

**Оптическая активность кристаллов**

Класс симметрии	Молекулярная	Структурная
432 (O), 23 (T)	*	—
622 (D <sub>6h</sub> )	*	*
422 (D <sub>8h</sub> ), 32 (D <sub>8h</sub> )	*	*
6 (C <sub>6</sub> ), 4 (C <sub>4</sub> ), 3 (C <sub>3</sub> )	*	*
42 m (D <sub>2d</sub> )	—	*
4 (S <sub>4</sub> )	*	*
222 (D <sub>3</sub> )	*	*
mm2 (C <sub>2v</sub> )	*	*
2 (C <sub>2</sub> )	*	*
m (C <sub>s</sub> )	*	*
1 (C <sub>1</sub> )	*	*

Примечание: \* — О. а. отлична от нуля, знак минус — О. а. равна нулю.

ладающих хиральной структурой, каждая экситонная зона расщепляется на две — правую и левую, что и создаёт О. а. в области частот экситонных линий поглощения со своеобразным ходом дисперсии вращения, различным для кристаллов из хиральных или симметричных молекул. Сказанное относится и к валентным и ионным кристаллам; в последних особенно существенна деформация ионных группировок сильным внутр. полем. В полупроводниковых кристаллах имеется значит. вклад свободных носителей и межзонных переходов. Экспериментально показано, что О. а. может возникать на вакансиях и на дефектных структурах, а также на примесных центрах.

Дисперсия О. а. была замечена ещё Био, установившим, что  $\alpha \sim \lambda^{-2}$ . Такая (т. н. нормальная) дисперсия наблюдается вдали от области поглощения (напр., кварц имеет в видимой области спектра сильную дисперсию вращения, хотя полоса поглощения у него ок. 180 нм). В области полос поглощения наблюдается сложная зависимость  $\alpha$  от  $\lambda$  (т. н. аномальная дисперсия) и О. а. характеризуется «комплексным вращением»:

$$\Phi = \varphi - i\theta = \frac{1}{2} \frac{\omega}{c} \{ (n_- - ik_-) - (n_+ - ik_+) \},$$

где  $k_{\pm}$  — коэф. поглощения волн с правой и левой круговой поляризацией. Т. к. эти коэффициенты разные, то в области полос поглощения наблюдается *круговой дихроизм*, а свет, поляризованный линейно, превращается в эллиптически поляризованный.

В мощных световых полях может возникнуть *нелинейная оптическая активность* в результате двухфотонного поглощения, вклада нелинейной поляризуемости, ориентирующего влияния светового поля, в особенности при его круговой поляризации. Последние процессы особенно заметны для макромолекул. Нелинейная О. а. наблюдалась.

Очень слабая О. а. ( $\sim 10^{-8}$  рад) может возникнуть в атомных и молекулярных системах вследствие несохранения чётности при слабых взаимодействиях. Эти эффекты обнаружены экспериментально на парах тяжёлых металлов.

О. а. широко используется в молекулярной физике и химии для исследования пространственной структуры молекул, полимеров и биополимеров, надмолекулярных структур, кристаллов, внутри- и межмолекулярных взаимодействий. Разработаны способы исследования оптически неактивных веществ, в к-рых индуцируется О. а.

О. а. измеряется с помощью поляриметров и сахариметров для определённой длины волны; обычно это D-линия Na ( $\lambda_D$ ). Дисперсия О. а. измеряется спектрополяриметрами. О. а. можно оценивать по измерениям кругового дихроизма на дихрографах, т. к. этот метод обладает большим разрешением. Измерения О. а. более информативны, чем др. методы спектроскопии, они позволяют выявлять и исследовать слабые, запре-

щённые, магн. дипольные и квадрупольные переходы, в обычных спектрах маскируемые более сильными. О. а. необычайно чувствительна к межмолекулярным взаимодействиям и изменениям внеш. параметров, сильно зависит от растворителя и тем-ры (может менять не только величину, но и знак), резко меняется при фазовых переходах, поскольку все эти факторы влияют на симметрию молекулы или относительное расположение молекул.

