

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ  
«ФЕДЕРАЛЬНЫЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР  
«КРИСТАЛЛОГРАФИЯ И ФОТОНИКА» РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК»

ИНСТИТУТ КРИСТАЛЛОГРАФИИ ИМ. А.В. ШУБНИКОВА РАН

На правах рукописи

**Головина Татьяна Геннадиевна**

**ОСОБЕННОСТИ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ  
ПОГЛОЩАЮЩИХ И ГИРОТРОПНЫХ КРИСТАЛЛОВ**

Специальность 01.04.18 – кристаллография, физика кристаллов

**ДИССЕРТАЦИЯ**

на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:  
доктор физико-математических наук, профессор  
Константинова Алиса Федоровна

Москва 2017

## ОГЛАВЛЕНИЕ

<b>ВВЕДЕНИЕ</b>	6
<b>ГЛАВА 1. КРАТКОЕ ОПИСАНИЕ РАССМАТРИВАЕМЫХ ЗАДАЧ</b>	19
<b>1.1. Уравнения Максвелла и уравнения связи</b>	20
<b>1.2. Ковариантный метод Ф.И. Федорова</b>	21
<b>1.3. Метод Берремана и его реализация с помощью программного пакета Wolfram Mathematica</b>	22
<i>1.3.1. Поляризация собственных волн в кристаллах</i>	25
<b>1.4. Особенности оптических свойств различных кристаллов</b>	27
<i>1.4.1. Особенности проявления оптической активности в различных одноосных кристаллах</i>	27
<i>1.4.2. Оптические оси в поглощающих низкосимметричных кристаллах</i>	29
<i>1.4.3. Особенности проявления оптической активности в поглощающих низкосимметричных кристаллах</i>	30
<i>1.4.4. Оценка показателей преломления и вращения плоскости поляризации по структурным данным</i>	31
<b>ГЛАВА 2. НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ ПРОЯВЛЕНИЯ ОПТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ В ПРОЗРАЧНЫХ И ПОГЛОЩАЮЩИХ ОДНООСНЫХ КРИСТАЛЛАХ</b>	33
<b>2.1. Расчет параметров поляризации отраженного и прошедшего света в одноосных кристаллах</b>	34
<b>2.2. Поляризация отраженного и прошедшего света для кристаллов примитивных, аксиальных и планальных классов. Влияние антисимметричной части тензора гирации</b>	38
<i>2.2.1. Поляризация отраженного света для кристаллов примитивных, аксиальных и планальных классов</i>	39
<i>2.2.2. Поляризация прошедшего света для кристаллов примитивных, аксиальных и планальных классов</i>	50

<b>2.3. Особенности проявления оптической активности в кристаллах классов <math>\bar{4}2m</math> и <math>\bar{4}</math></b>	<b>53</b>
<i>2.3.1. Особенности поляризации отраженного света в оптически активных кристаллах классов <math>\bar{4}2m</math> и <math>\bar{4}</math></i>	<i>55</i>
<i>2.3.2. Показатели преломления и особенности поляризации прошедшего света в оптически активных кристаллах классов <math>\bar{4}2m</math> и <math>\bar{4}</math></i>	<i>61</i>
<b>2.4. Заключение</b>	<b>72</b>
<b>ГЛАВА 3. ПОГЛОЩАЮЩИЕ НИЗКОСИММЕТРИЧНЫЕ КРИСТАЛЛЫ С РАЗНЫМ КОЛИЧЕСТВОМ ОПТИЧЕСКИХ ОСЕЙ</b>	<b>73</b>
<b>3.1. Оптические оси в поглощающих кристаллах</b>	<b>73</b>
<b>3.2. Поверхности рефракции и абсорбции поглощающих кристаллов</b>	<b>76</b>
<b>3.3. Особенности распространения света в кристаллах с разным числом оптических осей</b>	<b>77</b>
<i>3.3.1. Оптические оси в поглощающих ромбических кристаллах</i>	<i>88</i>
<i>3.3.2. Оптические оси в поглощающих моноклинных кристаллах</i>	<i>89</i>
<i>3.3.3. Оптические оси в поглощающих триклинных кристаллах</i>	<i>92</i>
<i>3.3.4. Переход от случая одной оптической оси в низкосимметричном кристалле к другим случаям</i>	<i>94</i>
<i>3.3.5. Сравнение ромбических, моноклинных и триклинных поглощающих кристаллов с четырьмя круговыми оптическими осями</i>	<i>95</i>
<i>3.3.6. Низкосимметричные поглощающие кристаллы с одной оптической осью и их сравнение с обычным одноосным поглощающим кристаллом</i>	<i>97</i>
<b>3.4. Заключение</b>	<b>99</b>
<b>ГЛАВА 4. ОСОБЕННОСТИ ПРОЯВЛЕНИЯ ОПТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ В ПРОЗРАЧНЫХ И ПОГЛОЩАЮЩИХ НИЗКОСИММЕТРИЧНЫХ КРИСТАЛЛАХ</b>	<b>101</b>

<b>4.1. Расположение плоскости оптических осей относительно элементов симметрии кристалла</b>	103
<b>4.2. Вращение плоскости поляризации света в прозрачных двуосных кристаллах</b>	105
<i>4.2.1. Гиращионные поверхности двуосных кристаллов</i>	106
<i>4.2.2. Эллиптичности собственных волн и азимуты поляризации прошедшего света в прозрачных двуосных кристаллах</i>	108
<b>4.3. Влияние антисимметричной части тензора гирации на вращение плоскости поляризации света в двуосных кристаллах</b>	110
<b>4.4. Некоторые особенности проявления оптической активности в поглощающих двуосных кристаллах</b>	112
<i>4.4.1. Положение оптических осей в поглощающих кристаллах в I и II случаях</i>	112
<i>4.4.2. Расчет эллиптичностей собственных волн и азимутов поляризации прошедшего света для поглощающих оптически активных двуосных кристаллов</i>	114
<b>4.5. Заключение</b>	121
<b>ГЛАВА 5. РАСЧЕТ ПАРАМЕТРОВ ОПТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ ПО СТРУКТУРНЫМ ДАННЫМ</b>	122
<b>5.1. Расчет удельного вращения плоскости поляризации света по структурным данным</b>	122
<b>5.2. Кристаллы семейства лангасита</b>	123
<b>5.3. Исследование оптических свойств кристаллов семейства лангасита</b>	126
<i>5.3.1. Расчет показателей преломления кристаллов семейства лангасита методом молекулярной рефракции</i>	128
<i>5.3.2. Измерение вращения плоскости поляризации света в кристаллах LTGS, LTZG, LZGS</i>	132

<i>5.3.3. Расчет величины вращения плоскости поляризации света в кристаллах семейства лангасита</i>	136
<i>5.3.4. Расчет величины вращения плоскости поляризации света в кристаллах семейства лангасита по программе WinOptAct</i>	138
<b>5.4. Расчет оптической активности в двуосном кристалле <math>\alpha</math>-НЮЗ</b>	145
<i>5.4.1. Структура кристалла <math>\alpha</math>-НЮЗ</i>	145
<i>5.4.2. Расчет показателей преломления и вращения плоскости поляризации по программе WinOptAct</i>	150
<b>5.5. Заключение</b>	154
<b>ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ</b>	157
<b>СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ</b>	159

## ВВЕДЕНИЕ

### Актуальность темы.

Оптическая активность (гиротропия) занимает особое место среди физических свойств веществ и как теоретическое, так и экспериментальное исследование особенностей распространения света в гиروتропных кристаллах представляет большой интерес.

Определение вклада гиروتропии в характеристики отраженного и прошедшего света, особенно при косом срезе пластинки и наклонном падении световой волны, необходимо при экспериментальных исследованиях оптических свойств. При этом проявление оптической активности не изучено полностью даже для одноосных кристаллов. Еще более сложным является изучение низкосимметричных кристаллов, обладающих и оптической активностью, и поглощением. В таких кристаллах возможно разное расположение оптических осей, и оптическая активность при этом проявляется по-разному. Правильный учет вклада оптической активности необходим, например, для создания многослойных тонкопленочных структур с контролируемой оптической активностью, для конструирования метаматериалов, при изучении фазовых переходов и во многих других случаях. Кроме того, многие выводы, полученные при изучении гиروتропии кристаллов, могут оказаться применимыми и при исследовании всех других гиروتропных объектов, в том числе биологических структур.

Настоящую работу можно разделить на две части. Первая часть посвящена еще нерешенным теоретическим вопросам, связанным с оптически активными кристаллами. Вторая часть посвящена изучению конкретных кристаллов, в частности оценке величины оптической активности из структурных данных.

Одним из теоретических вопросов является различие в проявлении оптической активности в примитивных, аксиальных и планальных одноосных кристаллах, связанное с наличием антисимметричной части тензора гирации. Различие между проявлением оптической активности в примитивных кристаллах,

для которых тензор гирации имеет и симметричную, и антисимметричную части, и в аксиальных кристаллах, для которых тензор гирации симметричен, нигде не рассматривалось. При этом при наклонном падении света антисимметричная часть тензора гирации оказывает влияние на характеристики отраженного и прошедшего света, поэтому ее необходимо учитывать для правильной оценки указанных характеристик.

В гиротропных одноосных кристаллах инверсионно-примитивного и инверсионно-планального классов вследствие необычного вида тензора гирации оптическая активность также проявляется необычно. Такие кристаллы имеют интересное свойство – азимуты поляризации и эллиптичности отраженного и прошедшего света, рассчитанные при положительных и отрицательных углах падения, в общем случае различны.

Для того чтобы исследовать распространение света через оптически активные поглощающие низкосимметричные кристаллы, необходимо сначала рассмотреть его особенности, связанные только с поглощением. В частности, необходимо знать количество и расположение оптических осей. Обычно в поглощающем низкосимметричном кристалле существуют четыре оптические оси, но при определенных условиях может быть другое число оптических осей. Так как показатели преломления и коэффициенты поглощения кристалла меняются в зависимости от различных параметров и внешних воздействий, можно предположить, что материалы с такими нестандартными характеристиками могут существовать или могут быть специально созданы, поэтому представляет интерес изучение особенностей их оптических свойств.

В прозрачных двуосных кристаллах классов  $2$ ,  $m$ ,  $mm2$  оптическая активность проявляется по-разному в зависимости от расположения плоскости оптических осей, и этим они отличаются от ромбических кристаллов класса  $222$ . Если кристалл поглощающий, в общем случае каждая оптическая ось «расщепляется» на две, при этом оптические оси расположены вблизи той плоскости, в которой находились оптические оси прозрачного кристалла.

Различие в проявлении оптической активности в поглощающих низкосимметричных кристаллах, связанное с разными случаями расположения оптических осей, подробно до сих пор не рассматривалось; при этом учет имеющихся особенностей необходим для правильного определения оптических характеристик отраженного и прошедшего через кристалл света.

Вторая часть работы посвящена изучению оптической активности конкретных кристаллов. В настоящее время большое внимание уделяется соотношению между структурой и физическими свойствами кристаллов. Особенно интересен вопрос оценки оптических свойств из структурных данных для групп кристаллов, имеющих сходную структуру. Такими кристаллами являются кристаллы семейства лангасита (класс 32). Неослабевающий интерес к кристаллам семейства лангасита вызван присутствием у них уникальным набором физических свойств. В настоящее время синтезировано более 200 соединений семейства лангасита, часть из них выращена в виде монокристаллов. Поскольку структуры этих кристаллов имеют одинаковую симметрию и сходные особенности строения, можно провести оценку их оптических свойств, в том числе величины оптической активности, исходя из знания состава и структуры кристаллов.

