

ОСОБЕННОСТИ ГИРОТРОПИИ НЕИДЕАЛЬНОГО ОПТИЧЕСКИ АКТИВНОГО ОДНОМЕРНОГО ФОТОННОГО ОРИЕНТАЦИОННО РАЗУПОРЯДОЧЕННОГО КРИСТАЛЛА

В. В. Румынцев*, С. А. Федоров, К. В. Гуменник, А. Е. Рыбалка

УДК 535.51:548.0

<https://doi.org/10.47612/0514-7506-2022-89-3-354-359>

Донецкий физико-технический институт им. А. А. Галкина,
Донецк, Украина; e-mail: vladimir.rumyantsev2011@yandex.ru

(Поступила 23 февраля 2022)

Исследованы особенности гиротропии неидеального одномерного фотонного кристалла с произвольным числом подрешеток (одна из которых — дитионат калия $K_2S_2O_6$ — оптически активна), обусловленные случайным замещением слоев $K_2S_2O_6$ подрешетки слоями модельного ориентационно разупорядоченного молекулярного кристалла. На основе микроскопического описания удельного угла вращения плоскости поляризации света в данном молекулярном кристалле с примитивной решеткой в экситонной области спектра выполнено численное моделирование зависимости оптической активности неидеальной 1D-сверхрешетки от концентрации как примесных слоев, так и точечных дефектов (ориентационно разупорядоченных молекул) в примесных слоях многослойника.

Ключевые слова: фотонный кристалл, гиротропия, 1D-сверхрешетка.

The paper is devoted to gyrotropic characteristics of a non-ideal 1D photonic crystal with an arbitrary number of sublattices (of which one is the optically active potassium dithionate $K_2S_2O_6$) and to their variation due to a random layer substitution in the $K_2S_2O_6$ sublattice by modeling impurity layers of an orientationally disordered molecular crystal. We adopt a microscopic approach to study the specific (per unit volume) light polarization plane rotation angle in the exciton spectrum region and perform the numerical calculation of the superlattice optical activity dependence on concentrations of impurity layers and of point-like defects (orientationally disordered molecules) which the latter contain.

Keywords: photonic crystal, gyrotropy, 1D-superlattice.

Введение. В настоящее время большое количество сложных кристаллических комплексов (идеальных и неидеальных) являются оптически активными вследствие особенностей структуры или оптической активности входящих в их состав молекул [1, 2]. Выявлять эти особенности, а также учитывать эффекты пространственной дисперсии в поляризационных измерениях спектральных параметров нелинейных оптических процессов позволяет изучение гиротропных свойств (феноменологическое описание которых детально дано в [3]) соответствующих сред. Гиротропия часто является единственно возможным способом определения некоторых стерео- и кристаллохимических параметров хиральных систем, а также тонких деталей строения пространственно диспергирующих структур. В частности, связь структуры конкретных (органических и неорганических) материалов и оптической активности рассматривается в работах [4—8].

Особый интерес представляет исследование гиротропии неоднородных объектов, в том числе фотонных кристаллов. Методика учета особенностей зависимости оптических характеристик от концентрации дефектов в одномерных (1D) неидеальных сверхрешетках, разработанная в [9], полезна при моделировании композитных материалов с заданными параметрами без учета пространственной

GYROTROPY FEATURES OF AN IMPERFECT OPTICALLY ACTIVE 1D PHOTONIC ORIENTATIONALY DISORDERED CRYSTAL

V. V. Rumyantsev*, S. A. Fedorov, K. V. Gumennyk, A. Ye. Rybalka (A. A. Galkin Donetsk Institute for Physics and Engineering, Donetsk, Ukraine; e-mail: vladimir.rumyantsev2011@yandex.ru)

дисперсии. В то же время учет пространственной дисперсии дает возможность расширить спектр изучаемых явлений и рассматривать такие эффекты, как естественная оптическая активность (ЕОА), которая является важным инструментом исследования неидеальных гиротропных фотонных кристаллов.

