

Оптическая активность неидеальных 1D-сверхрешеток с вакансиями в примесных слоях

© В.В. Румынцев, С.А. Федоров, М.В. Проскуренко

Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины,
83114 Донецк, Украина
e-mail: rummyants@teor.fti.ac.donetsk.ua

(Поступило в Редакцию 19 июля 2013 г.)

Проведено численное моделирование концентрационной зависимости удельного угла вращения гиротропного фотонного кристалла — неидеальной 1D-сверхрешетки с произвольным числом подрешеток, одна из которых (дитионат калия $K_2S_2O_6$) является оптически активной. Особенности гиротропии исследуемого фотонного кристалла, обусловленные случайным замещением слоев $K_2S_2O_6$ -подрешетки слоями модельного молекулярного кристалла с вакансиями, выявлены на основе микроскопического описания удельного угла вращения плоскости поляризации света в данном молекулярном кристалле с примитивной решеткой в экситонной области спектра.

Введение

В настоящее время имеется большое количество сложных кристаллических комплексов (идеальных и неидеальных), которые являются оптически активными вследствие особенностей структуры или оптической активности входящих в их состав молекул [1,2]. Особый интерес представляет исследование неоднородных объектов, в том числе гиротропных фотонных кристаллов. Методика учета особенностей зависимости оптических характеристик от концентрации дефектов в одномерных неидеальных сверхрешетках разработана в [3]. Она оказалась полезной при моделировании композитных материалов с заданными параметрами без учета пространственной дисперсии. В то же время учет пространственной дисперсии дает возможность расширить спектр изучаемых явлений и рассматривать такие эффекты, как естественная оптическая активность (ЕОА), а также помогает учитывать эффекты пространственной дисперсии в поляризационных измерениях и т.п. Таким образом, изучение оптической активности одного из эффектов пространственной дисперсии, является важным инструментом исследования гиротропных фотонных кристаллов.

В работе рассмотрена неидеальная 1D-сверхрешетка с произвольным числом подрешеток, из которых лишь одна является оптически активной, причем толщины слоев многослойника значительно больше характерных масштабов пространственной дисперсии. Применительно к естественной оптической активности исследуемой системы это означает, что для нахождения удельного угла вращения ρ плоскости поляризации света достаточно знания лишь слоевых удельных углов вращения ρ_{na} (n — номер элементарной ячейки одномерной сверхрешетки, α — номер слоя в этой ячейке) и концентрации инородных слоев (при их наличии). Данный подход использован для расчета ρ 1D-сверхрешетки, содержащей случайным образом распределенные инородные слои, отличающи-

еся от соответствующих слоев идеальной системы по составу (в отличие от работы [4], в которой рассмотрено разупорядочение, вызванное вариацией сверхрешетки по толщине слоев). При известных микроскопических выражениях для ρ_{na} предложенный в работе подход дает возможность устанавливать связь указанной величины с микропараметрами среды такими, как дипольный, квадрупольный, магнитодипольный моменты структурных единиц, а также экситонными характеристиками. В исследуемом случае в качестве гиротропной подрешетки выбран дитионат калия $K_2S_2O_6$, содержащий дефектные слои модельного молекулярного кристалла с дефектами кристаллического строения — вакансиями. Очевидно, что ρ такой системы является функцией не только концентрации дефектов инородных слоев, но и концентрации точечных дефектов (вакансий). Последнее обстоятельство расширяет возможности моделирования композитных материалов.

Оптическая активность молекулярных кристаллов с вакансиями

Для топологически упорядоченных неидеальных молекулярных кристаллов с точечными дефектами выражение для удельного угла вращения $\rho(\omega, \{C\})$ плоскости поляризации света (ω — частота электромагнитной волны) в модельном молекулярном кристалле с примитивной решеткой в экситонной области спектра имеет, согласно микроскопическому подходу [5], вид

$$\rho(\mathbf{s}, \omega, \{C\}) = \frac{2\pi\omega^2\hbar}{v_0c^2} \sum_{\nu,\mu=1}^r A^{\nu\mu} F^{\nu\mu}(\mathbf{s}, \omega, \{C\}). \quad (1)$$