Таким образом, несмотря на то, что в настоящее время существует много работ, посвященных теоретическим и экспериментальным исследованиям оптически активных кристаллов, изучение таких кристаллов до сих пор является актуальным.

## **Цели и задачи работы**

### Цели работы:

Целью работы является изучение особенностей оптических свойств различных оптически активных и поглощающих кристаллов:

1. Анализ влияния вида тензора гирации с учетом его симметричной и антисимметричной частей на параметры поляризации отраженного и



прошедшего света при наклонном падении для одноосных кристаллов различных классов симметрии.

2. Изучение особых случаев поглощающих низкосимметричных кристаллов, имеющих меньше четырех оптических осей. Расчет параметров поляризации собственных волн и прошедшего света для таких кристаллов.
3. Изучение различия в проявлении оптической активности в прозрачных и поглощающих низкосимметричных кристаллах разных классов симметрии.
4. Поиск возможностей оценки показателей преломления и величины оптического вращения из структурных данных для кристаллов семейства лангасита.
5. Оценка показателей преломления и величины оптического вращения из структурных данных для прозрачного двуосного кристалла  $\alpha$ - $\text{NiO}_3$ .

В работе решались следующие задачи:

1. Получение и анализ аналитических выражений с учетом симметричной и антисимметричной частей тензора гирации для параметров поляризации отраженного и прошедшего света при наклонном падении в различных одноосных кристаллах.
2. Получение аналитических выражений для компонент тензора гирации для поглощающих низкосимметричных кристаллов с разным числом оптических осей. Расчет параметров поляризации собственных волн в таких кристаллах, а также параметров поляризации света, прошедшего через кристалл.
3. Изучение различия в проявлении оптической активности в прозрачных и поглощающих низкосимметричных кристаллах для двух типов ориентации оптических осей относительно элементов симметрии кристалла.
4. Оценка показателей преломления и удельного вращения плоскости поляризации света для кристаллов семейства лангасита на основе структурных данных и состава кристаллов.
5. Расчет величин показателей преломления и удельного вращения плоскости поляризации света из структурных данных для кристалла  $\alpha$ - $\text{NiO}_3$ .

Научная новизна:

1. Впервые рассмотрено влияние учета антисимметричной части тензора гирации на параметры поляризации отраженного и прошедшего света в оптически активных одноосных кристаллах классов  $3$ ,  $4$ ,  $6$ ,  $32$ ,  $422$ ,  $622$ ,  $3m$ ,  $4mm$ ,  $6mm$ .
2. Показано, что в кристаллах классов  $\bar{4}$  и  $\bar{4}2m$  при наклонном падении света азимуты поляризации и эллиптичности отраженного и прошедшего света в общем случае отличаются при положительных и отрицательных углах падения.
3. Получены аналитические выражения для компонент комплексного тензора диэлектрической проницаемости для низкосимметричных поглощающих кристаллов с разным количеством оптических осей. Изучена поляризация собственных волн в таких кристаллах, получены аналитические выражения для эллиптичностей собственных волн.
4. Рассмотрено различие в проявлении оптической активности в прозрачных и поглощающих низкосимметричных кристаллах с разной ориентацией оптических осей относительно элементов симметрии кристалла.
5. Предложен метод прогноза величин показателей преломления и удельного вращения плоскости поляризации света в кристаллах семейства лангасита исходя из параметров структуры.

Практическая значимость:

Оптическая активность занимает особое место среди физических свойств веществ и как теоретическое, так и экспериментальное изучение особенностей распространения света в оптически активных кристаллах остается актуальным. В частности, представляет интерес вопрос о принципиальных различиях в проявлении оптической активности в кристаллах разных классов симметрии.

Низкосимметричные кристаллы, особенно поглощающие, мало изучены, хотя таких кристаллов в природе большинство, поэтому их исследование является перспективным для изучения различных оптических свойств. К тому же, так как существует много искусственных материалов, не исключено, что некоторые из

них будут обладать необычными оптическими свойствами. Поэтому исследование особенностей таких кристаллов представляет интерес, а полученные результаты могут быть использованы при экспериментальных исследованиях кристаллов с любым набором оптических свойств.

Другим важным вопросом является задача расчета параметров оптической активности, исходя из знания состава и структурных данных кристалла. Проблема оценки оптических характеристик кристаллов семейства лангасита, в том числе показателей преломления и вращения плоскости поляризации света, по данным об их структуре и химическом составе представляется весьма актуальной.

На защиту выносятся следующие основные результаты и положения:

1. Результаты исследования влияния антисимметричной части тензора гирации на параметры поляризации отраженного и прошедшего света при наклонном падении для одноосных кристаллов классов 3, 4, 6, 32, 422, 622,  $3m$ ,  $4mm$ ,  $6mm$ .
2. Результаты изучения параметров поляризации отраженного и прошедшего света для оптически активных кристаллов классов  $\bar{4}$  и  $\bar{4}2m$  при наклонном падении. Полученные величины в общем случае отличаются при положительных и отрицательных углах падения света, и это различие обусловлено необычным видом тензора гирации.
3. Соотношения между компонентами комплексного тензора диэлектрической проницаемости для низкосимметричных поглощающих кристаллов с разным количеством и типом оптических осей. Расчет эллиптичностей собственных волн в таких кристаллах.
4. Различие в проявлении оптической активности в прозрачных и поглощающих низкосимметричных кристаллах для двух случаев ориентации оптических осей относительно элементов симметрии кристалла.
5. Оценка показателей преломления и удельного вращения плоскости поляризации света в некоторых кристаллах семейства лангасита на основе структурных данных.

Личный вклад автора:

Диссертационная работа является результатом работы автора в Институте кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН. Используемые в диссертации результаты получены при личном участии автора. Автором проведены все аналитические и численные расчеты, рассматриваемые в работе.

Апробация результатов работы:

Основные результаты работы были доложены на Молодежных конкурсах научных работ ИК РАН в 2012, 2014 и 2015 гг., работа 2015 г. была удостоена первой премии.

По теме диссертационной работы опубликовано 13 статей в журналах "Кристаллография" и "Проблемы физики, математики и техники" (Беларусь). Результаты представлены на 15 различных конференциях:

VII Национальная конференция «Рентгеновское, синхротронное излучения, нейтроны и электроны для исследования наносистем и материалов. Нано-Био-Инфо-Когнитивные технологии" (РСНЭ-НБИК 2009). Москва, 2009 г.;

VIII Национальная конференция «Рентгеновское, синхротронное излучения, нейтроны и электроны для исследования наносистем и материалов. Нано-Био-Инфо-Когнитивные технологии" (РСНЭ-НБИК 2011). Москва, 2011 г.;

XXX, XXXIII научные чтения имени академика Николая Васильевича Белова, Нижний Новгород, 2011, 2014 гг.;

XV, XVI, XVII, XVIII, XIX Международный симпозиум "Порядок, беспорядок и свойства оксидов (ODPO), Лоо, 2012 г., Туапсе, 2013, 2014, 2015, 2016 гг.;

Международный симпозиум "Физика кристаллов 2013", Москва, 2013 г.;

II Международная научная Интернет-конференция «На стыке наук. Физико-химическая серия», Казань, 2014;

International scientific conference "Optics of crystals", Mozyr, Belarus, 2014;

Международная конференция «Кристаллофизика и деформационное поведение перспективных материалов», Москва, 2015 г.;

IV Международная научная конференция "Проблемы взаимодействия излучения с веществом", Гомель, Беларусь, 2016 г.;

Первый Российский кристаллографический конгресс, Москва, 2016 г.

Основные результаты работы отражены в следующих публикациях:

1. Любимов В.Н., Альшиц В.И., Головина Т.Г., Константинова А.Ф., Евдищенко Е.А. Резонансные и конверсионные отражения электромагнитных волн от границы кристалла с металлом. // Кристаллография. 2010. Т. 55. № 6. С. 968–974.
2. Константинова А.Ф., Головина Т.Г., Набатов Б.В., Евдищенко Е.А., Константинов К.К. Особенности распространения света в оптически активных поглощающих кристаллах ромбической сингонии. // Кристаллография. 2011. Т. 56. № 3. С. 412–417.
3. Константинова А.Ф., Головина Т.Г., Набатов Б.В., Евдищенко Е.А., Константинов К.К. Поглощающие оптически активные кристаллы моноклинного класса 2. // Проблемы физики, математики и техники. 2011. № 4 (9). С. 38–44.
4. Константинова А.Ф., Головина Т.Г., Евдищенко Е.А., Набатов Б.В., Константинов К.К. Гиротропные поглощающие кристаллы низших сингоний. // Кристаллография. 2012. Т. 57. № 3. С. 455–465.
5. Головина Т.Г., Константинова А.Ф., Евдищенко Е.А., Набатов Б.В., Константинов К.К. Оптические оси в различных поглощающих кристаллах. // Кристаллография. 2012. Т. 57. № 6. С. 886–896.
6. Константинова А.Ф., Головина Т.Г., Евдищенко Е.А., Набатов Б.В., Константинов К.К. Особые случаи низкосимметричных поглощающих кристаллов. // Проблемы физики, математики и техники. 2012. № 4. С. 15–20.
7. Головина Т.Г., Константинова А.Ф., Константинов К.К., Евдищенко Е.А. Количество оптических осей в триклинных поглощающих кристаллах. // Кристаллография. 2013. Т. 58. № 6. С. 878–883.

8. Константинова А.Ф., Головина Т.Г., Константинов К.К. Проявление оптической активности в различных веществах. // Кристаллография. 2014. Т. 59. № 4. С. 509–528.
9. Дудка А.П., Константинова А.Ф., Головина Т.Г. К вопросу о структурной основе наличия двух оптических осей в кристалле  $\alpha$ - $\text{NiO}_3$ . // Кристаллография. 2014. Т. 59. № 6. С. 973–980.
10. Константинова А.Ф., Головина Т.Г., Набатов Б.В., Дудка А.П., Милль Б.В. Экспериментальное и теоретическое определение величины вращения плоскости поляризации света в кристаллах семейства лангасита. // Кристаллография. 2015. Т. 60. № 6. С. 950–957.
11. Головина Т.Г., Константинова А.Ф., Евдищенко Е.А., Константинов К.К. Особенности проявления оптической активности в различных одноосных кристаллах. // Кристаллография. 2016. Т. 61. № 4. С. 588–595.
12. Константинова А.Ф., Головина Т.Г., Евдищенко Е.А., Константинов К.К. Влияние антисимметричной части псевдотензора гирации на характеристики прошедшего света в двуосных кристаллах. // Кристаллография. 2016. Т. 61. № 4. С. 596–600.
13. Головина Т.Г., Константинова А.Ф., Константинов К.К. Проявление оптической активности при наклонном падении света в кристаллах классов  $\bar{4}2m$  и  $\bar{4}$ . // Кристаллография. 2017. Т. 62. № 3. С. 422–432.

Тезисы докладов на конференциях:

1. Головина Т.Г., Любимов В.Н., Евдищенко Е.А., Константинова А.Ф. Резонансное возбуждение и конверсия электромагнитных волн у границы оптически одноосного кристалла с металлом. // VII Национальная конференция «Рентгеновское, синхротронное излучения, нейтроны и электроны для исследования наносистем и материалов. Нано-Био-Инфо-Когнитивные технологии" (РСНЭ-НБИК 2009). Москва, 14–18 ноября 2009 г. Тезисы докладов. С. 451.

