
УДК 535.343.2::620.179.13+544.23::544.525

ТЕРМОИНДУЦИРОВАННЫЕ ОБРАТИМЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ ПОЛОСЫ ПОГЛОЩЕНИЯ 7200 см^{-1} В ВОЛОКОННОМ СВЕТОВОДЕ С ВЫСОКОЙ КОНЦЕНТРАЦИЕЙ ОН-ГРУПП В СЕРДЦЕВИНЕ

© 2024 г. Гнусин П. И.

ООО «Нева Технолоджи»

Россия, 198097, г. Санкт-Петербург, ул. Новоовсянниковская, 17 лит. А

e-mail: pavel.gnusin@nevatec.ru

Поступила в редакцию 01.06.2023

После доработки 15.04.2024

Принята к публикации 16.04.2024

Для многомодового волоконного световода, сердцевина которого сформирована кварцевым стеклом типа КУ-1 с высоким содержанием гидроксильных групп, проведено изучение динамики обратимого (восстанавливающегося) изменения оптического поглощения данных групп вблизи 7200 см^{-1} при нагреве световода до 1050°C . На основании разложения полосы поглощения на спектральные компоненты, сделанного при различных температурах, были сделаны предположения относительно структуры центров поглощения, связанных с ОН-группами.

Ключевые слова: кварцевое стекло, гидроксильные группы, ОН-группы, оптическое поглощение, спектроскопия с температурным разрешением.

DOI: 10.31857/S0132665124020136, **EDN:** QXANLE

ВВЕДЕНИЕ

Влияние на свойства кварцевого стекла водородсодержащих групп, в виде локальных дефектов зачастую присутствующих в его составе, изучалось ранее в целом ряде научных работ. В частности, в работах [1, 2] детально исследовалось влияние данных примесей на механические свойства стекла, работы [3–5] и ряд других посвящены исследованию структуры полос ИК-поглощения и рамановского рассеяния водородсодержащих групп в образцах кварцевого стекла различных типов. В качестве образцового примера подобного исследования приведем работу [6], где детально описывались основные полосы поглощения молекул воды SiOH и SiH групп и их обертоны, приводилось сопоставление между полосами и конкретными типами колебаний указанных групп. Стоит также упомянуть работу [7], в которой исследовалась термическая чувствительность основной полосы ИК-поглощения ОН-групп (с центром 3684 см^{-1}), в диапазоне температур 300–2000 К. Авторами было установлено, что наибольшие изменения параметры данной полосы претерпевают в диапазоне температур 1300–1600 К. В работах [4, 8, 9] приводилось разложение на гауссовы компоненты основной полосы и ее первого обертона с центром вблизи 1360 нм (7350 см^{-1}), измеренных в волоконных световодах с сердцевиной на основе «мокрого» кварцевого и германосиликатного

стекол. Более подробный обзор, посвященный данной тематике, можно найти в работе [10].

Стоит особенно подчеркнуть, что в различных публикациях приводятся противоречивые данные по количеству и форме спектральных компонент, использованных для аппроксимации обоих вышеупомянутых полос. Число предлагаемых компонент варьируется от двух [7] и трех [11] до девяти [9]. Большинство авторов [6, 8, 12] приводят разложение, состоящее из четырех полос. Отметим, что предполагаемое число наблюдаемых спектральных компонент коррелирует с моделью, которую авторы используют для описания колебаний ОН-групп.

Отдельно стоит упомянуть научные работы, в которых исследуется поглощение водородсодержащих групп, создаваемое при связывании молекулярного водорода с сеткой стекла. Объектом подобных исследований, как правило, являются волоконные световоды [13, 14], насыщение водородом которых в силу малого поперечного размера можно осуществить за сравнительно малое время. В частности, в публикации [15] было отмечено, что наведенные таким образом полосы поглощения подвержены термическому отжигу даже при относительно низких температурах (400–500°C).

Исследование процессов термического отжига, однако, предполагает, что в деталях известна термоиндуцированная модификация данных полос в образцах стекла, где отжига не происходит. В опубликованных к настоящему моменту работах, посвященных полосам ИК-поглощения гидроксильных групп, по нашему мнению, необходимой детальной информации не содержится. В частности, в работе [7] не было проведено разложение полосы поглощения на компоненты, что затрудняет понимание физических процессов, сопровождающих изменение полос. В работе [16] исследование проведено лишь при охлаждении стекла (20–290 K), что не позволяет использовать данные результаты при анализе процессов термического отжига, кроме того, не варьировалось спектральное положение отдельных компонент. Данное исследование было предпринято с целью исследования термоиндуцированных изменений в структуре термически стабильных ОН-групп, содержащихся в кварцевом стекле.

ПОСТАНОВКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В исследовании использовался многомодовый волоконный световод с диаметром сердцевины 100 мкм и диаметром световедущей части 125 мкм. Сердцевина световода состояла из стекла КУ-1 с высоким содержанием гидроксильных групп (~800 ppm). В работе исследовался первый обертоном основной полосы поглощения ОН-групп. Величина поглощения в максимуме обертона (на длине волны 1383.3 нм) при комнатной температуре составляла 0.78 дБ/см.

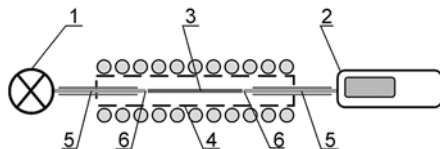


Рис. 1. Схема экспериментальной установки: 1 — источник излучения, 2 — оптический спектроанализатор, 3 — исследуемый световод, 4 — резистивная печь, 5 — вспомогательный многомодовый ВС, 6 — точки сварки световодов.

Для исследования термических изменений поглощения была собрана установка, схематически изображенная на рис. 1.

Участок исследуемого световода длиной $L = (4.5 \pm 0.5)$ см (3) был соединен посредством сварки (6) с двумя участками германосиликатного многомодового световода (5) с диаметром сердцевины 50 мкм, не содержащим в сердцевине значительного количества ОН-групп, и помещен в резистивную печь (4), устройство которой описано в работе [17]. Погрешность определения длины участка исследуемого световода, не влияющая на точность определения относительной интенсивности, спектрального положения и ширины компонент составной полосы, в приведенных результатах не учитывалась. Температура печи в процессе эксперимента изменялась по линейному закону от 25 до 1050°C со скоростью 0.25°C/сек с помощью программируемого микроконтроллера, контроль температуры осуществлялся с помощью платино-платинородиевой термопары. В качестве источника излучения была использована галогеновая лампа (1), для регистрации излучения использовался оптический спектроанализатор Ando AQ-6317B (2). Регистрация оптического излучения спектрального диапазона 1300-1650 нм осуществлялась с разрешением 1 нм, время регистрации одного спектра составляло 30 сек. Из зарегистрированного спектра было затем осуществлено вычитание слабо меняющейся с длиной волны компоненты оптических потерь, связанных с рэлеевским рассеянием и потерями на сварках световодов. После окончания нагрева исследуемый ВС был охлажден до комнатной температуры с целью проверки обратимости термических изменений исследуемой полосы поглощения. В процессе охлаждения было установлено, что необратимого отжига данной полосы при нагреве до 1050°C не происходит, т.е. уровень поглощения и форма полосы восстанавливаются в процессе охлаждения до первоначального состояния.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

На рис. 2 показана форма исследуемой полосы поглощения ОН-групп при комнатной и повышенной температурах. Отметим, что в ходе нагрева происходит немонотонное изменение максимального уровня оптических потерь и смещение максимума полосы поглощения в длинноволновую сторону. При нагреве до 700°C максимальное значение поглощения возрастает, в ходе дальнейшего повышения

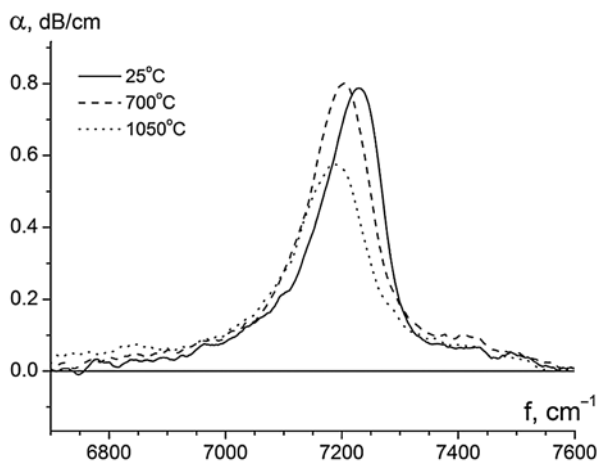


Рис. 2. Изменение полосы поглощения ОН-групп в ходе нагрева участка исследуемого ВС.

температуры происходит снижение максимального уровня оптических потерь. Также по мере нагрева происходит заметный рост длинноволнового края полосы поглощения. Коротковолновый край, напротив, практически сохраняет свою форму при изменении температуры.

Как видно из рис. 2, в процессе нагрева форма полосы поглощения ОН-групп меняется весьма существенно, при этом как при комнатной, так и при повышенных температурах полоса имеет несимметричную форму, что свидетельствует о ее составной структуре.

