

СТЕФКА НИКОЛОВА КАСЪРОВА

**ИЗСЛЕДВАНЕ И ИЗМЕРВАНЕ НА
РЕФРАКТОМЕТРИЧНИТЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ
НА ОПТИЧНИ ПОЛИМЕРИ**

МАКЕТ НА АВТОРЕФЕРАТ

на дисертационен труд за присъждане на образователната и
научна степен „Доктор”

Професионално направление:
4. „Природни науки”, 4.1. „Физически науки”

Научна специалност:
01.03.22. „Физика на вълновите процеси”

Научни ръководители: доц. д-р Н. Султанова
проф. д-р Ив. Николов

София, 2012

Актуалност на темата

През последните десетилетия с все по-ускорени темпове се разширяват сферите на приложение на полимерните материали. Освен ценни конструктивни и физико-механични свойства, оптичните полимери (ОП) притежават и много добра прозрачност и чистота. Поради тези обстоятелства те все повече заемат място в елементната база на съвременните оптични устройства, като заместват стъклото като общоприет съставен материал. Малкото тегло, лесната обработка и най-вече ниската цена на полимерите и изработваните от тях компоненти е причина оптичните инструменти и уреди, предназначени за масова употреба, да бъдат изцяло изработени от такива материали. ОП обаче се характеризират и с някои уникални свойства, което в съчетание със съвременните технологии на получаване и обработка, позволява използването им и в устройства и системи с повишено качество, както и в направления, в които използването на стъкла е затруднено или невъзможно.

При конструирането на оптични апарати, системи и устройства от съществено значение за качеството на образа е наличието на достатъчно точни данни за показателя на пречупване и дисперсията на използваните материали. Изменението на тези характеристики с температурата също трябва да се отчита в конкретните приложения, в зависимост от условията на работа и предназначението на съответната елементна база.

Въпреки големия брой изследвания, свързани с ОП, наличните в литературните източници рефрактометрични данни са ограничени както по отношение на видовете полимерни материали, така и по отношение на спектралния диапазон. Обикновено фирмите, произвеждащи полимери, дават информация за някои от най-важните физични характеристики на основния материал, като в зависимост от технологията на получаване някои от тези параметри могат да варират. Данни за показателите на пречупване и термооптичните коефициенти на някои от най-често използваните ОП са публикувани в литературата [1-9], някои патенти [10-13], както и в специализирани Интернет-страници [14-17], в които обикновено се дават осреднени стойности за ограничен брой стандартни спектрални линии от видимата част на електромагнитния спектър. Въпреки че в наличната информация има известни съвпадения в рефрактометричните параметри, в повечето случаи това се отнася или само за определена дължина на вълната, или ако съответната стойност е дадена с по-ниска точност (за данни по отношение на показателя на пречупване). Изследванията върху рефракцията и дисперсионното поведение на полимерни материали и техни композити извън видимата област са единични [18-20]. Съвременните приложения на ОП елементи обаче налагат познаването на рефрактометричните им характеристики в по-широки спектрални диапазони, в това число в близката ИЧ област, която е важна за работата на уредите за нощно виждане, инфрачервените камери и информационните телекомуникационни системи.

Всичко казано дотук показва, че съществува необходимост от получаване на данни за показателя на пречупване и коефициентите на дисперсия както на обемни, така и на тънкослойни полимерните образци, в по-широк спектрален диапазон. Определянето им може да стане чрез непосредствено измерване или с помощта на дисперсионни апроксимации. Изборът на подходяща дисперсионна формула е

свързан от една страна с необходимостта от постигането на достатъчна точност на изчисление, а от друга – с относително лесната обработка на резултатите от математическа гледна точка. Допълнителни изследвания се изискват и по отношение на измененията на рефрактометричните характеристики с температурата в зависимост от режима на работа на устройствата, включващи ОП. Сравнението на различните ОП по отношение на стойностите на показателя на пречупване, зависимостта му от температурата и дисперсията дава възможност за подбиране на подходящ полимер за елементната база на оптични и електрооптични устройства и системи.

Цел и задачи на работата

Целта на настоящата дисертационна работа е получаването на по-точни рефрактометрични данни както на някои основни ОП, така и на други полимери и съполимери, за широк набор от дължини на вълната във видимата и близката инфрачервена област.

За достигане на поставената цел са формулирани следните основни задачи:

1. Да се разработи и създаде експериментална уредба за рефрактометрични измервания в близката ИЧ област и да се анализира неопределеността на резултатите от измерванията.

2. Да се изследват дисперсионните свойства на основни и нови ОП материали:

- Да се избере подходяща дисперсионна апроксимация и да се изчислят дисперсионните коефициенти;

- Да се получат и сравнят дисперсионните криви на ОП;

- Да се изучи зависимостта на дисперсията от дължината на вълната;

- Да се направи сравнение на разглежданите образци чрез нормализирани криви;

- Да се направи сравнителен анализ на дисперсионните свойства на ОП и стъкла с цел замяна на последните с полимерни материали, както и съвместното им използване в оптични устройства и системи.

3. Да се изследва влиянието на температурата върху показателя на пречупване и дисперсията на ОП.

4. Да се проведе измерване и изследване на рефрактометричните характеристики на полимерни разтвори и тънки слоеве с различна дебелина.

Структура и обем на дисертацията

Настоящата дисертация се състои от увод, четири глави, основни приносни резултати и приложения. Пълният обем на дисертацията е 119 страници, включващи 27 фигури, 23 таблици, 11 приложения, и списък от 153 цитирани литературни източници. В първа глава са разгледани основните понятия и закони, свързани с пречупването на светлината при преминаването ѝ през прозрачни диелектрични среди. Описани са накратко методите за измерване на показателя на пречупване и съответните изисквания към изследваните образци. Изяснено е понятието „оптични полимери“ като материали, които се отличават с голяма прозрачност и чистота и първите им и най-важни приложения са като заместители на стъклата в оптичните

уреди и системи. Посочени са и други техни приложения, като са анализирани основните им предимства и недостатъци. Направен е литературен обзор на публикации, свързани с теоретичното и експериментално определяне на показателя на пречупване на полимерни материали, както и влиянието на редица фактори върху неговите стойности.

Приносните резултати на дисертацията са представени в следващите три глави. Във втората глава са описани използваните експерименталните устройства и уредби за измерване на показателите на пречупване на обемни полимерни образци във видимата и близка ИЧ област до 1052 nm и са представени и анализирани получените резултати. В трета глава е направено подробно изследване и сравнение на дисперсията на ОП, както и на зависимостта ѝ от дължината на вълната и температурата. Определени са различни дисперсионни характеристики, включително такива за разглежданата ИЧ част от спектъра. В четвърта глава са представени резултатите от измерванията на полимерни разтвори и тънки слоеве и са анализирани рефрактометричните и дисперсионни им свойства.

ОСНОВНИ РЕЗУЛТАТИ

1. Рефрактометрични измервания на обемни оптични полимери

1. 1. Избор на метод за измерване

Измерванията на ОП във видимата част от спектъра са проведени с рефрактометър на Пулфрих PR2, производство на Carl Zeiss Jena, с абсолютна грешка по паспорт $\pm 2 \times 10^{-5}$ [21]. С помощта на този уред могат да се получат данни за някои основни спектрални линии. За определяне на показателите на пречупване на обемни ОП е използвана V-образна SF3 (VoF3) призма на уреда, с помощта на която се измерва ъгълът на отклонение на светлината след преминаване през образците. Тя е снабдена със стоманено капаче с вътрешна огледална повърхност, като по този начин се ограничават температурните флуктуации и се избягва изпарението на контактните течности. VoF3 призмата е поставена в метален корпус с крайници, даващи възможност за свързване към термостат, което е от съществено значение при измерване на полимерни материали поради силната зависимост на рефракцията им от температурата. Избраният метод дава възможност да се определи средния обемен показател на пречупване, като се постигне достатъчно висока точност при наличие на образци с минимална дебелина от 2 mm.

1.2. Предварителна подготовка на образците

Изследвани са набор от оригинални американски, германски и японски ОП материали, които са във вид на тънки пластинки и кубчета – стандартните полиметилметакрилат (PMMA), полистирен (PS), поликарбонат (PC), произведени от Sperry Rand Corporation; съполимерите стирен-акрилонитрил (SAN, търговска марка TYROL) и метилметакрилат-стирен (NAS-21, Novacor), както и някои запазени марки: полистирен, получен при ниско налягане (S-low Styrene), CTE-Richardson, Zeonex E48R, Optorez 1330 и Bayer за дължини на вълните от 435.8 до 1052 nm. Допълнително са измерени предоставени от американската фирма Eastman

Chemical Company (ECC) полимери. Част от образците са във вид кубчета, а останалите са във вид на тънки пластинки с дебелина d от 2.04 до 2.50 mm.

Предварителната подготовка на образците включва изработването и полирането на две съседни взаимно перпендикулярни стени, както и подбора на подходяща имерсионна течност. Последната е подбрана като са измерени показателите на пречупване на ОП с елипсометър ЛЕФ–3М-1 с грешка по паспорт $\Delta n = \pm 0.002$, комплектован с He-Ne лазер като светлинен източник, излъчващ при дължина на вълната 632.8 nm. За материали с по-малки показатели на пречупване е използвано силиконово масло ($n_D = 1.56$) и наситен воден разтвор на $ZnCl$ ($n_D = 1.51$), за по-високо рефрактивните ОП - наситен разтвор на $KHgI_3$ ($n_D = 1.73$).

Преди пристъпване към измерване е изследвана прозрачността на образците със спектрофотометър СПЕКОРД УВ-ВИС, регистриращ коефициента на пропускане в граници от 200 до 800 nm. Получените трансмисионни криви показват, че въпреки значителната дебелина измерваните образци са достатъчно прозрачни в тази област. Двойното лъчепречупване на измерваните полимери е оценено с полярископ-поляриметър ПКС-125 по оцветяването на интерференчната картина. Максимално двойно лъчепречупване от 3×10^{-4} се наблюдава за образците във вид на кубчета на ECC.

1.3. Рефрактометрични измервания във видимата област

След предварително калибриране и еталониране на рефрактометъра на Пулфрих са проведени измервания на изследваните образци за пет от работните спектрални линии на уреда: g (435.8 nm), F (486.1 nm), e (546.1 nm), d (587.6 nm) и C (656.3 nm). Всеки от изследваните образци се почиства, върху полираните му стени се поставят по една-две капки от избраната имерсия, след което се фиксира във VoF3 призмата. Затваря се капачето на призмения блок и се провежда термостатиране при температура от 20 °C в продължение на 5 минути. Ъгълът на отклонение се отчита по скалата с точност от 0.01' и показателят на пречупване се получава съгласно формула (1) от приложените към апарата таблици:

$$n_{\lambda}^2 = N_{\lambda}^2 - \cos \gamma \sqrt{N_{\lambda}^2 - \cos^2 \gamma} \quad (1)$$

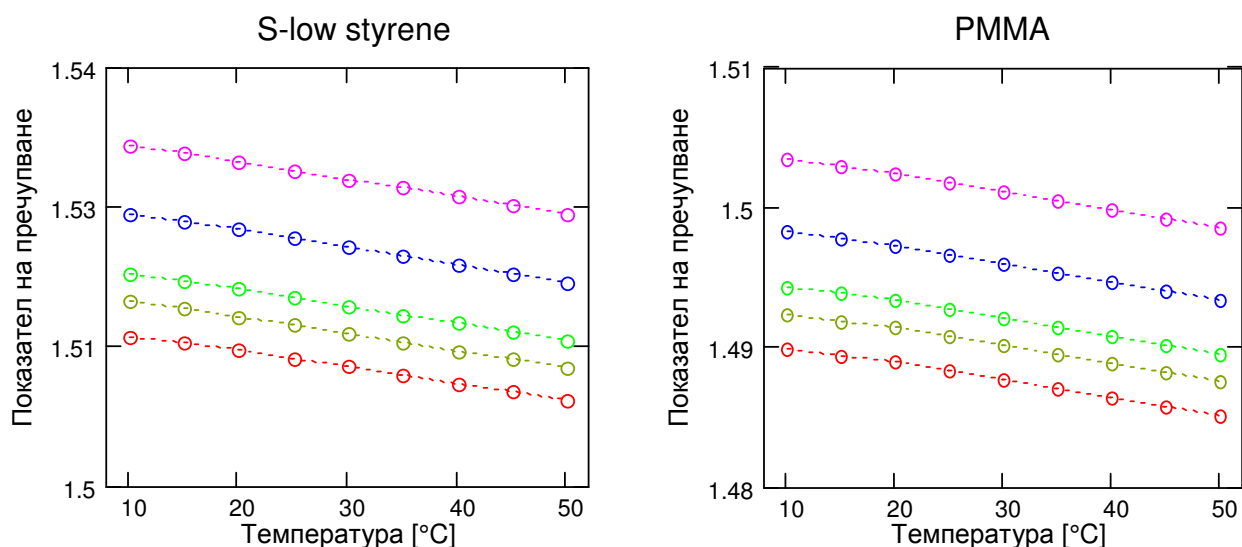
където N_{λ} е показателя на пречупване на призмата при дадена дължина на вълната, а γ е ъгълът между изходната стена на призмата и отклонения лъч. Всеки от наличните ОП образци е измерен по 5 пъти за всяка от спектралните линии на PR-2 уреда. Средните стойности на получените резултати с максимална стандартна неопределеност $u_n = \pm 5 \times 10^{-5}$ за 10 фирмени ОП са представени в таблица 1.

С цел изследване температурната зависимост на показателя на пречупване от температурата на ОП са проведени допълнителни измервания на някои от изследваните образци в температурен интервал от 10 до 50 °C. При изчисляването на резултатите са направени съответните температурни поправки, като е отчетен температурния коефициент на SF3 стъклото, от което е изработена призмата [21]. Стандартната неопределеност, изчислена на базата на проведените по три измервания на всеки образец, е най-голяма за F- линията и има максимална стойност от $\pm 4.2 \times 10^{-5}$ за Bayer. При всички изследвани образци се наблюдава намаляване на получените стойности за показателя на пречупване с нарастване на

температурата (фигура 1). По-подробното изследване на зависимостите показва, че могат да се отделят две температурни области, в които се наблюдава линейност.

Таблица 1. Показатели на пречупване на ОП при $t = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$, измерени с рефрактометъра PR-2

ОП \ $\lambda(\text{nm})$	435.8	486.1	546.1	587.6	656.3
PMMA	1.5025	1.4973	1.4934	1.4914	1.4890
PS	1.6171	1.6056	1.5963	1.5917	1.5862
PC	1.6117	1.5994	1.5896	1.5849	1.5793
CTE– Rich.	1.6023	1.5927	1.5844	1.5802	1.5750
SAN	1.5882	1.5783	1.5705	1.5667	1.5623
NAS-21	1.5933	1.5835	1.5753	1.5714	1.5674
S (low styrene)	1.5310	1.5245	1.5188	1.5162	1.5130
Optorez 1330	1.5219	1.5163	1.5119	1.5094	1.5065
Zeonex E48R	1.5431	1.5376	1.5333	1.5309	1.5282
Bayer	1.6121	1.5998	1.5905	1.5857	1.5803



Фигура 1. Зависимост на показателя на пречупване на ОП от температурата.