2. Константинова А.Ф., Головина Т.Г., Евдищенко Е.А., Набатов Б.В. Особенности распространения света в оптически активных поглощающих кристаллах 222 и 2. // VIII Национальная конференция «Рентгеновское, синхротронное излучения, нейтроны и электроны для исследования наносистем и материалов. Нано-Био-Инфо-Когнитивные технологии" (РСНЭ-НБИК 2011). Москва, 14–18 ноября 2011 г. Тезисы докладов. С. 451.
3. Константинова А.Ф., Головина Т.Г., Евдищенко Е.А., Набатов Б.В. Гиротропия или оптическая активность в различных веществах. // XXX научные чтения имени академика Николая Васильевича Белова, 20–21 декабря 2011. Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Н.Новгород. С. 125–126.
4. Головина Т.Г., Константинова А.Ф., Евдищенко Е.А., Набатов Б.В., Константинов К.К. Необычные варианты поглощающих моноклинных кристаллов. // Труды XV Международного симпозиума "Порядок, беспорядок и свойства оксидов (ОДРО-15)", 7–12 сентября 2012 г., г. Ростов-на-Дону – п. Лоо. С. 88–91.
5. Константинова А.Ф., Головина Т.Г., Константинов К.К. Проявление оптической активности в различных веществах. // Труды XVI Международного симпозиума "Порядок, беспорядок и свойства оксидов (ОДРО-16)", 7–12 сентября 2013 г., г. Ростов-на-Дону – п. Южный. С. 196–199.
6. Константинова А.Ф., Головина Т.Г., Константинов К.К. Оптическая активность в кристаллах и живой природе. // Международный симпозиум "Физика кристаллов 2013", Москва, 28 октября – 2 ноября 2013 г. Тезисы докладов. С. 122.
7. Головина Т.Г., Константинова А.Ф. Оптическая активность в одноосных кристаллах при наличии антисимметричной части псевдотензора гирации. // II Международная научная Интернет-конференция «На стыке наук. Физико-химическая серия», Казань, 28 января 2014. Сб. тез. Т. 1. С. 103–106.

8. Дудка А.П., Константинова А.Ф., Головина Т.Г. Оптическая активность в ромбическом кристалле  $\alpha$ - $\text{HfO}_3$ . // Труды XVII Международного симпозиума "Порядок, беспорядок и свойства оксидов (ODPO-17)", 5–10 сентября 2014 г., г. Ростов-на-Дону – п. Южный. С. 161–164.
9. Дудка А.П., Головина Т.Г., Милль Б.В., Константинова А.Ф. Структурная основа оптической активности некоторых одноосных и двуосных кристаллов. // XXXIII научные чтения им. академика Н.В. Белова, Нижний Новгород, 16–17 декабря 2014. С. 30–32.
10. Konstantinova A.F., Golovina T.G., Evdishchenko E.A., Konstantinov K.K. Possible variants of optical axes in absorbing crystals. // International scientific conference "Optics of crystals", September 23–26, 2014, Mozyr, Belarus. Book of abstracts. P. 118–119.
11. Головина Т.Г., Константинова А.Ф., Дудка А.П., Милль Б.В. Оценка показателей преломления и вращения плоскости поляризации света в кристаллах семейства лангасита. Тезисы VI Международной конференции «Кристаллофизика и деформационное поведение перспективных материалов». 25–28 мая 2015, Москва, МИСиС, С. 99.
12. Головина Т.Г., Константинова А.Ф., Набатов Б.В., Дудка А.П., Милль Б.В. Оценка некоторых оптических свойств кристаллов семейства лангасита. // XVIII междисциплинарный, международный симпозиум "Порядок, беспорядок и свойства оксидов (ODPO-18)", 5–10 сентября 2015, г. Ростов-на-Дону – п. Южный. С. 98–101.
13. Головина Т.Г., Константинова А.Ф., Евдищенко Е.А., Константинов К.К. Оптическая активность в одноосных кристаллах примитивных, аксиальных и планальных классов. // XIX междисциплинарный, международный симпозиум "Порядок, беспорядок и свойства оксидов (ODPO-19)", 5–10 сентября 2016, г. Ростов-на-Дону – п. Южный. С. 75–78.
14. Константинова А.Ф., Головина Т.Г., Константинов К.К., Евдищенко Е.А. Необычные случаи проявления оптической активности в одноосных



- кристаллах. // IV Международная научная конференция "Проблемы взаимодействия излучения с веществом", 9–11 ноября 2016 г., Гомель, Беларусь. Сб. тез. Ч. 1. С. 37–41.
15. Головина Т.Г., Константинова А.Ф., Евдищенко Е.А., Константинов К.К. Антисимметричная часть тензора гирации в одноосных и двуосных кристаллах. // Первый Российский кристаллографический конгресс, 21–26 ноября 2016 г., Москва. Сб. тез. С. 67.
16. Головина Т.Г., Константинова А.Ф., Набатов Б.В., Дудка А.П., Милль Б.В. Зависимость оптической активности от двупреломления в кристаллах семейства лангасита. // Первый Российский кристаллографический конгресс, 21–26 ноября 2016 г., Москва. Сб. тез. С. 67.

### **Структура и объем диссертации**

Диссертация состоит из введения, 5 глав, выводов и списка цитируемой литературы. Объем диссертации составляет 178 страниц, включая 50 рисунков, 12 таблиц и список литературы из 188 наименований.

В главе 1 кратко описаны методы расчета, используемые в данной работе, и приведены необходимые литературные данные.

В главе 2 показаны некоторые особенности проявления оптической активности в одноосных кристаллах. Получены и проанализированы аналитические выражения для азимутов поляризации и эллиптичностей отраженного и прошедшего света при наклонном падении с учетом антисимметричной части тензора гирации.

В главе 3 рассмотрены разные случаи количества и типа оптических осей в поглощающих ромбических, моноклинных и триклинных кристаллах. Изучена поляризация собственных волн в таких кристаллах, а также поляризация света, прошедшего через кристалл.

В главе 4 изучено различие в проявлении оптической активности в прозрачных и поглощающих кристаллах классов 1, 2,  $m$ , 222,  $mm2$ . Приведены и

проанализированы результаты расчета эллиптичностей собственных волн в таких кристаллах и азимутов поляризации света, прошедшего через кристалл.

В главе 5 исследована связь между оптической активностью кристалла и его структурой. Рассмотрен вопрос оценки показателей преломления и удельного вращения плоскости поляризации света для кристаллов семейства лангасита, исходя из знания состава кристалла. Для проверки расчетов измерены удельные вращения плоскости поляризации света для некоторых кристаллов, и проведено сравнение рассчитанных и экспериментальных данных. Кроме того, проведен расчет показателей преломления и параметров оптической активности из структурных данных для двуосного кристалла  $\alpha$ - $\text{NiO}_3$ , для которого соответствующие величины известны.

## ГЛАВА 1

### КРАТКОЕ ОПИСАНИЕ РАССМАТРИВАЕМЫХ ЗАДАЧ

Кристаллооптикой занимаются с тех пор, как Бартолин в 1669 г. открыл двупреломление в кристаллах кальцита. К настоящему времени по кристаллооптике написано много книг (например, [1–26]). Несмотря на то, что в кристаллооптике, казалось бы, все давно известно, некоторые вопросы остались нерешенными, причем это касается и одноосных, и двуосных кристаллов. Некоторые из этих вопросов представляют интерес и их решение может пригодиться, например, для исследования метаматериалов, неоднородных сред и др. Поскольку в органике (и в природе) присутствует много веществ, обладающих и двупреломлением, и поглощением, и оптической активностью, знание общих вопросов, относящихся к кристаллооптике, которые до сих пор не решены, является необходимым.

Настоящая работа состоит из нескольких разделов, посвященных вопросам, на которые до сих пор обращали мало внимания. Это было связано с тем, что многие расчеты трудно провести аналитически. В настоящее время существует много системных программ, с помощью которых можно осуществлять сложные расчеты, например система Wolfram Mathematica. Именно поэтому сейчас есть возможность решить эти вопросы.

Кроме чисто теоретических вопросов, существует много задач, связанных с экспериментом. В частности, представляет интерес вопрос связи оптической активности кристалла с его структурой. Такие расчеты проведены для кристаллов семейства лангасита, представляющих большой практический интерес. Этим кристаллам посвящено достаточно много работ [27–31 и др.]. Рассматривается связь вращения плоскости поляризации света и показателей преломления кристаллов семейства лангасита с их составом, а также возможность прогнозирования этих величин по составу кристалла.

Кратко опишем методы, которые будут использованы при дальнейших расчетах.

### 1.1. Уравнения Максвелла и уравнения связи

Распространение электромагнитных волн в неподвижной однородной среде описывается системой четырех уравнений:

$$\begin{aligned} \operatorname{rot} \mathbf{E} + (1/c)\partial\mathbf{B}/\partial t &= 0, & \operatorname{div} \mathbf{B} &= 0, \\ \operatorname{rot} \mathbf{H} - (1/c)\partial\mathbf{D}/\partial t &= (4\pi/c)\mathbf{j}, & \operatorname{div} \mathbf{D} &= 4\pi\varphi. \end{aligned} \quad (1.1)$$

Здесь  $\mathbf{E}$ ,  $\mathbf{H}$  – векторы напряженности электрического и магнитного полей,  $\mathbf{D}$ ,  $\mathbf{B}$  – векторы электрической и магнитной индукций,  $\mathbf{j}$  – вектор плотности электрического тока проводимости,  $\varphi$  – плотность свободных электрических зарядов,  $c$  – скорость света в вакууме. В прозрачной среде величины  $\mathbf{j}$  и  $\varphi$  равны нулю. Уравнения (1.1), именуемые уравнениями Максвелла, являются основополагающими уравнениями макроскопической электродинамики и справедливы для электромагнитных полей в любых средах. Эти уравнения приведены во множестве работ, например [1–10].

В ковариантной форме уравнения Максвелла записываются в виде [6, 7]:

$$\mathbf{D} = -[\mathbf{mH}] = -\mathbf{m}^x\mathbf{H}, \quad \mathbf{B} = [\mathbf{mE}] = \mathbf{m}^x\mathbf{E}, \quad \mathbf{j} = \sigma\mathbf{E}, \quad (1.2)$$

где  $\mathbf{m}$  – вектор рефракции (для однородных волн  $\mathbf{m} = n\mathbf{n}$ ,  $n$  – показатель преломления,  $\mathbf{n}$  – единичный вектор волновой нормали),  $\sigma$  – тензор электропроводности,  $\mathbf{m}^x$  – антисимметричный тензор, дуальный вектору  $\mathbf{m}$  и образованный из его компонент [6, 7]:

$$\mathbf{m}^x = \begin{pmatrix} 0 & -m_3 & m_2 \\ m_3 & 0 & -m_1 \\ -m_2 & m_1 & 0 \end{pmatrix}, \quad (1.3)$$

где  $m_i$  – направляющие косинусы  $\mathbf{m}$ . В форме (1.2) уравнения Максвелла инвариантны относительно системы координат.

Поскольку для решения конкретных задач уравнений Максвелла недостаточно, необходимо добавить к ним дополнительные соотношения, связывающие между собой векторы  $\mathbf{E}$  и  $\mathbf{D}$ ,  $\mathbf{H}$  и  $\mathbf{B}$ , так называемые материальные уравнения или уравнения связи. В теоретических работах их называют уравнениями Кондона–Федорова [7, 32–34]:

$$D_j = \varepsilon_{jk} E_k + i \alpha_{jk} H_k, \quad B_j = \mu_{jk} H_k - i \tilde{\alpha}_{jk} E_k, \quad (1.4)$$

или в бескоординатной форме [7]:

$$\mathbf{D} = \varepsilon \mathbf{E} + i \alpha \mathbf{H}, \quad \mathbf{B} = \mu \mathbf{H} - i \tilde{\alpha} \mathbf{E}, \quad (1.5)$$

где  $\varepsilon$ ,  $\mu$  – тензоры диэлектрической и магнитной проницаемости,  $\alpha$  – псевдотензор гирации (далее приставку «псевдо» опускаем), знак " $\sim$ " означает транспонирование.

