05;07

Анизотропные свойства материалов, синтезированных в пористых матрицах

© *В.И. Белотицкий, Ю.А. Кумзеров*

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург
E-mail: belvi.shuv@mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 4 июня 2010 г.

Определен тензор квадратичной нелинейно-оптической восприимчивости для макроскопического упорядоченного набора параллельных нанопроволок, кристаллографические оси которых в плоскости, перпендикулярной направлению упорядочения, ориентированы произвольным образом. На примере фотоннокристаллического волокна, каналы которого заполняются нелинейно оптическим веществом, показано, что полученные соотношения могут быть полезны для разработки новых наноматериалов, а также для анализа экспериментальных результатов, полученных для неоднородных структур.

Один из известных способов получения нанообъектов — это их синтез в пористых матрицах [1]. Среди пористых сред известен целый ряд материалов, в которых поры образуют наборы параллельных полых „цилиндров“ — это мезопористые материалы (например, MCM-41 хризотил-асбест, пористый кремний и др. [2–4]). Синтезированные в таких полостях нанокристаллы с необходимостью формируются в виде ультратонких нитей и образуют ансамбли, которые обладают резко выраженными анизотропными свойствами, например оптическими.

Некоторое время тому назад мы исследовали особенности генерации второй оптической гармоники в сегнетоэлектрических материалах, внедренных в хризотил-асбест [5,6]. Полученные экспериментальные результаты при исследовании нанопроволок дигидрофосфата калия (KDP) были качественно объяснены в предположении, что внедренные материалы были упорядочены вдоль одной оси (направленной вдоль каналов) и произвольно разупорядочены в плоскости, перпендикулярной этой оси. Для объяснения экспериментальных результатов тензор нелинейной оптической восприимчивости был усреднен при учете вышеупомянутых предположений. Подобная экспериментальная ситуация встречается при наблюдении генерации второй оптической гармоники в полимерных материалах [7] и с поверхности полупроводниковых материалов [8]. Усредненный по всем указанным направлениям тензор совпадает по своей форме с тензором для предельной группы симметрии Кюри ∞m [9]. Отметим, что операция усреднения позволяет найти не только общий вид тензора, но также связь его параметров с параметрами тензора внедренных материалов. Дальнейший анализ полученных результатов поставил следующий вопрос: какими будут анизотропные свойства материала, в систему цилиндрических пор которого внедрены нанокристаллиты, если они упорядочены вдоль оси „цилиндров" (т. е. одна и та же кристаллическая ось для нанопроволок направлена вдоль оси цилиндров), а в перпендикулярной плоскости кристаллографические оси развернуты по некоторому произвольному закону $f(\varphi)$, где φ — угол поворота, а $f(\varphi)$ — положительная функция, причем

$$\int_{-\pi}^{\pi} f(\varphi) d\varphi = 1,$$

т. е. $f(\varphi)$ — некоторая плотность, которая указывает долю внедренного материала, имеющего одинаковые кристаллографические свойства.

В данной работе определим вид тензора нелинейной оптической восприимчивости второго порядка для произвольно упорядоченных (или разупорядоченных в плоскости, перпендикулярной оси цилиндрических пор) нанонитей. Будем считать, что размеры пор и расстояние между ними существенно меньше длины волны, как фундаментального излучения, так и излучения второй оптической гармоники. Для того чтобы решаемая задача имела достаточно общий характер, будем считать, что оптическая нелинейная восприимчивость второго порядка для внедренного материала описывается тензором наиболее общего вида, т. е. внедренный материал относится к триклинной сингонии. Далее предположим, что если внедренный материал в порах полностью упорядочен (т. е. во всех цилиндрических порах у синтезированного материала кристаллографические оси направлены одинаковым образом, а одна из осей направлена вдоль осей цилиндров), то его восприимчивость описывается тензором с элементами e_{ikl}, а элементы искомого тензора обозначим t_{jmn}. Тогда элементы искомого тензора будут связаны с элементами тензора e_{ikl} следующими соотношениями:

$$t_{jmn} = 1/2\pi \int_{-\pi}^{\pi} c_{ji} c_{mk} c_{nl} e_{ikl} f(\varphi) d\varphi, \tag{1}$$

где C — соответствующая матрица ортогонального преобразования, и для рассматриваемого случая она определяется следующим соотношением [9]:

$$C = \begin{matrix} \cos\varphi & \sin\varphi & 0 \\ -\sin\varphi & \cos\varphi & 0 \\ 0 & 0 & 1\,. \end{matrix} \tag{2}$$