С целью более детального изучения термоиндуцированных изменений, происходящих в структуре ОН-групп сетки стекла при росте температуры, было сделано разложение наблюдаемой полосы поглощения на составляющие компоненты. В качестве компонент разложения были выбраны гауссовы полосы, соответствующие неоднородно-уширенным спектральным линиям. С целью поиска оптимального состава и положения компонент в ходе процедуры разложения было проверено несколько вариантов расположения полос с разным количеством компонент (от 2 до 6), с различным спектральным положением, амплитудой и шириной при комнатной температуре. Было установлено, что минимальный по количеству набор компонент, позволяющий аппроксимировать наблюдаемый спектр поглощения с инструментальной погрешностью, включает четыре компоненты. Отметим,

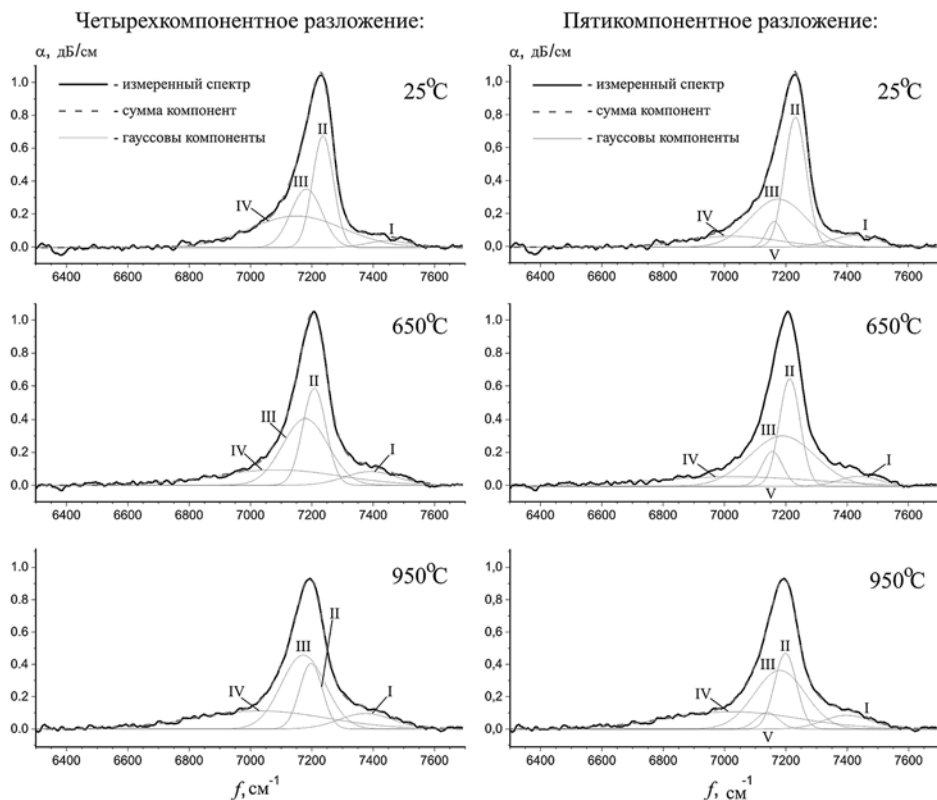


Рис. 3. Разложение на гауссовы компоненты полосы поглощения, изображенной на рис. 2, при различных температурах. Приведены четырехкомпонентный и пятикомпонентный варианты разложения.

что разложение основной полосы ИК-поглощения ОН-групп или ее первого обертона при комнатной температуре на четыре компонента было ранее предложено в ряде работ [8, 9]. Однако по причинам, указанным ниже, по нашему мнению, более предпочтительным является разложение не на четыре, а на пять гауссовых компонент (для иллюстрации на рис. 3 приведено разложение на четыре и пять компонент для полос, изображенных на рис. 2). Из приведенных спектров видно, что, по сути, в пятикомпонентном разложении добавлена дополнительная относительно малая по интенсивности при комнатной температуре полоса с частотой $\sim 7160 \text{ см}^{-1}$, а также произведено перераспределение интенсивности между четырьмя прочими полосами.