Явление оптической активности можно описать с учетом пространственной дисперсии, т.е. если в уравнения связи между векторами индукций и векторами напряженностей полей включить дополнительные члены, линейно зависящие от пространственных производных полей. При рассмотрении большинства практически важных задач можно ограничиться только двумя–тремя первыми членами разложения по степеням волнового вектора  $\mathbf{k}$ . При таком подходе уравнения связи называются *приближенными* (уравнения Борна–Ландау) [5, 8, 10] и используются в большинстве экспериментальных работ:

$$D_j = (\varepsilon_{jk} + i e_{jkl} g_{lm} n_m) E_k, \quad B_j = \mu_{jk} H_k, \quad (1.6)$$

где  $e_{jkl}$  – тензор Леви-Чивиты,  $g_{lm}$  – тензор гирации,  $n_m$  – направляющие косинусы волновой нормали.

Как правило, при описании оптической активности в теоретических работах используется тензор гирации  $\alpha$ , а в экспериментальных – тензор гирации  $g$ .

## 1.2. Ковариантный метод Ф.И. Федорова

Ф.И. Федоров впервые применил ковариантные методы для описания распространения электромагнитных волн в среде. До этого в теоретической оптике применяли главным образом координатный метод, а использование векторных и тензорных методов было весьма ограниченным. В векторном виде записывали обычно только уравнения Максвелла, а решение конкретных задач проводилось в какой-либо частной системе координат. В оптике прозрачных немагнитных кристаллов чаще всего использовалась система главных осей тензора  $\varepsilon$ . Этот метод был перенесен и в оптику поглощающих кристаллов [3, 35].

Но координатный метод не является наиболее удобным. Прежде всего, вычисления с его помощью являются громоздкими, так как приходится выписывать все уравнения для проекций физических величин на координатные оси. При этом окончательные соотношения зависят от выбора системы координат. Кроме того, для поглощающих кристаллов координатный метод не всегда применим. Для моноклинных и триклинных поглощающих кристаллов в общем случае «направления главных осей» комплексного симметричного тензора диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  являются комплексными и не имеют прямого геометрического и физического смысла. Кроме того, комплексная симметричная матрица  $\epsilon$  в отличие от вещественных симметричных матриц может быть неприводима к диагональному виду [36]. Это означает, что в общем случае тензор  $\epsilon$  не имеет трех независимых собственных векторов, даже комплексных, и никакой системы "главных осей" не существует. Поэтому координатный метод, основанный на использовании этой системы, не охватывает всего многообразия поглощающих кристаллов.

Этих недостатков лишен инвариантный векторно-тензорный метод (ковариантный метод), развитый применительно к оптике анизотропных сред Ф.И. Федоровым [6, 7]. Данный метод позволяет в компактной форме решать сложные задачи. С помощью ковариантного метода Ф.И. Федоровым построена общая теория распространения света в кристаллах [6, 7].

С использованием ковариантного метода многими учениками и последователями Ф.И. Федорова решены основные задачи кристаллоптики [37–53]. Кроме того, ковариантный метод Ф.И. Федорова используется в акустике [54].

### **1.3. Метод Берремана и его реализация с помощью программного пакета Wolfram Mathematica**

Основные результаты, приведенные в настоящей работе, получены с помощью матричного метода Д. Берремана [55, 56].

В декартовой системе координат уравнения Максвелла (1.1) для полей в среде можно записать в виде одного матричного уравнения

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & -\partial/\partial z & \partial/\partial y \\ 0 & 0 & 0 & \partial/\partial z & 0 & -\partial/\partial x \\ 0 & 0 & 0 & -\partial/\partial y & \partial/\partial x & 0 \\ \hline 0 & \partial/\partial z & -\partial/\partial y & 0 & 0 & 0 \\ -\partial/\partial z & 0 & \partial/\partial x & 0 & 0 & 0 \\ \partial/\partial y & -\partial/\partial x & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \\ H_x \\ H_y \\ H_z \end{pmatrix} = \frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} \begin{pmatrix} D_x \\ D_y \\ D_z \\ B_x \\ B_y \\ B_z \end{pmatrix}. \quad (1.7)$$

В краткой форме оно имеет вид

$$\mathbf{O} \mathbf{F} = (1/c) \partial \mathbf{C} / \partial t, \quad (1.8)$$

где  $\mathbf{O}$  – блочный 6x6 матричный оператор

$$\mathbf{O} = \begin{pmatrix} 0 & \text{rot} \\ -\text{rot} & 0 \end{pmatrix}, \quad (1.9)$$

где  $0$  – 3x3 нулевая матрица,  $\text{rot}$  – оператор ротора,  $\mathbf{F}$  и  $\mathbf{C}$  – обобщенные 6x1 векторы-столбцы,  $\mathbf{F} = [E_x, E_y, E_z, H_x, H_y, H_z]$ ,  $\mathbf{C} = [D_x, D_y, D_z, B_x, B_y, B_z]$ :

$$\mathbf{F} = \begin{bmatrix} \mathbf{E} \\ \mathbf{H} \end{bmatrix}, \quad \mathbf{C} = \begin{bmatrix} \mathbf{D} \\ \mathbf{B} \end{bmatrix}, \quad (1.10)$$

$\mathbf{E}$ ,  $\mathbf{H}$  – векторы напряженности электрического и магнитного полей,  $\mathbf{D}$ ,  $\mathbf{B}$  – векторы электрической и магнитной индукции.

Для введенных векторов  $\mathbf{F}$  и  $\mathbf{C}$  можно записать

$$\mathbf{C} = \mathbf{M} \mathbf{F} \text{ или } \begin{bmatrix} \mathbf{D} \\ \mathbf{B} \end{bmatrix} = \mathbf{M} \begin{bmatrix} \mathbf{E} \\ \mathbf{H} \end{bmatrix}, \quad (1.11)$$

где блочная 6x6 матрица  $\mathbf{M}$  называется оптической матрицей и несет всю информацию об анизотропных оптических свойствах рассматриваемой среды.

Вид матрицы  $\mathbf{M}$  зависит от уравнений связи. Для уравнений связи Кондона–Федорова (1.5) матрица  $\mathbf{M}$  имеет вид:

$$\mathbf{M} = \begin{pmatrix} \varepsilon & i\alpha \\ -i\tilde{\alpha} & \mu \end{pmatrix}. \quad (1.12)$$

Если считать, что временная зависимость компонент полей имеет вид  $\exp(-i\omega t)$ , то можно записать  $\mathbf{F} = e^{-i\omega t} \mathbf{\Gamma}$ , где  $\mathbf{\Gamma}$  зависит только от пространственных координат. Тогда из (1.2) и (1.5) получается:

$$\mathbf{O} \mathbf{\Gamma} = (-i\omega/c)\mathbf{M}\mathbf{\Gamma}. \quad (1.13)$$

Равенство (1.13) – это краткая матричная запись уравнений (1.7).

В дальнейшем рассматривается только случай однородных плоских волн электромагнитного поля. Поскольку плоскость падения света совпадает с плоскостью  $XOZ$ ,  $y$ -компонента волнового вектора падающей волны  $k_y = 0$ , и всякие изменения компонент полей в направлении  $Y$  отсутствуют, т.е.  $\partial/\partial y = 0$ . Зависимость компонент полей от  $x$  имеет вид  $\exp(ik_x x)$ , поэтому  $\partial/\partial x = i k_x$ , где  $k_x$  –  $x$ -компонента волнового вектора падающей волны ( $k_x = \omega\xi/c = 2\pi\xi/\lambda$ ,  $\xi = n_i \sin\varphi$ ,  $\varphi$  – угол падения света). Тогда оператор ротора упрощается:

$$\text{rot} = \begin{bmatrix} 0 & -\partial/\partial z & 0 \\ \partial/\partial z & 0 & -i k_x \\ 0 & i k_x & 0 \end{bmatrix}. \quad (1.14)$$

В этом случае система уравнений (1.13) содержит два линейных однородных алгебраических и четыре дифференциальных уравнения. Разрешив алгебраические уравнения относительно компонент поля  $E_z$  и  $H_z$  и подставив полученные выражения в дифференциальные уравнения, получим систему четырех линейных однородных дифференциальных уравнений первого порядка относительно неизвестных компонент полей  $E_x, E_y, H_x, H_y$ :

$$\frac{\partial}{\partial z} \boldsymbol{\psi} = (i \omega/c)\mathbf{\Delta}\boldsymbol{\psi}, \quad (1.15)$$

где  $\boldsymbol{\psi} = [E_x, H_y, E_y, -H_x]$  – обобщенный  $4 \times 1$  вектор-столбец поля,  $\mathbf{\Delta}$  – дифференциальная  $4 \times 4$  матрица распространения для данной среды.

Матрица  $\mathbf{\Delta}$  представляет интерес; т.к. ее компоненты зависят от компонент тензоров  $\epsilon, \mu, \alpha$ , описывающих оптические свойства кристалла, и ориентации главных направлений тензоров в лабораторной системе координат. Характеристическое уравнение матрицы  $\mathbf{\Delta}$  определяет при нормальном падении



света показатели преломления  $n_1$ ,  $n_2$  распространяющихся в кристалле собственных волн, а при наклонном падении – проекции векторов рефракции этих волн на ось  $z$  (направление нормали к пластинке). Собственные векторы  $\{E_x, H_y, E_y, -H_x\}$  матрицы  $\Delta$  являются обобщенными векторами полей собственных волн, распространяющихся внутри кристалла (преломленных и отраженных). Отношения  $E_y/E_x$  и  $H_y/H_x$  определяют состояния поляризации **E** и **H**-полей собственных волн.

В [55] предлагается интегрировать (1.15), разбив анизотропную среду толщины  $d$  на слои малой толщины, в пределах каждого из которых элементы матрицы  $\Delta$  не зависят от  $z$ . В результате для слоя толщины  $h$  получается решение вида:

$$\psi(z+h) = \exp(i\omega h \Delta/c) \psi(z) = \mathbf{L}(h) \psi(z). \quad (1.16)$$

Матрицу  $\mathbf{L}(h) = \exp(i\omega h \Delta/c)$ , описывающую преобразование поля падающей световой волны  $\psi(z)$  при ее распространении через пластинку, называют матрицей слоя. Проблема дальнейшего решения задачи состоит в нахождении матрицы слоя  $\mathbf{L}(h)$ . В [55] предлагается раскладывать функцию  $\mathbf{L}(h)$  в ряд по степеням  $\Delta$ . Очевидно, что такое разложение не является точным. В [57] предложен метод точного вычисления матрицы слоя  $\mathbf{L}(h)$  с помощью теоремы Сильвестра.

После того как известна матрица слоя, переходят к непосредственному решению граничной задачи о распространении света через слоистую систему. Решение данной задачи с помощью программного пакета Wolfram Mathematica подробно описано в [58, 59].

### ***1.3.1. Поляризация собственных волн в кристаллах***

Используя метод Берремана, можно определить поляризацию собственных волн, распространяющихся в кристалле. Собственные волны в кристалле – волны, которые проходят через кристалл без изменения состояния поляризации.

Впервые эллиптичность собственных волн определена Фохтом [1, 2] для кристаллов кварца при распространении света в направлении, перпендикулярном

к оптической оси. В дальнейшем эллиптичность собственных волн в кристаллах кварца исследовалась многими авторами, например [60–63]. Выражения для эллиптичностей собственных волн в одноосном оптически активном кристалле при произвольной ориентации оптической оси приведены в [64]. Поляризация собственных волн в общем случае прозрачного оптически активного кристалла изучена в [37], поглощающие оптически активные одноосные кристаллы рассмотрены, например, в [65, 66].

