

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ГИРОТРОПИИ КРИСТАЛЛОВ

В. А. Кизель, Ю. И. Красилов, В. И. Бурков

СОДЕРЖАНИЕ

1. Общие сведения	295
2. Волны в гиротропных кристаллах	297
3. Свойства тензора гирации	298
4. Общие представления микротeorии	302
5. Влияние упорядоченной ориентации молекул в кристалле на гиротропию	304
6. Влияние кристаллического поля на конформацию молекул и рацемизацию	305
7. «Кристаллическая» составляющая гиротропии	306
8. О методике расчетов	308
9. Бензил	309
10. Кристаллы соединений уранила	312
11. Сульфат и селенат никеля	317
12. Кристаллы силленитов	320
13. Нитрид бария	321
14. Кварц	323
15. Теллур и селен	327
16. Модельные представления и их применимость	328
17. Гиротропия, связанная с колебательными переходами	332
18. Гиротропия в сегнетоэлектрических фазах	335
19. Магнитоэлектрические кристаллы. Жидкие кристаллы	337
20. Итоги	338
Цитированная литература	340

1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ

Явление вращения плоскости поляризации света в кристаллах было открыто в 1811 г. Однако полное понимание этого явления как частного проявления гиротропии и понимание гиротропии как частного случая пространственной дисперсии было достигнуто, в сущности, лишь в 50-х годах нашего века.

Вращение в изотропных жидкостях и растворах хорошо изучено и понято и со времени Пастёра служит мощным орудием исследования деталей структуры молекул, не выяснимых иными способами. Этим путем, например, определяются многие детали структуры «основ жизни» — РНК и ДНК; можно утверждать, что наличие этого явления служит необходимым и отличительным свойством «живой материи» для физика.

В отношении же кристаллов (в том числе и жидких кристаллов), где гиротропия проявляется своеобразно и значительно труднее для экспе-

риментального исследования, первые попытки понимания ее механизма были предприняты лишь в начале 30-х годов (работы Хиллерааса¹ и Борна²).

К настоящему времени, в основном за последние два десятилетия, общая теория пространственной дисперсии (ПД) 1-го порядка — гиротропии — развита довольно полно³⁻⁹.

Характер распространения волн в кристаллах, отражения и преломления (о дополнительных параметрах, необходимых для описания поверхностных явлений, см.⁹) достаточно хорошо описывается макроскопической теорией. Здесь обсуждены детали выбора уравнений связи и дисперсионных уравнений³⁻¹⁶, рассмотрены подробности распространения волн в кристаллах различных классов¹⁷⁻²⁹.

Разработка микротeorии, связывающей феноменологические параметры со структурой, энергетическими уровнями и вероятностями переходов, к настоящему времени продвинулась достаточно далеко, хотя еще и не закончена.

Полностью развита теория для молекулярных кристаллов³⁰, применимая, вообще говоря, и к кристаллам с иными видами связи, если внутри элементарных ячеек можно выделить одинаковые центры электронного возбуждения, слабо взаимодействующие друг с другом. Предложена теория для полупроводниковых кристаллов с типично зонной структурой³¹.

В то же время экспериментальный материал весьма беден, вследствие чего и сравнение теории с экспериментом проведено совершенно недостаточно; имеющиеся сведения не собраны воедино и не рассмотрены с единой точки зрения. Этот пробел и пытаются восполнить настоящий обзор, поскольку проблемы, связанные с гиротропией кристаллов, становятся актуальными в широком круге вопросов.

Гиротропные — нецентросимметричные — кристаллы используются для получения второй гармоники и смешения частот; как показывают наши исследования, по-видимому, намечается возможность корреляции гиротропии и нелинейных свойств. Гиротропные кристаллы могут быть использованы как невязанные и развязывающие элементы оптических схем и для модуляции добротности. Исследование гиротропии кристаллов дает сведения о структуре и координации центров и о тонких деталях их взаимодействий, позволяет выяснить важный для всей кристаллофизики и малоизученный вопрос о деформации молекул или комплексов внутренним полем кристалла, о его симметрии и изучать детали фазовых превращений.

Исследование экситонной составляющей (как будет видно ниже, в ряде случаев играющей основную роль) позволит выяснить структуру и степень вырождения экситонных зон, их особенности, непосредственно связанные с гиротропией (различие зон право- и левополяризованных экситонов), оценить матричные элементы передачи возбуждения, симметрию экситонных состояний. Исследование комбинационного рассеяния в гиротропных веществах позволит выяснить спектр поляритонов и их закон дисперсии³².

Для полупроводников легкоизмеримая дисперсия вращения (ДВ) может дать сведения о структуре зон и законах дисперсии валентной зоны и зоны проводимости, об эффективной массе и концентрации носителей, потенциале решетки, энергетическом спектре электронов.

Все перечисленные возможности пока использованы недостаточно из-за трудностей эксперимента. Мы ограничиваемся здесь неметаллическими и немагнитными кристаллами, т. е. сравнительно слабой (см. ниже гл. 4) ПД.

2. ВОЛНЫ В ГИРОТРОПНЫХ КРИСТАЛЛАХ

Среда со сравнительно слабой ПД может быть достаточно корректно описана заданием тензора диэлектрической проницаемости $\epsilon_{ij}(\omega, \mathbf{k})$. Дисперсионное уравнение, устанавливающее связь ϵ , ω и \mathbf{k} , довольно сложно: оно имеет, вообще говоря, 6-й порядок по волновому вектору.

а) В области, далекой от резонансов, уравнение связи для плоских монохроматических волн можно записать в виде соотношения между фурье-компонентами

$$D(\omega, \mathbf{k}) = \epsilon(\omega) E(\omega, \mathbf{k}) + i[\mathbf{g}(\omega) \nabla, \mathbf{E}(\omega, \mathbf{k})]; \quad (2.1)$$

иными словами, тензор диэлектрической проницаемости можно задать в виде

$$\epsilon_{ij}(\omega, \mathbf{k}) = \epsilon_{ij}(\omega) + i\gamma_{ijl}(\omega) \mathbf{k}_l, \quad (2.2)$$

$$e_{mil} \gamma_{ijl}(\omega) = g_{mj}(\omega), \quad (2.3)$$

где e_{mil} — единичный абсолютно антисимметричный тензор, а $g_{mj}(\omega)$ называется (псевдо) тензором гирации *). Для нормальных, поперечных по \mathbf{D} , волн можно ввести ϵ_{ij}^{\perp} и g_{mj}^{\perp} . Задание компонент тензоров и определяет характер распространения света.

В анизотропной среде в общем случае нормальными волнами являются волны с эллиптической поляризацией. В среде могут распространяться, с разной скоростью по разным направлениям, две волны, поляризованные по эллипсам, причем эллипсы несколько различны, а направления их обхода противоположны. Оси эллипсов взаимно перпендикулярны, однако векторы индукции в них не ортогональны. Эллиптичность зависит от направления; она наибольшая в направлении оптических осей. Таким образом, в общем случае двуосного кристалла при падении на него линейно-поляризованного света в нем будет иметь место эллиптическое двупреломление. При распространении такого луча вдоль оптических осей незначительная эллиптичность будет оставаться (вследствие упомянутого различия эллипсов), причем по мере распространения луча направление осей эллипса будет поворачиваться (вследствие различия в скоростях компонент); в одноосном кристалле эллиптичность в этом случае отсутствует. Связь наблюдаемых параметров поляризации волны с компонентами тензора гирации и наиболее удобные способы определения последних из эксперимента для двуосных и одноосных кристаллов рассмотрены в работах 19, 25, 27.

В простейшем случае изотропной гиротропной среды, когда двупреломление не имеет места, в любом направлении нормальными волнами будут волны с круговой поляризацией — правой и левой, имеющие несколько различные скорости и соответственно различные показатели преломления. Поэтому линейно-поляризованная волна по мере распространения будет испытывать поворот плоскости поляризации. Угол поворота, определяемый на единицу пути, приближенно равен

$$\varphi(\omega) = \frac{1}{2} \frac{\omega^2}{c^2} g^{\perp}(\omega) \quad (2.4)$$

*) В дискуссии 10, 11 показано, что более строгим является соотношение (δ -псевдотензор)

$$\mathbf{D} = \epsilon \mathbf{E} + \delta \operatorname{rot} \mathbf{E} + \operatorname{rot} \tilde{\delta} \mathbf{E}, \quad (2.1')$$

однако расхождения в результатах расчетов по формулам (2.1) и (2.1') очень малы, и практически достаточно точно соотношение (2.1), за исключением граничных эффектов, где следует применять (2.1').

(g_{\perp} — скаляр). Вращение плоскости поляризации, часто (особенно в химии и биологии) называемое оптической активностью (ОА), представляет лишь одно из возможных проявлений гиротропии.

Согласно сказанному, обычный в литературе термин «вращение кристалла» относится лишь к определенному кристаллографическому направлению или к оптически изотропному кристаллу. Ранее неявно предполагалось³³⁻³⁵, что в гиротропной анизотропной среде имеют место как бы два аддитивных процесса: линейное двупреломление и вращение плоскости поляризации *); однако подобное разделение на два аддитивных процесса, строго говоря, неверно, хотя отступления от аддитивности весьма малы^{19, 26, 27}.

б) При переходе к области вблизи резонанса (количественные критерии см. в³) уравнения (2.1) — (2.4) уже неприменимы. Здесь, вообще говоря, могут существовать три нормальные волны, в отличие от негиротропных сред.

Анализ возможностей наблюдения «третьей волны» проведен в³ при ограничении однородными волнами. В изотропных средах третье решение для \mathbf{k} имеет физический смысл (волна может реально существовать с конечной амплитудой и $\lambda > d$ — условие, допускающее микроскопическую трактовку) лишь в узкой области вблизи резонанса со стороны меньших частот. В анизотропной среде это расстояние может уменьшаться в 2—3 раза, причем дисперсионное уравнение может иногда и не иметь третьего вещественного решения³⁷.

Показатель преломления для третьей волны должен быть весьма велик, и обнаружение ее должно быть экспериментально непросто; она обнаружена в комбинационном рассеянии (см. гл. 14).

в) В области где поглощением пренебречь нельзя, третья волна не будет формироваться из-за слишком большого ее затухания. При приближении к этой области тензоры $\gamma_{jkl}(\omega)$, $\epsilon_{ij}(\omega)$ и $g_{mn}(\omega)$ становятся комплексными и неэрмитовыми; γ_{ikl}^{\perp} зависит, кроме ω , также и от s ; имеет место круговой дихроизм (КД). Для этой области даже макроскопическая теория разработана еще недостаточно; некоторые соображения см. в работе¹ (ср. также^{7, 38}).

Простейший случай распространения волн в гиротропной изотропной среде и гиротропных кристаллах кубической сингонии при наличии поглощения разобран в работах^{26-28, 39}. В любом направлении распространяются две волны, поляризованные по кругу, с различными вследствие КД амплитудами и разными скоростями. Результирующая волна вследствие этого будет поляризована уже не линейно, но эллиптически. Из этого следует, что встречающийся в литературе термин «измерение вращения плоскости поляризации в полосе поглощения» некорректен; однако во многих случаях в связи с малостью эллиптичности подобные оценки допустимы.

3. СВОЙСТВА ТЕНЗОРА ГИРАЦИИ

Анализ свойств симметрии тензора g_{ml} для немагнитных сред приводит к следующему. Этот тензор обращается в нуль в центросимметричных средах; для сред без центра симметрии выводы представлены в табл. I.

Симметрия γ_{\perp} и g_{\perp} , вообще говоря, несколько ниже, чем γ и g . Симметрии их совпадают для оптической оси и других направлений, инвари-

*) В работе³⁸ предлагается метод раздельного определения циркулярного и линейного двупреломления.

Таблица I

Класс симметрии *)		Свойства тензора гирации **) $g_{ik}(\omega)$			Вращение вдоль оси	Экспериментальное обнаружение гиротропии	Возможность возникновения гиротропии при деформации кристалла (знак «+»)
Интернациональный	Шенфлис	Симметричная часть	Антисимметричная часть				
1	C_1	Э	+	+	1) Нет 2) Есть противоположное по знаку	Не обнаружена	
m	$C_{1h} = C_s$		+	+			»
2	C_2	Э	+	+	1) Есть одинаковая 2) Есть различная по величине и знаку	Обнаружена	
$mm2$	C_{2v}		+	-			»
222	D_2	Э	+	-	1) Нет 2) Есть противоположная по знаку	Не обнаружена	
3	C_3	Э	+	+			»
$3m$	C_{3v}		-	+	Нет	Не обнаружена	+
322	D_3	Э	+	-	Есть	Обнаружена	
$\bar{4}$	S_4		+	-	Нет	»	
4	C_4	Э	+	+	Есть	»	
$\bar{4}2m$	D_{2d}		+	-	Нет	»	
$4mm$	C_{4v}		-	+	»	Не обнаружена	+
422	D_4	Э	+	-	Есть	Обнаружена	
$\bar{6}$	C_{3h}		-	-	Нет	Не обнаружена	+
6	C_6	Э	+	+	Есть	Обнаружена	+
$\bar{6}m2$	D_{3h}		-	+	Нет	Не обнаружена	+
$6mm$	C_{6v}		-	+	»	»	+
622	D_6	Э	+	-	Есть	Обнаружена	
23	T	Э	+	-	»	»	
$\bar{4}3m$	T_d		-	-	Нет	Не обнаружена	+
432	O	Э	+	-	Есть	»	

*) Э означает энантиоморфный класс симметрии.
**) «+» означает отличие от нуля, «-» — равенство нулю.

антных относительно группы симметрии кристалла. Вид тензоров гирации для всех классов дан в работах ^{3, 5, 17, 18, 33}.

Для сравнительно небольшого количества — примерно для 60—70 кристаллов — установлено наличие гиротропии или произведены измерения, по большей части вдоль оптических осей, для одной-двух длин волн. Эти сведения содержат мало информации; более подробно изучено весьма мало кристаллов.

Гиротропия установлена в ряде кристаллов класса T ; в классе O такие кристаллы неизвестны, возможно, в связи с общей немногочисленностью этого класса.

Для одноосных кристаллов всех энантиоморфных классов известно большое количество представителей. Для кристаллов классов S_4 и D_{2d} вращение вдоль осей должно отсутствовать, так как здесь скорости правой и левой волн одинаковы. В других направлениях гиротропия должна проявляться в виде эллиптического двупреломления. Наличие гиротропии было показано для кристаллов $CdGa_2S_4$ (S_4) и $AgGaS_2$ (D_{2d}). Для

первого исследована зависимость вращения от направления^{40, 41} (рис. 1). Наличие гиротропии было показано также для AgGaSe_2 (D_{2d}) в работе⁴².

Несколько особняком стоят кристаллы класса C_{3v} , C_{4v} , C_{6v} . Теоретически они рассмотрены в работах^{17, 23, 24}. Эффекты должны быть малы. Экспериментальных данных здесь нет.

Для двуосных кристаллов экспериментальные измерения делались пока лишь вдоль осей, за исключением кристалла $\text{NH}_4\text{H}_3(\text{SeO}_3)_2$ (D_2), где

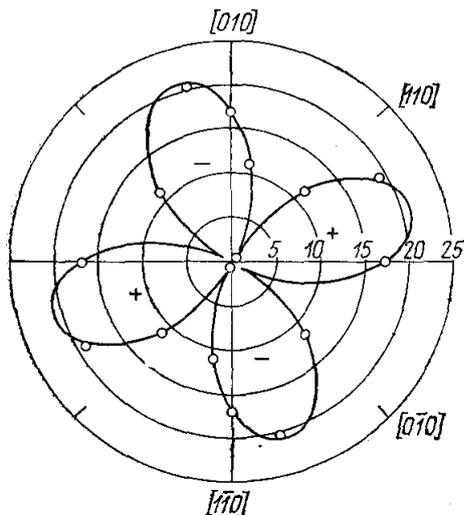


Рис. 1. Зависимость вращения от кристаллографического направления для кристалла CdGaS_4 для $T = 20^\circ\text{C}$ и $\lambda = 4872 \text{ \AA}$.

С изменением температуры кривая поворачивается вокруг оси с, меняя размеры и форму, так как λ изотропии меняется.

Измерения ДВ плоскости поляризации при распространении света вдоль оптической оси — характеристики, содержащей большую информацию, как будет показано ниже, — проведены в достаточном интервале**) лишь для сравнительно небольшого количества кристаллов (табл. II). Еще меньше экспериментальных данных имеется для КД и циркулярности люминесценции. Лишь для небольшого количества кристаллов есть возможность детального анализа; они и будут рассмотрены ниже.

При механической деформации кристалла, меняющей его симметрию, в некоторых случаях становится возможным появление гиротропии (см. табл. I) (по⁶¹⁻⁶³). Эксперимент здесь отсутствует из-за трудностей, связанных с двушломлением.

Таблица II

Класс симметрии	Кристалл	Спектральный интервал, мкм	Измерено	Литература *)
C_2	Винная кислота ($\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_6$) ₂	0,43—0,65	Крыло кривой дисперсии; измерения по осям	
	Тростниковый сахар $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ (сахароза)	То же		
D_2	Формиат Sr $\text{Sr}(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0,43—0,6	» »	
	То же Pb	То же		

*) В работе³³ утверждается, что вращения вдоль осей нет, но в других направлениях оно возможно; в остальных руководствах считается, что оно есть.

**) Достаточно широким для возможности проведения расчетов и аппроксимаций.

Класс симметрии	Кристалл	Спектральный интервал, мкм	Измерено	Литература *)
C ₃	MgSO ₄ ·7H ₂ O	» »	» »	21
	CrO ₄ Mg·7H ₂ O	» »	» »	
	HIO ₃	» »	» »	
	NH ₄ H ₃ (SeO ₃) ₂	» »	Крыло кривой дисперсии для g ₁₁	
D ₃	NaIO ₄ ·3H ₂ O	0,26—0,7	Крыло кривой дисперсии; измерения по оси	49
	5PbO·3GeO ₂	0,40—1,1	То же	50a
D ₂	CsNO ₃	0,20—0,90	» »	50b
	Te	4,5—7,0	» »	} Гл. 15
	Se	0,7—1,4	» »	
	α-кварц SiO ₂	0,15—3,3	Крыло кривой дисперсии для g ₁₁ и g ₃₃	Гл. 14
	Дитионат К: K ₂ S ₂ O ₆	0,20—2,4	Крыло кривой дисперсии в УФ и видимой области; кривая дисперсии в ИК области	} Гл. 17
	То же Rb	То же	Крыло кривой дисперсии	
	Дитионат Са: СаS ₂ O ₆ ·4H ₂ O	» »	То же	
	То же Sr	» »	» »	
	То же Pb	» »	» »	} Гл. 16
	Калий иридий триоксалат K ₃ [Ir(C ₂ O ₄) ₃]	0,45—0,65	» »	
То же Rh	То же	» »	Гл. 16	
Киноварь HgS	» »	» »	31	
Бензил C ₆ H ₅ —(CO) ₂ —C ₆ H ₅	0,3—2,0	Кривая дисперсии; измерения по оси; КД; спектры поглощения и испускания; грубая оценка g ₁₁	Гл. 9	
C ₄	Паратимол (CH ₃)C ₃ H ₇ ·C ₆ H ₃ ·OH	0,43—0,64	Крыло кривой дисперсии	52
D ₄	Этилендиаминсульфат NH ₂ (CH ₂) ₂ NH ₂ ·H ₂ SO ₄	0,25—0,90	То же	53
	Гуанидин-карбонат (CN ₃ H ₃) ₂ ·H ₂ CO ₃	0,25—0,80	Крыло кривой дисперсии; измерения вдоль оси; грубая оценка g ₁₁ для одной λ	49 54 55
	Двуокись теллура TeO ₂	0,37—1,15	Крыло кривой дисперсии	} 56, 57
	Никель-сульфат NiSO ₄ ·6H ₂ O	0,25—2,0	Кривая дисперсии; измерения вдоль оси; спектр поглощения; дихроизм	
C ₆	То же селенат NiSeO ₄ ·6H ₂ O	То же	То же	} Гл. 11
	Селенат цинка ZnSeO ₄	0,20—1,5	» »	
	То же с примесями Cu, Ni, Co	То же	» »	
	Иодноватистый литий LiIO ₃	0,29—0,6	Крыло кривой дисперсии; измерения вдоль оси	
D ₆	Серникоислый литий калий LiKSO ₄	0,43—0,64	То же	52
	β-кварц	0,24—0,8	» »	Гл. 14
	Барий азотистоислый Ba(NO ₂) ₂ ·H ₂ O	0,4—0,8	Крыло кривой дисперсии; часть спектра поглощения	Гл. 13

Продолжение табл. II

Класс симметрии	Кристал	Спектральный интервал, мкм	Измерено	Литература *)
Т	Силлениты:			
	Силикат висмута $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$	0,4—1,0	То же	} Гл. 12
	Германат висмута $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$	То же	» »	
	Галлат висмута $\text{Bi}_{12}\text{Ga}_2\text{O}_{75}$	» »	» »	
	Цинкат висмута $\text{Bi}_{12}\text{ZnO}_{73}$	» »	» »	
	Титанат висмута $\text{Bi}_8\text{TiO}_{14}$	» »	» »	} Гл. 16
	Хлорноватистый натрий NaClO_3	0,24—0,90	Крыло кривой дисперсии	
	Бромноватистый натрий NaBrO_3	0,27—0,90	То же	
	Натрийсульфантимонат $\text{Na}_3\text{SbS}_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	0,25—0,90	Часть кривой дисперсии; часть спектра поглощения	60
	Уранилацетат натрия $\text{Na}[\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3]$	0,30—1,0	Полная кривая дисперсии и дихроизм; спектры излучения и поглощения	} Гл. 10
	Уранилпропионат калия $\text{K}[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_3]$	0,36—0,6	То же	
	То же аммония	То же	» »	
	То же Rb	» »	» »	
	То же Cs	» »	» »	
	То же Tl	» »	» »	
Уранилбутират аммония $\text{NH}_4[\text{UO}_2(\text{C}_3\text{H}_7\text{COO})_3]$	» »	» »		
То же Rb	» »	» »		
То же Cs	» »	» »		

*) Указываются наиболее новые и полные источники, прочие сведения см. в таблицах 48.

4. ОБЩИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ МИКРОТЕОРИИ

Как известно ^{3, 6, 30, 66-68}, для возникновения гиротропии необходимо: 1) заметное изменение фазы световой волны на характеристическом расстоянии a молекулярного взаимодействия, создающего ПД, т. е. заметное значение отношения a/λ , 2) наличие в рассматриваемом объекте определенной степени асимметрии (прежде всего отсутствие центра симметрии). Вместе с тем «слабой ПД» можно считать случай, когда $a/\lambda \ll 1$; только в этом случае возможны разложения (2.1), (2.2).

Очевидно, что в общем случае существенный вклад в ПД могут давать как внутримолекулярные, так и межмолекулярные взаимодействия или динамическое поведение носителей. Соответственно параметр a , определяющий характеристическое расстояние, на котором «набегает» разность фаз, имеет различный физический смысл.

Если для энергетических состояний, дающих основной вклад в гиротропию, определяющую роль играют внутримолекулярные взаимодействия, то этот параметр должен отождествляться с размерами молекулы и внутримолекулярными расстояниями (хотя необходимая для гиротропии асимметрия может привноситься и внешними взаимодействиями, как будет показано ниже). Такие молекулы мы будем именовать оптически

активными (ОА) *). Если же решающими являются межчастичные взаимодействия, то параметром служат радиус молекулярного действия, размер элементарной ячейки, длина пробега экситонов или же свободных носителей.

В дальнейшем мы будем использовать термины «молекулярная гиротропия» и «кристаллическая гиротропия» в зависимости от места возникновения указанной выше разности фаз и степени локализации энергетических состояний, не считаясь с тем, что необходимая асимметрия соответствующего объекта может возникать за счет как внутри-, так и межмолекулярного взаимодействия. Очевидно, подобная терминология условна. Возможно возникновение молекулярной и кристаллической активностей одновременно.

Механизм возникновения ОА свободных молекул сравнительно хорошо изучен как экспериментально⁶⁶⁻⁷⁷, так и теоретически⁷⁸⁻⁹³. Вклад триплетных состояний в ОА обсужден в работе⁹⁴, а роль вибронных состояний в работах^{79, 95-97}. Изучена связь ОА с химическим стрессом⁹⁸⁻¹⁰⁰ и возникновение ее при образовании молекулярного комплекса¹⁰¹⁻¹⁰². Показано заметное влияние структурной неэквивалентности изотопов¹⁰³. Эти вопросы здесь обсуждаться не будут; отметим лишь, что ОА молекула не должна иметь центра симметрии и что для областей, достаточно далеких от резонанса (т. е. без учета поглощения), все теории дают зависимости удельного вращения от частоты вида

$$\varphi(\omega) \sim \sum_i \frac{A_i \omega^2}{\omega^2 - \omega_i^2} = \sum_i \frac{A_i}{\lambda_i^2 - \lambda_i^2} \quad (4.1)$$

где λ_i — длина волн переходов ответственных за ОА, а значения A_i определяются матричными элементами соответствующих переходов.

Рассмотрим кратко механизм возникновения ОА в кристалле, построенном из отдельных молекул. Оператор энергии кристалла имеет вид^{30, 104-106}

$$\hat{\mathcal{H}} = \sum_n \hat{\mathcal{H}}_n + \frac{1}{2} \sum_{n, m} \hat{V}_{n, m} \quad (4.2)$$

где $\hat{\mathcal{H}}_n$ — оператор энергии молекулы, занимающей узел n в элементарной ячейке, $\hat{V}_{n, m}$ — оператор энергии взаимодействия двух молекул. Суммирование во втором члене производится по всем молекулам, кроме $n = m$.

В качестве базисных при этом должны использоваться собственные функции молекулы. При образовании кристалла, как указывалось, возможно искажение структуры молекулы кристаллическим полем. В этом случае чрезвычайно важно учесть изменение симметрии волновых функций молекулы, которое в кристаллах, лишенных центра симметрии, может приводить к смешиванию возбужденных состояний молекулы любой четности; необходим учет фактор-группы кристалла и локальной симметрии окружения молекулы.

Для выявления особенностей гиротропии, возникающей в кристаллическом состоянии, проанализируем сначала первое слагаемое оператора (4.2), пренебрегая при этом взаимодействием между молекулами (модель ориентированного газа).

