

НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
КЫРГЫЗСКОЙ РЕСПУБЛИКИ

Институт физики

На правах рукописи
УДК 548.0:53

Калдыбаев Кадырбек Абдылдаевич

**ГИРОТРОПИЯ ОДНООСНЫХ
ПОГЛОЩАЮЩИХ КРИСТАЛЛОВ**

Специальность 01.04.07 – Физика твердого тела

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
доктора физико-математических наук

Бишкек – 2001

Работа выполнена в Иссык-Кульском государственном университете им. К. Тыныстанова и Институте кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН.

Научные консультанты: доктор физико-математических наук,
профессор Константинова А.Ф.,

доктор физико-математических наук,
профессор Кидибаев М.М.

Официальные оппоненты: доктор физико-математических
наук, профессор Арапов Б.А.,

доктор физико-математических наук,
профессор Шульгин Б.В.,

доктор физико-математических наук
Осмоналиев К.О.

Ведущая организация: ГНИИЦНП при Московском Государственном
техническом Университете им. Н.Э. Баумана.

Защита состоится «23» февраля 2001г. в 14 часов на заседании
специализированного совета Д 01.00.108. по присуждению ученых степеней
доктора и кандидата наук в Институте физики НАН КР по адресу: 720071,
г. Бишкек, пр. Чуй, 265а.

С диссертацией можно ознакомиться в Центральной научной библиотеке
НАН Кыргызской Республики.

Автореферат разослан «20» января 2001г.

Учёный секретарь
специализированного совета,
кандидат физико-математических наук *Меренкова Л.К.* Меренкова Л.К.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Явление оптической активности, или гиротропия, занимает особое место среди физических свойств веществ. На основе способности некоторых веществ вращать плоскость поляризации возникли такие направления, как стереохимия, асимметрический синтез, сахарометрия. Открытое более 180 лет назад это явление привлекало и до сих пор привлекает многих исследователей, в первую очередь потому, что все важные биохимические процессы связаны с участием оптически активных веществ.

В изотропных средах и в кристаллах в направлении оптических осей явление гиротропии проявляется в виде вращения плоскости поляризации, а в поглощающих кристаллах еще и в различном поглощении право- и левоциркулярно поляризованных волн, т.е. в явлении циркулярного дихроизма.

Несмотря на то, что явление оптической активности было открыто на кристаллах, экспериментальные сведения о гиротропии кристаллов до середины нашего века накапливались очень медленно и ограничивались в большинстве случаев измерениями величины оптического вращения в направлении оптической оси для отдельных длин волн в области прозрачности.

Однако исследование оптической активности, в том числе и циркулярного дихроизма, в поглощающих кристаллах может дать важную информацию о симметрии электронных состояний и характере электронных переходов поглощающих комплексов, о вкладе вибронных и спин-орбитальных взаимодействий в явление гиротропии, о тонких деталях реальной структуры кристалла и о многих других эффектах.

Кроме того, возможность исследования циркулярного дихроизма не только вдоль оптической оси, но и перпендикулярно к ней, позволит получать более полную информацию о гиротропии кристалла. Все это говорит об актуальности развития теоретических и экспериментальных работ по исследованию гиротропии, в том числе и циркулярного дихроизма и разработке методик измерения параметров гиротропии и циркулярного дихроизма кристаллов в произвольных направлениях. Актуальным является также вопрос об использовании методов спектроскопии циркулярного дихроизма для выявления особенностей вхождения примесных ионов и наличия дефектов в структуре гиротропного кристалла.

Вместе с тем оптическая активность и циркулярный дихроизм кристаллов экспериментально изучались сравнительно мало и до сих пор не находят достаточного применения. Это связано с тем, что кристаллы во всех направлениях, отличных от оптической оси, обладают линейным двупреломлением и линейным дихроизмом, причем линейные эффекты, как правило, больше циркулярных. Поэтому несмотря на то, что в теоретических

работах достигнут значительный прогресс, экспериментальных работ, посвященных исследованию кристаллов, явно недостаточно, особенно если речь идет о поглощающих кристаллах. Для того, чтобы исследование оптической активности в кристаллах стало таким же необходимым как в органической химии, необходимо накопление большого экспериментального материала.

Если учесть, что при различных внешних воздействиях (магнитное поле, механические напряжения, изменение температуры, облучение) кубические и одноосные кристаллы могут стать двуосными, обладающими гиротропией, а в какой-либо области спектра и поглощающими, то исследование оптических свойств таких сложных кристаллов говорит об актуальности развития теоретических и экспериментальных работ в этом направлении.

Цель работы. Исследование оптических и спектроскопических свойств одноосных поглощающих гиротропных кристаллов; разработка методов определения оптических констант – двупреломления, дихроизма, параметров гиротропии таких кристаллов; применение предложенных методов для исследования кристаллов различной симметрии, имеющих различную природу поглощения.

Для достижения этой цели были поставлены следующие задачи:

- решить граничную задачу о прохождении света через пластинку, вырезанную из одноосного поглощающего гиротропного кристалла;
- разработать методы исследования кристаллов, обладающих одновременно двупреломлением, дихроизмом и гиротропией;
- создать приборы, позволяющие проводить измерения циркулярного дихроизма в поглощающих кристаллах в направлениях, отличных от направления оптической оси;
- исследовать циркулярный дихроизм в одноосных кристаллах любой симметрии в направлениях, отличных от направления оптической оси;
- определить симметрию локального окружения и валентность примесных ионов в кристаллах;
- исследовать изменение оптических свойств кристаллов под воздействием рентгеновского облучения.

Научная новизна.

1. Предложен и развит метод исследования оптических свойств поглощающих одноосных гиротропных кристаллов, позволяющий определять двупреломление, дихроизм и эллиптичность собственных волн в кристаллах.
2. Предложен метод исследования циркулярного дихроизма поглощающих одноосных гиротропных кристаллов в направлениях, отличных от оптической оси.
3. Предложен интерференционный метод для определения линейного двупреломления в поглощающих кристаллах.

4. Определены оптические константы некоторых кристаллов, обладающих гиротропией и дихроизмом.

4. Определен полный набор оптических констант некоторых практически важных одноосных прозрачных и поглощающих гиротропных кристаллов.

5. Выявлено влияние примеси ионов группы железа на гирацию и циркулярный дихроизм кристаллов со структурой Са-галлогерманата. Полученные результаты указывают на существование локальной дисимметрии оптически активных центров в элементарной ячейке.

6. Исследовано влияние рентгеновского облучения на оптически активные центры гиротропных кристаллов сложных сульфатов щелочных металлов, активированных ионами группы железа.

Практическая значимость работы.

1. Проведенные расчеты и разработанные методы исследования оптических свойств кристаллов имеют практическое значение, так как открывают возможности использования кристаллов любой симметрии с определенным набором оптических свойств в различных широко применяемых оптических устройствах, в том числе при различных внешних воздействиях. Предложенными методами исследован ряд новых кристаллов, которые находят применение в нилейной оптике и являются перспективными матрицами для создания перестраиваемых лазеров.

2. Теоретическое и экспериментальное обоснование методики измерения циркулярного дихроизма поглощающих и двупреломляющих кристаллах, позволило разработать принципы для создания нового класса приборов. Это открывает возможность изучения циркулярного дихроизма широкого класса гиротропных кристаллов, в которых это явление до сих пор не могло быть исследовано.

Разработан и изготовлен дихрограф для измерения циркулярного дихроизма в кристаллах.

3. По методике измерения циркулярного дихроизма в кристаллах получено авторское свидетельство "Способ измерения величины циркулярного дихроизма в кристаллах".

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Решение граничных задач оптики гиротропных поглощающих кристаллов, необходимых для разработки экспериментальных методов определения оптических констант кристаллов различной симметрии.

2. Методы исследования параметров гиротропии и циркулярного дихроизма в кристаллах в присутствии линейного двупреломления и линейного дихроизма.

3. Разработка дихрографа для измерения циркулярного дихроизма.

4. Использование высокочувствительных методов циркулярного дихроизма для исследования спектроскопических характеристик кристаллов, позволяющих получать дополнительную информацию о симметрии окружения и валентности примесных ионов, дефектных, ростовых и радиационных центров.

5. Экспериментальные характеристики оптических параметров ряда одноосных прозрачных и поглощающих гиротропных кристаллов различных классов симметрии.

Личный вклад автора. Диссертационная работа является результатом работы автора в Иссык-Кульском государственном университете им. К.Тыныстанова и Институте кристаллографии им. А.В.Шубникова Российской Академии наук.

В Иссык-Кульском государственном университете при активном участии автора были созданы лаборатории по росту кристаллов и изучению физических свойств кристаллов. По гранту Кыргызской республики выполнялась госбюджетная тема в течение 1995-1999 гг. Основная часть исследуемых кристаллов была выращена в лаборатории по росту кристаллов. На разных этапах работы исследования выполнялись совместно с коллегами, при этом личный вклад автора являлся определяющим и состоял в выборе направления, проведении экспериментальных исследований, обсуждении и написании статей. И использованные в диссертации результаты, опубликованные в соавторстве с Гречушниковым Б.Н., Константиновой А.Ф., Перекалиной З.Б., Веремейчик Т.Ф., Ореховой В.П. Тынаевым А.Д., Шаршеевым К.Ш., аспирантами Поповым С.Е., Клименко О.В., получены при личном участии автора.

Апробация работы. Результаты работы докладывались на II Международном конгрессе кристаллографов (Варшава, 1978); Всесоюзной конференции по физико-химическому анализу (Фрунзе, 1988); XII Европейском конгрессе кристаллографов (Москва, 1989); Республиканской конференции по физике диэлектриков и полупроводников (Ош, 1989); Республиканской конференции молодых учителей и преподавателей физики (Фрунзе, 1990); Второй Российской конференции по применению рентгеновского, синхротронного излучений нейтронов и электронов для исследования материалов РСНЭ-99 (Москва, 1999); Конференции по радиационной физике, посвященной памяти Алыбакова А.А. с международным участием (Бишкек-Каракол, 1999); Международной конференции LIGHTMETRY-2000 (Польша, Пултуск, 2000); Международной конференции "Оптика кристаллов" (Беларусь, Мозырь, 2000); 8 Международной конференции Bianisotropic-2000 (Португалия, Лиссабон, 2000)

Объем и структура диссертации.

Диссертация состоит из введения, семи глав, выводов, заключения и списка литературы. Работа содержит 326 страниц текста, 92 рисунка, 36 таблиц и 355 библиографических ссылок.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы, рассмотрены цель и задачи работы, а также ее научное и практическое значение, сформулированы основные положения, выносимые на защиту, сведения об апробации.

Первая глава посвящена описанию явления оптической активности (гиротропии). Известно, что распространение света в веществе описывается с помощью уравнений Максвелла, а свойства среды, в которой распространяется свет, описываются с помощью уравнений связи или материальными уравнениями, которые можно записать в виде:

$$D_i = \epsilon_{ij} E_k + i e_{jil} g_{lm} n_k E_k. \quad (1)$$

Гиротропными (оптически активными) кристаллами являются кристаллы, у которых компоненты псевдотензор гирации g_{lm} отличны от нуля. Симметрия кристалла накладывает ограничения на свойства псевдотензора гирации. Псевдотензор g_{lm} равен нулю у тел, имеющих центр симметрии. В табл.1 приведены псевдотензор гирации и скалярный параметр гирации, а в табл.2 классы симметрии одноосных гиротропных кристаллов.

Таблица 1.

