой e -линии ртути, n_e (так было принято во французской фирме Sovirel, позднее поглощенной фирмой Corning, США, и в документации российских производителей).

Средняя дисперсия $n_{\lambda_2} - n_{\lambda_3}$ – это разность двух значений показателя преломления при некоторых фиксированных длинах волн λ_2 и λ_3 , расположенных по краям видимого диапазона. Во времена Шотта и Аббе в качестве средней дисперсии была принята разность $n_F - n_C$ для голубой и красной линий водорода (см. табл. 3). В дальнейшем группа производителей, переходившая на использование главного показателя преломления n_e , перешла одновременно и на использование средней дисперсии $n_{F'} - n_{C'}$, где F' и C' – голубая и красная линии кадмия, очень близкие по положению на шкале длин волн к вышеуказанным линиям водорода (см. табл. 3).

Коэффициент дисперсии или число Аббе, ν_{λ_1} , задается выражением

$$\nu_{\lambda_1} = \frac{n_{\lambda_1} - 1}{n_{\lambda_2} - n_{\lambda_3}}, \quad (7.1.1)$$

то есть представляет собой отношение главного показателя преломления без единицы к средней дисперсии. Соответственно во времена Шотта и Аббе было принято представлять число Аббе в виде $\nu_D = (n_D - 1)/(n_F - n_C)$, а в настоящее время основными вариантами коэффициента дисперсии являются $\nu_d = (n_d - 1)/(n_F - n_C)$ и $\nu_e = (n_e - 1)/(n_{F'} - n_{C'})$.

7.2. Диаграмма Аббе.

Для наглядного представления взаимосвязи между основными характеристиками различных оптических материалов Эрнстом Аббе была предложена диаграмма «главный показатель преломления – коэффициент дисперсии», носящая с тех пор его имя. **Диаграмма Аббе** чрезвычайно удобна для совместного представления всех стекол каталога оптического стекла и других бесцветных материалов и для выбора пар оптических стекол, используемых для ахроматизации оптической системы (см. ниже параграф 7.3). Пример диаграммы Аббе $n_d - \nu_d$ для стекол современного каталога фирмы Шотт представлен на рис. 28.

Следует обратить внимание, что значения коэффициента дисперсии на

¹⁷ Эта фирма была основана еще во второй половине девятнадцатого века немецким ученым Отто Шоттом, разрабатывавшим новые оптические стекла и сыгравшим решающую роль в развитии всего оптического стеклоделия.

диаграмме Аббе возрастают, по традиции, заложенной еще ее автором, справа налево, а не наоборот. При таком выборе координат все бесцветные оптические стекла, известные во времена Шотта и Аббе (когда их химические составы базировались лишь на силикатной основе), располагались на этой диаграмме в виде широкой области, вытянутой от нижнего левого угла диаграммы к ее правому верхнему углу. Таким образом, одного взгляда на диаграмму Аббе было достаточно, чтобы увидеть преобладающую тенденцию взаимосвязанного изменения значений двух основных оптических характеристик с химическим составом оптических стекол: с возрастанием главного показателя преломления стекла его коэффициент дисперсии в большинстве случаев уменьшается.

На самом начальном этапе развития оптического стекловарения были выделены всего лишь два основных типа оптических стекол: **кроны** (стекла с высокими значениями коэффициента дисперсии и сравнительно низкими – показателя преломления) и **флинты** (стекла с низкими значениями коэффициента дисперсии и высокими – показателя преломления). В дальнейшем общее число оптических стекол быстро возрастало, а область, занимаемая ими на диаграмме Аббе, непрерывно увеличивалась.¹⁸ По мере расширения номенклатуры оптических стекол потребовалось вводить новые их типы и соответственно делить диаграмму Аббе на большее число специфических участков. Прежние кроны распались на легкие кроны, кроны, тяжелые кроны и сверхтяжелые кроны. Прежние флинты распались на легкие флинты, флинты, тяжелые флинты и сверхтяжелые флинты. Между легкими кронами и легкими флинтами появилась группа кронфлинтов.

Однако вскоре и этого разнообразия типов оказалось недостаточно. В целях достижения либо предельно высоких значений коэффициента дисперсии, либо высоких значений одновременно и показателя преломления, и коэффициента дисперсии разработка стекол новых составов велась в основном путем использования несиликатных матриц (боратной, фосфатной, фторидной и некоторых других) и ряда новых компонентов (таких, как окислы лантана, тантала, титана). Новые типы стекол стали обозначаться с привлечением названий химических элементов, окислы которых придают им свою специфику. Последняя тенденция ярко проявляется для стекол каталога фирмы Шотт: на соответствующей диаграмме Аббе (см. рис. 28) можно видеть области

¹⁸ Рисунок, изображающий вид диаграммы Аббе на разных этапах ее исторического развития, можно найти в монографии Фельца [28].