*) В литературе (особенно химической) термин «ОА молекула» иногда применяется только к тем молекулам, которые активны уже в свободном состоянии, без внешних воздействий или деформаций; однако в кристаллах провести такое разделение трудно, ибо даже в молекулярных кристаллах внешние воздействия уже сильны.

5. ВЛИЯНИЕ УПОРЯДОЧЕННОЙ ОРИЕНТАЦИИ МОЛЕКУЛ В КРИСТАЛЛЕ НА ГИРОТРОПИЮ

«Молекулярная ОА» в чистом виде может, строго говоря, наблюдаться лишь в разреженных парах и газах, однако проявляться она будет и во всех других агрегатных состояниях. При вычислении значения g_{ik} проводят суммирование по всем молекулам с учетом их ориентаций. Для молекулярной ОА газа или жидкости при этом обычно предполагают равномерность всех ориентаций.

Необходимо просуммировать все возможные виды интерференции мод: электрический диполь — электрический диполь (pp), электрический диполь — магнитный диполь (pm), электрический диполь — электрический квадруполь (pq) и магнитный диполь — магнитный диполь (mm). Соответствующие тензоры рассеяния имеют разные ранги, различные угловые зависимости и симметрии.

Единственным среди них тензором нулевого ранга (псевдоскаляром) является тензор (pm), поэтому при усреднении по равновероятным ориентациям только он не обращается в нуль, точнее, не обращаются в нуль некоторые из его слагающих — те, которые не содержат угловых зависимостей, — при условии, что молекулы лишены не только центра, но и плоскостей симметрии. В других тензорах таких слагающих нет.

В этом случае при известных допущениях существующие теории дают для угла поворота плоскости поляризации выражение

$$\varphi = \frac{16\pi^2 N_1}{3hc} \sum_i \omega_i^2 \frac{M}{\omega_i^2 - \omega^2} \text{Im} \langle \langle 0 | \mathbf{p} | i \rangle \langle i | \mathbf{m} | 0 \rangle \rangle, \quad (5.1)$$

где N_1 — число молекул в единице объема, \mathbf{p} и \mathbf{m} — соответственно электрический дипольный и магнитодипольный моменты переходов между состояниями 0 и i ; суммирование производится по всем состояниям системы (ср. с табл. III). Выражение в круглых скобках именуют «вращательной силой» R_i .

Таблица III

Возможные переходы в молекулах с различными точечными группами симметрии (нецентросимметричными)

Электрический дипольный разрешенный и магнитодипольный запрещенный переход или наоборот	Электрически-дипольно- и магнитодипольно-разрешенные моменты переходов:	
	перпендикулярны	параллельны
T_d D_{3h} C_{3h} $C_{\infty v}$	C_s D_{2d} C_{2v} S_4 C_{3v} C_{3h} C_{4v}	C_1 D_2 T C_2 D_3 O C_3 D_4 C_4 D_6 C_6 (энантиоморфные группы)

При наличии упорядоченной ориентации вклад в оптическую активность при суммировании дадут как другие слагаемые этого тензора (*), так и другие тензоры.

*) В частности, в (5.1) появляется, кроме скалярного произведения (pm), также и векторное $[\mathbf{p}, \mathbf{m}]$, отличное от нуля при $\mathbf{p} \perp \mathbf{m}$.

Для одинаково ориентированных молекул, т. е. в случае одной молекулы в элементарной ячейке, по ¹⁰⁷ имеет место:

группа симметрии молекулы	Γ	Φ_{pp}	Φ_{pm}	Φ_{pq}	Φ_{mm}
D_2	A_1	X	X	X	X
C_{3v}	A_1	X	0	0	X
T	A	0	X	0	0
$C_{\infty v}$	Σ^+	X	0	0	X

(X означает «отлично от нуля») *. Таким образом, если в обычном газе гиротропию могут давать лишь молекулы точечных групп C_n , D_n , то в «кристалле» ориентированного газа вклад могут давать (при надлежащей симметрии его пространственной группы) и молекулы других, более симметричных точечных групп (например, имеющие плоскость симметрии). На это обстоятельство было обращено внимание в работе ⁸⁰, где указывалось также, что наличие упорядочения может увеличить суммарный эффект по сравнению с газом на 4—5 порядков. В работах Аграновича ³⁰ были проведены аналогичные расчеты, однако с учетом наличия в элементарной ячейке нескольких различно ориентированных молекул. Модель ориентированного газа была рассмотрена также в работах ⁹⁰, ¹⁰⁸—¹¹⁰. Очевидно, что если кристалл имеет симметрию, не разрешающую гиротропию, но состоит из ОА молекул (отвлекаясь от кристаллохимической вероятности этого), то результат суммирования окажется равным нулю. С другой стороны, может оказаться, что наличие право- или левоориентированных нецентросимметричных молекул данного знака в центросимметричной решетке энергетически равноценно, тогда наличие центра инверсии будет осуществляться лишь статистически (подробнее см. ¹¹¹, ¹¹²). Таковы, например, кристаллы азулена (молекулы точечной группы C_2), принадлежащие к пространственной группе C_{2h}^2 , кристаллы KCN ⁵². Очевидно, что в этом случае средняя суммарная гиротропия будет равна нулю. Из сказанного видно, что в ориентированном газе может возникать гиротропия, существенно отличная от той, которая имеется в разупорядоченной конденсированной среде. Однако рассматривать ее как «кристаллическую» нелогично, так как разность фаз между компонентами световой волны набегают на молекулах и зависит от их общего числа и ориентации на пути луча, а не от межмолекулярного взаимодействия.

6. ВЛИЯНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ПОЛЯ НА КОНФОРМАЦИЮ МОЛЕКУЛ И РАЦЕМИЗАЦИЮ

Как указывалось выше, свободные ОА молекулы должны быть лишены центра и плоскостей симметрии и, следовательно, могут существовать в двух зеркально-симметричных изомерных формах («оптических антиподах») — правой и левой. Соответственно веществу, состоящие из одного или другого антипода, будут иметь разные знаки гиротропии, в остальном же иметь одинаковые физические свойства, т. е. будут зеркально-симметричными **).

Высота потенциального барьера между антиподами обычно не велика, и под влиянием теплового движения происходит процесс взаимного

*) Следует учесть также вклад взаимодействия p с магнитоквадруполем и Φ_{mq} , однако они много меньше остальных.

***) В заметке ¹¹³ сообщалось о несколько различной плотности упаковки в кристалле d - и l -аланина и др.; ввиду принципиальной важности проблемы была бы желательна проверка этого наблюдения.

превращения антиподов вплоть до образования равновесной их смеси. Очевидно, что при этом суммарная гиротропия будет обращаться в нуль*); такая смесь называется **) «рацематом»¹¹⁶.

В работах^{117, 118} было показано, что межмолекулярные взаимодействия между одно- и разноименными антиподами различны, причем изменение их при изменении расстояния также различно для разных пар и разных компонент взаимодействий. Эти расчеты выполнены в бинарном приближении; при учете тройных взаимодействий различие усиливается¹¹⁹. Характер взаимодействий зависит также от степени фиксации молекул.

При спонтанной кристаллизации рацемического раствора или расплава может происходить как появление отдельных кристаллов того или иного знака, так и образование кристаллов, в решетке которых содержится оба антипода. Так, из раствора натрийаммониевой соли винной кислоты при низких температурах выпадают кристаллы антиподов, а выше 27 °С — кристаллы рацемата.

Известен ряд веществ, активных лишь в кристалле (например, кальцийсилиций вольфрамат), где из рацемического раствора выпадают кристаллы одного, или преимущественно одного, знака. Ряд соединений, например комплексы иридий- и родийтриоксалата, могут кристаллизоваться в соответствующих условиях как в виде гиротропных кристаллов (см. гл. 16), так и в виде рацематов. Обзор ряда подобных фактов дан в статьях¹²⁰⁻¹²². Очевидно, что ход явлений определяется балансом межмолекулярных взаимодействий, меняющихся в процессе кристаллизации при сближении и упорядочении ориентации молекул. Кристаллизацию рацемата можно рассматривать как кристаллизацию сплава правой и левой форм и строить соответствующие диаграммы состояния. Вид этой диаграммы и определяет ход явлений^{98, 123-125}.

Следует, далее, иметь в виду, что многие ОА молекулы имеют геометрические изомеры (каждый из них существует в двух зеркальных формах). Такие изомеры обладают своей индивидуальной вращательной способностью. Потенциальный барьер между ними невысок; при спонтанной кристаллизации раствора, содержащего подобные изомеры, точка равновесия конформаций будет смещаться вследствие указанного изменения баланса компонент межмолекулярных сил, и суммарное вращение будет меняться^{66, 125, 126}***). Так, например, винная кислота и ее соли из *l*-раствора превращаются в *d*-кристалл. *l*-ментол, левовращающий в расплаве, дает правый кристалл с иной величиной вращения. Важнейшим фактором оказывается деформация молекулы полем кристалла.

7. «КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ» СОСТАВЛЯЮЩАЯ ГИРОТРОПИИ

Согласно предложенной терминологии «кристаллическая» гиротропия обусловлена наличием экситонных состояний и свободных носителей в кристаллах и, значит, в первую очередь зависит от характера межчастичных взаимодействий.

Микроскопическая теория гиротропии молекулярных кристаллов развита в работах Аграновича³⁰. Для вычисления тензора гирации были рассмотрены экситонные состояния кристалла, вычисленные в приближе-

*) Однако установить факт наличия у молекул ОА в такой смеси, видимо, можно совместным измерением поглощения линейно- и циркулярно-поляризованного света¹¹⁴.

**) В старой литературе¹¹⁵ рацематом называлось лишь вещество, состоящее из парных комплексов антиподов.

***) Вопрос об обнаружении этого по колебательности спектров был рассмотрен в работах¹²⁷.

нии Френкеля (свободные экситоны). Поскольку пренебрегалось процессами рассеяния на тепловых колебаниях решетки и на дефектах, теория справедлива в основном для кристаллов при низких температурах, когда волновой вектор является «хорошим» квантовым числом. Волновые функции кристалла определялись в приближении Гайтлера — Лондона, т. е. без учета смешивания конфигураций из-за деформации молекул. Применялась обычная полуклассическая процедура — квантовомеханический расчет плотности тока, индуцированного классическим внешним полем. Общее выражение для $\epsilon(\omega, \mathbf{k})$, полученное в ³ с учетом экситонных эффектов, разлагается в ряд по степеням \mathbf{k} , и в соответствии с (2.2) рассматриваются линейные по \mathbf{k} члены. Появление гиротропии связано с тем, что зоны поперечных экситонов, вырожденные при $\mathbf{k} = 0$, линейно по \mathbf{k} расщепляются при $k_z \neq 0$ и компоненты расщепления лево- и правополяризованы. В одноосных кристаллах ($C_3 - C_6$, $D_3 - D_6$) это — Е-состояния, в кубических (O , T) — Т-состояния.

Для кристалла, образованного из неактивных молекул, получено выражение для изолированного электронного перехода:

$$\varphi(\omega, \mathbf{s}) = \frac{1}{2} \frac{\omega^2}{c^2} g_{m,il}^1(\omega, \mathbf{s}) s_m s_l = \frac{B(\mathbf{s}) \omega^2}{(\omega^2 - \omega_f^2)^2} = \frac{B'(\mathbf{s}) \lambda^2}{(\lambda^2 - \lambda_f^2)^2} \quad (7.1)$$

где f — номер молекулярного терма, ϵ_f — усредненная по экситонным состояниям энергия электронного перехода $0 - f$, $\omega_f = \epsilon_f/\hbar$. Предполагалось, что частота падающего света ω находится вне области экситонного поглощения, а величина давидовского расщепления мала.

Для кристалла, образованного из ОА молекул, следует добавить слагаемое вида (ср. (4.1) и (5.1))

$$\varphi(\omega, \mathbf{s}) = \frac{A(\mathbf{s}) \omega^2}{\omega^2 - \omega_f^2} = \frac{A'(\mathbf{s})}{\lambda^2 - \lambda_f^2} \quad (7.2)$$

Величины $B(\mathbf{s})$ определяются матричными элементами передачи возбуждения, построенными на волновых функциях экситонов, и структурой экситонных зон; вклад в данном приближении вносят только дипольно-разрешенные поперечные экситоны (т. е. ситуация иная, чем для $A(\mathbf{s})$).

Таким образом, вне области давидовского расщепления величина $\varphi(\omega, \mathbf{s})$ определяется в молекулярных кристаллах суммой слагаемых

$$\varphi(\omega, \mathbf{s}) = \sum_f \frac{A(\mathbf{s}) \omega^2}{\omega^2 - \omega_f^2} + \sum_j \frac{B(\mathbf{s}) \omega^2}{(\omega^2 - \omega_j^2)^2} \quad (7.3)$$

В кристаллах, состоящих из неактивных молекул, $A(\mathbf{s}) = 0$. Близкое к (7.1) выражение было получено в работах ¹²⁸, ¹²⁹ и позднее в работе ¹³⁰:

$$\varphi = \frac{C(\mathbf{s}) (\omega^2 + \omega_f^2)}{(\omega^2 - \omega_f^2)^2} \quad (7.4)$$

Наконец, в работе Като с сотрудниками ^{131a} было получено, вместо (7.1), аналогичным, но отличающимся в некоторых деталях и допущениях расчетом, исходящим из выражения Кубо для $\epsilon(\omega, \mathbf{k})$ ^{131b}:

$$\varphi \sim \frac{\omega^2 (\omega^2 - 3\omega_f^2)}{(\omega^2 - \omega_f^2)^2} \quad (7.5)$$

Аналогичное (7.3) выражение было получено в работе ² для ионных кристаллов, однако здесь при распространении света не по оптической оси $B(\mathbf{s}) = 0$ ³⁰, в отличие от молекулярных кристаллов.

Таким образом, экситонный механизм приводит к спектральной зависимости $\varphi(\lambda)$, отличной от той, которая характерна для «молекуляр-

ной ОА». Такая зависимость может иметь место не только в кристаллах, но и в иных объектах, обладающих периодичностью структуры, например в полимерах, словом, там, где наблюдаются «внутримолекулярные экситоны»^{130, 132-134}. Если изучать закон дисперсии ОА в непосредственной близости к отдельной линии экситонного поглощения, то следует уже учитывать затухание. Учет затухания все авторы делают с помощью перехода $h\omega \rightarrow h\omega + ih\Gamma(\omega, \mathbf{k})$.

Отметим, что формулы типа (7.3) с учетом поглощения получены полуклассическим расчетом также в работах¹³⁵⁻¹³⁸.

Обменные эффекты — экситон-магнонные моды — никем не рассматривались.

Теория гиротропии кристаллов (собственных) полупроводников, связанная с межзонными электронными переходами, основанная также на полуклассическом подходе, была предложена в работе³¹; рассчитывался только вклад переходов между ближайшими зонами, т. е. резонансные слагающие, определяющие $\gamma_{ijl}(\omega)$ у края основной полосы при низких T (пустые зоны проводимости). Тензор γ_{ijl} зависит от эффективных (анизотропных) масс, функции распределения, самосогласованного потенциала решетки и матриц операторов тока. Получить формулы в общем виде, подобном (7.3), затруднительно, так как они зависят от конкретной структуры и числа зон. Расчеты проведены для класса D_3 (Te) (см. гл. 15) и оценки — для O и T , но характер дисперсионной зависимости согласно авторам общий для всех полупроводников:

$$\varphi(\omega) \sim \frac{\omega_f}{V\omega_f - \omega}. \quad (7.6)$$

8. О МЕТОДИКЕ РАСЧЕТОВ

Следует упомянуть один методический вопрос, который при современном состоянии теории и эксперимента оказывается существенным. Основным параметром, поддающимся в настоящее время теоретической интерпретации, является ДВ. Теоретическая интерпретация КД в кристаллах пока затруднена, и измерения его служат в основном для выявления полос поглощения, ответственных за гиротропию, или же для определения параметров с помощью дисперсионных соотношений, не требующих знания деталей микромеханизма (пример дан в гл. 10).

Делались попытки чисто эмпирической аппроксимации экспериментальных данных в виде (7.1) — (7.4) для суждения о механизме гиротропии и определения параметров. Обычно (путем подбора A_i, B_i, λ_i) минимизируется функционал $q = \sum_n (\varphi_{\text{эксп}} - \varphi_{\text{теор}})^2$. Это, видимо, имеет смысл, когда λ_i определены независимо — по измерениям КД или по крайней мере по области аномальной ДВ. Однако в ряде случаев это невозможно из-за технических трудностей (сильное поглощение, удаленность λ_i в УФ область и т. п.)*, и аппроксимацию проводят только по крылу кривой, определяя и λ_i . В этом случае решение, вообще говоря, неоднозначно.

Прежде всего здесь трудно без дополнительных данных оценить интервал, в котором допустимо применение формул без учета поглощения. В рамках их пригодности выбор между формулами (7.1) — (7.6) при $i = 1$ обычно достаточно однозначен. Применение же двух- и, тем более,

*) Исключительный интерес представляло бы определение параметров гиротропии по отражению. Однако это, видимо, чрезвычайно трудно для эксперимента^{28, 139}, кроме того, выводы теории в отношении отражения даже для области прозрачности несколько противоречивы^{23, 29, 30, 139-141}, а такие выводы трудно применить для практических расчетов.

многочленных формул, как показали наши специальные исследования¹⁴², приводит к недостаточно однозначным результатам из-за более высокой размерности пространства параметров и вида поверхностей уровня q , имеющих форму оврагов. Одни и те же значения q получаются при нескольких, сильно различающихся значениях параметров.

Известны попытки определения λ_i по крыльям кривых линейной дисперсии. Однако выражения для линейной дисперсии, которые при этом применялись, получены без учета ПД. Основное же заключается в том, что значительные вклады во вращение могут давать очень слабые циркулярно дихроичные полосы, почти не выявляемые на фоне сильных, не дающих вклада в гиротропию, но определяющих линейную дисперсию.

9. БЕНЗИЛ

Бензил — типичный молекулярный кристалл. Структура свободной молекулы показана на рис. 2, группа симметрии ее C_2 ¹⁴³. Кристалл принадлежит к классу D_3 . Три молекулы в элементарной ячейке деформированы и расположены симметрично вокруг тройной винтовой оси¹⁴⁴⁻¹⁴⁶

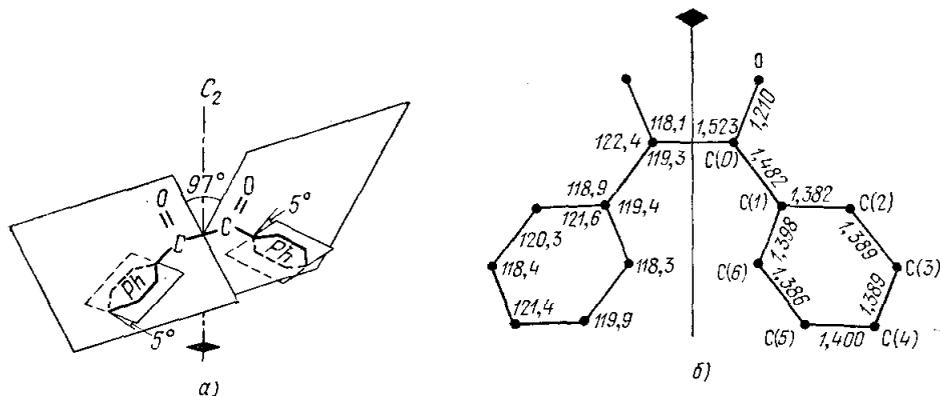


Рис. 2. Структура свободной молекулы бензила в перспективе (а) и в проекции на плоскость, проходящую через ось C_2 и линию $C - C$ (б).

так, что оси C_2 этих молекул совпадают с тремя двойными осями кристалла, перпендикулярными к оси C_3 (рис. 3); сайт-симметрия молекулы — C_2 . ДВ вдоль оси измерялась в работах¹⁴⁷⁻¹⁴⁹, в других направлениях имеются лишь грубые оценки¹⁵⁰ для одной длины волны. КД измерен в работах^{148, 149} (рис. 4). В жидких и твердых растворах и в расплаве вещество неактивно, при кристаллизации образуются правые и левые монокристаллы. Карбонильная группа, как известно, является одним из наиболее типичных и распространенных «хромофоров». В ней локализованы разрешенные магнитодипольные переходы, необходимые по (5.1). Будучи невозмущенной и свободной, она имеет ось и плоскость симметрии и не может иметь ОА.

Однако при соединении двух бензоильных групп, расположенных дисимметрично, в бензил взаимодействие движения электронов в этих группах создает необходимую асимметрию и приводит к заметной активности. Асимметрия молекулы создается также возмущением одних ее частей статическим полем других асимметрично расположенных частей. Статический внешний потенциал, индуцирующий ОА в хромофоре, должен для этого содержать часть, принадлежащую по своей асимметрии

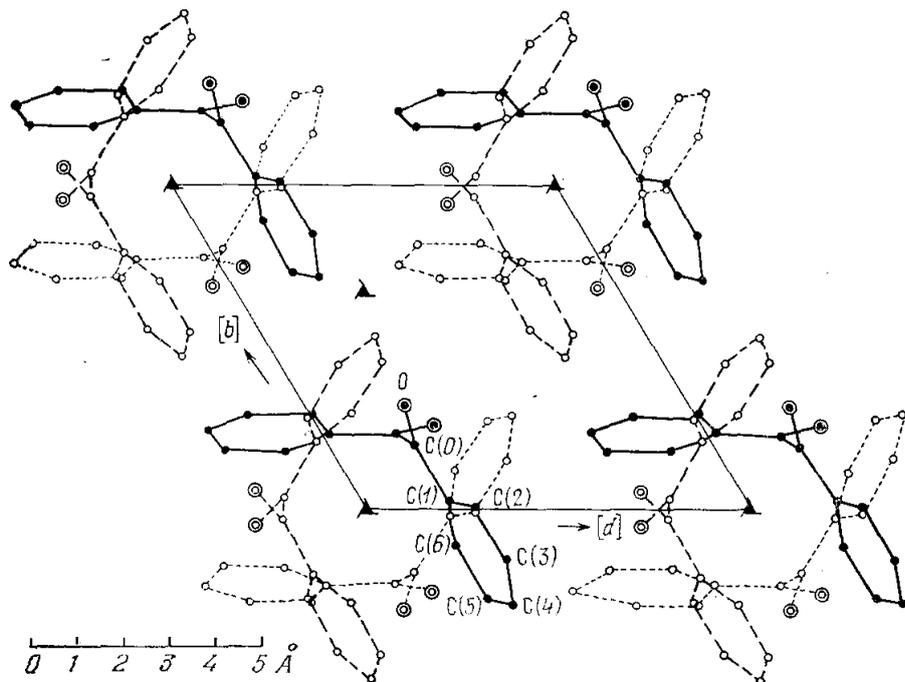
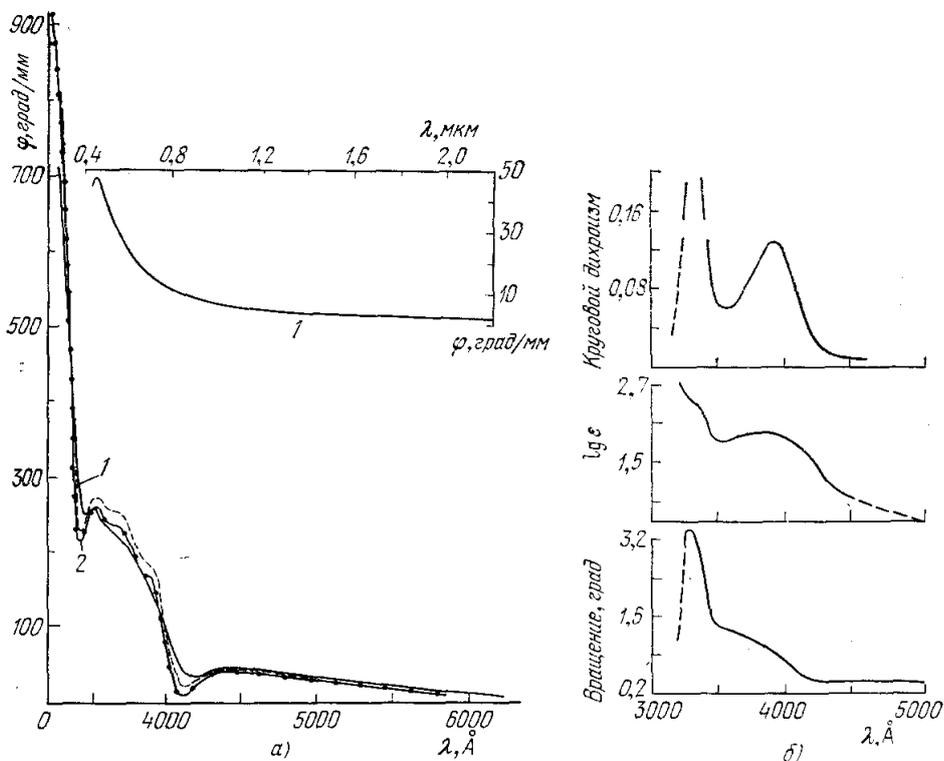


Рис. 3. Структура кристалла бензила в проекции на плоскость (001).

Рис. 4. Дисперсия вращения кристалла бензила ($d = 10 \text{ мкм}$; 1 — 300°К , 2 — 77°К)¹⁴⁷ (а) и круговой дихроизм, экстинкция и вращение кристалла бензила ($d = 7 \text{ мкм}$)¹⁴⁹ (б).

к псевдоскалярному (ср. гл. 5) представлению группы симметрии хромофора *). Можно сказать по аналогии с соображениями гл. 5, что состояния невозмущенного хромофора, в которые происходят электрические дипольные переходы из основного состояния, принадлежат к иным неприводимым представлениям, чем те, в которые происходят магнитодипольные переходы, и для возникновения ОА названные состояния должны быть смешаны внешним (по отношению к хромофору) и диссимметричным возмущением (табл. III). Таким образом, отнесение гиротропии кристалла бензила к молекулярной представляется естественным, отсутствие ее в растворе объясняется невысоким потенциальным барьером между правой и левой формами^{156, 157}.

Спектры поглощения^{149, 157-162} диффузны, полосы весьма широки, и положения максимумов в них можно указать лишь довольно приближенно **). Спектры сравнительно мало меняются при переходе от раствора к кристаллу. В растворах наблюдаются мощная широкая полоса поглощения в области $\sim 2200-2400 \text{ \AA}$, группа полос $2560-2590$ и $2900-3100 \text{ \AA}$, далее, имеется группа длинноволновых полос. В циркулярно поляризованном свете здесь выявляются дихроичные полосы 3325 и 3850 \AA и, может быть, слабая и нечетко прослеживаемая полоса 4250 \AA с одинаковым знаком (см. рис. 4).

