

05; 06; 07; 08

ФОТОАКУСТИЧЕСКОЕ ПРЕОБРАЗОВАНИЕ В НЕЛИНЕЙНЫХ ГИРОТРОПНЫХ КРИСТАЛЛАХ ТИПА СИЛЛЕНИТА

Г. С. Митюрин

Исследован фотоакустический эффект в нелинейных естественно или вынужденно (эффект Фарадея) гиротропных кубических кристаллах типа силленита, отмечены условия наиболее эффективного возбуждения оптико-акустического сигнала и сделаны численные оценки измеряемых величин. Показана возможность определения мнимой части компоненты тензора квадратичной восприимчивости χ''_{123} , ответственной за нелинейное поглощение, а также параметра магнитного циркулярного дихроизма $g''_z(2\omega)$ на частоте второй гармоники фотоакустическим методом.

Явление генерации объемных и поверхностных термоупругих волн под действием амплитудно-модулированного или импульсного оптического излучения [1-3] нашло широкое применение при исследовании спектров поглощения и циркулярного дихроизма различных сред, для измерения их оптических, теплофизических и упругих параметров [4-8]. Использование мощного лазерного излучения позволяет существенно расширить область применения фотоакустического метода, который может быть полезен и при изучении нелинейных свойств среды. Рассмотрению нелинейных процессов оптической генерации звуковых волн в жидкостях и газах посвящено достаточно большое число публикаций (см., например, [9, 10]). Что касается твердых тел, то систематические исследования в этой области только начинаются [11, 12].

Целью настоящей работы является изучение особенностей фотоакустического преобразования в нелинейных гиротропных кубических кристаллах класса 23, а также выяснение возможностей определения оптических параметров таких кристаллов методом фотоакустической спектроскопии.

Пусть на нелинейный гиротропный кристалл длиной l , вырезанный перпендикулярно оси третьего порядка [111] и помещенный в фотоакустическую ячейку, падает модулированное по интенсивности циркулярно поляризованное лазерное излучение. В соответствии с [13, 14] вдоль данного направления генерируется волна второй гармоники, имеющая круговую поляризацию с противоположным основной гармонике направлением обращения вектора напряженности электрического поля. Будем полагать, что поглощается лишь излучение второй гармоники; а волна основной частоты распространяется в области прозрачности образца. Указанная ситуация реализуется, например, в гиротропных кристаллах типа силленита ($\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$, $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$, $\text{Bi}_8\text{TiO}_{14}$), которые прозрачны для излучения рубинового лазера ($\lambda \approx 0.694$ мкм), но интенсивно поглощают вторую гармонику [15]. Заметим, что реализация условий фазового синхронизма в гиротропных кристаллах кубической симметрии возможна, как показано в [13], благодаря явлению естественной или вынужденной (эффект Фарадея) оптической активности кристаллов.

Величина фотоакустического сигнала, возникающего в ячейке вследствие модулированного поглощения волны удвоенной частоты, определяется диссипацией энергии

$$Q_{\pm}(2\omega) = \frac{\omega}{4\pi} |\mathbf{E}_{\pm}(2\omega)|^2 N''_{\pm}(2\omega) + \frac{i\omega}{2} (\mathbf{E}_{\pm}(2\omega) \mathbf{P}_{\pm}^*(2\omega) - \text{к. с.}) \quad (1)$$

Выражение для $Q_{\pm}(2\omega)$ получено на основе соотношения

$$Q = \frac{1}{16\pi} (\mathbf{E}\mathbf{D}^* + \mathbf{H}\mathbf{B}^* + \text{к. с.})$$

и материальных уравнений [14, 16]

$$\mathbf{D} = \epsilon\mathbf{E} - \frac{\alpha}{c} \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} + 4\pi\mathbf{P},$$

$$\mathbf{B} = \mathbf{H} + \frac{\tilde{\alpha}}{c} \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t}, \quad (2)$$

