

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ

(ОТДЕЛЬНЫЙ ОТТИСК)

4

МОСКВА · 1987

УДК 534.341.08

БОКУТЬ Б. В., МИТЮРИЧ Г. С.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОПТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ПОГЛОЩАЮЩИХ ГИРОТРОПНЫХ КРИСТАЛЛОВ ФОТОАКУСТИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

*Посвящается 100-летию
со дня рождения А. В. Шубникова*

Исследован фотоакустический эффект в поглощающих одноосных гиротропных кристаллах. Получены выражения для амплитуд и фаз фотоакустических сигналов и проанализирована зависимость их величины от эллиптичности падающей световой волны. Обсуждается возможность определения параметров линейного и циркулярного дихроизма кристаллов средних сингоний классов 32, 422, 622 фотоакустическим методом. В частности показано, что экспериментальные измерения разности фаз или амплитуд фотоакустических сигналов при линейной поляризации падающего света позволяют вычислить дисперсию линейного дихроизма. В случае циркулярно поляризованного падающего излучения для кристаллов, у которых линейный дихроизм много меньше двупреломления, а α' и α'' одного порядка ($\alpha = \alpha' + i\alpha''$ — параметр гирации), установлено, что величина относительного фотоакустического сигнала прямо пропорциональна параметру циркулярного дихроизма.

Введение

Фотоакустический метод исследования оптических и термоупругих свойств различных веществ является высокочувствительным методом [1–3] и в последние годы находит применение при изучении гиротропных сред [1, 2, 4]. Суть метода заключается в возбуждении модулированным по интенсивности световым пучком поверхностных или объемных термоупругих волн в поглощающем образце и последующей регистрацией генерируемого сигнала с помощью специальной акустически резонансной ячейки или пьезодетектора [1, 2].

Успешное развитие фотоакустической спектроскопии объясняется рядом ее преимуществ [1, 2] перед традиционными методиками исследований, а также уникальной особенностью фотоакустического метода — возможностью получения спектров поглощения, профилированных по толщине изучаемого образца [1, 2]. Пороговая чувствительность фотоакустического метода по коэффициенту поглощения для твердых тел в зависимости от способа регистрации результирующего сигнала и вида определяемого поглощения (поверхностное, объемное) может изменяться от 10^{-4} до 10^{-6} см $^{-1}$ [2], что сравнимо с чувствительностью современных спектроскопических методов, а в некоторых случаях даже выше.

Изучение фотоакустического взаимодействия в естественно гиротропных и магнитоактивных поглощающих кубических кристаллах проводилось в работах [5–7], где предложен метод определения параметра циркулярного дихроизма по измерению разности амплитуд фотоакустических сигналов, соответствующих право-левоциркулярно поляризованному падающему свету.

Цель настоящей работы — изучение возможностей фотоакустического метода при определении оптических параметров поглощающих гиротропных одноосных кристаллов.

Фотоакустический эффект в одноосных гиротропных кристаллах

При исследовании фотоакустического взаимодействия в одноосных кристаллах в общем случае необходимо учитывать анизотропию как оптических, так и тепловых свойств и исходить из уравнения теплопроводности

$$k_{ij}\nabla_i\nabla_jT - \rho_s C_s \frac{\partial T}{\partial t} = -\frac{1}{2}Q(1 + \exp(i\Omega t)), \quad (1)$$

где $Q=Q_0+Q_e$, Q_0 , Q_e — диссипация энергии обыкновенной и необыкновенной волн, T — температура, k_{ij} — тензор теплопроводности, ρ_s и C_s — плотность и удельная теплоемкость образца, Ω — частота модуляции падающего света. Точное решение уравнения (1) связано с существенными математическими трудностями, поэтому в целях упрощения расчет фотоакустического эффекта выполним в плосковолновом приближении.