Здесь $\mathbf{s} = \mathbf{k}/k$, \mathbf{k} — волновой вектор электромагнитной волны, v_0 — объем элементарной ячейки молекулярного кристалла, r — число молекулярных групп, каждая из которых соответствует определенному ν -му или μ -му сорту молекул; концентрации молекулярных

групп $\{C\} \equiv C_1, C_2, \dots, C_r$; $A^{\nu\mu}$ выражается через сумму произведений дипольного на квадрупольный и дипольного на магнитодипольный моменты (см. работу [5] и ссылки в ней), а величина $F^{\nu\mu}$ соответственно равна

$$F^{\nu\mu}(\mathbf{s}, \omega, \{C\}) = \left[\frac{1}{\hbar^2 \omega^2 - (E_v^{ex})^2} \right]^{1/2} \times \{ [\hat{\sigma}^{-1}(\mathbf{s}, \omega, \{C\}) - \hat{U}(\mathbf{s}, \omega)]^{-1} \}^{\nu\mu} \times \left[\frac{1}{\hbar^2 \omega^2 - (E_\mu^{ex})^2} \right]^{1/2}. \quad (2)$$

В формуле (2) E_v^{ex}, E_μ^{ex} — энергии возбуждения молекул, $\hat{\sigma}^{-1}(\mathbf{s}, \omega, \{C\})$ — фурье-образ локаторной функции, который в узельном представлении имеет следующий вид:

$$[\hat{\sigma}(\omega, \{C\})]_{nm}^{\nu\mu} = \left\{ \hat{\Pi} \hat{\eta} \sum_{\rho=0}^{\infty} [\hat{U}(\omega)(\hat{I} - \hat{\Pi})\hat{\eta}]^\rho \right\}_{nm}. \quad (3)$$

Выражение (3) записано в терминах проекционного оператора $\hat{\Pi}$, \hat{I} — единичный оператор, $[\hat{\eta}]_{nm}^{\nu\mu} = \eta_n^\mu \delta_{nm} \delta_{\nu\mu}$. Конфигурационно зависимая случайная величина равна η_n^μ равна 1, если узел n содержит молекулы ν -типа, и равна 0 в любом другом случае. Матричные элементы $[U(\mathbf{s}, \omega)]^{\nu\mu}$ связаны с матричными элементами межмолекулярного резонансного взаимодействия $W^{\nu\mu}$ следующим образом:

$$[\hat{U}(\omega)]_{nm}^{\nu\mu} = 2[E_v^{ex} E_\mu^{ex} (\hbar^2 \omega^2 - (E_v^{ex})^2)^{-1} \times (\hbar^2 \omega^2 - (E_\mu^{ex})^2)^{-1}]^{1/2} W_{nm}^{\nu\mu}. \quad (4)$$

Применительно к рассматриваемому случаю молекулярного кристалла, содержащему лишь вакансии, каждый из индексов ν и μ принимает лишь два значения:

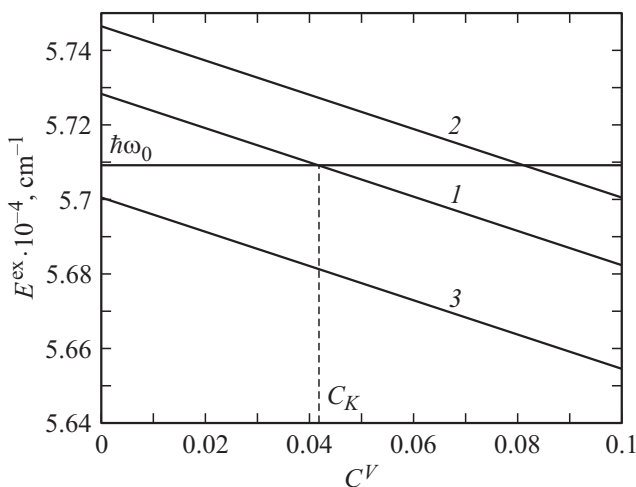


Рис. 1. Зависимость перенормированной вакансиями экситонной энергии молекулярного кристалла от концентрации вакансий, причем 1 соответствует энергии возбуждения молекул $E_1^{ex} = 5.25 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$, 2 соответствует $E_1^{ex} = 5.27 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$, а 3 — $E_1^{ex} = 5.22 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$.