Эллиптичность собственных волн для поглощающих двуосных кристаллов исследовалась гораздо реже, в основном изучались кристаллы класса 222 [67–69].

Поляризацию собственных волн можно найти, используя дифференциальную матрицу  $\Delta$ , фигурирующую в методе Берремана. Собственные векторы матрицы  $\Delta$  записываются в виде:

$$\mathbf{u}_i = \{E_{xi}, H_{yi}, E_{yi}, -H_{xi}\}, \quad i = 1, 2, 3, 4, \quad (1.17)$$

где  $E_{xi}$ ,  $E_{yi}$ ,  $H_{xi}$ ,  $H_{yi}$  – соответствующие компоненты векторов электрического и магнитного полей собственных волн. При нормальном падении света эллиптичность собственных волн можно рассчитать по формуле:

$$k_i = \text{tg}[\arcsin(2 \text{Im } \tau_i / (1 + |\tau_i|^2)) / 2], \quad \tau_i = E_{yi} / E_{xi} \text{ или } \tau_i = H_{yi} / H_{xi}. \quad (1.18)$$

При косом падении света на кристалл формула (1.18) характеризует не эллиптичность собственных волн, а эллиптичность проекций их эллипсов поляризации на плоскость  $XOY$ . Для расчета эллиптичностей собственных волн можно использовать общую формулу, учитывающую не только  $E_x$ ,  $E_y$  или  $H_x$ ,  $H_y$ , но и  $E_z$ ,  $H_z$  ( $E_z$  и  $H_z$  можно найти, используя систему уравнений (1.13)):

$$k = \sqrt{\frac{|\mathbf{E}|^2 - |\mathbf{E}^2|}{|\mathbf{E}|^2 + |\mathbf{E}^2|}} \text{ или } k = \sqrt{\frac{|\mathbf{H}|^2 - |\mathbf{H}^2|}{|\mathbf{H}|^2 + |\mathbf{H}^2|}}. \quad (1.19)$$

В случае прозрачного неактивного кристалла собственные волны линейно поляризованы и ортогональны. То же самое имеет место в случае поглощающего оптически неактивного одноосного кристалла.

В прозрачном оптически активном кристалле собственные волны поляризованы эллиптически, за исключением случая распространения вдоль

оптической оси, где имеет место круговая поляризация. Эллипсы поляризации собственных волн ортогональны и обходятся в разных направлениях; эллиптичности собственных волн в первом приближении равны по модулю (с точностью до членов порядка произведения анизотропии на компоненты тензора гирации) и противоположны по знаку.

В поглощающем оптически неактивном низкосимметричном кристалле собственные волны также поляризованы эллиптически (в направлении оптических осей имеет место круговая поляризация). Эллипсы поляризации ортогональны и обходятся в одном направлении; эллиптичности собственных волн равны и по модулю, и по знаку.

В поглощающих оптически активных низкосимметричных кристаллах в общем случае собственные волны не ортогональны, не подобны, имеют различную эллиптичность, и обращение по эллипсам может быть и одинаковым, и разным в зависимости от соотношения величин оптической активности и поглощения [67–69].

#### **1.4. Особенности оптических свойств различных кристаллов**

Все необходимые данные приведены в каждой главе по отдельности для лучшего изложения всего материала. Здесь кратко остановимся на тех вопросах, которые будут рассматриваться.

##### ***1.4.1. Особенности проявления оптической активности в различных одноосных кристаллах***

Оптическая активность впервые обнаружена в 1811 г. Араго при исследовании кристаллов кварца, и к настоящему времени известно много органических и неорганических соединений, обладающих оптической активностью. Оптическая активность в первую очередь проявляется в том, что при прохождении линейно поляризованного света через вещество плоскость поляризации прошедшего света приобретает дополнительный правый или левый поворот. Вещества, имеющие как левовращающие, так и правовращающие

модификации, называются хиральными или энантиоморфными (в обеих модификациях оптические вращения различаются только знаком). В 1824 г. Френель [13] предложил первую теорию оптической активности в прозрачных кристаллах. Он объяснил поворот плоскости поляризации различием показателей преломления двух циркулярно поляризованных волн, распространяющихся в кристалле в направлении оптической оси.

Помимо вращения плоскости поляризации в поглощающих оптически активных кристаллах присутствует циркулярный дихроизм. Этот эффект был впервые обнаружен в 1847 г. Хайдингером. В 1896 г. Коттон обнаружил аномальный ход кривой дисперсии оптического вращения вблизи полос поглощения и связь между спектрами поглощения и циркулярного дихроизма [12]. Существует много работ, посвященных циркулярному дихроизму в различных кристаллах [25, 70–74]. В настоящей работе этот вопрос не рассматривается.

Фохт [1, 2] в 1903–1905 гг. одним из первых записал уравнения связи для оптических активных кристаллов и привел компоненты тензора гирации для 18 классов симметрии кристаллов из 32 существующих, причем этот тензор мог иметь симметричную, несимметричную части или быть полностью антисимметричным. Но, несмотря на работы Фохта, вслед за Друде [35] и Борном [5] оптическую активность описывали только симметричным тензором гирации. Вследствие этого полностью перестали учитывать антисимметричные тензоры гирации (кристаллы классов  $3m$ ,  $4mm$ ,  $6mm$ ), и оптически активными стали считаться кристаллы только 15 классов симметрии. Отметим, что некоторые ученые отрицали существование оптической активности также и в планальных кристаллах  $m$ ,  $mm2$  [75]. Только с появлением работ Федорова [7], который использовал уравнения связи и вид тензоров гирации, аналогичный виду, записанному Фохтом, кристаллы классов  $3m$ ,  $4mm$ ,  $6mm$  стали считаться оптически активными. Несмотря на это, в некоторых работах, в том числе и

современных, антисимметричная часть тензора гирации не учитывается [8, 9, 16, 26].

В кристаллах классов  $3m$ ,  $4mm$ ,  $6mm$  (их называют «слабогиротропными») вращение плоскости поляризации в направлении оптической оси отсутствует, и оптическая активность проявляется только при наклонном падении света [7, 22, 24, 76–78]. При этом не рассматривалось различие в проявлении оптической активности в кристаллах классов  $3$ ,  $4$ ,  $6$  и  $32$ ,  $422$ ,  $622$ , связанное с антисимметричной частью тензора гирации. Так как кристаллы классов  $3$ ,  $4$ ,  $6$  встречаются достаточно часто, это различие представляет интерес. Данный вопрос подробно обсуждается в главе 2.

Также представляют интерес кристаллы классов  $\bar{4}$  и  $\bar{4}2m$ , в которых тензор гирации симметричен, но имеет необычный вид. В этих кристаллах вращение плоскости поляризации в направлении оптической оси отсутствует. Оптическая активность таких кристаллов при нормальном падении света достаточно хорошо исследована [45, 79–85]. При наклонном падении света эти кристаллы практически не изучались. В главе 2 описано аналитическое и численное исследование поляризации отраженного и прошедшего света в этих кристаллах при наклонном падении света.

#### 1.4.2. Оптические оси в поглощающих низкосимметричных кристаллах

Не менее интересными оказались задачи, связанные с двуосными кристаллами. Сначала рассмотрим некоторые особенности, свойственные оптически неактивным поглощающим низкосимметричным кристаллам.

Тензор диэлектрической проницаемости поглощающего кристалла имеет действительную и мнимую части

$$\varepsilon = \varepsilon' + i \cdot \varepsilon'' . \quad (1.20)$$

Для однородных плоских волн вектор рефракции  $\mathbf{m}$  записывается в виде:

$$\mathbf{m} = (n + i \kappa)\mathbf{n} = N \mathbf{n}; N = n + i \kappa, \quad (1.21)$$

$n$  – показатель преломления,  $\kappa$  – коэффициент поглощения,  $\mathbf{n}$  – единичный вектор волновой нормали.

Интенсивность света в поглощающем кристалле убывает по экспоненциальному закону, называемому законом Бугера [5, 8, 20, 24]:

$$I = I_0 e^{-\frac{4\pi}{\lambda_0} \kappa d} = I_0 e^{-k_0 d}, \quad (1.22)$$

$k_0$  – показатель поглощения,  $d$  – длина пути световой волны в среде,  $\lambda_0$  – длина волны света в вакууме. Показатель поглощения  $k_0$  связан с коэффициентом поглощения  $\kappa$  простым соотношением

$$k_0 = \frac{4\pi}{\lambda_0} \kappa. \quad (1.23)$$

Теория распространения света в поглощающих одноосных кристаллах развита достаточно давно, например в [23]. Основы теории распространения света в поглощающих ромбических кристаллах заложены В. Фохтом и П. Друде [3, 35]. Теория распространения света в поглощающих кристаллах с помощью ковариантных методов впервые описана Ф.И. Федоровым [6]. В работах Ф.И. Федорова [6, 7] предсказано, что поглощающие низкосимметричные кристаллы могут иметь разное число и тип оптических осей в зависимости от вида тензора диэлектрической проницаемости. Исследования таких кристаллов были продолжены А.М. Гончаренко [38–40].

Используя методы, предложенные Ф.И. Федоровым, можно более подробно изучить поглощающие низкосимметричные кристаллы с различным количеством оптических осей, показать некоторые особенности, которые могут появиться в таких кристаллах, и различие между ними. Этому вопросу посвящена глава 3.

### ***1.4.3. Особенности проявления оптической активности в поглощающих низкосимметричных кристаллах***

Оптически активные низкосимметричные кристаллы изучены мало, и в основном уделено внимание ромбическим кристаллам. В [67–69] изучены положение оптических осей и изменение эллиптичностей собственных волн в их окрестности для поглощающих ромбических кристаллов класса 222.

Безусловно, интересно рассмотреть низкосимметричные кристаллы других классов (1, 2,  $m$ ,  $mm2$ ), которые также являются одновременно поглощающими и

оптически активными, поскольку исследования кристаллов такого типа ранее не проводились. Известно, что в прозрачных двуосных кристаллах классов  $2$ ,  $m$ ,  $mm2$  возможны два случая ориентации оптических осей относительно элементов симметрии кристалла, и оптическая активность в этих случаях проявляется по-разному [22]. В поглощающих кристаллах каждая оптическая ось «расщепляется» на две, но если поглощение небольшое, все четыре оптические оси расположены вблизи плоскости оптических осей прозрачного кристалла. Интересно рассмотреть различие в проявлении оптической активности в этих случаях. Этому вопросу посвящена глава 4, где рассматриваются эллиптичности собственных волн в таких кристаллах и азимуты поляризации света, прошедшего через кристалл.

#### ***1.4.4. Оценка показателей преломления и вращения плоскости поляризации по структурным данным***

Вторая, третья и четвертая главы посвящены в основном теоретическим вопросам, которые могут быть в дальнейшем использованы при решении различных задач кристаллооптики.

Но интересно рассмотреть какие-то конкретные кристаллы. В главе 5 рассмотрен вопрос оценки показателей преломления и вращения плоскости поляризации в кристаллах семейства лангасита.

Так как кристаллы семейства лангасита имеют сходную симметрию и особенности строения, можно попробовать оценить их оптические свойства, исходя из знания только состава кристаллов и известных экспериментальных данных. Например, зная экспериментальные показатели преломления некоторых кристаллов семейства лангасита, можно попробовать оценить показатели преломления для других кристаллов этого семейства методом молекулярных рефракций [42, 86].

Существует возможность вычисления параметров оптической активности, используя структурную модель данного кристалла и информацию об электронных

поляризуемостях отдельных ионов. Значительная часть работ по этому вопросу основана на развитии метода Рамачандрана [87–89].