описывающих свойства гиротропных нелинейных сред. В (1), (2) $P_i = X_{ijk} E_j E_k$ — нелинейная поляризация среды; $\chi_{ijk} = \chi'_{ijk} + i\chi''_{ijk}$ — комплексный тензор квадратичной восприимчивости, мнимая часть которого χ''_{ijk} ответственна за нелинейное поглощение; $\epsilon = \epsilon' + i\epsilon''$, $\alpha = \alpha' + i\alpha''$ — комплексные тензоры диэлектрической проницаемости и оптической активности соответственно, причем ϵ'' определяет обычное поглощение, а α' — циркулярный дихроизм; $N_{\pm}''(2\omega) \simeq (\epsilon''(2\omega)/2\sqrt{\epsilon'(2\omega)}) \pm \gamma''(2\omega)$ — коэффициенты поглощения циркулярно поляризованных волн второй гармоники; $\gamma''(2\omega) = 2\omega\alpha''(2\omega)/c$, c — скорость света в вакууме, ω — циклическая частота.

Используя результаты решения задачи о генерации второй гармоники в приближении заданного поля [13, 14] и считая условия фазового синхронизма выполненными, представим диссипацию энергии собственных волн удвоенной частоты в следующем виде:

$$Q_{\pm}(2\omega) = (A_{\pm}z^2 + B_{\pm}z + C_{\pm}) \exp(\alpha_{\pm}z), \quad (3)$$

где

$$A_{\pm} = \left(\frac{4\pi}{\lambda}\right)^2 D_{\pm}, \quad B_{\pm} = \frac{8\pi N_{\pm}''(2\omega)}{|a_0|^2} D_{\pm}, \quad C_{\pm} = |a_0|^{-2} D_{\pm},$$

$$D_{\pm} = \frac{16\pi\omega n^2 E^4 |\chi_{123}|^2 N_{\pm}''(2\omega)}{|N_{\pm} + n_{\mp}|^2 (n_{\mp} + n)^4}, \quad a_0 = N_0 + N,$$

χ_{123} — компонента тензора нелинейной восприимчивости в системе координат с осью z , направленной вдоль оси третьего порядка [13]; n_{\pm} , N_{\pm} — показатели преломления циркулярно поляризованных волн основной и удвоенной частоты; N_0 — показатель преломления без учета оптической активности; E — напряженность электрического поля падающего излучения; $\alpha_{\pm} = (4\omega/c) N_{\pm}''(2\omega)$.

Следует иметь в виду, что z в (3) выбрано отрицательным. Выражение (3) учетом замены $a_0 = N_0 + N \rightarrow a_{\pm} = N_{\pm} + N$ (здесь $N_{\pm}'' = \epsilon_0 \pm c\mathbf{q}$, \mathbf{q} — единичный вектор волновой нормали, $c\mathbf{q} = g_z$ — проекции комплексного вектора магнитной гирации на направление z , мнимая часть которого g_z'' определяет магнитный циркулярный дихроизм) остается справедливым также и для магнитоактивных сред.

Диссипация энергии $Q_{\pm}(2\omega)$ входит в уравнение теплопроводности

$$\frac{\partial^2 T_{\pm}}{\partial z^2} - \frac{1}{\beta_s} \frac{\partial T_{\pm}}{\partial t} = -\frac{1}{2k_s} (A_{\pm}z^2 + B_{\pm}z + C_{\pm}) (1 + e^{i\Omega t}) e^{\alpha_{\pm}z} \quad (4)$$

в качестве плотности мощности тепловых источников. В (4) Ω — частота амплитудной модуляции падающего на исследуемый кристалл излучения, а коэффициент теплопроводности k_s связан с коэффициентом температуропроводности β_s соотношением $k_s = \beta_s \rho_s C_s$, где ρ_s и C_s — плотность и удельная теплоемкость гиротропного образца.

Полученное уравнение (4) отличается от уравнения теплопроводности, соответствующего средам с линейной зависимостью поляризации от напряжен-

¹ При решении задачи о частотном преобразовании в магнитоактивных средах в [13] за исходные были взяты материальные уравнения в форме $\mathbf{D} = \epsilon_0\mathbf{E} + i\mathbf{g}^{\omega}\mathbf{E} + 4\pi\mathbf{P}$, $\mathbf{B} = \mathbf{H}$, где \mathbf{g}^{ω} — антисимметричный комплексный тензор второго ранга, дуальный вектору магнитной гирации \mathbf{g} .

ности электрического поля, слагаемыми $A_{\pm}z^2$ и $B_{\pm}z$, появление которых связано с зависимостью амплитуды второй гармоники от координаты z , что справедливо, вообще говоря, лишь для нелинейных процессов в кристаллах достаточной малой толщины.

