

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

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

Функции времени $f(\tau)$, $g(\tau)$, $\varphi(\tau)$ и $\psi(\tau)$, определяющиеся электромагнитными свойствами среды, в общем случае являются тензорами второго ранга. При $\tau \rightarrow \infty$ 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

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

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:

$$\gamma_{ik}(\omega) = \int_0^{\infty} \varphi_{ik}(\tau) e^{i\omega\tau} d\tau, \quad \beta_{ik}(\omega) = \int_0^{\infty} \psi_{ik}(\tau) e^{i\omega\tau} d\tau. \quad (3)$$

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

$$F_a = \sigma_{ab} X_b. \quad (2a)$$

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

$$\varepsilon = \bar{\varepsilon}, \quad \mu = \bar{\mu}, \quad \gamma = -\bar{\beta} \quad (4)$$

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

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

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

Таким образом, в данном подходе явление оптической активности описывается одним, вообще говоря комплексным, псевдотензором второго ранга. В рамках микротемории 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,

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

Очевидно, поглощение энергии в среде, описываемой 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

$$\varepsilon^* = \varepsilon = \bar{\varepsilon}, \quad \mu^* = \mu = \bar{\mu}, \quad \gamma = -\gamma^* = -\bar{\beta}. \quad (7)$$

При выполнении условий (7) оказывается возможным определить энергию электромагнитного поля. Для этого рассмотрим квазимонохроматическое поле $\mathbf{E} = \mathbf{E}_0(t) \exp(-i\omega t)$, $\mathbf{H} = \mathbf{H}_0(t) \exp(-i\omega t)$. 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

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

Средний вектор Пойнтинга в рассматриваемой среде определится обычным образом

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

Выражение (8a) 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

$$\omega \mathbf{D} = -c [\mathbf{k}\mathbf{H}], \quad (9)$$

$$\omega \mathbf{B} = c [\mathbf{k}\mathbf{E}] \quad (10)$$

получаем соотношение

$$\omega (\mathbf{D}\mathbf{E}^* + \mathbf{B}\mathbf{H}^*) = ck ([\mathbf{E}\mathbf{H}^*] + [\mathbf{E}^*\mathbf{H}]).$$

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 (8a) 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)

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

где $\mathbf{m}^+$ — 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 левовращающе поляризованных волн (ср. также [8])

$$n_{\pm} = n'_{\pm} + in''_{\pm}, \quad (12)$$

$$n'_{\pm} = \sqrt{\varepsilon' \mu'} \pm \gamma', \quad (12a)$$

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

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

$$[\mathbf{n}\mathbf{e}_{\pm}] = \mp i\mathbf{e}_{\pm}. \quad (13)$$

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

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

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

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

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

$$\varepsilon'' > 2 \sqrt{\varepsilon'} |\gamma'|. \quad (16)$$

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:

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

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]

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

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

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

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

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

где $\mathbf{E}$ — векторная амплитуда падающей волны, $\xi^{-1} = (n_0 + n)^2 \exp(-i\varphi_0) - (n_0 - n)^2 \exp(+i\varphi_0)$, $\Delta\varphi = (\varphi_+ - \varphi_-)/2 = (\gamma'' - i\gamma') k_0 d$, $\varphi_0 = (\varphi_+ + \varphi_-)/2 = (\sqrt{\varepsilon'} + i\varepsilon''/2\sqrt{\varepsilon'}) k_0 d$, $\varphi_{\pm} = k_0 n_{\pm} d$, $\varphi = k_0 n d$, 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:

$$E_1 = 4Ee'n_0n\xi e^{-i\varphi} \sqrt{\operatorname{ch} 2\Theta_1 + 2\tau \operatorname{sh} 2\Theta_1 / (1 + \tau^2)},$$

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

$$\tau_1 = \frac{\operatorname{sh} \Theta_1 + \tau \operatorname{ch} \Theta_1}{\operatorname{ch} \Theta_1 + \tau \operatorname{sh} \Theta_1}, \quad (21)$$

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

$$(S + S' - S_1)q = \frac{\omega n^3}{4\pi} |\xi|^2 |\mathbf{E}|^2 (\delta_I - \delta_{II}) \sin^2 \varphi_0, \quad (22)$$

где S , S' и S_1 — соответственно плотности потоков энергии падающей, отраженной и прошедшей через слой электромагнитных волн.

Утверждение относительно возможности перехода несбалансированной части энергии в энергию каких-то поверхностных волн [12] несостоятельно ввиду того, что член $A = \operatorname{grad} (\delta_{II} - \delta_I) [\mathbf{E} \mathbf{E}] / 8\pi$ (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 ДНТБУ, 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.