

NELINEARNI OPTIČKI EFEKTI U KRISTALIMA

J. P. Šetrajčić i D. Lj. Mirjanić

KLJUČNE REČI: nelinearna optika, nelinearni efekti, molekularni kristali, narušenje simetrije, stimulirana apsorpcija, apsorpcione karakteristike, spoljašnja elektromagnetna polja, uticaj elektromagnetnog polja, teoretska istraživanja

SAŽETAK: Ispitivana je uloga nelinearnih efekata, spoljašnje stimulacije i narušenja strukture simetrije kod apsorpcionih procesa u molekulskim kristalima. Pokazano je da se pojava izrazitog apsorpcijskog pika oblasti nižih frekvencija može objasniti eksiton - eksiton interakcijom. Spoljašnja stimulacija smanjuje ovaj pik i pomjera ga ka višim frekvencijama. U analizu struktura sa narušenom simetrijom uključeni su i nelinearni optički efekti, te je nađena zavisnost raspodjele elektro-magnetne energije od deformacije strukture.

NONLINEAR OPTIC EFFECTS IN CRYSTALS

KEYWORDS: nonlinear optics, nonlinear effects, molecular crystals, broken symmetry, stimulated absorption, absorption characteristics, external electromagnetic fields, effect of electromagnetic fields, theoretical research

ABSTRACT: Influence of nonlinear effects, external simulation and broken structural symmetry on absorption processes inside molecular crystals is investigated. It is shown that appear of dominant absorption peak at lower frequencies can be explained by exciton - exciton interaction. External stimulation decreases this peak and shifts it toward higher frequencies. The nonlinear optical effects are also included into analysis of the broken symmetry. The dependence of electromagnetic energy distribution versus structure deformation is also obtained.

1. UVOD

U mikroteorijskim analizama optičkih pojava posebno kod opisivanja apsorpcije svjetlosti, pretpostavlja se da je eksiton - fonon interakcija osnovni mehanizam kojim mogu da se objasne ovi prirodni fenomeni. Uloga čistih nelinearnih efekata (eksiton - eksiton interakcija), do sada neopravdano ignorisani, a upravo oni mogu da objasne postojanje izrazitog apsorpcijskog pika u oblasti nižih frekvencija.

Rukovodeći se zahtjevom za eventuelnom praktičnom primjenom, analizirali smo uticaj narušenja strukturne simetrije i spoljašnje stimulacije u molekulskim kristalima. Spoljašnja polja mijenjaju apsorpcione osobine sistema, pa su istraživanja preduzeta s ciljem da se ispita mogućnost poboljšanja apsorpcionih karakteristika putem navedenih polja. Ovo bi rezultiralo povećanjem stepena konzervacije elektro-magnetne energije. Analizirajući mogućnost separatne konzervacije, sproveli smo analizu molekulskih struktura sa narušenom translacionom simetrijom. Ovo ujedno predstavlja prvi korak u formiranju teorije nelinearne optike u strukturama s narušenom translacionom simetrijom.

2. KINEMATIČKA POBUĐENJA U MOLEKULSKIM KRISTALIMA

Prilikom analize uticaja nelinearnih efekata eksiton - eksiton interakcije na objašnjenje apsorpcionih efekata u molekulskim kristalima, pošli smo od hamiltonijana

eksitonskog sistema za slučaj proste kubne strukture i dvonivojske šeme koji sadrži i efekte neodržanja^(1,2).

Odziv sistema na spoljašnje polje definiše dielektričnu konstantu ovog sistema⁽³⁾. U ovom slučaju ona je kompleksna veličina i izražava se pomoću komutatorskih, retardovanih i avansovanih, eksitonskih odnosno, paulionskih, Greenovih funkcija.

Na bazi usavršene tehnike izračunavanja ovih Greenovih funkcija striktnijom primjenom Vickove teoreme, a čiju smo proceduru detaljno izložili u radu⁽⁴⁾ odredili smo dielektričnu konstantu eksitonskog sistema, a pomoću nje i optičke karakteristike posmatranog sistema.

Na ovom mjestu navodimo samo konačne rezultate. Indeks apsorpcije eksitonskog sistema nije konstantna veličina što znači da veličina apsorbovane energije elektro magnetnog zračenja zavisi od frekvencije tog zračenja. Unutar apsorpcione zone indeks apsorpcije ima maksimuma, od kojih su dva manja i teže ka višim frekvencijama od jednog glavnog. Izvan ovog intervala indeks apsorpcije je jednak nuli⁽³⁾.