В съответствие с това могат да се получат температурните коефициенти на показателя на пречупване, валидни за съответните температурни интервали. В таблица 2 са представени изчислените термооптични коефициенти $\Delta n/\Delta T$ на изследваните полимерни образци за три от спектралните линии.

Резултатите са сравнени с приблизителните стойности на $\Delta n/\Delta T$, получени въз основа на формула (2). При изчислението са използвани литературни данни за линейния коефициент на температурно разширение α и получените от измерването показатели на пречупване за d-линията.

$$\frac{\Delta n}{\Delta T} \approx -\frac{(n^2 - 1)(n^2 + 2)}{2n} \alpha \quad (2)$$

Доброто съвпадение на термооптичните коефициенти от таблица 2 и определените с помощта на формула (2) показва, че последната може да се използва за оценка на $\Delta n/\Delta T$, но по този начин е невъзможно да се отчете зависимостта от дължината на вълната.

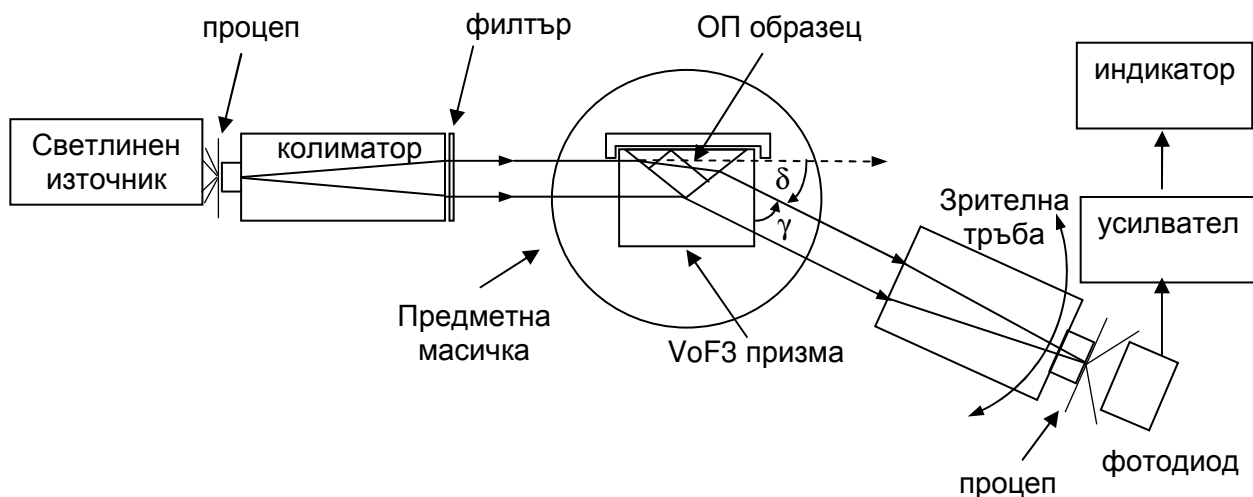
Таблица 2. Термооптични коефициенти на ОП за три спектрални линии.

Оптични полимери	Термооптичен коефициент ($\times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$)					
	(10 ÷ 20) °C			(20 ÷ 50) °C		
	g-line	d-line	C-line	g-line	d-line	C-line
PMMA	-1.0	-0.9	-0.9	-1.3	-1.3	-1.3
PS	-1.3	-1.3	-1.2	-1.4	-1.3	-1.3
PC	-0.6	-0.5	-0.4	-1.1	-1.0	-1.0
SAN	-1.1	-1.0	-1.0	-1.2	-1.1	-1.0
Optorez	-1.0	-0.1	-0.9	-1.2	-1.2	-1.2
S-low Styr.	-1.5	-1.4	-1.3	-1.7	-1.6	-1.6
Zeonex	-1.2	-1.2	-1.1	-1.3	-1.3	-1.2
CTE-Rich.	-1.5	-1.4	-1.4	-1.7	-1.6	-1.60
	(10 ÷ 30) °C			(30 ÷ 50) °C		
	g-line	d-line	C-line	g-line	d-line	C-line
Bayer	-0.9	-0.8	-0.8	-1.2	-1.2	-1.2

Получените термооптични коефициенти на изследваните ОП имат абсолютни стойности с около два порядъка по-голяма от тези на оптичните стъкла. Наблюдава се нарастване на $|\Delta n/\Delta T|$ с увеличаване на температурата и намаляване на дължината на вълната.

1.4. Гониометрична уредба за рефрактометрични измервания във видимата и близка ИЧ област

Гониометричният метод за измерване на показателите на пречупване се отличава с висока точност [22-24]. От първостепенно значение е точното изработване на призми с правилна геометрична форма от изследвания материал. Ето защо в настоящата работа е използвана VoF3 призмата на рефрактометъра на Пулфрих, в която се поставят изследваните образци. Принципна схема на съставената опитната уредба е представена на фигура 2. Тя включва осветителен блок (250W халогенна лампа и колиматор), гониометър ГС-5 Ломо и набор от интерференчни филтри (ИФ). Максимумите на пропускане на ИФ са получени с помощта на спектрофотометър Varian Carry 5.



Фигура 2. Експериментална уредба за измерване на показателите на пречупване на ОП във видимата и ИЧ част от спектъра.

Падащата от осветителния блок светлина се преобразува в успореден сноп лъчи след преминаване през левия колиматор. Върху предметната маса се фиксира VoF3 призмата с поставения в нея образец, така че падащият светлинен сноп да е перпендикулярен на външната ѝ стена. С помощта на зрителната тръба и микроскопа за отчитане се определя ъгълът между преминалия и отклонен сноп. При използването на ИФ, пропускащи в ИЧ област, към отвора на десния колиматор се поставя фотодетекторно устройство, включващо силициев фотодиод BPW32 със спектрален диапазон на работа до 1100 nm и фоточувствителност 10 nA/lx, операционен усилвател СА 3130Т с ниски стойности на входящ ток, и цифров индикатор. При завъртане на алидадата на гониометъра ъгълът δ се определя по положенията, при които се отчитат максимални стойности на протичащия през фотодиода ток. Показателят на пречупване се определя по формула (1), като $\gamma = 90^\circ - \delta$. Резултатите от измерванията за видимата област са представени в таблица 3.

Таблица 3. Показатели на пречупване на ОП, измерени с гониометър Г5 за видимата област на спектъра.

ОП \ λ (nm):	548	589	597	659	703
PMMA	1.4938	1.4921	1.4913	1.4893	1.4863
PS	1.5964	1.5920	1.5909	1.5862	1.5820
PC	1.5898	1.5855	1.5845	1.5794	1.5749
CTE	1.5843	1.5806	1.5797	1.5750	1.5712
SAN	1.5707	1.5666	1.5656	1.5619	1.5579
NAS-21	1.5757	1.5716	1.5709	1.5669	1.5643
S (low styrene)	1.5190	1.5170	1.5161	1.5132	1.5119
Optorez 1330	1.5121	1.5102	1.5094	1.5067	1.5054
Zeonex E48R	1.5335	1.5318	1.5310	1.5278	1.5256
Bayer	1.5906	1.5859	1.5849	1.5797	1.5765

За три близки интервала от дължини на вълните: 546 (p) – IF548(r), 588(p)– IF589(r), 656(p) – IF659(r) е направено сравнение между резултатите, получени с рефрактометъра на Пулфрих и гониометричната уредба. Липсата на закономерност в получените отклонения се наблюдава както между различните материали, така и между отделните дължини на вълните, но максималната разлика, която се получава, е в интервала 588(p)– IF589(r) за Zeonex и има абсолютна стойност 0.0009.

Сравнителните данни, получени с двете измерителни техники за видимата светлина, дават основание да се премине към измерване на показателите на пречупване на ОП и в ИЧ спектър. Резултатите от измерванията са представени в таблица 4 с точност до третия знак след десетичната запетая.

Таблица 4. Показатели на пречупване на ОП, измерени с гониометър Г5 в близката инфрачервена област на спектъра.

ОП \ λ (nm):	752	804	833	879	1052
PMMA	1.485	1.484	1.484	1.483	1.481
PS	1.580	1.579	1.577	1.576	1.572
PC	1.573	1.572	1.570	1.568	1.565
CTE	1.569	1.567	1.566	1.565	1.562
SAN	1.556	1.555	1.554	1.553	1.550
NAS-21	1.561	1.559	1.558	1.557	1.554
S (low styrene)	1.510	1.509	1.509	1.508	1.506
Optorez 1330	1.504	1.503	1.503	1.502	1.498
Zeonex E48R	1.524	1.523	1.523	1.522	1.520
Bayer	1.574	1.573	1.572	1.570	1.566

1.5. Измервания на лабораторни образци

Образците, изработени от материали на ЕСС, включват както някои от основните ОП, така и съполиестери, получени по различни методи. Те са оформени според изискванията на метода на измерване и показателите на пречупване са определени с рефрактометъра на Пулфрих и гониометричната уредба по описания начин. Допълнително са проведени измервания при дължина на вълната 632.8 nm, като вместо халогенна лампа е използван He-Ne лазер. По този начин са получени стойности за още една дължина на вълната, а освен това полуширината на излъченото лазерно лъчение е много по-малка от полуширината на пропускане на използваните интерференчни филтри. Някои от резултатите от проведените измервания са представени в таблица 5.

Сравнението на получените за PS и акрилните ОП (PMMA, Acrylic, Polyacrylate) резултати с тези от таблици 1, 3 и 4 показват, че измерените показатели на пречупване са доста близки, докато PC на ЕСС има значително по-ниски стойности. Зависимостта от метода на получаване и съставните полимери особено силно проличава при образците от съполиестери.

Таблица 5. Измерени показатели на пречупване за контролни образци на ECC.

ОП \ $\lambda(\text{nm})$:	435.8	486.1	587.6	632.8	703	833	879	1052
Acrylic	1.502	1.498	1.492	1.490	1.488	1.485	1.485	1.483
Polyacrylate	1.506	1.499	1.494	1.492	1.491	1.489	1.488	1.486
Styrene	1.534	1.527	1.519	1.516	1.513	1.510	1.509	1.507
Cellulose	1.480	1.477	1.471	1.469	1.466	1.463	1.463	1.461
PC (ECC)	1.597	1.587	1.572	1.568	1.565	1.560	1.559	1.555
PS (ECC)	1.615	1.604	1.592	1.587	1.582	1.576	1.574	1.572
EBM-Copol.	1.586	1.575	1.561	1.558	1.554	1.548	1.547	1.545
S-Copol.	1.592	1.580	1.566	1.563	1.560	1.554	1.552	1.551
M-Copol.	1.598	1.586	1.571	1.566	1.557	1.549	1.548	1.545

Както се вижда, при тях се наблюдават измерими разлики в стойностите на n и в дисперсията. Така например измерените показатели на пречупване за EBM-Copolyester и S-Copolyester (получени чрез екструзия) се отличават с $(4\div 6)\times 10^{-3}$, докато промяната в големините им в разглеждания спектрален интервал е една и съща. Най-високи са получените големина и изменение на n за M-Copolyester (получен чрез леене под налягане). Тези резултати трябва да се имат предвид при избора на материал в зависимост от предназначението и режима на работа на съответното оптично устройство.

1.6. Неопределеност на резултатите от измерванията

Оценени са комбинираната стандартна u_c и разширена неопределеност U на резултатите от измерването [25-28]. Влиянието на случайните фактори (неопределеност тип А - u_A) може да се изчисли чрез стандартното отклонение на многократни измервания и най-голямата стойност, която е получена е $u_A = 3.65 \cdot 10^{-4}$. Оценката на всички останали известни данни (неопределеност тип В – u_B) обикновено се представя като граници на отклонение на стойностите на величината. В настоящата работа са отчетени двойното лъчепречупване на измерваните образци, клиновидност на имерсионният слой и влиянието на температурата. Максималните стойности на съответните стандартни неопределености са: $u_{B,\Delta n} = 1.73 \times 10^{-4}$, $u_{B,\beta} = 0.3 \times 10^{-4}$ и $u_{B,t} = 1.7 \times 10^{-4}$. Комбинираната стандартна неопределеност се определя от израза:

$$u_c = \sqrt{u_A^2 + u_{B,\Delta n}^2 + u_{B,t}^2 + u_{B,\beta}^2} = 4.2 \times 10^{-4}. \quad (3)$$

Разширената неопределеност се определя от израза

$$U = k \cdot u_c. \quad (4)$$

и при коефициент $k = 2$ (при доверителна вероятност $p = 0,95$) максималната ѝ стойност е $U = 8.4 \times 10^{-4}$.

Експериментално получените показатели на пречупване на основните ОП показват добро съвпадение от една страна с рефрактометричните данни от литературни източници за стандартните спектрални линии и от друга – с изчислените стойности, получени въз основа на адитивността на молните рефракции R на мономерните им единици [3, 29, 30].

2. Изследване дисперсията на обемни оптични полимери

2.1. Числа на Аббе, частна и относителна частна дисперсия

Изменението на показателя на пречупване с дължината на вълната на електромагнитното лъчение води до хроматична аберация в оптичните елементи и системи. Последната може да се коригира, познавайки дисперсионните характеристики на материалите. Въз основа на получените експериментални резултати са определени частните дисперсии $n_g - n_F$, числото на Аббе v_d и относителните частни дисперсии $P_{g,F}$ и $P_{d,C}$ на изследваните ОП за видимия диапазон. За изследване на дисперсията в разглежданата част от ИЧ област са въведени допълнително коефициент на дисперсия v_{879} , частна дисперсия $\Delta n_{IR} = n_{703} - n_{1052}$ и относителна частна дисперсия спрямо нея $P_{703,752}$, съответно:

$$v_{879} = \frac{n_{879} - 1}{n_{703} - n_{1052}}, \quad P_{703,752} = \frac{n_{703} - n_{752}}{n_{703} - n_{1052}} \quad (5)$$

Получените дисперсионни характеристики за част от ОП са представени в таблици 6 и 7, като са разграничени по-високодисперсните материали ($v_d < 37$) от тези със средна и ниска дисперсия ($v_d > 40$).