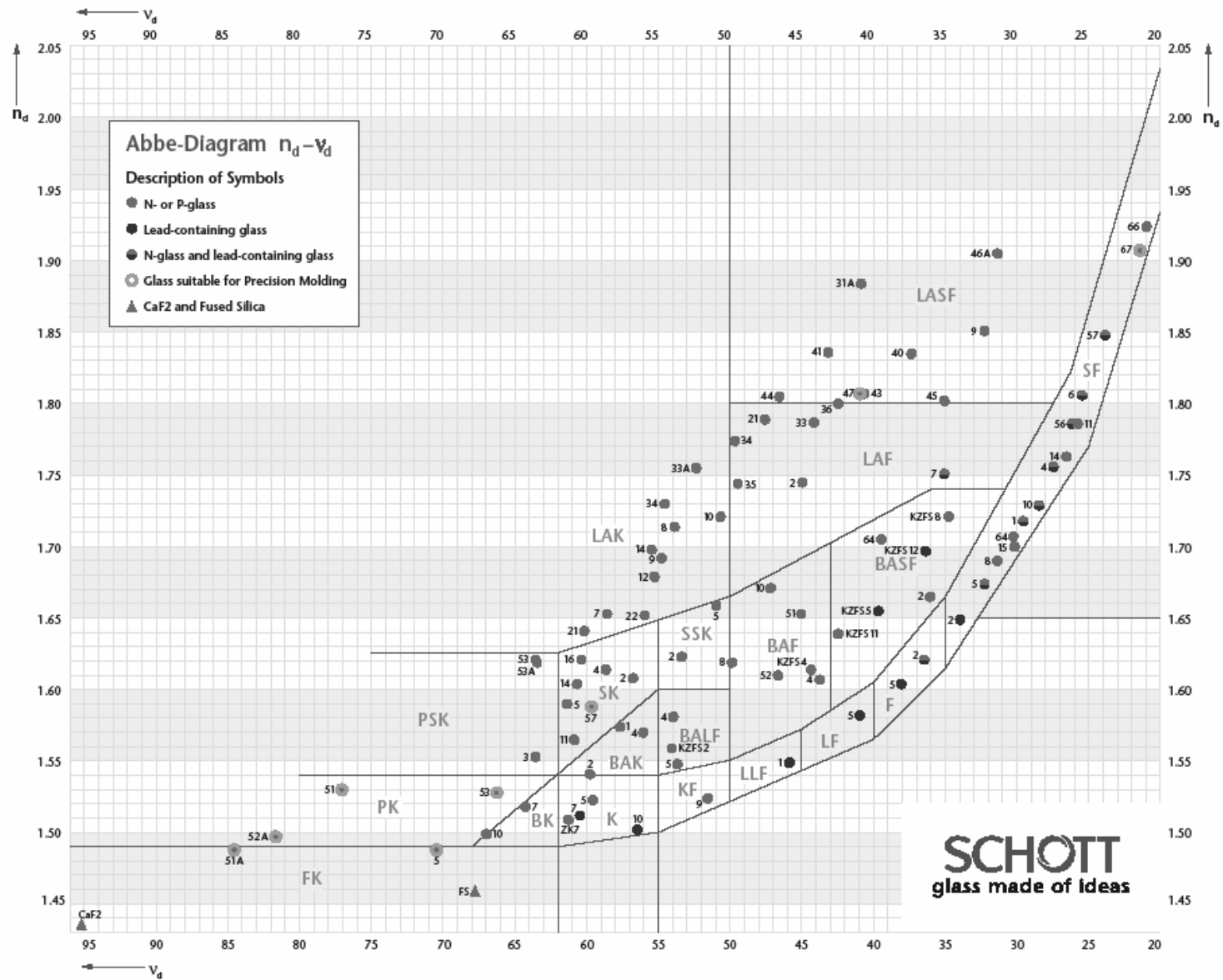


Рис. 28. Диаграмма Аббе для стекол современного каталога фирмы Шотт.

стекол типов FK (фторидных кронов), PK и PSK (фосфатных кронов), BaK, BaLF и BaSF (кронов, легких и тяжелых флинтгов, содержащих окись бария), LaK, LaF и LaSF (кронов, флинтгов и тяжелых флинтгов, содержащих окись лантана).¹⁹

Для стекол на несиликатных основах характерны несколько иные, чем в случае силикатных стекол, сочетания главного показателя преломления и коэффициента дисперсии. В результате область, занимаемая оптическими стеклами на современных диаграммах Аббе (см. рис. 28), существенно расширилась, и поэтому вышеупомянутая тенденция уменьшения коэффициента дисперсии с возрастанием главного показателя преломления стала проявляться не столь ярко. В настоящее время достигнутые пределы значений ν_d и n_d промышленных оптических стекол составляют примерно 17 - 95 и 1.43 - 2.17 соответственно. Крайние значения $\nu_d \approx 95$ при $n_d \approx 1.43$ и $\nu_d \approx 17$ при $n_d \approx 2.17$ относятся к стеклу N-FK56 из каталога фирмы Шотт 1996 года и к российскому стеклу СТФ3 (в настоящее время снятому с производства) соответственно. Для изотропных оптических кристаллов нижний предел соответствует кристаллу фтористого лития ($\nu_d \approx 99$ при $n_d \approx 1.39$) а для анизотропных (одноосных) - кристаллу фтористого магния (для обыкновенного луча $\nu_d \approx 106$ при $n_d \approx 1.38$).

Диаграммы типа Аббе могут строиться и для материалов, прозрачных в других частотных диапазонах, с соответствующим изменением опорных длин волн для выбора главного показателя преломления и средней дисперсии. В частности, для халькогенидных оптических стекол используются диаграммы типа Аббе в координатах $n_{2,0} - \nu_{2,0}$, $n_{4,0} - \nu_{4,0}$ и $n_{10,0} - \nu_{10,0}$ (см. [8]), где подстрочные индексы указывают длину волны в мкм, а именно:

$$\nu_{2,0} = (n_{2,0} - 1)/(n_{1,8} - n_{2,2});$$

$$\nu_{4,0} = (n_{4,0} - 1)/(n_{3,0} - n_{5,0});$$

$$\nu_{10,0} = (n_{10,0} - 1)/(n_{8,0} - n_{12,0}).$$

7.3. Хроматические aberrации и их устранение.

Как известно, при прохождении белого (равно как и любого другого немонахроматического) светового пучка через призму этот пучок разлагается на монохроматические составляющие (см. рис. 29). Материал призмы имеет (в области его нормальной дисперсии) наивысшее значение показателя преломления для самого высокочастотного из монохроматических лучей (в случае исходного белого пучка – для синего луча) и наименьшее значение показателя преломления для самого высоко-

¹⁹ Конкретные составы стекол основных типов российского каталога рассматриваются в другом разделе дисциплины.

частотного из них (в случае исходного белого пучка – для красного луча):

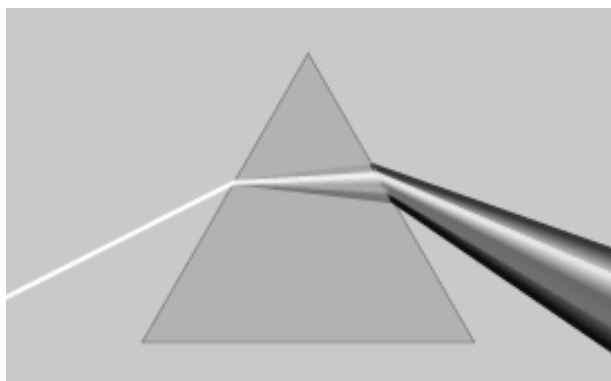


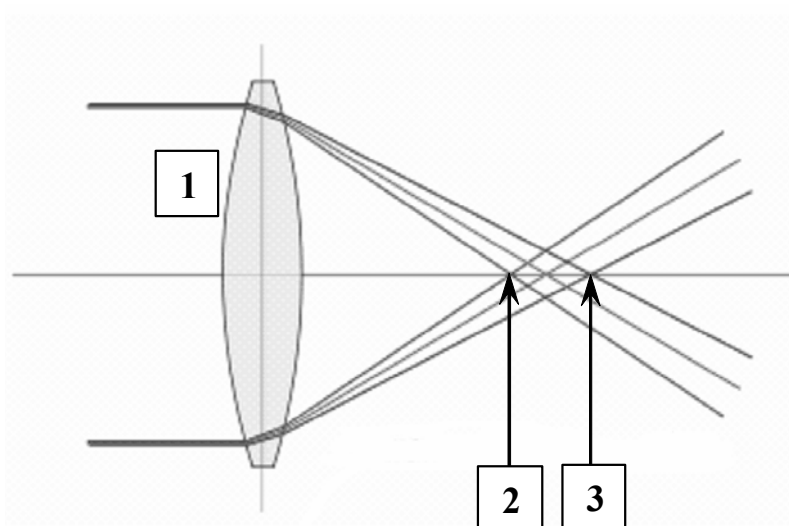
Рис. 29. Разложение белого светового пучка при прохождении через призму на монохроматические составляющие.

