

М. В. ВОЛЬКЕНШТЕЙН и Э. К. БЮТНЕР

# ОБ ОПТИЧЕСКИ АКТИВНЫХ КРИСТАЛЛАХ

(Представлено академиком С. И. Вавиловым 20 XI 1950)

В отличие от теории активных изотропных сред, теория активных кристаллов до сих пор не построена.

Единственная подробная теория вращающих кристаллов принадлежит М. Борну <sup>(1)</sup>. Однако М. Борн ограничился в своем изложении рассмотрением только электрической дипольной поляризации, ссылаясь на математические трудности, возникающие при учете намагничивания. В действительности, как это было уже показано одним из нас <sup>(2)</sup>, трудности эти носят не математический, а принципиальный физический характер. При учете электрической и магнитной дипольной поляризации не выполняется закон сохранения энергии. Для того чтобы противоречие не возникало, необходимо учитывать также и электрическую квадрупольную поляризацию среды, дающую в рассматриваемой задаче член того же порядка, что и первые два.

Будем рассматривать кристалл как одну большую молекулу, характеризуемую макроскопическим тензором поляризуемости единицы объема  $A_{xy} = \frac{1}{4\pi} (\epsilon_{xy} - \delta_{xy})$  и макроскопическим тензором гирации  $G_{xy}$ , также отнесенным к единице объема. Оба тензора безразмерные.

Общая электрическая поляризация (с учетом квадрупольной) характеризуется вектором с составляющими

$$P'_x = P_x - Q_x = \sum_y A_{xy} E_y + \frac{i}{4} \{ \zeta[d, E]_x - \sum_y G_{xy} [s, E]_y \} \quad (1)$$

и магнитная дипольная поляризация

$$M_x = -\frac{i}{4\pi} \left\{ \sum_y G_{yy} E_x - \sum_y G_{xy} E_y \right\} \quad (2)$$

ср. <sup>(2)</sup>). Здесь  $d$  — вектор с составляющими

$$d_x = \sum_y G_{xy} s_y;$$

$s$  — единичный вектор волновой нормали.

Дипольная электрическая поляризация равна

$$P_x = \sum_y A_{xy} E_y + \frac{i}{2} [d, E]_x. \quad (1')$$

Выражение плотности энергии при учете только (1') и (2) имеет вид

$$T + U = \frac{1}{8\pi} \left\{ \sum_{y, z} \left( \epsilon_{yz} + \frac{i}{4} \zeta_{yz} \right) E_y E_z^* + |H|^2 \right\}. \quad (3)$$

Здесь  $\zeta_{yz}$  — тензор, который может быть представлен как  $\eta_y [\vec{\xi}, \mathbf{s}]$ , если тензор  $G_{xy}$  представлен как  $\eta_x \xi_y$ . Вещественный тензор  $\zeta_{yz}$  не асимметричен и, следовательно, закон сохранения энергии не выполняется. Однако этот закон соблюдается если, вслед за Борном, незаконным образом учитывать только (1') без (2). Получаем:

$$T + U = \frac{1}{8\pi} \left\{ \sum_{y, z} \epsilon_{yz} E_y E_z^* + |H|^2 \right\}, \quad (4)$$

причем  $\epsilon_{yz} = \epsilon_{zy}$ .

При полном учете поляризации (1) и (2) получаем вновь выражение (4) — квадрупольная электрическая поляризация в точности компенсирует магнитную дипольную. Легко показать, что эта компенсация имеет место и в остальных соотношениях, определяющих оптические свойства активного кристалла.

Решая совместно уравнения

$$\mathbf{D} = \mathbf{E} + 4\pi\mathbf{P}',$$

$$\mathbf{B} = \mathbf{H} + 4\pi\mathbf{M}$$

и уравнения для плоской волны

$$\mathbf{D} = n [\mathbf{H}, \mathbf{s}],$$

$$\mathbf{B} = -n [\mathbf{E}, \mathbf{s}],$$

находим

$$\mathbf{E} + 4\pi\mathbf{P}' = n^2 \{ \mathbf{E} - \mathbf{s} (\mathbf{E}, \mathbf{s}) \} - 4\pi n [\mathbf{M}, \mathbf{s}]. \quad (5)$$

Подставляя в (5) векторы  $\mathbf{P}'$  и  $\mathbf{M}$  согласно (1) и (2), получаем систему трех уравнений для составляющих вектора  $\mathbf{E}$ , полностью совпадающую с системой, полученной Борном (1), учитывавшим только электрическую дипольную поляризацию.

В самом деле, приведя тензор  $A_{xy}$  к главным осям и обозначив  $1 + 4\pi A_x = \epsilon_x$  и т. д., имеем

$$E_x \{ \epsilon_x - (1 - s_x)^2 n^2 \} + E_y \{ n^2 s_x s_y - i d_z \} + E_z \{ n^2 s_x s_z + i d_y \} = 0 \quad (6)$$

и т. д.

Таким образом, вопреки мнению Борна, писавшего, что его результаты „разумеется, нуждаются в количественной, а может быть, и в качественной поправке“ (1), изложенная им теория оказывается строгой по причине, которой Борн не знал.

Предложенное феноменологическое рассмотрение позволяет обойти трудность, связанную с анизотропией внутреннего поля, упомянутую в предыдущей статье (2).

Развитие молекулярной теории активных кристаллов требует установления связи между спектром кристалла и его вращающей способностью. Здесь особый интерес представляют результаты, полученные экспериментально Б. Н. Самойловым (3). Изучая электронный спектр кристалла уранилацетата при температуре жидкого гелия, Самойлов обнаружил, что некоторые линии в спектре этого активного кристалла полностью поляризованы по кругу.

Этот факт особенно поражает; если вспомнить, что ранее измерявшийся круговой дихроизм полос поглощения оптически-активных

веществ всегда оказывался весьма малым. В описанном случае круговой дихроизм достигает предельного значения, равного единице. Поскольку в растворе уранилацетат неактивен, а кристалл активен, становится несомненным, что указанные спектральные линии принадлежат не ионам  $(\text{UO}_2)^{++}$  и  $(\text{CH}_3\text{CO}_2)^-$ , а кристаллу в целом.

В ряде работ школы И. В. Обреимова, посвященных кристаллам ароматических соединений, были обнаружены спектральные линии кристаллов, отсутствующие в парах этих веществ (ср. <sup>(4)</sup>). Теория этих явлений применительно к молекулярным кристаллам была построена А. С. Давыдовым <sup>(5)</sup> на основе представления о распространении волны возбуждения (экситона, ср. <sup>(6)</sup>) в кристалле.

Очевидно, что молекулярная теория активных кристаллов, построенных из неактивных молекул или ионов, должна исходить из тех же идей. Важнейшим примером такого кристалла является кварц.

Ленинградский государственный университет  
им. А. А. Жданова

Поступило  
18 XI 1950

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> М. Борн, Оптика, 1937, § 84. <sup>2</sup> М. В. Волькенштейн, ЖЭТФ, 20, 341 (1950). <sup>3</sup> Б. Н. Самойлов, ЖЭТФ, 18, 1030 (1948). <sup>4</sup> А. Ф. Прихотько, ЖЭТФ, 19, 383 (1949). <sup>5</sup> А. С. Давыдов, ЖЭТФ, 17, 1106 (1947); 18, 210 (1948). <sup>6</sup> Я. И. Френкель, Phys. Rev., 37, 17, 1276 (1931).