Пусть модулированная электромагнитная монохроматическая волна нормально падает на поверхность плоскопараллельной кристаллической пластинки, вырезанной из одноосного поглощающего гиротропного кристалла параллельно оптической оси ($\mathbf{n} \perp \mathbf{e}$, \mathbf{n} и \mathbf{e} — единичные векторы волновой нормали и оптической оси соответственно). Учитывая симметричность тензора теплопроводности k_{ij} , а также принятую геометрию взаимодействия (свет распространяется вдоль оси z), зависимостью температуры от координат x и y можно пренебречь. В этом случае уравнение (1) представим в следующем виде:

$$\frac{\partial^2 T}{\partial z^2} - \frac{1}{\beta_s} \frac{\partial T}{\partial t} = - \frac{1}{2k_s} Q(1 + \exp(i\Omega t)), \quad (2)$$

где $\beta_s = k_s / \rho_s C_s$ — коэффициент температуропроводности образца.

Используя материальные уравнения [8]

$$\mathbf{D} = \epsilon \mathbf{E} + i\gamma \mathbf{H}, \quad \mathbf{B} = \mathbf{H} - i\tilde{\gamma} \mathbf{E},$$

описывающие гиротропные поглощающие среды ($\epsilon = \epsilon' + i\epsilon''$ — комплексный тензор диэлектрической проницаемости, $\gamma = \gamma' + i\gamma''$ — псевдотензор оптической активности, где γ' определяет удельное вращение плоскости поляризации, а γ'' — циркулярный дихроизм), уравнения Максвелла $\mathbf{B} = [\mathbf{mE}]$, $\mathbf{D} = -[\mathbf{mH}]$ для плоских волн (\mathbf{m} — вектор рефракции [8]), а также выражения для напряженностей электрического и магнитного полей обыкновенной и необыкновенной волн [9], на основе соотношений для диссипации энергии [10, 11] можно записать

$$Q_{o,e} = \frac{\omega |E|^2 \tau_{o,e}}{8\pi(1+\tau^2)G} [\mathbf{cn}] \epsilon'' [\mathbf{cn}] \exp\left(-\frac{2\omega}{c} n_{o,e}'' d\right). \quad (3)$$

Здесь $G = (1+k'^2-k''^2)^2 + 4k'^2 k''^2$, $k \approx rn_o \approx rn_e$, $r \approx \mathbf{ng}/(\epsilon_e - \epsilon_o)$, $\mathbf{g} = (\text{Sp } \gamma - \tilde{\gamma}) \mathbf{n}$ — комплексный вектор гирации, τ — эллиптичность падающей световой волны, $\tau_o = 1 - 2\tau k'' + \tau^2 |k|^2$, $\tau_e = \tau - 2\tau k'' + |k|^2$, $n_{o,e} = n_{o,e}' + i n_{o,e}''$ — показатели преломления изонормальных волн, не зависящие от параметров гирации с точностью до членов первого порядка по γ включительно, E , ω — напряженность электрического поля и угловая частота световой волны, d — толщина кристаллической пластинки.

Решая уравнение теплопроводности (2) с учетом (3) и основываясь на известной методике расчета фотоакустического сигнала (газомикрофонный метод регистрации) [1], найдем результирующее изменение давления детекторного газа в ячейке

$$\Delta P(t) = \theta_0 \exp[i(\Omega t - \pi/4)],$$

где

$$\theta_0 = \frac{N}{1+\tau^2} \left(\frac{r_o-1}{\alpha_o^2 - \sigma_s^2} \tau_o + \frac{r_e-1}{\alpha_e^2 - \sigma_s^2} \tau_e \right) - \quad (4)$$

— комплексная амплитуда температурных волн на границе образец — детекторный газ,

$$N = c |E|^2 \kappa_o [\mathbf{cn}] \epsilon'' [\mathbf{cn}] / 4\lambda k_s (1+g) G, \quad r_{oe} = (1-i) \alpha_{o,e} / 2a_s,$$

$a_s = (\Omega/2\beta_s)^{1/2}$ — коэффициент термической диффузии образца (в дальнейших обозначениях индексы s , b относятся соответственно к исследуемо-

му образцу, детекторному газу и подложке), $\sigma_s = (1+i)a_s$, $\alpha_{o,e} = 4\pi n_{o,e}/\lambda$, $\kappa_0 = \gamma_0 P_0 / \sqrt{2} a_s l_g T_0$, γ_0 — показатель адиабаты, P_0 и T_0 — начальное давление и температура детекторного газа, $g = k_g a_g / k_s a_s$, l_g — длина фотоакустической ячейки, занятая газом. Отметим, что выражение (4) выписано для случая термически толстого ($\exp(-\sigma_s l) \approx 0$), но оптически прозрачного ($\exp(-\alpha_{\pm} l) \approx 1 - \alpha_{\pm} l$) образца.