По мере тепловыделений в кристалле вследствие поглощения волны удвоенной частоты может произойти нарушение условий фазового согласования, что приведет к падению эффективности частотного преобразования и, следовательно, к уменьшению амплитуды фотоакустического отклика. Требуемая подстройка условий фазового синхронизма может быть достигнута, например, за счет эффекта Фарадея, величина которого в кристаллах $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$, $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ достигает значения $R \approx 0.26$ мин/Э·см [17]. При этом фотоакустическую ячейку необходимо поместить во внешнее магнитное поле, сонаправленное с осью третьего порядка исследуемого кристалла, и изменением величины напряженности магнитного поля осуществить коррекцию угла поворота плоскости поляризации воли основной и удвоенной гармоник.

Совместное решение уравнения (4) с системой уравнений теплопроводности для детекторного газа и подложки фотоакустической ячейки позволяет определить комплексную амплитуду периодической составляющей температурного поля на границе газ—образец

$$\Theta_{\pm} = \frac{2(bH_{\pm} - K_{\pm}) - (b-1)(G_{\pm} + L_{\pm})e^{-\sigma_s l} - (b+1)(G_{\pm} - L_{\pm})e^{\sigma_s l}}{(b+1)(g+1)e^{\sigma_s l} - (b-1)(g-1)e^{-\sigma_s l}}, \quad (5)$$

где введены обозначения

$$\begin{aligned} G_{\pm} &= -y_{1\pm} = -\chi_{\pm}^{-1}C_{\pm} + 2\chi_{\pm}^{-2}(A_{\pm} - \alpha_{\pm}B_{\pm}) - 8\chi_{\pm}^{-3}\alpha_{\pm}^2A_{\pm}, \\ H_{\pm} &= -(y_{1\pm} + R_{\pm})\exp(-\alpha_{\pm}l), \quad L_{\pm} = -q_{\pm}^0\sigma_s^{-1}, \\ K_{\pm} &= \sigma_s^{-1}(\alpha_{\pm}R_{\pm} + q_{\pm}^0 - 2y_{3\pm}l)\exp(-\alpha_{\pm}l), \quad y_{3\pm} = -\chi_{\pm}^{-1}A_{\pm}, \\ y_{2\pm} &= \chi_{\pm}^{-1}B_{\pm} + 4\chi_{\pm}^{-2}\alpha_{\pm}A_{\pm}, \quad \chi_{\pm} = \alpha_{\pm}^2 - \sigma_s^2, \\ R_{\pm} &= y_{3\pm}l^2 - y_{2\pm}l, \quad q_{\pm}^0 = y_{2\pm} + \alpha_{\pm}y_{1\pm}, \quad b = \frac{k_b a_b}{k_s a_s}, \quad g = \frac{k_g a_g}{k_s a_s}, \end{aligned}$$

$\sigma_s = (1+i)a_s$, $a_j = \sqrt{\Omega/2\beta_j}$ — коэффициент термической диффузии j -го материала, индексы b , g относятся к подложке и детекторному газу соответственно.

Используя (5), вычислим величину результирующего сигнала $q_{\pm} = \chi_0 ((\text{Re}\Theta_{\pm})^2 + (\text{Im}\Theta_{\pm})^2)^{1/2}$ (здесь $\chi_0 = \gamma_0 P_0 / \sqrt{2a_g l_g T_0}$), детектируемого микрофоном, и его фазу $\varphi_{\pm} = -(\pi/4) - \arctg(\text{Im}\Theta_{\pm} / \text{Re}\Theta_{\pm})$. В практически наиболее интересном случае термически толстого ($\exp(-\sigma_s l) = 0$), но оптически прозрачного ($\exp(-\alpha_{\pm} l) \approx 1 - \alpha_{\pm} l$) образца $\Theta_{\pm} \approx (L_{\pm} - G_{\pm}) / (g+1)$ выражения для амплитуд и фазы имеют вид

$$q_{\pm} = \left| \frac{\Delta P_{\pm}}{P_0} \right| = \frac{\omega \gamma_0 |A_{0\pm}|^2}{\sqrt{2} a_s^2 a_g l_g T_0} |\chi_{123}|^2 N_{\pm}''(2\omega) (16k^4 \mu_s^4 + |a_0|^{-4})^{1/2}, \quad (6)$$