Таблица 6. Дисперсионни характеристики на високодисперсни ОП

Дисп. х-ки	M-Copol.	PC	Bayer	PS	EBM Copol.	CTE	SAN	NAS
v_d	23.6	29.1	30.0	30.5	31.3	32.8	35.4	35.5
v_{879}	45.7	56.8	54.3	57.6	60.8	62.8	69.1	55.7
$n_g - n_F$	0.0126	0.0123	0.0123	0.0115	0.0114	0.0096	0.0099	0.0098
Δn_{IR}	0.0120	0.0100	0.0105	0.0100	0.0090	0.0090	0.0080	0.0100
$P_{g,F}$	0.521	0.612	0.631	0.593	0.637	0.542	0.619	0.609
$P_{d,C}$	0.393	0.279	0.277	0.283	0.251	0.294	0.275	0.248
$P_{703,752}$	0.333	0.200	0.238	0.200	0.222	0.222	0.250	0.300

Таблица 7. Дисперсионни характеристики на ОП със средна и ниска дисперсия

Дисп. х-ки	S-Low Styrene	Optorez	Cellulose	Zeonex	PMMA	Poly-acrylate
v_d	44.9	52.0	54.1	56.5	59.2	63.3
v_{879}	84.7	71.7	92.6	87.0	96.6	97.6
$n_g - n_F$	0.0065	0.0056	0.0039	0.0055	0.0052	0.0070
Δn_{IR}	0.0060	0.0070	0.0050	0.0060	0.0050	0.0050
$P_{g,F}$	0.565	0.571	0.448	0.585	0.626	0.897
$P_{d,C}$	0.278	0.296	0.322	0.287	0.289	0.308
$P_{703,752}$	0.333	0.143	0.200	0.333	0.200	0.200

Като цяло ОП с по-малки стойности на показателя на пречупване имат по-големи числа на Аббе и следователно – по-ниска дисперсия, като е и при оптичните стъкла [31-33]. Корекция на хроматичната аберация е възможна с комбинация от две тънки лещи, за които е изпълнено:

$$\frac{\Phi_1}{v_1} + \frac{\Phi_2}{v_2} = 0, \quad (6)$$

където Φ_1 и Φ_2 са оптичните сили на двете лещи ($\Phi = 1/f$, f – задно фокусно разстояние), а v_1 и v_2 – съответно числата на Аббе. За да се осигури възможност за избор на необходимото фокусно разстояние на обектива, е необходимо разсейващата леща да е със значително по-малка оптична сила и следователно, с по-малък коефициент на дисперсия, от тази на събирателната. Подходяща комбинация за корекция на хроматичната аберация може да се получи чрез използване на нискодисперсни ОП като PMMA, Polyacrylate или Cellulose от една страна и високдисперсни полимерни материали като PS, PC, Bayer и M-Copolyester – от друга.

За голяма част от оптичните стъкла е в сила линейна зависимост на относителните частни дисперсии и числата на Аббе (правило на Аббе) – те лежат на така наречената «нормална права» на графиката на $P_{(\lambda_3, \lambda_4)}$ спрямо v_d .

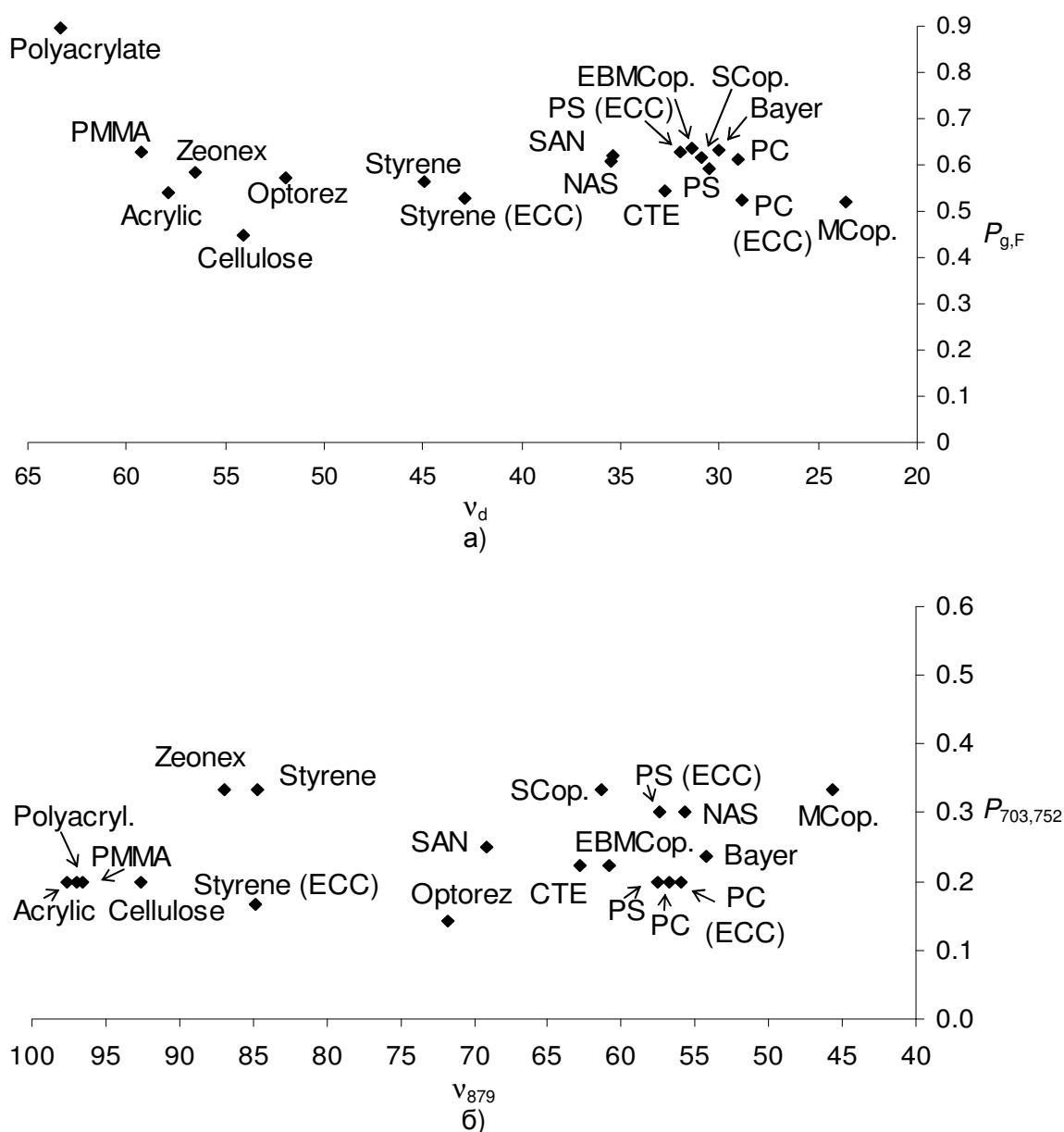
Отстраняването на хроматичната аберация на дублет обикновено се осъществява за сините и червени лъчи, съответстващи на двата края на видимата част от спектъра, но във фокусната равнина се наблюдава така наречения вторичен спектър $\Delta f'$, дължащ се на разликите във фокусните равнини на светлинните вълни с междинни дължини на вълната:

$$\Delta f' = \frac{P_{(\lambda_3, \lambda_4)_1} - P_{(\lambda_3, \lambda_4)_2}}{v_1 - v_2}, \quad (7)$$

От израза се вижда, че ахроматизация на дублет за повече от две дължини на вълната може да стане чрез използване на материали, за които не е валидно правилото на Аббе. Комбинирането на нискодисперсионна положителна с високдисперсионна отрицателна леща, за които разликата в относителните частни

дисперсии е незначителна, може значително да намали големината на вторичния спектър.

От сравнението на таблици 6 и 7 се вижда, че по-голямата част от изследваните ОП имат близки стойности на относителните частни дисперсии. Това може да се види и от построените зависимости на $P_{g,F}$ от ν_d за видимата и $P_{703,752}$ от ν_{879} за изследваната ИЧ) област (фигура 3). Представените стойности на относителните частни дисперсии съответстват на началото на двата разглеждани спектрални диапазона, където дисперсията е най-значителна. От двете таблици и фиг. 3 се вижда, че незначителни стойности на вторичния спектър ще има за дублет, съставен например от PMMA и PC, Bayer, EBM- или S-Copolyester или Zeonex и PS за началото на видимия диапазон. За разглежданата ИЧ област към нискодисперсните ОП може да се включи и Polyacrylate и Cellulose, а Zeonex може да се комбинира с M-Copolyester.



Фиг. 3. Зависимост на относителната частна дисперсия от числото на Аббе: а) за видимата; б) близка ИЧ област.

2.2. Анализ на точността на дисперсионната апроксимация на Коши-Шот

Според класическата теория на дисперсията разпространяващата се в диелектрична среда електромагнитна вълна предизвиква принудени трептения на еластично свързаните заряди – осцилатори. Ако върху среда пада плоска монохроматична вълна с дължина λ , в областите, в които поглъщането на светлината е минимално, се получава формулата на Зелмайер:

$$n^2 - 1 = \sum_i \frac{B_i \lambda^2}{\lambda^2 - C_i}, \quad (8)$$

където коефициентите B_i са свързани с интензивността на поглъщането при съответните дължини на вълната, а $C_i = \lambda_{0i}^2$ (λ_{0i} съответстват на линиите на поглъщане на веществото). На практика обикновено формулата на Зелмайер се представя с ограничен брой членове на реда, като в оптичните каталози, софтуерни пакети и в голяма част от литературата, се използват три члена на (8). Определянето на съответните дисперсионни коефициенти обаче е математически по-трудно. За прозрачни във видимата област вещества формула (8) може да се развие в степенен ред и като се отчете приноса на инфрачервените и ултравиолетови линии на поглъщане, за показателя на пречупване се получава следната апроксимация [35, 36], записана чрез дължината на вълната:

$$n_\lambda^2 = 1 + b_0 + \frac{b_1}{\lambda^2} + \frac{b_2}{\lambda^4} + \dots - b_1' \lambda^2 - b_2' \lambda^4 - \dots, \quad (9)$$

където

$$b_0 = \sum_v \frac{Ne^2 f_v \lambda_v^2}{4\pi^2 m \epsilon_0 c^2}; \quad b_1 = \sum_v \frac{Ne^2 f_v \lambda_v^4}{4\pi^2 m \epsilon_0 c^2}; \quad b_2 = \sum_v \frac{Ne^2 f_v \lambda_v^6}{4\pi^2 m \epsilon_0 c^2}; \dots$$

$$b_1' = \sum_r \frac{Ne^2 f_r}{4\pi^2 m \epsilon_0 c^2}; \quad b_2' = \sum_r \frac{Ne^2 f_r}{4\pi^2 m \epsilon_0 \lambda_r^2 c^2}, \dots \quad (10)$$

В (10) с λ_v и f_v са означени линиите на поглъщане и силите на осцилаторите в ултравиолетовата област (УВ), а с λ_r и f_r – в ИЧ. За видимия диапазон съществен принос имат резонансните честоти в УВ, но при изискване за по-голяма точност в по-широк спектрален интервал трябва да се имат предвид и резонансните честоти в ИЧ област.

В настоящата работа е избрано да се работи с апроксимация (10), като определянето на точния ѝ вид става по следния начин. Първоначално е отчетен приноса само на една резонансна честота в ИЧ и поредица от резонансни честоти в УВ област, при което апроксимацията може да се представи във вида:

$$n^2 = A_1 + A_2 \lambda^2 + \frac{A_3}{\lambda^2} + \frac{A_4}{\lambda^4} + \dots, \quad (11)$$

$$A_1 = 1 + b_0, \quad A_2 = -b_1', \quad A_3 = b_1, \quad A_4 = b_2, \quad \dots$$

За определяне на необходимия брой коефициентите пред отрицателните степени на λ са изчислени показателите на пречупване за няколко оптични стъкла, използвайки различен брой членове от апроксимацията. Получените стойности са сравнени с

результатите от измерванията. В Таблица 8 са представени получените разлики между изчислените показатели на пречупване и каталожните данни за оптично стъкло на SF3 [32], от което е изработена призмата. Както се вижда от резултатите, използването на първите три и четири члена се получава съществена разлика в изчислените и измерени стойности. При ограничаване на апроксимацията до пет члена от развитието точността е по-значителна, но има дължини на вълната, за които разликата достига $\pm 3 \times 10^{-5}$. Най-добро съвпадение между изчислени и каталожни стойности на показателя на пречупване се получават при използване на шест и седем дисперсионни коефициента, като при това не се наблюдава разлика в точността. Следователно отчитането на повече от четири коефициента пред отрицателната степен на λ не е необходимо, тъй като не води до повишаване на точността.

Таблица 8. Разлики между изчислени и измерени стойности на n за оптично стъкло SF3 в зависимост от броя на дисперсионните коефициенти в (11)

λ , nm	SF3	Δn				
		3 коеф.	4 коеф.	5 коеф.	6 коеф.	7 коеф.
365.0	1.81465	-0.00339	-0.00020	-0.00001	0	0
404,7 (h)	1.78850	0.00109	0.00031	0.00002	0	0
435,8 (g)	1.77448	0.00206	0.00020	0.00001	0.00001	0.00001
480 (F')	1.76027	0.00191	-0.00006	-0.00003	-0.00001	-0.00001
486,1 (F)	1.75866	0.00184	-0.00007	-0.00001	0	0
546,1 (e)	1.74618	0.00077	-0.00017	0	0	0
587,6 (d)	1.73998	0.00003	-0.00014	0	0	0
589,3 (D)	1.73975	0.00001	-0.00013	0.00001	0	0
632,8 (laser)	1.73468	-0.00062	-0.00006	0.00001	0	0
643,9 (C')	1.73357	-0.00075	-0.00003	0.00001	0	0
656,3 (C)	1.73238	-0.00089	-0.00001	0.00001	0	0
706,5 (r)	1.72825	-0.00129	0.00009	0	-0.00001	-0.00001
768.2	1.72424	-0.00145	0.00019	0	0	0
852,1 (s)	1.72011	-0.00120	0.00023	-0.00002	0	0
1014 (t)	1.71463	0.00057	-0.00001	0	0	0
1060 (laser)	1.71344	0.00133	-0.00014	0.00001	0	0

Като се запазва така определения брой коефициенти пред отрицателните степени на λ , са направени аналогични изчисления съответно без, с два и три коефициента, отчитащи резонансните честоти в ИЧ област (таблица 9). Сравняването на последните две колони от таблици 8 и 9 показва, че въвеждането на повече от един коефициент пред положителните степени на λ не влияе на точността на изчисление. Подобни резултати са получени и за други оптични стъкла, които не са представени тук. Въз основа на това дисперсионната формула, която се използва за изчисляване на дисперсионните коефициенти, има окончателния вид:

$$n_{\lambda}^2 = A_1 + A_2 \lambda^2 + \frac{A_3}{\lambda^2} + \frac{A_4}{\lambda^4} + \frac{A_5}{\lambda^6} + \frac{A_6}{\lambda^8}, \quad (12)$$

която се среща в литературата [37, 38], в някои оптични програмни пакети [39, 40, 41] и оптични каталози [34]. В този вид уравнение (12) е известно още като формула на

Шот и е била използвана в по-старите каталози на фирмата. В настоящата работа е прието наименованието формула на Коши – Шот.