В данной работе рассмотрена неидеальная 1D-сверхрешетка — многослойник с произвольным числом подрешеток, одна из которых оптически активна, причем толщины слоев значительно больше характерных масштабов пространственной дисперсии. Применительно к ЕОА исследуемой системы это означает, что для нахождения удельного угла вращения ρ плоскости поляризации света достаточно знания слоевых удельных углов вращения $\rho_{n\alpha}$ (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, отличающиеся от соответствующих слоев идеальной системы составом (в отличие от [10], где рассмотрено разупорядочение, вызванное вариацией сверхрешетки по толщине слоев). При известных микроскопических выражениях для $\rho_{n\alpha}$ предложенный подход дает возможность устанавливать связь указанной величины с микропараметрами среды, такими как дипольный, квадрупольный, магнитодипольный моменты структурных единиц, а также экситонными характеристиками. В рассматриваемом случае в качестве гиротропной подрешетки выбран дитионат калия $K_2S_2O_6$. Данная подрешетка случайным образом замещается на слои модельного ориентационно разупорядоченного молекулярного кристалла. Отметим, что общая теория формы полос экситонного поглощения света ориентационно разупорядоченным кристаллом была представлена 50 лет назад [11, 12]. Очевидно, что ρ такой 1D-системы является функцией концентрации не только слоевых дефектов (инородных слоев), но и точечных (ориентационно разупорядоченных структурных единиц — молекул), что расширяет возможности моделирования композитных материалов.

Теоретическая модель. Согласно [13, 14], угол вращения плоскости поляризации света $\hat{\Pi}\rho(\omega) \equiv \langle \rho(\omega) \rangle = \rho(\omega, \{C\})$, где $\hat{\Pi}$ — оператор конфигурационного усреднения [15] по всем возможным вариациям положений слоевых и точечных дефектов в исследуемой 1D-структуре, действующий на конфигурационно зависимую функцию $\rho(\omega)$; $\{C\} \equiv C_1, C_2, \dots, C_r$ — концентрации слоевых и точечных дефектов.

Рассмотрим топологически упорядоченный неидеальный молекулярный кристалл с точечными дефектами в примитивной решетке. Выражение для удельного угла вращения $\rho(\omega, \{C\})$ плоскости поляризации света (ω — частота электромагнитной волны) в такой модельной структуре в экситонной области спектра, согласно микроскопическому подходу [16, 17], имеет вид:

$$\rho(\mathbf{s}, \omega, \{C^v\}) = i \frac{2\pi}{v_0} \left(\frac{\omega}{c}\right)^2 s^t \sum_{\nu, \mu=1}^r \hbar (E^\nu/E^\mu)^{1/2} [\mathbf{s} \times \mathbf{P}^\nu]^l Q^{\mu l} [F^{\nu\mu}(\mathbf{s}, \omega, \{C^v\}) + F^{\nu\mu}(\mathbf{s}, \omega, \{C^v\})]. \quad (1)$$

Здесь $\mathbf{s} = \mathbf{k}/k$, \mathbf{k} — волновой вектор электромагнитной волны; c — скорость света; v_0 — объем элементарной ячейки молекулярного кристалла; r — число молекулярных групп, каждая из которых соответствует определенному ν -му или μ -му сорту молекул; E^ν, E^μ — энергии возбуждений молекул ν -го или μ -го сортов; $A^{\nu\mu} = i \frac{2\pi}{v_0} [\mathbf{s} \times \mathbf{P}_{0f,\nu}]^l s^p Q_{0f,\mu}^{pl}$, где $\mathbf{P}_{0f,\nu}$ и $Q_{0f,\nu}^{pl}$ — матричные элементы операторов дипольного момента молекулы ν -го сорта и производной по \mathbf{k} оператора фурье-образа плотности тока этой молекулы [17]. Величину $F^{\nu\mu}$ в (1) можно представить в виде

$$F^{\nu\mu}(\mathbf{k}, \omega, \{C^v\}) = [g^\nu(\omega) g^\mu(\omega)]^{1/2} [\hat{\sigma}^{-1}(\mathbf{k}, \omega, \{C^v\}) - \hat{U}(\mathbf{k}, \omega)]^{-\nu\mu}, \quad (2)$$

где $g^\nu(\omega) = [(\hbar\omega)^2 - E_\nu^2]^{-1}$, $\hat{\sigma}^{-1}(\mathbf{s}, \omega, \{C\})$ — фурье-образ локаторной функции, который в узельном представлении:

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

Выражение (3) записано в терминах проекционного оператора $\hat{\Pi}$ [15]; \hat{I} — единичный оператор,