Псевдотензор гирации g_{ij} и скалярный параметр гирации для одноосных кристаллов различных классов симметрии

Класс симметрии	Псевдотензор гирации	Скалярный параметр гирации G
3, 4, 6	$g_{11} \ g_{12} \ 0$ $-g_{12} \ g_{11} \ 0$ $0 \ 0 \ g_{33}$	$g_{11}(1 - \theta_3^2) + g_{33}\theta_3^2$
32, 422, 622	$g_{11} \ 0 \ 0$ $0 \ g_{11} \ 0$ $0 \ 0 \ g_{33}$	$g_{11}(1 - \theta_3^2) + g_{33}\theta_3^2$
3m, 4mm, 6mm	$0 \ g_{12} \ 0$ $-g_{12} \ 0 \ 0$ $0 \ 0 \ 0$	0
$\bar{4}$	$g_{11} \ g_{12} \ 0$ $g_{12} \ -g_{11} \ 0$ $0 \ 0 \ 0$	$g_{11}(\theta_1^2 - \theta_2^2) + (g_{12} + g_{21}) \theta_1 \theta_2$
$\bar{4}2m$	$g_{11} \ 0 \ 0$ $0 \ -g_{11} \ 0$ $0 \ 0 \ 0$	$g_{11}(\theta_1^2 - \theta_2^2)$

Примечание. $\theta_i = \cos(\mathbf{n} \wedge \mathbf{c}_i)$ ($i = 1, 2, 3$), \mathbf{c}_i - единичные ортогональные векторы осей координат, совпадающие с главными осями тензора; в одноосных положительных кристаллах $\mathbf{c}_3 = \mathbf{c}$, \mathbf{c} - направляющий единичный вектор оптической оси; \mathbf{n} - волновая нормаль.

Таблица 2.

Классы симметрии кристаллов, обладающих гиротропией

Примитивные	1, 2	3	4	6	23
Аксиальные	222	32	422	622	432
Планальные	mm2	3m	4mm	6mm	
Инверсионные			$\bar{4}, \bar{4} 2m$		

Для описания поглощающих гиротропных кристаллов, кроме комплексного тензора диэлектрической проницаемости, вводятся также комплексный тензор гирации и соответственно скалярный параметр гирации:

$$g_{ij} = g'_{ij} + ig''_{ij}, \quad G = G' + iG'' \quad (2)$$

В этой главе рассматриваются также основы теории кристаллического поля и различные теории, с помощью которых возможно описание оптической активности.

Во второй главе приведены выражения для собственных волн, распространяющихся в гиротропных кристаллах и решена задача о распространении света в поглощающих гиротропных кристаллах.

В гиротропных поглощающих кристаллах показатели преломления волн определяются, как и для прозрачных кристаллов, из уравнения нормалей, в котором все величины комплексные:

$$(N^2 - N_{01}^2)(N^2 - N_{02}^2) = G^2, \quad (3)$$

$N_{1,2} = n_{1,2} + ik_{1,2}$ - комплексные показатели преломления, n_1, n_2 - показатели преломления, k_1, k_2 - коэффициенты поглощения.

Для изотропных кристаллов или для направления оптической оси кристаллов имеем: $N_{01} = N_{02} = N_0 = n_0 + ik_0$, и следовательно:

$$N_{1,2} = (n_0 + ik_0) \mp (G' + iG'')/2n_0 \quad (4)$$

Для разности комплексных показателей преломления получаем приближенные соотношения, аналогичные соотношению для прозрачных кристаллов:

$$(N_2 - N_1)^2 = (N_{02} - N_{01})^2 + G^2/N_{01}N_{02} = (\delta N)^2 = (\delta N_n)^2 + (\delta N_u)^2 \quad (5)$$

$$\delta N = \delta n + i\delta k, \quad \delta N_n = \delta n_n + i\delta k_n, \quad \delta N_u = \delta n_u + i\delta k_u \quad (6)$$

где

$\delta n = (n_2 - n_1)$ - эллиптическое двупреломление,

$\delta k = (k_2 - k_1)$ - эллиптический дихроизм,

$\delta n_n, \delta n_u$ - линейное и циркулярное двупреломление,

$\delta k_n, \delta k_u$ - линейный и циркулярный дихроизм.

Соотношение (5) является обобщением известного принципа суперпозиции двупреломлений для поглощающих гиротропных кристаллов, из которого получены приближенные соотношения:

$$(\delta n)^2 = (\delta n_n)^2 + (\delta n_u)^2 \quad (\delta k)^2 = (\delta k_n)^2 + (\delta k_u)^2 \quad (7)$$

В таком виде они справедливы в менее широкой области, чем (5). В гиротропном кристалле собственные волны, распространяющиеся в кристалле, являются эллиптическими. В прозрачных кристаллах эллиптичность собственных волн равна:

$$k_{1,2} = \pm (G/n_0) / \{ (n_{02} - n_{01}) + [(n_{02} - n_{01})^2 + (G/n_0)^2]^{1/2} \} \quad (8)$$

При этом предполагается, что $(n_{02} + n_{01}) = 2n_0$.

В поглощающих гиротропных кристаллах все оптические параметры являются комплексными величинами k также является комплексной, и тогда можно записать для k :

$$k = k' + ik'' \quad (9)$$

В этом случае собственные волны уже не ортогональны, как в прозрачных кристаллах, хотя в одноосных кристаллах можно по-прежнему считать эллиптичности обеих волн по величине одинаковыми. В этом случае эллиптичность собственных волн ($b/a = \tan \gamma$) и угол неортогональности 2β равны:

$$\sin 2\gamma = 2k''/(1 + k'^2 + k''^2), \quad \tan 2\beta = -2k''/(1 - k'^2 - k''^2) \quad (10)$$

На рис. 1 показано, как расположены эллипсы поляризаций двух собственных волн в поглощающих гиротропных кристаллах.

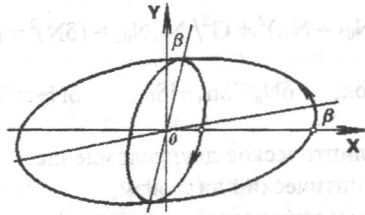


Рис.1. Фазовые и амплитудные соотношения между эллипсами поляризации собственных волн в поглощающих гиротропных кристаллах; падающая волна поляризована параллельно оси OX

Видно, что при наличии дихроизма большие оси эллипсов поляризации неортогональны, причем каждая из них поворачивается из прежнего положения на один и тот же небольшой угол β . При этом оси или поворачиваются навстречу друг другу (при $k'' > 0$), или расходятся (при $k'' < 0$).

При распространении света вдоль оптической оси кристалла или в изотропной среде, т.е. $N_{02} - N_{01} = 0$, имеем $k' = \pm 1$ и $ik'' = 0$, т.е. в кристалле по-прежнему распространяются две циркулярно поляризованные волны с разными скоростями, которые по разному поглощаются, т.е. речь идет о циркулярном дихроизме.

Для направлений, отличных от оптической оси, получим:

$$\begin{aligned} k' &= [G'\delta n_{\parallel} + G''\delta\kappa_{\parallel}] / [2n_0(\delta n_{\parallel}^2 + \delta\kappa_{\parallel}^2)], \\ k'' &= [G''\delta n_{\parallel} - G'\delta\kappa_{\parallel}] / [2n_0(\delta n_{\parallel}^2 + \delta\kappa_{\parallel}^2)], \end{aligned} \quad (11)$$

n_0 и κ_0 - средние значения показателей преломления и коэффициентов поглощения.

В случае кристаллов с ϵ -изотропной точкой, у которых при некоторой длине волны линейное двупреломление становится равным нулю, и линейный дихроизм при этом также равен нулю, поведение эллиптичностей собственных волн будет такое же как в прозрачных кристаллах, как показано на рис.2.

В самой же ϵ -изотропной точке величина k как бы терпит разрыв. Если же линейное двупреломление становится равным нулю, а линейный дихроизм при этом не равен нулю, то в принципе ситуация будет аналогичной, но при этом собственные волны уже не будут иметь эллиптичности, равную ± 1 .

Термины циркулярное двупреломление и циркулярный дихроизм были введены в свое время при исследовании изотропных гиротропных сред, где собственные волны действительно являются циркулярными. Циркулярный

дихроизм - явление, описывающее различие поглощения распространяющихся в кристалле лево- и правоциркулярно поляризованных волн.

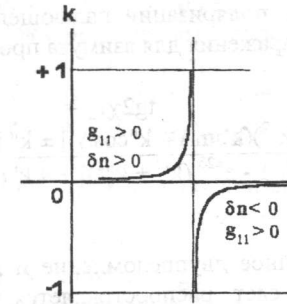


Рис.2. Изменение поляризации собственных волн в кристалле с ϵ -изотропной точкой

В гиротропных кристаллах в направлениях, отличных от направления оптической оси, собственные волны эллиптически поляризованы и можно говорить об эллиптическом двупреломлении и эллиптическом дихроизме. Но в настоящее время принято двупреломление, связанное с действительной частью компонента тензора гирации, называть циркулярным двупреломлением. Точно также дихроизм, связанный с мнимой частью компонента тензора гирации, называется циркулярным дихроизмом.

В этой главе решена задача о прохождении света через пластинку из поглощающего гиротропного кристалла методом сложения эллиптически поляризованных собственных волн без учета отражения света на границах пластинки.

В результате решения получено выражение для отношения комплексных амплитуд прошедшей волны:

$$\xi = B_3 / A_3 = i[k(1 - e^{-\delta} e^{i\Delta}) - k_0(1 + k^2 e^{-\delta} e^{i\Delta})] / [(k^2 + e^{-\delta} e^{i\Delta}) - k_0 k(1 - e^{-\delta} e^{i\Delta})], \quad (12)$$

$$\begin{aligned} \text{где } \Delta &= 2\pi d(n_2 - n_1)/\lambda, \quad \delta = 2\pi d(\kappa_2 - \kappa_1)/\lambda, \\ (n_2 - n_1) &= \delta n - \text{эллиптическое двупреломление,} \\ (\kappa_2 - \kappa_1) &= \delta \kappa - \text{эллиптический дихроизм.} \end{aligned}$$

Величина ξ полностью определяет эллиптичность и азимут (угол поворота большой оси эллипса поляризации) прошедшей волны. При этом необходимо знать все величины в (12), выраженные через параметры кристалла.

Комплексные показатели преломления определяются из уравнения нормалей (3). Выражение для скалярного параметра гирации приведено в таблице 1.

Для частных случаев поляризации падающего света ($\alpha = 0, \alpha = 90^\circ$) получены следующие выражения для азимута прошедшего света:

$$\frac{\operatorname{tg} 2\chi_{\parallel, \perp}}{-2 \{ [e^{\pm\delta} (1+k'^2+k''^2)(k'\sin\Delta \mp k''\cos\Delta)] \pm k'' [1 + e^{\pm 2\delta} (k'^2+k''^2)] \}} = \frac{1}{[1 - (k'^2+k''^2)][1 - e^{\pm 2\delta} (k'^2+k''^2)] + 4k'(k'\cos\Delta \pm k''\sin\Delta)} \quad (13)$$

В случае когда линейное двупреломление и линейный дихроизм равны нулю $\delta n_{\parallel} = 0$ и $\delta k_{\parallel} = 0$, свет распространяется в гиротропном изотропном кристалле или кристалле в направлении оптической оси. В этом случае формально вводится "комплексное вращение":

$$\Psi = \rho + i\theta = \pi d [G' + iG'']/\lambda = \pi \delta n_{\parallel} / \lambda + i\pi \delta k_{\parallel} / \lambda \quad (14)$$

Величина ρ характеризует поворот большой оси эллипса поляризации прошедшего света, а величина θ характеризует эллиптичность прошедшего света.

$$b/a = 0.5 \operatorname{th} \delta \quad (15)$$

В обычных кристаллах δ мало, и эллиптичность прошедшего света равна $b/a = \pi d g''_{33}/\lambda n_o$, что дает нам непосредственное представление о величине циркулярного дихроизма. Большинство исследований гиротропных кристаллов как раз и посвящено исследованию изотропных веществ или кристаллов в направлении оптической оси.