Главное препятствие в применении теории оптической активности к реальным веществам – трудность определения истинной хиральности отдельного кристалла. Под абсолютной конфигурацией (абсолютной структурой) понимают пространственное расположение атомов в правой или левой форме хиральной молекулы (структуры). В рентгеноструктурном анализе абсолютную конфигурацию определяют, пользуясь эффектом аномального рассеяния рентгеновских лучей. Впервые этот способ использовали для определения абсолютной конфигурации аниона *d*-винной кислоты в кристалле натрий-рубидиевой соли [90]. Абсолютная конфигурация молекул и абсолютная структура кристаллов рассматривались в [91, 92]. В [93] определена абсолютная структура (хиральность) кристаллов семейства лангасита  $\text{Sr}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$  и  $\text{La}_3\text{Nb}_{0.5}\text{Ga}_{5.5}\text{O}_{14}$ .

Глэйзер и Стадничка сформулировали набор принципов для определения величины и знака оптического вращения для отдельной хиральной структуры, используя результаты, полученные из теории Рамачандрана, и принимая во внимание то, что даже соседние атомы с изотропными поляризуемостями дают вклад в оптическое вращение [94]. В [94] рассматривалось вращение плоскости поляризации одноосными кристаллами в направлении оптической оси. Для проверки расчетов использовались различные экспериментальные результаты. Деварайан и Глейзер [95] показали, что для кристаллов с известной атомной структурой и известной абсолютной конфигурацией можно определить оптическую активность. Для расчетов описанным ими методом была предложена программа WinOptAct [96].

Также интересно провести расчет показателей преломления и вращения плоскости поляризации света из структурных данных для двуосного кристалла. Для этого был выбран кристалл  $\alpha\text{-HfO}_3$ , для которого известны соответствующие экспериментальные данные [97–99].



## ГЛАВА 2

### НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ ПРОЯВЛЕНИЯ ОПТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ В ПРОЗРАЧНЫХ И ПОГЛОЩАЮЩИХ ОДНООСНЫХ КРИСТАЛЛАХ

Существует много работ, посвященных исследованию оптической активности одноосных кристаллов [5, 7, 15, 16, 22, 24, 25, 100, 101]. Несмотря на это, остаются нерешенные вопросы.

Первым вопросом, рассмотренным в данной главе, является различие в проявлении оптической активности в примитивных (классы 3, 4, 6), аксиальных (32, 422, 622) и планальных ( $3m$ ,  $4mm$ ,  $6mm$ ) одноосных кристаллах, связанное с наличием антисимметричной части тензора гирации. Вид тензора гирации  $\alpha$  для одноосных кристаллов приведен в табл. 2.1 в системе координат, совпадающей с главными осями тензора диэлектрической проницаемости  $\epsilon$ .

**Таблица 2.1.** Вид тензора гирации  $\alpha$  для одноосных кристаллов

32, 422, 622 [7, 8, 10, 15, 16, 20, 22, 24, 26]	3, 4, 6 [7, 10, 22, 24]	$3m$ , $4mm$ , $6mm$ [7, 10, 22, 24]	$\bar{4}$ , $\bar{4}2m$ [7, 8, 10, 15, 16, 20, 22, 24, 26]*
$\begin{pmatrix} \alpha_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_{11} & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_{33} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \alpha_{11} & \alpha_{12} & 0 \\ -\alpha_{12} & \alpha_{11} & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_{33} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & \alpha_{12} & 0 \\ -\alpha_{12} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \alpha_{11} & \alpha_{12} & 0 \\ \alpha_{12} & -\alpha_{11} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$

\*В классе  $\bar{4}2m$  величина  $\alpha_{12} = 0$ .

При описании оптической активности в теоретических работах используется тензор гирации  $\alpha$ , а в экспериментальных – тензор гирации  $g$ . Тензор  $g$  для кристаллов разных классов записывается так же, как и тензор  $\alpha$  (табл. 2.1), связь между их компонентами имеет вид [24]:

$$\begin{aligned}
 g_{11} &= (\alpha_{11} + \alpha_{33})\bar{n}, \\
 g_{33} &= 2\alpha_{11}\bar{n} \text{ для классов } 3, 4, 6, 32, 422, 622, \quad g_{33} = 0 \text{ для классов } \bar{4}2m \text{ и } \bar{4}, \\
 g_{12} &= \alpha_{12}\bar{n},
 \end{aligned}
 \tag{2.1}$$

$\bar{n}$  – средний показатель преломления.

Для любого кристалла тензор гирации  $\alpha$  можно записать в виде суммы двух слагаемых, называемых симметричной  $\alpha'$  и антисимметричной  $\alpha''$  частью тензора, соответственно:

$$\alpha = \begin{pmatrix} \alpha_{11} & \alpha_{12} & \alpha_{13} \\ \alpha_{21} & \alpha_{22} & \alpha_{23} \\ \alpha_{31} & \alpha_{32} & \alpha_{33} \end{pmatrix} = \alpha' + \alpha'' = \begin{pmatrix} \alpha_{11} & \alpha'_{12} & \alpha'_{13} \\ \alpha'_{12} & \alpha_{22} & \alpha'_{23} \\ \alpha'_{13} & \alpha'_{23} & \alpha_{33} \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 & \alpha''_{12} & \alpha''_{13} \\ -\alpha''_{12} & 0 & \alpha''_{23} \\ -\alpha''_{13} & -\alpha''_{23} & 0 \end{pmatrix}. \quad (2.2)$$

Известно, что для планальных одноосных кристаллов тензор гирации антисимметричен (табл. 2.1); в таких кристаллах вращение плоскости поляризации в направлении оптической оси отсутствует, и оптическая активность проявляется только при наклонном падении света (такие кристаллы называют «слабогиротропными») [7, 22, 24, 76–78]. При этом в некоторых источниках [9, 16, 26] предполагается, что тензор гирации может быть только симметричным ( $\alpha_{12} = 0$ ). При таком подходе планальные кристаллы оказываются оптически неактивными, а в примитивных и аксиальных кристаллах тензор гирации записывается одинаково.

Также в настоящей главе изучено проявление оптической активности в кристаллах инверсионно-примитивного ( $\bar{4}$ ) и инверсионно-планального ( $\bar{4}2m$ ) классов. В этих кристаллах тензор гирации имеет необычный вид (табл. 2.1), а вращение плоскости поляризации в направлении оптической оси отсутствует.

## 2.1. Расчет параметров поляризации отраженного и прошедшего света в одноосных кристаллах

Проведем расчет азимутов поляризации  $\chi_{r,t}$  и эллиптичностей  $K_{r,t}$  отраженного ( $r$ ) и прошедшего ( $t$ ) света при  $p$ - и  $s$ -поляризациях падающего света. Для того чтобы рассчитать эти величины, необходимо знать компоненты электрического поля отраженной и прошедшей волны, для получения которых нужно провести решение граничной задачи отражения и прохождения света через кристаллическую пластинку. Необходимо записать уравнения Максвелла, уравнения связи и граничные условия. Точные решения граничной задачи

получены методом Берремана [55–59] с помощью программного пакета Wolfram Mathematica 7.0. Но точные решения слишком сложны и не могут быть записаны в явном виде. Для получения более простых зависимостей необходимо провести решение без учета многократных отражений света в пластинке.

Решение граничной задачи отражения света от полубесконечной среды для кристаллов классов 3, 4, 6 описано в [102]. Соответствующее решение для прошедшего света без учета многократных отражений приведено в [102] только для классов  $3m$ ,  $4mm$ ,  $6mm$ . Для кристаллов  $\bar{4}2m$  и  $\bar{4}$  решение не проводилось.

Приведем кратко ход решения граничной задачи, подробно описанный в [102]. Обозначим  $\mathbf{q}$  единичный вектор нормали к поверхности пластинки ( $\mathbf{q}$  направлен внутрь пластинки). Тогда можно ввести единичные векторы  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$ :

$$\mathbf{a} = [\mathbf{n}_i \mathbf{q}], \quad \mathbf{b} = [\mathbf{q} \mathbf{a}], \quad (2.3)$$

где  $\mathbf{n}_i$  – единичный вектор, параллельный волновому вектору падающей волны. Векторы  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$  и  $\mathbf{q}$  образуют правую тройку декартовой системы координат. Векторы рефракции всех волн – отраженных, преломленных и прошедших – лежат в одной плоскости [6, 7] и записываются в виде

$$\mathbf{m}_j = n_j \mathbf{n}_j = \xi \mathbf{b} + \eta_j \mathbf{q}, \quad (2.4)$$

где  $\xi = n_i \sin \varphi$ ,  $\varphi$  – угол падения света,  $n_j$  – показатель преломления  $j$ -й волны, индекс  $j = i, r, 1, 2, t$  для падающей, отраженной, преломленных и прошедшей волн соответственно.

Для решения граничной задачи запишем выражения для полей  $\mathbf{E}_i$  и  $\mathbf{H}_i$  падающей,  $\mathbf{E}_r$  и  $\mathbf{H}_r$  отраженной от верхней грани пластинки и  $\mathbf{E}_t$ ,  $\mathbf{H}_t$  прошедшей волн с учетом фазового множителя следующим образом [6, 7, 102]:

$$\begin{aligned} \mathbf{E}_i &= E_{is} \mathbf{a} + E_{ip} [\mathbf{n}_i \mathbf{a}], & \mathbf{H}_i &= E_{is} [\mathbf{m}_i \mathbf{a}] - E_{ip} n_i \mathbf{a}, \\ \mathbf{E}_r &= E_{rs} \mathbf{a} + E_{rp} [\mathbf{n}_r \mathbf{a}], & \mathbf{H}_r &= E_{rs} [\mathbf{m}_r \mathbf{a}] - E_{rp} n_i \mathbf{a}, \\ \mathbf{E}_t &= (E_{ts} \mathbf{a} + E_{tp} [\mathbf{n}_t \mathbf{a}]) \Theta_t, & \mathbf{H}_t &= (E_{ts} [\mathbf{m}_t \mathbf{a}] - E_{tp} n_t \mathbf{a}) \Theta_t, \end{aligned} \quad (2.5)$$

где  $E_{ip}$  и  $E_{is}$  – компоненты электрического поля падающей волны, поляризованные соответственно параллельно ( $p$ -поляризация) и перпендикулярно ( $s$ -поляризация)

плоскости падения;  $E_{rp}$ ,  $E_{rs}$ ,  $E_{tp}$  и  $E_{ts}$  – амплитуды, соответственно, отраженной от пластинки и прошедшей волн;  $\Theta_t = \exp(-i 2\pi d\eta_t/\lambda)$  – фазовый множитель.

Выражения для векторов  $\mathbf{E}_1$ ,  $\mathbf{E}_2$ ,  $\mathbf{H}_1$ ,  $\mathbf{H}_2$  преломленных волн, распространяющихся в кристалле, можно записать, используя уравнения Максвелла в форме (1.2) и уравнения связи (1.5) [7].

Исключая  $\mathbf{H}$  из (1.2) и (1.5) и учитывая, что  $\mathbf{m}^{\times 2} = \mathbf{m} \cdot \mathbf{m} - \mathbf{m}^2$ , получаем:

$$(\varepsilon - \alpha \tilde{\alpha} - \mathbf{m}^2 + \mathbf{m} \cdot \mathbf{m} + i \mathbf{G}^{\times}) \mathbf{E} = 0, \quad (2.6)$$

$\mathbf{G} = (\alpha_c - \tilde{\alpha})\mathbf{m}$  – вектор гирации.