После оптимизации параметров компонент при комнатной и повышенных температурах нами были построены зависимости ширины, амплитуды и положения компонент от температуры. Кроме того, в соответствии с формулой Смакулы:

$$N \cdot F = 8.72 \cdot 10^{16} \frac{n}{(n+2)^2} \alpha_{\max} \cdot \Delta U_{0.5} [\text{эВ}] = 0.303 \cdot 10^{12} \alpha_{\text{дБ}} \cdot \Delta U_{0.5} [\text{см}^{-1}],$$

где N — количество активных центров в единице объема среды, F — сила осциллятора соответствующей полосы, n — показатель преломления стекла сердцевины световода, $\alpha_{\max}$ — коэффициент поглощения в максимуме полосы, $\alpha_{\text{дБ}}$ — та же величина, выраженная в децибелах на сантиметр, $\Delta U_{0.5}$ — ширина соответствующей полосы поглощения на половине ее высоты, — для каждой из компонент было рассчитано значение произведения ($N \times F$). Отметим, что для системы из четырех компонент указанные величины меняются в пределах погрешности немонотонно, в то время как для системы из пяти компонент наблюдаются монотонные в пределах погрешности зависимости. Точность аппроксимации спектров как при комнатной, так и при повышенных температурах в обоих случаях не превышала экспериментальной погрешности.

В качестве подтверждения корректности выбранного пятикомпонентного разложения отметим, что, в отличие от работы [11], авторам не удалось подобрать систему из трех или менее полос, задаваемых функцией Пирсона VII, ширину которых для удовлетворительной аппроксимации массива измеренных спектров не понадобилось бы существенно и немонотонно варьировать для спектров, измеренных при разной температуре. Кроме того, полученное трехкомпонентное разложение содержало полосу с шириной на половине высоты $\sim 200 \text{ см}^{-1}$, близкую по форме к лорентцевому контуру, что представляется автором не соответствующим физической реальности.

Чтобы заведомо избежать физически некорректного разложения экспериментально полученных спектров, мы постарались заменить разложение по четырем гауссовым полосам разложением по четырем полосам, задаваемым функцией Пирсона VII [18]. Однако данная замена не привела к кардинальному изменению положения и спектральной ширины наблюдаемых полос и вместе с тем существенно осложнила вычисления и увеличила шумы вычисленных параметров полос. Также отметим, что все тенденции температурной динамики полос поглощения и, в частности, немонотонное поведение параметров полос одинаково проявляются при разложении с использованием гауссовых компонент и компонент Пирсона VII. Для иллюстрации на рис. 4 приведены компоненты обоих разложений спектра, полученного при комнатной температуре. Очевидна корреляция компонент обоих разложений.

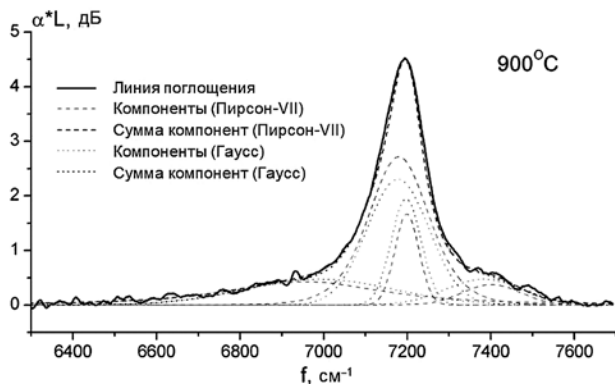


Рис. 4. Сопоставление разложения на гауссовы компоненты и разложения на компоненты Пирсона VII.

В качестве дополнительного обоснования проведенного пятикомпонентного разложения отметим, что в семикомпонентной модели разложения полосы основного колебания гидроксильных групп, представленной в работе [19] (рис. 9), пять наиболее выраженных полос: w_0 (основное колебание); w_1 , w_2 (колебания ОН-группы, связанной с кислородом регулярной сетки); w_3 , w_4 (сопоставлено с низкочастотным колебанием ОН-группы, атом водорода которой связан с атомом кислорода другой ОН-группы) — по взаимному расположению и относительной ширине хорошо согласуются с полосами использованного нами разложения.

АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ

В качестве первого шага анализа полученных результатов нами были построены зависимости изменения параметров полос четырехкомпонентного разложения от температуры (рис. 5; на вставке представлена область, выделенная горизонтальными полосами).

Ключевой особенностью, четко прослеживаемой на рис. 5, является немотонная зависимость параметров полосы IV от температуры. В частности, до температуры 550°C произведение силы осциллятора на концентрацию активных центров для данной полосы испытывает монотонный спад, который сменяется на монотонный рост при более высоких температурах. Похожим образом изменяется и резонансная длина волны указанной компоненты. Отметим, что шумы параметров указанной полосы относительно невелики, что видно из рис. 5.

