УДК 535.56.01

К ФЕНОМЕНОЛОГИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ ПОГЛОЩАЮЩИХ ОПТИЧЕСКИ АКТИВНЫХ СРЕД

Б. В. Бокуть, А. Н. Сердюков и *В. В. Шепелевич*

Сообщение посвящено развитию феноменологического описания естественной оптической активности в поглощающих кристаллах. Рассмотрение основано на материальных уравнениях, удовлетворяющих принципу симметрии кинетических коэффициентов. Обобщена флуктуационно-диссипационная теорема на рассматриваемый тип сред. Дан анализ энергетических соотношений и граничных условий.

Явления пространственной дисперсии порядка a/λ (естественная оптическая активность), как известно [1, 2], могут быть описаны при учете линейной зависимости электрической индукции от магнитной напряженности и магнитной индукции от электрической напряженности. Идея такого описания естественной оптической активности фактически была реализована в работах [3–5], причем в [3, 6] показана эквивалентность подхода [3–5] и обычного подхода [1], когда члены, ответственные за оптическую активность, включаются в определение электрической индукции.

Настоящее сообщение посвящено дальнейшему развитию феноменологического описания естественной оптической активности [3] при учете поглощения.

1. Материальные уравнения. Будем исходить из материальных уравнений достаточно общего вида

$$\left.\begin{aligned} \mathbf{D}(t) &= \mathbf{E}(t) + \int_0^\infty f(\tau)\,\mathbf{E}(t-\tau)\,d\tau + \int_0^\infty \varphi(\tau)\,\mathbf{H}(t-\tau)\,d\tau, \\ \mathbf{B}(t) &= \mathbf{H}(t) + \int_0^\infty g(\tau)\,\mathbf{H}(t-\tau)\,d\tau + \int_0^\infty \psi(\tau)\,\mathbf{E}(t-\tau)\,d\tau. \end{aligned}\right\} \tag{1}$$

Функции времени $f(\tau)$, $g(\tau)$, $\varphi(\tau)$ и $\psi(\tau)$, определяющиеся электромагнитными свойствами среды, в общем случае являются тензорами второго ранга. При $\tau \to \infty$ на них накладывается обычное условие обращения в нуль ввиду того, что поля $\mathbf{E}$ и $\mathbf{H}$ в достаточно удаленные моменты времени слабо влияют на значения $\mathbf{D}$ и $\mathbf{B}$ в данный момент.

Для монохроматического поля частоты ω уравнения связи (1) представим в виде

$$\mathbf{D} = \varepsilon(\omega)\,\mathbf{E} + \gamma(\omega)\,\mathbf{H}, \quad \mathbf{B} = \mu(\omega)\,\mathbf{H} + \beta(\omega)\,\mathbf{E}, \tag{2}$$

где тензоры $\varepsilon(\omega)$ и $\mu(\omega)$ выражаются через $f(\tau)$ и $g(\tau)$ обычным образом [1]

$$\varepsilon_{ik}(\omega) = \delta_{ik} + \int_0^\infty f_{ik}(\tau)\,e^{i\omega\tau}d\tau, \quad \mu_{ik}(\omega) = \delta_{ik} + \int_0^\infty g_{ik}(\tau)\,e^{i\omega\tau}d\tau,$$

а псевдотензоры $\gamma(\omega)$ и $\beta(\omega)$ имеют следующий вид:

$$\gamma_{ik}(\omega)=\int\limits_0^\infty \varphi_{ik}(\tau)\, e^{i\omega\tau} d\tau, \quad \beta_{ik}(\omega)=\int\limits_0^\infty \psi_{ik}(\tau)\, e^{i\omega\tau} d\tau. \tag{3}$$

В дальнейшем будем полагать, что среда лишена магнитной структуры. В шестимерных обозначениях

$$F=\begin{pmatrix}\mathbf{D}\\ \mathbf{B}\end{pmatrix}, \quad X=\begin{pmatrix}\mathbf{E}\\ \mathbf{H}\end{pmatrix}, \quad \sigma=\begin{pmatrix}\varepsilon & \gamma\\ \beta & \mu\end{pmatrix}$$