В направлениях, отличных от оптической оси величины k' и k'' являются малыми величинами, так как они пропорциональны компонентам тензора гирации. Поэтому для азимута прошедшего света имеем следующее выражение:

$$\operatorname{tg} 2\chi_{\parallel, \perp} = -2 [e^{\pm\delta} k' \sin\Delta \pm k''(1 + e^{\pm\delta} \cos\Delta)] \quad (16)$$

В ε – изотропной точке в зависимости от азимута поляризации падающего света можно считать, что для азимута прошедшего света при $\alpha = 0$ или 90° имеем:

$$\operatorname{tg} 2\chi_{\parallel, \perp} = e^{\pm\delta} \operatorname{tg} \Delta. \quad (17)$$

В этой главе приведены также матрицы Мюллера и Джонса, для поглощающих гиротропных кристаллов.

Третья глава посвящена описанию приборов, предназначенных для исследования гиротропных кристаллов. Описан спектрополяриметр, который в принципе предназначен для измерения угла поворота плоскости поляризации света. Показано, каким образом этот прибор можно использовать для исследования гиротропии в присутствии линейного двупреломления. Особое внимание уделено описанию дихрографа созданного нами – прибора для измерения циркулярного дихроизма в кристаллах.

Из измерения вращения плоскости поляризации можно вычислить одну компоненту тензора гирации g'_{33} в кристаллах аксиальных и примитивных классов симметрии. Но, как правило, компоненту g'_{11} в аксиальных и примитивных классах и компоненты g'_{12} в инверсионных классах можно определить только при изучении активности в направлениях, отличных от направления оптической оси в присутствии линейного двупреломления. Именно в этом и заключается сложность определения этих компонент, т.к. оптическая активность является слабо выраженным свойством по сравнению с двупреломлением.

Зависимости азимута прошедшего света от длины волны падающего света $\chi(\lambda)$ можно получать, проводя измерения на спектрополяриметрах, предназначенных для измерения вращения плоскости поляризации света, лучше всего на пластинках, вырезанных параллельно оптической оси, когда зависимость $k(\lambda)$ оказывается наиболее простой. Огибающая осциллирующей зависимости $\chi(\lambda)$ как раз и является зависимостью $k(\lambda)$, при этом необходимо знать средний показатель преломления и двупреломления.

С помощью спектрополяриметра и предложенной методики определения параметров гиротропии нами проводились исследования оптической активности и измерения компонент тензора гирации на пластинках всех исследуемых кристаллов. Первые измерения были проведены на поглощающем кристалле бензила

Блок-схема разработанного дихрографа, предназначенного для измерения циркулярного дихроизма представлена на рис. 3. В качестве источника света была выбрана ксеноновая лампа ДКСШ-150, свечение которой дает возможность работать в большом диапазоне (200 – 1000 нм). Стабилизация лампы осуществлялась по световому потоку с помощью фотоэлемента Ф-1. Свет от источника фокусировался кварцевым конденсором на входную щель дифракционного монохроматора МДР-3. Свет от монохроматора при помощи системы зеркал поступает в устройство для модуляции поляризации света, состоящего из призмы Рошона и фотоупругого модулятора.

В результате при подаче переменного электрического напряжения на фотоупругий модулятор падающий на образец свет изменял свою поляризацию от линейной до круговой с частотой 50 кГц. При измерении циркулярного дихроизма в кристаллах большое значение имеет конструкция

держателя образца. Для устранения влияния линейного дихроизма и дупреломления был сконструирован специальный держатель, в котором образец вращается при помощи мотора вокруг оптической оси прибора со скоростью 1200 оборотов в минуту.

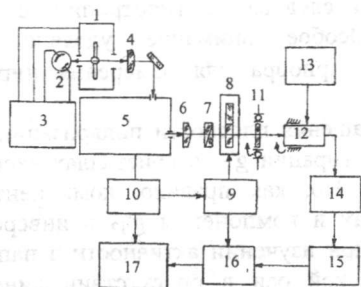


Рис. 3 Блок-схема дихрографа:

- 1 – лампа ДКСШ-150, 2 – фотозлемент Ф-1,
- 3 – источник питания, 4 – конденсор, 5 – монохроматор МДР-3,
- 6 – линза, 7 – призма Рошона, 8 – фотоупругий модулятор,
- 9 – генератор, 10 – привод потенциометра ППМЛ,
- 11 – держатель образца, 12 – ФЭУ, 13 – блок питания ФЭУ,
- 14 – предварительный усилитель, 15 – узкополосный усилитель, 16 – синхронно-фазовый детектор, 17 – самописец ПДС-4

Для регистрации сигнала с фотоумножителя в дихрографе использовалась электронная схема, состоящая из узкополосного усилителя, настроенного на основную частоту 50 кГц, и синхронно-фазового детектора. В результате на самописце записывается модулированная часть сигнала для текущих длин волн, т. е. спектр циркулярного дихроизма образца на основной частоте при неизменном уровне постоянной составляющей.

Для разработки метода исследования циркулярного дихроизма в кристаллах в направлениях отличных от оптической оси в присутствии дупреломления и линейного дихроизма решена задача о прохождении света через пластинку из поглощающего гиротропного дупреломляющего кристалла, помещенную в дихрограф, и вычислена интенсивность прошедшего света.

Получено общее выражение для интенсивности света, прошедшего через оптическую систему дихрографа с поглощающим гиротропным кристаллом. Оно справедливо при любом соотношении линейных и циркулярных эффектов.

$$I = K \{ [(1+r)^2 \text{ch}\delta - 4k'^2 \cos\Delta + \text{sh}\delta(1-r^2) \cos 2(\alpha-\beta) \cos 2\alpha] + [(1-r^2) \text{sh}\delta - 4k'' \sin\Delta] \sin 2(\alpha-\beta) + [2k''(1+r)(\text{ch}\delta - \cos\Delta) \cos 2(\alpha-\beta)] \sin 2\alpha \cos\sigma(t) - 2[k'(1+r) \text{sh}\delta + k''(1-r) \sin\Delta] \sin 2\alpha \sin\sigma(t) \}, \quad (18)$$

где $K = E_0^2 \exp(-2\pi d(\kappa_1 + \kappa_2)/\lambda) / (1+r)^2$.

$$r = \kappa'^2 + \kappa''^2,$$

$$\Delta = 2\pi d \delta n / \lambda,$$

$$\delta = 2\pi d \delta \kappa / \lambda,$$

$$\sigma(t) = 2\pi d (n_y - n_x) / \lambda = \sigma_0 \sin \omega_0 t,$$

σ_0 – пик запаздывания,

ω_0 – частота модуляции,

t – время.

В направлении оптической оси $k' = 1$, $k'' = 0$, $\kappa_1 = \kappa_2 = \kappa_0$, тогда получим:

$$I = [E_0^2 \exp(-4\pi d \kappa_0 / \lambda)] [\text{ch}\delta - \text{sh}\delta \sin\sigma(t)], \quad (19)$$

В кристаллах в направлениях, отличных от оптической оси в большинстве случаев линейное дупреломление и линейный дихроизм гораздо больше циркулярного дупреломления и циркулярного дихроизма и k' и k'' являются малыми величинами и тогда, пренебрегая членами k'^2 и k''^2 , для интенсивности получено следующее выражение:

$$I = K [\text{ch}\delta + P \sin 2\alpha \cos\sigma(t) - 2M \sin 2\alpha \sin\sigma(t)], \quad (20)$$

где введены обозначения:

$$M = k' \text{sh}\delta + k'' \sin\Delta,$$

$$P = [\text{sh}\delta \sin 2(\alpha-\beta) + 2k''(\text{ch}\delta - \cos\Delta) \cos 2(\alpha-\beta)].$$

Обычно в дихрографах пик запаздывания $\sigma_0 = 1.98$ рад, при этом первый член ряда $\cos\sigma_0(t)$ равен функции Бесселя $I_0(\sigma_0) = 0.236$, а $\sin\sigma_0(t)$ является функцией Вебера – Ломмеля $\Omega(\sigma_0) = 0.791$. Тогда для интенсивности получаем:

$$I = K \{ [\text{ch}\delta + 0.236 P \sin 2\alpha] - 1.582 M \sin 2\alpha \} = V_C + V_D, \quad (21)$$

где через V_C обозначен член в квадратной скобке. Регистрирующая система дихрографа такова, что на самописце записывается отношение переменной составляющей V_D к постоянной V_C . Учитывая, что второй член в выражении для V_C в большинстве случаев значительно меньше 1, можем написать:

$$\Delta D = V_D / V_C = -1.582 M \sin 2\alpha + 0.373 M P \sin^2 2\alpha. \quad (22)$$

Из этого выражения видно, что на дихрографе при данных условиях записывается не кривая циркулярного дихроизма, как в изотропных телах, а сложная кривая, зависящая от эллиптического двупреломления и эллиптического дихроизма (для направлений, отличных от оптической оси, они практически определяются линейным двупреломлением и линейным дихроизмом).

Используя значения k' и k'' и предполагая, что Δ и δ являются малыми величинами, получим:

$$M = k'sh\delta + k''\sin\Delta = \pi dG''/\lambda n_0 \quad (23)$$

В этом случае на дихрографе запишется сигнал

$$\Delta D = V_C/V_D = (-1.582 \pi dG''/\lambda n_0) \sin 2\alpha + (0.373 \pi dG''/\lambda n_0) P \sin^2 2\alpha \quad (24)$$

Второй член является малой величиной по сравнению с первым членом, и на дихрографе регистрируется спектр, описываемый первым членом. Следует обратить внимание, что этот член зависит от угла α . Если совместить главное направление модулятора n_x с главным направлением исследуемого образца n_1 , $\sin 2\alpha = 1$. Если же совместить n_x с n_2 , то $\sin 2\alpha = -1$. Это означает, что при повороте образца на 90° спектры, записанные на дихрографе, имеют противоположные знаки. Для устранения возможных ошибок необходимо сложить абсолютные величины записанных спектров и разделить пополам для получения истинного спектра циркулярного дихроизма.

По другому обстоит дело с обычными двупреломляющими кристаллами. В этом случае по-прежнему основной вклад в величину ΔD дает первый член в (21), изменение которого и записывается на дихрографе. В большинстве кристаллов $k' > k''$, тогда можно предположить, что на дихрографе запишется сигнал:

$$\Delta D = -1.582 k'sh\delta \sin 2\alpha. \quad (25)$$

Другими словами дихрограф регистрирует сигнал, пропорциональный произведению эллиптичности собственных волн кристалла на эллиптический (линейный) дихроизм. В данном случае эта величина является мерой циркулярного дихроизма кристалла, что согласуется с принципом суперпозиции дихроизмов.

Такой же приближенный результат можно получить, используя метод расчета с помощью матриц Мюллера для случая, когда можно считать собственные волны ортогональными, т. е. если положить $k'' = 0$.

В четвертой главе приведены экспериментальные исследования прозрачных кристаллов KH_2PO_4 (KDP), $NH_4H_2PO_4$ (ADP), $K_2S_2O_6$, $SrS_2O_6 \cdot 4H_2O$. Учитывая особенности роста каждого кристалла, были получены достаточно большие кристаллы, пригодные для измерения.

По измерению вращения плоскости поляризации определена только одна компонента g_{33} , другие компоненты можно определить, если проводить измерения на пластинках, вырезанных в направлениях, отличных от направления оптической оси. Для определения компоненты тензора $g_{11} = g_{22}$ из кристаллов KDP, ADP, $K_2S_2O_6$, $SrS_2O_6 \cdot 4H_2O$ были вырезаны пластинки параллельно оптической оси и проведены измерения компонент g_{11} : $k = g_{11}/(2n_0\delta n)$, здесь n_0 – средний показатель преломления кристалла.