Скалярно умножая (2.6) на векторы  $\mathbf{c}$  и  $\mathbf{m}$ , получим выражения:

$$\begin{aligned} \mathbf{A}_1 \mathbf{E} &= 0, \quad \mathbf{A}_2 \mathbf{E} = 0, \\ \mathbf{A}_1 &= (\varepsilon_e - \mathbf{m}^2 - \alpha \tilde{\alpha})\mathbf{c} + (\mathbf{m}\mathbf{c})\mathbf{m} + i [\mathbf{c}\mathbf{G}], \\ \mathbf{A}_2 &= (\varepsilon_o - \alpha \tilde{\alpha})\mathbf{m} + (\varepsilon_e - \varepsilon_o)(\mathbf{m}\mathbf{c})\mathbf{c} + i [\mathbf{m}\mathbf{G}]. \end{aligned} \quad (2.7)$$

Из выражений (2.7) видно, что  $\mathbf{E} \sim [\mathbf{A}_1 \mathbf{A}_2]$ . Считая  $\mathbf{m} = \mathbf{m}_1 = \xi \mathbf{b} + \eta_1 \mathbf{q}$ , запишем

$$\mathbf{E}_1 = E_{01} [\mathbf{A}_1 \mathbf{A}_2], \quad (2.8)$$

где  $\xi = n_i \sin \varphi$ ,  $\eta_1 = \sqrt{n_1^2 - \xi^2}$ ,  $n_1$  – показатель преломления обыкновенной волны (с учетом оптической активности),  $\varphi$  – угол падения света. Выражение для соответствующей волны  $\mathbf{E}_3$ , отраженной от нижней грани обратно в кристалл, имеет аналогичный вид с заменой  $\mathbf{m}_1$  на  $\mathbf{m}_3 = \xi \mathbf{b} - \eta_1 \mathbf{q}$ .

Чтобы найти выражение для электрического поля второй волны, умножим (2.6) на  $[\mathbf{m}\mathbf{c}]$ ; получим выражение

$$\mathbf{A}_3 \mathbf{E} = 0, \quad \mathbf{A}_3 = (\varepsilon_o - \mathbf{m}^2 - \alpha \tilde{\alpha})[\mathbf{m}\mathbf{c}] + i ((\mathbf{m}\mathbf{G})\mathbf{G} - (\mathbf{c}\mathbf{G})\mathbf{m}). \quad (2.9)$$

Принимая  $\mathbf{m} = \mathbf{m}_2 = \xi \mathbf{b} + \eta_2 \mathbf{q}$ ,  $\eta_2 = \sqrt{n_2^2 - \xi^2}$ ,  $n_2$  – показатель преломления необыкновенной волны, запишем

$$\mathbf{E}_2 = E_{03} [\mathbf{A}_2 \mathbf{A}_3]. \quad (2.10)$$

Выражение  $\mathbf{E}_4$  для соответствующей волны, отраженной обратно в кристалл, получается по аналогичной (2.10) формуле с заменой  $\mathbf{m}_2$  на  $\mathbf{m}_4 = \xi \mathbf{b} - \eta_2 \mathbf{q}$ .

Величины полей  $\mathbf{H}_i$ ,  $i = 1, 2, 3, 4$ , получаются из выражений для  $\mathbf{E}_i$  следующим образом (считаем кристалл немагнитным, поэтому  $\mu = 1$ ):

$$\mathbf{H} = (\mathbf{m}^x + i \tilde{\alpha}) \mathbf{E}. \quad (2.11)$$

Подставляя в формулы (2.7)–(2.11) вид тензора  $\alpha$ , получим величины  $\mathbf{E}_i$  и  $\mathbf{H}_i$  для всех классов оптически активных одноосных кристаллов. В общем случае они имеют вид:

$$\begin{aligned} \mathbf{H}_j &= E_j (a_{1j} \mathbf{a} + a_{2j} \mathbf{b} + \beta_{1j} \mathbf{q}), \\ \mathbf{E}_j &= E_j (a_{3j} \mathbf{a} + a_{4j} \mathbf{b} + \beta_{2j} \mathbf{q}), \end{aligned} \quad (2.12)$$

где  $j = 1 \dots 4$ , в отсутствие оптической активности волны с индексами 1, 3 соответствуют обыкновенным волнам, с индексами 2, 4 – необыкновенным;  $E_j$  – комплексные амплитуды соответствующих волн.

Граничные условия для немагнитных сред:

$$[\mathbf{E}_I - \mathbf{E}_{II}, \mathbf{q}] = 0, \quad [\mathbf{H}_I - \mathbf{H}_{II}, \mathbf{q}] = 0, \quad (2.13)$$

где индексы I и II обозначают поля в первой и во второй средах.

На верхней грани пластинки граничные условия (2.13) имеют вид:

$$\begin{aligned} [\mathbf{E}_1 + \mathbf{E}_3 + \mathbf{E}_2 + \mathbf{E}_4 - \mathbf{E}_i - \mathbf{E}_r, \mathbf{q}] &= 0, \\ [\mathbf{H}_1 + \mathbf{H}_3 + \mathbf{H}_2 + \mathbf{H}_4 - \mathbf{H}_i - \mathbf{H}_r, \mathbf{q}] &= 0, \end{aligned} \quad (2.14a)$$

на нижней грани пластинки

$$\begin{aligned} [\mathbf{E}_1 + \mathbf{E}_3 + \mathbf{E}_2 + \mathbf{E}_4 - \mathbf{E}_t, \mathbf{q}] &= 0, \\ [\mathbf{H}_1 + \mathbf{H}_3 + \mathbf{H}_2 + \mathbf{H}_4 - \mathbf{H}_t, \mathbf{q}] &= 0. \end{aligned} \quad (2.14b)$$

Умножая каждое из полученных уравнений на  $\mathbf{a}$  и  $\mathbf{b}$ , получим систему из восьми линейных уравнений:

$$\begin{aligned} a_{11} E_1 + a_{12} E_2 + a_{13} E_3 + a_{14} E_4 + E_{rp} n_i &= -E_{ip} n_i, \\ a_{21} E_1 + a_{22} E_2 + a_{23} E_3 + a_{24} E_4 + E_{rs} \eta_i &= E_{is} \eta_i, \\ a_{31} E_1 + a_{32} E_2 + a_{33} E_3 + a_{34} E_4 - E_{rs} &= E_{is}, \\ a_{41} E_1 + a_{42} E_2 + a_{43} E_3 + a_{44} E_4 + E_{rp} \eta_i/n_i &= E_{ip} \eta_i/n_i, \\ a_{11} \Theta_1 E_1 + a_{12} \Theta_2 E_2 + a_{13} \Theta_3 E_3 + a_{14} \Theta_4 E_4 + E_{rp} \Theta_t n_t &= 0, \\ a_{21} \Theta_1 E_1 + a_{22} \Theta_2 E_2 + a_{23} \Theta_3 E_3 + a_{24} \Theta_4 E_4 - E_{ts} \Theta_t \eta_t &= 0, \\ a_{31} \Theta_1 E_1 + a_{32} \Theta_2 E_2 + a_{33} \Theta_3 E_3 + a_{34} \Theta_4 E_4 - E_{ts} \Theta_t &= 0, \\ a_{41} \Theta_1 E_1 + a_{42} \Theta_2 E_2 + a_{43} \Theta_3 E_3 + a_{44} \Theta_4 E_4 - E_{rp} \Theta_t \eta_t/n_t &= 0, \end{aligned} \quad (2.15)$$

где  $\Theta_j = \exp(-i 2\pi d \eta_j / \lambda)$  – фазовые множители.

Рассмотрим решение без учета многократных отражений. Поэтому на верхней границе запишем систему уравнений для полубесконечной среды:

$$\begin{aligned} a_{11} E_1 + a_{12} E_2 + E_{rp} n_i &= -E_{ip} n_i, \\ a_{21} E_1 + a_{22} E_2 + E_{rs} \eta_i &= E_{is} \eta_i, \\ a_{31} E_1 + a_{32} E_2 - E_{rs} &= E_{is}, \\ a_{41} E_1 + a_{42} E_2 + E_{rp} \eta_i/n_i &= E_{ip} \eta_i/n_i. \end{aligned} \quad (2.16)$$

Из решения системы уравнений (2.16) получим компоненты электрического поля отраженной волны.

Для получения амплитуд электрического поля прошедшего света подставим величины  $E_1$  и  $E_2$ , полученные из решения системы уравнений (2.16), в последние четыре уравнения системы (2.15). Из получившейся системы уравнений находим величины  $E_{ip}$ ,  $E_{is}$ .

Азимуты поляризации  $\chi_r$  и эллиптичности  $K_r$  отраженного света записываются в виде [7]:

$$\begin{aligned} (K_r)_{p,s} = \operatorname{tg}(\gamma_{rp,rs}), \quad \sin 2\gamma_{rp,rs} &= \frac{2\operatorname{Im} \kappa_{rp,rs}}{1+|\kappa_{rp,rs}|^2}, \quad \operatorname{tg} 2(\chi_r)_{p,s} = \frac{2\operatorname{Re} \kappa_{rp,rs}}{1-|\kappa_{rp,rs}|^2}. \quad (2.17) \\ \kappa_{rp} &= \frac{E_{r(ps)}}{E_{r(pp)}}, \quad \kappa_{rs} = \frac{E_{r(sp)}}{E_{r(ss)}}. \end{aligned}$$

Здесь  $E_{r(pp)}$ ,  $E_{r(ps)}$  и  $E_{r(sp)}$ ,  $E_{r(ss)}$  – компоненты электрического поля отраженной волны, первые индексы  $p$ - и  $s$ - означают поляризацию падающей волны, вторые – поляризацию отраженной волны.

Выражения для азимутов поляризации  $\chi_t$  и эллиптичностей  $K_t$  прошедшего света получаются по формулам (2.17) с заменой индексов  $r$  на  $t$  и компонент электрического поля отраженной волны на соответствующие компоненты для прошедшей волны.

## **2.2. Поляризация отраженного и прошедшего света для кристаллов примитивных, аксиальных и планальных классов. Влияние антисимметричной части тензора гирации**

Различие между примитивными кристаллами, для которых тензор гирации имеет и симметричную, и антисимметричную части, и аксиальными кристаллами,

для которых тензор гирации симметричен, подробно нигде не рассматривалось. Вместе с тем при наклонном падении света антисимметричная часть тензора гирации может внести заметный вклад в значения параметров поляризации отраженного и прошедшего света. Для правильной оценки указанных характеристик её необходимо учитывать. Значительно облегчить задачу может использование аналитических выражений для азимутов поляризации и эллиптичностей отраженного и прошедшего света. Хотя решение граничной задачи для рассматриваемых кристаллов приведено в [102], поляризация отраженного и прошедшего света была исследована только для кристаллов планальных классов. Рассмотрим соответствующие величины для других классов и изучим, как влияют на них разные компоненты тензора гирации. Представленные в данном разделе результаты опубликованы в [103–107].

Рассмотрим поляризацию отраженного и прошедшего света для кристаллов примитивных (3, 4, 6), аксиальных (32, 422, 622) и планальных ( $3m$ ,  $4mm$ ,  $6mm$ ) классов с учетом и симметричной, и антисимметричной частей тензора гирации.

### ***2.2.1. Поляризация отраженного света для кристаллов примитивных, аксиальных и планальных классов***

*Оптическая ось кристалла перпендикулярна плоскости пластинки*

Известно, что в кристаллах классов  $3m$ ,  $4mm$ ,  $6mm$  (чисто антисимметричный тензор гирации  $\alpha_{11} = \alpha_{33} = 0$ ,  $\alpha_{12} = -\alpha_{21}$ ) при такой ориентации оптическая активность не проявляется [7, 76, 77]. Но при этом не рассматривалось, может ли влиять антисимметричная часть тензора гирации на проявление оптической активности в кристаллах классов 3, 4, 6. Интересно рассмотреть некоторые особенности этих кристаллов и сравнить их с кристаллами классов 32, 422, 622.