Нами было найдено лишь одно возможное объяснение данной закономерности: полоса IV является составной, причем температурная динамика ее компонент различна, что указывает на принадлежность компонент к активным центрам с разной структурой. В связи с этим было проведено пятикомпонентное разложение спектров поглощения в диапазоне исследованных температур (рис. 3). Результаты исследования температурной динамики полос данного разложения представлены на рис. 6. В табл. 1 представлены параметры гауссовых компонент использованного нами разложения при комнатной температуре (f_c — спектральное положение центра полосы при данной температуре). Первые четыре компоненты, расположенные в порядке убывания частоты, приблизительно соответствуют

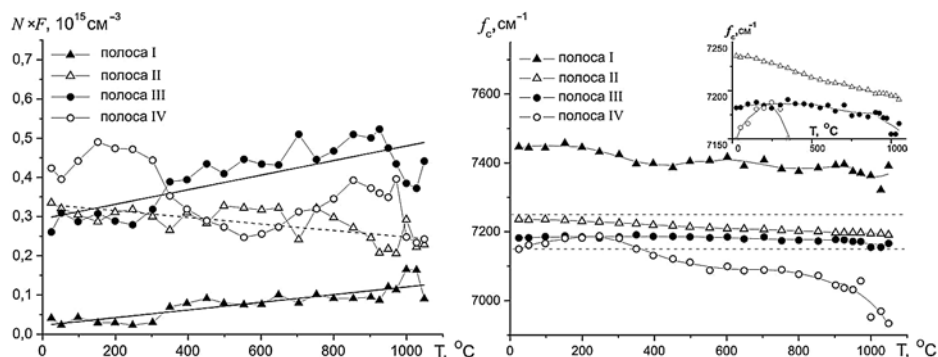


Рис. 5. Температурная зависимость величины $(N \times F)$ и спектрального положения f_c компонент исследуемой полосы поглощения, полученная при четырехкомпонентном разложении на гауссовы полосы.

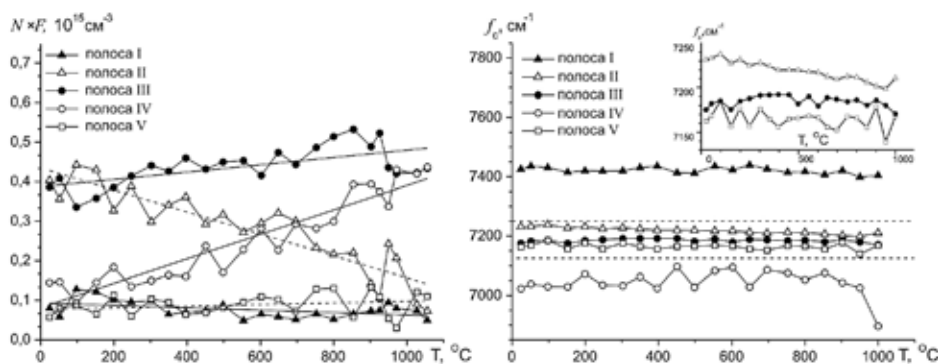


Рис. 6. Температурная зависимость величины $(N \times F)$ и спектрального положения f_c компонент исследуемой полосы поглощения, полученная для окончательного (пятикомпонентного) разложения.

полосам четырехкомпонентного разложения, а также полосам, предложенным в работе [8], последняя компонента — введенная нами дополнительная полоса.

Еще раз подчеркнем обратимый характер изменения формы составной полосы поглощения водородсодержащих групп даже при нагревании световода до высоких температур (свыше 1000°C), что свидетельствует об отсутствии перемещения атомов водорода или ОН-групп в термоиндуцированных процессах на существенные расстояния. В то же время в волоконных решетках, записанных в ВС, насыщенном молекулярным водородом, уже при $200\text{--}300^\circ\text{C}$ происходит существенное необратимое изменение полосы поглощения ОН-групп [13]. Это означает, что локальная конфигурация атомов вблизи водородсодержащих групп в стекле КУ-1 и в облученной сердцевине ВС, содержащей молекулярный водород, существенно отличается. Наиболее естественно объяснить это отличие тем фактом, что при взаимодействии молекулы водорода с сеткой стекла два атома водорода связываются с сеткой стекла в близко расположенных точках и формируют локальную конфигурацию, включающую оба атома, например конфигурации $w_3 - w_4$ и $w_5 - w_6$ из статьи [19]. В таком случае стекло КУ-1 не должно содержать данных локальных атомных конфигураций, иначе наблюдался бы отжиг рассматриваемой полосы поглощения. Это означает, что наблюдаемые четыре гауссовых

компоненты полосы поглощения связаны с атомными конфигурациями, включающими одну водородсодержащую группу.

Как видно из рис. 6, наибольшее изменение интегральной интенсивности демонстрируют полоса II (спад более чем в 3 раза в исследованном диапазоне температур) и полоса IV (рост приблизительно в 2.5 раза). Изменения интенсивности прочих гауссовых компонент в несколько раз уступают данным. Из отчетливо наблюдаемых особенностей динамики прочих компонент отметим рост интенсивности, а также небольшой немонотонный сдвиг резонанса в сторону уменьшения частоты с ростом температуры для полосы III.