Лит.: Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М., Электродинамика сплошных сред, 2 изд., М., 1982; Агранович В. М., Гинзбург В. Л., Кристаллооптика с учетом пространственной дисперсии и теории экситонов, 2 изд., М., 1979; Кизель В. А., Бурков В. И., Гиротропия кристаллов, М., 1980; Бирич Г. Н. и др., Эффект несохранения чётности в атомарном висмуте, «ЖЭТФ», 1984, т. 87, с. 776; Кизель В. А., Индуцирование гиротропии как новый метод исследований в физике конденсированных сред, «УФН», 1985, т. 147, с. 559.

**ОПТИЧЕСКАЯ АНИЗОТРОПИЯ** — различие оптич. свойств среды, связанное с зависимостью скорости световых волн от направления распространения и их поляризации. О. а. проявляется в *двойном лучепреломлении*, *дихроизме*, *вращении плоскости поляризации*, а также в деполаризации при рассеянии света в среде, в поляризов. люминесценции и т. д. Только в исключительных условиях оптич. излучение определённых поляризаций и направлений распространяется в оптически анизотропных средах не преобразуясь. В прозрачной оптически анизотропной среде световая волна в общем случае представляет собой суперпозицию двух ортогональных поляризов. волн, имеющих разные скорости распространения.

Различают естественную и наведённую О. а. Естеств. О. а. кристаллов обусловлена неодинаковостью по разл. направлениям поля сил, связывающих атомы решётки. Естеств. О. а. веществ, к-рые проявляют её в любом агрегатном состоянии, связана с асимметрией строения отд. молекул таких веществ и обусловленным ею различием во взаимодействии этих молекул с излучением разл. поляризаций, а также особенностями возбуждённых состояний электронов и «ионных остовов» в оптически активных кристаллах.

В макроскопически однородных средах О. а. обусловлена локальной электр. анизотропией, т. е. несовпадением в общем случае направления напряжённости электр. поля световой волны в данной точке с направлением создаваемых им в этом месте токов (поляризации). Локальная анизотропия вещества проявляется на масштабах, малых по сравнению с длиной волны света.

В рамках этих представлений все характеристики О. а. макроскопически однородной среды определяются комплексным тензором диэлектрич. проницаемости  $\epsilon_{jl}$ , связывающим компоненты гармоник вектора индукции  $\text{Re}(D^{e^{i\omega t}})$  с компонентами гармоник вектора напряжённости поля  $\text{Re}(E^{e^{i\omega t}})$  соотношением  $D_j = \epsilon_{jl} E_l$ , где  $j, l = x, y, z$  — индексы проекций на координатные оси, и по повторяющимся индексам производится суммирование. Как и в изотропной среде, в к-рой  $\epsilon_{jl} = \epsilon(\omega)\delta_{jl}$  и  $\epsilon(\omega)$  — скаляр, а  $\delta_{jl} = 0$  или 1 при  $j \neq l$  и  $j = l$  соответственно, разл. компоненты  $\epsilon_{jl}$  оптически анизотропной среды зависят от частоты  $\omega$  (частотная дисперсия), причём не обязательно одинаково для разных направлений.

Симметрия тензора  $\epsilon_{jl}$  позволяет классифицировать оптически анизотропные среды. Так, при несущественном поглощении света тензор эрмитов, т. е.  $\epsilon_{jl} = \epsilon_{lj}^*$ . Если при этом он веществен, т. е.  $\epsilon_{jl} = \epsilon_{lj}$ , что отвечает синфазности поляризации и напряжённости, то среда, называемая оптически неактивной, в общем случае характеризуется тремя величинами  $\epsilon_k$  ( $k = 1, 2, 3$ ), к-рые определяют диэлектрич. свойства вдоль трёх ортогональных т. н. диэлектрич. осей. Если все  $\epsilon_k$  различны, то в среде есть два выделенных направления, называемых оптич. осями, вдоль к-рых скорость распространения света не зависит от его поляризации. Такие среды наз. двусными. Если две из