$$\varphi_0 = -(\pi/4) - \arctg(a_s^2/4k^2 |a_0|^2). \quad (7)$$

Здесь $|A_{0\pm}|^2 = 64\pi^2 E^4 / |N_{\pm} + n_{\mp}|^2 (n_{\mp} + n)^4$; $k = 2\pi/\lambda$ — волновое число; $\mu_s = a^{-1}$ — длина термической диффузии; γ_0 — показатель адиабаты; P_0 , T_0 — начальное давление и температура детекторного газа. Для магнитоактивных сред в (7) следует произвести замену a_0 на a_{\pm} и φ_0 на φ_{\pm} .

Из приведенных соотношений (6), (7) следует, что величина фотоакустического сигнала зависит от частоты модуляции падающего излучения по закону $\Omega^{-3/2}$ и определяется в основном мощностью падающего излучения, параметрами линейного и нелинейного поглощения.

Сделаем численные оценки амплитуды относительного фотоакустического сигнала. Если принять параметры детекторного газа равными $T_0 = 300$ К, $\gamma_0 = 1.4$. $l_g = 1$ см, то для кристалла $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ при $\lambda = 0.694$ мкм, $\chi_{123} \approx 5 \cdot 10^{-8}$ ед. CGSE [17], $\epsilon'(2\omega) = 9.61$, $\epsilon''(2\omega) = 1.21 \cdot 10^{-4}$ [15], $\gamma''(2\omega) \sim 10^{-6}$, $N_{\pm}''(2\omega) \approx$

² Циркулярный дихроизм кристаллов типа силленита исследован в работе [8]. Величину $\gamma''(2\omega)$ для выполнения оценочного расчета выбрали предположительно.

$\approx 6.3 \cdot 10^{-6}$ и частоте модуляции лазерного излучения $\Omega = 250$ Гц ($E \sim 10^3$ В/см) отношение $|\Delta P_{\pm}/P_0|$ составит величину 10^{-7} . Изменение напряженности электрического поля ($E \sim 10^4$ В/см) приводит к существенному возрастанию амплитуды фотоакустического сигнала ($|\Delta P_{\pm}/P_0| \sim 10^{-3}$).

Заметим, что максимальное фотоакустическое возбуждение звука будет достигаться при выполнении фазового синхронизма, когда энергия волны основной частоты наиболее эффективно перекачивается на частоту волны второй гармоники, которая в дальнейшем интенсивно поглощается. При этом частоту модуляции падающего излучения необходимо подбирать в резонансном режиме так, чтобы выполнялось условие $\tau \ll \tau_c$, где τ — отношение времени распространения температурной волны до поверхности образца, контактирующей с детекторным газом, к длительности одиночного светового сигнала, а τ_c — скважность световых импульсов. Расчет показывает, что при коэффициенте температуропроводности $\beta_s \approx 3 \cdot 10^{-2}$ кал/К·см²·с и длине термической диффузии, изменяющейся от 10^{-2} до $1.4 \cdot 10^{-2}$ см, выбираемая частота амплитудной модуляции лежит в диапазоне значений от 600 до 100 Гц.

Полученные соотношения (6) и (7) могут быть полезны при исследовании диссипативных свойств гиротропных кубических кристаллов. Учитывая, что действительная часть тензора квадратичной восприимчивости для кристаллов типа силлента известна [15, 17], экспериментальное измерение разности относительных величин фотоакустических сигналов $\Delta q_{\pm} = |q_{+} - q_{-}|$ на основании (6) позволяет находить компоненту тензора квадратичной восприимчивости χ''_{123} , ответственную за нелинейное поглощение образца. С помощью вычисления разности фаз фотоакустических сигналов для магнитоактивных сред можно найти параметр магнитного циркулярного дихроизма

$$\Delta\varphi = |\varphi_{+} - \varphi_{-}| = \text{arctg} \lambda^2 a_s^2 \frac{|a_{+}|^2 - |a_{-}|^2}{16|a_{+}a_{-}|^2 + \lambda^4 a_s^4}. \quad (8)$$