Dok se postojanje glavnog apsorpcionog pika (glavne apsorpcije) može objasniti i prisustvom eksiton - fonon interakcija⁽⁵⁾, dotle se postojanje druga dva pika može pripisati jedino nelinearnim optičkim efektima, dakle eksiton - eksiton interakciji. Rezultat ove eksitonske kinematičke interakcije, u fizičkom smislu, demonstrira se kao fuzija dva eksitona u par ili kao raspad para eksitona.

Kinematička eksitonska interakcija izaziva stvaranje novih pobuđenja koja imaju odlučujuću ulogu u formiranju veoma zanimljivih optičkih osobina kristala. Iako se, s naše strane ovako sprovedenom analizom, ne bi mogao izvesti zaključak da, eksperimentalno konstatovano, anomalno širjenje eksitonskih linija (vidjeti npr. (5), str. 99 - 112), predstavlja ustvari širenje kinematičkih nivoa, ipak se uračunavanjem prostorne dispanzije sistema mogu odrediti temperaturni uticaj na ove pojave. Ograničavajući se na oblast energija (frekvencija) koja su bliske rezonantnoj i na oblast temperatura koje su bliske (u energetskim jedinicama) širini eksitonske zone, dobili smo indeks apsorpcije⁽³⁾ koji ima istu analitičku formu kao i empiriska formula za koeficijent apsorpcije⁽⁶⁾, tj. kao 35 godina staro Urbahovo pravilo. Na osnovu ovog poređenja može se zaključiti da objašnjenje ovog optičkog efekta u oblasti frekvencija bliskih rezonantnoj možemo tražiti kao posledicu kinematičkih interakcija u sistemu.

Nadalje smo, u toku sprovedenog izraživanja, pokazali da u molekulskim lancima postoje dva tipa kinematičkih pobuđenja od kojih jedna imaju kratko vrijeme života i odgovorna su za naprijed navedene apsorpcione osobine, dok su druga neprigušna i ne doprinose apsorpciji. Izvršena numerička analiza spektra neprigušenih kinematičkih nivoa je pokazala da oni mogu da egzistiraju samo u jednom djelu prve Brillouinove zone i da tu imaju znatno nižu energiju od eksitona usled čega su ovi energetski nivoi znatno bolje popunjeni od eksitonskih^(7,8).

3. STIMULISANA APSORPCIJA KOD EKSITONSKIH SISTEMA

Paralelno sa ovim izraživanjem nastavili smo i, već ranije započeta^(9, 10) ispitivanja uticaja spoljašnjeg električnog polja na optičke osobine kristala. Iako u potpunosti nezavršeni, na osnovu preliminarne rezultata, možemo konstatovati da su, bez obzira na sada primenjeno mnogo tačniju metodu određivanja Greenovih funkcija eksitonskog sistema koji je stimulisan spoljašnjim poljem, predhodni rezultati su potvrđeni. Naime i ovdje sprovedene analize su, kao i u⁽⁹⁾ potvrdile da prisustvo spoljašnjeg elektromagnetnog polja na neki način destimuliše apsorpciju, odnosno pomjera najveći i oštri apsorpcioni pik indeksa apsorpcije kristala ka višim frekvencijama i istovremeno ga smanjuje, naravno u poređenju sa nestimulisanim kristalom.

Veličina pomjeranja i prigušenja glavnog apsorpcionog pika zavisi od jačine električne komponente spoljašnjeg stimulišućeg elektromagnetnog polja.

Pored ovog ispitivano je i šta se dešava sa druga dva manja apsorpciona pika koja leže na višim frekvencijama od onog glavnog. Ove analize su pokazale da na njih spoljašnje polje stimulatивно deluje tj. ono ih povećava. Takođe je ispitivano šta se, u tom intervalu frekvencija, dešava sa indeksom prelamanja, gde je i ovdje pri-

mjećeno povećanje u odnosu na iste karakteristike nestimulisanog eksitonskog sistema. Sve ovo ima za posledicu da se u ovom djelu frekvencija povećava dielektrična konstanta sistema kada se on nađe u spoljašnjem elektromagnetnom polju. Ovo bi sa svoje strane, moglo da ima praktičnu primjenu za detekciju prisustva stranog elektromagnetnog polja.

4. NELINEARNA OPTIKA SA NARUŠENOM SIMETRIJOM

Svaki kristal, bez obzira na čistoću i finoću izrade, sadrži izvjestan broj nečistoća i defekata koji narušavaju njegovu translacionu invariantnost. Osim toga, kristali imaju granične površine na kojima, usled toga što se ono haotično ili nehotice osvetljavaju, griju, kvase, podvrgavaju većem ili manjem pritisku, itd. uvijek dolazi do specifičnih efekata koji se ne mogu opisati metodama teorije idealnih struktura. Matematička analiza struktura sa narušenom simetrijom daleko je komplikovanija od analize idealnih struktura i u tom smislu nelinearna optika deformisanosti sistema praktično ne postoji.