$F_a=D_a$, $X_a=E_a$ при $a=1, 2, 3$; $F_a=B_{a-3}$, $X_a=H_{a-3}$ при $a=4, 5, 6$; $\sigma_{ab}=\varepsilon_{ab}$ при $a, b=1, 2, 3$; $\sigma_{ab}=\mu_{a-3,\, b-3}$ при $a, b=4, 5, 6$; $\sigma_{ab}=\gamma_{a-3,\, b}$ при $a=4, 5, 6$, $b=1, 2, 3$; $\sigma_{ab}=\beta_{a,\, b-3}$ при $a=1, 2, 3$, $b=4, 5, 6$) соотношения (2) запишутся в форме

$$F_a=\sigma_{ab} X_b. \tag{2a}$$

При этом изменение энергии в единицу времени в переменном электромагнитном поле будет иметь вид

$$\frac{1}{4\pi}\int\left(\mathbf{E}\frac{\partial\mathbf{D}}{\partial t}+\mathbf{H}\frac{\partial\mathbf{B}}{\partial t}\right)dV=\frac{1}{4\pi}\int X_a\frac{\partial F_a}{\partial t}\,dV.$$

Обобщая рассмотрение [1] (§ 76) на случай связи (2a) из принципа симметрии кинетических коэффициентов получаем

$$\varepsilon=\tilde{\varepsilon}, \quad \mu=\tilde{\mu}, \quad \gamma=-\tilde{\beta} \tag{4}$$

(тильда означает транспонирование). Знак минус в последнем равенстве обусловлен известным различием в поведении векторов **E** и **H** при изменении знака времени (см. [1], § 88).

Принимая во внимание (4), перепишем материальные уравнения (2) следующим образом:

$$\mathbf{D}=\varepsilon(\omega)\,\mathbf{E}+\gamma(\omega)\,\mathbf{H}, \quad \mathbf{B}=\mu(\omega)\,\mathbf{H}-\tilde{\gamma}(\omega)\,\mathbf{E}. \tag{5}$$

Таким образом, в данном подходе явление оптической активности описывается одним, вообще говоря комплексным, псевдотензором второго ранга. В рамках микротеории соотношения вида (5) были получены в [7, 8].

2. Энергетические соотношения. С использованием (4), (5) аналогично [1] найдем величину, определяющую скорость диссипации электромагнитной энергии в единице объема среды,

$$Q=\frac{i\omega}{16\pi}\{\mathbf{E}^*(\varepsilon^*-\varepsilon)\,\mathbf{E}+\mathbf{H}^*(\mu^*-\mu)\,\mathbf{H}+\mathbf{E}(\gamma+\gamma^*)\,\mathbf{H}^*-\mathbf{E}^*(\gamma+\gamma^*)\,\mathbf{H}\}. \tag{6}$$

Очевидно, поглощение энергии в среде, описывающейся материальными уравнениями (5), будет определяться наряду с мнимой частью тензоров ε и μ также вещественной частью тензора γ. Требование отсутствия поглощения в областях прозрачности вещества поэтому сведется к условиям

$$\varepsilon^*=\varepsilon=\tilde{\varepsilon}, \quad \mu^*=\mu=\tilde{\mu}, \quad \gamma=-\gamma^*=-\tilde{\beta}. \tag{7}$$

При выполнении условий (7) оказывается возможным определить энергию электромагнитного поля. Для этого рассмотрим квазимонохроматическое поле $\mathbf{E}=\mathbf{E}_0(t)\exp(-i\omega t)$, $\mathbf{H}=\mathbf{H}_0(t)\exp(-\omega t)$. Разлагая амплитуды $\mathbf{E}_0(t)$, $\mathbf{H}_0(t)$ в ряд Фурье, учитывая медленность их изменения во времени и производя обратное суммирование Фурье-компонент аналогично [1], получим

$$\dot{\mathbf{D}}=-i\omega\varepsilon\mathbf{E}+\frac{d(\omega\varepsilon)}{d\omega}\dot{\mathbf{E}}_0(t)\,e^{-i\omega t}-i\omega\gamma\mathbf{H}+\frac{d(\omega\gamma)}{d\omega}\dot{\mathbf{H}}_0 e^{-i\omega t},$$

$$\dot{\mathbf{B}}=-i\omega\mu\mathbf{H}+\frac{d(\omega\mu)}{d\omega}\dot{\mathbf{H}}_0(t)\,e^{-i\omega t}+i\omega\tilde{\gamma}\mathbf{E}-\frac{d(\omega\tilde{\gamma})}{d\omega}\dot{\mathbf{E}}_0 e^{-i\omega t}.$$

Подставляя эти соотношения в формулу для скорости изменения плотности электромагнитной энергии

$$\frac{dw}{dt}=\frac{1}{16\pi}(\mathbf{E}\dot{\mathbf{D}}^*+\mathbf{E}^*\dot{\mathbf{D}}+\mathbf{H}\dot{\mathbf{B}}^*+\mathbf{H}^*\dot{\mathbf{B}})$$