Таблица 9. Разлики между изчислени и измерени стойности на n за оптично стъкло SF3 в зависимост от броя коефициенти пред положителните степени на λ

λ , nm	Δn		
	0 коеф.	2 коеф.	3 коеф.
365.0	-0.00001	0	0
404,7 (h)	0.00005	0	0
435,8 (g)	-0.00001	0.00001	0.00001
480 (F')	-0.00005	-0.00001	-0.00001
486,1 (F)	-0.00003	0	0
546,1 (e)	0.00001	0	0
587,6 (d)	0.00003	0	0
589,3 (D)	0.00004	0	0
632,8 (laser)	0.00003	0	0
643,9 (C')	0.00003	0	0
656,3 (C)	0.00002	0	0
706,5 (r)	-0.00002	-0.00001	-0.00001
768.2	-0.00005	0	0
852,1 (s)	-0.00009	0	0
1014 (t)	0	0	0
1060 (laser)	0.00007	0	0

Получаването на дисперсионните коефициенти на (12) може да стане по два начина – или като се интерполира функцията по данните, или ако се състави система от шест линейни уравнения. Във втория случай е необходимо да се изберат от всички резултати шест, които позволяват изчисление с възможно по-голяма точност. При това трябва да се има предвид, че дисперсията на оптичните материали е по-значителна в началото на видимия спектър, докато с нарастване дължината на вълната изменението на n е несъществено. Освен това, стойностите на показателя на пречупване за двете крайни λ също трябва да се включат, за да е валидно приближението за целия интервал на измерване. Построените дисперсионни криви, получени чрез използване на различни комбинации от измерени стойности показва, че най-добро съвпадение в резултатите, получени чрез интерполация на функцията и решаване на система от шест уравнения се получава, ако се използват данните за n при 435.8, 486.1, 587.6, 703, 833 и 1052 nm.

Въз основа формулата на Коши-Шот е създадена програма OptiColor, даваща възможност да се определят дисперсионните коефициенти $A_1 \pm A_6$ чрез решаването на система от шест линейни уравнения. За всички изследвани ОП са изчислени коефициентите от формула (12), като по този начин е възможно да бъдат определяни стойностите на показателите на пречупване да произволна дължина на вълната в изследвания диапазон. Това е особено полезно за оптични системи и устройства, предназначени за работа със светлинни източници, за които не са налични необходимите рефрактометрични данни. В таблица 10 са представени

определените показатели на пречупване за някои дължини на вълната, излъчвани от лазерни източници.

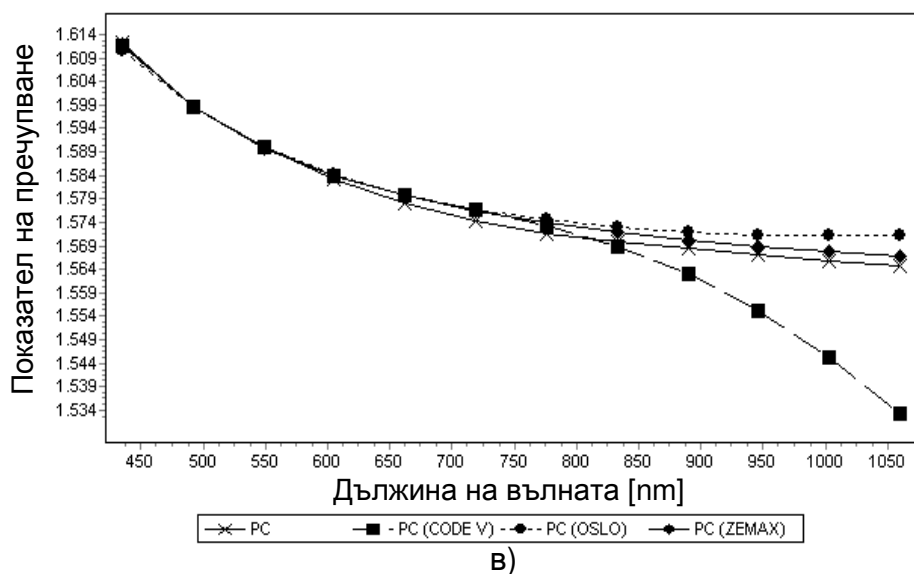
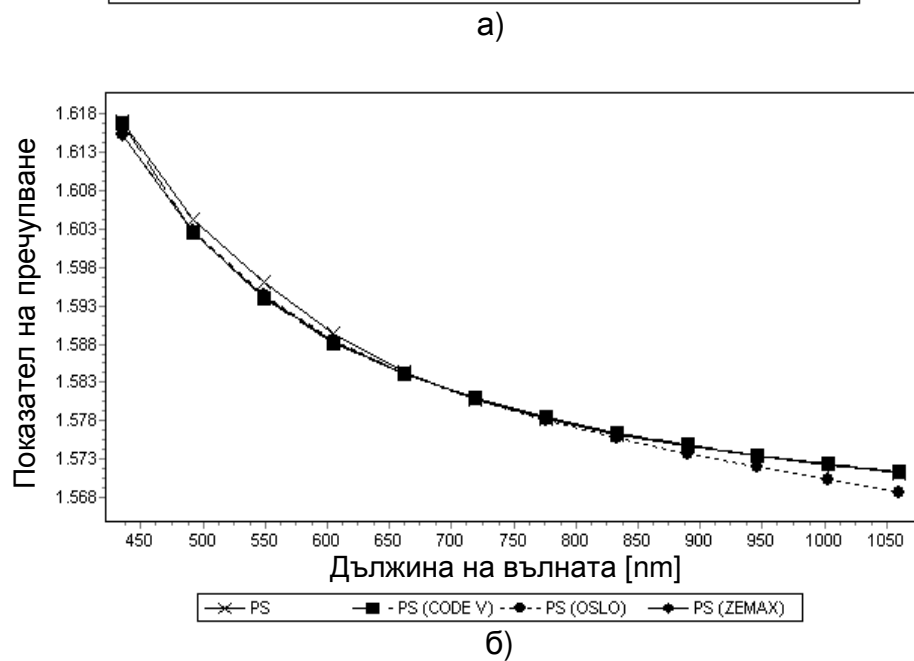
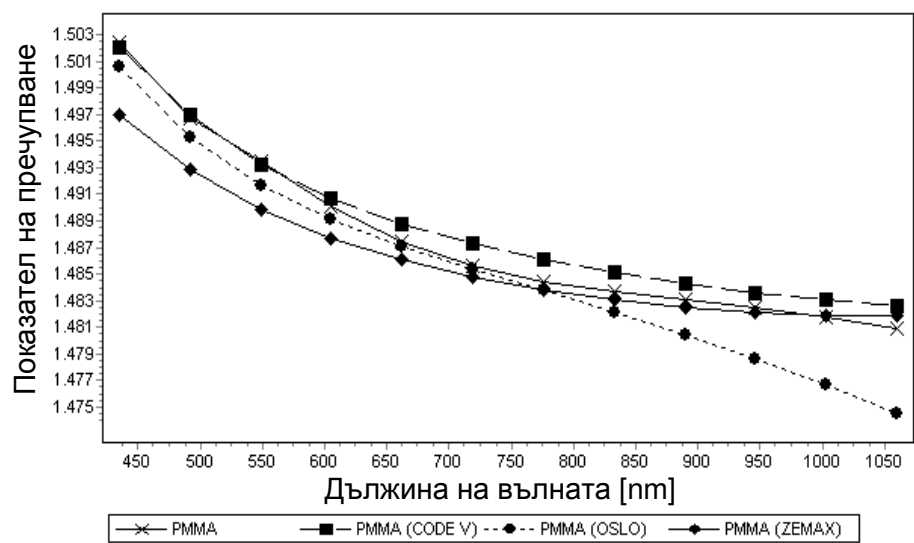
Таблица 10. Изчислени показатели на пречупване за ОП при 20 лазерни дължини на вълната

Лазерна среда	λ (nm)	PMMA	PS	PC	CTE	SAN	NAS	Low styrene	Optorez 1330	Zeonex E48R	Bayer
HeCd	442	1.501	1.615	1.609	1.601	1.586	1.592	1.531	1.521	1.542	1.610
Ar	488	1.497	1.605	1.599	1.592	1.578	1.583	1.526	1.516	1.538	1.599
Ar	514.5	1.496	1.601	1.595	1.589	1.575	1.579	1.524	1.514	1.536	1.595
Nd: YAG	532	1.495	1.599	1.592	1.587	1.573	1.577	1.522	1.513	1.534	1.592
He-Ne	543.3	1.494	1.597	1.590	1.585	1.572	1.575	1.521	1.512	1.534	1.591
Kr	568.2	1.492	1.594	1.587	1.582	1.569	1.573	1.519	1.511	1.532	1.588
Cu	578.2	1.492	1.593	1.586	1.581	1.568	1.572	1.518	1.510	1.531	1.587
He-Ne	593.9	1.491	1.591	1.584	1.580	1.566	1.571	1.517	1.509	1.531	1.585
Kr	647.1	1.488	1.586	1.579	1.575	1.561	1.567	1.514	1.507	1.528	1.580
Kr	676.4	1.487	1.584	1.577	1.573	1.559	1.566	1.513	1.506	1.527	1.578
Рубин	694.3	1.487	1.583	1.575	1.572	1.558	1.565	1.512	1.506	1.526	1.577
Kr	752.5	1.485	1.580	1.572	1.569	1.556	1.562	1.511	1.504	1.524	1.574
GaAs	840	1.484	1.576	1.569	1.566	1.554	1.558	1.509	1.502	1.523	1.571
Nd: YAG	940	1.483	1.574	1.567	1.564	1.552	1.555	1.508	1.501	1.522	1.568
InGaAs	980	1.482	1.573	1.566	1.563	1.551	1.555	1.507	1.500	1.521	1.568
Nd: YAG	1064	1.481	1.572	1.564	1.561	1.549	1.554	1.506	1.498	1.520	1.566

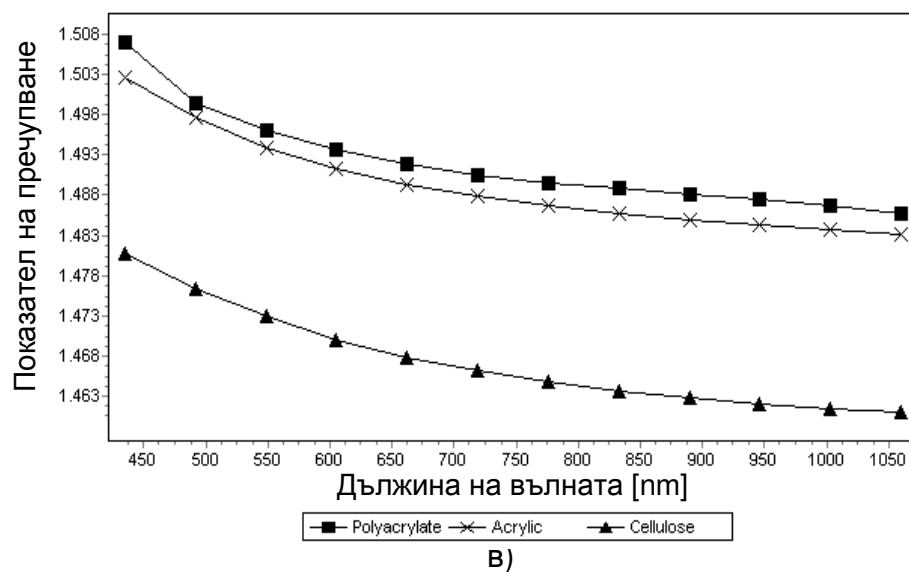
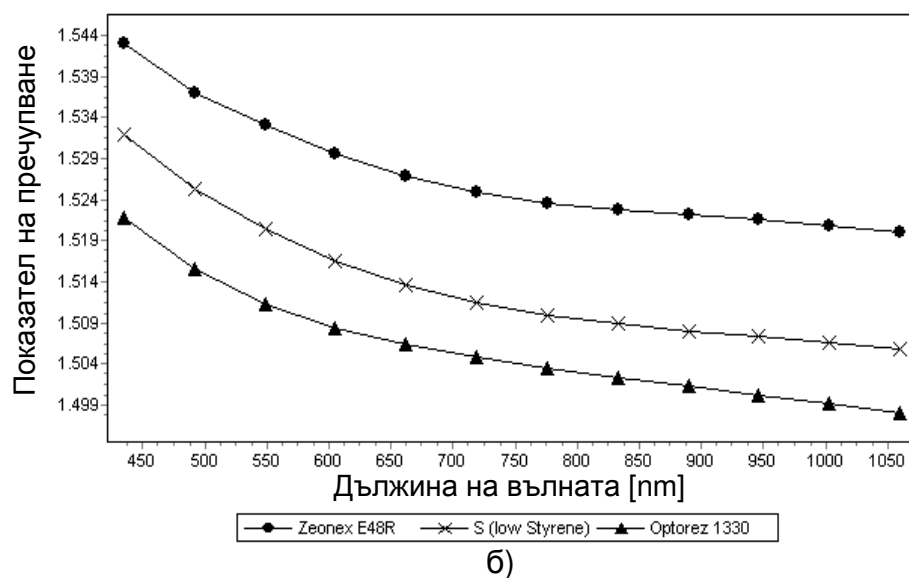
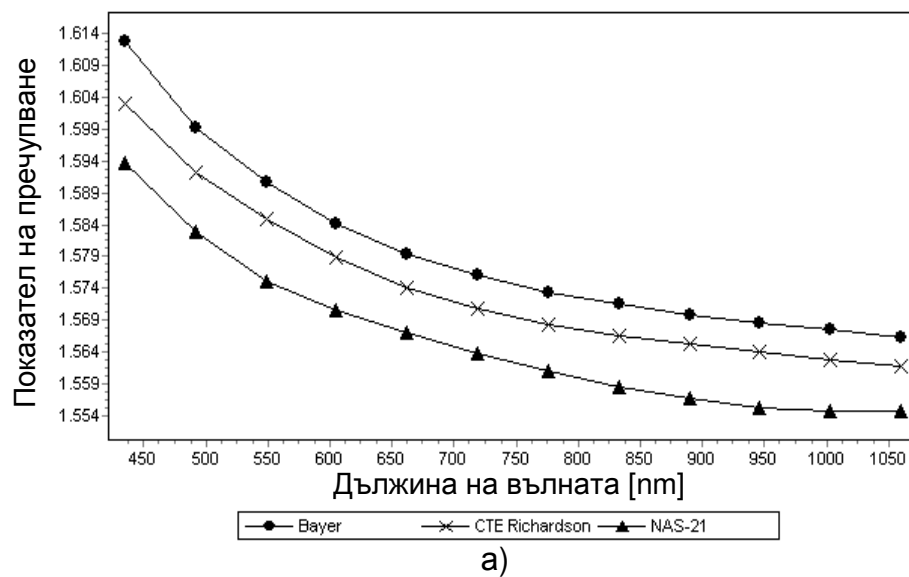
2.3. Дисперсионни криви на ОП

Експериментално получените голям брой рефрактометрични резултати и тяхната неопределеност дават възможност да се направи достатъчно прецизен анализ на дисперсионното поведение на ОП в целия разглеждан спектрален диапазон. С определените коефициенти от формула (12) са изчертани дисперсионните криви на изследваните полимерни образци. Сравнението на дисперсионните криви на основните ОП с получените въз основа на данни от някои оптични програмните пакети (фигура 4) показват, че по-съществени различия се наблюдават в ИЧ област, където стойности за показателите на пречупване са ограничени или изобщо липсват. Получени са кривите на всички изследвани ОП, като по наклона им в различните участъци може да се съди за дисперсията на материалите (фигура 5).

