

В. М. АГРАНОВИЧ

О ДИСПЕРСИИ ЕСТЕСТВЕННОЙ ОПТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ КРИСТАЛЛОВ, СОСТОЯЩИХ ИЗ НЕАКТИВНЫХ МОЛЕКУЛ

(Представлено академиком Г. С. Ландсбергом 8 IV 1954)

Изучение оптической активности кристаллов, состоящих из молекул, не обладающих свойством вращать плоскость поляризации света, представляет большой интерес. Этот интерес обусловлен прежде всего тем, что оптическая активность таких кристаллов, как уже отмечал М. В. Волькенштейн^(1,2), обязана проявлению специфических особенностей спектра кристалла по сравнению со спектром молекул, образующих этот кристалл. Эти особенности спектров молекулярных кристаллов были изучены И. В. Обреимовым и А. Ф. Прихотько⁽³⁾ экспериментально и нашли теоретическое объяснение в работах А. С. Давыдова⁽⁴⁾. А. С. Давыдов оптической активности не рассматривал. Ниже мы делаем попытку рассмотреть теоретически оптическую активность кристаллов, состоящих из неактивных молекул. Собственные частоты колебаний в кристалле будем определять согласно А. С. Давыдову. Расчет будем вести в предположении, что молекулы закреплены в кристалле.

Пусть в элементарной ячейке кристалла содержится σ молекул. Допустим, что в молекуле колебанию частоты ω_0 соответствует изменение дипольного момента. Тогда полная энергия колебаний в кристалле, где распространяется электромагнитная волна $\vec{\mathcal{E}} = \vec{\mathcal{E}}_0 e^{i \left[\frac{2\pi}{\lambda} (\mathbf{sr}) - \omega t \right]}$, равна

$$E = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{n}, \alpha} \{ \dot{a}_{\mathbf{n}, \alpha}^2 + \omega_0^2 a_{\mathbf{n}, \alpha}^2 \} + \sum_{\mathbf{m}, \beta} R_{\mathbf{n}\mathbf{z}; \mathbf{m}\beta}^{-3} [\mathbf{P}_{\mathbf{n}\mathbf{z}} \mathbf{P}_{\mathbf{m}\beta} - (\mathbf{P}_{\mathbf{n}\mathbf{z}} \mathbf{r}_{\mathbf{n}\mathbf{z}; \mathbf{m}\beta}) (\mathbf{P}_{\mathbf{m}\beta} \mathbf{r}_{\mathbf{m}\mathbf{z}; \mathbf{n}\beta})] - \\ - e \sqrt{f} \sum_{\mathbf{n}\mathbf{z}} (\mathbf{l}_{\alpha} \vec{\mathcal{E}}_0) a_{\mathbf{n}\mathbf{z}} e^{i \left[\frac{2\pi}{\lambda} (\mathbf{sn}) + \frac{2\pi}{\lambda} (\mathbf{sr}_{\alpha}) - \omega t \right]}, \quad (1)$$

где $\mathbf{P}_{\mathbf{n}\mathbf{z}} = e \sqrt{f} \mathbf{l}_{\alpha} a_{\mathbf{n}\mathbf{z}}$ является дипольным моментом молекулы $(\mathbf{n}, \alpha)$; $\mathbf{l}_{\alpha}$ — единичный вектор направления дипольного момента молекулы, занимающей α -е место в единичной ячейке; этот вектор определяется типом колебаний в молекуле и ориентацией молекулы в кристалле; e — заряд электрона; $\mathbf{r}_{\mathbf{n}\mathbf{z}; \mathbf{m}\beta}$ — единичный вектор, определяющий направление линии, связывающей молекулы $(\mathbf{n}, \alpha)$ и $(\mathbf{m}, \beta)$; f — сила осциллятора в молекуле; $\mathbf{r}_{\alpha}$ — вектор, определяющий положение α -й молекулы в ячейке.

Предположим, что кристалл имеет форму косоугольного параллелепипеда с ребрами $N_1 \mathbf{a}_1$, $N_2 \mathbf{a}_2$, $N_3 \mathbf{a}_3$ ($N = N_1 N_2 N_3$ велико). Накладывая условия цикличности, перейдем к нормальным координатам при помощи соотношений

$$a_{\mathbf{n}\mathbf{z}} = (N_3)^{-1/2} \sum_{\mu=1}^{\sigma} \sum_{\mathbf{k}} b_{\mu, \mathbf{k}}(t) a_{\alpha}^{\mu}(\mathbf{k}) e^{i \mathbf{k} \mathbf{n}}. \quad (2)$$