и учитывая (5), (7), найдем среднее значение плотности энергии электромагнитного поля в среде

$$\bar{w}=\frac{1}{16\pi}\left\{\frac{d(\omega\varepsilon_{ik})}{d\omega}E_i^*E_k+\frac{d(\omega\mu_{ik})}{d\omega}H_i^*H_k+\frac{d(\omega\gamma_{ik})}{d\omega}(E_i^*H_k-E_iH_k^*)\right\}. \tag{8а}$$

Средний вектор Пойнтинга в рассматриваемой среде определится обычным образом

$$\mathbf{S}=\frac{c}{16\pi}([\mathbf{EH}^*]+[\mathbf{E}^*\mathbf{H}]). \tag{8б}$$

Выражение (8а) при $\gamma(\omega)=ik_0\alpha\mu$ и постоянных вещественных ε, μ и α соответствует (с точностью до членов первого порядка по α) плотности энергии, полученной в [4, 5].

Для плоских гармонических электромагнитных волн с частотой ω и волновым вектором $\mathbf{k}$ из уравнений Максвелла

$$\omega\mathbf{D}=-c[\mathbf{kH}], \tag{9}$$

$$\omega B=c[\mathbf{kE}] \tag{10}$$

получаем соотношение

$$\omega(\mathbf{DE}^*+\mathbf{BH}^*)=c\mathbf{k}([\mathbf{EH}^*]+[\mathbf{E}^*\mathbf{H}]).$$

Дифференцирование обеих частей этого равенства по $\mathbf{k}$ с использованием уравнений связи (5) и условий (7) позволяет установить обычное в электродинамике сплошных сред соотношение

$$\mathbf{S}=\mathbf{v}_{\text{гр.}}\bar{w}$$

между вектором Пойнтинга (8б), плотностью энергии (8а) и вектором групповой скорости $\mathbf{v}_{\text{гр.}}=d\omega/d\mathbf{k}$.

3. Плоские монохроматические волны. Уравнения Максвелла (9), (10) совместно с материальными уравнениями (5) приводят к уравнению Френеля (уравнению нормалей)

$$\det(\varepsilon+\mathbf{m}^{\times}\mu^{-1}\mathbf{m}^{\times}+\gamma\mu^{-1}\mathbf{m}^{\times}+\mathbf{m}^{\times}\mu^{-1}\tilde{\gamma})=0, \tag{11}$$

где $\mathbf{m}^{\times}$ — антисимметричный тензор второго ранга, дуальный вектору рефракции $\mathbf{m}=\mathbf{k}c/\omega=n\mathbf{n}$; n — показатель преломления, $\mathbf{n}$ — волновая нормаль. В случае оптически изотропной среды при скалярных параметрах $\varepsilon=\varepsilon'+i\varepsilon''$, $\mu=i\mu'+\mu''$, $\gamma=\gamma'+i\gamma''$ из (11) получаются выражения для показателей преломления право- и левоциркулярно поляризованных волн (ср. также [8])

$$n_\pm=n'_\pm+in''_\pm, \tag{12}$$

$$n'_\pm=\sqrt{\varepsilon'\mu'}\pm\gamma'', \tag{12а}$$

$$n''_\pm=\frac{\varepsilon''\mu'+\varepsilon'\mu''}{2\sqrt{\varepsilon'\mu'}}\mp\gamma'. \tag{12б}$$

При этом мера дихроизма $\Gamma=2(n''_- - n''_+)/(n''_- + n''_+)$ [9], согласно (12б), определится выражением

$$\Gamma=\frac{4\sqrt{\varepsilon'\mu'}\,\gamma'}{\varepsilon''\mu'+\varepsilon'\mu''}.$$

Соответствующие n_+ и n_- единичные векторы круговой поляризации $\mathbf{e}_+$, $\mathbf{e}_-$ удовлетворяют соотношению

$$[\mathbf{ne}_\pm]=\mp i\mathbf{e}_\pm. \tag{13}$$

Рассмотрим поглощающую немагнитную ($\mu = 1$) изотропную среду. Полагая в (12а), (12б) $\mu' = 1$, $\mu'' = 0$, для (6) с точностью до членов, содержащих параметры γ, ε'' в первой степени, будем иметь

$$Q = \frac{\omega}{4\pi} \mathbf{E}^* \left(\varepsilon'' - 2i \sqrt{\varepsilon'} \gamma' \mathbf{n}^x\right) \mathbf{E}. \tag{14}$$