Принимая во внимание, что $|a_{+}|^2 - |a_{-}|^2 \approx g'_z(2\omega) \varepsilon''(2\omega)/2\varepsilon'(2\omega)$, а $|a_{+}a_{-}|^2 \sim g'_z$, в линейном по параметрам магнитной гиротропии приближении приходим, согласно (8), к окончательному выражению

$$g''_z(2\omega) = \frac{2\varepsilon''(2\omega)}{\varepsilon''(2\omega)\lambda^2 a_s^2} (16|a_{+}a_{-}|^2 + \lambda^4 a_s^4) \text{tg} \Delta\varphi.$$

Таким образом, в работе исследован фотоакустический эффект в нелинейных естественно или вынужденно гиротропных кристаллах типа силлента, отмечены условия наиболее эффективного фотоакустического преобразования. Показано, что по экспериментально измеренной разности фаз фотоакустических сигналов, соответствующей правой и левой круговым поляризациям падающего излучения, можно определить параметр магнитного циркулярного дихроизма $g''_z(2\omega)$ на частоте второй гармоники. Установлено также, что измерение амплитуды относительного фотоакустического сигнала позволяет находить компоненту мнимой части тензора квадратичной восприимчивости χ''_{123} , ответственную за нелинейное поглощение кристалла, считая при этом значение χ'_{123} известным.

Список литературы

- [1] *Rosenwaig A.* Photoacoustics and Photoacoustic Spectroscopy. New York, 1980. 309 p.
- [2] *Жаров В. П., Летохов В. С.* Лазерная оптико-акустическая спектроскопия. М.: Наука, 1984. 320 с.
- [3] *Гарова Е. А., Козлов А. И., Плесский В. П.* // Акуст. журн. 1986. Т. 32. № 3. С. 310—316.
- [4] *Винокуров С. А.* // ЖПС. 1985. Т. 42. № 1. С. 5—16.
- [5] *Fouquier D., Bassara A. C., Dadoz J.* // Appl. Phys. Lett. 1978. Vol. 32. N 10. P. 640—642. Appl. Opt. 1982. Vol. 21. N 1. P. 74—76.
- [6] *Бокунь Б. В., Митюрин Г. С.* // Кристаллография. 1987. Т. 32. № 4. С. 962—966.
- [7] *Митюрин Г. С., Шалунаев С. В.* // ЖТФ. 1987. Т. 57. № 1. С. 114—117.
- [8] *Владимирцев Ю. В., Глебова Н. Н., Голенцев-Кутузов В. А., Мигачев С. А.* // Акуст. журн. 1985. Т. 32. № 1. С. 27—30.
- [9] *Лямшев Л. М., Наугольный К. А.* // Акуст. журн. 1981. Т. 27. № 5. С. 641—668.
- [10] *Агеев Б. Г., Пономарев Ю. Н., Тихомиров Б. А.* Нелинейная оптико-акустическая спектроскопия молекулярных газов. Новосибирск: Наука, 1987. 128 с.

- [11] *Аванесян С. М., Гусев В. Э., Жданов Б. В.* и др. // Письма в ЖТФ. 1986. Т. 12. В. 17. С. 1067—1071.
- [12] *Gonghuan Di.* // Матер. конф. «Проблемы нелинейной акустики». Новосибирск, 1987. Ч. 1. С. 350—354.
- [13] *Бокуть Б. В., Сердюков А. Н.* // ЖПС. 1970. Т. 12. № 1. С. 65—71.
- [14] *Бокуть Б. В., Сердюков А. Н., Федоров Ф. И.* Препринт ИФ АН БССР. Минск, 1970. 36 с.
- [15] *Ватог В. Н., Бурков В. И., Кизель В. А.* // Кристаллография. 1971. Т. 16. № 6. С. 1041—1045.
- [16] *Бокуть Б. В., Сердюков А. Н., Шепелевич В. В.* // Опт. и спектр. 1974. Т. 37. № 1. С. 120—124.
- [17] *Блистанов А. А., Богдаренко В. С., Переломова Н. В.* и др. Акустические кристаллы. Справочник. М.: Наука, 1982. 632 с.
- [18] *Бурков В. И., Каргин Ю. Ф., Кизель В. А.* и др. // Письма в ЖЭТФ. 1983. Т. 38. Вып. 7. С. 326—328.

Гомельский государственный университет

Поступило в Редакцию
8 августа 1988 г.