Здесь $\mathbf{n}$ является целочисленным вектором решетки; числа $a_{\alpha}^{\mu}(\mathbf{k})$, согласно (4), удовлетворяют системе σ уравнений

$$(\omega_0^2 - \omega_{\mu}^2(\mathbf{k})) a_{\alpha}^{\mu}(\mathbf{k}) + \sum_{\beta=1}^{\sigma} \Gamma_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) a_{\beta}^{\mu}(\mathbf{k}) = 0, \quad (3)$$

где собственные частоты $\omega_{\mu}(\mathbf{k})$ определяются как корни уравнения

$$\Delta(\omega^2) = |\Gamma_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) + (\omega_0^2 - \omega^2) \delta_{\alpha\beta}| = 0; \quad (4)$$

$$\Gamma_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) = \frac{fe^2}{2} \sum_{\mathbf{m}} \frac{e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{m} - \mathbf{n})}}{R_{\mathbf{n}\alpha, \mathbf{m}\beta}^3} \{(\mathbf{l}_{\alpha} \mathbf{l}_{\beta}) - 3(\mathbf{l}_{\alpha} \mathbf{r}_{\mathbf{n}\alpha, \mathbf{m}\beta})(\mathbf{l}_{\beta} \mathbf{r}_{\mathbf{n}\alpha, \mathbf{m}\beta})\}. \quad (5)$$

Так как мы используем условия цикличности, волновой вектор определяется соотношениями

$$\mathbf{k} = \sum_{i=1}^3 \frac{2\pi}{N_i} \mathbf{a}_i^{-1} \eta_i, \quad (6)$$

причем η_i — целые числа, удовлетворяющие неравенству $-N_i/2 < \eta_i \leq N_i/2$; $\mathbf{a}_i^{-1}$ — обратные векторы решетки. Используя свойства чисел $\Gamma_{\alpha\beta}(\mathbf{k})$ и вещественность $a_{\mathbf{n}\alpha}$, заключаем, что

$$b_{\mu, \mathbf{k}}^* = b_{\mu, -\mathbf{k}}. \quad (7)$$

Подставляя (2) в (1) и используя (7), находим выражение E в нормальных координатах:

$$E = \frac{1}{2} \sum_{\mu, \mathbf{k}} \{|\dot{b}_{\mu\mathbf{k}}|^2 + \omega_{\mu}^2(\mathbf{k}) |b_{\mu\mathbf{k}}|^2\} - \sum_{\mu} b_{\mu\mathbf{Q}}^* M_{\mu}(\mathbf{Q}) e^{-i\omega t}. \quad (8)$$

Здесь $\mathbf{Q} = \frac{2\pi}{\lambda} \mathbf{s}$, а

$$M_{\mu}(\mathbf{Q}) = \left(\frac{N}{\sigma}\right)^{1/2} e V \bar{f} \sum_{\alpha=1}^{\sigma} (\mathbf{l}_{\alpha} \vec{\mathcal{C}}_0) a_{\alpha}^{\mu}(-\mathbf{Q}) e^{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_{\alpha}}. \quad (9)$$

Из (8) следует, что свет возбуждает только колебания, волновой вектор которых равен волновому вектору падающей волны. Находим уравнения движения:

$$\ddot{b}_{\mu\mathbf{Q}} + \omega_{\mu}^2(\mathbf{Q}) b_{\mu\mathbf{Q}} = M_{\mu}(\mathbf{Q}) e^{-i\omega t}. \quad (10)$$

Используя (2) и решения уравнения (10), найдем дипольный момент единицы объема в точке $\mathbf{r} = \mathbf{n}$. Для этого выделим параллелепипед с центром в точке $\mathbf{n}$ и ребрами $2\tau \mathbf{a}_i$, $i = 1, 2, 3$, причем τ возьмем таким, чтобы выделенный объем был достаточно велик и в этом объеме можно было бы производить усреднение, но чтобы $\tau d_{x_1} \ll \lambda$, $x_1 = x, y, z$; d_{x_1} — постоянная решетки вдоль оси x_1 . Тогда для иско- мой величины находим:

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{n} \rangle &= \frac{N_1 e V \bar{f}}{8\tau^3 \sigma} \sum_{\beta=1}^{\sigma} \sum_{\substack{s_i = -\tau \\ i=1, 2, 3}}^{\tau} \mathbf{l}_{\beta} a_{\mathbf{n} + s_i \mathbf{a}_i, \beta} = \\ &= \frac{N_1 e^2 f}{\sigma^2} \sum_{\mu=1}^{\sigma} \sum_{\alpha, \beta=1}^{\sigma} a_{\alpha}^{\mu}(\mathbf{Q}) a_{\beta}^{\mu}(-\mathbf{Q}) \mathbf{l}_{\alpha} (\mathbf{l}_{\beta} \vec{\mathcal{C}}_0) [\omega_{\mu}^2(\mathbf{Q}) - \omega^2]^{-1} e^{i(\mathbf{Q} \cdot \mathbf{n} + \mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_{\alpha} - \omega t)}. \quad (11) \end{aligned}$$

Здесь N_1 — число молекул в единице объема.