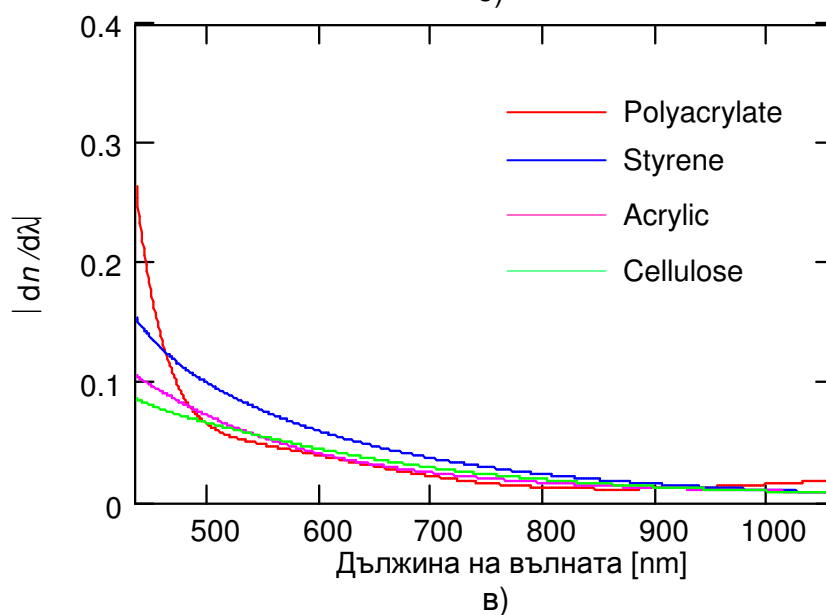
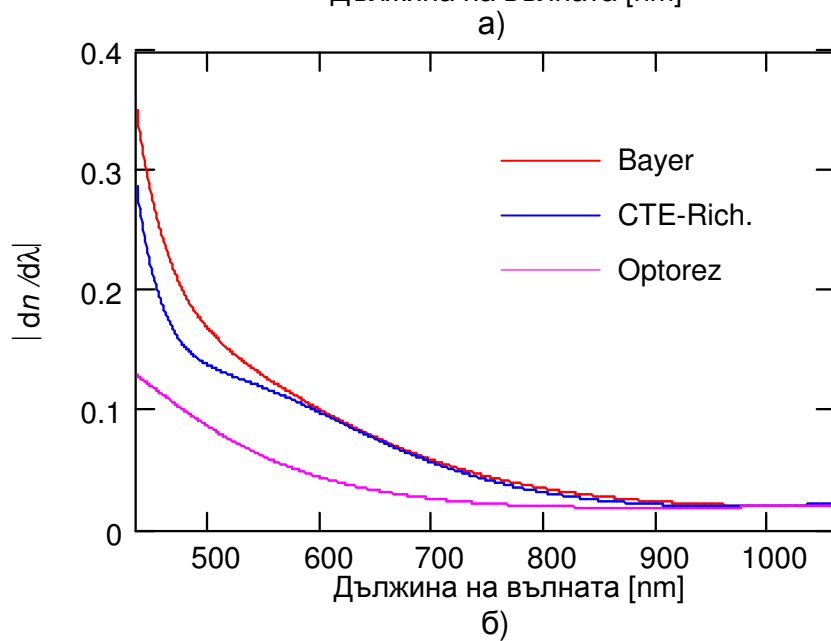
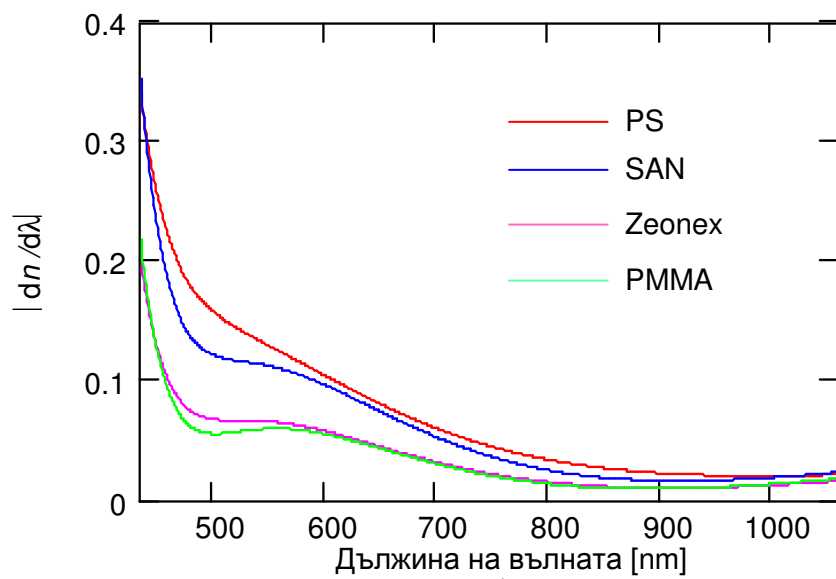
Още по-подробно изучаване на дисперсионното поведение на материалите се постига чрез построяване на зависимостта $|dn/d\lambda|$ от дължината на вълната (фигура 6). Както и при стъклата, дисперсията е най-значителна в началото на видимия спектър и намалява съществено в ИЧ област, където стойността на $|dn/d\lambda|$ намалява под 0.05. За ОП с по-висок показател на пречупване като PS, PC, Bayer и др. се наблюдава по-голямо изменение на дисперсията. Сравнително малки изменения в дисперсионното поведение в целия изследван диапазон показват Optorez 1330, Styrene, Acrylic и Cellulose, което ги прави подходящи за системи, работещи в различни спектрални интервали.



Фигура 4. Сравнени дисперсионни криви на основни ОП с получени на база каталожните данни на CODE V, OSLO и Zemax

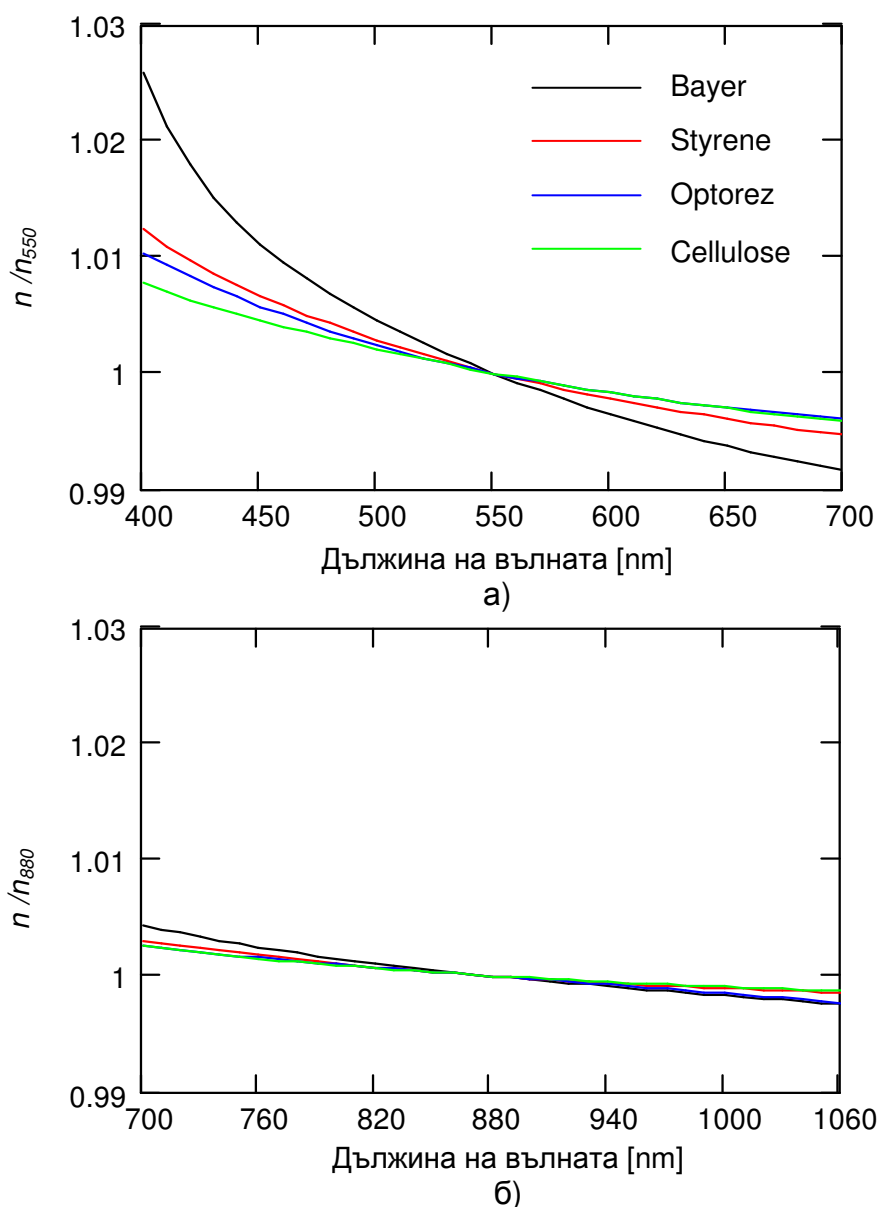


Фигура 5. Дисперсионни криви на ОП с: а) $n > 1.55$; б) $1.5 < n < 1.55$ и в) $n < 1.5$



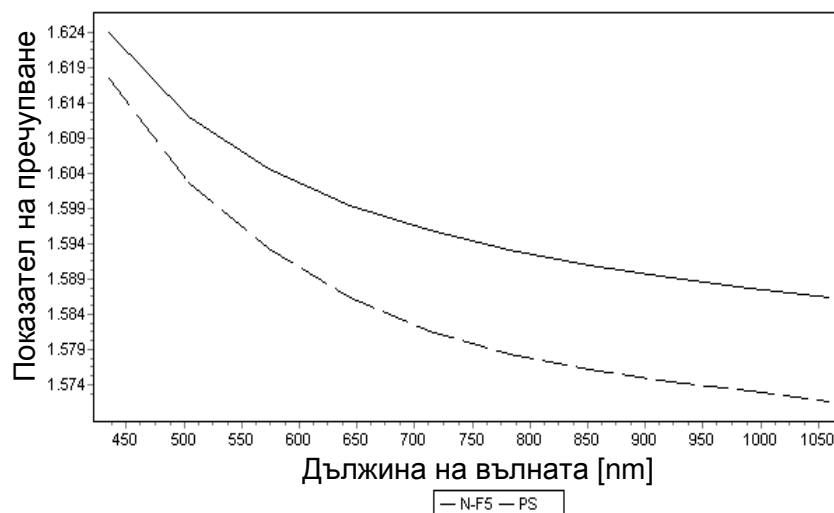
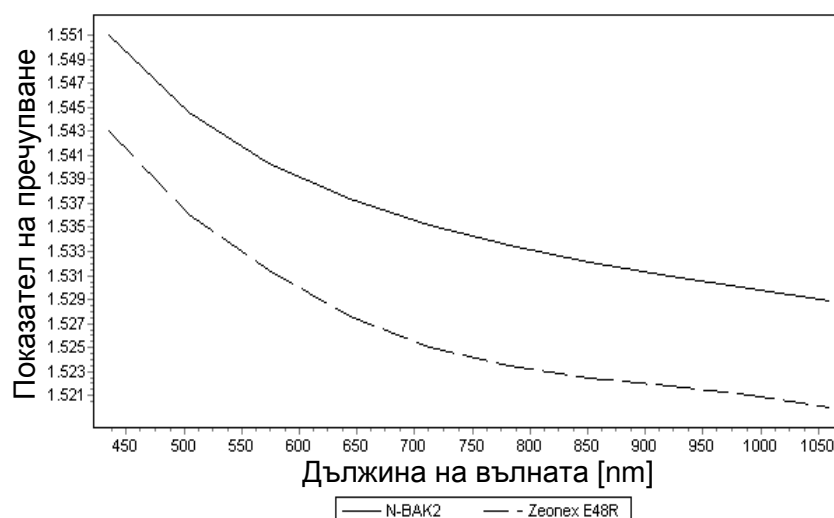
Фиг. 6. Зависимост на $|dn/d\lambda|$ от λ за а) основни ОП; б) запазени марки и в) лабораторни образци.

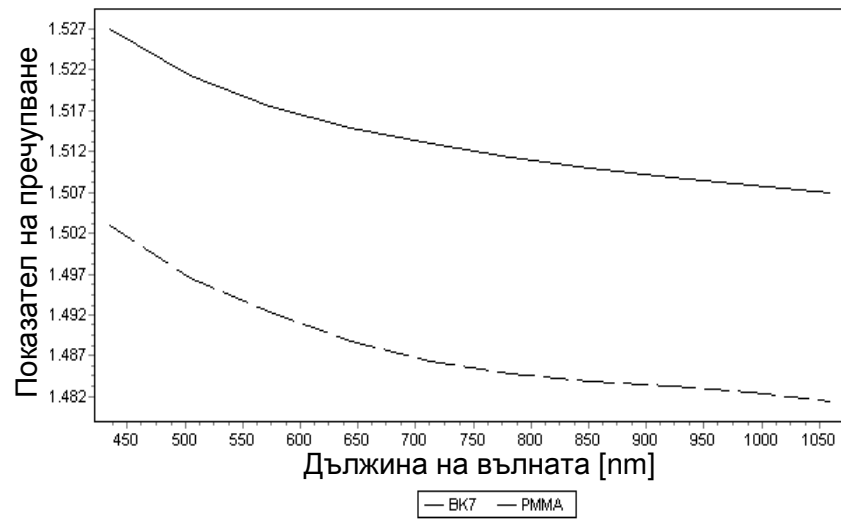
По-подробно сравнение на дисперсионните свойства на материалите може да се постигне и чрез получаването на нормализирани криви [42]. Те илюстрират много по-ясно различията единствено в дисперсията на материалите, тъй като не зависят от стойностите на съответните показатели на пречупване. В настоящата работа нормализирането е осъществено спрямо стойностите на n в средата на видимата и близка ИЧ област до 1060 nm на база получените резултати от измерванията. За изследвания диапазон избраните реферни точки са съответно 550 и 880 nm. На Фиг. 7 са представени нормализирани спрямо 550 nm (а) и спрямо 880 nm (б) криви на някои от изследваните ОП. Тъй като дисперсията на ОП в ИЧ област е несъществена, то използването им в устройства и системи, работещи в тази част от спектъра, е икономически по-изгодно. За видимата светлина подбора на подходящ материал може да се осъществи на база сравнителните дисперсионни и нормализирани криви.