Нами проведены измерения зависимостей $\chi(\lambda)$ для всех исследуемых пластинок на спектрополяриметре. На рис. 4 представлена зависимость азимута $\chi(\lambda)$ для пластинки, вырезанной параллельно оптической оси из кристалла KDP.

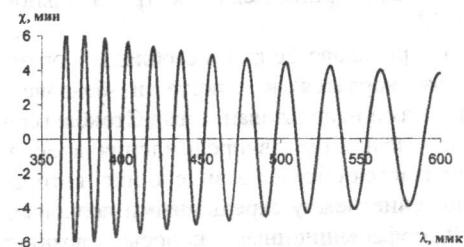


Рис. 4. Зависимость азимута прошедшего света χ от длины волны λ для пластинки толщиной 0.2 мм, вырезанной из кристалла KDP.

На рис. 5 приведены вычисленные значения компонент тензора гирации для всех исследованных кристаллов.

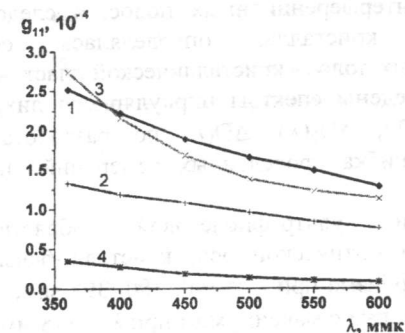


Рис. 5. Дисперсия компоненты тензора гирации (g_{11}) для кристаллов 1 - KDP, 2 - ADP, 3 - $K_2S_2O_6$, 4 - $SrS_2O_6 \cdot 4H_2O$.

При исследовании кристаллов KDP и ADP на пластинках х и у -срезов одинаковой толщины азимуты $\chi(\lambda)$ противоположны по фазе, следовательно $g_{11} = -g_{22}$, как и должно быть в кристаллах этого класса симметрии.

Таким образом, из измерений азимута прошедшего света получена впервые дисперсия компонент тензора гирации g_{11} для кристаллов KDP, ADP, $K_2S_2O_6$ и $SrS_2O_6 \cdot 4H_2O$. Получено, что $g_{11} = -g_{22}$ в кристаллах KDP, ADP.

Пятая глава посвящена исследованию поглощающих кристаллов бензила и сульфата никеля, у которых поглощение связано с самой матрицей кристалла. Приведены также результаты исследования кристаллов KDP, в которых поглощение связано с введенными примесями.

Кристалл бензила (дифенилэтандион, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CO \cdot C_6H_5$) – типичный молекулярный кристалл, принадлежит к тригонально-трапецеэдрическому классу симметрии 32.

В растворе или в расплаве бензил не обладает оптической активностью. Бензил хорошо растворяется в спирте и бензоле. Для выращивания кристаллов бензила нами использован метод Стокбаргера-Бриджмена.

Для определения величины двупреломления в области поглощения, из кристалла изготавливается образец в виде клина, который устанавливается в диагональное положение между скрещенными поляризаторами перед шелью спектрографа. Интерференционные полосы, возникающие на экране спектрографа, благодаря клину приобретают наклон. Величины углов наклона интерференционных полос определяются дисперсией двупреломления кристалла.

Нами разработана специальная методика для определения линейного двупреломления в сильнопоглощающих кристаллах. При проведении измерений на тонких образцах, изготовленных в виде клина, дополнительно использовалась плоскопараллельная пластинка из кристаллического кварца, которая и создавала необходимую разность хода. Таким образом, величина углов наклона интерференционных полос, а следовательно и дисперсия двупреломления кристалла, определялась образцом, а число интерференционных полос - кристаллической пластинкой кварца.

На рис.6 приведены спектры циркулярного дихроизма, записанные на дихрографе $\Delta D_1(\lambda)$, $\Delta D_2(\lambda)$, $\Delta D(\lambda)$ по разработанной нами методике. Относительная ошибка проведенных измерений циркулярного дихроизма составляет 5%.

В ближней ультрафиолетовой области в направлении, перпендикулярном оптической оси, кристалл бензила имеет максимумы циркулярного дихроизма при $\lambda = 360, 380, 398$ мкм. Для правого кристалла циркулярный дихроизм с максимумом при $\lambda = 398$ мкм имеет отрицательный знак, а остальные положительный знак. Для расчета компоненты тензора циркулярного дихроизма g''_{11} была использована формула

$$g''_{11} = \Delta D \lambda n_0 / 4 \pi d l g e.$$

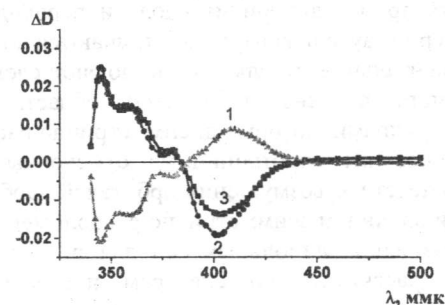


Рис. 6. Спектры, записанные на дихрографе для правого кристалла бензила, $d=10$ мкм.

- 1 – первоначальная кривая ΔD_1 ,
- 2 – кривая ΔD_2 после поворота пластинки на 90° ,
- 3 – вычисленная кривая ΔD

Компоненты тензора циркулярного дихроизма g''_{11} , g''_{33} представлены на рис.7. Из рисунка видно, что обе компоненты тензора циркулярного дихроизма имеют максимум при $\lambda = 398$ мкм и одинаковые знаки. Однако величина циркулярного дихроизма вдоль оси $g''_{33} = 35 \cdot 10^{-5}$ больше величины циркулярного дихроизма перпендикулярно оси $g''_{11} = 17.5 \cdot 10^{-5}$ приблизительно в 2 раза.

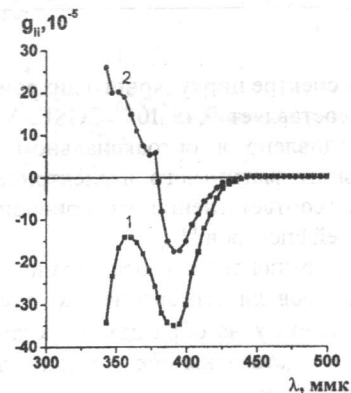


Рис. 7. Дисперсия компонент тензора циркулярного дихроизма вдоль g''_{33} (1) и перпендикулярно оптической оси g''_{11} (2) для правого кристалла бензила.

Полосы циркулярного дихроизма вдоль и перпендикулярно оптической оси имеют примерно гауссов контур, но отличаются по интенсивности.

Эти экспериментальные результаты позволяют сделать вывод о том, что гиротропия кристалла бензила в этой области спектра связана с карбонильными группами, которые дисимметрично расположены в молекуле бензила. Возникновение гиротропии на отмеченных выше электронных переходах есть следствие возмущения орбиталей карбонила как взаимными влияниями, так и влиянием асимметрично расположенных фенильных колец. Значение сил вращения, дипольных сил для n, π^* -переходов в кристалле бензила можно рассчитать по спектрам поглощения и циркулярного дихроизма.

Значение сил вращения и дипольных сил для n, π^* -переходов в кристалле бензила, представлены в таблице 3. Сопоставление значений сил вращения и дипольных сил, вычисленных по спектрам поглощения и циркулярного дихроизма, позволило однозначно установить магнитно-дипольный характер соответствующих переходов.

Таблица 3.

Значения сил вращения и дипольных сил n, π^* -переходов в кристалле бензила.

Полоса, λ , мкм	$D, 10^{-38}$ ед. CGSE	$R, 10^{-40}$ ед. CGSE	$\Gamma=4R/D$
332.5 ($\parallel c$)	48.10	36.75	0.030
390 ($\parallel c$)	31.45	18.90	0.072
398 ($\perp c$)	25.03	9.45	0.015

В ортоаксиальном спектре циркулярного дихроизма для полосы $\lambda=398$ мкм вращательной силы составляет $9,45 \cdot 10^{-40}$ CGSE. Уменьшение вращательной силы в 2 раза обусловлено в ортоаксиальном спектре ЦД изменением направления аксиального магнитного и электрического полярного вектора дипольных моментов, соответственно это приводит к изменению величины энергетических уровней спектров ЦД.

Для сопоставления компонент тензора гирации вдоль и перпендикулярно оптической оси мы провели измерения их дисперсионной зависимости азимута прошедшего света χ на образцах, вырезанных из одного и того же кристалла. На рис. 8 представлены обе компоненты g'_{11} и g'_{33} , вычисленные по приближенным формулам.

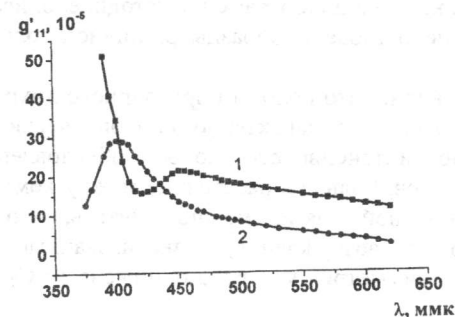


Рис.8. Дисперсия компонент тензора гирации g'_{33} (1) и $-g'_{11}$ (2) для кристалла бензила.

Компоненты $-g'_{11}$ и g'_{33} имеют противоположные знаки. Точность определения компоненты тензора гирации g'_{11} в видимой области спектра 5%, в полосе поглощения -приблизительно 10%. График зависимости k' и k'' от длины волны приведен на рис.9.

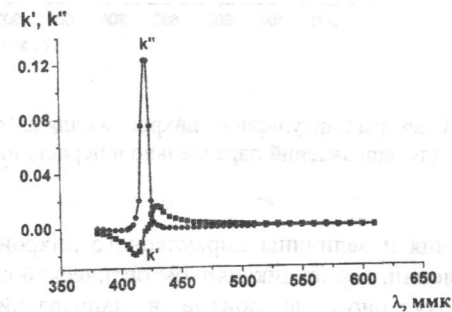


Рис.9. Зависимость k' и k'' от длины волны света

Другим модельным кристаллом является кристалл сульфат никеля. Нами проведены измерения оптической активности и циркулярного дихроизма этого кристалла. Кристаллы шестиводного сульфата никеля $\alpha\text{-NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ относятся к тетрагонально-трапецоэдрическому классу симметрии 422, выращены из водного раствора методом понижения температуры при $t = 35^\circ\text{C}$.

Циркулярный дихроизм в направлении, перпендикулярном оптической оси исследовался нами на дихрографе по методике, описанной в главе 3. Для измерения были использованы образцы различной толщины: 155, 250, 400, 625 мкм.

Из рисунка 10 видно, что полосы циркулярного дихроизма имеют форму, близкую к гауссовой, что характерно для оптически активных молекул. Учитывая малую интенсивность полос, обусловленную запрещенным характером переходов, большое расстояние между комплексами $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ и слабость водородной связи, можно считать, что основную роль в гиротропии играют возбуждения, локализованные в октаэдрическом комплексе никеля, симметрия которого понижена до C_2 , что подтверждается экспериментом.

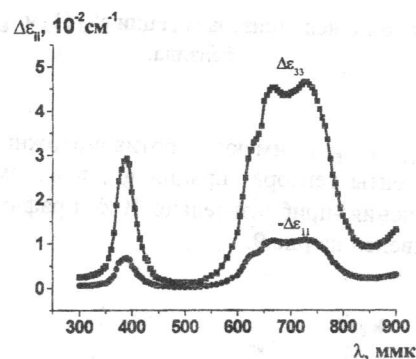


Рис.10. Спектры циркулярного дихроизма для пластинки из кристалла сульфата никеля для направлений параллельно и перпендикулярно оптической оси.