Верхняя и нижняя половины положительной (собирающей) линзы, которые могут быть представлены как совокупности бесконечно тонких призм, также разлагают пучок белого света на монохроматические составляющие. Соответственно положения точек фокусов линзы на ее оптической оси для разных монохроматических лучей не совпадают. Фокальные плоскости для синего и красного лучей занимают крайние положения, а остальные фокальные плоскости располагаются между ними (см. рис. 30а). В результате на экране, помещенном в любую из фокальных плоскостей, наблюдается не точка, а цветной кружок, причем распределение цветов радуги в кружке зависит от выбора конкретной фокальной плоскости (см. рис. 30б). На рис. 30б показан вид картины на экране, помещенном в фокальную плоскость желтого луча. Для положения экрана в точке 2 рис. 30а будет наблюдаться кружок с синей центральной точкой и красным наружным кругом, а для положения экрана в точке 3 - кружок с красной центральной точкой и синим наружным кругом.

Вышеизложенные эффекты называются **хроматическими абберациями** (см., например, [27]). Различают хроматические абберации положения (несовпадение фокальных плоскостей для лучей разных длин волн) и увеличения (вытекающее из предыдущего несоответствие величины изображения для лучей разных длин волн).

В двухлинзовом объективе, включающем положительную (собирающую) и отрицательную (рассеивающую) линзы, хроматизм положения для лучей двух длин волн (обычно для длин волн синего и красного лучей) может быть устранен; такое устранение оказывается возможным за счет следующего. Синий луч, в максимальной степени собираемый положительной линзой, затем в максимальной же степени рассеивается отрицательной линзой. Для красного луча ситуация оказывается обратной: он в минимальной степени и собирается, и рассеивается этими линзами.

а:



б:

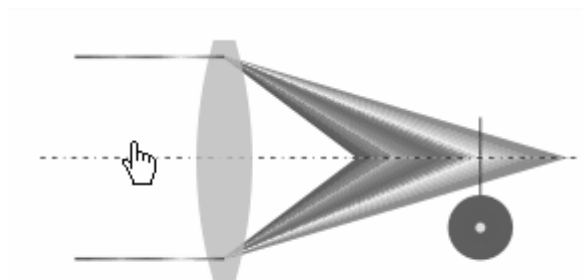


Рис. 30. Разложение параллельного пучка белого света при прохождении через линзу.
а. Ход синего, зеленого и красного лучей. 1- линза, на которую падает исходный белый пучок, 2 и 3 - положения точек фокусов на оптической оси линзы для синего и красного лучей соответственно.
б. Полный конус цветных лучей, формируемый линзой, и цветной кружок на экране, помещенном в фокальную плоскость желтого луча.

Это позволяет путем подбора оптических характеристик материалов линз и радиусов кривизны их поверхностей добиться совмещения положений фокусов для синего и красного лучей в одной и той же точке (рис. 31а).
Условие устранения хроматизма положения тонкого двухлинзового объектива записывается так:

$$\frac{\varphi_1}{\nu_1} + \frac{\varphi_2}{\nu_2} = 0, \quad (7.3.1)$$

где φ_1 и φ_2 - оптические силы ($\varphi = 1/f'$, f' - фокусное расстояние) положительной и отрицательной линз и ν_1 и ν_2 - коэффициенты дисперсии этих линз.

Что произойдет, если использовать для положительной и отрицательной линз оптические материалы с близкими коэффициентами дисперсии? В этом случае выполнение условия (7.3.1) требует, чтобы оптические силы линз также были близкими. Это вело бы к почти полному погашению собирающего действия положительной линзы рассеивающим действием отрицательной линзы. Иначе говоря, суммарное фокусное расстояние двухлинзового объектива стремилось бы к бесконечности (а, следовательно, этот объектив по своему действию на световой поток приближался бы к случаю плоскопараллельной пластинки). Таким образом, для обеспечения возможности выбора требуемого фокусного расстояния двухлинзового объектива нужно использовать отрицательную линзу с существенно меньшей оптической силой по сравнению с положительной. Согласно условию (7.3.1) это означает, что и коэффициент дисперсии материала отрицательной линзы должен быть существенно ниже коэффициента дисперсии материала положительной линзы. Поэтому для ахроматизации линзовых систем (то есть исправления хроматических aberrаций в этих системах) для положительных линз всегда выбираются материалы типа крон, а для отрицательных линз – типа флинт. Выбор подходящих пар крон – флинт удобно осуществлять с помощью диаграммы Аббе.

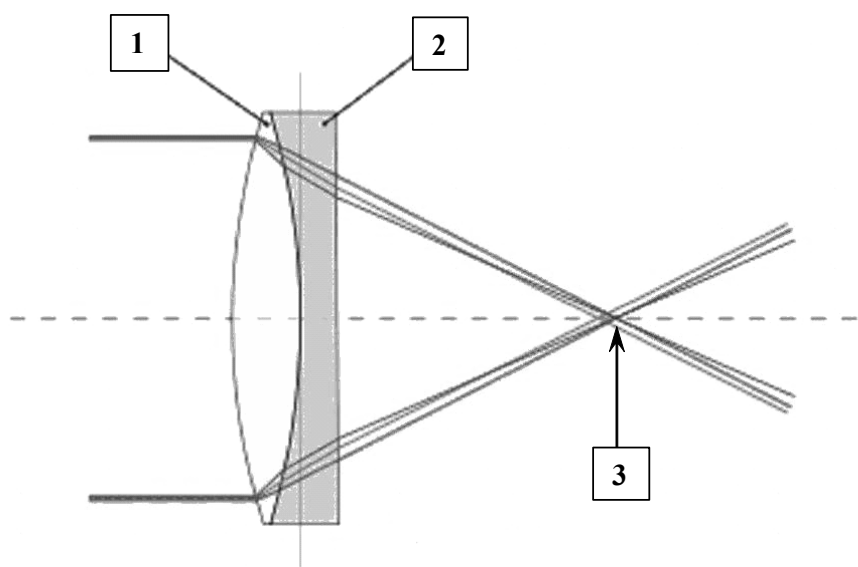
Двухлинзовый объектив с исправленными таким образом хроматическими aberrациями для синего и красного лучей называется простым ахроматом. Простой ахромат – это еще очень несовершенный объектив. Как видно из вышеизложенного, в простом ахромате фокальные плоскости совмещены только для синего и красного лучей, а положения фокальных плоскостей для остальных монохроматических лучей продолжают отличаться. Поэтому на экране, помещенном в эту фокальную плоскость, наблюдается не точка, а опять-таки цветной кружок из желтого, зеленого и т. д. лучей, хотя и меньшего размера, чем в случае одной линзы. Этот цветной кружок принято называть **вторичным спектром** (см. рис. 31б). Проблема устранения вторичного спектра кратко рассматривается в следующем параграфе.