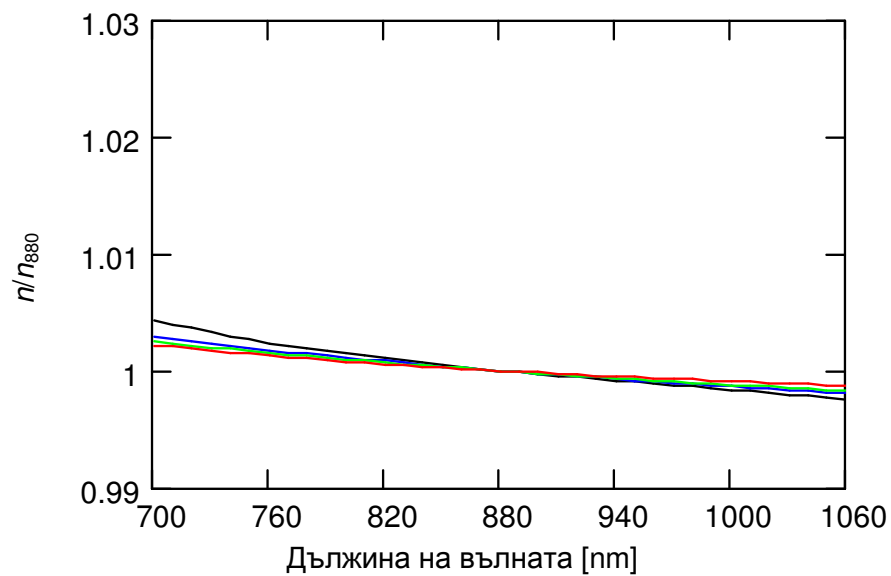
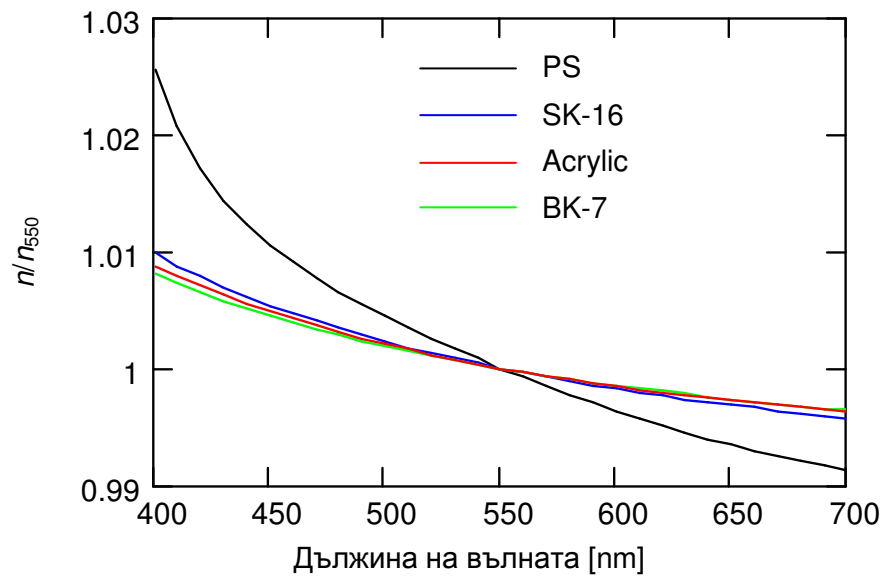
Фиг. 7 Нормализирани дисперсионни криви на ОП спрямо:
а) 550 nm; б) 880 nm

Тъй като една от задачите на дисертационния труд е разглеждане възможността за замяна на оптичните стъкла с полимерни материали, както и съвместното им използване в оптични устройства, е направено сравнение на дисперсионните свойства на изследваните ОП с някои каталожни стъкла. На фигура 8 са дадени съответно сравнителни дисперсионни (фиг.8а) и нормализирани криви (фиг. 8б), както и зависимостта на $|dn/d\lambda|$ от дължината на вълната (фиг. 8в). Стъклата, с които е направена съпоставка, са с близки показатели на пречупване до тези на изследваните ОП.

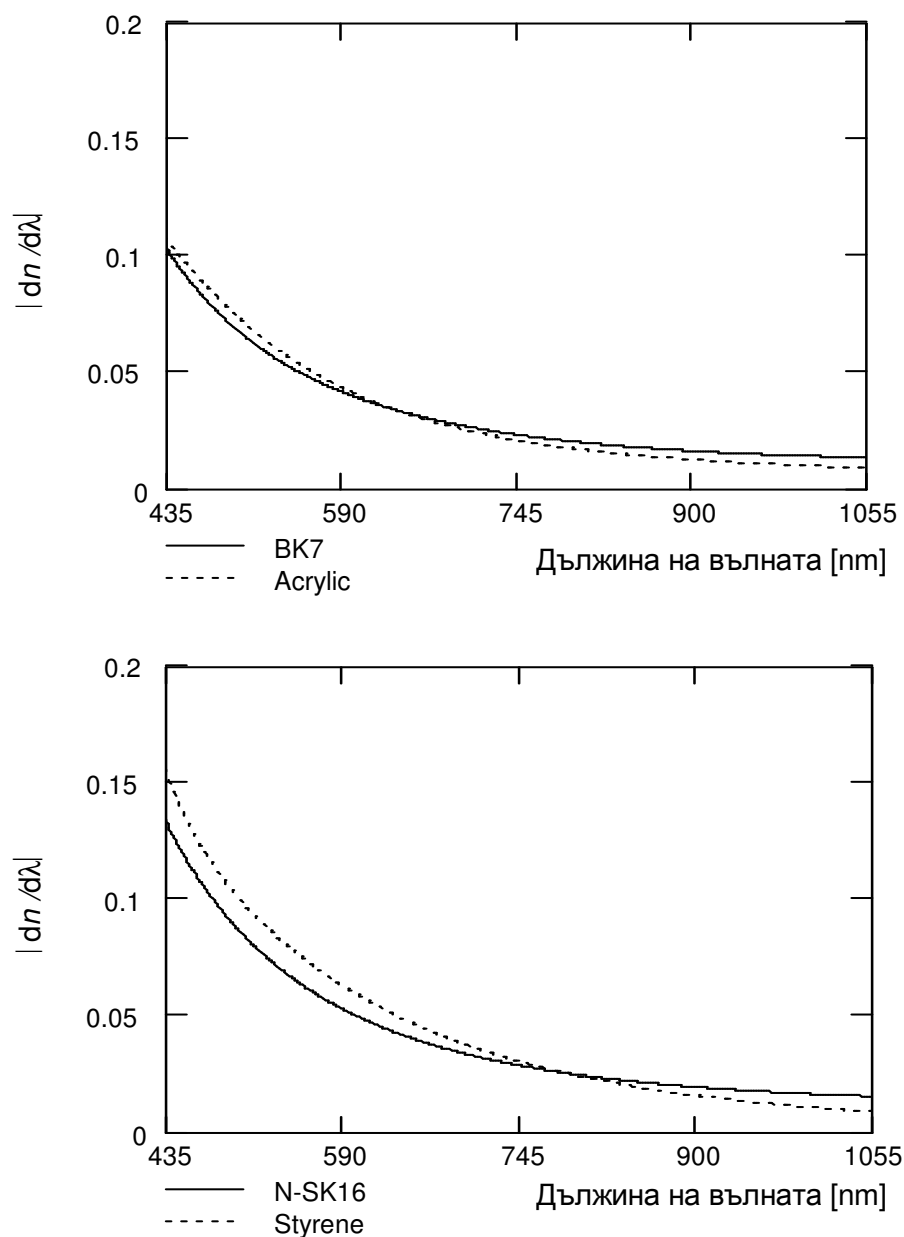




a)



б)



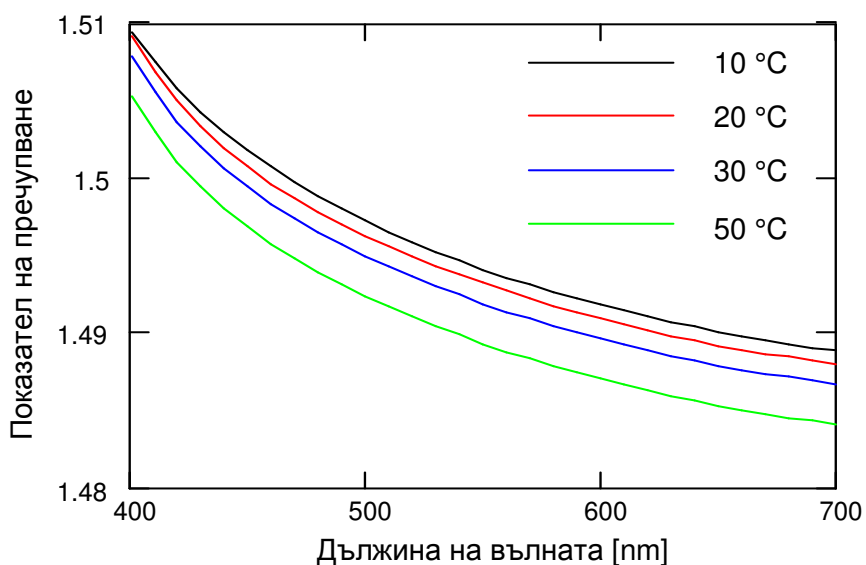
в)

Фигура 8. Сравнение между ОП и каталожни стъкла:
а) дисперсионни криви; б) нормализирани криви; в)
зависимост на $|dn/d\lambda|$

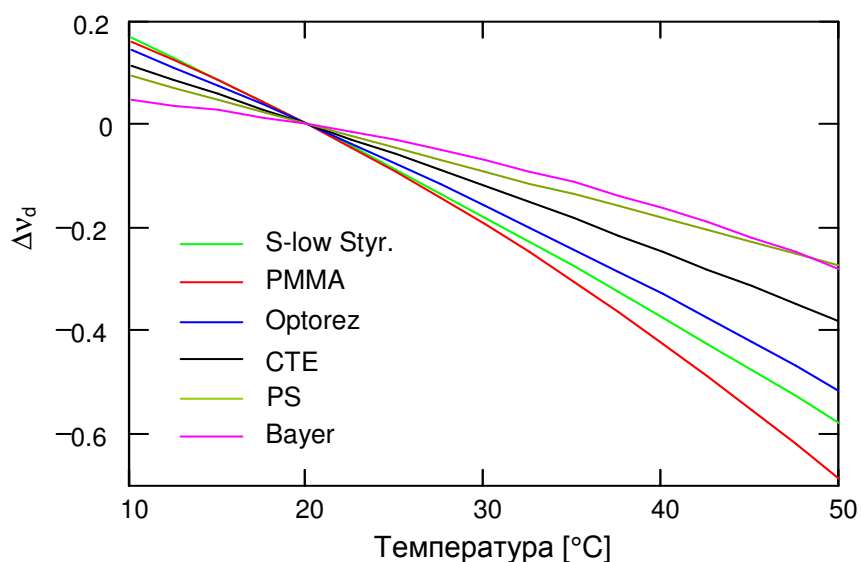
Представените сравнителни криви показват, че като цяло ОП се отличават с по-значителна в сравнение с тази на стъклата, но някои полимерни материали (например акрилните) проявяват много сходно дисперсионно поведение като това на стъклата.

Значителната зависимост на показателя на пречупване на ОП от температурата води и до промяна и на техните дисперсионни свойства. На Фиг. 9 са представени дисперсионните криви на PMMA за различни температури. Както се

вижда наклонът на кривите нараства с при прехода към по-висока температура. На Фиг. 10 е илюстрирано изменението на числото на Аббе спрямо стойността му при 20 °C $\Delta v_d(t) = v_d(t) - v_{d20}$ в зависимост от температурата за някои от изследваните ОП. Както и при зависимостта $n(t)$ се наблюдава известна нелинейност, а получените нормализирани криви дават непосредствена възможност за сравнение на температурната зависимост на дисперсията за изследваните ОП.



Фиг. 9 Дисперсионни криви на PMMA при различни температури



Фиг. 10 Изменение на числото на Аббе $\Delta v_d(t) = v_d(t) - v_d(20)$ с температурата

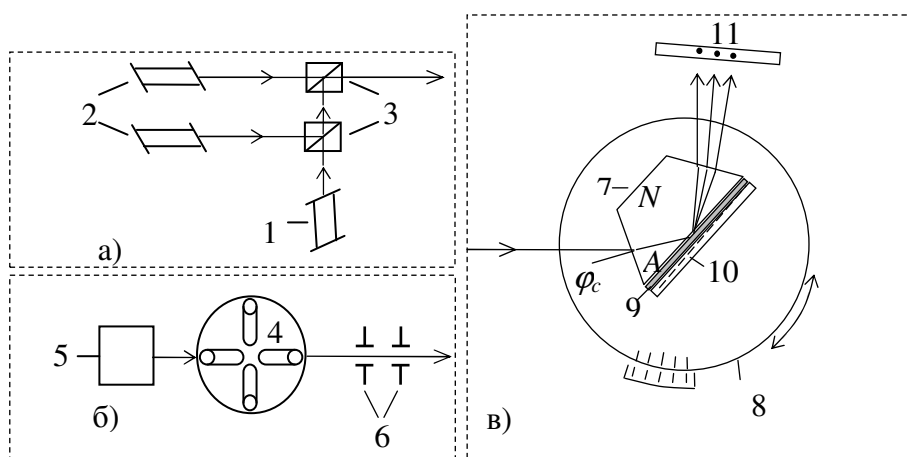
3. Измерване и изследване на рефрактометричните характеристики на полимерни разтвори и слоеве

3.1. Метод на измерване

В настоящата работа за измерване на показателя на пречупване на полимерни слоеве и разтвори е избрана модификация на метода на пълно вътрешно отражение. Използван е лазерен микрорефрактометър, който се основава на измерването на ъгъла на пълно вътрешно отражение на изследвания материал [43]. Описаната схема е сравнително проста и дава възможност за определяне показателите на пречупване на образци с по-значително разсейване, каквито са и полимерните материали.

При измерванията в настоящия дисертационен труд са използвани две модификации на лазерния микрорефрактометър, които се различават единствено в осветителната част (фигура 11-а и -б). В единия случай като светлинни източници са използвани He-Ne лазер и два диодни лазери (фиг. 11-а), излъчващи съответно при 632.8, 532 nm и 790 nm, като трите лъча преминават през двете разделителни призми, формирайки общ лъч. При четиривълновата схема (фиг. 11-б) осветителната част включва четири полупроводникови лазери, генериращи съответно при 406, 656, 910 и 1320 nm. Те са монтирани върху въртяща се платформа, с помощта на която съответният източник механично се насочва към измерителната система. Всеки от лазерите е юстиран, така че излъчените лъчи да минават през две диафрагми с диаметър 2 mm, намиращи се на разстояние 250 mm една от друга.