Силы вращения и величины циркулярного дихроизма рассматриваемых полос в направлении, перпендикулярном оптической оси, меньше в 4.4 раза. В спектре циркулярного дихроизма в направлении перпендикулярном оптической оси векторы электрического и дипольного моментов не совпадают и этим можно объяснить уменьшение величины циркулярного дихроизма в 4.4 раза.

На рис.11 приведена дисперсия компонент тензора гирации g_{11} и g_{33} в кристалле сульфата никеля.

Кристаллы KDP с примесью Mn были выращены из водных растворов при постоянной температуре 40°C с добавкой примеси KMnO_4 , с примесью трехвалентного хрома – с добавкой примеси $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

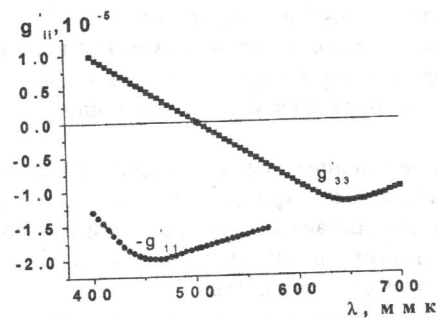


Рис. 11. Дисперсия компонент тензора гирации g_{11} и g_{33} в кристалле сульфата никеля

Мы попытались обнаружить циркулярный дихроизм в этих кристаллах в области полосы поглощения и удалось измерить циркулярный дихроизм в кристалле $\text{KDP}:\text{Mn}$ и $\text{KDP}:\text{Cr}^{3+}$ в направлениях x и y срезов (рис.12).

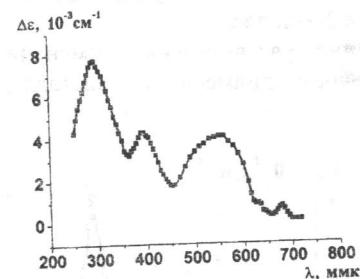


Рис. 12. Спектр циркулярного дихроизма кристалла $\text{KDP}:\text{Cr}^{3+}$.

В спектрах поглощения и циркулярного дихроизма кристалла $\text{KDP}:\text{Cr}^{3+}$ наблюдаются полосы как в видимой, так и в ультрафиолетовой областях. Полученные данные позволяют заключить, что ионы хрома в структуру KDP входят в трехвалентном состоянии.

С учетом данных о межатомном расстоянии в исследованных кристаллах $\text{KDP}:\text{Cr}^{3+}$, методом ЦД можно сделать вывод о расположении хрома на местах K^+ . Для компенсации избыточного положительного заряда в решетке должны образоваться две вакансии положительно заряженных ионов в непосредственной близости от места локализации примесного иона Cr^{3+} . Поскольку ближайшими положительно заряженными соседями ионов Cr^{3+}

являются протоны, наиболее вероятным является образование вакансий на месте двух из восьми ближайших протонов.

Таким образом, впервые измерен спектр ЦД кристалла KDP с примесью Mn и Cr³⁺. Методом интерпретации спектров ЦД в направлениях, отличных от оптической оси, определены позиции ионов Mn и Cr³⁺ в структуре кристалла KDP.

В шестой главе приведены исследования оптической активности и циркулярного дихроизма кристаллов сложных сульфатов щелочных металлов различного состава с примесями ионов хрома и меди. При этом ионы хрома и меди замещают катионы, а ионы CrO₄²⁻ - анионные комплексы в структуре исследуемых кристаллов.

Нами исследованы спектры циркулярного дихроизма кристаллов KLiSO₄:Cr (рис.13, кривая 1.), в которых обнаружены три широкие полосы, с максимумами при 280, 415, 631 мкм, соответствующие полосам иона Cr³⁺, наблюдаемым в спектре поглощения. Полосы, соответствующие переходам ⁴A₂ → ⁴T₂ и ⁴A₂ → ⁴T₁, имеют в спектре циркулярного дихроизма одинаковую интенсивность, но противоположные знаки. Кроме того, в спектрах циркулярного дихроизма обнаружен дополнительно ряд узких и широких полос, не имеющих аналогов в спектрах поглощения ионов Cr³⁺. Широкая малоинтенсивная полоса поглощения в красной области спектра с максимумом при 598 мкм, соответствующая переходу ⁴A₂ → ⁴T₂, в спектре ЦД проявляется в виде 3-х полос.

Спектры ЦД особенно чувствительны к изменению локальной симметрии, связанной с вхождением примеси в кристалл и к другим внешним воздействиям.

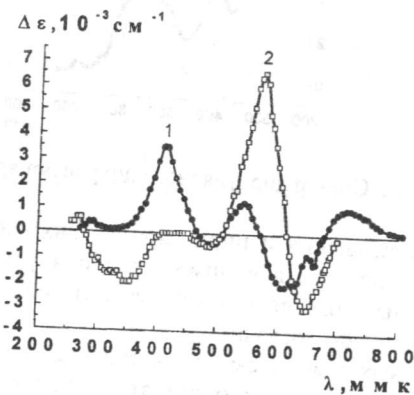


Рис.13. Спектры циркулярного дихроизма кристаллов: 1 - KLiSO₄:Cr; 2-KLiSO₄:Cr, облученный рентгеновским излучением.

Поэтому нами было проведено исследование влияния рентгеновского облучения на циркулярный дихроизм кристалла KLiSO₄:Cr (рис.13, кривая 2).

При рентгеновском облучении активированных хромом кристаллов KLiSO₄ часть ионов трехвалентного хрома переходит в четырех- и пятивалентное состояние. В результате облучения практически исчезла полоса ЦД ионов Cr³⁺ при λ~420 мкм и возникла широкая полоса с тонкой структурой с максимумом при 355 мкм, связанная с ионом Cr⁵⁺. Кроме того, увеличилась интенсивность широкой полосы поглощения при λ~570 мкм, обусловленная ионами Cr⁴⁺. Следует отметить, что в спектрах циркулярного дихроизма NaLiSO₄:Cr (рис.14) так же, как и в спектрах циркулярного дихроизма KLiSO₄:Cr, наблюдаются полосы ионов Cr⁵⁺ (λ_{max} ~ 325 мкм), Cr⁴⁺ (λ_{max} ~ 480, ~ 570 и ~ 700 мкм) и Cr³⁺ (λ_{max} ~ 290, ~ 375 и ~ 630 мкм),

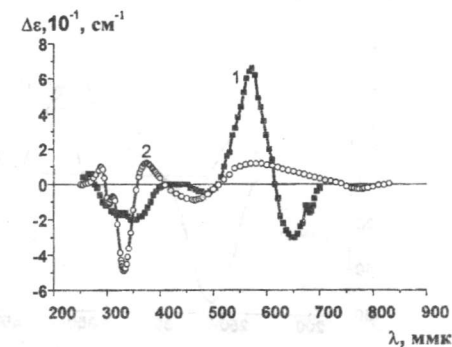


Рис. 14. Спектры циркулярного дихроизма облученных рентгеновским излучением кристаллов: 1 - NaLiSO₄:Cr, 2 - KLiSO₄:Cr.

а широкая полоса в диапазоне 500 ÷ 750 мкм, по-видимому, состоит из 3-х полос, связана с циркулярным дихроизмом ионов Cr⁴⁺ (~ 570 и ~ 700 мкм) и Cr³⁺ (~ 630 мкм). В результате исследований ЦД в кристаллах KLiSO₄:Cr и NaLiSO₄:Cr было установлено, что при их рентгеновском облучении помимо центров, связанных с ионами Cr³⁺, возникают новые центры, обусловленные ионами Cr⁴⁺ и Cr⁵⁺. Сравнение спектров поглощения и спектров ЦД этих кристаллов показывает, что интенсивности полос и их положение для одних и тех же электронных переходов различны.

Это объясняется различными правилами отбора для переходов в спектрах поглощения и ЦД. Исследования необлученных кристаллов показали, что замена иона K⁺ на ион Na⁺ в сложных сульфатах не привела к существенным изменениям спектроскопических характеристик. Однако в результате

рентгеновского облучения в кристаллах $\text{KLiSO}_4:\text{Cr}$ и $\text{NaLiSO}_4:\text{Cr}$ образовались новые центры, связанные с изменением валентности активатора и его локального окружения, что привело к существенным различиям в спектрах ЦД этих кристаллов.

Кристаллы KLiSO_4 с примесью шестивалентного хрома были выращены методом медленного испарения при постоянной температуре 44°C из водного раствора $\text{pH} = 7$.

В спектрах ЦД вдоль оптической оси (рис.15, кривая $\Delta\epsilon_{33}$) для правого кристалла обнаружены две полосы с максимумами при $\lambda = 265$ и 362 мкм, которые имели разные знаки, что свидетельствует о противоположном вкладе различных полос поглощения в оптическую активность кристаллов.

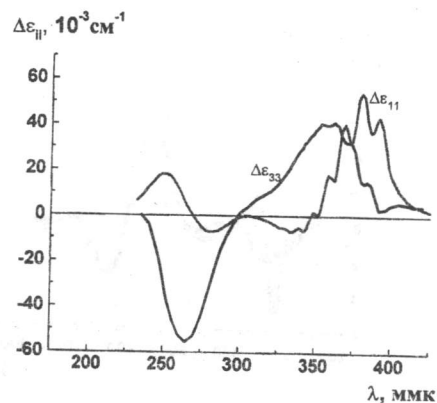


Рис. 15. Спектр циркулярного дихроизма для правого кристалла $\text{KLiSO}_4:\text{CrO}_2^{4-}$.

В спектрах ЦД, измеренных перпендикулярно оптической оси (рис. 15, кривая $\Delta\epsilon_{11}$), наблюдались полосы с максимумами при 250, 285, 335 и 380 мкм. Причем, полосы при 335 и 380 мкм имеют электронно-колебательную структуру с максимумами при 326, 334, 340, 348, 359, 367, 379 и 392 мкм. Как видно из рис. 15, как положения максимумов обоих спектров циркулярного дихроизма, так и распределение интенсивностей по колебательным полосам, отличаются. Это связано с различными правилами отбора как для чисто электронного перехода, так и для колебательных переходов.

Так как локальная симметрия хромат-иона $3(C_3)$, а ось Z тетраэдрического комплекса CrO_2^{4-} направлена по оптической оси кристалла, электронное состояние иона Cr^{6+} должно расщепляться на две компоненты A и E . Согласно правилам отбора в спектрах поглощения и циркулярного дихроизма вдоль оптической оси будет активно только E -состояние.

Напротив, в спектре перпендикулярно оптической оси только A -состояние. Естественно, что проявление колебательных состояний как по положению, так и по интенсивности должно быть различным в обоих спектрах.

Следует особо выделить, что наблюдение тонкой структуры у полосы, связанной с переходом $t_1 - 2e$ в спектрах циркулярного дихроизма даже при комнатной температуре, свидетельствует о том, что метод ЦД исследования является более чувствительным и информативным по сравнению с методом абсорбционной спектроскопии.

Нами были проведены измерения вращательной способности кристаллов KLiSO_4 , неактивированных и активированных хромом, на пластинках, вырезанных перпендикулярно оптической оси. Вращательные силы увеличиваются с ростом концентрации хрома в образцах. На основании этого можно сделать вывод о том, что с ростом концентрации хрома от 0.017 до 0.064 мол.% происходит увеличение искажения оптически активных центров. Незначительная величина вращательных сил кристалла $\text{KLiSO}_4:\text{Cr}^{6+}$ говорит о том, что гиротропия в этом кристалле индуцируется за счет действия асимметричного окружения на хромофор CrO_2^{4-} , симметричный в свободном состоянии. В результате действия асимметричного кристаллического поля симметрия хромат-иона понижается до C_3 , что приводит к возникновению гиротропии.