Анализ длинноволновой части спектра^{149, 164-168} показывает, что полосы 3325 и 3850 \AA являются n, π^* (SS)-переходами, характерными для карбонильной группы, магнитодипольно-разрешенными. Они почти запрещены электрически-дипольно, особенно 3325 \AA , и разрешаются только в результате вибронных взаимодействий с другими переходами.

Теоретико-групповой анализ показывает, что n, π^* -переходы в отдельной бензоильной группе запрещены локальной («внутримолекулярной») симметрией. Весьма правдоподобно, что две рассматриваемые дихроичные полосы являются компонентами расщепления ***) этого перехода, возникшими из-за (диссимметричного) взаимодействия двух близко ($\sim 1,5 \text{ \AA}$) расположенных бензоильных групп. Исходя из симметрии молекулы C_2 , теоретико-групповой анализ, действительно, указывает на возможность возникновения двух состояний А и В с переходами А — А ($\parallel C_2$), В — А ($\perp C_2$). Возможно (в особенности для возникновения иа электрического дипольного момента полосы 3325 \AA) заимствование интенсивности в близко расположенном ($2900-3110 \text{ \AA}$) $n_p - \pi_2^*$ -переходе

Если факторгруппа кристалла — D_3 , то в нем произойдет дальнейшее расщепление полос, приведенное в работе¹⁴⁹, причем экситонное расщепление должно быть много меньше ширины полосы из-за малой длительности жизни уровней S_1 ($\sim 10^{-13} \text{ сек}$). Эффективный перенос энергии происходит только по триплетным уровням^{164, 165}. Попытки¹⁴⁹ численного расчета характера поляризации полос не дали хорошего согласия с опытом, видимо, из-за смешивания рассматриваемых состояний с другими в результате внутримолекулярных взаимодействий (ср. работу¹⁶⁹).

Проведенные в нашей лаборатории исследования колебательного спектра кристалла в области валентного колебания карбонильной группы¹⁶³⁻¹⁶⁵ говорят о взаимном возмущении бензоильных групп; это согласуется с предлагаемой схемой.

*) Ср. также работы¹⁵¹⁻¹⁵⁵, анализирующие вопросы диссимметрии хромофоров.

***) С оговорками о том, что положение максимума в таких молекулах, как известно¹⁶³, мало характеризует положение электронных уровней.

****) В бензальдегиде (одна бензоильная группа) вместо этих полос имеется одна у 3250 \AA .

В работе¹⁴⁷ на основе измерений ДВ, сделанных на кристалле 10 мкм с высокой точностью и выявивших структуру лучше, чем в¹⁴⁹, в спектре поглощения, была сделана попытка эмпирической аппроксимации. В качестве основных были получены $\lambda_i = 3090, 3360$ и 3980 \AA и колебательные повторения двух последних*). Такой расчет несколько схематичен, однако результаты его не противоречат данным¹⁴⁹.

В работе¹⁷⁰ была сделана попытка расчета экситонных эффектов по изложенной схеме в рамках модели Френкеля без учета обменных эффектов, но с учетом конфигурационных взаимодействий экситонов. Учитывались как локализованные, так и делокализованные возбуждения. Модель ориентированного газа оказалась непригодной, и для получения согласия с опытом, хотя бы в знаке полос 3325 и 3850 \AA , оказалось необходимым учесть взаимодействия и смешивания состояний, по крайней мере, до 8-го возбужденного. Вклад их значителен. При этом основную роль играет вклад «внутримолекулярных», локализованных, взаимодействий. С этим согласуется и слабая зависимость гиротропии от температуры**. Подобные расчеты с точностью более чем до знака, видимо, рационально вести, только имея сведения о вкладе в активность и дихроизм хотя бы полос до 2400 \AA включительно, ибо элементарный анализ^{147, 171} кривой ДВ указывает на наличие здесь мощной ОА полосы другого знака. Анализ большого материала указывает, что в очень многих карбонилсодержащих молекулах ОА связывается с полосой СО $2900\text{--}3100 \text{ \AA}$ ^{70, 76, 167, 172-174}. Указывалось также на ОА полосы у $2200\text{--}2400 \text{ \AA}$. Итак, можно заключить, что принадлежность ОА молекуле бензила и главенствующая роль внутримолекулярной асимметрии, видимо, сомнений не вызывают. Экситонные эффекты, по-видимому, слабо проявляются при тех, довольно высоких, температурах, при которых проводились измерения.

10. КРИСТАЛЛЫ СОЕДИНЕНИЙ УРАНИЛА

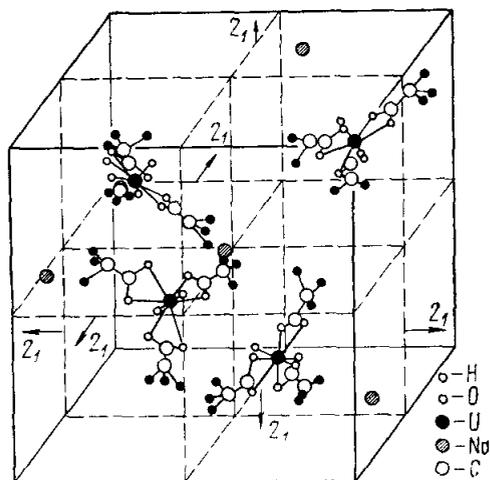
Гиротропия ураниловых кристаллов исследовалась во многих теоретических¹⁷⁵⁻¹⁷⁷ и экспериментальных¹⁷⁸⁻¹⁸⁹ работах особенно на примере натрийурилатацетата (НА); авторами обзора гиротропия обнаружена так же у уранилпропионатов (УП) и уранилбутиратов (УБ) (см. табл. IV).

Кристаллы НА и УП кубические, изоморфные, имеют группу симметрии T^4 ($P2, 3$); четыре молекулы в элементарной ячейке (рис. 5)¹⁹⁰⁻¹⁹². Линейные группы UO_2 (и катион) расположены вдоль оси C_3 кристалла. Кристаллы УБ также кубические; группа симметрии по предварительным данным¹⁹¹ T^5 ; 20 молекул в ячейке. Все кристаллы относятся к типу островных структур и состоят из анионных комплексов (например, для НА — $[UO_2(CN_3COO)_3]$), со значительной долей ковалентных связей между атомами (см. рис. 5), и одновалентных катионов. Анионные комплексы являются относительно изолированными образованиями молекулярного типа, поскольку расстояния между ними значительно больше, чем внутри комплексные расстояния.

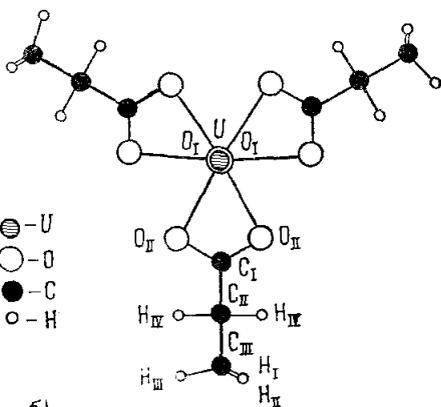
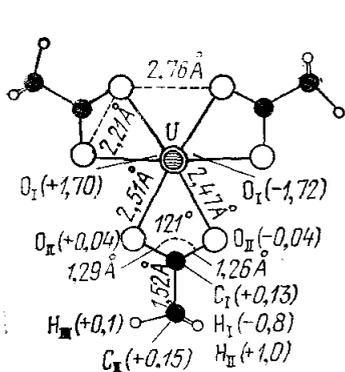
ДВ кристаллов НА исследована в работах^{179, 186} (см. также^{181, 185}); для УП и УБ получены данные в работах¹⁸⁴⁻¹⁸⁶ (рис. 6); здесь же и ранее в работах^{178, 181, 182} измерен КД. Общее описание спектров производных уранила дано в работах¹⁹³⁻¹⁹⁸; классификации разных авторов несколько расходятся. Спектры НА применительно к задаче исследованы в

*) Вычисленные колебательные частоты хорошо совпадают с частотой карбонильной группы.

**) df/dT отрицательно и, видимо, симбатно с изменением плотности. С давлением вращение соответственно растет.



a)



б)

Рис. 5. Структура кристалла натрийурилата (а) и структура свободного комплекса натрийурилата и уранилпропионатов (б).

Катионы расположены на линии O — U — O вне плоскости рисунка.

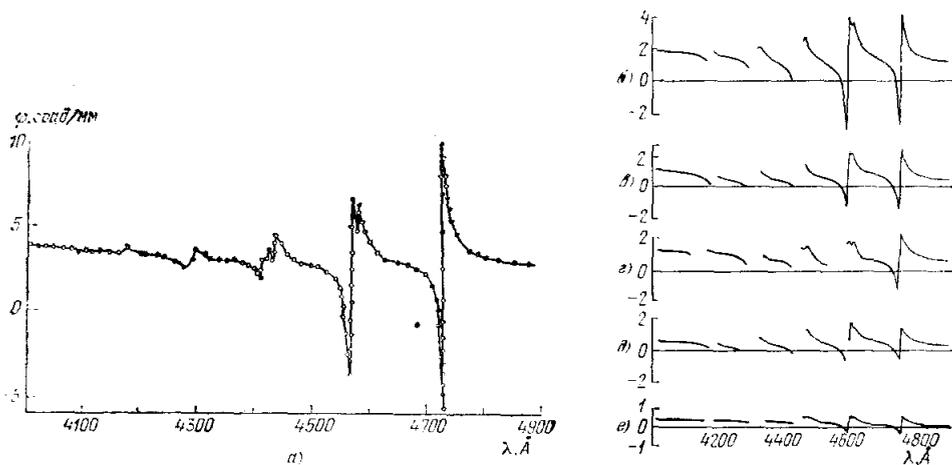


Рис. 6. Дисперсия вращения кристаллов уранилов (от кристаллографического направления не зависит).

Натрийурилат (а), уранилпропионат (б), рубидия (в), калия (г), аммония (д) и таллия (е) ^{186,188}.

работах ^{179, 181, 182, 199, 200}, а УП и УБ — в ^{186, 199}; ниже используется предложенная в последних работах схема уровней уранильного комплекса.

Гиротропия связывается согласно ^{186, 201} с мощной полосой поглощения уранила, максимум которой лежит при 2500 Å, и с его же «флуоресцентной» серией спектра поглощения в области 4100—4900 Å. Периодичность кривых дисперсии здесь связана с вибронной структурой «флуоресцентной» серии ¹⁸⁴⁻¹⁸⁶. Каждая полоса серии, обладающая КД, дает вклад в ДВ; дихроичны не все вибронные переходы серии, но лишь чисто электронный переход и его комбинации с полносимметричными колебаниями уранилового комплекса. Кроме серии переходов 0 — *n*, обнаружен переход 1 — *n* и ОА переход на колебательный уровень $\nu = 248 \text{ см}^{-1}$ верхнего состояния ²⁰². Если учитывать одинаковые знаки вкладов дихроичных полос и приблизительно одинаковую во всех кристаллах ¹⁸⁶ величину расщепления второй и последующих дихроичных полос $\sim 40-50 \text{ см}^{-1}$, независимую от расстояния между ураниловыми комплексами, то рассматривать такое расщепление как давидовское вряд ли возможно. Из табл. IV видно на примере ряда УП, что расстояние между комплексами возрастает в ряду от калиевого УП к цезиевому. Однако, несмотря на уменьшение при этом межмолекулярного взаимодействия, вклад в ДВ каждой из полос значительно возрастает; это не характерно для «кристаллической» гиротропии экситонного происхождения. Отсутствие в кристалле полос с противоположным знаком КД, ход кривой дисперсии вблизи отдельной полосы, явно описываемый формулой (7.2), — все это позволяет предположить, что возникновение гиротропии в этих кристаллах следует приписать молекулярному механизму. В работе ¹⁸⁶ применены соотношения Крамерса — Кронига ^{70, 71}; рассмотрен вопрос о применимости их для кристаллов, в том числе и для НА, и предложен метод расчета. При условии, что частичная кривая дихроизма, связанная с *i*-м переходом, имеет форму, близкую к гауссовой, были получены приближенные выражения для вычисления R_i по дихроизму

Таблица IV

Соединение *)	Ионный радиус катиона, Å	Постоянная решетки, Å	Число молекул в ячейке	Температура, К	$R_1 \cdot 10^{42}$		$R_0 \cdot 10^{39}$ ($\lambda_0 = 2500 \text{ Å}$)	Степень КД (**)	Степень круговой поляризации <i>C</i>
					из ДВ	из КД			
Na[$\text{UO}_2(\text{Ac et})_3$]	0,93	10,69	4	300	3,1	3,3	1,1	0,2	0,16
				90	2,6	2,8			
Cs[$\text{UO}_2(\text{Pr})_3$]	1,65	11,84	4	300	2,36	2,3	0,94	0,07	0,1
				90	2,34	2,3			
Rb[$\text{UO}_2(\text{Fr})_3$]	1,49	11,74	4	300	1,2	1,4	0,46	0,06	0,04
				90	1,4	1,2			
$\text{NH}_4[\text{UO}_2(\text{Fr})_3]$	1,43	11,64	4	300	1,2	1,37	0,45	0,06	0,06
				90	1,24	1,05			
K[$\text{UO}_2(\text{Pr})_3$]	1,33	11,52	4	300	0,8	1,	0,24	0,026	0,008
				90	0,70	0,5			
Tl[$\text{UO}_2(\text{Pr})_3$]	1,49	11,85	4	300	1,18	1,37	0,45	0,06	0,004
				90	1,25	1,05			
Cs[$\text{UO}_2(\text{But})_3$]	1,65	21,0	20	300	0,78		0,41	0,05	0,005
Rb[$\text{UO}_2(\text{But})_3$]	1,49	21,4	20	300	0,81		0,43	0,05	0,005
$\text{NH}_4[\text{UO}_2(\text{But})_3]$	1,43	21,6	20	300	0,81		0,43	0,05	0,005

*) Acet — (CH_3COO) , Prop — $(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})$, But — $(\text{C}_3\text{H}_7\text{COO})$.
**) Круговой дихроизм *P*, поляризация *C* и вращательная сила R_1 приведены для чисто электронного перехода ν_0 .

и вращению (см. табл. IV). Видно, что и при 300° , и при 90° в пределах ошибок измерения силы вращения, вычисленные из ДВ и из КД, совпадают. Таким образом, соотношения Крамерса — Кронига вполне применимы, хотя по этому поводу и высказывались сомнения¹⁸¹. При понижении температуры силы вращения практически не изменяются, несмотря на существенную деформацию кривой ДВ и увеличение степени КД. Эти два факта также свидетельствуют в пользу «внутримолекулярного» происхождения гиротропии. Значения R_i для ОА молекул (R_m) имеют обычно порядок 10^{-39} — 10^{-40} ед. CGSE. Приведенные в табл. IV значения R_i для полос «флуоресцентной» серии имеют порядок $10^{-2}R_m$, т. е. довольно малы. Полоса в УФ области, соответствующая разрешенному переходу, имеет значительно большую силу вращения $R_{УФ}$ ($\sim R_m$), причем изменение отношения ($R_i/R_{УФ}$) этих полос происходит в различных кристаллах идентично и обусловлено одинаковым влиянием изменения структуры уранилового комплекса на гиротропию этих переходов. Из табл. IV видно, что величина сил вращения увеличивается с возрастанием расстояния между молекулярными комплексами. В том же направлении возрастает КД поляризации люминесценции; все это также свидетельствует в пользу внутримолекулярного механизма *) возникновения гиротропии.

Качественное объяснение гиротропии ураниловых кристаллов, предложенное¹⁸⁶ и основанное на этом предположении, состоит в следующем. Согласно данным¹⁹⁰ симметрия уранилацетатного комплекса в НА C_3 (см. рис. 5, б). Уранил здесь несколько неравноплечен (расстояния U — O равны 1,70 и 1,72 Å), вероятно, из-за взаимодействия с катионной подрешеткой. Ион UO_2^{2+} координирован в экваториальной плоскости шестью атомами кислорода, которые отклонены от этой плоскости поочередно в ту и другую стороны всего на 0,04 Å (т. е. на 0,02 часть длины связей) и образуют вокруг иона уранила почти правильный волнистый шестиугольник. В связи с этим симметрия координационной сферы уранила близка к D_{6h} . Учитывая также в значительной степени ковалентный характер связей U—O(II), гамильтониан, описывающий электронное состояние уранилового комплекса, представляют в виде двух членов:

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{H}_0 + \varepsilon \hat{V}_c, \quad (10.1)$$

где $\hat{\mathcal{H}}_0$ соответствует неприводимому представлению D_{6h} , а \hat{V}_c инвариантен при тех операциях симметрии D_{6h} , которые сохраняются в подгруппе C_3 . ε — малый параметр, характеризующий степень отклонения симметрии координационной сферы уранила от D_{6h} . По-видимому, значение ε порядка отношения величины отклонения атомов от симметрии D_{6h} к величине соответствующих связей, т. е. для НА $\varepsilon \sim 0,04 \text{ Å} / 2,5 \text{ Å} \approx 0,02$, а для УП и УБ несколько меньше. Малость параметра ε дает возможность рассматривать второй член в (10.1) как возмущение и использовать в качестве невозмущенных собственные функции, отвечающие симметрии группы D_{6h} . В общем случае силу осциллятора D_{in}^{jk} и силу вращения R_{in}^{jk} следует записывать в виде матричных элементов²⁰²

$$\begin{aligned} D_{in}^{jk} &= |\langle in | \mathbf{p} | jk \rangle|^2 + |\langle jk | \mathbf{m} | in \rangle|^2, \\ R_{in}^{jk} &= \text{Im} (\langle in | \mathbf{p} | jk \rangle \langle jk | \mathbf{m} | in \rangle); \end{aligned} \quad (10.2)$$

in представляет собою волновую функцию ψ_{in} или ψ_{in}^* для молекулы, находящейся в электронном состоянии i при колебательном числе n ; \mathbf{p} , \mathbf{m} — соответственно электрический и магнитный **) моменты. Если

*) Об этом говорит и независимость гиротропии от дейтерирования, т. е. локализация ее в ионе уранила²⁰².

**) Квадрупольные моменты не учитываются.

пренебречь влиянием ядерных колебаний на \mathbf{p} и \mathbf{m} , то в приближении Борна — Оппенгеймера выражение (10.2) можно записать в виде

$$\begin{aligned} D_{in}^{jk} &= |\langle i0 | \mathbf{p} | j0 \rangle|^2 |\langle n | k \rangle|^2 + |\langle j0 | \mathbf{m} | i0 \rangle|^2 |\langle k | n \rangle|^2, \\ R_{in}^{jk} &= \text{Im} (\langle i0 | \mathbf{p} | j0 \rangle \langle j0 | \mathbf{m} | i0 \rangle) |\langle n | k \rangle|^2. \end{aligned} \quad (10.3)$$

Интеграл перекрытия Франка — Кондона $\langle n | k \rangle$ в этом приближении отличен от нуля, когда прямое произведение представлений двух данных типов колебаний содержит полносимметричное колебание.

Поэтому $R_{00}^{jk} \neq 0$ только для чистоэлектронного перехода и его комбинаций с полносимметричными колебаниями ν_s *), что, как сказано, хорошо выполняется в случае ураниловых кристаллов.

Степень дихроизма определяется отношением R_{00}^{jk}/D_{00}^{jk} и может стать порядка единицы, как видно из (10.3), если

$$\frac{|\langle i0 | \mathbf{p} | j0 \rangle|}{|\langle i0 | \mathbf{m} | j0 \rangle|} \sim 1, \quad (10.4)$$

т. е. если переход разрешен как магнитодипольный и запрещен (в нулевом приближении) как электрический дипольный. В рассматриваемом случае при симметрии D_{6h} параллельные компоненты операторов электрического и магнитного моментов преобразуются как A_{2u} и A_{2g} соответственно. Основное состояние соответствует полносимметричному представлению A_{1g} ; возбужденным состояниям для «флуоресцентной» серии и УФ полосы вблизи 2500 Å приписывается симметрия A_{2g} и A_{2u} соответственно^{195, 198, 200, 201, 203-205}. В таком случае переход $A_{1g} - A_{2g}$ разрешен как магнитодипольный, а $A_{1g} - A_{2u}$ — как электрический дипольный. Понижение общей симметрии до C_3 , т. е. учет слагаемого εV_c в (10.1) приводит к смешиванию состояний различной четности (g и u).

Вычисляя матричные элементы в (10.3) с использованием «возмущенных» волновых функций, авторы^{186, 200} показали, что переход $A_{1g} - A_{2g}$ становится разрешенным и как электрический дипольный, «заимствуя» интенсивность из разрешенного перехода $A_{1g} - A_{2u}$. Вклад интенсивности перехода $A_{1g} - A_{2g}$, обусловленный электрическим диполем, «наведенным» за счет понижения симметрии, составляет $\sim 10^{-5}$ часть интенсивности разрешенного перехода $A_{1g} - A_{2u}$ (лежащего у 2500 Å), т. е. того же порядка, что и интенсивность магнитодипольного перехода. Следовательно, выполняется условие (10.4), что объясняет большую степень КД в НА при малой величине R_i . Для УП и УБ уменьшение R_i , а также и степени дихроизма следует связывать с уменьшением ε и, следовательно, вклада от электрического дипольного перехода. Малые изменения симметрии комплекса, как можно видеть, дают значительные вариации гиротропии. Можно показать, что силы вращения переходов $A_{1g} - A_{2u}$ и $A_{1g} - A_{2g}$ будут пропорциональны ε . Это объясняет параллельность изменения сил вращения полос «флуоресцентной» серии и УФ полосы (см. табл. IV). Исследование вибронных спектров люминесценции подтверждает изложенные соображения^{199-201, 205}. Исследование УБ показало некоторые их особенности^{188, 205}, но полную применимость изложенных общих принципов.

Таким образом, все говорит о том, что гиротропия ураниловых кристаллов имеет молекулярное происхождение. Исчезновение ее в растворе свидетельствует лишь о том, что комплексы теряют асимметрию; если

*) В последнее время нам удалось экспериментально показать, что некоторый очень небольшой, вклад дают и несимметричные колебания; это следует из теории, если учесть, что понижение симметрии влияет и на магнитный момент²⁰².

следы ее и остаются, то происходит рацемизация, так как барьер между изомерами весьма мал (0,02—0,1 Å). Процесс возникновения искаженных комплексов, имеющих асимметрию одного знака, происходит лишь в процессе кристаллизации, причем роль кристаллического поля в основном сводится к деформации комплекса и предотвращению рацемизации. Конечно, межмолекулярные взаимодействия существуют и приводят к ряду тонких экситонных эффектов, которые становятся особенно заметными при 4,2 °К и отчетливо наблюдаются^{178, 181, 182}. Однако это не меняет представлений о молекулярной природе гиротропии. Поиски третьей волны в НА успеха в целом не дали²⁰⁶.

11. СУЛЬФАТ И СЕЛЕНАТ НИКЕЛЯ

Кристалл $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ принадлежит к точечной группе D_4 , имея в элементарной ячейке четыре молекулы, расположенные по спирали вокруг оси 4-го порядка. Эта ось совпадает с оптической осью (рис. 7, а). Симметрия внутри элементарной ячейки — C_4 ^{207, 208}.

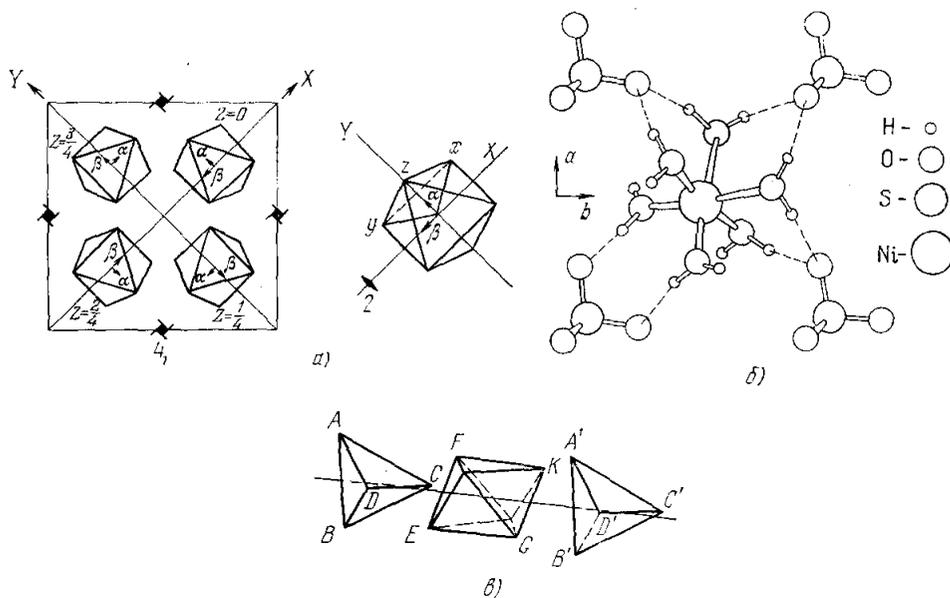


Рис. 7. а) Структура кристалла $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (показаны только октаэдры NiO_6 ; ось z совпадает с оптической осью); б) окружение иона Ni^{2+} и его четыре соседа SO_4^{2-} (проекция на плоскость (001)); в) расположение ближних ионов SO_4^{2-} и октаэдра NiO_6 .

Элементами структуры являются октаэдры NiO_6 ; квазитригональные оси этих октаэдров составляют небольшие (одинаковые) углы с осью C_4 кристалла.

Группировки $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ и SO_4^{2-} (рис. 7, б) связаны между собою водородной связью, причем связи в слоях, перпендикулярных к оси C_4 кристалла, сильнее, чем связи между этими слоями (каждый ион Ni^{2+} имеет четыре ближайших соседа SO_4^{2-} , два из которых принадлежат к его слою, а два — к соседним).

Эти связи несколько деформируют молекулы воды, так что ион $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ имеет симметрию C_2 , так же как и локальное поле в месте иона Ni^{2+} . Оси C_2 для ионов попарно параллельны, а оси пар составляют

угол 90° . Описанное окружение деформирует и октаэдры NiO_6 , однако весьма незначительно (отклонения длин связей от среднего значения не более $0,04 \text{ \AA}$, а углов — не более $\sim 1^\circ$).