Из соотношения (1), которое предполагает суммирование по повторяющимся индексам, следует, что в наиболее общем случае (если в матрице e_{ikl} нет нулевых компонент) элемент нового тензора мог бы быть связан со всеми 27 компонентами старого тензора. В рассматриваемой задаче элементы нового тензора в силу наличия нулевых компонент в матрице C будут связаны с меньшим количеством компонент. Например, если элемент нового тензора не содержит индекса, соответствующего оси вращения, то эти элементы не связаны с элементами e_{ikl}, у которых имеются индексы, соответствующие оси вращения. И наоборот, если в элементах „нового“ тензора имеются индексы, которые соответствуют оси вращения, то эти элементы связаны только с теми элементами e_{ikl}, которые также имеют индексы, соответствующие оси вращения. Свойства функции $f(\varphi)$ также будут существенно определять вид нового тензора. Например, если $f(\varphi)$ не зависит от φ, то задача сводится к результатам, обсуждаемым во введении. Если $f(\varphi)$ пропорциональна дельта-функции, то искомый тензор будет совпадать с заданным. Из (1) следует, что вид нового тензора будет определяться разложением функции $f(\varphi)$ в ряд Фурье. Действительно, в наиболее общем случае искомый тензор будет представлять сумму четырех компонент, каждая из которых будет соответствовать четырем первым компонентам разложения функции $f(\varphi)$ в ряд Фурье, которые соответствуют постоянной составляющей и первым трем гармоникам разложения. Так как функция распределения всегда имеет постоянную составляющую, то существенной частью нового тензора будет часть, определяемая постоянной составляющей, что соответствует усреднению

Таблица для нахождения усредненного тензора квадратичной нелинейной восприимчивости

Компонента ряда Фурье функции распределения	Постоянная составляющая	$\cos\varphi$	$\cos 2\varphi$	$\cos 3\varphi$
Класс, к которому относится усредненный тензор	$mm2$ ромбический планальный	m m перпендикулярна оси вращения моноклинный планальный	$\bar{4}$ тетрагональный инверсионно-примитивный	$\bar{6}$ гексагональный инверсионно-примитивный
Соотношения, связывающие компоненты усредненного и исходного тензора	$D_{15}=D_{24}=(d_{15}+d_{24})/2$ $D_{31}=D_{32}=(d_{31}+d_{32})/2$ $D_{33}=d_{33}$	$D_{11}=3D_{12}$ $D_{12}=D_{26}=(d_{11}+d_{12})/4$ $D_{13}=D_{21}=(d_{21}+d_{22})/4$ $D_{22}=3D_{13}$ $D_{23}=d_{23}$ $D_{34}=d_{34}$ $D_{35}=d_{35}$	$D_{14}=(d_{14}+d_{26})/2$ $D_{15}=(d_{15}-d_{24})/2$ $D_{24}=-D_{15}$ $D_{25}=D_{14}$ $D_{31}=(d_{31}-d_{32})/2$ $D_{32}=-D_{31}$ $D_{36}=d_{36}$	$D_{11}=(d_{11}-3d_{12})/4$ $D_{12}=D_{26}=-D_{11}$ $D_{22}=(3d_{21}-d_{22})/4$ $D_{16}=D_{21}=-D_{22}$

при равномерном распределении. Из (1) следует, что на значения нового тензора будут влиять только компоненты $f(\varphi)$, имеющие периоды 2π, π и $2\pi/3$, что определяется произведением $c_{ji}c_{mk}c_{nl}$, которое не может содержать тригонометрические функции с периодом меньше, чем $2\pi/3$. Подробный анализ и формулы для усредненного тензора третьего ранга будут приведены в следующей публикации. В данной работе рассмотрим выводы из обсуждаемой задачи для тензора квадратичной нелинейно-оптической восприимчивости. Результаты расчетов для нескольких частных случаев приведены в таблице. В частности, приведенные результаты относятся к тем случаям, когда ряд Фурье функции распределения имеет только косинусоидальные составляющие. Тензор квадратичной нелинейной восприимчивости может быть записан в сокращенной матричной форме, которая содержит 18 независимых компонент [9]. В таблице приведены соотношения, которые связывают ненулевые компоненты усредненного тензора D_{ij} с исходным произвольным тензором d_{kl}, если справедливы условия Клейнмана.