Ispitivanje eksitonskih stanja u kristalima kod kojih je narušenje simetrije prisutno na graničnim površinama kristala, ili, ako se radi o višeslojnoj strukturi, na graničama cijele strukture i na kontaktnim granicama između slojeva, izvršili smo uzevši u obzir da se energije pobuđenja izolovanih molekula i matrični elementi operatora dipol-dipolnih interakcija mijenjaju od čvora do čvora. Analize smo sprovedli^(11 - 14) za slučajeve planarnog narušenja simetrije, tj. narušenja fizičkih osobina kristala samo između paralelnih ravni duž jednog pravca.

Standardni postupak nalaženja jednočestičnih eksitonskih talasnih funkcija sa eksitonskim hamiltonijanom uzetim u harmonijskoj aproksimaciji primijenili smo na gore opisane deformisane sisteme. Amplitude traženja talasnih funkcija dobijaju se kao rješenja veoma komplikovanog sistema diferencijalnih jednačina uz odgovarajući broj (jedan ili dva, a kod višeslojnih i više) graničnih uslova iz čijeg rješavanja slijedi spektar mogućih eksitonskih energija. Razmatrali smo zato, na početku, nešto jednostavnije slučajeve.

Kod polubeskonačnih struktura, osim zapreminskih stanja u kojima gustina vjerovatnoće nalaženja i energija pobuđenja imaju ravnomjerno raspoređene minimume i maksimume po zapremini kristala, mogu se javiti i površinska stanja na nultom sloju (na jednoj graničnoj površini) u slojevima koji su mu najbliži.

U slučaju filma (dvije granične površine) lokalizovana stanja mogu da se jave, u zavisnosti od veličine i znaka promjene energije površinskih molekula i primjene njihovih interakcija sa susjednim zapreminskim molekulama, na jednoj, drugoj ili na obe granice.

Osim toga, analizirali smo dvoslojnu strukturu, dakle strukturu koja je skopljena od dva skupa različitih vrsta molekula, koja ima dvije spoljašnje i jednu kontaktnu graničnu površinu. Sistem diferencijalnih jednačina uz pripadajuće granične uslove, primenjeno na ovaj slučaj, mogu se matematički opisati pomoću verižnih razloma-

ka iz čije se forme mogu izraziti amplitude vjerovatnoća nalaženja eksitonskih stanja pomoću generalisanih Čebišovih polinoma tipa F.

Izloženi šematski prilazi kod dvoslojnih struktura neposredno se može primjeniti i na višeslojne ("sendvič") strukture. Konkretni proračun, kao i kod predhodnih, zahtijeva upotrebu računara za numeričku analizu ali je i on uveliko olakšan zbog činjenice da se u njemu mogu koristiti dobro definisane analitičke forme za generalisane Čebišove polinome.

ZAKLJUČAK

Analize izvršene u ovom radu mogu se podijeliti u tri grupe. Prva grupa problema vezana je za nelinearne optičke efekte u idealnim strukturama. Cilj ovih istraživanja je bio da se procjeni uloga kinematičke interakcije u različitim optičkim pojavama. Osnovni rezultati do kojih smo ovdje došli mogu se rezimirati na sledeći način. Usled procesa fuzije eksitona i fisije para eksitona u molekulskim kristalima pojavljuju se dopunska-kinematička pobuđenja koja, zbog toga što imaju konačno vrijeme života, imaju značajnu ulogu u procesima apsorpcije svetlosti.

Analiza apsorpcionog spektra je pokazala da jedino prisustvo ovih pobuđenja može da objasni postojanje oštrog apsorpcionog pika u oblasti frekvencija nižih od rezonantne. Takođe se teorijski pokazalo da se isključivo njihovim doprinosom može reprodukovati Urbahova empirijska formula za indeks apsorpcije svetlosti kod optičkih sistema.

Rukovodeći se željom i zahtjevom da istraživanja budu realnija i njihovi rezultati takvi da im se eventualno našla praktična primjena, odlučili smo se na analizu efekata narušenja strukture simetrije i efekata izazvanih spoljašnjom stimulacijom. Analize efekata narušenja translacione simetrije kristala danas se najviše vrše u teoriji superprovodljivosti jer se očekuje da se sintezom višeslojnih struktura, npr. tipa metal-dielektrik, stvore takvi materijali koji bi imali bolje superprovodne karakteristike od do sada poznatih. U ovakvim strukturama optička pobuđenja mogu da imaju odlučujuću ulogu. Pretpostavili smo da do narušenja simetrije dolazi samo duž jednog pravca. Kod molekulskih kristala detaljno smo ispitivali površinska i zapreminska stanja u polubeskonačnim sistemima i filmovima. Takođe smo razvili metod za analizu višeslojnih struktura sa verižnim razlomcima u kome dobar dio posla može da se objavi analitički-korištenjem Čebišovih polinoma.