Измерения ДВ вдоль оси для сульфата Ni производились в работах ²⁰⁹⁻²¹² (рис. 8), КД — в работах ^{209, 211, 213-216}. В растворах гиротропия

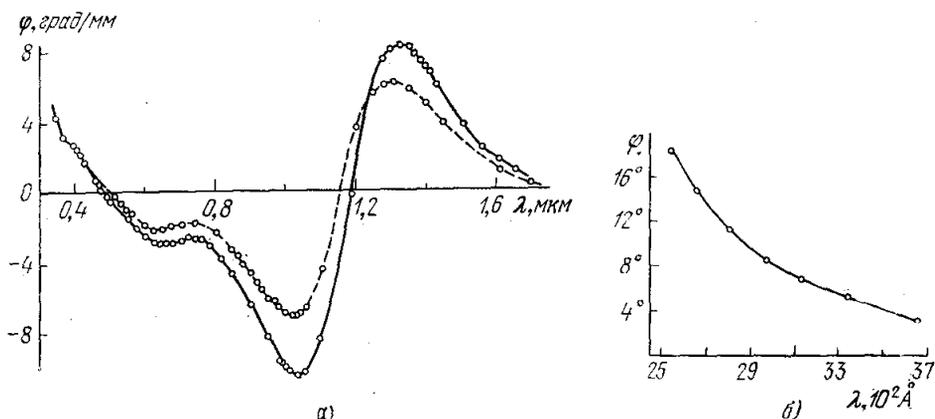


Рис. 8. Дисперсия вращения кристалла сульфата никеля в видимой и ИК области²¹² (а) и в ультрафиолете^{209, 211} (б).

отсутствует (вообще же ОА координационные соединения Ni известны; ср., например, ²¹⁷).

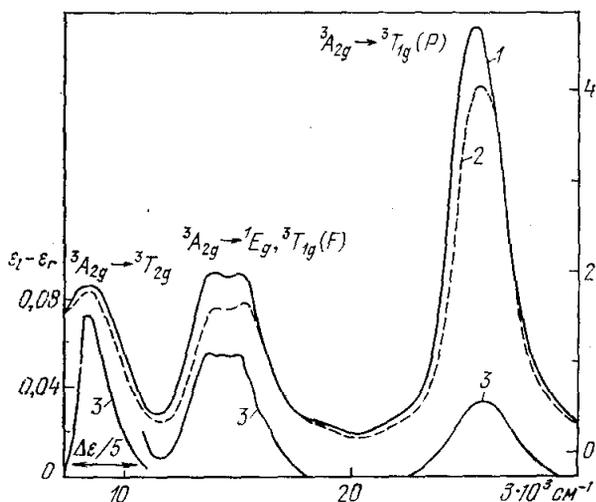


Рис. 9. Циркулярно-дихроичные полосы поглощения сульфата никеля в направлении оптической оси.

$T = 300^\circ \text{ K}$. Колебания перпендикулярно к оси C_4 (1), параллельно оси C_4 (2) и круговой дихроизм (3)²¹⁴.

Спектры поглощения сульфата Ni исследовались в работах ^{214-216, 218, 219}; дихроичны и, следовательно, дают вклад в гиротропию четыре полосы, классификация которых, видимо, общепринята (ср. также ²²⁰⁻²²³).

Они интерпретируются как $3d - 3d$ -переходы в октаэдрическом комплексе Ni^{2+} следующим образом (рис. 9):

- | | |
|--|--------------------------|
| 1) $1,35 - 0,9 \text{ \AA} - {}^3A_{2g} - {}^3T_{2g}$ | $R \cdot 10^{40} = 1,70$ |
| 2) $0,77 - 0,56 \text{ \AA} - {}^3A_{2g} - \left\{ \begin{array}{l} {}^1E_g \\ {}^3T_{1g} \end{array} (F) \right.$ | 0,25 |
| 3) $0,455 - 0,416 \text{ \AA} - {}^3A_{2g} - {}^1T_{2g}$ | 0,07 |
| 4) $0,416 - 0,357 \text{ \AA} - {}^3A_{2g} - {}^3T_{1g} (P)$ | 0,005 |

Эти переходы, запрещенные в электрическом дипольном приближении, становятся разрешенными в поле лигандов (вклад малой деформации октаэдров NiO_6 в дисимметрию поля, вероятно, невелик, но все же заметно отличен от нуля).

Аналогичные полосы, смещенные в сторону низких частот, наблюдаются и в растворе. Учитывая это, сравнительно малую интенсивность полос, а также большое расстояние между ионами Ni ($\sim 7 \text{ \AA}$), разделенными двумя оболочками воды и двумя группами SO_4 , авторы ^{212, 214, 224-226} считают, что основную роль в гиротропии играют возбуждения, локализованные в ионе Ni^{2+} . Предположить здесь эффект передачи через промежуточные частицы ²²⁷ кажется невозможным. Кроме того, все названные авторы считают, что вклад (того же знака) в гиротропию дает мощная полоса в ультрафиолете, положение которой не уточняется (см. ниже).

Таким образом, возникновение гиротропии в кристалле обусловлено отличием симметрии локального поля, действующего на ион Ni^{2+} в кристалле и делающего $d - d$ -переходы оптически активными, от симметрии поля в растворе. Благодаря дисимметрии поля в кристалле и соответствующему искажению скелета комплекса происходит смешивание состояний разной четности. По ^{214, 224} переход 1) ${}^3A_{2g} - {}^3T_{2g}$, магнитно-разрешенный, заимствует электрический момент и интенсивность из упомянутого разрешенного по четности электрического дипольного перехода в ультрафиолете вследствие вибронных взаимодействий и, до некоторой степени, под влиянием статического поля окружения. Эта последняя часть и дает вклад в гиротропию; авторы оценивают его порядка 8% общей заимствованной интенсивности. Они считают, что эффект дает только слагающая $\mathbf{p} \parallel \mathbf{m}$, однако это неочевидно, ибо вклад при данной симметрии может давать и компонента $\mathbf{p} \perp \mathbf{m}$ (см. табл. III).

Переходы ${}^3A_{2g} - {}^3T_{1g}$ и другие заимствуют интенсивности из перехода 1) и того же электрического дипольного перехода; здесь есть некоторая аналогия с уранилами. Вращательные силы переходов по оценкам разных авторов ^{211, 212, 214} различаются, но достаточно близки ($R \sim 10^{-40}$).

На основании изложенной картины в работах ²²⁴ предложен расчет для хромофора $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$, близкий по исходным положениям расчет проведен в работе ²²⁶; в обоих случаях совпадение с опытом удовлетворительное, хотя вибронные взаимодействия численно и не учитывались.

В работе ²¹² и одновременно и независимо в работе ²²⁵ были исследованы кристаллы $NiSeO_4 \cdot 6H_2O$. Их структура изучена менее подробно, однако они, видимо, изоструктурны предыдущим, имея лишь несколько более плотную упаковку и большее искажение октаэдров NiO_6 ; R здесь немного больше.

Контуры кривых ДВ для обоих кристаллов удовлетворительно аппроксимируются формулой типа (7.2), но не (7.1), что также говорит в пользу «молекулярного» происхождения гиротропии. Кристалл $ZnSeO_4$ $d - d$ -переходов не имеет ($Zn^{2+} - 3d^{10}$), изоструктурен предыдущим ²²⁸; поглощение его начинается с 2500 \AA и обусловлено ионом SeO_4^{2-} . Он дает в области $0,33 - 1 \text{ мкм}$ плавную кривую дисперсии, хорошо аппроксими-

руемую формулой типа (7.2) при $\lambda = 1720 \text{ \AA}$ ($R = 22,7 \cdot 10^{-40}$ ед. CGSE); вероятно, это — аналог упомянутой УФ полосы NiSO_4 .

В работах ²²⁵, ²²⁶ исследовались также кристаллы ZnSeO_4 с примесями Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} и смешанные кристаллы $\text{ZnSeO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - \text{NiSeO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. В последнем случае КД зависел линейно от концентрации ионов Ni^{2+} , что является аргументом в пользу «молекулярного» механизма. Результаты для Cu и Co подтверждают изложенные выше выводы.

В работе ²²⁹ у NiSO_4 была обнаружена гиротропная полоса в области 7400 см^{-1} : она приписана магнитодипольно-разрешенному переходу типа ${}^3A_{2g} - {}^3T_{2g}$ между подуровнями иона $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ и возникает из-за возмущения состояния $E({}^3T_{2g})$ внутренним полем и соответствующего расщепления уровня. Гиротропия кристалла $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в области $5000-2000 \text{ см}^{-1}$, связываемая с колебаниями комплексы воды, рассмотрена в гл. 17. К этому же классу симметрии принадлежит парателлуриит TeO_2 ; элементами структуры здесь являются сильно деформированные октаэдры TeO_6 (см. ⁵⁶, ⁵⁷ и ссылки там); подробнее о нем см. в гл. 14.

12. КРИСТАЛЛЫ СИЛЛЕНИТОВ

Изучались кубические кристаллы $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ (I), $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ (II), $\text{Bi}_{48}\text{Ga}_2\text{O}_{75}$ (III), $\text{Bi}_{48}\text{ZnO}_{73}$ (IV) и $\text{Bi}_8\text{TiO}_{14}$ (V), имеющие общую формулу $n\text{Bi}_2\text{O}_3\text{R}_x\text{O}_y$ ($n = 4-24$). Детальное изучение структуры проведено лишь для (II) ²³⁰; он принадлежит к классу T ; эта группа симметрии характерна и для остальных соединений. Ячейка (II) содержит два структурных элемента: атомы германия в центре правильного (расстояния Ge—O равны $1,717 \pm 0,028 \text{ \AA}$) кислородного тетраэдра и гектакоординированные ионы висмута. Пять атомов кислорода вокруг иона висмута образуют неполный октаэдр, длины связей Bi—O в котором изменяются в пределах $2,07-2,64 \text{ \AA}$, а другие два частично координированны $6s^2$ -электронной парой висмута и находятся на расстоянии $3,08-3,17 \text{ \AA}$ ²³¹. Симметрия координации Bi^{3+} близка к C_{2v} , но существенно искажена в сторону C_1 ²³²⁻²³⁵. По этой причине электронные переходы в Bi^{3+} становятся разрешенными — и как электрические, так и магнитодипольные. Естественно, что степень искажения зависит от характера окисла.

ДВ этих соединений в области $0,4-1,0 \text{ мкм}$ измерена в работах ²³⁶⁻²³⁸ (ср. также менее надежные данные ²³⁹, ²⁴⁰). Кривые для соединений (I) — (IV) почти идентичны и заметно различаются лишь вблизи края поглощения; у соединений (V) величина удельного вращения значительно меньше. Изменение температуры в интервале $90-300 \text{ }^\circ\text{K}$ существенного влияния на кривую ДВ не оказывает.

Ход кривых дисперсии при использовании одночленных аппроксимаций значительно лучше передается формулами типа (7.2); значения λ_i , вычисленные с их помощью, лежат в области $0,306$ (I)— $0,381$ (IV) мкм , т. е. согласуются с данными поглощения.

Сравнение спектра отражения Bi_2O_3 и кристаллов силленитов не оставляет сомнений в том, что длинноволновое поглощение следует приписать электронным переходам, локализованным в основном на комплексе Bi^{3+} . Учитывая также, что форма кривой ДВ лучше согласуется с (7.2), и соответствие длин волн, полученных из спектров и по ДВ, можно предположить, что Bi^{3+} выступает в данном случае в качестве «хромофора», дающего основной вклад в гиротропию; при этом величина последней, естественно, зависит от типа окружения. В предположении о «молекулярной» природе ОА можно по формуле (7.2) рассчитать силу вращения R_R , на один ион Bi^{3+} (а точнее, на комплексный ион, по-видимому, — BiO_7).

Полученные значения вращательных сил заметно отличаются для различных соединений, что обусловлено по ²³⁸ неодинаковой степенью асимметрии иона Vi^{3+} в кристаллах; величина R_K имеет порядок, характерный для «молекулярной ОА» ($\sim 10^{-38}$ ед. CGSE), и это свидетельствует о том, что степень асимметрии достаточно велика.

Число координированных с Vi^{3+} атомов кислорода — шесть или семь. Это значит, что каждый атом кислорода связан с двумя или тремя атомами Vi^{3+} , образуя непрерывную полимерную структуру, аналогичную кварцу. Тот факт, что экспериментально межмолекулярные взаимодействия не проявляются в ДВ, может быть обусловлен маскирующим влиянием весьма сильного вклада Vi^{3+} , выступающего в роли «хромофора».

13. НИТРИТ БАРИЯ

Согласно данным работы ²⁴¹ $\text{Ba}(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ имеет шесть молекул в элементарной ячейке. Пространственная группа его предполагалась $D_6^2 - D_6^3$. Из-за большой рассеивающей способности бария в структуре $\text{Ba}(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ было определено положение только атомов Ва. Однако в работах ^{242, 243} по исследованию ИК спектров воды в кристаллогидратах $\text{Ba}(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ba}(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{D}_2\text{O}$ авторы показали, что молекулы воды очень деформированы и два водородных атома молекулы воды занимают неэквивалентные положения. Поэтому оси второго порядка в структуре в действительности отсутствуют. Таким образом, симметрия пространственной группы нитрита бария — C_6 (это доказано в работе ²⁴⁴). Результаты работ ^{245, 246} несколько уточняют детали структуры, однако полностью она до сих пор неизвестна.

Кривые ДВ в направлении оптической оси получены в работе ²⁴⁷; ранее она измерялась ⁵². В спектре поглощения раствора нитрита бария, как и в спектрах растворов большинства нитритов ²⁴⁸, отчетливо заметны три полосы поглощения с максимумами соответственно при $\lambda_1 = 0,354$ мкм, $\lambda_2 = 0,280 - 0,295$ мкм и $\lambda_3 = 0,210$ мкм (рис. 10). Их приписывают иону (NO_2^-) . Спектры поглощения и отражения кристалла NaNO_2 хорошо коррелируют со спектром раствора. Первая полоса с максимумом в области $\lambda \sim 0,35$ мкм, согласно ²⁴⁸⁻²⁵¹, относится к $n \rightarrow \pi^*$ -разрешенному переходу симметрии ${}^1A_1 \rightarrow {}^1B_1$, локализованному на нитрит-ионе (NO_2^-) .

Полосу поглощения вблизи 0,21 мкм большинство авторов относят к разрешенному переходу $\pi \rightarrow \pi^*$ симметрии ${}^1A_1 \rightarrow {}^1B_2$ нитрит-иона. Третья полоса, расположенная между указанными выше в области $\sim 0,28 - 0,295$ мкм, обусловлена запрещенным переходом ${}^1A_1 \rightarrow {}^1A_2$ в том же ионе. Появление этой полосы связано с взаимодействием интенсивности из первого электронного перехода ${}^1A_1 \rightarrow {}^1B_1$ или других электронных

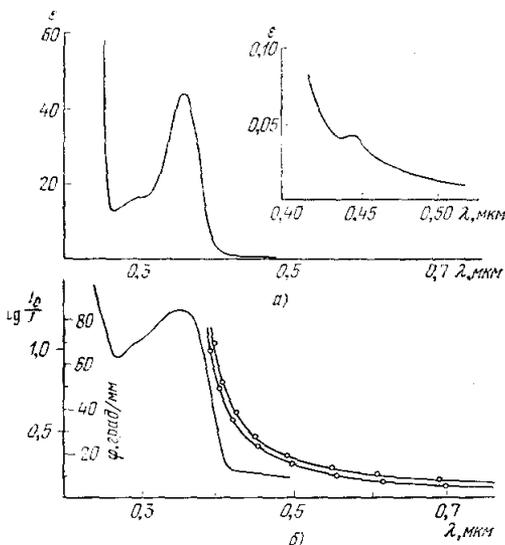


Рис. 10. Спектр поглощения раствора нитрита бария (а), спектр отражения и дисперсия вращения кристалла (вдоль оси) (б) ²⁴⁷.

переходов, лежащих при энергиях $> 50\,000\text{ см}^{-1}$, при колебательном возмущении (асимметричное колебание типа B_2) электронного распределения нитрит-иона. Все рассмотрение в указанных работах проводится в рамках предположения о молекулярной симметрии иона C_{2v} .

Таким образом, природа энергетических состояний NaNO_2 и $\text{Ba}(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ близка в обоих кристаллах и имеет сходство со спектрами растворов, что позволяет относить и полосы поглощения кристалла к указанным электронным переходам. При интерпретации спектров кристаллов нитритов с одновалентным катионом большинство авторов исходит из модели ориентированного газа, т. е. взаимодействием между молекулами в кристалле пренебрегается.

Из рис. 10 видно, что величина вращения резко возрастает в районе $0,4\text{ мкм}$, т. е. вблизи полосы поглощения, обусловленной переходом ${}^1A_1 \rightarrow {}^1B_1$, локализованном на NO_2^- -группе. Таким образом, весьма правдоподобно, что появление гиротропии кристалла нитрита бария связано с электронными переходами группы NO_2^- . Симметрия изолированного трехатомного иона NO_2^- не допускает появления ОА. Поэтому можно предположить, что появление гиротропии в кристалле нитрита бария связано с взаимодействием NO_2^- -групп, дисимметрично расположенных в элементарной ячейке кристалла. Это взаимодействие сравнительно слабо и не обнаруживает себя заметно в бесструктурном спектре поглощения кристалла, но достаточно для появления гиротропии. Так как полная структура неизвестна, о расположении групп NO_2^- в элементарной ячейке можно сделать только некоторые предположения. Вследствие того, что пространственная группа кристалла $\text{Ba}(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ C_6^3 и атомы Ва лежат на оси C_6 , можно предположить, что атомы кислорода различных групп NO_2^- дисимметрично располагаются вокруг атомов Ва с образованием четырехугольника или неполного тетраэдра. Тогда можно ожидать, что важную роль играют именно группировки ионов O^{2-} , в связи с их большой поляризуемостью, значительно превосходящей поляризуемости остальных групп атомов (см. гл. 14 и 16).

Роль молекул воды в гиротропии, в отличие от сульфата и дитионатов (гл. 17), видимо, мала; это следует и из того, что дейтерирование 252 мало меняет параметры решетки и ход дисперсии (рост вращения — всего в 1,05 раза).

Для этого кристалла, где λ_i приближенно известны, есть смысл применить для аппроксимации различные формулы, используя в качестве исходных λ_i , полученные из спектра поглощения растворов; это было сделано в работе 247 с двучленными (для более сильных полос) формулами (табл. V). Значения, вычисленные по (7.1), ближе к опытным, чем для (7.2).

В работе 252 было установлено, что значение дипольного момента перехода, вычисленного по спектру поглощения, по порядку величины

Таблица V

Аппроксимационная формула	$i = 1$			$i = 1, 2$	
	(7.2)	(7.1)	(7.4)	(7.2)	(7.1)
Параметры по:					
A_1, B_1, C_1	1,89	1,39	1,136	1,24	0,247
A_2, B_2	—	—	—	1,17	2,055
λ_1	0,3555	0,3119	0,2989	0,3652	0,3528
λ_2	—	—	—	0,1517	0,2059
q	21,74	90,97	127,46	1,085	0,938

совпадает со значением, полученным по формуле (7.5) для экситонной гиротропии.

На основании всего изложенного можно предполагать, что здесь более вероятно экситонный механизм гиротропии.

14. КВАРЦ

Кварц при комнатной температуре состоит из кристаллов α -модификации (класс симметрии D_3 ; три группы SiO_2 в элементарной ячейке). Элементом структуры являются тетраэдры, в которых один ион кремния связан с четырьмя атомами кислорода, а каждый из последних связан с двумя ионами кремния, осуществляя соединения тетраэдров в цепочку, образующую спираль вокруг оптической оси (рис. 11).

В работе ²⁵³ определялась абсолютная конфигурация левовращающего кварца $-D_3$; он построен из правых спиралей. Это служит примером давно

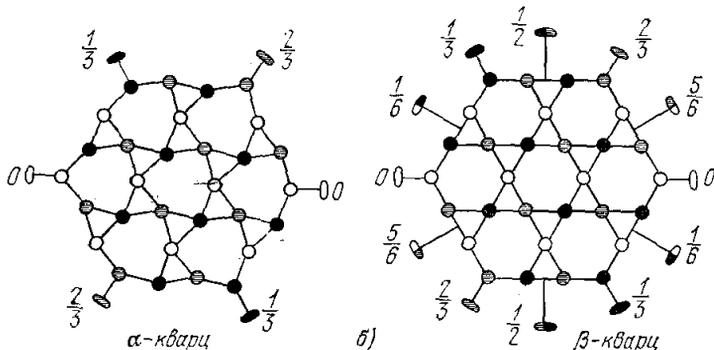
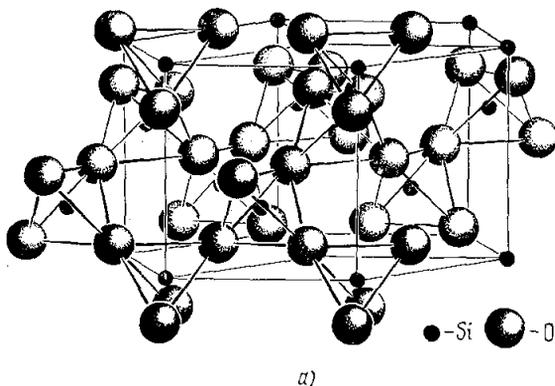


Рис. 11. Структура кристалла α -кварца (а) и структура α - и β -кварца в проекции на плоскость 111 (б).

Светлые кружки — Si, темные — O.

отмеченной ²⁵⁴ эмпирической тенденции, согласно которой структура типа «правого винта» дает по преимуществу левое вращение *) плоскости поляризации.

При $T = 573^\circ$ α -кварц (D_3) переходит в β -модификацию более высокой симметрии D_6 . В этой решетке, согласно ²⁵⁵, можно выделить два структурных элемента — тригональные, спиральные (винтовые оси 3-го порядка) цепочки атомов O одного знака и гексагональные (винтовые оси 6-го порядка) цепочки другого знака с вдвое большим шагом (соответственно на две тригональные — одна гексагональная). В решетке α -кварца также можно выделить две подрешетки атомов O в равном количестве и в неэквивалентных позициях; подрешетки имеют винтовые оси 3-го порядка разных знаков.

*) Направление вращения принято определять, глядя навстречу лучу.

Измерения ДВ α -кварца в направлении оптической оси производились многими авторами в интервале 0,17—4 нм; критическая сводка их дана в работах ²⁵⁶⁻²⁵⁸ (ср. также ²⁵⁹). В работах ²⁶⁰⁻²⁶² методом комбинационного рассеяния была обнаружена гиротропная полоса в области 70 мкм (128 см⁻¹), а в работе ²⁶³ измерено вращение для $\lambda = 300$ мкм. Измерения ДВ для β -кварца (0,25—0,9 мкм) были проведены в работе ⁵³. Измерения в других направлениях производились в работах ^{27, 35}.

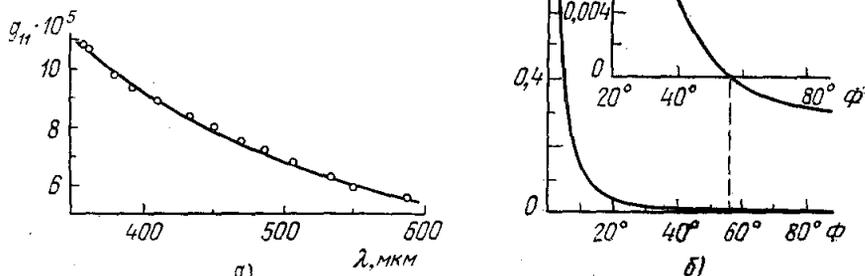


Рис. 12. Дисперсия компоненты тензора гирации g_{11} α -кварца (а) и зависимость эллиптичности K световой волны в кристалле α -кварца от угла Φ между направлением ее распространения и оптической осью (б) ²⁶³.

В работе ²⁷ была измерена эллиптичность как функция направления и рассчитана дисперсия величины g_{11} ($=g_{22}$) (рис. 12).

Предлагался ряд аппроксимаций опытных данных одночленными формулами типа (7.1), (7.2) ^{256, 257}. Однако лучшая точность была получена ²⁵⁷ аппроксимацией

$$\varphi(\lambda) = \frac{127,02476}{\lambda^2 - 0,097902} - \frac{119,77145}{\lambda^2 - 0,095752} - 0,1879,$$

где последний справа член представляет вклад ИК полое *).

В работе ¹⁴² было проведено (табл. VI) сравнение различных формул. Явное преимущество имеют формулы (7.1) и, следовательно (в рамках

Таблица VI

Формула Параметр	(7.2) по 142	(7.1)			(7.4) по 142
		по 142	по 256	по 257	
A	7,2700	—	—	—	—
B	—	7,2010	7,1860	7,2277	—
C	—	—	—	—	6,7103
λ_0	0,12400	0,09258	0,09263	0,09190	0,08398
q	110,60	4,6370	—	—	23,620

данного критерия), представление об экситонном механизме. В последнее время исследован спектр отражения кварца. Обнаружены полосы с максимумами у 1186—1227, 1050—1088, 840—910 и 710 Å ²⁶⁴⁻²⁶⁶; данные раз-

*) Разные знаки и близкие значения λ_i в первых двух членах соответствуют, по мнению авторов, двум упомянутым подрешеткам.

ных исследователей несколько расходятся (рис. 13). Поправок на переход от максимума отражения к максимуму поглощения не делалось; учитывая, что результаты и поправки зависят от чистоты поверхности, ее текстуры и, до некоторой степени, от угла падения (см. ¹³⁹, § 34), положения резонансов следует считать условными, хотя поправки, вероятно, и невелики. Первая полоса идентифицируется всеми авторами как экситонная, следующие — как межзонные переходы (в работе ²⁶⁵ предполагается, что полоса 1050 Å есть наложение двух экситонных полос межзонного перехода). Если учесть, что формула (7.1) пригодна лишь вдали от полосы поглощения, то гиротропию можно связать с указанной экситонной полосой, считая расхождение допустимым. В последнее время даны более

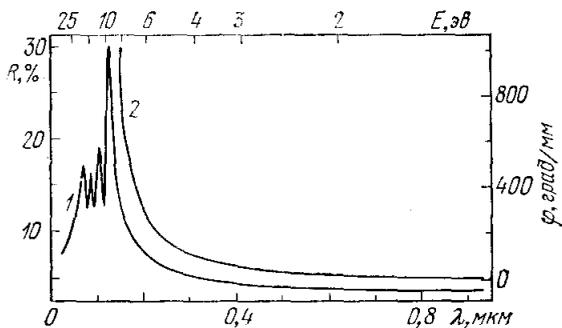


Рис. 13. Спектр отражения α -кварца (1) и его дисперсия вращения (2).