Так как $|\mathbf{r}_\beta|/\lambda \ll 1$, произведем разложение в ряд по степеням $\frac{2\pi}{\lambda}(\mathbf{s}\mathbf{r}_\beta)$ функции $e^{i(\mathbf{Q}\mathbf{r}_\beta)}$ и ограничимся первыми двумя членами. Это позволяет представить поляризацию $\mathbf{P}(\mathbf{n})$ как сумму двух поляризаций $\mathbf{P}_1(\mathbf{n})$ и $\mathbf{P}_2(\mathbf{n})$.

$$\mathbf{P}_1(\mathbf{n}) = \frac{N_1 e^2 f}{\sigma^2} \sum_{\mu=1}^{\sigma} \sum_{\alpha, \beta=1}^{\sigma} a_{\alpha}^{\mu}(\mathbf{Q}) a_{\beta}^{\mu}(-\mathbf{Q}) l_{\alpha} (l_{\beta} \vec{\mathcal{C}}_0) [\omega_{\mu}^2(\mathbf{Q}) - \omega^2]^{-1} e^{i(\mathbf{Q}\mathbf{n} - \omega t)} \quad (12)$$

определяет тензор поляризуемости кристалла:

$$\chi_{xx_1} = \frac{N_1 e^2 f}{\sigma^2} \sum_{\mu=1}^{\sigma} \frac{\sum_{\alpha, \beta=1}^{\sigma} a_{\alpha}^{\mu}(0) a_{\beta}^{\mu}(0) l_{\alpha x} l_{\beta x_1}}{\omega_{\mu}^2(0) - \omega^2}, \quad (13)$$

при $\mathbf{Q} = 0$ (приближение $\lambda = \infty$)

$$\mathbf{P}_2(\mathbf{n}) = i \frac{2\pi N_1}{\lambda \sigma^2} e^2 f \sum_{\mu=1}^{\sigma} \frac{\sum_{\alpha, \beta=1}^{\sigma} a_{\alpha}^{\mu}(\mathbf{Q}) a_{\beta}^{\mu}(-\mathbf{Q}) l_{\alpha} (l_{\beta} \vec{\mathcal{C}}_0) (\mathbf{s}\mathbf{r}_{\alpha}) e^{i(\mathbf{Q}\mathbf{n} - \omega t)}}{\omega_{\mu}^2(\mathbf{Q}) - \omega^2}. \quad (14)$$

Пренебрегая малыми более высокого порядка малости, подставим в (14) вместо $a_{\alpha}^{\mu}(\pm \mathbf{Q})$ величины $a_{\alpha}^{\mu}(0)$. Поляризация $\mathbf{P}_2(\mathbf{n})$ определяет тензор гирации Борна. Прodelывая над $\mathbf{P}_2(\mathbf{n})$ выкладки, аналогичные тем, которые приходится делать в теории оптической активности молекулы ⁽¹⁾, находим, что

$$\mathbf{P}_2(\mathbf{n}) = i [d \vec{\mathcal{C}}_0] e^{i(\mathbf{Q}\mathbf{n} - \omega t)}, \quad (15)$$

где $d_x = \sum_{x_1} g_{xx_1} s_{x_1}$, а тензор гирации определяется соотношением

$$g_{xy} = \frac{\pi N_1 e^2 f}{\lambda \sigma^2} \sum_{\mu=1}^{\sigma} \frac{\sum_{\alpha, \beta} a_{\alpha}^{\mu}(0) a_{\beta}^{\mu}(0) [l_{\alpha} l_{\beta}]_x (r_{\alpha y} - r_{\beta y})}{\omega_{\mu}^2(0) - \omega^2}, \quad (16)$$

Угол вращения плоскости поляризации света в кристалле определяется квадратичной формой ⁽⁵⁾ $G = g_{xx} s_x^2 + g_{yy} s_y^2 + g_{zz} s_z^2 + (g_{xy} + g_{yx}) s_x s_y + \dots$ Из (16) следует, что G можно представить в виде

$$G = \frac{1}{\lambda} \sum_{\mu=1}^{\sigma} \sum_{\alpha, \beta} a_{\alpha}^{\mu}(0) a_{\beta}^{\mu}(0) G_{\alpha\beta}(\mathbf{s}) [\omega_{\mu}^2(0) - \omega^2]^{-1}, \quad (17)$$