Полученные соотношения могут быть полезны для разработки новых материалов. Рассмотрим, например, возможную структуру для генерации второй оптической гармоники на основе фотоннокристаллических или дырчатых стекловолокон. Из рассмотрения соотношений, приведенных в таблице, видно, что для того, чтобы генерация второй оптической гармоники происходила при волноводном распространении оптического излучения, расположению материала в каналах волокна должна соответствовать функция распределения $f(\varphi)$, имеющая в своем разложении в ряд Фурье первую или третью гармонику. Будем рассматривать последний случай, который представляется наиболее интересным. Предположим, что в центре волокна имеется три канала, заполненных материалом, в котором эффективно идет нелинейно-оптическое преобразование. Это может быть сегнетоэлектрик или специальный полимер [7]. Предположим, что каналы достаточно малы, чтобы в модели их можно было бы описывать дельта-функцией, а расположены они по кругу симметрично относительно центра волокна и угол между ними составляет 120 градусов.

Допустим, что поляризация нелинейного полимера была произведена так, что ось поляризации совпадает с направлением радиуса волокна. Будем считать, что угол φ отсчитывается от оси OX, а ось OZ совпадает с осью оптического волокна. Тогда для наполненного полимером канала, расположению которого соответствует значение угла φ, равное 0, тензор квадратичной нелинейной восприимчивости в сокращенной записи будет обладать следующими ненулевыми компонентами d_{11}, d_{12}, d_{13}, d_{35}, d_{26}. Тогда из таблицы следует, что в искомом тензоре ненулевыми компонентами будут D_{11}, D_{12} и D_{26}. Следовательно, распространение второй оптической гармоники может наблюдаться, когда фундаментальное излучение распространяется по волокну и поляризовано перпендикулярно оси волокна. Очевидно, что для получения значительной мощности в экспериментах по генерации второй оптической гармоники необходимо обеспечить согласование фаз. В рассматриваемом примере вклад нелинейного материала в показатель преломления для оптического излучения, распространяющегося вдоль волокна, является изотропным. Поэтому методы согласования фаз, используемые в объемных кристаллах, в рассматриваемом случае не могут быть использованы. Для решения этой проблемы могут быть использованы волноводные свойства фотоннокристаллических волокон, см., например, [10].

Таким образом, в данной работе найден тензор квадратичной нелинейно-оптической восприимчивости для макроскопического упорядоченного набора параллельных нанопроволок и показано, как полученные результаты могут быть использованы для разработки новых нанокристаллических материалов. Полученные соотношения также могут быть использованы для анализа экспериментальных результатов, полученных при исследовании генерации второй оптической гармоники, пьезоэлектрического и электрооптического эффекта в неоднородных структурах, пористых веществах, в доменах сегнетоэлектрических и магнитных материалов.

Работа поддержана НОЦ „Перспективные исследования и технологии наноуглерода“.

Список литературы

[1] *Kumzerov Y., Vakhrushev S.* // Nanostructures within Porous Materials in Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology. Ed. H.S. Nalva. 2004. Amerian Sienifi Publishers. V. VII. 2004. P. 811.

[2] *Kresge C.T., Leonovicz M.E., Roth W.J., Vartuli J.C., Beck J.S.* // Nature. 1992. V. 359. P. 710.

[3] *Bragg L., Claringbull G.F.* // Crystal Structure of Minerals. G. Bell and Sons. 1965.
[4] *Smith R.L., Collins S.D.J.* // Appl. Phys. 1992. V. 71. R1.
[5] *Белотицкий В.И., Кумзеров Ю.А., Фокин А.В.* // Письма в ЖЭТФ. 2008. Т. 87. С. 465.
[6] *Белотицкий В.И., Кумзеров Ю.А., Фокин А.В.* // Оптика и спектроскопия. 2009. Т. 107. С. 491.
[7] *Ванников А.В., Гришина А.Д., Рахвальский Р.В., Пономаренко А.Т.* // Успехи химии. 1998. Т. 67. С. 505–568.
[8] *Shen Y.R.* // Ann. Rev. Mater. Sci. 1986. V. 16. P. 69.
[9] *Newnham R.E.* // Properties of Materials. Anisotropy, Symmetry, Structure. Oxford University Press, 2005.
[10] *B'etourn'e A., Quiquempois Y., Bouwmans G., Douay M.* // Optics Express. 2008. V. 16. P. 14255.