Таким образом, ион CrO_2^{4-} , входя в решетку KLiSO_4 , образует новые оптически активные центры. Введение примеси в окружение оптически активного центра приводит к изменению характера вращательной способности.

Определение компонент тензора гирации в направлении, перпендикулярном оптической оси, для кристаллов KLiSO_4 и $\text{KLiSO}_4:\text{Cr}^{6+}$ проводилось по измерению азимута прошедшего света $\chi(\lambda)$. На примере кристаллов KLiSO_4 и $\text{KLiSO}_4:\text{Cr}^{6+}$ для компонент тензоров гирации g'_{11}/n и g'_{33}/n прослежен характер влияния примеси на оптическую активность кристаллов.

В спектре циркулярного дихроизма кристалла $\text{KLiSO}_4:\text{Cu}^{2+}$, измеренного нами в диапазоне 250 - 1000 мкм, обнаружены две широкие полосы поглощения: в УФ области спектра (280 - 400 мкм) и в ближней ИК области (600 - 1000 мкм). Широкая полоса в УФ области спектра состоит из 2-х полос с максимумами при 300 и 330 мкм. По-видимому, природа этих полос в ЦД, как и в поглощении, одинакова и связана с переносом заряда от ионов лигандов к центральному иону Cu^{2+} .

Спектры поглощения $\text{KNaSO}_4:\text{Cu}^{2+}$ аналогичны спектрам поглощения кристалла $\text{KLiSO}_4:\text{Cu}^{2+}$, в спектрах ЦД в УФ области спектра обнаружены две полосы поглощения с максимумами при 225 и 300 мкм; в видимой и ближней ИК областях наблюдается широкая полоса в диапазоне 640 - 1000 мкм. Форма этой полосы свидетельствует о том, что она так же, как и у

кристалла $\text{KLiSO}_4:\text{Cu}^{2+}$, не элементарна и может быть разложена на три полосы с максимумами при 780, 830 и 980 мкм.

При облучении рентгеном кристаллов $\text{KLiSO}_4:\text{Cu}^{2+}$ и $\text{KNaSO}_4:\text{Cu}^{2+}$ происходит ослабление полос поглощения, что свидетельствует об уменьшении количества ионов Cu^{2+} в кристалле. Однако новых полос в спектрах поглощения и в спектрах циркулярного дихроизма не обнаружено.

Седьмая глава посвящена исследованию различных оптических свойств, и в первую очередь гиротропии, в кристаллах со структурой Са – галлогерманатов с различными примесями. При этом удалось обнаружить циркулярный дихроизм на дефектах структуры кристалла.

Кристаллы $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$ (CGGO), $\text{Sr}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$ (SrGGO), $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ (LGS) относятся к тригонально-трапецоэдрическому классу 32 тригональной сингонии и имеют пространственную группу $D_3^2 - P321$ с одной молекулой в элементарной ячейке.

Кристаллы высокого оптического качества были получены по методу Чохральского с использованием ВЧ-нагрева на технологической установке с платиновым тиглем в Московском государственном университете. Активирующая примесь Cr^{3+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} входила в матрицу выращенных кристаллов в концентрации до 0,1%.

Изучение оптических свойств кристаллов начинается с исследования спектров поглощения и показателей преломления.

На спектрополяриметре нами проведены измерения вращательной способности в направлении оптической оси для кристаллов, активированных примесями: $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}:\text{Cr}^{3+}$, $\text{Sr}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}:\text{Cr}^{3+}$, $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}:\text{Cr}^{3+}$, Ni^{2+} и Mn^{2+} , определены компоненты тензора гирации g'_{33} .

Примесь, введенная в матрицу в пределах 0,1вес.%, не влияет на вращательную способность кристаллов со структурой Са-галлогерманата. Дисперсия вращательной способности определяется полосами, находящимися в вакуумной области спектра. Как было показано, для определения компоненты g'_{11} нужно проводить измерения на пластинке, вырезанной параллельно оптической оси (рис.16).

Компоненты тензора гирации g'_{11} определялись по максимумам осцилляций азимута угла поворота большой оси эллипса поляризации прошедшего света при двух поляризациях падающего света.

В этом случае для обоих состояний поляризации падающей волны максимумы осцилляций совпадают по длине волны, и g'_{11} можно рассчитать по формуле: $g'_{11} = 2 n_0 \delta n e^{+\delta} \chi_{||, \perp}$. На рис.17 представлены обе компоненты g'_{11} и g'_{33} .

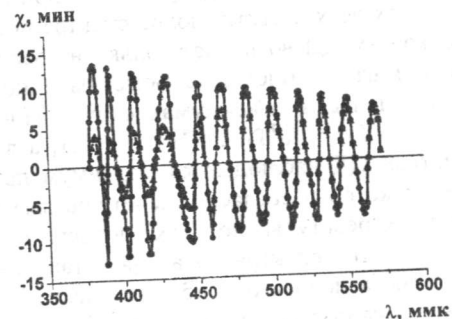


Рис. 16. Зависимость азимута поляризации прошедшего света для кристалла $\text{Sr}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}:\text{Cr}^{3+}$ ($d = 0.96$ мм). Свет поляризован: \blacktriangle – перпендикулярно оптической оси, \bullet – параллельно оптической оси.

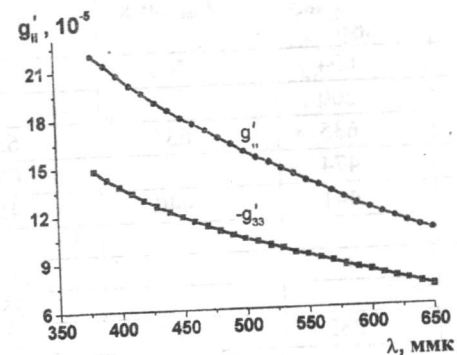


Рис. 17. Дисперсия компонент тензора гирации g'_{11} и g'_{33} для кристалла $\text{Sr}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}:\text{Cr}^{3+}$.

Измерения спектров циркулярного дихроизма в кристаллах CGGO проводились на образцах, ориентированных перпендикулярно к оптической оси, с использованием методик, позволяющих исключить возможное влияние циркулярного и линейного двупреломления, и линейного дихроизма.

Установлено, что в кристаллах $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$ с примесью ионов Cr^{3+} ЦД проявляется на частотах всех четырех полос спектра поглощения (СП) (рис. 18 (кривая 1)). Поскольку ЦД возникает только на переходах, для которых электродипольные и магнитодипольные моменты одновременно не равны нулю, интенсивности полос в максимумах существенно различны в СП и спектрах ЦД: в СП $I(b^4T_1) : I(a^4T_2) : I(^4T_2) = 6:2:1$, а в спектрах ЦД 3:1:6. Кроме того, в спектрах ЦД наблюдаются максимум при 335 мкм плечо в области 380 – 400 мкм, которые согласно расчету не связаны с ионами Cr^{3+} .

При понижении температуры до 77К полосы слегка смещаются в коротковолновую область спектра. На частотах перегиба определен максимум при 390 мкм, а полоса при 450 мкм частично разрешается, став асимметричной (рис. 18 кривая 2). При 470 мкм образовалось плечо, которое, вероятно, соответствует переходу $^4A_2 \rightarrow ^2T_2$ (табл.4).

Таблица 4.

Вычисленные и экспериментальные значения длин волн в максимумах спектров поглощения (СП) и циркулярного дихроизма (ЦД) активированных ионами Cr^{3+} и неактивированных кристаллов $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$

Переход	СП		ЦД	
	$\lambda_{\text{выч}}$, мкм	$\lambda_{\text{экс}}$, мкм	с Cr^{3+} $\lambda_{\text{экс}}$, мкм	без Cr^{3+} $\lambda_{\text{экс}}$, мкм
$^4A_2 \rightarrow ^2E$	694	700	700	
$^4A_2 \rightarrow ^2T_1$	660			
$^4A_2 \rightarrow ^4T_2$	635	635	635	
$^4A_2 \rightarrow ^2T_2$	474		470*	
$^4A_2 \rightarrow a^4T_1$	441	440	453	
				440
			390*	390
			330	330
$^4A_2 \rightarrow b^4T_1$	283	285	276	275

Примечание. Вычисленные длины волн $\lambda_{\text{выч}}$ были рассчитаны при параметрах:

$$Dq = 1575, B = 761, C = 2811, a = 70;$$

* – измерения проведены при $T = 77\text{K}$.

Спектры магнитного циркулярного дихроизма (МЦД) измерялись на дихрографе с использованием постоянного магнита, создающего поле напряженности $\sim 14\text{кЭ}$. При приложении магнитного поля, даже, при 300К на длинноволновой стороне спектра разрешается чисто электронный переход

с максимумом при 13072см^{-1} (765мкм) и электронно-колебательная структура с частотой 190см^{-1} .

Для интерпретации спектров ЦД кристалла $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$, активированного ионами Cr^{3+} , были исследованы спектры ЦД кристаллов, выращенных без примеси ионов Cr^{3+} . При исследовании спектров поглощения беспримесных кристаллов при большом растяжении спектров по интенсивности были зафиксированы только очень слабые полосы при 330 и 430 мкм.

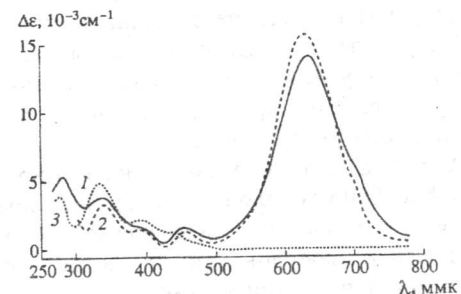


Рис. 18 Спектры циркулярного дихроизма кристаллов $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}:\text{Cr}^{3+}$ в спектральном интервале 250-800 мкм при $T = 300\text{K}$ (1), при $T = 77\text{K}$ (2) и неактивированного $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$. (3)

В спектрах ЦД были обнаружены хорошо разрешенные полосы при 275, 330, 390 и 440 мкм. (рис.18 кривая 3). Полосы при 330 и 390 мкм, как указано выше и наблюдались в спектрах ЦД кристаллов $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$, активированных ионами Cr^{3+} . Другие максимумы при 275 и 440 мкм перекрываются с полосами спектра ЦД при 276 и 453 мкм, соответствующими ионам Cr^{3+} .

Вероятно, все полосы, наблюдаемые в спектрах ЦД беспримесного кристалла, можно объяснить собственными дефектами, образующимися в процессе роста кристалла и возникающими в результате преобладающего испарения GeO_2 при выращивании, наиболее вероятными точечными дефектами являются вакансии на ионах Ge^{4+} . Эти дефекты представляют собой дырку, локализованную на ионе кислорода, и могут располагаться в октаэдрах с симметрией 32 и в тетраэдрах с симметрией 3.

Таким образом установлено, что при выращивании кристаллов с примесью Cr^{3+} , хром входит в кристалл в двух валентностях Cr^{3+} в октаэдрической координации и Cr^{4+} в тетраэдрической координации.

Исследованные кристаллы $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}:\text{Cr}^{3+}$ имели зеленую окраску, в то время как кристаллы $\text{Sr}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}:\text{Cr}^{3+}$ имели красную и зеленую окраску. Во всех спектрах наблюдаются типичные для иона Cr^{3+} в октаэдрическом кристаллическом поле широкие электронно-колебательные полосы

поглощения: одна в ультрафиолетовой и две в видимой областях спектра. По экспериментальным данным проведена оценка параметров кристаллического поля Dq и B. На этих же образцах исследованы спектры циркулярного дихроизма. Установлено, что ЦД проявляется на всех трех широких полосах спектров поглощения и в узкой R-линии (~700 мкм) иона Cr³⁺.