$[\hat{\eta}]_{nm}^{\nu\mu} = \eta_n^\mu \delta_{nm} \delta_{\nu\mu}$. Конфигурационно зависящая случайная величина η_n^μ равна единице, если узел n содержит молекулы ν -типа, и равна нулю в любом другом случае. Фурье-образы матричных элементов $[\hat{U}(\mathbf{s}, \omega)]^{\nu\mu}$ связаны с матричными элементами межмолекулярного резонансного взаимодействия $W^{\nu\mu}$ (при $\mathbf{k} = 0$), соответствующего кулоновскому взаимодействию молекул ν -го и μ -го сортов (см. [17] и ссылки там):

$$[\hat{U}(\omega)]^{\nu\mu} = 2[E_\nu E_\mu g^\nu(\omega) g^\mu(\omega)]^{1/2} W^{\nu\mu}. \quad (4)$$

Рассмотрим бинарный ориентационно разупорядоченный молекулярный кристалл, слои которого случайным образом замещают подрешетки рассматриваемой неидеальной 1D-фотонной структуры. В данном случае каждый из индексов ν и μ принимает лишь два значения: $\nu, \mu = 1$ (соответствует молекулам основного вещества) и $\nu, \mu = 2$ (соответствует ориентационно разупорядоченным молекулам). При этом матрицы $A^{\nu\mu}$ и $W^{\nu\mu}$, а также энергия возбуждения молекул E_ν удовлетворяют соотношениям $A^{11} \neq A^{22} \neq A^{12} \neq A^{21}$, $W^{11} = W^{22} \neq W^{12} \approx W^{21}$, $E_1^{ex} = E_2^{ep} = E$, причем $C_1 + C_2 = 1$, где C_1 и C_2 — концентрации молекул основного вещества и ориентационно разупорядоченных молекул. Таким образом, записывая локационную функцию в одноузельном приближении с использованием (1), с учетом $C_1 = 1 - C_2$ получаем микроскопическое выражение для вращательной способности $\rho^{or}(\mathbf{s}, \omega, C_1, C_2)$ ориентационно разупорядоченного молекулярного кристалла с примитивной решеткой:

$$\begin{aligned} \rho^{or}(\mathbf{s}, \omega, C_1, C_2) = & 2\hbar \left(\frac{\omega}{c}\right)^2 \left\{ A^{11}(1-C_2) \left[(\hbar^2 \omega^2 - E^2) - 2C_2 E W^{22} \right] + \right. \\ & + 2A^{22} C_2 \left[(\hbar^2 \omega^2 - E^2) - 2(1-C_2) E W^{11} \right] + \\ & + E(1-C_2) C_2 (W^{12} + W^{21}) (A^{12} + A^{21}) \left. \right\} \left\{ \left[\hbar^2 \omega^2 - E^2 - 2(1-C_2) E W^{11} \right] \times \right. \\ & \left. \times \left[\hbar^2 \omega^2 - E^2 - 2C_2 E W^{22} \right] - 4(1-C_2) C_2 E^2 W^{12} W^{21} \right\}^{-1}. \end{aligned} \quad (5)$$

Результаты и их обсуждение. Для рассматриваемого неидеального 1D-фотонного кристалла $\langle \rho(\omega) \rangle$ является функцией концентрации как инородных слоев, так и содержащихся в них структурных дефектов — ориентационно разупорядоченных молекул C_2 . В данном случае выражение (4.4) из [16], определяющее функцию $\langle \rho(\omega) \rangle$, имеет вид:

$$\langle \rho(\omega) \rangle = N \sum_{\alpha=1}^{\sigma} \left[\rho_{\alpha}(\omega) a_{\alpha} + a_{\alpha} \sum_{\mu(\alpha)=1}^{r(\alpha)} \Delta \rho_{\alpha}^{\mu(\alpha)}(\omega) C_{\alpha}^{\mu(\alpha)} \right], \quad (6)$$

где N — число элементарных ячеек рассматриваемой сверхрешетки; α — номер подрешетки данного 1D-фотонного кристалла; $\mu(\alpha)$ — номер группы слоев с одинаковым физико-химическим составом, а следовательно, с одинаковым удельным углом вращения $\rho_{\alpha}^{\mu(\alpha)}$; $r(\alpha)$ — число групп слоев в α -й подрешетке; $\Delta \rho_{\alpha}^{\mu(\alpha)} = \rho_{\alpha}^{\mu(\alpha)} - \rho_{\alpha}$; $C_{\alpha}^{\nu(\alpha)}$ — концентрации слоев соответствующей группы, отличных от слоев толщины a_{α} базового вещества по составу. Первое слагаемое в (6) — угол вращения плоскости поляризации света идеальной 1D-сверхрешетки, составленной из слоев базового вещества, второе обусловлено разупорядочением слоев сверхрешетки по составу.