или менее убедительные доказательства экситонного характера полос 1190 и 1050 Å ²⁶⁴. Не входя в обсуждение выбора точных значений λ_i , отметим, что наличие требуемых теорией ³⁰ двух близко расположенных полос разных знаков могло бы быть истолковано как наличие давидовского расщепления, связанного с взаимодействием двух описанных «подрешеток», и объяснило бы преимущество формул типа (7.4). Измерения дисперсии линейного двупреломления были особенно тщательно проанализированы в работе ²⁶⁹; были получены значения $\lambda_1 = 0,092710$ (поляризация перпендикулярна к оптической оси) и $\lambda_2 = 0,093659$ (поляризация параллельна оптической оси); это близко к данным табл. VI (см. ниже).

В некоторых работах делались попытки связать гиротропию кварца с каким-либо молекулярным комплексом. Связь с комплексом SiO_4 мало правдоподобна; немногим более вероятно была бы связь с комплексом $(\text{SiO}_2)_3$, занимающем элементарную ячейку ²⁷⁰. Сила осциллятора линейной дисперсии, полученная в расчете ²⁵⁷, равна 11,9, т. е. соответствует числу «свободных» электронов в таком комплексе; она мало меняется при переходе к плавленному кварцу. Фактор дисимметрии G , равный отношению «силы вращения» к силе осциллятора линейной дисперсии, по порядку величины близок к значениям для ОА молекул. Однако выделение такого комплекса малообоснованно.

При облучении нейтронами и γ -лучами, нарушающими узлы решетки, вращение падает примерно пропорционально числу разрушенных центров ²⁷¹; это могло бы быть доводом в пользу «молекулярного» механизма (однако недостаточно убедительным).

Удельное вращение α -кварца растет с температурой. На рис. 14 сопоставлены удлинение и вращение ^{273, 274}. Видно, что изменение объема дает заметный вклад, но не является единственным фактором, определяющим $d\phi/dT$.

При гидростатическом сжатии изменение ϕ ($\sim 0,232$ град/мм·бар) более заметно, чем при сжатии вдоль оптической оси ^{275, 276} ($-0,170$ град/мм·бар); это указывает на то, что имеются взаимодействия не только между соседними звеньями вдоль спиральных цепочек, как принимает ²⁵⁶, но и между всеми другими, и согласуется с тем, что с химичес-

кой точки зрения все связи в кварце равноценны. Учет одного изменения плотности и здесь недостаточен для объяснения наблюдаемых зависимостей; видимо, имеют место как сдвиг полосы, так и изменение вращательной силы (или давидовского расщепления), вызванные деформацией асимметричных носителей гиротропии *).

Влияние изменения симметрии кристалла и локального внутреннего поля интересно проследить в области $\alpha - \beta$ -превращения, происходящего

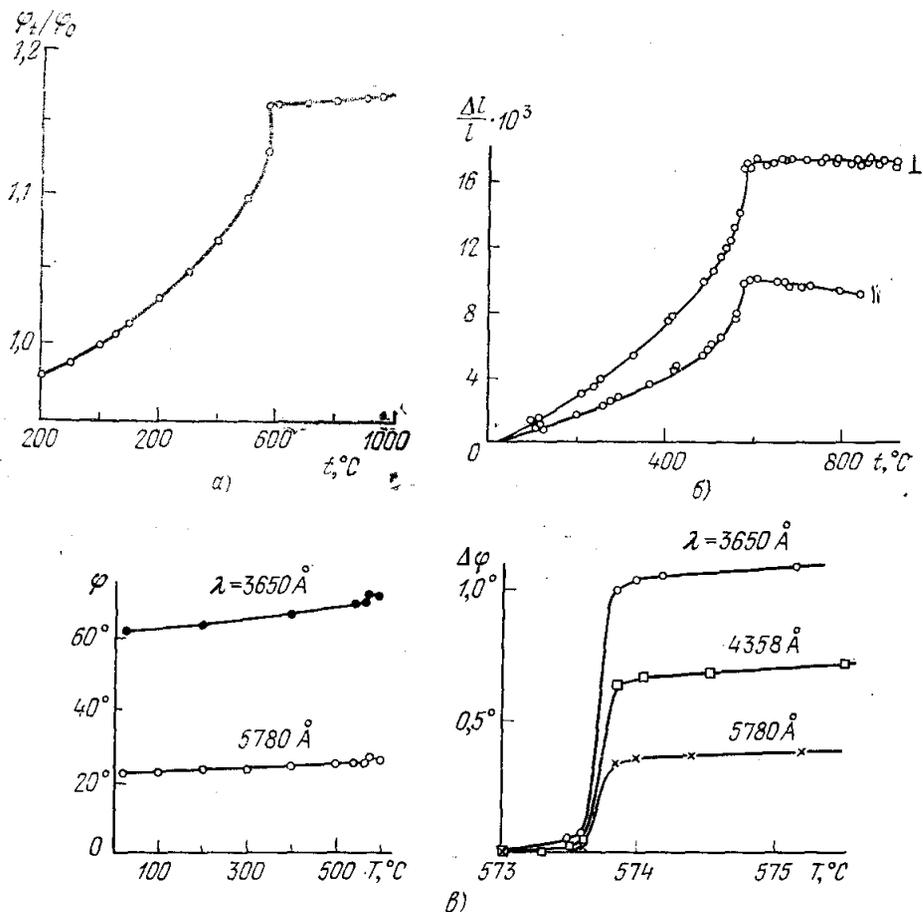


Рис. 14. Изменение вращения кристалла кварца в направлении оси при изменении температуры ⁶⁹ (а), относительные удлинения кристалла в направлениях перпендикулярно и параллельно оси ²⁷³ (б) и подробности изменения вблизи точки фазового превращения ($\Delta\varphi = \varphi_t - \varphi_{573^\circ\text{C}}$) ²⁷² (в).

при $T = 573^\circ\text{C}$; это превращение является переходом второго рода, близким к критической точке Кюри **) (см. рис. 11 и 14) ^{272, 280}. Изменение при самом превращении много меньше изменения при нагреве:

$$\frac{\varphi_{573^\circ\text{C}} - \varphi_{575^\circ\text{C}}}{\varphi_{20^\circ\text{C}}} \sim 1,6 \cdot 10^{-2} < \frac{\varphi_{573^\circ\text{C}} - \varphi_{20^\circ\text{C}}}{\varphi_{20^\circ\text{C}}} \sim 1,5 \cdot 10^{-1}.$$

*) Тензор деформации при гидростатическом сжатии — второго ранга, и всестороннее сжатие менять симметрию кристалла, не может.

**) Впрочем, по ²⁷⁷⁻²⁷⁹ этот переход более сложен.

$d\varphi/dT$ у β -формы также положительно, но меньше, чем у α -формы. То, что гиротропия столь мало меняется при значительном изменении симметрии кристалла, возможно, является косвенным аргументом в пользу принадлежности ее какому-то локальному комплексу (ср. ²⁸¹).

Предпринимались попытки расчета, основанные на модели шести осцилляторов, расположенных в ячейке на местах ионов O^{2-} . Считалось, что ионы не деформированы полем кристалла; запаздывающие взаимодействия и экситонные эффекты не рассматривались. Поляризуемость Si в 30—80 раз меньше, чем у кислорода, и поэтому в расчет не вводилась.

Мнение о существенной роли ионов O^{2-} высказывалось еще Брэггом ²⁸² и в дальнейшем ^{254, 283, 284} применительно к кварцу, а в работе ²⁸⁵ — для группы SeO_3^{2-} (ср. гл. 13). Были получены результаты:

	Теория	Эксперимент
Вращение параллельно оси:		
α -форма	115°	217°
β -форма	236°	252°
вращение перпендикулярно оси:		
α -форма	—	126°
β -форма	115°	—

Для β -кварца вращение перпендикулярно оси не измерялось, но можно предполагать, что оно имеет порядок $\sim 140^\circ$. Расчет весьма чувствителен к выбору положения ионов и для более высокосимметричной формы дает лучшие результаты. Видимо, рассмотрение совокупности ионов недостаточно для решения задачи, следует рассматривать некоторые кислородные «цепочки» со связями.

При исследовании комбинационного рассеяния в кварце в области 100—200 cm^{-1} в работе ²⁸⁰ (см. гл. 17) впервые было получено экспериментальное доказательство существования третьей волны; полный анализ результатов см. в работе ²⁸⁶. Это важный аргумент в пользу экситонного механизма (в этой области). Таким путем можно оценить гиротропию, прямое измерение которой здесь затруднительно.

В случае кварца, как видно, однозначный выбор возможного механизма гиротропии пока труден; более правдоподобным кажется экситонный механизм. Нельзя считать доказанным отсутствие некоторого «молекулярного» вклада, однако с физической и химической точек зрения выделение какого-то изолированного структурного элемента кажется неправомерным.

Структура и характер связей в кристалле TeO_2 , упомянутом в гл. 11, вероятно, несколько напоминает кварц, и можно было бы предположить аналогичный механизм гиротропии. В работах ^{56, 57} проводилась аппроксимация двучленными формулами типа (7.1); однако расчеты авторов данного обзора дали те же значения функционала q и для формул (7.2), (7.3) — это говорит о неоднозначности, подчеркнутой в гл. 8.

15. ТЕЛЛУР И СЕЛЕН

Наличие у них гиротропии было показано для теллура в работе ²⁸⁷ и для селена в работе ²⁸⁸. Здесь рассматривается в основном теллур (оптически активная модификация селена полностью изоструктурна теллуру, а экспериментальные данные ненадежны из-за малого размера и плохого качества кристаллов).

Структура кристалла теллура показана на рис. 15. Класс симметрии его — D_3 ; три атома в элементарной ячейке. Оптическая ось направлена по оси C — оси спиральных цепочек. В правовращающем кристалле направление спиралей левое. Атомы в цепочках связаны ковалентными

связями; между цепочками действуют силы Ван-дер-Ваальса²⁸⁹⁻²⁹². Расстояния между атомами в цепочках много меньше среднего расстояния между атомами соседних цепочек (расстояние в направлении оптической оси между атомами — 1,98 Å, а между атомами соседних цепочек — 3,45 и 4,55 Å). Соответственно анизотропия теллура весьма велика; иначе говоря, решетка весьма диссимметрична. Зонная структура теллура довольно

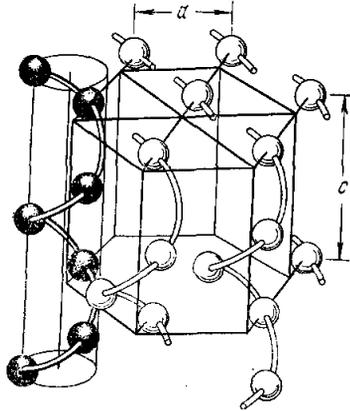


Рис. 15. Структура кристалла теллура.

сложна²⁹³⁻²⁹⁸. В кристалле из состояния s^2p^4 получаются девять зон, каждая из которых двукратно расщеплена из-за спин-орбитального взаимодействия; шесть нижних зон заполнены. Характерно присутствие двух валентных подзон с полностью снятым вырождением; это расщепление обусловлено отсутствием центра симметрии. Расщепление зоны проводимости весьма незначительно.

Измерения в области края поглощения, проведенные в работах^{290, 293, 299, 300}, показывают характерные экситонные пики на склоне в области 0,335 эв ($E \perp c$) и 0,334 эв ($E \parallel c$), т. е. $\sim 3,8$ мкм.

В ряде цитированных работ (см. ³⁰¹⁻³⁰⁴) показано наличие, только при $E \parallel C_3$, характерного пика поглощения у 11 мкм, приписываемого переходу между валентными подзонами. Близко от него расположена полоса поглощения, приписываемая поверхностным уровням³⁰⁵. Поглощение в области $5 < \lambda < 20$ мкм приписывается свободным носителям²⁹⁰. Полоса у 11 мкм вкладывает во вращение вдоль оси не дает, что и понятно, так как в этом случае $E \perp C_3$. Подробности о селене см. в работах^{306, 307}.

Расчет для теллура, проведенный в работах³¹ по теории, предложенной для полупроводников, дает приближенно

$$\Phi = \Phi_{\text{пров}} + \Phi_{\text{вал}} + \Phi_0,$$

где $\Phi_{\text{пров}}$ — вклад зоны проводимости, $\Phi_{\text{вал}}$ — двух валентных зон и Φ_0 — остальных зон; здесь

$$\begin{aligned} \Phi(\omega)_{\text{пров}} &= C_{\text{пров}} \omega_f \{ (\omega_f - \omega - \Delta - c)^{-1/2} + (\omega_f - \omega + \Delta - c)^{-1/2} \}, \\ \Phi(\omega)_{\text{вал}} &= D_{\text{вал}} \omega_f \{ [\omega_f - \omega + ((\omega_f - \omega)^2 - \Delta^2)^{1/2}] - d \}^{-1/2}, \end{aligned}$$

где $\omega_f = E_0/\hbar$, а E_0 — среднее расстояние между экстремумами зоны проводимости и двух ближних валентных зон (расстояние между ними Δ), C, c, D, d — некоторые функции, зависящие от параметров зон и от эффективных масс $m_{\perp}^i, m_{\parallel}^i$ и массы m^* (определяющей вклад взаимодействия зон). Непараболичность зон не учитывалась.

Получено хорошее согласие с опытом при использовании измеренных²⁹⁵ параметров зон, но при эмпирическом подборе Φ_0 и m^* .

16. МОДЕЛЬНЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ И ИХ ПРИМЕНИМОСТЬ

В некоторых случаях составить качественную картину физического механизма гиротропии можно на основании данных о геометрической структуре. В частности, весьма важно выделить тот диссимметричный элемент структуры, который ответствен за возникновение гиротропии. Эмпирические данные кристаллооптики показывают, что наиболее распространенным подобным элементом оказывается винтовая спираль, которой соот-

ветствует винтовая ось симметрии. При этом, даже для качественного анализа, необходима высокая точность структурных данных. В гл. 10 было показано, что смещения атомов на $0,02 \text{ \AA}$ оказывают существенное качественное влияние на ход явлений. Роль малых перемещений элементов структуры видна и на примере хлората и бромата натрия, как и ограниченность модельных методов. Полосы поглощения, ответственные за гиротропию этих, ионных, кристаллов лежат в трудно достижимой области — $\lambda < 2200 \text{ \AA}$ ³⁰⁸.

Кристаллы NaClO_3 и NaBrO_3 принадлежат к классу T^4 , имеют четыре молекулы в элементарной ячейке; симметрия свободной молекулы, вероятно, C_{3v} ^{309–313} (рис. 16). Видно, что ближайшие шесть соседей иона 1 (ион 1

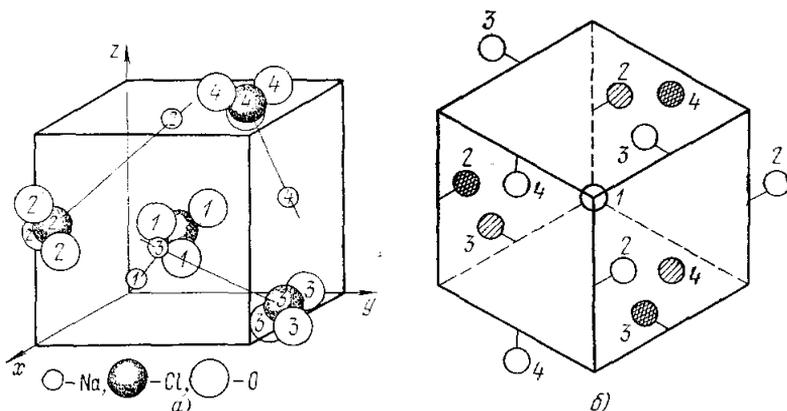


Рис. 16. Структура кристалла NaClO_3 .

а) Схема элементарной ячейки правовращающего кристалла NaClO_3 и левовращающего NaBrO_3 (линия $\text{Na} - \text{Cl}$ — по оси 111) ^{310,311}; б) проекция ячейки на плоскость (111) (показаны только ионы ClO_3^- (одним кружком), двойная штриховка — соседи в ячейке, одинарная — ближние соседи из смежных ячеек, без штриховки — дальние соседи из смежных ячеек).

немного смещен из центра решетки по диагонали) образуют спираль одного знака, а дальние шесть — другого. Для изображения левовращающего изомера оси молекул X_1, X_2 должны быть повернуты на 60° вокруг оси X_3 (оси $\text{Na}-\text{Cl}$, оси C_3 молекулы), т. е. расположение ионов кислорода в нем иное. Кристаллы NaClO_3 с разными знаками вращения имеют разные знаки пьезоэлектрических констант и нелинейных восприимчивостей. Кристалл *l*-бромата изоструктурен *d*-хлорату, т. е. кристаллы хлората и бромата одной абсолютной атомной конфигурации имеют разные знаки оптического вращения (конечно, по одному кристаллографическому направлению). В то же время ряд параметров их различается больше чем можно ожидать для изоморфных структур. Величина вращения с температурой растет, а у бромата немного падает ^{314–315} (возможно, это связано с различным сдвигом края полосы поглощения при нагревании). Все это, наряду с разными знаками вращения, говорит о существенных отличиях во внутренних полях.

Для описания дисперсии вращения предлагались двучленные формулы (7.1) и (7.2) (табл. VII). Как видно, положения полос хлората и бромата близки, а вращательные силы существенно различны. Изменение соотношения последних меняет баланс членов разных знаков. Первая полоса, несомненно, связана с ионом O^{2-} (ср. гл. 14). Таким образом, даже знак вращения не определяется, вообще говоря, геометрией структуры.

Были сделаны попытки качественных расчетов, основанных на той же модели связанных осцилляторов, что и для кварца, и на предположении о том, что вклад в гиротропию вносят только ионы O^{2-} (ср. гл. 14), поскольку их поляризуемость много больше остальных. Экситонные эффекты

Таблица VII

Кристаллы	A_1	A_2	B_1	B_2	λ_1	λ_2	Литература
$NaClO_3$	1,2528	-0,1546	—	—	0,100	0,210	316-318
	—	—	1,2374	0,1355	0,090	0,185	317
$NaBrO_3$	1,449	-1,887	—	—	0,100	0,224	Уточнение
			0,6095	1,0459	0,090	0,200	в 315
							316-318

и запаздывающие взаимодействия не рассматривались. В работах ²⁸⁴ молекула моделировалась одним анизотропным осциллятором, расположенным в центре треугольника *) O_3 . Были получены значения:

	$NaClO_3$	$NaBrO_3$		
$\lambda = 5890 \text{ \AA}$	2573	7182	4047	
$\Phi_{теор} = 30^\circ$	226°	22,1°	71°	
$\Phi_{эксп} = 31,3^\circ$	147,3°	13,9°	72°	

В работе ²⁸³ отдельные ионы O рассматривались как изотропные осцилляторы. Оказалось, что если исходить из определенных рентгенографически положений атомов, то правильный знак вращения получить нельзя ³¹⁰.

Все авторы подчеркивают большую чувствительность результатов расчета, вплоть до знака, к выбору при расчете положения атомов O, в частности к их расположению вокруг осей C_3 молекул. Это видно и из рис. 16: оптические изомеры различаются лишь положениями атомов O (ориентациями треугольников O_3); по-видимому, локальное поле, в котором находятся ионы O, существенно влияет на гиротропию (ср. ³¹⁸, где то же показано для нелинейной восприимчивости).

Добавим к этому, что пренебрежение поляризуемостью хлора, по нашему мнению, недостаточно оправдано. Следует отметить, что возможна и деформация тетраэдров ClO_3 . Так, в кристалле с похожими молекулами $LiIO_3(C_6)$, имеющем ось 6_3 , группы IO_3 лежат в плоскости, перпендикулярной к этой оси, но сами эти группы под действием поля кристалла снижают свою симметрию с C_{3v} до C_3 и становятся, по мнению авторов ⁵⁸, носителями гиротропии.

Касаясь различия хлората и бромата, отметим, что при переходе от Cl к Br сильно меняется поляризуемость ($\beta_{Cl-} = 3,05 \cdot 10^{-24}$ и $\beta_{Br-} = 4,18 \cdot 10^{-24}$), что, вероятно, и обуславливает значительно большую величину B_2 у бромата. Немного меняются и параметры решетки; при низкой сайт-симметрии иона, C_3 , легко могут возникать небольшие изменения

*) Ориентация треугольника для двух антиподов естественно, разная; треугольник — равносторонний ³⁰⁹.

внутреннего поля, которые, согласно предыдущему, достаточны для изменения знака вращения *).

Смешанные кристаллы (6% молекулярных NaBrO_3) давали вращения ^{316, 317} $\varphi' = 0,94 \varphi (\text{NaClO}_3) - 0,6\varphi (\text{NaBrO}_3)$, т. е. с хорошей точностью аддитивное; это, возможно, показывает, что искажения внутреннего поля носят узлокальный характер и что вклады экситонных состояний малы.

Все изложенное в этом примере показывает, что анализ геометрических моделей может быть недостаточен даже для построения качественной

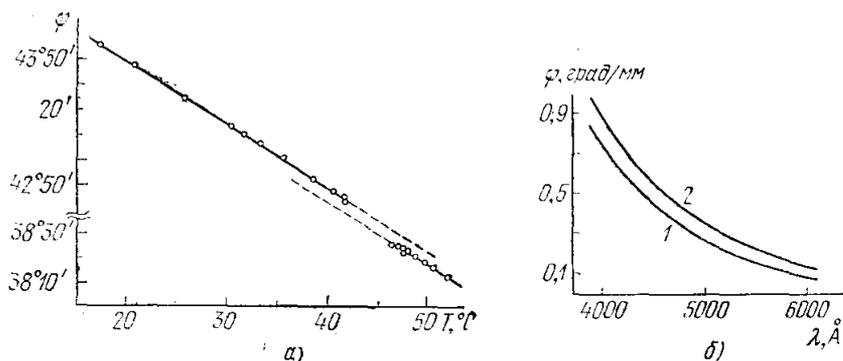


Рис. 17. Политерма вращения камфена при $\lambda = 4358 \text{ \AA}$ (а) и дисперсия вращения (б) жидкости (1) и пластического кристалла (2).

картины, хотя и остается полезным для отыскания «главного» асимметричного элемента **).

Другим примером являются иридий- и родий-триоксалаты калия: $\text{K}_3[\text{Ir}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{I})$, $\text{K}_3[\text{Rh}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{II})$. Они активны и в растворе и в кристалле; при переходе от раствора к кристаллу происходит смещение кривой ДВ ^{52, 322} примерно на 800 \AA . Если оба кристалла состоят из комплексов одного знака, то вращение происходит в одну сторону, хотя винтовые оси симметрии имеют разные знаки. Модельный анализ ^{52, 322, 323} объясняет качественно всю наблюдаемую картину: ионы родия, в отличие от ионов иридия, сгруппированы по два в менее симметричном поле, и межьюнные взаимодействия в парах (того же знака, что и внутрикомплексные) дают больший вклад, чем взаимодействия между парами, определяемые знаком осей.

Влияние координационного упорядочения в плане моделей можно проследить на примере камфена, «пластического кристалла». В нем рентгенографически доказано наличие дальнего порядка — определенной кристаллической структуры, однако имеет место почти свободное вращение молекул ³²⁴⁻³²⁸.

Это вещество обладает ОА в растворе и расплаве, т. е. «молекулярно активно». Активно оно и в пластическом кристалле. В лаборатории авторов были произведены *** измерения политермы для $\lambda = 4358 \text{ \AA}$ и диспер-

*) В работах ^{320, 321} результаты для смешанных кристаллов иные, возможно, из-за наличия дефектов. Видимо, необходимы уточнения.

**) Крайняя чувствительность гиротропии к малым изменениям структуры видна и из того, что φ заметно различаются для кристаллов, выращенных при разных условиях ³¹⁹.

***) Камфен был представлен авторам Г. А. Рудаковым, в измерениях принимали участие В. И. Пермогоров и В. Н. Шамраев; авторы выражают им благодарность.

сии ее при $T = 20^\circ \text{C}$ (пластический кристалл) и 70°C (жидкость-расплав); результаты показаны на рис. 17. Рацемизация здесь места не имеет, ибо изменения ф обратимы; изменение конфигурации молекулы маловероятно, так как межмолекулярные силы здесь очень слабы, изменение плотности также малое. Поэтому остается предположить влияние координационного упорядочения.

17. ГИРОТРОПИЯ, СВЯЗАННАЯ С КОЛЕБАТЕЛЬНЫМИ ПЕРЕХОДАМИ

Гиротропия, вообще говоря, может обуславливаться и колебательными переходами. Это утверждение было высказано еще в работе ² и развито в работе ⁶⁸ (ср. гл. 5 и работы ⁷⁸, ¹⁰⁷, ³²⁷). Колебательные зоны в кристаллах, обладающие заметной шириной, имеют свойства экситонных состояний ³²⁸. Таким образом, здесь может возникнуть как «внутримолекулярная», так и «кристаллическая» гиротропия. Говоря о первой, следует указать, что силы осцилляторов колебательных переходов малы, поэтому оценки (ср. ³²⁹, ³³⁰) предсказывают малые вращения; даже для высокомолекулярных спиральных полимеров можно ожидать сотых долей градуса.

Однако в некоторых случаях, например для молекул димеров дитио-пиперазина, где образуются два связанных и сильно асимметричных осциллятора, все же вычисления предсказывают обнаружимые значения ³³¹, ³³². В работе ³³³ для сильно асимметричных молекул CHDBrCl , CHDTBr , $\text{CCl}^{35}\text{Cl}^{37}\text{BrF}$ в области $1000\text{--}3000 \text{ см}^{-1}$ предсказаны вращения порядка $0,2^\circ$.

Поиски гиротропии, связанной с внутримолекулярными колебаниями, проведенные в работах ³²⁹, ³³⁴, ³³⁵, не привели к успеху. В работе ³³⁵ наблюдается гиротропия у 2 мкм , однако вряд ли она колебательного происхождения.

Как указывалось (гл. 14) ф кварца в области частоты колебаний решетки 128 см^{-1} было оценено авторами ²⁶⁰ порядка 50 град/мм ; таким образом, вклад колебательных частот *) может быть велик, если речь идет о коллективных процессах. Теоретическая трактовка явления как результата расщепления соответствующей экситонной зоны дана в работах ²⁶⁰, ²⁸⁶.