По нашему мнению, такая динамика II и IV компонент исследованной полосы поглощения может быть объяснена только одним явлением: переходом дефектных центров одного типа в центры другого. Еще раз подчеркнем, что при охлаждении световода спектр оптических потерь полностью восстанавливается, т.е. указанный переход может быть только обратимым и, следовательно, не связан с протеканием химических реакций.

В качестве возможного варианта такого перехода, по мнению авторов, наиболее целесообразно рассмотреть переход между двумя устойчивыми состояниями ОН-группы, атом водорода которой связан водородной связью с атомом кислорода пяти- либо шестизвенного сегмента сетки стекла. Теоретически существование двух устойчивых положений для такой конфигурации атомов было показано в работе [19]. Рис. 4 демонстрирует зависимость внутренней энергии системы от расстояния между атомами водорода и кислорода, обладающую двумя локальными минимумами. Отметим, что ширина полос поглощения для двух состояний, согласно результатам расчетов, представленным на рисунке, должна быть различной в силу большой разницы в отношении ширины потенциальной ямы для атома водорода к ее глубине. Указанная разница достаточно отчетливо прослеживается в отношении полос II и IV (табл. 1).

Возможной причиной такого перехода может выступать увеличение расстояния между атомами сетки стекла с ростом температуры, в результате которого расстояние между ОН-группой и находящемся напротив нее атомом кислорода увеличивается. В определенный для каждой связанной водородной связью пары $\text{H}\cdots\text{O}$ момент близкого положения указанных атомов становится неустойчивым, в связи с чем происходит «переключение» дефектного центра $-\text{OH}\cdots\text{O} =$ в состояние с более удаленным расположением пары атомов, связанных водородной связью, при этом новое состояние имеет резонанс уже в полосе IV. При возвращении длин межатомных связей сетки стекла к прежнему значению дефектный центр также возвращается в исходное состояние, характеризующееся резонансом в полосе II. Таким образом, сопоставление II и IV гауссовых компонент пятикомпонентного

Таблица 1. Параметры гауссовых компонент использованной системы разложения спектров поглощения ОН-групп при комнатной температуре

25°C	fc, cm^{-1}	adB, dB/cm	rU0.5, cm^{-1}	$\text{N}\times\text{f, } 1012 \text{ cm}^{-3}$
Полоса I	7425.14	0.070	186.58	4.0
Полоса II	7231.41	0.790	83.17	19.9
Полоса III	7175.25	0.292	283.16	25.1
Полоса IV	7022.56	0.067	354.16	7.2
Полоса V	7162.56	0.156	59.98	10.2

разложения двум модификациям дефектного центра $-\text{OH} \times \times \text{O} =$ позволяет убедительно объяснить наблюдаемое изменение этих полос, в наибольшей степени «ответственное» за изменение формы общей полосы поглощения.

В этой связи обратим внимание на достаточно четко прослеживаемую для полосы II тенденцию к уменьшению частоты вибрации с ростом температуры. По нашему мнению, столь ярко выраженное монотонное смещение относительно узкой и интенсивной полосы свидетельствует о том, что термоиндуцированное изменение сетки стекла ВС оказывает существенное влияние на дефектный центр, связанный с этой полосой. Этот факт служит дополнительным подтверждением в пользу выдвинутой гипотезы о природе компонент II и IV.

Говоря об остальных компонентах сделанного пятикомпонентного разложения, отметим, что, поскольку эти компоненты не демонстрируют столь существенного изменения интегральной интенсивности, их следует сопоставить с другими типами дефектных центров, содержащих гидроксильную группу. Кроме того, еще раз подчеркнем отсутствие отжига во всех компонентах полосы поглощения, что, по нашему мнению, служит основанием для сопоставления наблюдаемых спектральных полос одиночным (неспаренным) гидроксильным группам не позволяет согласиться с интерпретацией данных компонент, предложенных в работе [19].