$\nu, \mu = 1$ — что соответствует молекулам молекулярного кристалла, и $\nu, \mu = 2$ — что соответствует вакансиям. Таким образом, в матрицах $A^{\nu\mu}, W^{\nu\mu}$ отличен от нуля только один матричный элемент — $A^{11}, W^{11} \equiv W$. Учитывая это обстоятельство и записывая локаторную функцию в одноузельном приближении с использованием (1), получаем следующее выражение для вращательной способности:

$$\rho(\mathbf{s}, \omega, C^V) = \frac{4\pi}{\vartheta_0 \hbar c^2} s^t \frac{\partial J_{0f}^l(\mathbf{k})}{\partial k^t} \Big|_{k=0} \times [\mathbf{s} \times \mathbf{P}_{0f}]_l \frac{\hbar^2 \omega^2 (1 - C^v)}{\hbar^2 \omega^2 - (E^{ex})^2}, \quad (5)$$

где $J_{0f}(\mathbf{k})$ — матричный элемент фурье-образа тока молекулы, \mathbf{P}_{0f} — матричный элемент оператора дипольного момента молекулы, E^{ex} — перенормированная вакансиями экситонная энергия (рис. 1)

$$E^{ex}(\mathbf{s}, C^V) = [(E_1^{ex})^2 + 2E_1^{ex} W(\mathbf{s})(1 - C^v)]^{1/2}, \quad (6)$$

E_1^{ex} — энергия возбуждения молекулы, $W(\mathbf{s})$ — фурье-образ матрицы межмолекулярного взаимодействия, C^v — концентрация вакансий.

Результаты и обсуждение

Согласно [6,7], экспериментально измеряемый угол вращения должен равняться $\bar{P}\rho(\omega) = \langle \rho(\omega) \rangle$, где \bar{P} — оператор конфигурационного усреднения [8], действующий на конфигурационно зависимую функцию $\rho(\omega)$. В рассматриваемом неидеальном 1D-фотонном кристалле с разупорядочением только по толщине слоев выражение (4.4) в [5], определяющее функцию $\langle \rho(\omega) \rangle$, приобретает вид

$$\langle \rho(\omega) \rangle = N \sum_{\alpha=1}^{\sigma} [\rho_{\alpha}^{(1)}(\omega) a_{\alpha}^{(1)} + a_{\alpha}^{(1)} \sum_{\mu(\alpha)=1}^{r(\alpha)} \Delta \rho_{\alpha}^{\mu(\alpha)}(\omega) C_{\alpha}^{\mu(\alpha)}], \quad (7)$$

где N — число элементарных ячеек, α — номер подрешетки кристаллической неоднородной системы, $\mu(\alpha)$ нумерует группы слоев, имеющих одинаковый физико-химический состав, а следовательно, и одинаковый удельный угол вращения, равный $\rho_{\alpha}^{\mu(\alpha)}$, $r(\alpha)$ — число групп слоев в α -й подрешетке, $\Delta \rho_{\alpha}^{\mu(\alpha)} = \rho_{\alpha}^{\mu(\alpha)} - \rho_{\alpha}^{(1)}$, $C_{\alpha}^{\nu(\alpha)}$ — концентрации слоев соответствующей группы, отличных от слоев толщины $a_{\alpha}^{(1)}$ базового вещества (условно принятых слоями 1-го сорта) по составу. Первое слагаемое в (7) — угол вращения плоскости поляризации света идеальной 1D-сверхрешетки, составленной из слоев базового вещества. Второе слагаемое обусловлено разупорядочением слоев сверхрешетки по составу.