Кроме того в спектре ЦД красного образца SGGO:Cr так же, как и в СП, появляется слабоинтенсивная широкая полоса поглощения в зеленой области спектра (470 – 580 мкм), которая может быть отнесена к ЦД ионов Cr⁴⁺. В спектрах ЦД активированных хромом кристаллов обнаружены также и дополнительные широкие полосы, не связанные с ионами хрома, которые также наблюдаются и в спектрах ЦД беспримесных кристаллов CGGO (рис. 18, кривая 3). По-видимому, эти полосы с максимумами в области 330 и 390 мкм можно отнести к центрам окраски, связанным с дефектами структуры, образующимися в процессе роста кристаллов.

Исследование СП и ЦД активированных ионами хрома и беспримесных кристаллов CGGO, SGGO позволило провести разделение полос поглощения и ЦД, обусловленных ионами Cr³⁺ октаэдрической координации, и ионами Cr⁴⁺ в тетраэдрической координации и полос, обусловленных ЦД, связанными с дефектными центрами матрицы.

В спектрах магнитного циркулярного дихроизма октаэдрически координационного иона Cr³⁺ и спектрах поглощения тетраэдрически координированного иона Cr⁴⁺ в кристалле CGGO определены характеристики колебаний, возникающих при возбуждении электронных переходов в этих ионах хрома.

При исследовании циркулярного дихроизма при 300 и 77К получена дополнительная к СП информация о чисто электронном переходе ⁴A₂ → ²T₂ иона Cr³⁺ в исследованных кристаллах.

В беспримесных и активированных кристаллах методом циркулярного дихроизма обнаружены полосы, обусловленные ростовыми дефектами.

В кристаллах La₃Ga₅SiO₁₄: Cr³⁺, Ni²⁺ и Mn²⁺ активированных ионами группы железо проведены аналогичные исследования. Показано, что в этих кристаллах примесные ионы Cr³⁺, Ni²⁺, Mn²⁺ входят в структуру в октаэдрической координации, а ион Cr⁴⁺ в тетраэдрической координации, а также методом ЦД обнаружены ростовые дефекты. Дефекты, наблюдаемые в спектрах ЦД, являются не парамагнитными. Однако до сих пор эти дефекты наблюдались в спектрах поглощения только после рентгеновского облучения кристалла. Благодаря высокой чувствительности дихрографа они были обнаружены в необлученных кристаллах.

Значения сил вращения для полос ЦД кристалла La₃Ga₅SiO₁₄, активированных ионами Cr³⁺, Mn²⁺, Ni²⁺, представлены в таблице 5.

Таблица 5.
Вращательные силы полос ЦД кристаллов La₃Ga₅SiO₁₄, активированных ионами Cr³⁺, Mn²⁺, Ni²⁺.

Ион-активатор	Положение максимумов полос поглощения	Сила вращения R, 10 ⁻⁴⁰ ед. CGSE
	λ, мкм	
Cr ³⁺	636	0.388
	528	0.250
Mn ²⁺	510	0.105
	3800	0.008
Ni ²⁺	648	0.006
	400	0.002

Как видно из таблицы 5, величина силы вращения полос ЦД различна для различных ионов, что указывает на различную локальную симметрию примесей в кристалле La₃Ga₅SiO₁₄.

Так как кристалл La₃Ga₅SiO₁₄, так же, как кристаллы галлогерманатов Ca и Sr, имеет симметрию 32, пространственную группу P321 и одну молекулу в элементарной ячейке, в нем нет винтовой структуры. Оптическая активность возникает за счет асимметрии отдельных центров, а роль структуры сводится к созданию условий для возникновения таких центров. К таким центрам в кристалле La₃Ga₅SiO₁₄ относятся октаэдры «а» и тетраэдры «d» с ионом Si⁴⁺. Благодаря симметрии этих полиэдров полосы поглощения, локализованных в них должны обладать ЦД.

Таким образом, исследование ЦД в кристалле La₃Ga₅SiO₁₄ прояснило природу и локализацию структуры кристалла примесных центров и ростовых дефектов.

ВЫВОДЫ

1. Решена граничная задача о прохождении света через пластинку из поглощающего гиротропного кристалла без учета многократных отражений. На основании решения предложен метод определения анизотропных оптических параметров кристаллов: двупреломления, дихроизма и параметров гиротропии на спектрополяриметре.

2. Для определения линейного двупреломления в поглощающих кристаллах предложен интерференционный метод, заключающийся в том, что для получения нужной интерференционной картины помимо исследуемого образца, изготавливаемого в виде клина, используется дополнительная фазовая пластинка.

3. Проведен расчет интенсивности света для пластинки из одноосного поглощающего гиротропного кристалла, помещенной в дихрограф.

предложен метод измерения циркулярного дихроизма в кристаллах в присутствии линейного дихроизма и линейного двупреломления. Показано, что в общем случае, когда справедлив принцип суперпозиции дихроизмов, циркулярный дихроизм можно представить в виде произведения эллиптического дихроизма на эллиптичность собственных волн.

4. Разработан дихрограф для измерения циркулярного дихроизма в кристаллах в присутствии линейного дихроизма и линейного двупреломления, позволяющий проводить исследования в широком спектральном диапазоне от 220 до 800 мкм с чувствительностью $10^{-5} - 10^{-6}$ опт.пл./мм. Получено авторское свидетельство по измерению циркулярного дихроизма в кристаллах.

5. Для проверки теоретических расчетов и подтверждения правильности предложенных экспериментальных методов исследования оптических свойств гиротропных кристаллов был выбран кристалл бензила, имеющий изотропную точку по двупреломлению и линейному дихроизму. Измерения оптической активности и циркулярного дихроизма в кристалле позволили вычислить все компоненты действительной и мнимой частей тензора гирации.

6. Для одноосных поглощающих кристаллов, природа поглощения которых связана с матрицей кристалла, на примере кристалла сульфата никеля впервые получен полный набор параметров гиротропии, циркулярного дихроизма, линейного двупреломления и линейного дихроизма.

7. Впервые для одноосных прозрачных кристаллов дитионата калия, дитионата стронция определена дисперсия всех компонент тензора гирации в спектральном интервале от 300 до 650 мкм в направлении оптической оси и перпендикулярно оптической оси.

8. Впервые проведены исследования параметров гиротропии и циркулярного дихроизма активированных кристаллов KDP:Cr, KDP:Mn, принадлежащих к классу симметрии $\bar{4}2m$, в котором оптическая активность проявляется только в направлении перпендикулярном к оптической оси. Результаты показали, что ионы Cr^{3+} входят в октаэдрическую координацию, замещая ионы K^+ .

9. Впервые проведено исследование гиротропии кристаллов сложных сульфатов $KLiSO_4$, $KNaSO_4$, $LiNaSO_4$ активированного ионами Cr^{3+} , Cr^{6+} , Cu^{2+} . Методом циркулярного дихроизма установлено, что в облученном кристалле $KLiSO_4:Cr^{3+}$, $LiNaSO_4:Cr^{3+}$ присутствуют ионы хрома в валентности Cr^{3+} , Cr^{4+} и Cr^{5+} .

В кристаллах $KLiSO_4:Cr^{6+}$ в спектре циркулярного дихроизма в направлении, перпендикулярном оптической оси, впервые обнаружена тонкая электронно-колебательная структура

Установлено, что в кристаллах сложных щелочных металлов гиротропные свойства обусловлены локальной дисимметрией групп SO_4^{2-} .

10. Впервые проведено исследование циркулярного дихроизма в кристаллах со структурой Са-галлогерманата с примесями ионов группы железа Ni^{2+} , Mn^{2+} , Cr^{3+} , оптическая активность которых имеет молекулярный характер и определяется в основном не структурой кристалла, а асимметрией оптически активных центров.

При исследовании кристаллов $Ca_3Ga_2GeO_4:Cr^{3+}$, $Sr_3Ga_2Ge_4O_{14}:Cr^{3+}$, $La_3Ga_5SiO_{14}:Cr^{3+}$, Ni^{2+} и Mn^{2+} установлено, что помимо полос ЦД, связанных с активированными ионами, в спектрах циркулярного дихроизма обнаружены полосы, которые определяются ростовыми дефектами этих кристаллов.

СПИСОК

опубликованных трудов по теме диссертации

1. Константинова А.Ф., Шепелевич В.В., Бокуть Б.В., Гречушников Б.Н., Калдыбаев К.А., Перекалина З.Б., Сердюков А.Н. Особенности проявления оптической активности в поглощающих кристаллах. //Кристаллография. 1976. Т. 21. В. 5. С. 1108 – 1112.
2. Калдыбаев К.А., Перекалина З.Б., Константинова А.Ф. Оптическая активность в поглощающих двупреломляющих кристаллах. //Изв. АН Кирг. ССР. 1977. № 2. С. 56 – 63.
3. Перекалина З.Б., Калдыбаев К.А., Константинова А.Ф., Беляев Л.М. Метод измерения циркулярного дихроизма в кристаллах в присутствии двупреломления и линейного дихроизма. //Кристаллография. 1977. Т. 22. № 3. С. 556.- 561.
4. Калдыбаев К.А., Константинова А.Ф., Перекалина З.Б., Гречушников Б.Н., Калинкина И.Н. Оптическая активность и циркулярный дихроизм бензила. //Кристаллография. 1978. Т. 23. № 4. С. 779 – 787.
5. Гречушников Б.Н., Калдыбаев К.А., Константинова А.Ф., Перекалина З.Б. Определение линейного двупреломления кристалла бензила в полосе поглощения. //Кристаллография. 1978. Т. 23. № 4 С. 854 – 857.
6. Перекалина З.Б., Калдыбаев К.А. Дисперсия оптической активности и циркулярный дихроизм в кристаллах. //Сборник тезисов II Международного конгресса кристаллографов. Варшава. 1978.
7. Перекалина З.Б., Калдыбаев К.А., Вологин В.И. Способ измерения величины циркулярного дихроизма в кристаллах. Авторское свидетельство № 672549. БИ, 1979. № 25. С. 187-188.
8. Перекалина З.Б., Калдыбаев К.А., Константинова А.Ф. Циркулярный дихроизм и оптическая активность в некоторых одноосных кристаллах. //Кристаллография. 1979. Т. 24. № 4 С. 847 – 850.