Впервые существование гиротропии кристаллов в области колебательных частот было показано ³³⁶ на кристаллах солей дитионовой кислоты. Из них гиротропией обладают $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_6(\text{I})$, $\text{Rb}_2\text{S}_2\text{O}_6(\text{II})$, $\text{Ca}_2\text{S}_2\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}(\text{III})$, $\text{SrS}_2\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}(\text{IV})$ и $\text{RbS}_2\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}(\text{V})$. Связь в кристаллах — ионная ³³⁷. Структура (I)—(II) (класс D_3) имеет винтовой характер — псевдогексагональную ось 3_1 , причем группы $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$ расположены по несколько деформированной спирали; атомы K(Rb) лежат в плоскости, перпендикулярной оси, т. е. в винтовой структуре участия не принимают (рис. 18).

В дитионате Cs (несмотря на наличие винтовой оси) группы $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$ расположены не по спирали, при прежнем расположении щелочного металла; гиротропия отсутствует, что проверено ³³⁸. То обстоятельство, что ОА в растворе отсутствует и не наблюдается в кристаллах других солей тех классов, где она разрешена (например, $\text{Li}_2\text{S}_2\text{O}_6$, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6$ (класс C_{2v}) и $\text{Cs}_2\text{S}_2\text{O}_6$ (класс D_6)), не позволяет приписать ее отдельному иону $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$. Это видно и из рис. 18, так как группа S_2O_6 в кристалле $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_6$ имеет симметрию D_{3h} (шестигранники кислорода слегка «гофрированы»; ср. гл. 10), а в кристалле $\text{Cs}_2\text{S}_2\text{O}_6$ — симметрию C_{3v} , т. е. в изолированном

*) В работе ²⁶¹ прямо показана циркулярность акустических фононов; П. Д. оптических и акустических ветвей рассмотрена в ²⁶².

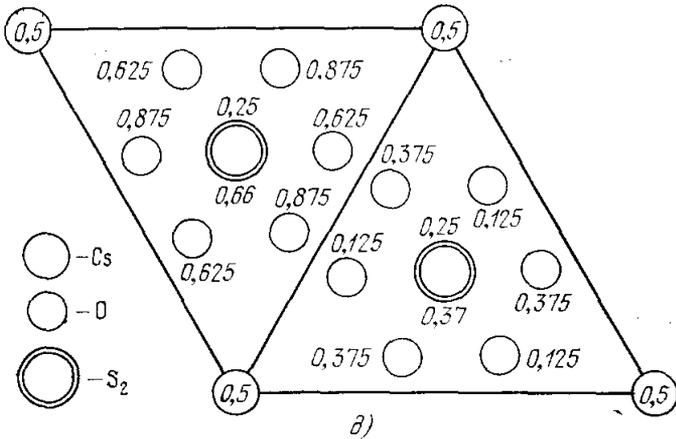
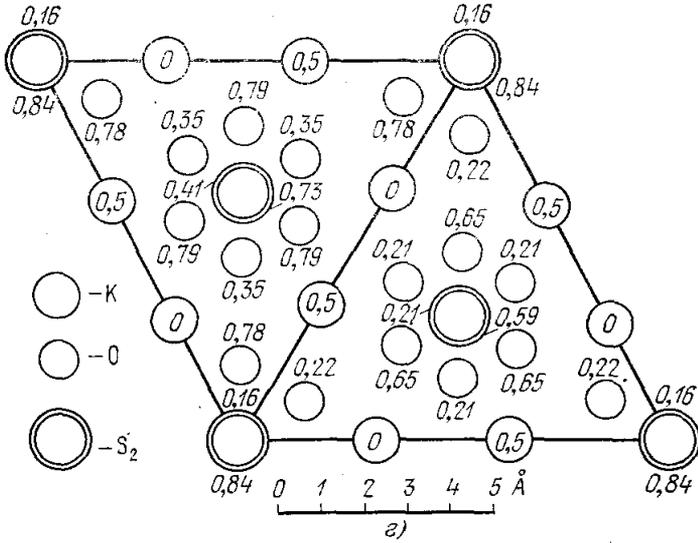
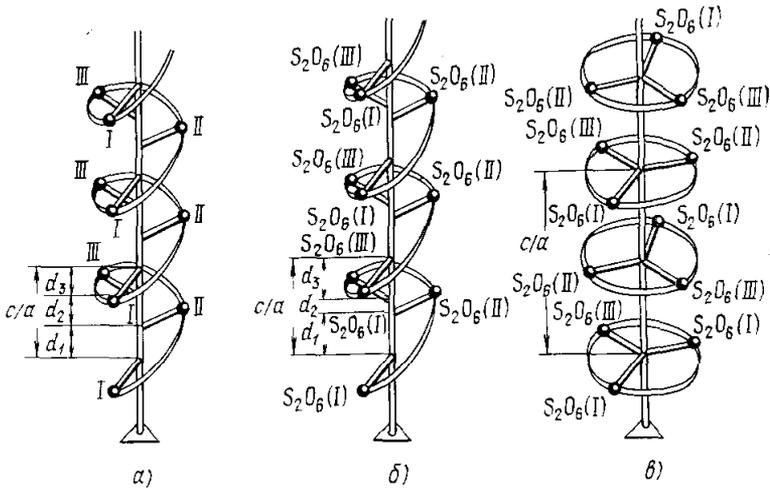


Рис. 18. Структура дитионатов.

Идеальная винтовая ось 3-го порядка (а), квазитригональная ось в дитионате калия ($d_1 = d_2 = 0,278$, $d = 0,088$) (б), дитионат Cs (в) и проекция ячеек на плоскость (001) для дитионатов калия (а) и цезия (б). Цифры — расстояния от плоскости ³³³.

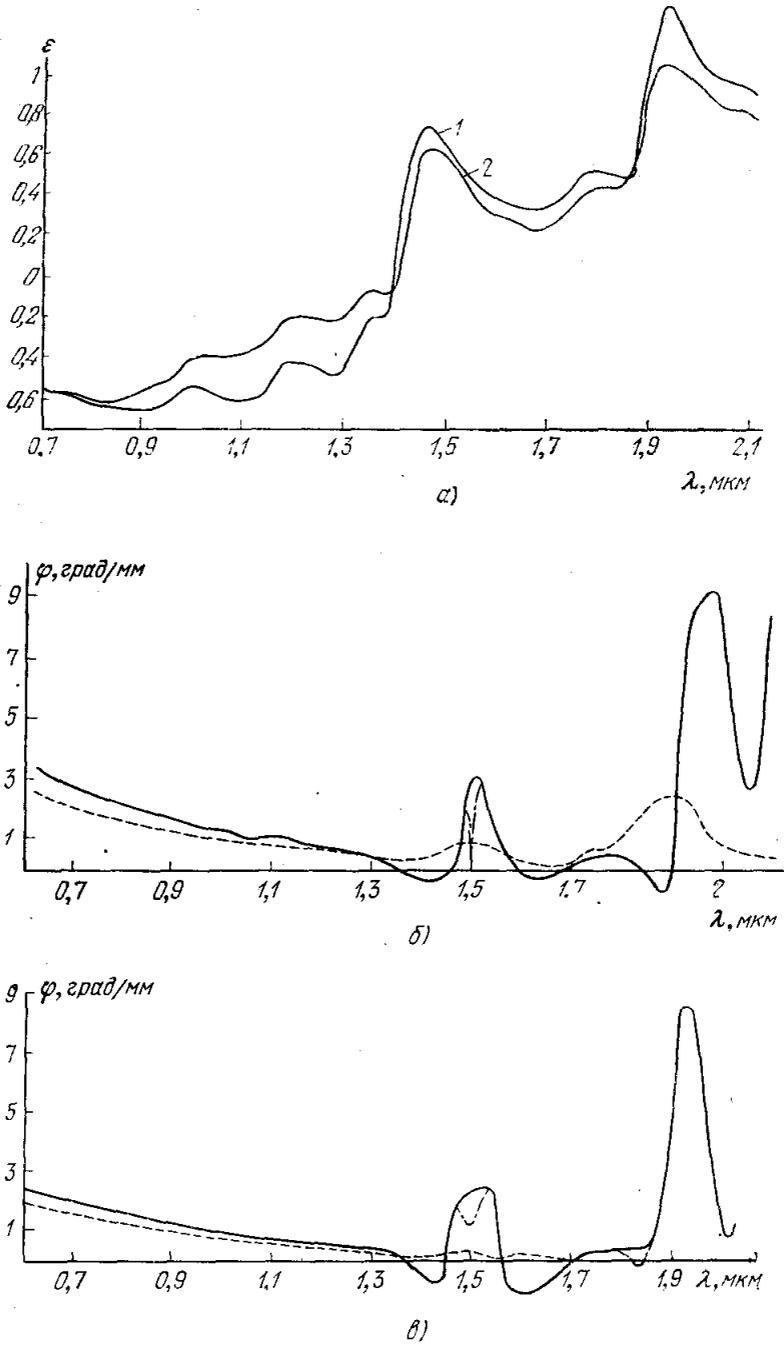


Рис. 19. Поглощение дитионатов (а) стронция (1) и кальция (2), вращения вдоль оси дитионата стронция (б) и кальция (в).

Сплошные кривые — 80° К, штриховые — 300° К.

виде эта группа не может иметь ОА. Здесь может быть сложение очень слабых моментов (ср. первый столбец табл. III) или присутствие экситонных эффектов, что более вероятно (отметим, что сайт-симметрия группы в $K_2S_2O_8$ ниже). Таким образом, в этих кристаллах гиротропию естественно связать с винтовыми цепочками ионов $S_2O_8^{2-}$.

В работах ³³⁸⁻³⁴¹ была измерена ДВ (I) и (II). В инфракрасной области их поглощение начинается с $\lambda > 8$ нм и заметного вклада во вращение не дает. Видимо, полосы, ответственные за вращение, лежат в далеком ультрафиолете: все аппроксимации экспериментальных данных приводят к значениям $\lambda_i = 0,080-0,130$ нм.

Для (III) — (V) структура была определена менее точно ^{340 341}, но в работе ³⁴² было показано, что эти кристаллы относятся к классу D_3 . Здесь имеется винтовая ось 3_1 , однако в винтовой структуре участвуют молекулы воды, а может быть, и катионы.

На рис. 19 показаны ДВ и поглощение для этих кристаллов ³³⁶. В коротковолновой области ход явлений полностью подобен предыдущему, в области же $1,0-2,0$ нм имеются полосы поглощения кристаллизационной воды, классифицированные как обертоны $\nu_2 + \nu_3$ и $2\nu_2 - \nu_1$ колебаний молекулы воды (отсутствующие у безводного дитионата калия). Именно этим полосам соответствуют максимумы вращения у (III) — (IV).

Это показывает, что расположение молекул воды в винтовой структуре приводит к появлению дополнительной гиротропии в этой области, созданной экситонными взаимодействиями, ибо молекулы воды не могут быть «внутренне» активными даже при деформации, состоя из трех атомов. Одновременно это показывает возможность появления гиротропии, связанной с колебательными состояниями.

В последнее время аналогичная гиротропия обнаружена ³⁴⁴ в кристаллах сульфата никеля (см. гл. 11), где на элементарную ячейку приходится 24 молекулы воды, расположенные в спиральной структуре. Авторы интерпретируют полосы ($2-5$ нм, $R_i \sim 7 \cdot 10^{-44} - 1 \cdot 10^{-42}$) как комбинации колебаний ν_1, ν_2, ν_3 с либрационными колебаниями водной подрешетки. При наблюдении по оси вклад дает E -мода оптических фононов, расщепляющаяся в асимметричном поле на две — правую и левую, с разными ω_i ; моменты переходов зависят от k .

Гиротропия в области $1200-1700$ см⁻¹ была наблюдена в комплексе Со с органическим лигандом ³⁴³, однако она, видимо, связана с электронным переходом между компонентами $^4T_{2g} - ^4T_{1g}$ уровня 4F_1 , расщепленного (в тетрагональной координации) из-за спин-орбитальной связи (ср. гл. 11, где аналогичное наблюдается у Ni).

В последнее время весьма значительное вращение (тысячи градусов) обнаружено на колебательных переходах нематических жидких кристаллов при введении в них примесей ОА молекул ³⁴⁵. Видимо, эти дисимметричные молекулы вызывают появление определенной ориентации в матрице и превращают ее в холестерическую; эта упорядоченность в соответствии с соображениями гл. 5 и дает большой эффект.

18. ГИРОТРОПИЯ В СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ФАЗАХ

Среди перечисленных в табл. I классов симметрии семь (именно, $C_1 - C_6, C_s, C_{2v}$) могут обладать и сегнетоэлектрическими свойствами. Из этих классов пять энантиоморфны, т. е. могут существовать в виде инверсионных двойников. Если кристалл монокристаллический, то его гиротропия будет обычной для данного класса симметрии; у полидоменного дело обстоит сложнее. Здесь относительное расположение оптических осей доменов зависит от структуры исходной параэлектрической фазы.

Подробный анализ всех возможных случаев проведен в работе ⁴³ (ср. ³⁴⁶); рассмотрим лишь некоторые примеры.

а) При переходе из centrosимметричных классов в классы $C_1 - C_6$ оптические оси образующихся доменов будут параллельны, антипараллельные домены будут инверсионными двойниками. Если кристалл не униполярен и общие объемы антипараллельных доменов одинаковы, то суммарная гиротропия будет равна нулю. Поляризация электрическим полем будет приводить к появлению активности, переполаризация — к изменению ее знака.

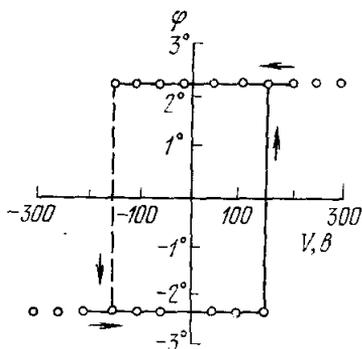


Рис. 20. Кривая «гистерезиса» вращения $5PbO_2 \cdot 3GeO_2$.

б) Похожи явления в гидроселенате лития ⁴³, ³⁵³⁻³⁵⁶.

в) При переходе из неcentrosимметричных классов $D_3 - D_6, O$ в классы $C_1 - C_6$ оптические оси образующихся доменов будут параллельны, но антипараллельные домены будут принадлежать к одной энантиоморфной модификации. Гиротропия не будет зависеть от моноили полидоменности и не будет изменяться при переполаризации. Примером является дикальцийстронций пропионат ($Ca_2Sr[C_2H_5COO]_6$); в сегнетоэлектрической фазе — класс C_4 , в параэлектрической — D_4 ³⁵⁷⁻³⁵⁹; он гиротропен в обеих фазах.

Кристалл исследовался в работах ^{352, 354, 359, 360} (см. рис. 21); было отмечено скачкообразное изменение величины вращения при $T_{\text{прев}} = 8,5^\circ C$

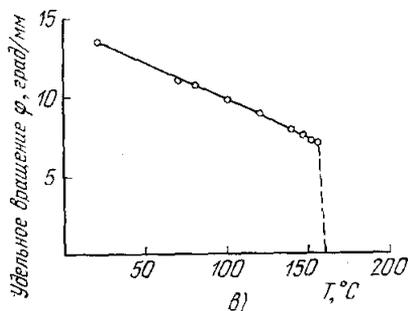
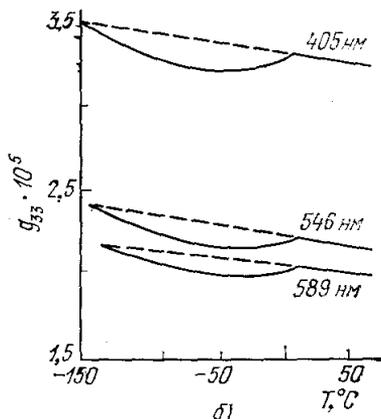
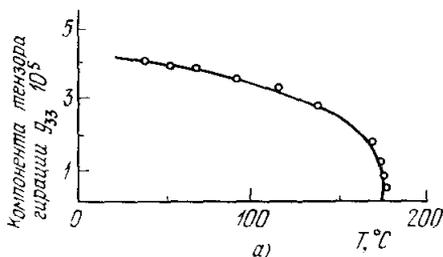


Рис. 21. Зависимость g_{33} от температуры для $5PbO_2 \cdot 3GeO_2$ (а), кальций-стронцийпропионата ³⁵² (б) и нитрата цезия ⁶⁰ (в).

и некоторое изменение вращения при наложении внешнего поля; знак этого изменения зависит от направления поля. Последний результат не согласуется с предсказаниями теории о неизменности вращения при

переполаризации. В работе ³⁵⁴ наблюдалось также изменение вращения со временем, однако механизм ее неясен. Возможно, что исследованный там образец не был монокристаллом и имелись области (не домены), являющиеся разными энантиоморфными модификациями; тогда можно было бы предположить своеобразную рацемизацию.

г) Из кристаллов других типов подробно исследована сегнетова соль ^{346, 361, 362}; экспериментальные данные несколько противоречивы.

д) Интересен пример нитрита натрия NaNO_2 (в сегнетоэлектрической фазе класс симметрии — C_{2v} , структура параэлектрической фазы неизвестна). Переход в класс C_{2v} возможен по ⁴³ из: 1) centrosymmetric классов, 2) классов D_{2d} и T_d . В случае 1) вращение без поля должно отсутствовать, в случае 2) домены будут инверсионными двойниками, но оси их составят угол 90° и будет иметь место значительная эллиптичность. В кристалле, где сегнетоэлектрическая фаза получена путем фазового перехода (кристаллы выращены из расплава ($T_{пл} = 270^\circ\text{C}$) и охлаждены), гиротропии, в согласии с теорией, нет; это говорит, кстати, о первом варианте парафазы.

При выращивании кристалла из раствора при низкой температуре, т. е. прямо в сегнетофазу, доменная структура иная ³⁴⁶, чем это получается при фазовом переходе, и гиротропия наблюдается. Если такой кристалл перевести в парафазу ($T_{перех} = 163^\circ\text{C}$) и охлаждением вернуть в сегнетофазу, то гиротропия, в согласии с теорией, исчезает ⁴⁶.

Явления в нитрате цезия CsNO_3 были исследованы в работах ^{506, 363}; структура его (см. ^{348, 364, 365}) в параэлектрической фазе — O_h , а в сегнетоэлектрической — C_3 . В работе ⁵⁰⁶ измерена гиротропия для отдельного домена, ее ход с температурой и показано, что каждая из осей третьего порядка куба может становиться при переходе в сегнетоэлектрик полярной осью C_3 , как и следует из теории.

Общие закономерности изменения симметрии при фазовых переходах проанализированы также в работе ³⁶⁶; подход там несколько отличен от ^{43, 346}, но результаты аналогичные.

19. МАГНИТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ КРИСТАЛЛЫ. ЖИДКИЕ КРИСТАЛЛЫ

Весьма своеобразны должны быть проявления гиротропии в кристаллах, где тензор γ_{ijk} из формулы (2.3) комплексный. Подобные кристаллы называются магнитоэлектрическими. Свойства симметрии тензоров ϵ , γ и g для этих кристаллов рассмотрены в работах ³⁶⁷⁻³⁷², а классификация и описание ожидаемых оптических эффектов — в работах ³⁷³⁻³⁷⁸. Например, в подобных кристаллах оптические свойства для луча, идущего вдоль оптической оси, должны быть разными в прямом и обратном направлениях. Экспериментального материала здесь нет; по грубым оценкам для известных кристаллов такого типа эффекты должны быть малы.

Весьма значительная гиротропия ряда жидких кристаллов, особенно холестерических (вращение порядка десятков тысяч градусов на миллиметр), вероятно, связана в основном с упорядоченной ориентацией молекул и возникновением особой, например спиралеобразной, структуры — возникновением цепочек молекул, слоев и т. п. ³⁷⁹⁻³⁸¹, ибо в жидкой фазе или растворе вещества дают обычные для органики удельные вращения ³⁸². Кроме «обычной» гиротропии, связанной с дихроичными полосами поглощения молекул и сильно возрастающей при их упорядоченном расположении в мезофазе, возникает «добавочная» гиротропия, связанная с (селективным) брэгговским отражением от молекулярных слоев. Большие размеры и некоторая жесткость структуры молекул не исключают и некото-

рую деформацию их при переходе в мезофазу. Рядом наблюдений установлено, например, что шаг упомянутых спиралей в структуре сильно зависит от температуры (см., например,³⁸³), магнитного поля и т. п. Теория распространения света в подобных структурах рассматривалась в работах³⁸⁴⁻³⁸⁷, гиротропия — в работах³⁸⁸⁻³⁹⁹.

В некоторых нематических и смектических кристаллах гиротропия появляется при наличии примеси какого-либо ОА вещества^{345 393-395}. Известно, что структура жидких кристаллов исключительно чувствительна к примесям; примесь дисимметричных молекул, естественно, дает дисимметричные изменения структуры. Для холестерических структур с несомненностью установлено влияние примесей на шаг спирали³⁹³⁻⁴⁰⁰. Здесь еще весьма много неясного, но несомненно, что на этих объектах можно выяснить и ряд общих проблем гиротропии.

20. ИТОГИ

а) *Проверка общих положений макроскопической теории для прозрачных кристаллов.* В отношении выполнения соображений симметрии, характера распространения волн в кристаллах и их поляризации эксперимент согласуется с теорией. Гиротропия обнаружена во всех классах, где она допустима, кроме C_1 и O .

б) *Экспериментальные исследования распространения волн вблизи резонансов.* Существование третьей волны вблизи резонанса в одном случае экспериментально доказано, но детали явления еще не изучены. Феноменологическая теория для поглощающих анизотропных кристаллов развита неполностью, а имеющиеся для простейших случаев формулы трудны для анализа экспериментальных данных. В особенности это относится к двuosным кристаллам и к одноосным — для направлений, отличных от оптической оси. Еще рано говорить здесь о проверке макроскопической теории, а экспериментальные исследования развиты весьма мало. По-видимому, особо важна разработка теории отражения света гиротропными поглощающими средами, чтобы измерения могли быть проведены в полосах поглощения. Основной задачей эксперимента в п. а) и б) является измерение всех компонент g_{ik} , а не только g_{33} .

в) *Экспериментальная проверка общих положений микроскопической теории.* Анализ экспериментального материала показывает, что в подавляющем большинстве молекулярных, валентных и ионных кристаллов происходит деформация молекул, групп или комплексов; в ряде случаев именно эта деформация и оказывается источником гиротропии. Поэтому расчеты гиротропии в приближении Гайтлера — Лондона иногда оказываются слишком грубыми. В общем случае расчеты следует производить с использованием в качестве базисных функций, учитывающих деформации молекулы полем кристалла и происходящее вследствие этого смешивание состояний любой четности. Роль слабых переходов (в особенности магнитодипольных) в этом случае может стать значительной вследствие взаимодействия интенсивности из близкорасположенных сильных переходов. Теория для молекулярных кристаллов в рамках имеющегося материала согласуется с опытом. Теория гиротропии кристаллов полупроводников, связывающая гиротропию с динамикой свободных носителей, сравнена с опытом на одном объекте; согласие удовлетворительно. Желательно распространение этой теории на более широкий круг объектов.

г) *Выяснение механизма гиротропии в конкретных кристаллах разных типов.* Здесь достигнуто (хотя бы качественное) понимание для ряда соединений. Выяснена роль типичных группировок, выступающих в качестве «хромофоров». Вместе с тем материала для точных теоретических

расчетов еще недостаточно. Схематично можно провести следующее разделение различных механизмов:

1) Гиротропия связана в основном с локализованными возбуждениями. Кристалл образован из ОА в свободном состоянии молекул («молекулярная» гиротропия).

1.1) Молекулы в кристалле практически не деформированы (модель ориентированного газа). Роль кристаллической структуры заключается лишь в отборе изомеров и упорядочении ориентаций молекул. В результате последнего происходит «когерентное» сложение вкладов отдельных молекул; гиротропия существенно отличается от той, которая имеется в неупорядоченных фазах. По-видимому, этот случай практически мало реален (кроме жидких кристаллов). Вместе с тем факторы, перечисленные здесь, несомненно, играют роль и во всех следующих случаях.

1.2) Молекулярные комплексы, ответственные за ОА, возникают только в кристаллическом состоянии (комплексы нестабильны в растворе или расплаве). Роль кристаллического поля заключается в создании или сохранении комплекса и опять-таки в отборе изомеров и предотвращении рацемизации.

1.3) Внутреннее локальное поле кристалла достаточно сильно, чтобы деформировать ОА молекулу, создавая добавочную асимметрию и соответственно меняя гиротропию.

1.4) Кристалл образован из молекул или комплексов, в свободном состоянии не имеющих ОА, но внутреннее поле кристалла достаточно сильно, чтобы деформировать их и сделать активными, понижая симметрию*). Изменения симметрии, вообще говоря, могут происходить и из-за экситон-фоонных и вибронных взаимодействий.

В большинстве случаев (теоретически это не доказано и не оценено количественно) наибольшие эффекты возникают тогда, когда переход разрешен и как электрический дипольный, и как магнитодипольный. Подобная ситуация может возникать или из-за низкой симметрии объекта, или из-за упомянутого смешивания состояний и взаимодействия интенсивностей. Во всех случаях могут иметь место, наряду с сильно локализованными, также и свободные экситонные состояния, дающие в гиротропию свой вклад, добавляющийся к «внутримолекулярному». Четко выделить этот вклад, а тем более оценить его количественно, пока в эксперименте затруднительно.

2) Гиротропия связана с нелокализованными возбуждениями типа свободных экситонов или со свободными носителями; в кристалле отсутствуют индивидуальные центры-молекулы или комплексы, обладающие ОА («кристаллическая» гиротропия). Такая гиротропия обнаружена не только на электронных, но и на колебательных переходах, причем, как правило, удается указать протяженные структурные элементы, во всех пока исследованных объектах типа винтовой спирали («киральные» в более общем плане), которые могут являться носителями гиротропии. Основной вклад принадлежит, вероятно, зонным и экситонным состояниям, связанным именно с указанными структурными элементами.

Здесь имеется прозрачная и далеко идущая аналогия с теорией ОА молекул. Там ОА также может принадлежать отдельной избирательно возбуждаемой функциональной группе внутри молекулы (например, известный в стереохимии «дисимметричный атом углерода») или создаваться полностью делокализованным электронным облаком сопряженных связей, обладающим необходимой дисимметрией (например, гексагелицен).