Применительно к исследуемому гиротропному фотонному кристаллу (7) трансформируется в выражение

$$\begin{aligned} \tilde{\rho}(\omega, C^V, C^{(2)}) &\equiv \langle \rho(\omega) \rangle / Na\rho^{(1)} \\ &= 1 + C^{(2)} \frac{\rho^{(2)} - \rho^{(1)}}{\rho^{(1)}}. \end{aligned} \quad (8)$$

Здесь $\rho^{(1)}$ — удельный угол вращения плоскости поляризации света в слое базового вещества (дитионата калия $K_2S_2O_6$), $a^{(1)} \equiv a$ — толщина этого слоя, $\rho^{(2)}$ — удельный угол вращения в примесном слое (модельном молекулярном кристалле), который в рамках экситонной модели представлен формулой (5), $C^{(2)}$ — концентрация слоев молекулярного кристалла. Поскольку $\rho^{(2)}$ зависит от концентрации точечных дефектов — вакансий, то приведенный угол вращения $\tilde{\rho}(\omega, C^V, C^{(2)})$ является функцией концентрации как примесных слоев, так и точечных дефектов. Следует отметить, что в более ранних работах авторов (например, [4]) исследовалась зависимость оптической активности либо от концентрации инородных слоев, либо от концентрации точечных дефектов при фиксированном значении концентрации примесных слоев.

После соответствующих преобразований выражения для $\rho^{(2)}$ с учетом (5), полученного в рамках микроскопического подхода [5], приведенный угол вращения (7) плоскости поляризации света $\tilde{\rho}(\omega)$ принимает вид

$$\tilde{\rho}(\omega, C^V, C^{(2)}) = 1 - [B(\omega) + 1]C^{(2)} \frac{C^V - C_A(\omega)}{C^V - C_K(\omega)}. \quad (9)$$

Здесь $B(\omega) = 4 \cdot 10^{-6} \frac{P_{0f}^3 \hbar^2 \omega^2}{e^3 2\partial_0 W}$ — безразмерная комбинация, которая получена из (5) при условии, что электромагнитное излучение направлено вдоль оптической оси (ОО) и $s \parallel$ ОО, а частота ω света лежит вдали от магнитодипольных переходов, e — заряд электрона. Кроме того, в данной модели молекулярного кристалла квадрупольные моменты приближенно представлены в виде произведения дипольных моментов $D_{0f} \approx \frac{P_{0f} P_{0f}}{e}$ (необходимая для численных оценок такая замена качественно не меняет характер концентрационной зависимости (9) модельной системы). Концентрация $C_K(\omega)$, при которой перенормированная вакансиями энергия экситонного возбуждения (6) удовлетворяет соотношению $E^{ex}(C_K) = \hbar\omega$ (критическая концентрация вакансий молекулярного кристалла), равна

$$C_K(\omega) = \frac{(E_1^{ex})^2 + 2E_1^{ex}W - \hbar^2\omega^2}{2E_1^{ex}W}.$$

А связанная с этой величиной функция $C_A(\omega)$ имеет вид

$$C_A(\omega) = \frac{C_K(\omega) + B(\omega)}{1 + B(\omega)}.$$

Из формулы (9) следует, что для частот света, попадающих в область значений функции $E^{ex}(C^V)$, вращательная способность $\rho(\omega, C^V, C^{(2)})$ при неучете затухания расходится.

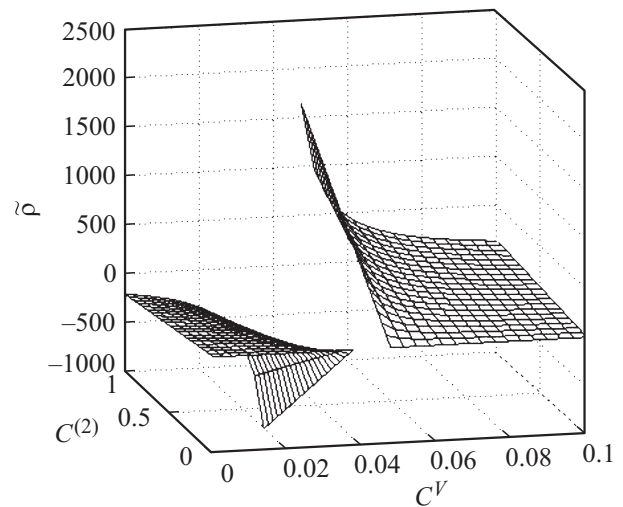


Рис. 2. Концентрационная зависимость $\tilde{\rho} = \tilde{\rho}(C^V, C^{(2)})$ удельного угла вращения плоскости поляризации света в исследуемом неидеальном фотонном кристалле, $E_1^{ex} = 5.25 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$.