9. Перекалина З.Б., Вологин В.И., Кудряшов И.А., Калдыбаев К.А. Дихрограф для измерения циркулярного дихроизма. //Журн. прикладной спектроскопии. 1985. Т. XLIII. С. 328 - 333.
10. Алыбаков А.А., Калдыбаев К.А., Шаршеев К.Ш. Исследование термической устойчивости серно-кислородных радикалов в облученных кристаллах $\text{LiSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, LiNaSO_4 и KLiSO_4 . //Тезисы докл. всесоюзной конференции по физико-химическому анализу. Фрунзе. 1988. С. 76-77.
11. Grechushnikov B.N., Veremeichik T.F., Perecalina Z.B., Kaldybaev K.A., Tinaev A.D., Sharshev K. Investigation of circular dichroism in the KLiSO_4 crystal doped with the Cr^{3+} ions. //Twelfth European crystallographic Meeting. Moscow, USSR. 1989. V.1. P. 336.
12. Боромбаев М.К., Калдыбаев К.А., Мусаев К.М., Шаршеев К.Ш. Исследование спектров кристаллов $\text{LiNaSO}_4 : \text{Cr}^{3+}$ в поляризованном свете. //Тезисы докладов II республиканской конференции по физике диэлектриков и полупроводников г.Ош. 1989. С. 220.
13. Боромбаев М.К., Калдыбаев К.А., Мусаев К.М., Шаршеев К.Ш. Исследование структуры монокристаллов KNaSO_4 . //Тезисы докл. I Респ. конф. молодых учителей и препод. физики. Фрунзе: КГУ, 1990. С. 139.
14. Алыбаков А., Калдыбаев К.А., Шаршеев К.Ш. Исследование термической устойчивости серно-кислородных радикалов в облученных кристаллах. $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, LiNaSO_4 и LiKSO_4 . //Структура и свойства моно- и поликристаллических материалов. Сб. научных трудов ИФ АН Кирг. ССР. Фрунзе 1990. С. 24 - 27.
15. Гречушников Б.Н., Веремейчик Т.Ф., Калдыбаев К.А., Перекалина З.Б., Тынаев А.Д., Шаршеев К.Ш. Исследование циркулярного дихроизма в кристалле KLiSO_4 , активированного ионами Cr^{3+} . //Журн. прикладной спектроскопии. 1991. Т. 54. № 4. С. 669 - 672.
16. Калдыбаев К.А., Шаршеев К.Ш., Попов С.Е. Исследование линейного и циркулярного дихроизма кристаллов KLiSO_4 с примесью шестивалентного хрома. //Проблемы спектроскопии и спектрометрии: Межвузовский сборник научных трудов. Екатеринбург: УГТУ. 1998. С. 63 - 70.
17. Калдыбаев К.А., Клименко О., Тынаев А.Д., Шаршеев К., Перекалина З.Б. Исследование циркулярного дихроизма кристалла KLiSO_4 с примесью Cr^{3+} , облученного рентгеновскими лучами. //Вестник Иссык-Кульского университета. 1999. № 1. С. 9 - 13.
18. Калдыбаев К.А., Тынаев А.Д., Шаршеев К.Ш., Клименко О. Спектры циркулярного дихроизма кристалла KLiSO_4 с примесью Cu^{2+} . //Вестник ИГУ. 1999. № 3. С. 111 - 116.
19. Константинова А.Ф., Калдыбаев К.А., Перекалина З.Б., Милль Б.В., Попов С.Е. Исследование дефектной структуры кристаллов $\text{Sr}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$, активированных ионами Cr^{3+} . //Проблемы спектроскопии и спектрометрии. Межвузовский сборник трудов. Екатеринбург: УГТУ, 1999. В. 3. С. 54 - 57.
20. Константинова А.Ф., Калдыбаев К.А., Перекалина З.Б., Евдищенко Е.А. Определение циркулярного дихроизма в кристаллах в направлениях, отличных от оптической оси. //Проблемы спектроскопии и спектрометрии. Межвузовский сборник трудов. Екатеринбург: УГТУ, 1999. В. 3. С. 62 - 66.
21. Калдыбаев К.А., Пилипенко Г.И., Перекалина З.Б., Милль Б.В., Попов С.Е. ЭПР кристаллов $\text{La}_3\text{Ga}_3\text{SiO}_{14}:\text{Mn}$. //Проблемы спектроскопии и спектрометрии. Межвузовский сборник трудов. Екатеринбург: УГТУ, 1999. В.3. С. 80 - 82.
22. Сатыбалдиева М.К., Калдыбаев К.А., Шаршеев К., Соломонов В.И. К вопросу о природе центров люминесценции монокристаллов $\text{KLiSO}_4:\text{Cu}^{2+}$. //Проблемы спектроскопии и спектрометрии. Межвузовский сборник трудов. Екатеринбург: УГТУ, 1999. С. 101 - 104.
23. Перекалина З.Б., Веремейчик Т.Ф., Тынаев А.Д., Калдыбаев К.А., Каминский А.А., Буташи А.В., Писаревский Ю.В. Исследование циркулярного дихроизма в кристалле галлогерманата $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$, активированного ионами хрома. //Тезисы докладов Второй национальной конференции по применению рентгеновского, синхротронного излучений, нейтронов и электронов для исследования материалов (РСНЭ-99). М.: ИК РАН, 1999. С.366.
24. Веремейчик Т.Ф., Перекалина З.Б., Калдыбаев К.А., Тынаев А.Д. Исследование ростовых и примесных дефектов беспримесных и активированных ионами хрома кристаллов галлогерманата кальция $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$ спектроскопическими методами. //Труды IV Международной конференции "Кристаллы: рост, свойства, реальная структура, применение". Т. 2. Александров: ВНИИСИМС, 1999. С. 598 - 603.
25. Калдыбаев К.А., Константинова А.Ф., Перекалина З.Б., Орехова В.П. Определение параметров гиротропии кристаллов в направлениях, отличных от оптической оси. //Сб. тезисов докладов конференции по радиационной физике (с международным участием КРФ-99). Бишкек-Каракол. 1999. С. 31.
26. Калдыбаев К.А., Шаршеев К. Исследование линейного и циркулярного дихроизма кристаллов KLiSO_4 с примесью шестивалентного хрома. //Сб. тезисов докладов конференции по радиационной физике (с международным участием КРФ-99). Бишкек-Каракол. 1999. С. 32.
27. Перекалина З.Б., Веремейчик Т.Ф., Тынаев А.Д., Калдыбаев К.А., Каминский А.А. Исследование примесных и ростовых дефектов в кристалле галлогерманата $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$, активированного ионами хрома, методом циркулярного дихроизма. //Сб. тезисов докладов конференции по радиационной физике (с международным участием КРФ-99). Бишкек-Каракол. 1999. С. 45.
28. Калдыбаев К.А., Константинова А.Ф., Перекалина З.Б. Оптическая активность и циркулярный дихроизм в кристаллах KDP с примесью марганца. // Проблемы спектроскопии и спектрометрии. Межвузовский сборник трудов. Екатеринбург: УГТУ, 2000. В. 4. С. 124 - 128.

29. Перекалина З.Б., Веремейчик Т.Ф., Калдыбаев К.А., Тынаев А.Д. Спектроскопические исследования беспримесных и активированных ионами хрома кристаллов галлогерманата кальция $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$. //Кристаллография. 2000. Т. 45. № 2. С. 337 – 339.
30. Перекалина З.Б., Веремейчик Т.Ф., Тынаев А.Д., Калдыбаев К.А., Каминский А.А., Буташин А.В., Писаревский Ю.В. Исследование оптических свойств кристалла $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$, активированного ионами Cr^{3+} , методом циркулярного дихроизма. //Поверхность. 2001. С.00.
31. Konstantinova A.F., Kaldybaev K.A. Determination of all components of gyration pseudotensor in some crystals. //Abstracts International conference on measurements of light LIGHTMETRY'2000. June 5-8, 2000. Pułtusk, Poland. P.49.
32. Orekhova V.P., Perekalina Z.B., Kaldybaev K.A., Mill B.V. Absorption spectra and circular dichroism of gallogermanate of calcium and strontium doped by chromium. //Abstracts International conference on measurements of light LIGHTMETRY'2000. June 5-8, 2000. Pułtusk, Poland. P. 67.
33. Perekalina Z.B., Kaldybaev K.A. Research of circular dichroism in some gyrotropic crystals. //Abstracts International conference on measurements of light LIGHTMETRY'2000. June 5-8, 2000. Pułtusk, Poland. P. 68
34. Konstantinova A.F., Kaldybaev K.A., Perekalina Z.B. Determination of parameters of an optical activity in some uniaxial crystals in directions different from an optical axis. //Abstracts. International conference OPTICS of CRYSTALS. 26-30 september, 2000. Mozyr, Belarus. B.30. P.54.
35. Konstantinova A.F., Kaldybaev K.A., Perekalina Z.B. Detection of circular dichroism in crystals KDP with an impurity of manganese. //Abstracts. International conference. OPTICS of CRYSTALS. 26-30 september, 2000. Mozyr, Belarus. B.41. P.63.
36. Perekalina Z.B., Kaldybaev K.A., Mill B.V., Veremeichik T.F., Orekhova V.P. Spectroscopic researches of some crystals gallogermanate, doped by chromium.//Abstracts. International conference. OPTICS of CRYSTALS. 26-30 september, 2000. Mozyr, Belarus. B.51. P.71.
37. Kaldybaev K.A., Burkov V.I., Perekalina Z.B., Sharsheev K.Sh., Klimenko O.I. Research of valence of impurity ions of cuprum and chromium in irradiated crystals of sulphate of alcali metals. //Abstracts. International conference OPTICS of CRYSTALS. 26-30 september, 2000. Mozyr, Belarus. B.50. P.70.
38. Konstantinova A.F., Kaldybaev K.A., Perekalina Z.B., Orekhova V.P. Research of optical activity and circular dichroism in some uniaxial crystals in directions different from an optical axis.//Proceedings Bianisotropics 2000. Lisbon, Portugal. P.123-126.
39. Калдыбаев К.А., Константинова А.Ф., Перекалина З.Б. Гиротропия одноосных поглощающих кристаллов. М.: ИСПИН, 2000. 294 с.
40. Калдыбаев К.А., Перекалина З.Б., Милль Б.В., Орехова В.П. Особенности оптических характеристик кристаллов $\text{Sr}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$, активированных ионами хрома. //Проблемы спектроскопии и спектрометрии.

- Межвузовский сборник научных трудов. Екатеринбург: УГТУ, 2000. В.5. С.156-157.
41. Калдыбаев К.А., Константинова А.Ф., Перекалина З.Б. Определение параметров гиротропии в некоторых одноосных кристаллах. //Материалы конференции, посвященной 60-летию Иссык-Кульской области. 2001. С.3-9.
42. Константинова А.Ф., Калдыбаев К.А., Перекалина З.Б., Орехова В.П., Кидибаев М.М. Оптические свойства гиротропных кристаллов со структурой Ca –галлогерманата //Материалы конференции, посвященной 60-летию Иссык-Кульской области. 2001. С.9-27.

Калдыбаев Кадырбек Абдылдаевич.

Бир октуу жутуучу кристаллдардын гиротропиясы.

Аннотация

Диссертацияда кристаллдардын оптикалык касиеттеринин комплекстүү изилдөөлөрү чагылдырылган. Негизги көңүл ар кандай класстагы симметрияга ээ болгон бир октуу жутуучу кристаллдардагы гиротропияны изилдөөгө бурулган. Бул иште оптикалык кристаллдардын гиротроптук касиеттерине темир тобуна кирген иондордун тийгизген таасиринин жана рентген нурдануунун оптикалык активдүү борборлоруна тийгизген таасиринин өзгөчөлүктөрү каралган. Практикада жогорку маанидеги кристаллдарды изилдөөлөр жүргүзүлгөн, алардын методикасы жана керектүү курал жабдыктар иштелип чыккан.

Kaldybaev Kadyrbek Abdyl daevich.

Gyrotropy of one-axis absorptive crystals.

Abstract

The present dissertation deals with complex research of optical properties of crystals. The main attention was paid to the research of gyrotropy in one-axis absorptive crystals of different symmetry class. The peculiarity of the influence of the composition of ions of iron on the gyrotropic properties of optical crystals and the influence of X-ray on the optical active centres have been studied.

Technics, methodologies have been created practically important crystals have been investigated.

Калдыбаев Кадырбек Абдылдаевич

Гиротропия одноосных поглощающих кристаллов.

Аннотация

В диссертации излагаются комплексные исследования оптических свойств кристаллов. Основное внимание уделено исследованию гиротропии в одноосных поглощающих кристаллах различных классов симметрии. Рассмотрены особенности влияния примесей ионов группы железа на гиротропные свойства оптических кристаллов и влияние рентгеновского излучения на оптически активные центры. Созданы приборы, разработаны методики и проведены исследования практически важных кристаллов.

Отпечатано в тип. ПЛ № 3, ул. Раззакова, 62. Объем 2,5 печ. л. Зак. № 18 Тираж 100