7.4. Частные дисперсии и относительные частные дисперсии

Как следует из вышеизложенного в параграфах 3.1 и 4.2, точная форма кривой дисперсии показателя преломления достаточно сложна. Кроме того, эта форма для каждого конкретного оптического материала определяется параметрами свойственного только ему набора осцилляторов и поэтому в какой-то степени варьирует от одного оптического материала к другому (и тем более – от одного типа стекол к другому). Следовательно, такие сложные кривые не могут быть детально охарактеризованы с помощью всего лишь трех точек n_{λ_1} , n_{λ_2} и n_{λ_3} , используемых для рассмотренных выше основных оптических характеристик – главного

показателя преломления n_{λ_1} , средней дисперсии $n_{\lambda_2} - n_{\lambda_3}$ и коэффициента дисперсии ν_{λ_1} . В частности, возможны ситуации, когда значения этих оптических характеристик двух материалов практически совпадают, а значения показателя преломления при других длинах волн различаются в достаточной степени. Поэтому наряду с основными оптическими характеристиками в практике применения оптических материалов существенную роль играют и другие оптические характеристики – так называемые **частные дисперсии** и **относительные частные дисперсии**. Они служат для детализации изменений показателя преломления материала с длиной волны.

а:



б:

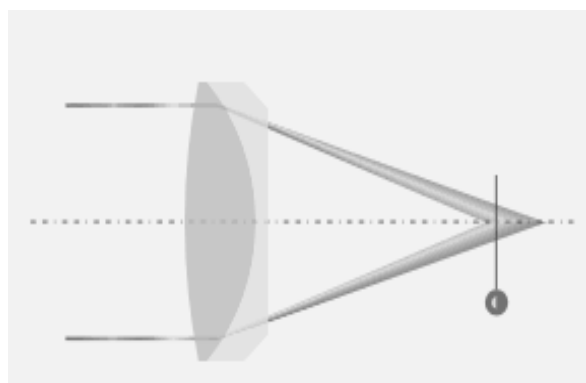


Рис. 31. Двухлинзовый объектив с исправленными хроматическими aberrациями для длин волн синего и красного лучей (простой ахромат).

а. Ход синего, зеленого и красного лучей. 1 - положительная (собирающая) линза из материала типа крон, 2 - отрицательная (рассеивающая) линза из материала типа флинт, 3 - положения совмещенной точки фокусов для синего и красного лучей.

б. Вторичный спектр (остаточный цветной кружок меньшего диаметра, не содержащий синего и красного лучей) на экране, помещенном в фокальную плоскость желтого луча.

Частные дисперсии – это разности $n_{\lambda_4} - n_{\lambda_5}$ двух значений показателя преломления при некоторых произвольно выбранных длинах волн λ_4 и λ_5 , не совпадающих с λ_2 и λ_3 (как правило, ширина спектральных интервалов $\lambda_4 - \lambda_5$ существенно меньше, чем ширина интервала λ_2 и λ_3).

Относительные частные дисперсии $P_{\lambda_4\lambda_5}$ – это отношения частных дисперсий к средней дисперсии:

$$P_{\lambda_4\lambda_5} = \frac{n_{\lambda_4} - n_{\lambda_5}}{n_{\lambda_2} - n_{\lambda_3}}. \quad (7.4.1)$$

Значения частных и/или относительных частных дисперсий также учитываются и при выборе материалов для совершенных оптических систем, и при их расчете. Наиболее важную роль для практики играют частная дисперсия для синего участка спектра $n_g - n_F$ или $n_g - n_{F'}$ (здесь n_g - показатель преломления для фиолетовой g-линии ртути) и соответствующая ей относительная частная дисперсия P_{gF} (или $P_{g F'}$), поскольку в пределах именно этого участка показатель преломления материала изменяется с длиной волны наиболее значительно.

7.5. Правило Аббе. Нормальная прямая и "особые" стекла.

Для наглядного представления специфики относительных частных дисперсий различных оптических материалов Эрнстом Аббе была предложена диаграмма «относительная частная дисперсия – коэффициент дисперсии». Эту диаграмму не принято называть именем автора, чтобы отличать ее от описанной выше диаграммы Аббе. Для участка $\lambda_g - \lambda_F$ пример диаграммы $P_{gF} - \nu_d$ из современного каталога оптических стекол фирмы Шотт представлен на рис. 32.

Эрнстом Аббе было показано, что точки оптических стекол на любой диаграмме $P_{\lambda_4\lambda_5} - \nu_{\lambda_1}$ в основном группируются вокруг некоторой прямой, получившей название «**нормальной прямой**». Такая нормальная прямая для диаграммы $P_{gF} - \nu_d$ представлена на рис. 32. Тенденцию группировки точек оптических материалов вокруг нормальных прямых на диаграммах $P_{\lambda_4\lambda_5} - \nu_{\lambda_1}$ принято называть **правилом Аббе**. Оптические материалы, достаточно хорошо подчиняющиеся правилу Аббе (а именно те, точки которых отклоняются от нормальных прямых на величину $|\Delta \nu_{\lambda_1}| \leq 3.0$), принято называть «нормальными». Сравнительно немногочисленные оптические материалы, точки которых отклоняются от нормальных прямых на величину $|\Delta \nu_{\lambda_1}| > 3.0$, принято называть «особыми» (в зарубежных каталогах – "abnormal").