Лазерните лъчи в двата случая осветяват външната повърхност на призма от тежко флинтново стъкло TF4, а изследваният течен или твърдотелен слой се поставя между призмата и дифракционна решетка. Призменият блок се поставя върху гониометрична масичка така, че светлинният лъч, излъчен от източника, да пада нормално на външната стена на призмата.



1 – He-Ne лазер; 2 – диодни лазери; 3 – разделителни призми; 4 – електронен храняващ блок; 5 – въртяща се платформа; 6 – диафрагми; 7 – TF4 призма; 8 – гониометрична масичка; 9 – образец; 10 – дифракционна решетка; 11 – екран

Фигура 11. Принципна схема за определяне на показателя на пречупване

При внимателно завъртане на гониометъра пречупеният лъч пада на границата стъкло – филм и за ъгли, по-малки от ъгъла на пълно вътрешно отражение r_c на изследвания слой, достига до дифракционната решетка. При това на екран се наблюдава отразената дифракционна картина. Когато ъгълът на падане стане равен на ъгъла на пълно вътрешно отражение, светлинният лъч не преминава през слоя и дифракционните ивици престават да се наблюдават. Измереният по този начин ъгъл на пълно вътрешно отражение е свързан с показателя на пречупване на изследвания слой чрез израза:

$$n = N_\lambda \sin \left[\varphi \pm \arcsin \left(\frac{\sin r_c}{N} \right) \right], \quad (13)$$

където N_λ и φ са съответно показателят на пречупване и пречупващият ъгъл на призмата. Знакът в горната формула зависи от посоката на въртене спрямо първоначалното положение на призмения блок. За наблюдение на дифракционната картина в ИЧ област е използвана инфрачервена карта за визуализация, модел IRC32R (Electrophysics), със спектрален диапазон на отчитане $(0.8 \div 1.7) \mu\text{m}$.

Предварително на гониометъра Г5 ЛОМО е определен пречупващият ъгъл на призмата и е получена стойност от 64.76° с точност $\pm 1''$. В експериментите е използвана дифракционна решетка с константа от $20 \mu\text{m}$. Точното определяне на ъгъла на пълно вътрешно отражение е от особена важност за точността на резултатите за показателя на пречупване. При проведените измервания е използвана гониометрична масичка, която дава възможност за определяне на ъгли с точност от $1'$. В настоящата работа са представени серия от експерименти, включващи измерване на полимерни разтвори и твърдотелни слоеве. За всеки от изследваните образци са направени от 3 до 5 измервания при стайна температура.

3.2. Образци

Изготвени са разтвори на Polycarbonate, Polyarylate и Polyester с масова концентрация от 10% в хлороформ, както и разтвори на EBM-Copolyester и M-Copolyester с масова концентрация от 1% в 1,1,2,2-тетрахлоретан. След допълнително разреждане получените полимерни разтвори с различна концентрация бяха полети върху стъклени подложки от същото стъкло като призмата. Образците се оставят да изсъхнат в продължение на 48 часа при стайна температура, а при необходимост допълнително се нагряват до 60°C за изпаряване на остатъчния разтворител. Дебелините на получените слоеве са измерени с помощта на цифров микрометър на японската компания Mitutoyo Corporation с точност от $\pm 0.001 \text{ mm}$.

3.3. Резултати от измерването

Показателят на пречупване на така получените полимерни разтвори е измерен за три дължини на вълната при стайна температура от 24°C . Допълнително са измерени и показателите на пречупване на разтворителите. Резултатите са представени в таблица 11.

Таблица 11. Измерени показатели на пречупване на полимерни разтвори

Полимерен разтвор на	Масова концентрация [%], разтворител	Дължина на вълната [nm]		
		532	632.8	790
Polycarbonate	10; хлороформ	1.4621	1.4552	1.4489
Polyarylate	10; хлороформ	1.4761	1.4675	1.4592
Polyester	10; хлороформ	1.4718	1.4702	1.4633
Copolyester A	1; 1,1,2,2-тетрахлоретан	1.4960	1.4913	1.4741
Copolyester B	1; 1,1,2,2-тетрахлоретан	1.4974	1.4901	1.4769

Определена е специфичната рефракция на полимерните разтвори, която е адитивна величина. Ако масовите части на разтвореното вещество и разтворителя са w и w_0 , то съгласно формулата на Лоренц – Лорентц специфичната рефракция на разтвора се представя с израза:

$$\frac{n_s^2 - 1}{n_s^2 + 2} \frac{1}{\rho_s} = \left(\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{1}{\rho} \right) w + \left(\frac{n_0^2 - 1}{n_0^2 + 2} \frac{1}{\rho_0} \right) w_0, \quad (14)$$

където с индекс “s” са отбелязани съответните величини за разтворите, без индекс – за разтвореното вещество и с индекс “0” – за разтворителя. За определяне на специфичната рефракция допълнително са измерени пикнометрично плътностите на разтворите с точност от $\pm 0.001 \text{ g/cm}^3$. Получените за дължина на вълната 632.8 nm резултати са дадени в таблица 12.

Таблица 12. Плътност на разтворите и специфични рефракции на ОП и полимерните разтвори

ОП	Плътност $\times 10^3 \text{ kg/m}^3$	Специфична рефракция	
		материал $r_s \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{kg}$	разтвор $r_{s0} \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{kg}$
Polycarbonate	1.452	0.282	0.187
Polyarylate	1.482	0.291	0.187
Polyester A	1.496	0.280	0.187
Copolyester A	1.591	0.283	0.182
Copolyester B	1.590	0.277	0.182

От получените резултати се вижда, че за разлика от показателите на пречупване на разтворите, които се отличават, специфичната рефракция е една и съща за даден разтворител. Следователно именно показателят на пречупване може да бъде качествена характеристика за материалите и затова е необходимо той да бъде определян с възможно най-голяма точност.

Резултатите от измерването с три- и четири-вълновия лазерен рефрактометър са представени в таблици 13 и 14. Допълнително за образците от таблица 14 са измерени и показателите на пречупване при 532 и 632.8 nm. Неопределеностите на

результатите са съответно 2×10^{-4} за разтворите и 2×10^{-3} за полимерните слоеве поради по-значителното разсейване на светлината при преминаването през голям брой гранични повърхности.

Таблица 13. Измерени показатели на пречупване на тънки слоеве с тривълнов рефрактометър

Полимерен слой	Дебелина [μm]	Показател на пречупва		
		532 nm	632.8 nm	790 nm
Polyarylate	15	1.656	1.642	
	80	1.637	1.626	
	140	1.616	1.603	
Polyester	10	1.508	1.501	1.492
	40	1.506	1.500	1.493
Copolyester A	3	1.538	1.525	1.510
	6	1.541	1.526	1.515
Copolyester B	33	1.649	1.635	
	42	1.595	1.562	
Polycarbonate	35	1.599	1.595	

Таблица 14. Показатели на пречупване на полимерни слоеве при шест дължини на вълната

Полимерен филм	Дебелина [μm]	Дължина на вълната [nm]					
		406	532	632.8	656	910	1320
Polyester	44	1.513	1.502	1.496	1.495	1.489	1.486
Polyacrylate	6	1.501	1.490	1.485	1.484	1.478	1.476
Cellulose	9	1.493	1.473	1.467	1.466	1.460	1.457

Поради разсейването на някои от полимерните слоеве и ниската чувствителност на окото обаче определянето на ъгъла на пълно вътрешно отражение при 790 nm бе силно затруднено. Както се вижда, за повечето полимерно слоеве стойностите на показателя на пречупване намаляват с увеличаване на дебелината, като тази тенденция особено силно се наблюдава за образците от Polyarylate и Copolyester B. Това е свързано с намаляването на плътността на опаковката в повърхностния слой вследствие силите на повърхностно напрежение. Въпреки че за слоевете от Copolyester B се получават противоположни резултати, техните дебелини са много

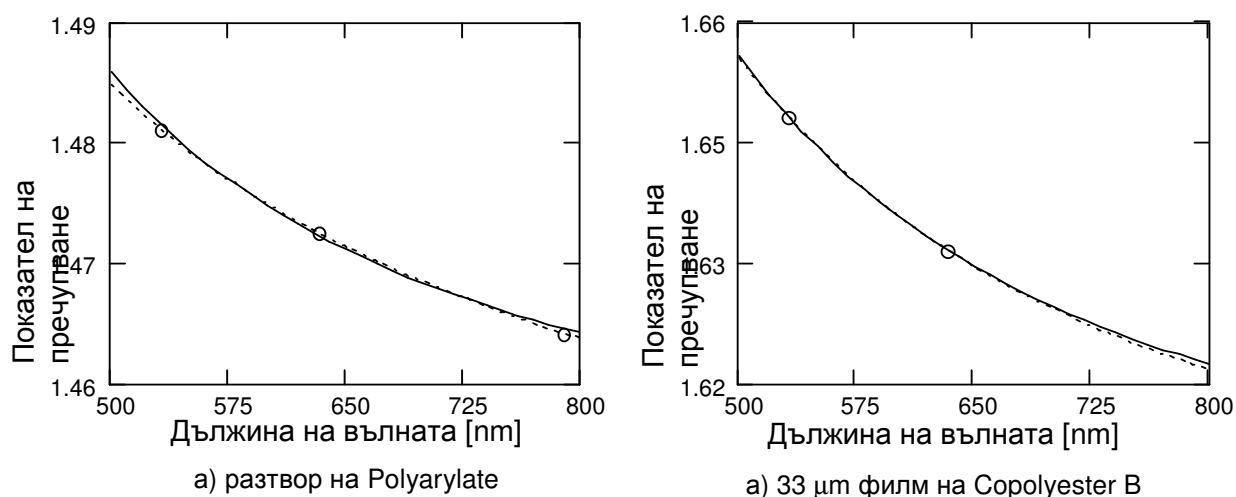
близки и получените разлики в стойностите на n са в рамките на експерименталната неопределеност.

3.4. Дисперсия на полимерните разтвори и слоеве

Трансмисиата на всички полимерни слоеве беше измерена с помощта на спектрофотометър Varian Carry 5E и в спектрален диапазон от 400 до 1320 nm не се наблюдават ивици на поглъщане, което свидетелства за нормалната им дисперсия.

В сравнение с обемните ОП рефрактометричните резултати за полимерните разтвори и слоеве са ограничени за по-малък брой дължини на вълната. За някои от образците има по шест различни резултата (таблица 14) и може да се използват формула (12), но останалите данни са за две или три стойности на λ (табл. 12 и 13). В първия случай е възможно да се изчислят два коефициента от формулата на Зелмайер или да се приложи класическата формула на Коши. Дисперсионните криви, получени въз основа само на два резултата от измерване обаче не могат да бъдат достатъчно информативни, още повече, че в този случай първите две дължини на вълната са относително близки. При наличие на три стойности за показателите на пречупване е възможно използването на апроксимацията (12), включваща три дисперсионни коефициента. Тъй като формулата на Зелмайер включва четен брой коефициенти, могат да бъдат определени средните коефициенти от трите възможни комбинации на дължини на вълната.

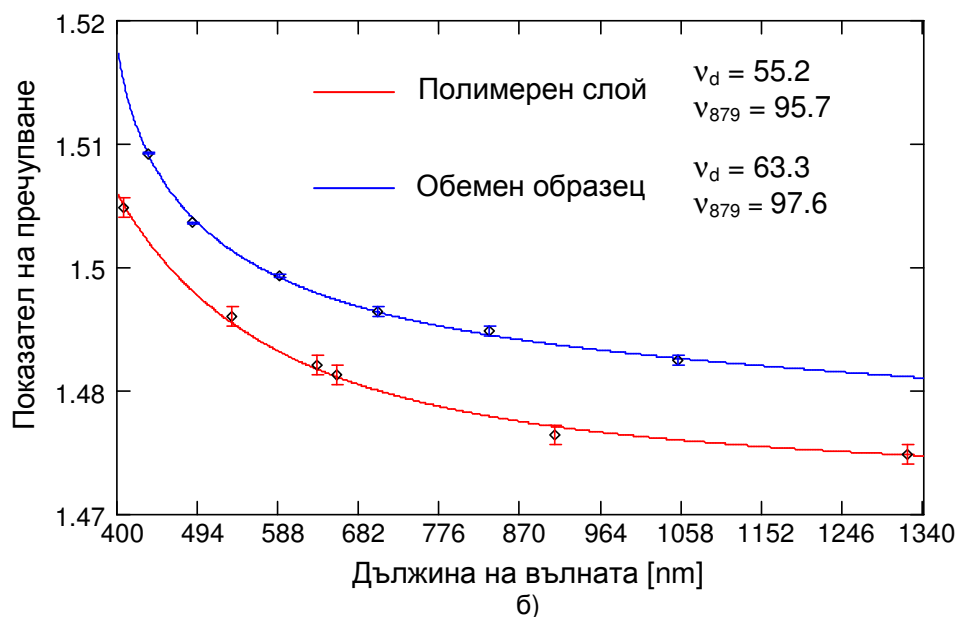
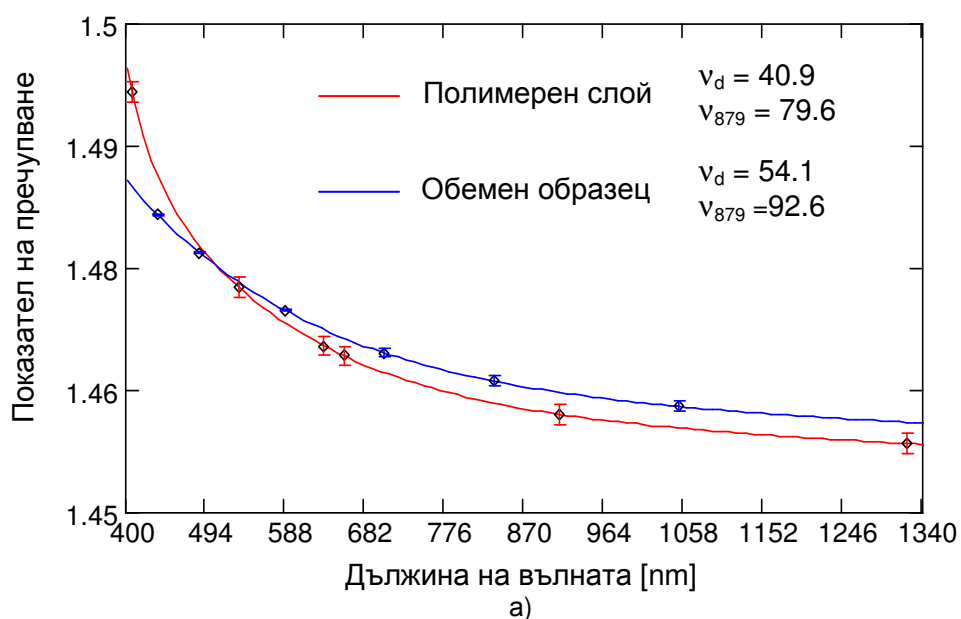
Сравнението на дисперсионните криви, получени чрез апроксимациите на Коши-Шот и Зелмайер показва, че по-съществена разлика се наблюдава в двата края на изследвания диапазон, като между изчислените с помощта на двете формули показатели на пречупване се получава максимална разлика от 0.001 - фиг. 12.