*) Известно, что сайт-симметрия молекулы всегда равна или ниже симметрии точечной группы кристалла; таблицы сайт-симметрии см. в работе⁴⁰¹.

По-видимому, для кристаллов было бы удобно экспериментально выделить и теоретически разграничить две схемы:

2.1) Элементы «гиротропных структур» связаны между собой определенными химическими (или обменными) сильными связями, отличными от связей между структурами (характерный пример — спиральные цепочки Те). В общей постановке выделенному элементу соответствуют более или менее изолированные энергетические состояния или зоны.

2.2) Случай, когда речь идет об экситонных взаимодействиях между слабозадействующими центрами, расположенными в определенном порядке, совокупность которых лишь выделяется для рассмотрения как элемент структуры. Возможно, что сюда следует отнести взаимодействия между молекулами воды или ионами $S_2O_8^{2-}$, NO_3^- и ClO_3^- .

Существует некоторая корреляция геометрии структуры и характера гиротропии (а иногда и величины вращения). Вместе с тем имеются случаи, когда ничтожного смещения элементов структуры достаточно для изменения не только величины, но даже и знака гиротропии.

д) Несомненно, что выяснение механизма гиротропии или хотя бы выбор одной из существующих моделей невозможны при исследовании лишь дисперсии вращения (и тем более только крыла кривой дисперсии) без параллельных спектроскопических (КД) и др. и рентгеноструктурных исследований.

е) При современном состоянии вопроса весьма рационально исследование изоструктурных кристаллов и кристаллов гомологических рядов. При таком подходе возможно с большой надежностью проследить влияние отдельных факторов.

ж) По-видимому, много ценных сведений общего характера может дать исследование фазовых превращений всех видов в гиротропных средах, когда гиротропия играет роль чувствительного индикатора симметрии упорядочения, ориентации.

з) Помимо самостоятельного интереса, исследование гиротропии представляется мощным орудием для исследования как деталей структуры молекул и комплексов непосредственно в месте расположения их в кристалле, так и структуры кристалла, а также природы энергетических состояний.

и) Видимо, исключительно интересно применение «гиротропного зонда» — внесение в кристалл ОА примесных центров и исследование структуры поля и симметрии окружения по его влиянию на ОА. Не менее широко применимо и введение в гиротропные прозрачные среды селективно поглощающих примесных центров, определенным образом встраивающихся в гиротропные структуры и тем выявляющие их. Вопрос о гиротропии примесных центров в кристалле изучен очень слабо (в отличие от полимеров). Теория ее рассмотрена в работе ⁴⁰² с учетом поглощения; гиротропия коллоидных центров в NaCl обнаружена в работе ⁴⁰³.

Московский физико-технический институт,
Долгопрудный (Московская обл.)

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. E. Hуlleraas, Zs. Phys. 44, 871 (1927).
2. М. Борн, М. Генперт-Майер, Теория твердого тела, М., ОНТИ, 1936.
3. В. М. Агранович, В. Л. Гинзбург, УФН 76, 643; 77, 663 (1962); Кристаллооптика с учетом пространственной дисперсии и теория экситонов, М., «Наука», 1965, сборник «Progress in Optics», Ed. E. Wolf, Amsterdam, North-Holland, ч. 9, 1971, p. 235.

4. В. П. Силин, А. А. Рухадзе, Электромагнитные свойства плазмы и плазмopodobных сред, Атомиздат, М., 1961.
5. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, Электродинамика сплошных сред, М., Гостехиздат, 1957.
6. В. Л. Гинзбург, Распространение электромагнитных волн в плазме, М., Физматгиз, 1960; ЖЭТФ 34, 1593 (1958).
7. А. С. Давыдов, А. А. Еремко, Препринты ИТФ АН УССР, Киев, 73-10Р, 1973; 74-4Р, 1974; УФЖ 18, 1868 (1973).
8. T. M u s h a, Proc. IEEE 60, 1475 (1972) (см. перевод: ТИИЭР 60 (12), 12 (1972)).
9. В. М. Агранович, В. Л. Гинзбург, ЖЭТФ 63, 838 (1972); V. M. A g r a n o v i c h, V. M. Y u d s o n, Opt. Comm. 5, 422 (1972).
10. В. Л. Гинзбург, УФН 108, 749 (1972); V. M. A g r a n o v i c h, V. M. Y u d s o n, Opt. Comm. 9, 58 (1973).
11. Ф. И. Федоров, УФН 108, 762 (1972); Вестн АН БССР, сер. физ.-матем., № 5, 70 (1973); № 1, 48 (1974).
12. В. А. Кизель, Ю. И. Краснов, В. Н. Шамраев, ФТТ 9, 728 (1967); В. Н. Александров, Кристаллография 15, 996 (1970).
13. Б. В. Бокуть, А. Н. Сердюков, Ф. И. Федоров, *ibid.*, стр. 1002; 17, 812 (1972); ЖЭТФ 61, 1808 (1971); ЖПС 20, 677, (1974).
14. Б. В. Бокуть, А. Ф. Константинова, А. Н. Сердюков, Кристаллография 17, 812 (1972); Б. В. Бокуть, А. Н. Сердюков, Ф. И. Федоров, Н. А. Хило, *ibid.* 18, 227 (1973).
15. Л. М. Барковский, *ibid.*, стр. 465; Опт и спектр. 34, 1193 (1973).
16. U. S c h l a g h e s k, Symmetriebeziehungen bei der Optischen Aktivität, Aachen, Springer-Verlag, 1970; Zs. Phys. 258, 223 (1973).
17. Б. В. Бокуть, А. Н. Сердюков, Ф. И. Федоров, Теория оптической активности, Минск, «Наука и техника», 1974.
18. Ф. И. Федоров, Опт. и спектр. 6, 85, 377 (1959); ЖПС 5, 780 (1967); Б. В. Бокуть, Ф. И. Федоров, Опт. и спектр. 6, 537 (1959).
19. Ф. И. Федоров, А. Ф. Константинова, *ibid.* 12, 407, 505, (1962); Б. В. Бокуть, Кристаллография 15, 486 (1970).
20. В. А. Шамбуров, А. Ф. Константинова, Б. Н. Гречушников, *ibid.* 13, 273 (1968).
21. Ф. И. Федоров, Т. Л. Котяш, Опт. и спектр. 12, 298 (1962).
22. Б. В. Бокуть, Кристаллография 6, 671 (1961); 14, 1002 (1969).
23. Б. В. Бокуть, Ф. И. Федоров, Опт. и спектр. 15, 797 (1963); 17, 607 (1964).
24. Ф. И. Федоров, Б. В. Бокуть, А. Ф. Константинова, Кристаллография 7, 910 (1962).
25. И. Р. Иванов, А. Ф. Константинова, *ibid.* 15, 490, (1970).
26. Б. В. Бокуть, Ф. И. Федоров, Опт. и спектр. 9, 636 (1960); А. М. Гончаренко, *ibid.* 14, 94 (1963).
27. А. Ф. Константинова, Н. Р. Иванов, Б. Н. Гречушников, Кристаллография 14, 283 (1969); А. Ф. Константинова, Б. Н. Гречушников, *ibid.* 18, 470 (1973).
28. Ф. И. Федоров, Б. В. Бокуть, Опт. и спектр. 7, 558 (1960).
29. О. С. Мергелян, Изв. АН Арм. ССР, сер. физ.-матем. 15, 75 (1962); 16, 37 (1963).
30. В. М. Агранович, Теория экситонов, М., «Наука», 1962.
31. а) Г. Л. Бир, Г. Е. Пикус, Симметрия и деформационные эффекты в полупроводниках, М., «Наука», 1972, § 36; б) Е. Л. Ивченко, Г. Е. Пикус, ФТТ 16, 1, 967 (1974); сборник «Доклады I коллоквиума по модуляционной спектроскопии полупроводников (Сухуми, 1973 г.)», Киев, «Наукова думка», 1974, стр. 11.
32. В. М. Агранович, В. Л. Гинзбург, ЖЭТФ, 61, 1428 (1971).
33. Д. Най, Физические свойства кристаллов, М., ИЛ, 1960.
34. R. D i s c h, D. S v e r d l i k, J. Chem Phys. 47, 2137 (1967).
35. G. S z i v e s s y, G. H a n d b, Phys. 20, 635 (1928); G. S z i v e s s y, G. M ü n s t e r, Ann. d. Phys. (Lpz) 5, 891 (1929); 20, 703 (1934); M. B r u h a t, P. G r i v e t, J. Phys. et Radium 6, 12 (1935); 7, 12 (1936).
36. J. C h a m p r i o n, G. M e e t e n, M. T e n c h, J. Phys. D5, 510 (1972).
37. В. М. Агранович, ФТТ 11, 1650 (1969).
38. А. С. Давыдов, ЖЭТФ 43, 1832 (1962).
39. Y o h - H a n P a o, J. O n s t a t t, Intern. J. Quantum Chem. 3, (1969) (Proc. of the 3rd Symposium on Quantum Chemistry) 119.
40. M. V. H o b d e n, Acta Cryst. A24, 674, (1968); Nature 220, 781 (1968).
41. M. V. H o b d e n, Nature 216, 678 (1967); Acta Cryst. A25, 633 (1969).
42. В. T e l l, I. S h a y, H. K a s p e r, Phys. Rev. B4, 4455 (1971); B6, 3008 (1972).

43. Л. А. Шувалов, Н. Р. Иванов, Кристаллография 9, 363 (1964); Н. Р. Иванов, Л. А. Шувалов, А. В. Миренский, Г. Д. Шнырев, *ibid.* 12, 307 (1967).
44. С. П. Козырев, А. Б. Гильварг, Б. Н. Гречушников, Н. В. Белов, *ibid.* 18, 1292 (1973).
45. D. Rogers, *Nature* 171, 929 (1953).
46. Mao-Jin Chern, R. Phillips, *J. Opt. Soc. Am.* 60, 1230 (1970).
47. В. Б. Татарский, Кристаллография 9, 451 (1964).
48. Landolt-Bornstein, *Physikalische und Chemische Tabellen*, 6. Aufl., Bd. 2, Teil 8, Optische Konstanten, В., Springer-Verlag, 1968-1967, S. 434-443.
49. M. Madhava, *Current Sci. India* 40, 288 (1971).
50. а) Н. Iwasaki, S. Miyasawa, Н. Koizumi, K. Sagie, N. Nuzeki, *J. Appl. Phys.* 43, 4907 (1972); б) В. И. Бурков, И. Н. Иванова, В. А. Кизель, В. И. Пахомов, Г. М. Сафронов, Г. С. Семин, Кристаллогр. 19, 683 (1974).
51. В. Ayrault, F. Lefin, Н. Langlais, Y. Toudic, I. Palmier *Opt. Comm.* 5, 239 (1972); *Phys. Stat. Sol.* b60, 809, 821 (1973); *Phys. Stat. Sol.* a17, 665 (1973).
52. N. Tourgy, J. Mathieu, *Bull. Soc. fr. miner. et crist.* 82, 340 (1959).
53. В. А. Кизель, Ю. И. Красилов, В. Н. Шамраев, *Опт. и спектр.* 17, 863 (1964).
54. В. А. Кизель, В. Н. Шамраев, *Тр. МФТИ*, № 1, 39 (1970).
55. D. Fontaine, I. Billard, *C. R. Ac. Sci.* B270, 288 (1970).
56. N. Uchida, S. Miyasawa, S. Saito, *J. Phys. Soc. Japan* 28, 800 (1970).
57. N. Uchida, *Phys. Rev.* 4, 3736, (1971).
58. З. Б. Перекалина, Г. С. Добржанский, И. А. Шпилько, Кристаллография 15, 1252 (1970); З. Б. Перекалина, Н. Л. Смирнова, Г. С. Добржанский, И. А. Шпилько, *ibid.* 18, 852 (1973).
59. М. А. Новиков, С. С. Фридман, И. Г. Яворовский, *Изв. вузов (Радиофизика)* 15, 308 (1972).
60. З. Б. Перекалина, Л. М. Беляев, А. Н. Климова, Кристаллография 13, 1110 (1968).
61. G. Ranganath, S. Ramaseshan, *J. Opt. Soc. Am.* 59, 1229 (1969).
62. S. Bhagavantam, *Proc. Ind. Ac. Sci.* 73, 269 (1971).
63. R. Chang, *J. Appl. Phys.* 40, 3659 (1969).
64. В. С. Львов, *ФТТ* 9, 1273 (1967).
65. Р. А. Власов, А. Н. Сердюков, *Вестн АН БССР, сер. физ.-матем.*, № 5 80 (1973).
66. М. В. Волькенштейн, *Молекулярная оптика*, М. — Л., Госгехиздат, 1951.
67. D. Caldwell, H. Eyring, *The Theory of Optical Activity*, New York-London — Sydney — Toronto, Wiley-Interscience, 1971.
68. J. Mathieu, *Handb. Phys.* 28, 333 (1957).
69. T. M. Lowry, *Optical Rotatory Power*, N. Y. Dover Publ., 1964.
70. К. Джерасси, *Дисперсии оптического вращения*, М., «Мир», 1969; Г. Снатцке, *Дисперсия оптического вращения и круговой дихроизм в органической химии*, М., «Мир», 1970.
71. Л. Веллюз, М. Легран, М. Грожан, *Оптический круговой дихроизм*, М., «Мир», 1967.
72. L. Velluz, *Bull. Soc. chim. France*, Nr. 5, 1785 (1975).
73. P. Grabbe, *Optical Rotatory Dispersion and Circular Dichroism*, San-Francisco, Holden-day, 1965; Masson Paris, 1968; А. К ра б б ё, *Применение хироптических методов в химии*, М., «Мир», 1974.
74. H. Eyring, Han-Chung Lin, G. Caldwell, *Chem. Rev.* 68, 525, (1968).
75. *Proc. Roy. Soc.* 297, No. 1448 (1967) (discussion).
76. S. Mason, *Quart. Rev. Chem. Soc. (L.)* 15, 287 (1961); 17, 20 (1963).
77. C. Deutsche, D. Lightner, R. Woody, R. Moskowitz, *Ann. Rev. Phys. Chem.* 20, 407 (1969).
78. H. De Voe, *J. Chem. Phys.* 41, 393 (1964); 43, 3199 (1965).
79. H. Namека, *Ann. Phys. (N. Y.)* 26, 122 (1964); *J. Chem. Phys.* 41, 3612 (1964).
80. H. Namека, *ibid.* 36, 2540; 38, 2090 (1963).
81. Tai-Gup-Chang, *ibid.* 45, 625 (1966).
82. I. Tinoco, *Adv. Chem. Phys.* 4, 113 (1962).
83. W. Maaskant, *Optical Anisotropics of Molecules*, Amsterdam, North-Holland, 1963.
84. R. Terwiel, P. Mazur, *Physica* 30, 625, 1027, 1038 (1964).
85. М. В. Волькенштейн, К. В. Константиновичус, *Опт. и спектр.* 23, 74, 80 (1967).

86. A. Liehr J. Phys. Chem. 68, 3629 (1965); J. Arrequist, J. Chem. Phys. 58, 425 (1973).
87. W. Maaskant, Z. Oosterhoff, Mol. Phys. 8, 319 (1964).
88. H. Gervais, J. de Chim. Phys. (P.) 66, 1292 (1969).
89. G. Woolley, Mol. Phys. 22, 555 (1971).
90. M. Stephen, Proc. Cambr. Phil. Soc. 54, 81 (1958); E. Power, T. Thirunamachandran, J. Chem. Phys. 55, 5322 (1971); G0, 3695 (1974).
91. P. Atkins, L. Barron, Proc. Roy. Soc. A304, 303, A306, 119 (1968); P. Atkins, R. Woolley, Proc. Roy. Soc. A314, 251 (1970).
92. P. Atkins, M. Miller, Mol. Phys. 15, 491, 503 (1968).
93. H. Nakano, H. Kimura, J. Phys. Soc. Japan 27, 519 (1969).
94. O. Weigang, J. Chem. Phys. 37, 673 (1962).
95. S. Lin, *ibid.* 54, 1177 (1971).
96. W. Moffitt, A. Moscovitz, J. Chem. Phys. 30, 648 (1959); O. Weigang, *ibid.* 43, 3609 (1965); R. Kingbiel, H. Eyring, J. Phys. Chem. 74, 4543 (1970).
97. D. Caldwell, J. Chem. Phys. 51, 984 (1969).
98. B. K. Singh, O. N. Perti, Optical Activity and Chemical Constitution, N. Y., Asia Publ. House, 1963; E. Ruch, et al., Angew. Chem. 85, 10, 21 (1973).
99. D. Urry, Ann. Rev. Phys. Chem. 19, 477 (1968).
100. J. H. Brewster, сборник «Topics in Stereochemistry», v. 2, Ed. N. Allinger and E. Eliel, N. Y., Interscience, 1967, p. 1.
101. G. Briegleb, E. Kuball, Angew. Chem. 76, 228 (1964); G. Briegleb, H. Kuball, K. Henschel, W. Eyring, Ber. Bunsen Ges., Phys. Chem. 76, 101 (1972).
102. G. Grinter, S. Mason, G. Vane, Trans. Farad. Soc. 60, 285 (1964).
103. K. Andersen, S. Colonna, C. Stirling, J. Chem. Soc. (Chem. Comm.), No. 18, 645 (1973).
104. W. Mason, Crystal Physics of Interaction Processes, Academic Press, N. Y.—L., 1966, Ch. 8.
105. А. С. Давыдов, Теория молекулярных экситонов, М., «Наука», 1968.
106. Р. Нокс, Теория экситонов, М., «Мир», 1966.
107. Ying-Nan Chiu, J. Chem. Phys. 70, 5336 (1969); 72, 1042 (1970).
108. A. Buckingham, M. Dunn, J. Chem. Soc. (a), 1988 (1971).
109. N. Gö, J. Chem. Phys. 43, 1275 (1965); J. Phys. Soc. Japan 23, 88 (1967).
110. М. П. Кручек, Опт. и спектр. 36, 595 (1973).
111. А. И. Квитайгородский, Молекулярные кристаллы, М., «Наука», 1971.
112. J. Robertson, H. Shearer, A. Sim, D. Watson, Ac. Cryst. 15, 1 (1968).
113. А. И. Ривкинд, Письма ЖЭТФ 11, 18 (1970).
114. L. Barron, Mol. Phys. 23, 1027 (1972).
115. V. Grignard, Traite de chimie Organique, v. 1, P., Masson, 1947, p. 843, 935.
116. Э. Илиэл, Основы стереохимии, М., «Мир», 1971.
117. D. Craig, E. Power, T. Thiruchandran, Proc. Roy. Soc. A322, 165 (1971); D. Craig, L. Dissado, *ibid.*, A325, 1; J. Phys. CC7, 463 (1974).
118. D. Chan, P. Ch. Richman, Phys. Lett. 16, 287 (1972).
119. D. Chan, R. Richman, Mol. Phys. 25, 1475 (1973).
120. А. П. Терентьев, В. М. Потанов, Усп. хим. 26, 1152 (1957); Е. И. Клабуновский, Асимметрический синтез, М., Госхимиздат, 1960.
121. J. Kabaayashi, N. Yamada, J. Phys. Soc. Japan 17, 876 (1962).
122. W. V. Theilacker, в книге: R. Houben-Weyl, Die Methoden der Organischen Chemie, Bd IV, Stuttgart, Springer-Verlag, 1955, 509. S.
123. W. Meyerhoffer, Gleichgewicht der Stereoisomeren, B., Springer-Verlag, 1906.
124. A. Markwald, W. Noldе, Chem. Ber. 42, 1583 (1909).
125. Ю. А. Пешин, сборник «Современные проблемы физической химии», т. 1, М., Изд-во Моск. ун-та, 1968.
126. Е. Элиэл, Н. Аллинджер, С. Энжигал, Г. Моррисон, Конформационный анализ, М., «Мир», 1974.
127. J. Mathieu, A. Gouteron-Vaissermann, C. R. Ac. Sci. B274, 880 (1972); J. Raman Spectr. 1, 47 (1973).
128. Ю. А. Цвирко, ЖЭТФ 38, 1615 (1960); ФТТ 5, 1498 (1963).
129. Ю. А. Цвирко, Н. А. Толмазина, ФТТ 3, 1393 (1961).
130. C. Deutsche, J. Chem. Phys. 52, 3703 (1970).
131. а) Т. Като, I. Tsujikawa, T. Murai, J. Phys. Soc. Japan 34, 763 (1973); б) R. Kubo, *ibid.* 12, 570 (1957).
132. C. Bush, J. Brams, J. Chem. Phys. 46, 79 (1967).

133. R. Harris, *ibid.* **43**, 959 (1965); M. Philpott, *ibid.* **56**, 683 (1972).
134. I. Snir, I. Shellmann, *J. Phys. Chem.* **77**, 1653 (1973).
135. V. Vysin, *Proc. Phys. Soc.* **87**, 55 (1966), *Opt. Comm.* **1**, 307 (1970).
136. V. Vysin, V. Janku, *Phys. Stat. Sol.* **25**, 103 (1968); *Opt. Comm.* **3**, 308 (1971); **7**, 36 (1973).
137. V. Janku, *Acta Univ. Palack. Olomouc (Fac. Rerum Nat.)* **24**, 77 (1967); *Opt. Acta* **16**, 225 (1969).
138. V. Hubl, *Jemna mech. a opt. (Präha)* **18**, 6 (1973).
139. В. А. Кизель, *Отражение света*, М., «Наука», 1973.
140. G. Agarwal, D. Pattanyak, E. Wolf, *Phys. Rev. Lett.* **27**, 1022 (1971).
141. G. Agarwal, D. Pattanyak, E. Wolf, *Opt. Comm.* **4**, 255, 260 (1971).
142. В. И. Бурков, В. В. Иванов, В. А. Кизель, Г. С. Семин, *Опт. и спектр.* **37**, 740 (1974); *Тр. МФТИ*, № 5, 4 (1974).
143. P. Sureton, C. Le Fèvre, R. Le Fèvre, *J. Chem. Soc.*, 4447 (1961).
144. C. Brown, R. Sadanaga, *Acta Cryst.* **18**, 158 (1964).
145. R. Claus, H. Nacker, H. Schorrtter, I. Brandmüller, *Phys. Rev.* **187**, 1128 (1969).
146. A. Ramdas, S. Solin, *Phys. Rev.* **174**, 1069 (1968).
147. В. А. Кизель, Ю. И. Красилов, В. Н. Шамраев, сборник «Спектроскопия твердого тела», вып. IV., Л., «Наука», 10, 1969, стр. 85.
148. В. А. Кизель, Ю. И. Красилов, В. Н. Шамраев, *Опт. и спектр.* **17**, 863 (1964).
149. N. Choudhury, M. El-Sayed, *J. Chem. Phys.* **47**, 1133 (1967).
150. D. Fontaine, J. Billard, *C.R. Ac. Sci.* **B270**, 288 (1970).
151. J. Shellmann, *J. Chem. Phys.* **44**, 55 (1966); *Accounts Chem. Res.* **1**, 144 (1968).
152. P. Stiles, *Nature (Phys. Sci.)* **232**, 107 (1971).
153. M. Stephen, *Proc. Cambr. Phil. Soc.* **54**, 81 (1958).
154. L. Barron, *Nature (Phys. Sci.)* **238** (5358), 17 (1972).
155. E. Höhn, O. Weigang, *J. Chem. Phys.* **48**, 1127 (1968).
156. С. Мидзусима, *Строение молекул и внутреннее вращение*, М., ИЛ, 1957.
157. N. Choudhury, S. Bera, R. Mukherjee, *J. Chem. Phys.* **51**, 754 (1969).
158. В. И. Бурков, В. А. Кизель, Ю. И. Красилов, В. Н. Шамраев, *Опт. и спектр.* **23**, 236 (1967).
159. Н. А. Щеглова, Д. Н. Шигорин, М. В. Горелик, *ЖФХ* **39**, 839 (1965).
160. A. Heller, F. Wassermann, *J. Chem. Phys.* **42**, 949 (1965).
161. N. Filipescu, W. Sager, *J. Phys. Chem.* **68**, 3324 (1964).
162. H. Backstrom, K. Sandros, *Acta Chem. Scand.* **14**, 48 (1960).
163. Б. И. Степанов, В. П. Грибковский, *Введение в теорию люминесценции*, Минск, Изд-во АН БССР, 1963.
164. А. А. Авдеенко, Т. Л. Добровольская, В. К. Доброхотова, Р. А. Кульчицкий, Ю. В. Набайкин, В. Г. Тищенко, *Изв. АН СССР, сер. физ.* **36**, 963 (1972).
165. В. Л. Ермолаев, *УФН* **80**, 3 (1963).
166. D. Morantz, A. Wright, *J. Chem. Phys.* **54**, 692 (1971).
167. R. Ballard, S. Mason, G. Vane, *Disc. Farad. Soc. No.* **35**, 43, 184 (1963).
168. C. Geron, J. Rivasseau, F. Taboury, *C. R. Ac. Sci.* **B264**, 1100 (1967).
169. S. Duma, R. Hochstrasser, N. Schafer, *J. Chem. Phys.* **48**, 646 (1968).
170. C. Deutsche, *ibid.* **53**, 1134 (1970); **52**, 3703 (1970).
171. S. Chandrasekhar, *Proc. Roy. Soc.* **252**, 531 (1961).
172. М. Кручек, *Опт. и спектр.* **17**, 794 (1964).
173. Д. Розман, *Квантовая химия*, М., ИЛ, 1960, стр. 543.
174. T. Voustan, A. Moscowitz, *J. Chem. Phys.* **48**, 3115 (1968).
175. М. В. Волькенштейн, Э. Бютнер, *ЖЭТФ* **23**, 580 (1952).
176. В. М. Агранович, *УФН* **71**, 141 (1960); *ФТТ* **2**, 1197 (1960).
177. А. Ф. Лубченко, *УФЖ* **3**, 701 (1958).
178. В. Н. Самойлов, *ЖЭТФ* **18**, 1030 (1948).
179. В. А. Кизель, Ю. И. Красилов, В. Н. Шамраев, *Опт. и спектр.* **18**, 123 (1965).
180. Л. В. Володько, А. И. Комяк, Л. Е. Слепцов, *ЖПС* **3**, 134 (1965).
181. Ya. O. Dovyui, *Phys. Stat. Sol.* **15**, K77, K99 (1966); **27**, K121 (1968).
182. М. С. Бродин, В. Я. Резниченко, *УФЖ* **10**, 173 (1965).