Для конкретизации результатов рассмотрим распространение электромагнитного излучения в гиротропном фотонном кристалле — 1D-сверхрешетке, неидеальность которой обусловлена случайным замещением слоев подрешетки $K_2S_2O_6$ слоями модельного молекулярного кристалла с вакансиями. Графически концентрационная зависимость $\tilde{\rho} = \tilde{\rho}(C^V, C^{(2)})$ приведенного угла вращения плоскости поляризации света в исследуемом многослойнике при конкретных значениях $\rho^{(1)} = 25 \text{ deg/cm}^{-1}$, $\lambda = 1.10 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ представлена на рис. 2 и 3. Очевидно, что для различных значений экситонных энергий $E^{ex}(C_K)$ относительно данной $\hbar\omega_0$ ($\lambda = 1.10 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$) характер зависимости $\tilde{\rho} = \tilde{\rho}(C^V, C^{(2)})$ разный. Например, первый случай, представленный на рис. 2, соответствует критическому значению $C_K = 0.042$ концентрации вакансий молекулярного кристалла с молекулярными характеристиками $E_1^{ex} = 5.25 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$ и $W = 5.0 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$, а рис. 3 соответствуют случаям с $C^V > C_K$ при $E_1^{ex} = 5.27 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$ и $C^V < C_K$, при $E_1^{ex} = 5.22 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$, причем $W = 5.0 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$.

Наличие инородных слоев в исследуемой сверхрешетке при определенных концентрациях может привести к появлению нулей вращательной способности. Эта особенность в случае наличия только дефектных слоев в 1D-сверхрешетке исследовалась в работе [9]. Присутствие (точечных) дефектов в такой системе может привести к появлению дополнительных нулей функции $\rho(\omega, C^V, C^{(2)})$ на соответствующей кривой, лежащей на концентрационной плоскости $(C^V, C^{(2)})$. Из формулы (9) следует, что $\rho(\omega, C^V, C^{(2)}) = 0$ на кривой, определяемой уравнением

$$C^{(2)} = [B(\omega) + 1]^{-1} \frac{C^V - C_K(\omega)}{C^V - C_A(\omega)}. \quad (10)$$

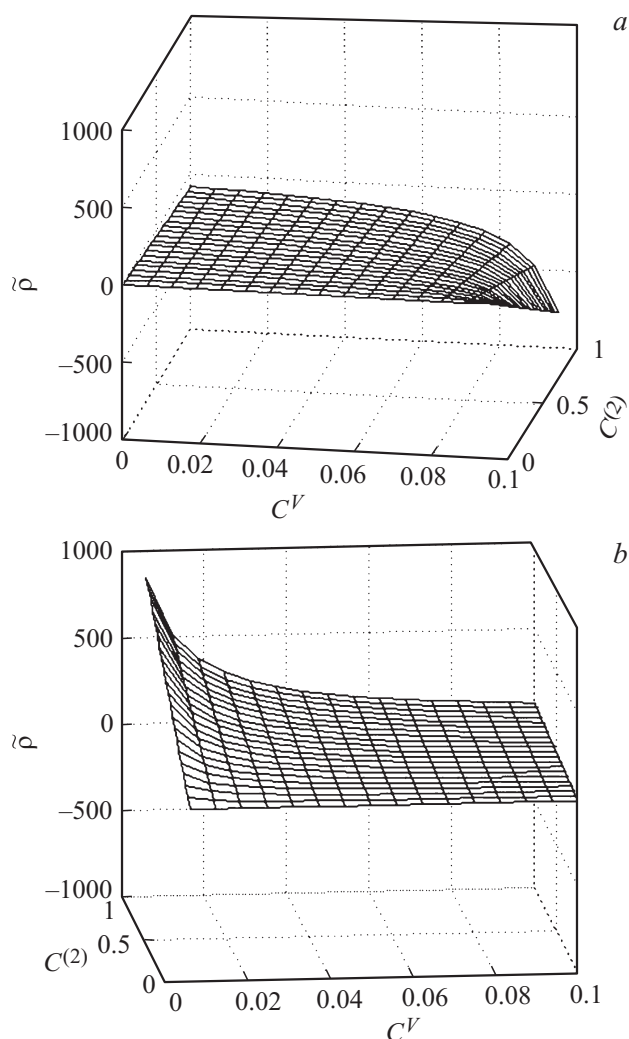


Рис. 3. Концентрационная зависимость $\tilde{\rho} = \tilde{\rho}(C^V, C^{(2)})$:
 а — $E_1^{ex} = 5.27 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$, б — $E_1^{ex} = 5.22 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$.