Как следует из (4), величина результирующего сигнала определяется параметрами ϵ'' , k'' , характеризующими анизотропию поглощения и дихроизм, теплофизическими константами материалов ячейки, эллиптичностью падающей световой волны τ и частотой ее модуляции Ω .

Явная зависимость θ_0 от эллиптичности τ позволяет рассмотреть некоторые частные случаи поляризации падающего излучения. При этом квадратичными по k слагаемыми будем пренебрегать, так как величина k обычно мала ($k \sim 10^{-2} - 10^{-3}$).

Пусть падающая световая волна линейно поляризована и вектор напряженности электрического поля колеблется параллельно ($\tau=0$) или перпендикулярно ($\tau=\infty$) главной плоскости кристалла. Тогда из (4) следует

$$\theta_{\parallel, \perp} = N(r_{o,e} - 1) / (\alpha_{o,e}^2 - \sigma_s^2). \quad (5)$$

В случае циркулярно поляризованного падающего света ($\tau = \pm 1$) результирующий сигнал, согласно (4), определяется соотношением

$$\theta_{\pm} = -\frac{1}{2} N(1 \mp k'') \left(\frac{r_o - 1}{\alpha_o^2 - \sigma_s^2} + \frac{r_e - 1}{\alpha_e^2 - \sigma_s^2} \right). \quad (6)$$

Амплитудные и фазовые соотношения

Полученные выражения (5), (6) позволяют найти амплитуды и фазы фотоакустических сигналов. При этом с целью конкретизации расчетов будем рассматривать кристаллы средних сингоний классов 32, 422, 622, для которых тензоры ϵ и γ в ковариантном представлении имеют вид [8]

$$\epsilon = \epsilon_0 - (\epsilon_e - \epsilon_o) \mathbf{c} \cdot \mathbf{c}, \quad \gamma = \gamma_1 + \gamma_2 \mathbf{c} \cdot \mathbf{c},$$

где $\mathbf{c} \cdot \mathbf{c}$ — диада, а k'' в рамках принятых приближений выразится следующим образом:

$$k'' = n_e' \frac{\mathbf{n} \mathbf{g}'' (\epsilon_e' - \epsilon_o') - \mathbf{n} \mathbf{g}' (\epsilon_e'' - \epsilon_o'')}{(\epsilon_e' - \epsilon_o')^2 + (\epsilon_e'' - \epsilon_o'')^2}. \quad (7)$$

Основываясь на выражении (5) и соотношениях $q = [(\text{Re } \theta)^2 + (\text{Im } \theta)^2]^{1/2}$, $\Psi = \text{arctg}(\text{Im } \theta / \text{Re } \theta)$, для амплитуд и фаз фотоакустических сигналов будем иметь

$$q_{\parallel, \perp} = (N/2a_s) [(\text{Re } \theta_{\parallel, \perp})^2 + (\text{Im } \theta_{\parallel, \perp})^2]^{1/2}, \quad (8)$$

$$\Psi_{\parallel, \perp} = -\text{arctg} \frac{1 - (2a_s^2/\alpha_{o,e}^2) \left(1 - 2 \frac{a_s}{\alpha_{o,e}}\right)}{1 - (2a_s/\alpha_{o,e}) \left(1 - \frac{a_s}{\alpha_{o,e}}\right)}, \quad (9)$$

где действительные и мнимые части $\theta_{\parallel, \perp}$ определяются как

$$\text{Re } \theta_{\parallel, \perp} = (\alpha_{o,e}^3 + 2\alpha_{o,e} a_s^2 - 2\alpha_{o,e}^2 a_s) / (\alpha_{o,e}^4 + 4a_s^4),$$

$$\text{Im } \theta_{\parallel, \perp} = -(\alpha_{o,e}^3 - 2\alpha_{o,e} a_s^2 + 4a_s^3) / (\alpha_{o,e}^4 + 4a_s^4).$$

В соответствии с (9) вычисление разности фаз сигналов для ортогональных поляризаций падающего света $\Delta\Psi = |\Psi_{\parallel} - \Psi_{\perp}|$ показывает, что $\Delta\Psi$ пропорционально величине линейного дихроизма $\delta\kappa = n_e'' - n_o''$

$$\Delta\Psi = \text{arctg} \left[f(a_s/\alpha_{o,e}) \frac{\omega}{c} \delta\kappa \right], \quad (10)$$

где $f(a_s/\alpha_{o,e})$ — функция оптических и термических параметров среды, определяемая из (9).