С использованием (13) скорость диссипации $Q_\pm$ для волн различной поляризации, согласно (14), представится в виде

$$Q_\pm = \frac{\omega}{4\pi} |\mathbf{E}_\pm|^2 \left(\varepsilon'' \mp 2\sqrt{\varepsilon'} \gamma'\right). \tag{15}$$

В силу условия $Q > 0$ из (15) получим

$$\varepsilon'' > 2\sqrt{\varepsilon'} |\gamma'|. \tag{16}$$

Таким образом, обычное условие [1] положительности мнимой части диэлектрической проницаемости в случае поглощающей оптически активной немагнитной среды усиливается и заменяется неравенством (16).

4. Флуктуационно-диссипационная теорема. В пренебрежении явлениями порядка a/λ Фурье-компоненты флуктуационных сторонних электрической и магнитной индукций $\mathbf{K}$ и $\mathbf{L}$ не коррелированы друг с другом [1]. Появление в материальных уравнениях для электрической и магнитной индукций членов, пропорциональных соответственно магнитной и электрической напряженностям, существенным образом меняет это положение. Методом, аналогичным примененному в [1], получим следующее выражение для корреляции флуктуаций сторонних индукций:

$$\left(K_i^{(1)} L_j^{(2)}\right)_\omega = -2i\hbar\gamma'_{ij}\delta(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1) \operatorname{cth}\frac{\hbar\omega}{2kT}.$$

5. Прохождение волны через плоскопараллельный слой. Мы полагаем, что материальные уравнения в форме (5) справедливы и для описания неоднородных сред при произвольной зависимости тензоров ε, μ и γ от координат, включая и ситуацию, когда эти величины меняются скачком, как это имеет место на границе двух сред. В этом случае стандартная процедура непосредственного интегрирования уравнений Максвелла для свободного поля с использованием уравнений связи (5) приводит к обычным граничным условиям [3, 6]

$$[\mathbf{E}_1 - \mathbf{E}_2,\ \mathbf{q}] = 0, \quad [\mathbf{H}_1 - \mathbf{H}_2,\ \mathbf{q}] = 0, \tag{17}$$

$$(\mathbf{D}_1 - \mathbf{D}_2)\,\mathbf{q} = 0, \quad (\mathbf{B}_1 - \mathbf{B}_2)\,\mathbf{q} = 0, \tag{18}$$

где $\mathbf{q}$ — вектор нормали к границе раздела сред 1 и 2.

Рассмотрим задачу о прохождении плоской монохроматической волны через изотропный оптически активный поглощающий плоскопараллельный слой толщины d при нормальном падении. Будем исходить из материальных уравнений (5) для немагнитной среды, полагая везде $\mu = 1$.

Используя граничные условия (17), (18), получаем для векторных амплитуд отраженной $\mathbf{E}'$ и прошедшей $\mathbf{E}_1$ волн выражения

$$\mathbf{E}' = 2i\,(n_0^2 - n^2)\,\xi \sin\varphi_0 \mathbf{E}, \tag{19}$$

$$\mathbf{E}_1 = 4n_0 n\xi\,(\mathbf{E}\cos\Delta\varphi - [n\mathbf{E}]\sin\Delta\varphi)\, e^{-i\varphi}, \tag{20}$$

где $\mathbf{E}$ — векторная амплитуда падающей волны, $\xi^{-1} = (n_0 + n)^2 \exp(-i\varphi_0) - (n_0 - n)^2 \exp(+i\varphi_0)$, $\Delta\varphi = (\varphi_+ - \varphi_-)/2 = (\gamma'' - i\gamma')\,k_0 d$, $\varphi_0 = (\varphi_+ + \varphi_-)/2 = \left(\sqrt{\varepsilon'} + i\varepsilon''/2\sqrt{\varepsilon'}\right) k_0 d$, $\varphi_\pm = k_0 n_\pm d$, $\varphi = k_0 n d$, n — показатель преломления окружающей слой изотропной неактивной непоглощающей среды, $n_0 = \sqrt{\varepsilon'}$.