Применительно к исследуемому гиротропному фотонному кристаллу при переходе к безразмерной величине $\tilde{\rho}(\omega, C_2, C) \equiv \rho(\omega) / N a \rho$ соотношение (6) для исследуемой 1D-сверхрешетки трансформируется [18]:

$$\tilde{\rho}(\omega, C_2, C) = 1 + C \frac{\rho^{or} - \rho}{\rho}, \quad (7)$$

где ρ — удельный угол вращения плоскости поляризации света в слое базового вещества ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_6$); ρ^{or} — удельный угол вращения в примесном слое (модельном молекулярном кристалле) представлен формулой (5). В более ранних работах (например, [10]) исследовалась зависимость оптической активности от концентрации инородных слоев либо точечных дефектов при фиксированной концентрации примесных слоев.

После преобразований выражения для ρ^{of} с учетом (5), полученного в рамках микроскопического подхода [16, 17], выражение (7) для угла вращения $\tilde{\rho}(\omega)$ плоскости поляризации света имеет вид:

$$\tilde{\rho}(\omega, C, C_2) = [1 + B(\omega)] C \frac{-C_2^2 + C_2 A_1(\omega) + D_1(\omega)}{C_2^2 + C_2 A_2(\omega) + D_2(\omega)}. \quad (8)$$

При определенных безразмерных величинах $A_{1,2}(\omega)$, $D_{1,2}(\omega)$, $B(\omega)$, явный вид которых

$$A_1(\omega) = 1 + (\hbar^2 \omega^2 - E^2) [2E(W^{22} - W^{11}) + (2\hbar/\rho)(\omega/c)^2 (A^{22} - A^{11})] \times$$

$$\times \{ (2\hbar/\rho)(\omega/c)^2 E[(A^{12} + A^{21})(W^{12} + W^{21}) - 2(W^{11}A^{22} + W^{22}A^{11})] + 4E^2(W^{12}W^{21} - W^{11}W^{22}) \}^{-1},$$

$$D_1(\omega) = \{ [2EW^{11} + (2\hbar/\rho)(\omega/c)^2 A^{11}](\hbar^2 \omega^2 - E^2) - (\hbar^2 \omega^2 - E^2)^2 \} \times$$

$$\times \{ (2\hbar/\rho)(\omega/c)^2 E[(A^{12} + A^{21})(W^{12} + W^{21}) - 2(W^{11}A^{22} + W^{22}A^{11})] + 4E^2(W^{12}W^{21} - W^{11}W^{22}) \}^{-1},$$

$$A_2(\omega) = -1 + \frac{(\hbar^2 \omega^2 - E^2)(W^{22} - W^{11})}{2E(W^{11}W^{22} - W^{12}W^{21})},$$

$$D_2(\omega) = \frac{2EW^{11}(\hbar^2 \omega^2 - E^2) - (\hbar^2 \omega^2 - E^2)^2}{4E^2(W^{11}W^{22} - W^{12}W^{21})},$$

$$B(\omega) = \frac{(2\hbar/\rho)(\omega/c)^2 [(A^{12} + A^{21})(W^{12} + W^{21}) - 2(W^{11}A^{22} + W^{22}A^{11})]}{4E(W^{12}W^{21} - W^{11}W^{22})},$$

знаменатель в (8) обращается в нуль, следовательно, появляется область сингулярности вращательной способности (экситонный резонанс) для данной частоты. Для $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_6$: $\hbar\omega = 5.71 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}$, $\rho = 25 \text{ град} \cdot \text{см}^{-1}$ [19]. В отличие от работы [20], в которой частоты варьируются в области экситонной зоны, в рассматриваемом случае частота задана [19], а варьируемыми параметрами модельной структуры являются величины межмолекулярного резонансного взаимодействия W^{vi} и энергия возбуждения молекул E_v . Из выполненных расчетов следует, что при определенных концентрациях дефектов C , C_2 и значениях E , W^{11} , W^{12} данной фотонной 1D-структуры угол вращения плоскости поляризации $\tilde{\rho}(C, C_2)$ электромагнитной волны не только обращается в нуль (структура перестает быть