Если падающая волна циркулярно поляризована, то

$$q_{\pm} = (N/4a_s)(1 \mp 2k'') [(Re \theta_{\parallel} + Re \theta_{\perp})^2 + (Im \theta_{\parallel} + Im \theta_{\perp})^2]^{1/2} \quad (11)$$

и, как следует из (11), величина k'' определяется через отношение модуля полуразности амплитуд фотоакустических сигналов $\Delta q = |q_+ - q_-|$ к их сумме

$$k'' = \Delta q / 2(q_+ + q_-). \quad (12)$$

Записываемый в этом случае фотоакустический сигнал сложным образом зависит от соотношения параметров двупреломления, оптической активности, линейного и циркулярного дихроизма. Однако в тех случаях, когда линейный дихроизм много меньше двупреломления

$$|\epsilon_e'' - \epsilon_o''| \ll |\epsilon_e' - \epsilon_o'|, \quad (12')$$

а $\alpha' = ng'$ и $\alpha'' = ng''$ одного порядка (ситуация, реализующаяся, например, для кристалла бензила в определенном диапазоне длин волн [12]), величина q_{\pm} пропорциональна циркулярному дихроизму

$$k'' \simeq n_e' \alpha'' / (\epsilon_e' - \epsilon_o'). \quad (13)$$

Таким образом, измерение амплитуд фотоакустических сигналов позволяет находить, согласно (12), (13), параметр циркулярного дихроизма кристалла α'' , считая при этом двупреломление $\epsilon_e' - \epsilon_o'$ известным.

В других случаях для определения циркулярного дихроизма необходимо проведение дополнительных измерений, в частности, измерение действительной части параметра гирации α по методике, предложенной, например, в [12].

Учитывая то обстоятельство, что длина термической диффузии есть функция частоты модуляции Ω падающего излучения, изменением последней можно добиться выполнения условий

$$\alpha_{o,e} = 2a_{1,2} = (2\Omega_{1,2}/\beta_s)^{1/2}, \quad (14)$$

удовлетворяющих принятому приближению термически толстого, но оптически прозрачного образца. Реализация условий (14) приводит к существенным упрощениям выражения (8)

$$q_{\parallel, \perp} = N_o \epsilon_o'' / \alpha_{o,e}^2, \quad (15)$$

где $\alpha_{o,e}^2 \simeq (2\pi/\lambda)^2 \epsilon_o''^2 / \epsilon_o'$, $N_o = 3k_o \omega |E|^2 / 80\pi(1+g)k_s$, и позволяет по разности амплитуд сигналов q_{\parallel} и q_{\perp}

$$\Delta q = N_o \left(\frac{c}{\omega} \right)^2 \frac{n_o'}{n_o''} \delta\chi \quad (16)$$

определить величину линейного дихроизма.

Заметим далее, что поглощающие гиротропные кристаллы могут испытывать ϵ -изотропию по линейному дихроизму и линейному двупреломлению [12], причем точки пересечения кривых дисперсии действительных и мнимых частей тензоров ϵ_o и ϵ_e , как правило, не совпадают [12]. Рассмотрим ниже эти случаи.