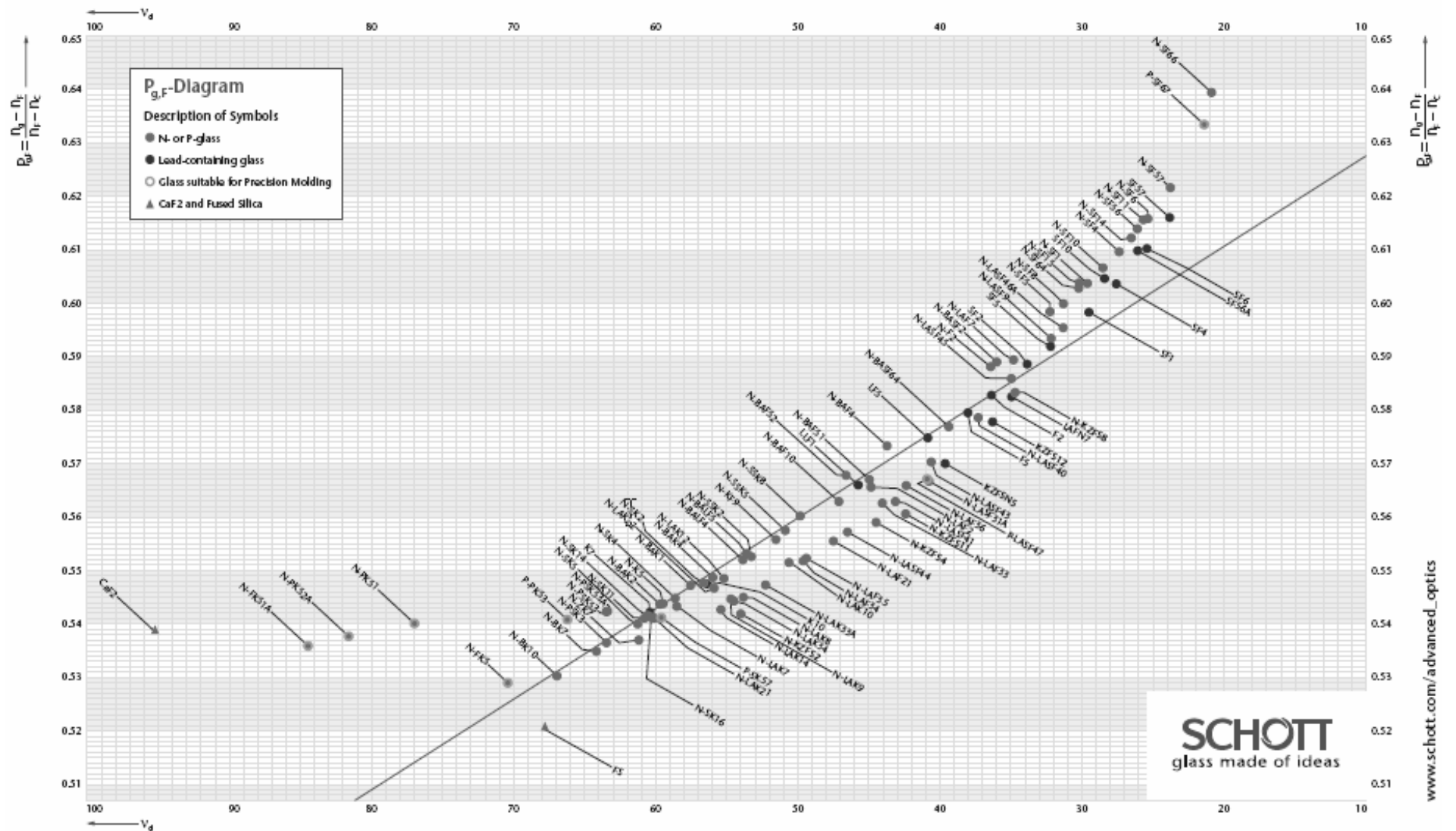


Рис. 32. Диаграмма P_{gF} - v_d из современного каталога оптических стекол фирмы Шотт.

Используя символы относительных частных дисперсий, значение упоминавшегося в предыдущем параграфе вторичного спектра Δs тонкого двухлинзового объектива можно оценить по формуле

$$\Delta s = f' \cdot \frac{P_1 - P_2}{v_1 - v_2}, \quad (7.5.1)$$

где f' - фокусное расстояние объектива, а индексы 1 и 2 относятся к относительным частным дисперсиям и коэффициентам дисперсии оптических материалов первой и второй линз.

Отношение $\frac{P_1 - P_2}{v_1 - v_2}$ в формуле (7.5.1) есть не что иное, как тангенс угла

наклона нормальной прямой на диаграмме $P_{\lambda_4 \lambda_5} - v_{\lambda_1}$, то есть величина постоянная для данной диаграммы. Отсюда следует практически важный вывод: для любой пары «нормальных» оптических материалов, точки которых лежат вокруг нормальной прямой, значение вторичного спектра Δs также есть величина практически постоянная, и ее нельзя заметно уменьшить, выбирая какие угодно сочетания таких материалов. Таким образом, ахроматизацию объектива для более чем двух длин волн (то есть уменьшение вторичного спектра Δs) возможно осуществить лишь за счет использования «особых» оптических материалов, точки которых достаточно существенно отклоняются от нормальной прямой. Только в этом случае можно увеличить знаменатель формулы (7.5.1), не увеличивая одновременно ее числитель (или уменьшить числитель, не уменьшая знаменатель), и тем самым снизить значение Δs .

Какие же оптические материалы являются «нормальными», какие - «особыми», и какими физическими, химическими или иными причинами обуславливается попадание материала в число «нормальных» или «особых»?

Достаточно давно были разработаны два типа «особых» оптических стекол, объединяемые собирательными терминами «лангкроны» (кроны с увеличенными относительными частными дисперсиями) и «курцфлинты» (флинты с уменьшенными относительными частными дисперсиями). Приставки «ланг-» и «курц-» происходят от немецких слов, обозначающих «длинный» и «короткий» соответственно. До сравнительно недавнего времени в каталоге фирмы Шотт сохранялись некоторые «особые» кроны и флинты с соответствующими обозначениями их типов – LgK, LgSK, KzF, KzFS. В российском каталоге «особые» кроны и флинты обозначались символами ОК и ОФ соответственно. В дальнейшем оказалось, что «особые» свойства являются неотъемлемой чертой оптических стекол некоторых новых типов. В частности, все стекла каталога фирмы Шотт типов LaK, LaF и LaSF и российские стекла типов СТК и ТБФ с достаточно высоким содержанием окиси лантана являются курцфлинтами. Как видно из рис. 32, точки стекол, отклоняющихся от

нормальной прямой в сторону более высоких значений относительной частной дисперсии (лангкронов), располагаются в области очень высоких значений коэффициента дисперсии, а стекла, отклоняющиеся от нормальной прямой в сторону более низких значений относительной частной дисперсии (курцфлинтов) - в области средних значений коэффициента дисперсии. Кроме них, имеются также немногочисленные стекла, отклоняющиеся от нормальной прямой в сторону более высоких значений относительной частной дисперсии (лангфлинты) и при этом лежащие в области очень низких значений коэффициента дисперсии.