Очевидно, что физический смысл имеют области, ограниченные областью плоскости: $0 \leq C^{(2)} \leq 1$, $0 \leq C^V \leq 0.1$ (предполагается, что для используемого модельного молекулярного кристалла отклонения атомов от соответствующих узлов регулярной кристаллической решетки, вызванные наличием вакансий, пренебрежимо малы при $C^V \leq 0.1$). Как показывают расчеты, в случае исследуемой неидеальной 1D-сверхрешетки кривая (10) попадает в указанную область.

Заключение

В работе представлено численное моделирование концентрационной зависимости угла поворота плоскости поляризации света в неидеальном 1D-многослойнике. Благодаря разнообразию функциональных свойств и широкой области применения достаточно актуально исследование слоистых композиционных материалов [10]. Особый интерес к этому классу материалов появился, с

одной стороны, в связи с потребностями электротехники и электроники в тонких пленках и сверхрешетках, а с другой — он обусловлен новейшими достижениями в нанотехнологиях и фотонике [11,12], а также значительным прогрессом в теории оптических свойств идеальных и неидеальных слоистых структур. В данном исследовании впервые выявлены особенности распространения электромагнитного возбуждения в неидеальном гиротропном фотонном кристалле, обусловленные разупорядочением исследуемых систем по составу. На основе развитой авторами ранее [4] феноменологической теории в работе изучена зависимость оптической активности от концентрации как примесных слоев, так и точечных дефектов — вакансий в примесных слоях многослойника. Последнее создает дополнительные возможности моделирования оптически активных многослойных композитных материалов.

Работа выполнена в рамках совместного российско-украинского проекта НАН Украины и Российского фонда фундаментальных исследований № 0112U004002.

Список литературы

- [1] Kizel' V.A. // Sov. Phys. Usp. 1985. Vol. 28. P. 1015.
- [2] Mohrig J.R., Hammond C.N., Schatz P.F. Techniques in Organic Chemistry / Third ed. W.H. Freeman and Company, 2010. P. 209–210.
- [3] Rumyantsev V.V., Fedorov S.A., Gumennyk K.V. Photonic Crystals: Optical Properties, Fabrication and Applications. / Ed. William L. Dahl, NY: Nova Science Publishers, Inc., 2011. P. 183–200.
- [4] Rumyantsev V.V., Fedorov S.A., Gumennik K.V. // Superlattices and Microstructures. 2012. Vol. 51(1). P. 86–91.
- [5] Rumyantsev V.V., Fedorov S.A., Gumennik K.V. Theory of Optically Active Imperfect Composite Materials. Selected Topics. Colne: Lamdert Academic Publishing, 2012. 52 p.
- [6] Ehrenreich H., Schwartz L. The Electronic Structure of Alloys. NY: Academic Press, 1976. 200 p.
- [7] Лифшиц И.М., Гредескул С.А., Пастур Л.А. Введение в теорию неупорядоченных систем. М.: Наука, 1982. 360 с.
- [8] Лось В.Ф. ТМФ. 1987. Т. 73. N 1. С. 85.
- [9] Румянцев В.В., Федоров С.А., Проскуренко М.В., Мохненко М.И. // Складні системи і процеси. 2012. № 1. С. 57–63.
- [10] Chun Zhang, Hirt D.E. // Polymer. 2007. Vol. 48. N 23. P. 6748–6754.
- [11] Joannopoulos J.D., Johnson S.G., Winn J.N., Meade R.D. Photonic Crystals. Molding the Flow of Light / Second edition, Princeton: Princeton University Press, 2008. 305 p.
- [12] Tsu R. Superlattice to Nanoelectronics / Second edition, London: Elsevier, 2011. 326 p.