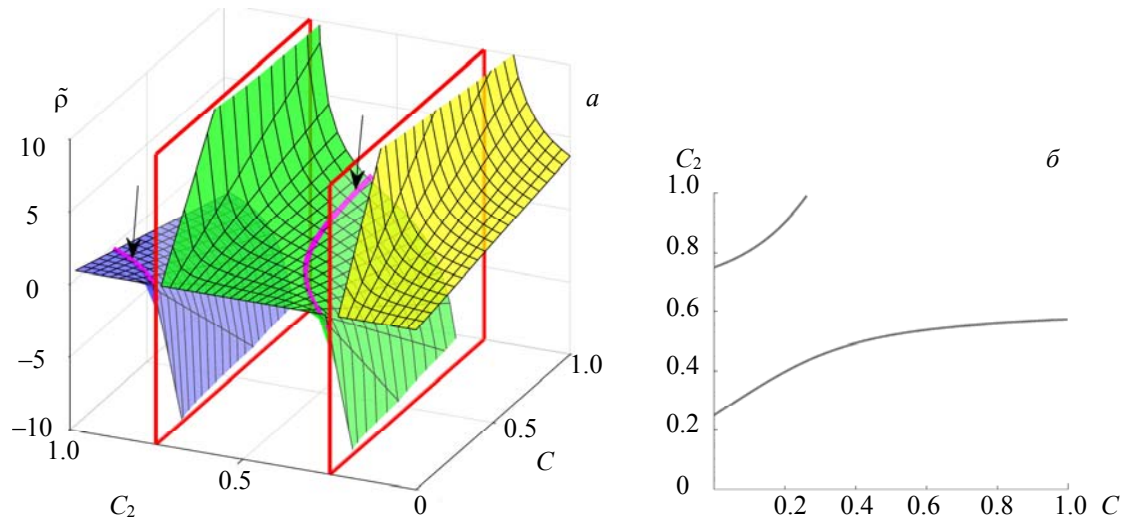


Рис. 1. Зависимости удельного угла вращения $\tilde{\rho}$ плоскости поляризации света в исследуемой неидеальной сверхрешетке от концентрации C слоевых дефектов (инородных слоев) и концентрации C_2 точечных дефектов ориентационно разупорядоченного молекулярного кристалла; стрелки указывают на линии нулей функции $\tilde{\rho}(C, C_2) = 0$ в исследуемой неидеальной сверхрешетке для параметров $\hbar\omega = 5.71 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}$, $E = 5.0 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}$, $W^{11} = 0.8 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}$, $W^{12} = 0.66 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}$ (б)

оптически активной), но и становится отрицательным, т. е. направление вращения плоскости поляризации меняется на противоположное. Последнее означает, что в данных условиях левовращающий кристалл переходит в правовращающий и наоборот. Это справедливо не для любых параметров. Концентрационные зависимости удельного угла вращения $\tilde{\rho}(C, C_2)$ плоскости поляризации света в исследуемой неидеальной сверхрешетке представлены на рис. 1, *a* (при наличии сингулярности — экситонного резонанса) и рис. 2; рис. 1, *b* отражает линии нулей, представленные на рис. 1, *a*.

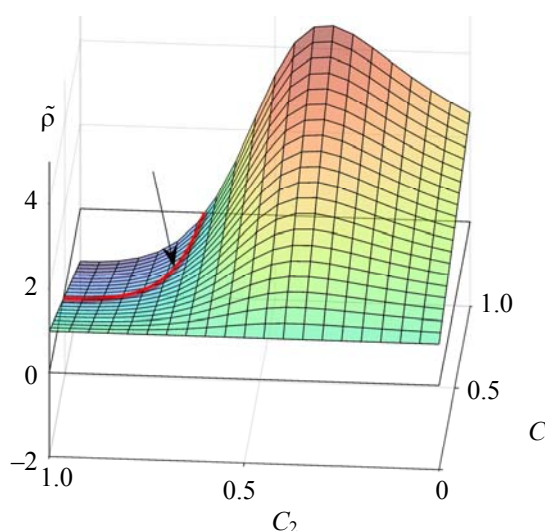


Рис. 2. Концентрационная зависимость удельного угла вращения $\tilde{\rho}(C, C_2)$ плоскости поляризации света в исследуемой неидеальной сверхрешетке для параметров $\hbar\omega = 5.71 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}$, $E = 5.0 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}$, $W^{11} = 0.8 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}$, $W^{12} = 0.72 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}$