Введем для векторной амплитуды падающей волны обозначение $\mathbf{E} = E\mathbf{e}$. Здесь $\mathbf{e} = (\mathbf{e}_1 + i\tau\mathbf{e}_2)/\sqrt{1 + \tau^2}$ — единичный вектор поляризации, τ — эллиптичность, $\mathbf{e}_1$ и $\mathbf{e}_2$ — единичные векторы главных осей эллипса поляризации, образующие с нормалью $\mathbf{n}$ правую тройку векторов ($[\mathbf{e}_1\mathbf{e}_2]=\mathbf{n}$). Это позволяет представить амплитуду прошедшей волны (20) в следующем виде:

$$\mathbf{E}_1=4E\mathbf{e}'n_0n\xi e^{-i\varphi}\sqrt{\operatorname{ch}2\Theta_1+2\tau\operatorname{sh}2\Theta_1/(1+\tau^2)},$$

где $\Theta_1=k_0\gamma' d$, $\mathbf{e}'=(\mathbf{e}_1'+i\tau_1\mathbf{e}_2')/\sqrt{1+\tau_1^2}$ — единичный вектор поляризации прошедшей волны. Эллиптичность прошедшей волны равна

$$\tau_1=\frac{\operatorname{sh}\Theta_1+\tau\operatorname{ch}\Theta_1}{\operatorname{ch}\Theta_1+\tau\operatorname{sh}\Theta_1}, \tag{21}$$

причем оси эллипса поляризации оказываются повернутыми на угол $\Theta_2=k_0\gamma'' d$. В частном случае линейной поляризации падающей волны ($\tau=0$) из (21) следует выражение $\tau_1=\operatorname{th}\Theta_1$, установленное ранее в [8, 10].

При отсутствии поглощения полученные решения совпадают с решением аналогичной задачи в [11]. В работе [11] показано, что найденные решения удовлетворяют требованию баланса потоков энергии. В этой связи следует сделать несколько замечаний относительно результатов работы [12]. Считая параметры оптической активности δ_I и δ_{II} [соответствующие параметрам γ и β соотношений (2)] независимыми, как это утверждается в [12] вопреки требованию принципа симметрии кинетических коэффициентов, и воспользовавшись граничными условиями из этой работы, для случая циркулярно поляризованной падающей на плоскопараллельный слой волны получаем решения, не удовлетворяющие балансу потоков энергии, причем

$$(\mathbf{S}+\mathbf{S}'-\mathbf{S}_1)\,\mathbf{q}=\frac{\omega n^3}{4\pi}\,|\,\xi\,|^2\,|\,\mathbf{E}\,|^2\,(\delta_I-\delta_{II})\sin^2\varphi_0, \tag{22}$$

где $\mathbf{S}$, $\mathbf{S}'$ и $\mathbf{S}_1$ — соответственно плотности потоков энергии падающей, отраженной и прошедшей через слой электромагнитных волн.

Утверждение относительно возможности перехода неслабалансированной части энергии в энергию каких-то поверхностных волн [12] несостоятельно ввиду того, что член $A=\operatorname{grad}(\delta_{II}-\delta_I)\,[\mathbf{E}\,\dot{\mathbf{E}}]/8\pi$ (см. [12]) меняет знак в зависимости от поляризации излучения, а также и от вида оптически активного изомера. Итак, из принципа симметрии кинетических коэффициентов и из закона сохранения энергии неизбежно следует равенство $\delta_I=\delta_{II}$. Приняв это требование, нетрудно убедиться, что все результаты работы [12] сводятся к частному случаю работы [6].

Литература

[1] Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. Электродинамика сплошных сред. Физматгиз, М., 1959.
[2] М. Борн. Оптика. ОНТИ ДНТВУ, 1937.
[3] R. M. Hornreich, S. Shtrikman. Phys. Rev., *171*, 1065, 1968.
[4] В. Н. Александров. Кристаллография, *15*, 996, 1970.
[5] Б. В. Бокуть, А. Н. Сердюков, Ф. И. Федоров. К электродинамике оптически активных сред. Препринт Института физики АН БССР, 1970; Кристаллография, *15*, 1002, 1970.
[6] Б. В. Бокуть, А. Н. Сердюков. ЖЭТФ, *61*, 1808, 1971.
[7] W. Moffit, A. Moscovitz. J. Chem. Phys., *30*, 648, 1959.
[8] H. Nakano, H. Kimura. J. Phys. Soc. Japan, *27*, 519, 1969.
[9] М. В. Волькенштейн. Молекулярная оптика. Гостехиздат, 1951.
[10] Б. В. Бокуть. ДАН БССР, *13*, 890, 1969.
[11] Б. В. Бокуть, А. Н. Сердюков, Ф. И. Федоров, Н. А. Хило. Кристаллография, *18*, 227, 1973.
[12] В. М. Агранович, В. Л. Гинзбург. ЖЭТФ, *63*, 838, 1972.

Поступило в Редакцию 8 января 1973 г.