Фиг. 12 Сравнителни дисперсионни криви на полимерни разтвори и филми, получени от формули на Коши и Зелмайер

Освен това дисперсионните криви, определени по формулата на Коши-Шот, минават точно през точките, съответстващи на получените при измерването стойности на показателите на пречупване. При кривите, получени въз основа на формулата на Зелмайер с два коефициента, се наблюдава монотонно намаляване, като при това не винаги те пресичат точките, съответстващи на измерените стойности. Затова при използването и на двете формули е много важна добрата точност на измерването.

Тъй като два от полимерните материали са измервани по двата метода, е възможно сравнение на дисперсията им за обемни и тънкослойни образци. На фиг. 13 са илюстрирани получените дисперсионни криви за Cellulose и Polyacrylate.



Фиг. 13. Сравнителни дисперсионни криви за тънки слоеве и обемни образци от:
а) Cellulose; б) Polyacrylate

И в двата случая се наблюдава разлика, като за целулозните образци дисперсионните криви се пресичат. Наблюдаваните резултати са свързани както с точността на измерване, така и с точността на апроксимацията при изчисляването на показателите на пречупване за области извън спектралния диапазон на измерване, както е за обемните полимери. Освен това наличието на разлики се дължи и на факта, че чрез метода на преминаващия лъч се определя среднообемния показател на пречупване, докато чрез метода на пълно вътрешно отражение се измерва локалният показател на пречупване в област от повърхността на слоя. Следователно получените във втория случай резултати ще зависят както от локалната плътност на слоя, така и от свободната повърхностна енергия. При използвания четириръчен рефрактометър с механично преместване на лазерните източници е възможно също така светлинният лъч да попада в различни локални точки от повърхността на слоя. В този случай съществено значение има и еднородността и качеството на слоя, което зависи от адхезията и вискозитета на разтворите, както и от времето за втвърдяването му. Както се вижда от фиг. 13, и за двата полимерни материала числата на Аббе са по-малки за тънките слоеве и следователно дисперсията им е по-значителна. Тези данни не могат да се потвърдят за останалите полимерни материали, тъй като не разполагаме с измерени стойности, но съвпадат с получените в [44] резултати, според които дисперсията на тънките слоеве нараства с увеличаване на тяхната дебелина.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведените в настоящия дисертационен труд измервания и анализ на резултатите показват, че:

1. Избраните методики за измерване на ОП, основани на принципа на отклоняващия се лъч и определянето на ъгъла на пълно вътрешно отражение чрез изчезващата дифракционна картина, са подходящи за определяне на показателите на пречупване съответно на обемни и тънкослойни полимерни образци. Верификация на получените резултати за основни ОП с теоретично изчислените на база метода на атомните и групови приноси към молната рефракция са много близки. Изследването на стандартната неопределеност на експерименталните резултати показва, че тя има максимална стойност от $\pm 4.2 \times 10^{-4}$ за обемните образци и съответно $\pm 2 \times 10^{-3}$ за тънкослойните, което е достатъчно за анализ на дисперсионните характеристики на ОП материали.

2. Получените рефрактометрични данни и трансмисионни спектри на изследваните материали доказват наличието на нормална дисперсия в изследвания спектрален диапазон, което дава основание за използването на дисперсионните апроксимации на Коши-Шот и Зелмайер.

3. Анализът на приближението на Коши-Шот показва, че използването на шест члена от развитието осигурява точност по-добра от точността на измерване при изчисляване на показателите на пречупване.

4. Изследването и сравняването на ОП показва, че дисперсията на различните материали се различава по-съществено във видимата част от спектъра, докато в ИЧ област тя не е ограничаващ фактор при конструирането на оптични

системи. Някои от полимерите имат близко дисперсионно поведение до това на стъклата и дори проявяват по-малка дисперсия в ИЧ област, което ги прави предпочитани материали за изработка на уреди за нощно виждане.

5. Температурната зависимост на показателите на пречупване $|dn/dT|$ на ОП превишава по стойност с почти два порядъка тази на оптичните стъкла и показва известно изменение за различните дължини на вълната и избраните температурни интервали. Получените термооптични коефициенти са много близки до теоретично изчислените на база формулата на Лорентц-Лоренц.

6. Стойностите на специфичните рефракции на разтвори с еднаква концентрация на различни полимерни материали в един и същ разтворител са еднакви за разлика от показателите им на пречупване.

7. Изследването на тънкослойни полимерни образци показва зависимост на рефрактометричните и дисперсионни характеристики както от дебелината на слоя, така и от структурата на материала. Наблюдава се нарастване на дисперсията с увеличаване дебелината на слоя.

8. Рефрактометричните и дисперсионни характеристики на тънки полимерни слоеве се различават от резултатите за обемни материали, като последните проявяват по-ниска дисперсия.

ОСНОВНИ ПРИНОСНИ РЕЗУЛТАТИ НА ДИСЕРТАЦИОННИЯ ТРУД

1. Създадена е експериментална уредба за рефрактометрични измервания в областта от 405 nm до 1052 nm, включваща гониометър тип Г5, VoF3 от рефрактометъра на Пулфрих PR2, набор от ИФ и фотодетекторно устройство. Постигнатата максимална разширена неопределеност на експерименталните резултати от $U = \pm 8.4 \times 10^{-4}$ дава възможност за детайлно изследване на дисперсионното поведение на полимерните материали.

2. За първи път са получени рефрактометрични данни за 19 ОП, в това число 4 основни оптични полимера, 6 търговски марки и 9 контролни образци (от Eastman Chemical Company, USA) при общо 16 дължини на вълната.

3. За първи път са получени и изчислени различни дисперсионни характеристики на изследваните ОП:

- числа на Аббе в различни спектрални диапазони;
- частните и относителните частни дисперсии;
- дисперсионни коефициенти и криви.

4. За първи път са получени термооптичните коефициенти на ОП при 5 дължини на вълната в различни температурни диапазони.

5. За първи път е направено изследване и сравнение на зависимостта на числото на Аббе и дисперсионните криви от температурата за изследваните ОП.

За първи път е направено съпоставяне на дисперсионните характеристики на обемни полимерни образци и тънки слоеве от еднакъв материал.

АПРОБАЦИЯ НА РЕЗУЛТАТИТЕ, ВКЛЮЧЕНИ В ДИСЕРТАЦИОННИЯ ТРУД

Основните резултати от дисертацията са докладвани и обсъждани на следните конференции:

1. 13th International School on Quantum Electronics “*Laser physics and applications*”, 20 - 24 September 2004, Bourgas, Bulgaria
2. VII Национална научно-практическа конференция с международно участие “*Метрология 2006*”, 29 май – 1 юни 2006, Слънчев бряг, България
3. 15th International School on Condensed Matter Physics “*Interfaces, Thin Solid Films and Biomolecular Layers*”, 31 August – 5 September 2008, Varna, Bulgaria
4. 15th International School on Quantum Electronics “*Laser physics and applications*”, 15 - 19 September 2008, Bourgas, Bulgaria
5. Conference on Ultrafast and Nonlinear Optics UFNO’2009, 14 – 18 September 2009, Bourgas, Bulgaria
6. 16th International School on Condensed Matter Physics “*Progress in Solid State and Molecular Electronics, Ionics and Photonics*”, 29 August – 3 September 2010, Varna, Bulgaria

СПИСЪК НА АВТОРСКИТЕ ПУБЛИКАЦИИ, ВКЛЮЧЕНИ В ДИСЕРТАЦИОННИЯ ТРУД

- A1.** Kasarova S., N. Sultanova, C. Ivanov and I. Nikolov, Analysis of the dispersion of optical plastic materials, *Optical Materials*, vol. 29, Iss. 11, 2007, pp. 1481 – 1490.
- A2.** Kasarova S., N. Sultanova, T. Petrova, V. Dragostinova, I. Nikolov, Refractive characteristics of thin polymer films, *J. Opt. Adv. Mat.*, vol. 11, Iss.10, 2009, pp. 1440-1443.
- A3.** Nikolov I., N. Sultanova, S. Kasarova, Laser measurements of optical plastics, *Proc. SPIE*, vol. 5830, 2005, pp. 511-515.
- A4.** Kasarova S., N. Sultanova, T. Petrova, V. Dragostinova, I. Nikolov, Three-wavelength laser microrefractometer, *Proc. SPIE*, vol. 7027, 2008, pp. 70271O (6 pages).
- A5.** Kasarova S., N. Sultanova, T. Petrova, V. Dragostinova, I. Nikolov, Optical properties of thin polymer films, *Proc. of SPIE*, vol. 7501, 2009, pp.75010P (8 pages).
- A6.** Касърова С., Н. Султанова, Хр. Иванов, Ив. Николов, Рефрактометрични характеристики на оптични полимери, *Стандартизация, метрология, сертификация*, бр. 12, 2006, стр. 7 – 12.
- A7.** Касърова Ст., Н. Султанова., Ив. Николов, Сравнителни рефрактометрични и дисперсионни характеристики на оптични полимери и оптични стъкла, Годишник на университет “Проф. д-р Ас. Златаров” Бургас, том XXXVI (1), 2007, стр. 30-35.

Първата статия има 66 цитати, а втората – 1.

ЛИТЕРАТУРА

1. Handbook of plastic optics, Ed. Stefan Bäumer, Wiley-VCH, Germany, 2010, pp. 123-130
2. Сперанская Т.А., Л.И. Тарутина, Оптические свойства полимеров, "Химия", Ленинград, 1976.
3. Van Krevelen D.W., Properties of Polymers, Third Ed., Elsevier, Amsterdam, 1997, pp. 287 – 320.
4. *The handbook of plastic optics*, First Ed., U. S. Precision Lens, Cincinnati, Ohio 45245, 1973, pp. 11 – 23.
5. Selection of polymeric materials: How to select design properties from different standards, Ed. Alfredo Campo, William Andrew Inc, USA, 2008
6. Characterization and failure analysis of plastics, ASM International 2003, pp. 177-181.
7. Polymer Data Handbook. Ed. Mark J, Oxford University Press, Inc., 1999.
8. Новицкий Л. А., Оптические свойства веществ, Физические величины, Энергоатомиздат, Москва, 1991, стр.766-767, 785 – 786.
9. Wolpert H. D., The photonics design and applications handbook, Optical plastics: Properties and tolerances, 1991, pp. H-300 – H-307.
10. Arai N., *Projection lens for a television projector*, U. S. Patent 4,666,261, issued May 19, 1987.
11. Yamada H., *Projection lens system for projectors*, U. S. Patent 5,212,597 issued May 18, 1993.
12. Moskovich J., *Color corrected projection lens*, U. S. Patent Number Re. 35,310, issued Aug. 6, 1996.
13. Kreitzer M.H. and J. Moskovich, *Wide-angle DMD projection lens*, U.S. Patent 5,870,228, issued Feb. 9, 1999.
14. Property data – Styron Inc. Available online at <http://www.matweb.com> , 2003.
15. Plastics Sheet – Boedeker Plastics Inc. <http://www.boedeker.com>, 2004.
16. Nippon Zeon Company, Optical Polymers Dept., Tokyo, Japan, <http://www.zeonex.com>, 1999.
17. Plastic Optics, Division of Align Optics <http://www.plasticoptics.com>, 2003.
18. Ishigure T., E. Nihei, Y. Koike, Optimum refractive-index profile of the graded-index polymer optical fiber, toward gigabit data links, *Applied optics* **35** (12), 1996, pp. 2048-2053
19. Obreja P., M. Kusko, D. Cristea, M. Purica, F. Comanescu, Doped polymers with controllable refractive index – preparation, processing and applications, *Proceedings of the Symposium on Photonics Technologies for 7th Framework Program*, Wroclaw 12-14 October 2006, pp. 392-395.
20. Bulinski M. et al., Optical and electronic properties of metal doped polymers for integrated optics, *J. of Optoelectronics and Advanced Materials*, **5** (1), March 2003, pp. 331 – 335.
21. Carl Zeiss JENA. *The manual of Pulfrich-Refraktometer PR2*, Jena D-77830, Germany, 1976.

22. Борбат А. М., И. С. Горбань и др., Оптические измерения, "Техника", Киев, 1967, стр. 256 – 311.
23. Николов И., Оптични методи и системи, УИ "Св. Кл. Охридски", София, 1993, стр. 10 – 19, 102 – 111.
24. Банков Ал., Ръководство по оптични измервания, УИ "Св. Кл. Охридски", София, 1991.
25. American National Standards Institute ISO 489:199, <http://webstore.ansi.org/>
26. International Recommendation, Automated Refractometers, Method and means of verification, Internationale de Metrologie Legale, <http://www.oiml.org/>
27. Радев Хр., В. Богоев, Неопределеност на резултата от измерването, Софттрейд, София, 2001.
28. National Institute of Standards and Technology, <http://www.nist.gov/cuu/Uncertainty>
29. Иоффе Б. В., Рефрактометрические методы химии, Химия, Ленинград, изд. третье, 1983.
30. Аскадский А., Матвеев Ю., Химическое строение и физические свойства полимеров, Москва, Химия, 1983, стр. 6-8 и 178-215.
31. Ефимов А, Оптические свойства материалов и механизмы их формирования, Редакционно-издательский отдел Санкт-Петербургского ГУИТМО, Санкт-Петербург, 2008.
32. SCHOTT Glass Technologies, <http://www.us.schott.com>
33. OHARA Corporation. Optical glass catalog. www.oharacorp.com/.
34. HOYA Corp. USA, <http://www.hoyaoptics.com>
35. Борн М., Э. Вольф, Основы оптики, Наука, Москва, изд. второе, 1973, стр. 94 – 105.
36. Stenzel O., The physics of thin film optical spectra, Ed. D. Mills, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2005.
37. Lens design fundamentals, Rudolf Kingslake, Academic Press, 1978.
38. Новицкий Л. А., Оптические свойства веществ, Физические величины, Энергоатомиздат, Москва, 1991, стр.766-767, 785 – 786.
39. ZEMAX Optical Design Software <http://www.focus-software.com>
40. OSLO Optical Design Software, <http://www.sinopt.com>
41. Code V Design program, <http://www.opticalres.com>
42. Sultanova N., S. Kasarova, I. Nikolov, ACTA PHYS. POL. A, **116**, 2009, pp. 585-587.
43. Sainov S., Laser microrefractometer, Rev. Sci. Instrum. **62** (12), 1991, pp. 3106-3107.
44. Zhou H., H.K. Kim, F.G. Shi, B. Zhao, J. Yota, Optical properties of PECVD dielectric thin films: thickness and deposition method dependence, Microelectronics Journal, 33, 2002, pp. 999-1004 2002.