Заключение. Изучены особенности концентрационной зависимости угла поворота плоскости поляризации света в неидеальном многослойнике, обусловленные наличием слоевых дефектов (иностраных слоев) и точечных дефектов (ориентационно разупорядоченных молекул). Разнообразие функциональных свойств и широкая область применения делают исследование слоистых композиционных материалов достаточно актуальным. Особый интерес к этому классу материалов обусловлен, с одной стороны, потребностями электротехники и электроники в тонких пленках и сверхрешетках, а с другой — новейшими достижениями в нанотехнологиях и фотонике [21—24], а также значительным прогрессом в теории оптических свойств идеальных и неидеальных слоистых структур. Показана особенность гиротропии неидеального одномерного фотонного кристалла как возможность изменения направления вращения плоскости поляризации электромагнитной волны, обусловленная разупорядочением исследуемой системы. На основе развитой в [10, 18, 24] феноменологической теории изучена зависимость оптической активности от концентрации как примесных слоев, так и точечных дефектов — ориентационно разупорядоченных структурных единиц (молекул) в примесных слоях 1D-сверхрешетки, что создает дополнительные возможности для моделирования оптически активных многослойных композитных материалов.

- [1] V. A. Kizel'. Sov. Phys. Usp., **28** (1985) 1015—1030
 [2] J. R. Mohrig, C. N. Hammond, P. F. Schatz. Techniques in Organic Chemistry, Ed. W. H. Freeman and Co., Publishers (2010) 209
 [3] Ф. И. Федоров. Теория гиротропии, Минск, Наука и техника (1976)
 [4] A. T. Martin, S. M. Nichols, S. Li, M. Tan, B. Kahr. J. Appl. Cryst., **50** (2017) 1117—1124
 [5] А. П. Орешко, Б. В. Милль, Е. Н. Овчинникова, А. Рогалев, Ф. Вильхельм, В. Е. Дмитриенко. Кристаллография, **63**, № 2 (2018) 176—183
 [6] А. Ф. Константинова, Т. Г. Головина, А. П. Дудка. Кристаллография, **63**, № 2 (2018) 218—224
 [7] А. П. Дудка, Т. Г. Головина, А. Ф. Константинова. Кристаллография, **64**, № 6 (2019) 930—934

-
- [8] **Т. Г. Головина, А. Ф. Константинова, В. И. Тимофеев.** Кристаллография, **65**, № 5 (2020) 677—704
- [9] **V. V. Romyantsev, S. A. Fedorov, K. V. Gumennyk.** Photonic Crystals: Optical Properties, Fabrication and Applications, Ed. William L. Dahl, New York, Nova Science Publishers, Inc. (2011) 183—200
- [10] **V. V. Romyantsev, S. A. Fedorov, K. V. Gumennyk.** Superlattices and Microstructures, **51**, N 1 (2012) 86—91
- [11] **О. А. Дубовский.** ФТТ, **13**, № 10 (1971) 3032—3034
- [12] **Г. Н. Жижин, А. Усманов.** ФТТ, **13** (1971) 1538—1544
- [13] **Н. Ehrenreich, L. Schwartz.** The Electronic Structure of Alloys, Academic Press, New York (1976) 200
- [14] **И. М. Лифшиц, С. А. Гредескул, Л. А. Пастур.** Введение в теорию неупорядоченных систем, Москва, Наука (1982) 360
- [15] **В. Ф. Лось.** Теор. и матем. физика, **73**, № 1 (1987) 85—102
- [16] **V. V. Romyantsev, S. A. Fedorov, K. V. Gumennyk.** Theory of Optically Active Imperfect Composite Materials. Selected Topics. Colne, Lamdert Academic Publishing (2012) 52
- [17] **А. Е. Рыбалка, В. В. Румянцев, С. А. Федоров.** Мониторинг. Наука и технологии, **44**, № 2 (2020) 79—86
- [18] **В. В. Румянцев, С. А. Федоров, М. В. Проскуренко.** Physica B, **442** (2014) 57—59
- [19] **В. А. Кизель, В. И. Бурков.** Гиروتропия кристаллов, Москва, Наука (1980)
- [20] **А. Е. Рыбалка, В. В. Румянцев, С. А. Федоров, К. В. Гуменник.** Опт. и спектр., **129**, № 7 (2021) 871—875
- [21] **Chun Zhang, D. E. Hirt.** Polymer, **48**, N 23 (2007) 6748—6754
- [22] **J. D. Joannopoulos, S. G. Johnson, J. N. Winn, R. D. Meade.** Photonic Crystals. Molding the Flow of Light, Princeton, Princeton University Press (2008) 305
- [23] **R. Tsu.** Superlattice to Nanoelectronics, London, Elsevier (2011)
- [24] **V. V. Romyantsev, S. A. Fedorov, M. V. Proskurenko.** J. Optoelectron. Eng., **1**, N 1 (2013) 19—27