Среди «особых» стекол самый большой интерес для конструкторов оптических систем представляют «особые» кроны (лангкроны) с наиболее высокими значениями коэффициента дисперсии и, тем более, оптические кристаллы ряда фторидов (NaF , CaF_2 , SrF_2 и BaF_2), так как именно они характеризуются максимальными отклонениями относительных частных дисперсий P_{gF} от нормальных прямых. Рекордсменом здесь является кристалл флюорита (фтористого кальция) с $n_d \approx 1.43$ и $\nu_d \approx 95$, для которого значение $\Delta \nu_d$ на участке $\lambda_g - \lambda_F$ составляет $\approx +22.4$. Ряд фторофосфатных и чисто фторидных «особых» кронов (включая уже упоминавшееся стекло N-FK56 из каталога фирмы Шотт) разрабатывались именно с целью максимально приблизить их оптические характеристики к свойственным флюориту и тем самым получить стеклообразные заменители последнего.

Отклонения «особых» флинтов (курцфлинтов) от нормальной прямой не столь значительны ($-3 > \Delta \nu_d \geq -7.5$). Никакой спецификой химического состава они не обладают.

«Особые» флинты с повышенными ($\Delta \nu_d \leq +16$) значениями относительной частной дисперсии (лангфлинты) – это либо тяжелые и сверхтяжелые флинты с максимальным содержанием окиси свинца, либо титановые флинты с высоким содержанием окиси титана.

Таким образом, расположение «особых» стекол на диаграмме «относительная частная дисперсия – коэффициент дисперсии» следует, строго говоря, не нормальной прямой, а некоторой кривой с очень большим радиусом кривизны. Как было показано путем моделирования значений оптических характеристик с помощью аналитической модели диэлектрической проницаемости стекол [29], геометрическим местом точек оптических стекол на этой диаграмме является не прямая, а отрезок гиперболы, которая пересекает нормальную прямую в двух точках. Поэтому «особые» свойства значительной части «особых» стекол (в том числе всех курцфлинтов) определяются чисто математическими факторами (попаданием точки на диаграмме «относительная частная дисперсия – коэффициент дисперсии» в ту или иную зону гиперболы) и не связаны напрямую с особенностями их химического состава и/или структуры. Разброс точек стекол вокруг гиперболы, являющейся их

геометрическим местом, обусловлен в первую очередь вариациями вкладов колебательных возбуждений (с собственными частотами, лежащими в среднем ИК диапазоне) в значения диэлектрической проницаемости при частотах видимого диапазона. Особенностью вышеупомянутых фторидных кристаллов и фторсодержащих лангкранов являются аномально низкие значения вкладов колебательных возбуждений, что и определяет их еще более высокие относительные частные дисперсии по сравнению с ожидаемыми для такой гиперболы.

7.6. Нормируемые и справочные характеристики качества оптического стекла

Впервые полученный однородный материал с точно измеренными значениями оптических характеристик еще не может считаться полноценным оптическим материалом. Для обеспечения перспектив его практического применения необходимо стандартизовать значения его оптических и технологических характеристик и соответственно оценить допускаемые пределы их разброса от синтеза (варки или плавки) к синтезу. Все характеристики оптических материалов делятся с точки зрения стандартизации на **нормируемые** и **справочные**. Нормируемые характеристики – это те, которые контролируются непосредственно на производстве для каждой партии материала. Ввиду принципиальных различий технологии синтеза и сфер применения оптических кристаллов разных типов виды нормируемых характеристик и системы их контроля могут существенно варьировать от кристалла к кристаллу. Наиболее унифицированная и подробная система контроля нормируемых характеристик развита для оптических стекол, которая и будет кратко рассмотрена ниже.

Нормируемыми характеристиками оптических стекол принято считать следующие:

- отклонение главного показателя преломления конкретной варки стекла от его номинального значения;
- отклонение средней дисперсии (или коэффициента дисперсии) конкретной варки стекла от номинального значения;
- однородность партии заготовок стекла по показателю преломления;
- однородность партии заготовок стекла по средней дисперсии (или коэффициенту дисперсии);
- оптическая однородность;
- бессвильность;
- двойное лучепреломление;
- пузырность;
- интегральный коэффициент ослабления (только в России).

Для каждой нормируемой характеристики устанавливается свой набор классов и/или категорий качества. Численные значения характеристик, соответствующих определенным классам/категориям качества, периодически изменяются в направлении ужесточения требований, поэтому детальное рассмотрение всех численных значений характеристик, принятых на данный момент, нецелесообразно. Зато необходимо знать, что способы контроля конкретных нормируемых характеристик и соответствующие классы/категории качества оптических стекол в России и ведущих странах-производителях (Германии и Японии) во многом различаются (следствие технологической изоляции России в период советского строя). В некоторых случаях это требует специальных комментариев (см. ниже).

Необходимость контроля **отклонений главного показателя преломления и средней дисперсии или коэффициента дисперсии от их номинальных значений**, закрепленных в соответствующей нормативной и технической документации, обусловлена тем, что малые вариации (а) влагосодержания и гранулометрического состава исходных компонентов и (б) температур варки и отжига и длительности этих процессов, не выходящие за технологически обусловленные пределы, а также вариации атмосферной влажности обуславливают некоторые вариации составов сваренных стекол, влияющие на значения их оптических характеристик. Для контроля этих характеристик производятся измерения значений показателя преломления каждой варки конкретного стекла при вышеупомянутых опорных длинах волн λ_1 , λ_2 и λ_3 на образцах в виде призм с использованием гониометров различных марок. Допускаемые отклонения главного показателя преломления и средней дисперсии или коэффициента дисперсии, соответствующие определенному классу/категории качества, различаются в зависимости от прикладной задачи, решаемой с применением стекол данной категории качества, и общего уровня требований к качеству, установленных фирмой или страной-производителем. Российским каталогом 1990 года (позднейшим из имеющихся) были установлены пять категорий качества, соответствующих значениям отклонений от $\pm 2 \times 10^{-4}$ до $\pm 20 \times 10^{-4}$ для главного показателя преломления и от $\pm 2 \times 10^{-5}$ до $\pm 20 \times 10^{-5}$ для средней дисперсии. В современном каталоге фирмы Шотт даются три категории качества для отклонений главного показателя преломления (от $\pm 2 \times 10^{-4}$ до $\pm 5 \times 10^{-4}$ для стекол с показателем преломления до 1.83 и вдвое больше для стекол с показателем преломления свыше 1.83) и четыре категории качества для отклонений коэффициента дисперсии, выражаемых в процентах от самой величины (от $\pm 0.2\%$ до $\pm 0.8\%$).

Две последующих характеристики - **однородность партии заготовок стекла по показателю преломления и однородность партии заготовок стекла по средней дисперсии (или коэффициенту дисперсии)** - требуют

пояснения. Дело в том, что для крупных партий заготовок, используемых в массовом производстве каких-либо оптических систем, количество стекла одной варки просто недостаточно. Поэтому производителям приходится составлять такие партии из стекла нескольких варок, подбирая эти варки возможно ближе по их оптическим характеристикам. Некоторые неизбежные различия этих варок по отклонениям показателя преломления и средней дисперсии от номинальных значений вносят дополнительный разброс, который и контролируется с помощью такого понятия, как «однородность партии заготовок».