причем $G_{\alpha\beta}(\mathbf{s})$ не зависит от индекса μ и

$$G_{\alpha\alpha}(\mathbf{s}) = 0, \quad \alpha = 1, \dots, \sigma. \quad (18)$$

Но из свойств нормальных координат следует, что

$$\sum_{\mu=1}^{\sigma} a_{\alpha}^{\mu}(0) a_{\beta}^{\mu}(0) = \sigma \delta_{\alpha\beta}. \quad (19)$$

Поэтому, если ввести обозначения

$$G_{\mu}(\mathbf{s}) = \sum_{\alpha, \beta} a_{\alpha}^{\mu}(0) a_{\beta}^{\mu}(0) G_{\alpha\beta}(\mathbf{s}), \quad (20)$$

находим, используя (18) и (19), что

$$\sum_{\mu=1}^{\sigma} G_{\mu}(s) = 0. \quad (21)$$

Соотношение (21) выражает правило сумм для оптической активности в нашем случае. Заметим, что выражение (17) для G содержит число слагаемых, которое не больше числа молекул в ячейке. Наблюдаемое в кристаллах расщепление частот невелико. Поэтому, если частота падающего света не попадает в полосу расщепления молекулярной частоты ω_0 , в (17) можно произвести разложение дроби $[\omega_{\mu}^2(0) - \omega^2]^{-1}$, как функции $\omega_{\mu}(0)$ в какой-либо точке Ω_0 , лежащей внутри полосы расщепления. Тогда

$$[\omega_{\mu}^2(0) - \omega^2]^{-1} = [\Omega_0^2 - \omega^2]^{-1} - 2\Omega_0 [\Omega_0^2 - \omega^2]^{-2} [\omega_{\mu}(0) - \Omega_0] + \dots \quad (22)$$

Подставляя (22) в (17) и учитывая соотношение (21), находим, что

$$G = G_0(s) \omega [\Omega_0^2 - \omega^2]^{-2} + \dots, \quad (23)$$

где

$$G_0(s) = \frac{\Omega_0}{\pi c} \sum_{\mu=1}^{\sigma} \sum_{\alpha, \beta} a_{\alpha}^{\mu}(0) a_{\beta}^{\mu}(0) \omega_{\mu}(0) G_{\alpha\beta}(s)$$

и не зависит от частоты падающего света. Удельное вращение кристалла ⁽⁵⁾ в силу (23) будет представлено формулой:

$$\rho = K \omega^2 [\Omega_0^2 - \omega^2]^{-2} + \dots \quad (24)$$

В приведенном выше расчете мы не учли первого члена разложения поляризации $P_1(\mathbf{n})$ по степеням $1/\lambda$, который также вносит свой вклад в величину тензора гирации. Однако, как это легко проверить, учет этого члена приводит только к изменению величины коэффициента K в (24) и не отражается на форме дисперсии ρ .

Первый член формулы типа (24), как это установил Чандрасекар ⁽⁶⁾ для кварца эмпирически, хорошо описывает дисперсию оптической активности в сравнительно большом интервале частот.

Такую же зависимость удельного вращения от частоты падающего света следует ожидать, согласно изложенной теории, для молекулярных кристаллов, состоящих из неактивных молекул, а также для немоллекулярных кристаллов, теряющих оптическую активность при растворении, в которых молекулы, образующие, вообще говоря, прочные связи друг с другом, содержат некоторые группы, не участвующие в образовании этих связей. Тогда следует ожидать, что ход дисперсии удельного вращения в районе каждой из частот возбуждения колебаний в этих группах будет описываться формулой типа (24).

В заключение считаю своим долгом выразить сердечную благодарность А. С. Давыдову, который обратил мое внимание на этот круг вопросов.

Поступило
30 XI 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ М. В. Волькенштейн, Молекулярная оптика, гл. II, 1951. ² М. В. Волькенштейн, Э. К. Бютнер, ЖЭТФ, 23, в. 5, 584 (1952). ³ И. В. Обреимов, А. Ф. Прихотько, Сборн. Памяти С. И. Вавилова, 1952, стр. 197. ⁴ А. С. Давыдов, Теория поглощения света в молекулярных кристаллах, 1951. ⁵ М. Борн, Оптика, § 84, 1937. ⁶ Chandrasekhar, Proc. Ind. Acad. Sci., 35 A., 103 (1952).