В частности, две сравнительно близкие по интегральной интенсивности во всем диапазоне температур компоненты I и V достаточно хорошо согласуются по частоте и относительному частотному расщеплению $\left| \frac{f_1 - f_2}{f_1 + f_2} \right|$ при комнатной температуре с частотами полос поглощения первых обертонов симметричной и антисимметричной мод растягивающей вибрации молекулы воды (7425 и 7162 см^{-1} для исследуемого образца, 7445 и 7201 см^{-1} для молекулы воды H_2^{16}O [20]). Обе компоненты полученного нами разложения также имеют относительно невысокую спектральную ширину. Эти два фактора позволяют предположить, что I и V компоненты проделанного нами разложения представляют «свободные» OH-группы, то есть такие гидроксильные группы, атом водорода в которых не связан водородной связью с атомами сетки стекла. В данном предположении низкочастотная компонента V соответствует симметричному колебанию комплекса $=\text{Si}-\text{O}-\text{H}$ (связи $\text{Si}-\text{O}$ и $\text{O}-\text{H}$ изменяют длину синхронно), в то время как высокочастотная компонента I соответствует антисимметричной моде колебаний.

Наконец, полоса III, достаточно широкая и интенсивная, по нашему мнению, соответствует гидроксильным группам, также связанным с атомом кислорода сетки стекла, но расположенным внутри кольца, содержащего более шести атомов кремния. Поскольку двойной потенциальной ямы, согласно работе [19], при таком расположении атомов не возникает, мы наблюдаем одну, достаточно интенсивную полосу, ширина которой обусловлена флуктуацией локальной конфигурации сетки стекла.

Здесь уместно поставить вопрос о том, почему мы рассмотрели две моды колебаний «свободных» OH-групп и при этом пренебрегли рассмотрением мод колебаний гидроксильных групп, связанных водородной связью с атомом кислорода сетки стекла. Строгое обоснование проделанного разложения, безусловно, должно включать моделирование колебательных процессов сетки стекла, что выходит за рамки данной экспериментальной работы. По нашему мнению, модового расщепления полосы поглощения колебаний сложных комплексов вида $=\text{Si}-\text{O}-\text{H} \cdots \text{O} =$ в данном случае не наблюдается в силу демпфирующего влияния водородной связи ($\cdots$) на растягивающее колебание связи $\text{Si}-\text{O}$, что, в конечном

итоге, приводит к уменьшению величины расщепления. В результате полосы поглощения сложных мод колебаний сливаются в одну полосу с большей спектральной шириной. Действительно, спектральная ширина гауссовых компонент II и особенно III и IV в проделанном разложении достаточно велика. При этом субкомпоненты, соответствующие разным модам колебаний, обладают одинаковой температурной динамикой, поскольку относятся к одному типу дефектных центров. В результате мы наблюдаем поведение сложной полосы, состоящей из нескольких неразрешимых субкомпонент, аналогичное поведению одной неоднородно уширенной полосы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе исследовалось термоиндуцированное обратимое изменение первого обертона полосы поглощения ОН-групп, изначально присутствовавших в силикатной сердцевине многомодового волоконного световода. Было проведено разложение обертона полосы поглощения на пять гауссовых компонент в диапазоне температур 25–1050°C. Полученные компоненты сопоставлены с возможными конфигурациями одиночной (неспаренной) гидроксильной группы в локальном окружении сетки стекла. Три наиболее интенсивные спектральные компоненты сопоставлены с комплексами вида $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}=\text{}$ (гидроксильные группы, связанные водородной связью с атомом кислорода сетки стекла), а две менее интенсивные – с симметричной и антисимметричной модами колебаний комплекса $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{H}$ («свободные» гидроксильные группы).

Изменение формы обертона полосы поглощения ОН-групп при температурном воздействии сопоставлено главным образом с обратимой термоиндуцированной модификацией дефектного центра вида $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}=\text{}$, атомы кислорода и кремния в котором принадлежат одному пяти- или шестизвенному кольцу. Данное изменение сопровождается увеличением длины водородной связи $\text{H}\cdots\text{O}$, с переходом в альтернативную устойчивую конфигурацию.

Результаты работы использованы при анализе динамики отжига фотоиндуцированных ОН-групп в волоконном световоде с германосиликатной сердцевиной, насыщенном молекулярным водородом (в настоящее время работа готовится к публикации).