Оптическая однородность (неоднородность показателя преломления) до сих пор оценивается и нормируется зарубежными фирмами и российскими производителями существенно различным образом. Международный стандарт ISO10110 предусматривает прямой экспериментальный контроль неоднородности показателя преломления и устанавливает шесть классов неоднородности показателя преломления, перечисленных в табл. 4.

Таблица 4.

Класс	Допустимая разность значений показателя преломления, $\Delta n \times 10^6$
0	± 50
1	± 20
2	± 5
3	± 2
4	± 1
5	± 0.5

Прямой контроль неоднородности показателя преломления осуществляется с помощью интерферометров различных конструкций, в которых плоский волновой фронт проходит через образец один раз (интерферометры типа Маха-Цендера) или два раза (интерферометры типов Zaiga, Майкельсона). Неоднородность показателя преломления Δn выражается величиной деформации плоского волнового фронта (волновой аберрацией) N , пересчитываемой в разность значений показателя преломления Δn при однократном прохождении световой волны через образец по уравнению (7.6.1) и при двукратном - по уравнению (7.6.2):

$$\Delta n = N_1 \lambda / d. \quad (7.6.1)$$

$$\Delta n = N_2 \lambda / 2d. \quad (7.6.2),$$

Здесь $N_1 = N_2 / 2$, λ – длина волны и d – толщина образца.

Поверхности поверяемых заготовок оптического материала обрабатываются в соответствии с требованиями, зафиксированными в методиках измерений на конкретных интерферометрах. Как правило, поверхности полируются и должны удовлетворять высоким требованиям как по плоскостности, так и по местным ошибкам.

Таким образом, прямой контроль неоднородности показателя преломления представляет собой сложный, длительный и трудоемкий процесс. В связи с этим в России он до настоящего времени в производственных условиях не применялся; вместо него использовалась система косвенных оценок.

Известно, что в целом неоднородность показателя преломления создается волновыми аберрациями, обусловленными (а) так называемой структурной неоднородностью показателя преломления (то есть вариациями собственной структуры стекла по объему), (б) неоднородностью показателя преломления из-за остаточных термоупругих напряжений, не устраненных при отжиге и (в) неоднородностью показателя преломления из-за свилей - прозрачных дефектов с несколько отличающимся (не более чем на $\pm 3 \cdot 10^{-3}$) показателем преломления, появление которых обусловлено взаимодействием расплава стекла со стенками варочного сосуда и избирательным улетучиванием отдельных компонентов. Российскими исследователями и производителями оптических стекол было показано, что отсутствие структурной неоднородности показателя преломления всех стекол, кроме кварцевого стекла (и, как выяснилось позднее, титансодержащих флинтгов), может обеспечиваться соблюдением технологического регламента их отжига. Поэтому гарантией автоматического соблюдения однородности показателя преломления считалось обеспечение качества стекла по двум следующим нормируемым характеристикам – бессвильности и двойному лучепреломлению.

Бессвильность (нормируемая характеристика качества стекла по свилям, принятая в России) подразумевает отсутствие свилей грубее первой и/или второй категорий, установленных стандартом (ГОСТ 3521- 81(89)). За рубежом свильность стекла также нормируется, но иначе: согласно международный стандарт ISO10110 устанавливает пять классов свильности в зависимости от суммарной эффективной площади свилей в оптической детали. И российские производители оптических стекол, и фирма Шотт осуществляют контроль свилей диффракционно-теневым методом на установке с малой точечной диафрагмой. В США принята несколько иная методика, уступающая по точности диффракционно-тенивому методу.

Из вышеизложенного следует, что для обеспечения конкурентоспособно-

сти на международном рынке российские производители оптических стекол должны будут в ближайшее время осуществить гармонизацию внутренних российских стандартов по неоднородности показателя преломления и бессвильности с международными стандартами ISO (International Standard Organization). Количественные оценки бессвильности и двойного лучепреломления (см. ниже) допускают пересчет в единицы неоднородности показателя преломления и поэтому такая гармонизация возможна. Однако соответствующие гармонизованные российские стандарты существуют пока лишь в виде проектов.

Двойное лучепреломление, измеряемое на поляриметрах в направлениях наименьшего и наибольшего размера заготовки и выражаемое в единицах удельной разности хода лучей (нм/см), характеризует деформацию волнового фронта за счет остаточных термоупругих напряжений. Российским каталогом 1990 года были установлены пять категорий качества по двойному лучепреломлению, соответствующих значениям удельной разности хода от 2 до 50 нм/см для стекол со значениями оптического коэффициента напряжений (коэффициента Брюстера) от 2.0×10^{-12} до 2.8×10^{-12} Па⁻¹. Значение самой деформации волнового фронта может быть вычислено из данных измерений удельной разности хода лучей с использованием фотоупругих постоянных материала и его оптического коэффициента напряжений.

Пузырность характеризует качество стекла по наличию не только самих пузырей, но и непрозрачных включений («каменей»), которые учитываются точно так же, как и пузыри. Имеются различия между способами контроля пузырности по российскому и международному стандартам. В российском каталоге 1990 года качество стекла по пузырности характеризовалось шестью классами (в зависимости от числа пузырей размером свыше 0.03 мм в 1 кг стекла) и девятью категориями (в зависимости от максимального допускаемого диаметра пузыря). Международный стандарт ISO10110 устанавливает категории качества стекла по пузырности в зависимости от суммарной эффективной площади пузырей и включений (в мм²), присутствующих в 100 см³ стекла. Эти различия могут быть достаточно легко гармонизованы.

В российской нормативной и технической документации по стеклу **интегральный коэффициент ослабления** в видимом диапазоне рассчитывается по значениям спектрального (описанного выше в параграфе 2.3) коэффициента ослабления и кривой чувствительности человеческого глаза для так называемого источника А²⁰.

²⁰ Стандартные источники белого света различаются по их цветовой температуре. Источник А соответствует цветовой температуре прямого солнечного излучения. Цветовая температура источника В соответствует рассеянному излучению неба.

В современном каталоге оптических стекол фирмы Шотт, отличающихся очень низкими потерями света, характеристики этих потерь (коэффициент внутреннего пропускания при 400 нм и так называемый цветной код) являются справочными, а не нормируемыми (см. ниже). По специальному запросу могут поставляться стекла с уменьшенными значениями коэффициента внутреннего пропускания.