183. В. И. Бурков, В. А. Кизель, Ю. И. Красилов, Изв. АН СССР, сер. физ. 32, 1484 (1968).
184. З. М. Алиханова, В. И. Бурков, В. А. Кизель, Ю. И. Красилов, Г. М. Сафронов, ЖПС 10, 134 (1968).
185. В. И. Бурков, В. А. Кизель, Ю. И. Красилов, Г. М. Сафронов, *ibid.* 7, 781 (1967).
186. В. А. Кизель, Ю. И. Красилов, В. И. Бурков, В. А. Мадий, З. М. Алиханова, Опт. и спектр. 27, 635 (1969).
187. М. С. Бродин, Я. О. Довгий, *ibid.* 12, 285 (1962); УФЖ 7, 31 (1962).
188. З. М. Алиханова, В. И. Бурков, С. И. Капырина, В. А. Кизель, Ю. И. Красилов, В. А. Мадий, Опт. и спектр 32, 551 (1972).
189. Ю. И. Красилов, Канд. диссертация, МФТИ (1968).
190. W. H. Zachariassen, H. A. Plettinger, Acta Cryst. 12, 526 (1959).
191. A. Ferrari, M. Nardelli, M. Tani, Gazz. Chim. Ital. 87, 1203 (1957).
192. J. Fankuchen, Zs. Krist. 91, 473 (1935).
193. G. H. Dieke, A. Dupson, Spectroscopic Properties of Uranium Compounds, N.Y., Mc Graw-Hill, 1949.
194. Е. Рабинович, Р. Белфорд, Спектроскопия и фотохимия соединений уранила, М., Атомиздат, 1968.
195. L. P. McGlynn, J. K. Smith, W. S. Neely, J. Chem. Phys. 35, 405 (1961).
196. Л. В. Володько, Докт. диссертация, Минск. БГУ, 1964.
197. Л. В. Володько, А. Н. Севченко, Д. С. Умрейко, ДАН СССР 172, 1303 (1967).
198. Л. В. Володько, А. И. Комяк, Л. Е. Слепцов, Опт. и спектр. 23, 730 (1967).
199. З. М. Алиханова, В. И. Бурков, В. А. Кизель, Ю. И. Красилов, В. А. Мадий, ЖПС 15, 249, 747 (1971).
200. В. А. Кизель, Ю. И. Красилов, В. И. Бурков, В. А. Мадий, Опт. и спектр. 32, 1134 (1972).
201. В. И. Бурков, В. А. Кизель, Ю. И. Красилов, В. А. Мадий, З. М. Алиханова, Изв. АН СССР, сер. физ. 34, 572 (1970).
202. В. И. Бурков, В. А. Кизель, Ю. И. Красилов, В. А. Мадий, Г. С. Семин, ЖПС 19, 954 (1973); Опт. и спектр. 37, 1007 (1974).
203. Y. Israely, Bull. Soc. Chem. France fasc. 1—3, 196 (1965).
204. C. Goller-Walrand, L. Vanquickenborne, J. Chem. Phys. 54, 4178 (1971).
205. В. А. Мадий, Канд. диссертация (МФТИ, 1972).
206. В. А. Кизель, Ю. И. Красилов, В. Н. Шамраев, ФТТ 9, 728 (1967).
207. C. A. Beevers, H. Lipson, Z. Krist. 83, 123 (1932).
208. В. Н. O'Conner, D. H. Dale, Acta Cryst. 21, 705 (1966).
209. L. R. Ingersoll, P. Rudnick, F. G. Slack, N. Underwood, Phys. Rev. 57, 1145 (1940).
210. W. C. Knopf, W. C. Gilmer, J. Opt. Soc. Am. 32, 612 (1942).
211. P. Rudnick, L. R. Ingersoll, *ibid.*, p. 622.
212. В. И. Бурков, В. А. Кизель, И. Н. Иванова, Г. М. Сафронов, Г. С. Семин, П. А. Чельцов, Опт. и спектр. 33, 774 (1973).
213. J. Mathieu, G. Vouldy, C.R. Ac. Sci. 222, 223 (1946); 228, 1414 (1949).
214. R. Grinter, M. J. Harding, S. F. Mason, J. Chem. Soc. (a), 667 (1970).
215. P. Meredith, R. Palmer, J. Chem. Soc. (Chem. Comm.), No. 35, 1337 (1969).
216. F. Castano, Spectrochim. Acta A25, 401 (1969).
217. F. Woldbye, Studier over Optisk Aktivitet, Kbenhavn, Polyteknisk forl., 1969.
218. H. Hartmann, H. Muller, Disc. Farad. Soc. 26, 49 (1959); T. S. Piper, N. Koertge, J. Chem. Phys. 32, 559 (1960).
219. A. Bose, M. Chatterjee, Proc. Phys. Soc. 32, 23 (1963).
220. И. Б. Берсукер, Строение и свойства координационных соединений, М., «Химия», 1971.
221. Y. Tanabe, S. Sugano, J. Phys. Soc. Japan 9, 753, 766 (1964).
222. К. Бальхаузен, Введение в теорию поля лигандов, М., «Мир», 1964.
223. R. Drago, Inorg. Chem. 4, 11 (1965).
224. F. Richardson, J. Chem. Phys. 75, 692 (1971); Inorg. Chem. 11, 2366 (1972); R. Strickland, F. Richardson, Chem. Phys. 57, 192, 589 (1972).
225. Т. Като, Т. Ван, I. Tsujikawa, J. Phys. Soc. Japan 32, 152 (1972).
226. Т. Като, *ibid.*, p. 192.
227. L. Van Uitert, J. Chem. Phys. 44, 3514, 45, 1578 (1966).

228. K. Gailey, H. Giles, R. Palmer, Chem. Phys. Lett. 19, 561 (1973).
 229. M. Harding, A. Kramer, M. Billardon, *ibid.* 22, 523 (1973).
 230. S. C. Abrahams, P. B. Jamiesson, J. L. Bernstein, J. Chem. Phys. 47, 4043 (1967).
 231. L. Orgel, J. Chem. Soc., 3815 (1959).
 232. E. L. Muettterties, C. M. Wright, Quart. Rev. Chem. Soc. (L.) 21, 109 (1967).
 233. R. Gillespie, Canad. J. Chem. 38, 818 (1960).
 234. D. Brittan, *ibid.* 41, 1632 (1963).
 235. T. Claxton, G. Benson, *ibid.* 44, 157 (1966).
 236. В. Н. Батор, В. И. Бурков, В. А. Кизель, В. А. Мадий, Г. М. Сафронов, В. М. Скориков, Кристаллография 14, 928 (1969).
 237. В. Н. Батор, В. И. Бурков, В. А. Кизель, Г. М. Сафронов, *ibid.* 16, 447 (1971).
 238. В. А. Кизель, В. И. Бурков, Ю. И. Красилов, Н. Л. Козлова, Г. М. Сафронов, В. Н. Батор, Опт. и спектр. 34, 1165 (1973).
 239. R. Aldrich, S. Hou, M. Harwill, J. Appl. Phys. 42, 493 (1971).
 240. A. Foldman, W. S. Brower, Jr., D. Horowitz, Appl. Phys. Lett. 16, 201 (1970); P. V. Lenzo, E. C. Spencer, A. A. Ballman, Appl. Optics 5, 1688 (1966).
 241. A. Ferrari, L. Cavalca, Periodica Mineralogica (Italia) 17, 125 (1948).
 242. G. Brink, M. Falk, Spectrochim. Acta A27, 1811 (1971).
 243. V. Seidl, O. Knopf, M. Falk, Canad. J. Chem. 47, 1361 (1969).
 244. В. М. Ковальчук, сборник «Тезисы докладов на VI всесоюзной конференции по нелинейной оптике, Минск, Изд-во БГУ, 1972, стр. 47.
 245. A. Tramer, T. P. Mathien, C. R. Ac. Sci. 249, 392 (1959).
 246. J. Itoh, R. Kusaka, R. Kiriyaama, Y. Sato, Mem. Inst. Sci. and Ind. Res. (Tokyo) 14, 2 (1957).
 247. В. И. Бурков, В. А. Кизель, Г. М. Семиин, Кристаллография 18, 315 (1973).
 248. S. T. Strickler, M. Kasha, J. Am. Chem. Soc. 85, 2899 (1963).
 249. W. C. Allen, R. N. Dixon, Trans. Farad. Soc. 65, 1168 (1969).
 250. R. M. Hochstrasser, A. Marchetti, J. Chem. Phys. 50, 1727 (1969).
 251. T. W. Sidman, J. Am. Chem. Soc. 79, 2669 (1957).
 252. В. И. Бурков, В. В. Иванов, В. А. Кизель, Г. С. Семиин, П. А. Чельцов, Тр. МФТИ, № 5, 211 (1974).
 253. A. De Vries, Nature 181, 1193 (1958).
 254. W. Wooster, Rept. Progr. Phys. 16, 65 (1953).
 255. R. Young, B. Post, Acta Aryst. 15, 337 (1962).
 256. S. Chandrasekhar, Proc. Roy. Soc. 259, 531 (1961).
 257. T. A. Buhner, L. Katzin, J. Phys. Chem. 70, 2663 (1966); (J. Inorg. Nucl. Chem. 29, 2715 (1967).
 258. L. Katzin, J. Phys. Chem. 68, 2367 (1964).
 259. Н. А. Киселева, Тр. Ленингр. ин-та авиац. приборостр. 75, 30 (1972).
 260. A. Pine, G. Dresselhaus, Phys. Rev. 188, 1489 (1969).
 261. A. Pine, J. Acoust. Soc. Am. 49, 1026 (1971).
 262. D. Portigal, E. Burstein, Phys. Rev. 170, 673 (1968).
 263. D. Charlemagne, Opt. Acta 16, 53 (1969).
 264. А. Н. Трухин, Ж. Р. Запис, В. П. Хомов, Уч. зап. Латв. гос. унив., 182, 36 (1973).
 265. K. Platzöder, Ph. St. Solid 29, K63 (1968).
 266. E. Loh, Sol. State Comm. 2, 269 (1964).
 267. H. Philipp, *ibid.* 4, 73 (1966).
 268. G. Klin, H. Chun, Phys. Stat. Sol. 49, 167 (1972).
 269. S. Ramaseshan, R. Nityananda, J. Opt. Soc. Am. 60, 1531 (1970).
 270. K. Sato, J. Phys. Soc. Japan 20, 795 (1965).
 271. H. Buchholz, Zs. Naturforsch. 21a, 316 (1966); E. Desamps, F. Abba, M. Demay C. R. Ac. Sci. 273, 670 (1971).
 272. О. А. Шустин, Кристаллография 9, 925 (1964); Л. Ф. Михеева, О. А. Шустин, *ibid.*, стр. 423.
 273. П. Р. Стрелков, Г. И. Косоуров, Б. Н. Самойлов, Изв. АН СССР, сер. физ. 17, 383 (1953).
 274. R. Buhnaegel, H. Nahne, Zs. Instrumentkunde 75, 389 (1967).
 275. K. Vedam, T. Davis, J. Opt. Soc. Am. 58, 1451 (1968).
 276. В. М. Myers, K. Vedam, *ibid.* 56, 1744 (1966).
 277. S. Shapiro, H. Cummins, Phys. Rev. Lett. 21, 1578 (1968); Sol. State Comm. 6, 10, XX (1968).
 278. L. Reatto, J. Low Temp. Phys. 2, 353, 1970.

279. В. К. Семенченко, И. Т. Боднар, *Опт. и спектр.* **35**, 98 (1973).
280. И. А. Яковлев, Т. Н. Величкина, *Кристаллография* **1**, 123 (1950); *УФН* **77**, 425 (1962).
281. D. Kleinman, W. Spitzer, *Phys. Rev.* **125**, 16 (1962).
282. W. Bragg, *Proc. Roy. Soc.* **A105**, 370 (1924).
283. H. Endeman, *Berekening van de optische activiteit van natriumchloraat en bromaatkristallen*, Utrecht Oosthoek, 1965.
284. G. Ramachandran, *Proc. Ind. Ac. Sci.* **33**, 217, 309 (1951); **34**, 277 (1952).
285. Н. П. Иванов, Л. А. Шувалов, А. В. Миренский, Г. Д. Шнырев, *Кристаллография* **12**, 307, (1967).
286. В. М. Агранович, В. Л. Гинзбург, *ЖЭТФ* **61**, 91243 (1971).
287. К. Номура, *Phys. Rev. Lett.* **5**, 500 (1960).
288. N. Henriot, T. Eckart, *Zs. Naturforsch.* **19a**, 1024 (1964).
289. А. А. Кудрявцев, *Химия и технология Se и Te*, М., «Высшая школа», 1968.
290. P. Grosse, *Die Festkörpereigenschaften von Te*, В., Springer-Verlag, 1969, *Zs. Phys.* **193**, 318 (1966).
291. H. Riccias, *Vergleich der optischen u. electrischen Eigenschaften von Te*, Köln, Springer-Verlag, 1964.
292. G. Roberts, *J. Phys.* **C4**, 1348 (1971).
293. A. Freusch, *Untersuchungen der Bandstruktur des Te*, Marburg, Hochschule Marburg, 1965.
294. M. Picard, M. Hulin, *Phys. Stat. Sol.* **23**, 563 (1967).
295. М. С. Бреслер, *ЖЭТФ* **57**, 1479 (1969); T. Doi, H. Kamimura, *Proc. of the Intern. Conference on Physics of Semiconductors v. 1*, Warszawa, PWN, 1972, p. 762.
296. I. Freusch, R. Sandrock, *Phys. Stat. Sol.* **16**, 487 (1966).
297. B. Kramer, P. Thomas, *ibid.* **26**, 151 (1968).
298. B. Cabane, J. Friedee, *J. de Phys. (P.)* **32**, 73 (1971).
299. K. Winzer, *Exitonen und Magnetoabsorption im Bereich der Electronenbandkante des Te*, Köln, Springer-Verlag, 1968.
300. P. Grosse, K. Winzer, *Phys. Stat. Sol.* **26**, 139 (1968).
301. С. А. Аджимурадов, сборник «Физические свойства теллура», Махачкала, Дагучпедгиз, 1969, стр. 99.
302. W. Richter, *Nachweis optisch aktiver Einund Merphononenprozesse an Te*, Köln, Springer-Verlag, 1969.
303. В. Вышин, *Вестн. МГУ, сер. «Физика»*, № 3, 6 (1963).
304. B. Tell, J. Shay, H. Kasper, *Phys. Rev.* **B6**, 3008 (1972).
305. W. Gandrud, *Opto-electronics* **3**, 109 (1971).
306. K. Siemsen, *Phys. Rev.* **161**, 632 (1967).
307. R. Sandrock, *ibid.* **169**, 642 (1968).
308. S. Sastry, R. Tripathi, C. Ramasastry, *J. Phys. and Chem. Sol.* **31**, 2765 (1970).
309. S. Radhakrishnan, *Proc. Ind. Ac. Sci.* **A75**, 132 (1972), R. Berssohn, *J. Chem. Phys.* **29**, 326 (1958).
310. G. Beurskens-Kerssen, I. Kroon, H. Endeman, J. Van Laar, J. Vyvoet, *Crystallography and Crystal Perfection*, L., McGraw-Hill, 1965.
311. G. Ramachandran, N. Chandrasekharan, *Acta Cryst.* **10**, 671 (1957).
312. F. Collins, N. Bloembergen, *J. Chem. Phys.* **40**, 3479 (1964).
313. H. Simon, N. Bloembergen, *Phys. Rev.* **171**, 1104 (1968).
314. M. Myers, K. Vedam, *J. Opt. Soc. Am.* **55**, 1180 (1955).
315. В. А. Кизель, Ю. И. Красилов, В. Н. Шамраев, *Опт. и спектр.* **17**, 863 (1964).
316. S. Chandrasekhar, M. Madhava, *Acta Cryst.* **23**, 911 (1967).
317. S. Chandrasekhar, M. Madhava, *Mater. Res. Bull.* **4**, 491 (1966).
318. C. Jeggo, *J. Phys.* **C5**, 330 (1972).
319. I. Das, Verma Neelkant, *Acta Cryst.* **B29**, 4 (1973).
320. L. Poinsot, J. Mathieu, *Ann. de Phys. (P.)* **10**, 481 (1965).
321. G. Henderson, *Proc. Monterey Ac. Sci. (Canada)* **25**, 88 (1966).
322. L. Longchambon, *C. R. Ac. Sci.* **178**, 1828 (1924); J. Mathieu, *Bull. Soc. fr. miner. et crist.* **79**, 96 (1956).
323. R. Herpin, *Bull. soc. fr. miner. et crist.* **81**, 201, 245 (1958).
324. I. Timmermans, *J. Phys. and Chem. Soc.* **18**, 12 (1961).
325. I. Anderson, W. Slichter, *Chem. Phys.* **41**, 1922 (1964).
326. W. Dunning, *H. Phys. and Chem. Sol.* **18**, 21 (1961).
327. D. Caldwell, H. Eyring, *Rev. Mod. Phys.* **35**, 577 (1963).

328. Г. Н. Жижиин, Г. М. Кузьянц, М. А. Москалева, А. Усманов, *Опт. и спектр.* 30, 1047 (1974); 33, 903 (1972).
329. H. Wyss, *Über die optische Aktivität im Infrarot*, Zürich, Juris-Druck, 1965.
330. C. Deutsche, A. Moscowitz, *J. Chem. Phys.* 49, 3257 (1968); 53, 2630 (1970).
331. G. Holzwarth, I. Chabaу, *ibid.* 57, 1632 (1972).
332. C. Bush, J. Brahmс, *ibid.* 46, 79 (1967); J. Shellmann, *ibid.* 58, 2882 (1973).
333. N. Coһan, H. Hamеka, *J. Am. Chem. Soc.* 88, 2136 (1966).
334. H. Hediger, H. Günthard, *Helv. Chim. Acta* 37, 1125 (1954); H. Wyss, H. Günthard, *ibid.* 49, 660 (1966).
335. Y. N. Chirgadzе, S. M. Venуaminov, V. M. Lobachev, *Biopolymers* 10, 809 (1971).
336. В. М. Бурков, В. А. Кизель, М. Ф. Костенко, З. Б. Перекалина, *ДАН СССР* 199, 806 (1968).
337. И. Нарай-Сабо, *Неорганическая кристаллохимия*, Будапешт, Изд-во АН ВНР, 1968.
338. З. Б. Перекалина, Н. Л. Смирнова, *Кристаллография* 14, 820 (1969).
339. З. Б. Перекалина, Р. Н. Щелоков, В. И. Бурков, *ibid.*, стр. 338.
340. Л. М. Беляев, З. Б. Перекалина, *ibid.* 12, 291 (1967); А. О. Климова, З. Б. Перекалина, Л. М. Беляев, *ibid.* 18, 319 (1973).
341. З. Б. Перекалина, *Канд. диссертация* (ИР АН СССР, 1969).
342. В. А. Кизель, А. О. Климова, В. М. Ковальчук, З. Б. Перекалина, *ФТТ* 15, 905 (1973).
343. E. Hsu, G. Holzwarth, *J. Am. Chem. Soc.* 95, 6902 (1973).
344. E. Hsu, G. Holzwarth, *J. Chem. Phys.* 59, 4678 (1973).
345. B. Schrader, E. Körte, *сборник «Colloquium Spectroscopicum International XVI Heidelberg 1971»*, L., A. Hilger, 1971; Bd. 2 p. 287; *Angew. Chem. (Intern.)* 11, 226 (1972); G. Holzwarth, J. Chabaу, N. Holzwarth *J. Chem. Phys.* 58, 4816 (1973).
346. Л. А. Шувалов, К. С. Александров, И. С. Желудев, *Кристаллография* 4, 130 (1959); Л. А. Шувалов, *ibid.* 8, 617 (1963).
347. K. Hermelbracht, H. Unruh, *Zs. Angew. Phys.* 28, 285 (1970).
348. C. Finbak, O. Hassel, *J. Chem. Phys.* 5, 460 (1937); *Zs. Phys. Chem.* B35, 25 (1937); Kay M. Kleinberg, *R. Ferrselectrics* 5, 45 (1973).
349. H. Iwasaki, K. Sugii, *Appl. Phys. Lett.* 19, 92 (1971).
350. K. Sugii, H. Iwasaki, S. Nigazawa, *Mater. Res. Bull.* 6, 503 (1971).
351. Е. И. Сперанская, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, № 1, 162 (1959).
352. J. Kabayashi, N. Yamada, *J. Phys. Soc. Japan* 17, 876 (1962).
353. M. Kay, B. Frazer, *Acta Cryst.* 14, 56 (1961).
354. H. Futama, R. Pepinsky, *J. Phys. Soc. Japan* 17, 725 (1962); *Bull. Am. Phys. Soc.* 7, 177 (1962).
355. R. Pepinsky, K. Vedam, *Phys. Rev.* 114, 1217 (1959).
356. T. Mohano, Rao, M. Viswanitra, *Acta Cryst.* B27, 1765 (1971).
357. B. T. Matthias, T. P. Remeiko, *Phys. Rev.* 107, 1727 (1957).
358. H. Maruyama, Y. Tomüе, I. Mizutani, Y. Yamazaki, Y. Uesu, W. Yamada, T. Kobayashi, *J. Phys. Soc. Japan* 23, 899, 900 (1967).
359. T. Kobayashi, J. Baulliat, K. Kikosita, *Phys. St. Sol. (b)* 47, 619 (1971).
330. Р. Пепинский, *сборник «Симпозиум по ферромагнетикам и сегнетоэлектрикам»*, Л., Изд-во Ленингр. ун-та, 1963, стр. 91.
361. M. Levy, *Ann. de Phys. (P.)*, 5, 153 (1950).
362. Г. А. Смоленский, Н. И. Крайник, *Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики*, М., «Наука», 1968.
363. А.А. Шулгин, С. В. Карпов, *Кристаллография* 13, 705 (1968); P. Burg, A. McLaren, *Phys. Stat. Sol.* 31, 799 (1969).
364. В. И. Бурков, В. А. Кизель, Г. В. Семян, *Опт. и спектр.* 37, 1112 (1974).
365. E. Ferroni, A. Sabatini, P. Orioli, *Ricerca Scient.* 27, 1557 (1957); *Gazz. Chem. Ital.* 87, 630 (1957); M. Brooker, *J. Chem. Phys.* 53, 2670 (1970).
366. K. Aizu, *Rev. Mod. Phys.* 34, 556 (1962); *Phys. Rev.* A133, 1350, 1584; A134, 701 (1964).
367. И. Е. Дзялошинский, *ЖЭТФ* 37, 881 (1959).
368. H. Yatom, R. Englman, *Phys. Rev.* 188, 793 (1969).
369. Д. Астров, *ЖЭТФ* 38, 984 (1960).

370. C. Rado, V. Folen, Phys. Rev. Lett. 7, 340 (1961); J. Appl. Phys. Suppl. 33, 1126 (1962).
371. R. Birss, Rept. Progr. Phys. 26, 307 (1963); S. Bhagavantam, Proc. Ind. Ac. Sci., 73, 269 (1971).
372. R. Birss, R. Shrubbsall, Phil. Mag. 15, 687 (1967).
373. R. Hornreich, J. Appl. Phys. 39, 432 (1968); R. Hornreich, S. Shtrickman, Phys. Rev. 171, 1065 (1968).
374. В. Н. Любимов, ДАН СССР 181, 858 (1968); Кристаллография 13, 1008 (1968).
375. W. Brown, S. Shtrickman, D. Treves, J. Appl. Phys. 34, 1233 (1963).
376. M. Tsutsumi, T. Tomiya, K. Aoyagi, Trans. Inst. Electron Commun. Japan B53, 444 (1970).
377. P. В. Писарев, ЖЭТФ 58, 1421 (1970).
378. R. Fuchs, Phil. Mag. 11, 647 (1965).
379. Y. Bouligand, J. de Phys. (P.) 33, 715 (1972).
380. T. Scheffer, Phys. Rev. A5, 1327 (1972).
381. R. Cano, P. Chatelain, C. R. 259, 352 (1964); T. Nakagiri, Phys. Lett. A36, 427 (1971).
382. Ю. В. Денисов, В. А. Кизель, Е. И. Сухенко, ФТТ 16, 2007 (1974).
383. N. Boussier, P. Malya, W. Nes, M. Lalus, Mol. Cryst. and Liquid Cryst. 6, 329 (1970).
384. Е. И. Кац, ЖЭТФ 59, 1854 (1970); 65, 2487 (1973).
385. C. Conners, J. Opt. Soc. Am. 58, 875 (1968).
386. M. Aihara, H. Inaba, Opt. Comm. 3, 77 (1971); Sci. Periodic Res. Inst. Tohoku Univ. B22, 89 (1971).
387. S. Chandrasekhar, S. Shashidhara Prasad, Mol. Cryst. and Liquid Cryst. 14, 115 (1971).
388. J. Cheng, R. Mayer, Phys. Rev. Lett. 29, 1240 (1972).
389. J. Chabay, Chem. Phys. Lett. 17, 283 (1972).
390. G. Holzwarth, N. Holzwarth, J. Opt. Soc. Am. 63, 324 (1973).
391. R. Nityananda, Mol. Cryst. and Liquid Cryst. 21, 315 (1973).
392. M. Madhava, J. Prasad, ibid. 22, 165.
393. H. Stegemeyer, K. Mainusch, Chem. Phys. Lett. 6, 5 (1970); 8, 425 (1971).
394. W. Haas, J. Admas, G. Dir, ibid. 14, 95 (1972).
395. H. Kelker, Mol. Cryst. and Liquid Cryst. 15, 347 (1972).
396. G. Ranganath, S. Chandrasekhar, Chem. Phys. Lett. 19, 556 (1973).
397. В. Керленевич, А. Соше, Appl. Phys. 42, 5313 (1971).
398. А. Н. Чистяков, Кристаллография 14, 153 (1969).
399. J. Ferguson, Mol. Cryst. 1, 293 (1966).
400. C. Gerritsma, W. Goossens, A. Niessens, Phys. Lett. A34, 354 (1971).
401. R. G. Halford, J. Chem. Phys. 14, 8 (1946); А. Ф. Лубченко, Оптические свойства примесных центров, Киев, Изд-во АНУССР, 1970; Т. Галсон, П. Хендра, Лазерная спектроскопия в химии, М., «Мир», 1973.
402. А. Г. Лубченко, Phys. Stat. Sol. 13, 37 (1966).
403. В. В. Голубцов, А. Е. Глауберман, А. Б. Гольденберг, Опт. и спектр. 36, 167 (1974).