Spoljašnja elektromagnetna polja mijenjaju optičke karakteristike sistema i istraživanja smo preduzeli s ciljem da ispitamo da li ova polja mogu da poboljšaju pomenute karakteristike. Svako poboljšanje apsorpcionih osobina bilo bi veoma značajno za oblast korištenja solarne energije, gde je danas osnovni problem pronalaženje boljih apsorbera kako bi se bolje i duže konzervirala energija. Preliminarni rezultati sprovedenih analiza uticaja spoljašnjih polja na apsorpcione osobine molekulskih kristala je pokazala da do stimulisanja apsorpcije dolazi samo u oblasti viših frekvencija, dok u oblastima frekvencija nižih od rezonantne dolazi do destimulisanja apsorpcije. Drugim riječima, naša istraživanja pokazuju

da spoljašnja stimulacija ne vodi ka drastičnijem poboljšanju karakteristika apsorbera. Međutim, ona ukazuju i na to da spoljašnja stimulacija izaziva efekte pomjeranja apsorpcionih spektara koja svakako mogu da nađu neposrednu primjenu u detekciji spoljašnjih polja. Na osnovu dobljenih izraza za smanjenje dominantnog apsorpcionog pika i njegovo pomjeranje ka višim frekvencijama moguće je da se izvedu zaključci o prisustvu, jačini i tipu stranog elektromagnetnog polja.

Ova istraživanja, iz sve tri nabrojane tematske oblasti, nemaju karakter završnih, one prije treba da budu polazna osnova za istraživanja konkretnih struktura i drugačijih sistema. Neophodno je sprovesti i ozbiljniju numeričku analizu dobljenih rezultata kao bi mogli da budu baza za realnu praktičnu primjenu: izrada odgovarajućih "sendvič" struktura ili pak detektora stranih polja. Trebalo bi ispitati da li bi se nekom vrstom deformacija na granicama sistema mogle konstruisati strukture koje će se pobuđivati visokim koncentracijama optičkih pobuđenja i to naprimjer samo u površinskim zonama kristala.

LITERATURA

- 1.) V.M. Agranovich; Teorija eksitonov, Nauka, Moskva 1968.
- 2.) B.S. Tošić; Statistička fizika, PMF-IF, Novi Sad 1978.
- 3.) N.N. Bogolyubov; Lekcii po kvantovoj statistici, Naukova dumka, Kiev 1949.
- 4.) U.F. Kozmidis-Luborić and B.S. Tošić; Physica A 153, 226 (1988).
- 5.) A.S. Davydov; Teorija molekulyarnyh esitonov, Nauka, Moskva 1973.
- 6.) F. Urbach; Phys. Rev. 92, 1324 (1953).
- 7.) U.F. Kozmidis-Luborić, D. Ćirić, J. Šetrajčić; Nepriugušeni kinematički nivoi, XI JSFKM, Donji Milanovac, 1988.
- 8.) U.F. Kozmidis, M. Marinović, D. Ćirić and B.S. Tošić; Physica A 163, 483 (1990).
- 9.) R.P. Đajić-Jovanović, D.M. Ćirić, M.M. Marinović and B.S. Tošić; Can. J. Phys, 65, 149 (1987).
- 10.) R.P. Đajić-Jovanović, D.Lj. Mirjanić, B. Nikin, J.P. Šetrajčić and B.S. Tošić; J. Phys. C20, 5585 (1987).
- 11.) D.Lj. Mirjanić; Strukture sa narušenom simetrijom, uvodno predavanje na XI JSFKM, Donji Milanovac 1988.
- 12.) D.Lj. Mirjanić; Fizika Supl. 1 21, 346 (1989).
- 13.) D.Lj. Mirjanić, J.P. Šetrajčić, B.S. Tošić; Zbornik referatov SD-89, 371 (1989).
- 14.) D.Lj. Mirjanić, J.P. Šetrajčić, B.S. Tošić; Zbornik eferatov SD-(), 337 (1990).

*Doc. dr Jovan P. Šetrajčić, dipl. fiz.
Institut za fiziku PMF
Univerzitet u Novom Sadu
Trg D. Obradovića 4
YU-21000 NOVI SAD*

*Prof. dr Dragoljub Lj. Mirjanić, dipl. fiz.
Tehnološki fakultet
Univerzitet u Banja Luci
. D. Mitrova 63 b
YU-78000 BANJA LUKA*

Prispelo: 1.6.91 Sprejeto: 28.10.91