Справочные характеристики оптических материалов – это те, которые измеряются только однажды для некоторой серии варок или плавков и не контролируются на производстве для каждой партии материала. Их значения, усредненные по серии измерений, приводятся в справочной документации (каталогах). Считается, что относительная стабильность справочных характеристик гарантируется постоянством состава материала. К числу справочных относятся все представляющие практический интерес свойства оптических материалов за исключением тех, которые вошли в число нормируемых. Из числа оптических свойств к справочным относятся:

- точные значения показателя преломления при многочисленных длинах волн УФ, видимого и ближнего ИК диапазонов;
- значения коэффициентов дисперсионной формулы, описывающей всю совокупность точных значений показателя преломления;
- значения средней дисперсии и коэффициента дисперсии при иных вариантах выбора опорных точек λ_1 , λ_2 и λ_3 , чем принятый в конкретном каталоге;
- значения частных дисперсий и относительных частных дисперсий для самых различных областей длин волн УФ, видимого и ближнего ИК диапазонов;
- значения отклонений Δn_{λ_1} и $\Delta P_{\lambda_4 \lambda_5}$ от нормальных прямых для ряда областей длин волн;
- значения коэффициента внутреннего пропускания для многочисленных длин волн УФ, видимого и ближнего ИК диапазонов.

Литература

- [1] Гарбуни М. Физика оптических явлений, М.: *Машиностроение*, 1967. – 517 с.
- [2] Борн М., Вольф Э. Основы оптики. - М.: *Наука*, 1970. – 855 с.
- [3] Мосс Т.С. Оптические свойства полупроводников. М.: *Наука*, 1965. – 317 с.
- [4] Ландсберг Г.С. Оптика. Л.: *Наука*, 1982. – 615 с.
- [5] Бонч-Бруевич В.Л., Звягин И.Р., Кайпер Р., Миронов А.Г., Эндерлин Р., Эссер Б. Электронная теория неупорядоченных полупроводников, М.: *Наука*, 1981. – 377 с.
- [6] Филлипс Дж. Оптические спектры твердых тел. М.: *Наука*, 1970. – 287 с.
- [7] Накамото К. Инфракрасная спектроскопия. М.: *Наука*, 1970. – 287 с.
- [8] Efimov A.M. Optical Constants of Inorganic Glasses. Boca Raton, N. Y., etc.: *CRC Press*, 1995. – 202 с. (chaps. 1-3, 5).
- [9] Mott N.F., Davis E.A. Electronic Processes in Non-Crystalline Materials. Oxford: *Clarendon Press*, 1979. – 604 p.
- [10] Соколов В.В. Экситонные спектры MgO. // Неорганические Материалы. – 2004. – Т. 40. – № 11. – С. 1333-1336.
- [11] Силинь А.Р., Трухин А.Н. Точечные дефекты и элементарные возбуждения в кристаллическом и стеклообразном SiO₂. Рига: *Зинатне*, 1985. – 198 с.
- [12] Laughlin R. B. Optical absorption edge of quartz. // *Phys. Rev. B*. – 1980. – V. 22. P. 3021-3027.
- [13] S. Califano. Vibrational States. London: *Wiley*, 1976. – 496 p.
- [14] Painter P.C., Coleman M.M., Koenig J.L. The Theory of Vibrational Spectroscopy and Its Applications to Polymeric Materials. N.Y.: *John Wiley*, 1982. – 495 p. (chap. 15).
- [15] Efimov A.M., Pogareva V.G. IR absorption spectra of vitreous silica and silicate glasses: the nature of bands in the 1300 to 5000 cm⁻¹ region. // *Chem. Geology*. – 2006. – V. 229. – P. 198-217.
- [16] Efimov A.M. Quantitative IR spectroscopy: applications to studying glass structure and properties, *J. Non-Crystalline Solids*. – 1996. – V. 203. – P. 1-11.
- [17] Nozieres P., Pines D. // *Phys. Rev.* – 1958. V. 109. – P. 762-781.
- [18] Бацанов С.С. Структурная рефрактометрия. М.: *Высшая школа*, 1976. - 304 с. (главы I, II).
- [19] Spitzer W.G., Kleinman D.A. Infrared lattice bands of quartz// *Phys. Rev.* // 1961. – V. 121. – N 5. – P. 1324–1335.
- [20] Закис Ю.Р. Дефекты в стеклообразном состоянии вещества. Рига: *Зинатне*, 1984. – 202 с.
- [21] Glass'89. Survey Papers XVth Internat. Congress on Glass. Leningrad: *Наука*, 1988. – 560 p.

- [22] Stoneham A.M. Shapes of inhomogeneously broadened resonance lines in solids// Rev. Mod. Phys. – 1969. – V 41. – N 1. – P. 82–108.
- [23] Ефимов А.М., Макарова Е.Г. Дисперсионное уравнение для комплексной диэлектрической проницаемости стеклообразных веществ и дисперсионный анализ их спектров отражения //Физ. хим. стекла. – 1985. – Т. 11, № 4. – С. 385-401.
- [24] Золотарев В.М., Морозов В.Н., Смирнова Е.В. Оптические постоянные природных и промышленных сред. Л.: *Химия*, 1984. – 168 с.
- [25] Бесцветное оптическое стекло. Каталог. ГОИ, Дом Оптики, Москва, 1990.
- [26] http://www.schott.com/optics_devices/english/download/optical_glass_catalog_2005ru.pdf
- [27] http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%A5%D1%80%D0%BE%D0%BC%D0%B0%D1%82%D0%B8%D1%87%D0%B5%D1%81%D0%BA%D0%B0%D1%8F_%D0%B0%D0%B1%D0%B5%D1%80%D1%80%D0%B0%D1%86%D0%B8%D1%8F
- [28] Фельц А. Аморфные и стеклообразные неорганические твердые тела. М.: *Мир*, 1986. – 375 с.
- [29] Ефимов А.М. О природе взаимосвязи между относительной частной дисперсией и коэффициентом дисперсии. Нормальная прямая и особые стекла. // Опт. и спектр. – 1989. – Т. 67. – № 5. – С. 1127-1133.

Андрей Маркович Ефимов

**ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МАТЕРИАЛОВ И МЕХАНИЗМЫ ИХ
ФОРМИРОВАНИЯ**

Учебное пособие

В авторской редакции

Компьютерная верстка

А.М. Ефимов

Заведующая РИО

Н.Ф. Гусарова

Редакционно-издательский отдел Санкт-Петербургского государственного
университета информационных технологий, механики и оптики

Лицензия ИД №00408 от 05.11.99. Отпечатано на ризографе. Тираж 100 экз.

Заказ №

Подписано в печать

2008 г.

Редакционно-издательский отдел

Санкт-Петербургского государственного
университета информационных
технологий, механики и оптики

197101, Санкт-Петербург, Кронверкский пр., 49