Пусть кристалл для данной длины волны ϵ -изотропен по линейному дихроизму, т. е. $\epsilon_e'' - \epsilon_o'' = 0$. Тогда из (12), (15), (7) следуют соотношения

$$\alpha'' = \frac{\Delta \epsilon'}{2n_e' (q_+ + q_-)}, \quad (17)$$

$$\Delta \epsilon' = N_o^{-1} (2\pi/\lambda)^2 (q_{\perp} - q_{\parallel}), \quad (18)$$

непосредственно связывающие параметр циркулярного дихроизма с величиной относительного фотоакустического сигнала $\Delta q / (q_+ + q_-)$ и анизотропию кристаллов $\Delta \epsilon'$ с разностью амплитуд $q_{\parallel, \perp}$ сигналов, измеренных соответственно на частотах модуляции Ω_1 (вектор E падающей световой

волны параллелен главной плоскости кристалла) и Ω_2 (вектор \mathbf{E} перпендикулярен главной плоскости кристалла).

Если кристалл ϵ -изотропен по линейному двупреломлению $\epsilon_e' - \epsilon_o' = 0$, то соответствующие этому случаю формулы имеют вид

$$\alpha' = -\frac{\Delta\epsilon''}{2n_e'} \frac{\Delta q}{(q_+ + q_-)}, \quad (19)$$

$$\Delta\epsilon'' = N_0^{-1} \left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)^2 \frac{\epsilon_e''}{\epsilon_o'} (q_{\parallel} - q_{\perp}). \quad (20)$$

Выводы

Таким образом, экспериментальные измерения амплитуд фотоакустических сигналов q_{\pm} , $q_{\parallel, \perp}$ и их фаз $\Psi_{\parallel, \perp}$ для различных поляризаций падающего света позволяют с помощью полученных выше соотношений (8)–(20) находить оптические параметры поглощающих гиротропных одноосных кристаллов как вблизи ϵ -изотропных по линейному двупреломлению и линейному дихроизму точек, так и при исследовании дисперсии величин δk и k'' . Установлено, что величину линейного дихроизма можно найти по разности фаз фотоакустических сигналов, соответствующих ортогональным линейным поляризациям падающего излучения, или по разности амплитуд фотоакустических сигналов q_{\perp} , q_{\parallel} , измеренных на различных частотах модуляции.

Для циркулярной поляризации падающего света регистрируемый сигнал является сложной функцией линейных и циркулярных эффектов дихроизма и двупреломления, что затрудняет определение циркулярного дихроизма в явном виде, как это имело место в кубических кристаллах или в одноосных кристаллах вдоль направления оптической оси. Однако для слабопоглощающих кристаллов, у которых α' и α'' сравнимы по порядку, показано, что величина относительного фотоакустического сигнала прямо пропорциональна параметру циркулярного дихроизма.

Литература

1. *Rosencwaig A.* Photoacoustics and photoacoustic spectroscopy. New York, 1980. 308 p.
2. *Жаров В. П., Летохов В. С.* Лазерная оптико-акустическая спектроскопия. М.: Наука, 1984. 320 с.
3. *Винокуров С. А.* // Ж. прикл. спектроскопии. 1985. Т. 42. С. 5.
4. *Fournier D., Voccaro A. C., Badoz J.* // Appl. Phys. Lett. 1978. V. 32. С. 640; Appl. Opt. 1982. V. 21. P. 74.
5. *Saxe J. D., Faulkner J. R., Richardson F. S.* // Chem. Phys. Lett. 1979. V. 68. P. 71.
6. *Митюрин Г. С.* // Докл. АН БССР. 1982. Т. 26. С. 414.
7. *Митюрин Г. С.* // Материалы XII Всесоюз. конф. по акустоэлектронике и квантовой акустике. Ч. 1. Саратов, 1983, с. 266.
8. *Федоров Ф. И.* Теория гиротропии. Минск: Наука и техника, 1976. 456 с.
9. *Божуль Б. В., Сердюков А. Н., Шепелевич В. В.* // Кристаллография, 1974. Т. 19. С. 688.
10. *Божуль Б. В., Сердюков А. Н., Федоров Ф. И.* К электродинамике оптически активных сред/Препринт ИФ АН БССР. Минск, 1970. 36 с.
11. *Божуль Б. В., Сердюков А. Н., Шепелевич В. В.* // Оптика и спектроскопия. 1974. Т. 37. С. 120.
12. *Калдыбаев К. А., Константинова А. Ф., Перекалина З. Б. и др.* // Кристаллография. 1978. Т. 23. С. 779.

Гомельский государственный университет
Мозырский государственный педагогический институт

Поступила в редакцию
29.1.1986.