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает благодарность В.М. Машинскому за предоставленные для исследования образцы волоконных световодов, а также С.А. Васильеву, О.И. Медведкову, В.Г. Плотниченко, В.В. Колташеву и А.М. Ефимову (Научный центр волоконной оптики им. Е.М. Дианова РАН) за обсуждения, посвященные тематике статьи. Автор также выражает благодарность создателям в настоящее время не работающего интернет-портала <http://www1.lsbu.ac.uk> за справочную информацию о колебательных спектрах молекул воды, оказавшуюся полезной при подготовке данной публикации.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Автор данной работы заявляет об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Shelby J. E.* Density of vitreous silica // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2004. Т. 349. P. 331–336.
2. *Lepage J., Burneau A., Guyot N., Maurice G.* Porous silica-water interactions. II. Mechanical and dielectric effects // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 1997. Т. 217. P. 11–21.
3. *Rose A. H., Bruno T. J.* The observation of OH in annealed optical fiber // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 1998. Т. 231. P. 280–285.
4. *Plotnichenko V. G., Sokolov V. O., Mashinsky V. M., Sidorov V. A., Guryanov A. N., Khopin V. F., Dianov E. M.* Hydroxyl groups in germania glass // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2001. Т. 296. P. 88–92.
5. *Рыбалтовский А. О., Колташев В. В., Медведков О. И., Рыбалтовский А. А., Соколов В. О., Клямкин С. Н., Плотниченко В. Г., Дианов Е. М.* Фото- и термоиндуцированные реакции с участием водорода в волоконных световодах с высокой концентрацией германия в сердцевине // *Квантовая электроника*. 2008. Т. 38. № 12. P. 1147–1154.
6. *Dawis K. M., Tomozawa M.* An infrared spectroscopic study of water-related species in silica glasses // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 1996. Т. 201. P. 177–198.
7. *Grzechnik A., McMillan P. F.* Temperature dependence of the OH-absorption in SiO₂ glass and melt to 1975 K // *American Mineralogist*. 1998. Т. 83. № 3. P. 331–338.
8. *Humbach O., Fabian H., Grzesik U., Haken U., Heitmann W.* Analysis of OH absorption bands in synthetic silica // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 1996. Т. 203. P. 19–26.
9. *Plotnichenko V. G., Sokolov V. O., Dianov E. M.* Hydroxyl groups in germanosilicate glasses // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2000. Т. 278. P. 85–98.
10. *Efimov A. M., Pogareva V. G.* IR absorption spectra of vitreous silica and silicate glasses: The nature of bands in the 1300 to 5000 cm⁻¹ region // *Chemical Geology*. 2006. Т. 229. P. 198–217.
11. *Efimov A. M., Hobert H.* Dispersion analysis of asymmetric band shapes: Application to the IR absorption spectrum of silica glass // *Journal of Materials Science*. 2004. Т. 39. P. 3695–3703.
12. *Walrafen G. E., Samantha S. R.* Infrared absorbance spectra and interactions involving OH groups in fused silica // *J. Chem. Phys.* 1978. Т. 69. P. 493–495.
13. *Lancry M., Niay P., Douay M., Depecker C., Cordier P., Poumellec B.* Isochronal annealing of BG written either in H₂-loaded, UV hypersensitized or in OH-flooded standard telecommunication fibers using ArF laser // *Journal of Lightwave Technology*. 2006. Т. 24. № 3. P. 1376–1387.
14. *Gnusin P. I., Vasiliev S. A., Medvedkov O. I., Dianov E. M.* Temperature-Resolved Spectroscopy of UV-Induced Absorption in H₂-loaded Germanosilicate Fiber // *Bragg Gratings, Photosensitivity and Poling in Glass Waveguides (BGPP) conference proceedings* (2012).
15. *Lancry M., Niay P., Bailleux S., Douay M., Depecker C., Cordier P., Riant I.* Thermal stability of the 248-nm-induced presensitization process in standard H₂-loaded germanosilicate fibers // *Appl. Opt.* 2002. Т. 41. № 34. P. 7197–7204.
16. *Navarra G., Vella E., Grandi S., Leone M., Boscaino R.* Temperature effects on the IR absorption bands of hydroxyl and deuterioxy groups in silica glass // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2009. Т. 355. P. 1028–1033.

17. Божков А. С., Васильев С. А., Медведков О. И., Греков М. В., Королев И. Г. Установка для исследования изменения наведенного преломления в волоконных световодах при высоких температурах // Приборы и техника эксперимента. 2005. № 4. Р. 76–83. <http://pd.chem.ucl.ac.uk/pdnn/peaks/pvii.htm>
18. Plotnichenko V. G., Sokolov V. O., Dianov E. M. Hydroxyl groups in high-purity silica glass // Journal of Non-Crystalline Solids. 2000. Т. 261. Р. 186–194.
19. Tennyson J., Bernath P. F., Brown L. R., Campargue A., Daumont L., Gamache R. R., Hodges J. T., Naumenko O. V., Polyansky O. L., Rothman L. S., Vandaele A. C., Zobov N. F., al Derzi A. R., Fabri C., Fazliev A. Z., Furtenbacher T., Csaszar A. G., Gordon I. E., Lodi L., Mizus I. I. IUPAC critical evaluation of the rotational-vibrational spectra of water vapor. Part III: Energy levels and transition wavenumbers for H₂O // Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer. 2013. Т. 117. Р. 29–58.