Для кристаллов классов 3, 4, 6 приведем выражения для показателей преломления  $n_1$ ,  $n_2$  в случае нормального падения света в направлении оптической оси [7]:

$$n_1 = (\varepsilon_o - \alpha_{12}^2)^{1/2} - \alpha_{11}, n_2 = (\varepsilon_o - \alpha_{12}^2)^{1/2} + \alpha_{11}. \quad (2.18)$$

В (2.18) присутствует величина  $\alpha_{12}$ , причем она входит в формулу в квадрате, в отличие от величины  $\alpha_{11}$ . Так как  $\alpha_{11}$  и  $\alpha_{12}$  величины одного порядка и  $\alpha_{11}, \alpha_{12} \ll 1$ , влияние  $\alpha_{12}^2$  мало по сравнению с  $\alpha_{11}$ . Для кристаллов классов  $3m, 4mm, 6mm$  в выражении (2.18)  $\alpha_{11} = 0$ .

Удельное вращение плоскости поляризации при распространении света в направлении оптической оси имеет вид [16]:

$$\rho = \frac{\pi}{\lambda}(n_2 - n_1), \quad (2.19)$$

где  $\lambda$  – длина волны падающего света. Из (2.19) видно, что в этом случае  $\rho$  определяется только величиной  $\alpha_{11}$ .

В результате решения граничной задачи отражения света от полубесконечной среды из системы уравнений (2.16), оставляя только члены первой степени по  $\alpha_{ij}$  (за исключением величин  $E_{r(ps)}$  и  $E_{r(sp)}$ , где удаление  $\alpha_{12}^2$  из знаменателя искажает дальнейшие результаты), получены выражения для компонент электрического поля отраженной волны:

$$\begin{aligned} E_{r(pp)} &= E_{ip} \frac{\varepsilon_e(n_i^2\eta_2 - \varepsilon_o\eta_i) - i\alpha_{12}(\varepsilon_e\eta_2\eta_i + n_i^2\xi^2)}{\varepsilon_e(n_i^2\eta_2 + \varepsilon_o\eta_i) + i\alpha_{12}(\varepsilon_e\eta_2\eta_i - n_i^2\xi^2)}, \\ E_{r(ps)} &= E_{ip} \frac{2in_i\eta_i(\alpha_{11}\varepsilon_e(\varepsilon_o - \eta_1\eta_2) + \alpha_{33}\varepsilon_o\xi^2)}{(\eta_1 + \eta_2)(\eta_1 + \eta_i + i\alpha_{12})(\varepsilon_e(n_i^2\eta_2 + \varepsilon_o\eta_i) + i\alpha_{12}(\varepsilon_e\eta_2\eta_i - n_i^2\xi^2))}, \\ E_{r(ss)} &= -E_{is} \frac{\eta_1 - \eta_i + i\alpha_{12}}{\eta_1 + \eta_i + i\alpha_{12}}, \\ E_{r(sp)} &= -E_{is} \frac{2in_i\eta_i[\alpha_{11}(2\varepsilon_e\varepsilon_o - \xi^2(\varepsilon_o\eta_1 - \varepsilon_e\eta_2)/(\eta_1 - \eta_2)) + \alpha_{33}\varepsilon_o\xi^2]}{(\eta_1 + \eta_2)(\eta_1 + \eta_i + i\alpha_{12})(\varepsilon_e(n_i^2\eta_2 + \varepsilon_o\eta_i) + i\alpha_{12}(\varepsilon_e\eta_2\eta_i - n_i^2\xi^2))}, \end{aligned} \quad (2.20)$$

$\xi = n_i \sin\varphi$ ,  $\eta_i = n_i \cos\varphi$ ,  $\eta_1 = \sqrt{\varepsilon_o - \xi^2}$ ,  $\eta_2 = \sqrt{\varepsilon_o - \xi^2\varepsilon_o/\varepsilon_e}$ ,  $\varepsilon_o = n_o^2$ ,  $\varepsilon_e = n_e^2$ . Здесь  $n_o, n_e$  – главные показатели преломления кристалла,  $n_i$  – показатель преломления внешней среды,  $\varphi$  – угол падения света,  $E_{ip}, E_{is}$  – соответствующие компоненты электрического поля падающей волны для  $p$ - и  $s$ -поляризаций.

Используя вычисленные величины  $E_{r(pp)}$ ,  $E_{r(ps)}$  и  $E_{r(sp)}$ ,  $E_{r(ss)}$  и оставляя в знаменателе только первую степень  $\alpha_{12}$ , можно записать  $K_{rp}, K_{rs}$  в виде:

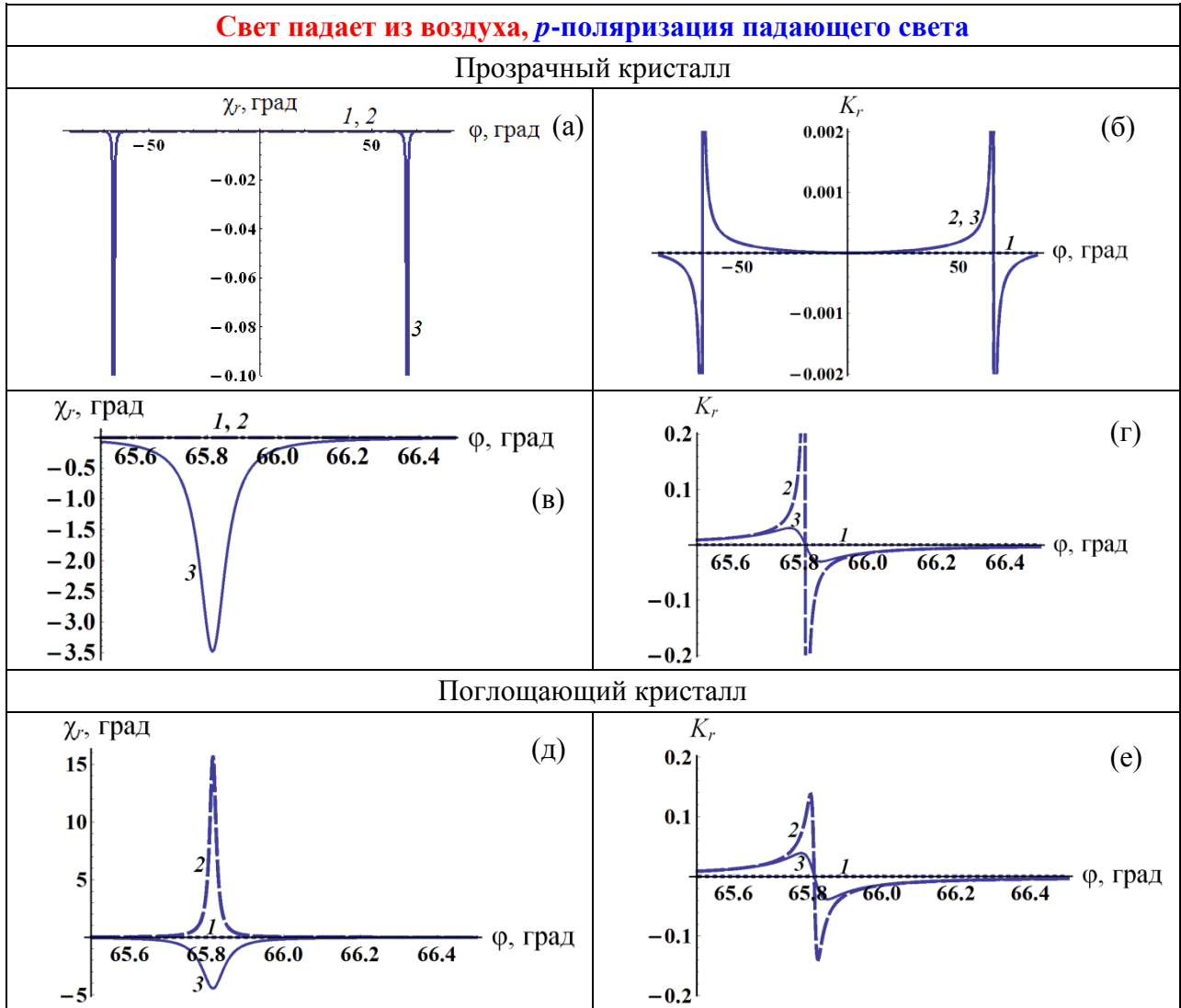
$$K_{rp} = \frac{2in_i\eta_i(\alpha_{11}\varepsilon_e(\varepsilon_o - \eta_1\eta_2) + \alpha_{33}\varepsilon_o\xi^2)}{(\eta_1 + \eta_2)(\varepsilon_e(\eta_1 + \eta_i)(n_i^2\eta_2 - \varepsilon_o\eta_i) + i\alpha_{12}(\varepsilon_e(n_i^2\eta_2 - \varepsilon_o\eta_i) - (\eta_1 + \eta_i)(\varepsilon_e\eta_2\eta_i + n_i^2\xi^2)))}, \quad (2.21)$$



$$\kappa_{rs} = - \frac{2in_i \eta_i [\alpha_{11} (2\varepsilon_e \varepsilon_o - \xi^2 (\varepsilon_o \eta_1 - \varepsilon_e \eta_2) / (\eta_1 - \eta_2)) + \alpha_{33} \varepsilon_o \xi^2]}{(\eta_1 + \eta_2) [\varepsilon_e (\eta_1 - \eta_i) (n_i^2 \eta_2 + \varepsilon_o \eta_i) + i \alpha_{12} (\varepsilon_e (n_i^2 \eta_2 + \varepsilon_o \eta_i) + (\eta_1 - \eta_i) (\varepsilon_e \eta_2 \eta_i - n_i^2 \xi^2))]}.$$

Величины  $\chi_r$  и  $K_r$  можно рассчитать, используя (2.21), по формуле (2.17). Видно, что для кристаллов планальных классов  $\kappa_{rp} = 0$ ,  $\kappa_{rs} = 0$  и, соответственно,  $\chi_r(\varphi) = 0$  и  $K_r(\varphi) = 0$ . Величина  $\chi_r$  для прозрачного кристалла отлична от нуля только при  $\alpha_{12} \neq 0$  или если  $|n_i \sin \varphi| > n_{o,e}$ .

Рассмотрим зависимости азимута  $\chi_r$  и эллиптичности  $K_r$  отраженного света от угла падения  $\varphi$  для  $p$ -поляризации падающего света для прозрачных (рис. 2.1а–2.1г) и поглощающих (рис. 2.1д, 2.1е) одноосных кристаллов.



**Рис. 2.1.** Зависимости азимутов поляризации  $\chi_r$  (а, в, д) и эллиптичностей  $K_r$  (б, г, е) отраженного света от угла падения  $\phi$ . Оптическая ось перпендикулярна поверхности кристалла, длина волны  $\lambda = 0.633$  мкм. Показатели преломления прозрачного кристалла:  $n_o = 2.2597$ ,  $n_e = 2.4125$ , поглощающего –  $n_o = 2.2597 + i 0.001$ ,  $n_e = 2.4125 + i 0.0012$ .

$I$  – планальные кристаллы ( $\alpha_{11} = \alpha_{33} = 0$ ,  $\alpha_{12} \neq 0$ );  $2$  – аксиальные ( $\alpha_{11}, \alpha_{33} \neq 0$ ,  $\alpha_{12} = 0$ );  $3$  – примитивные ( $\alpha_{11}, \alpha_{33}, \alpha_{12} \neq 0$ ).

$\alpha_{11} = 1.9 \cdot 10^{-3} + i 10^{-6}$ ,  $\alpha_{33} = -5.7 \cdot 10^{-3} - i 1.5 \cdot 10^{-6}$ ,  $\alpha_{12} = -3.5 \cdot 10^{-3} - i 2 \cdot 10^{-6}$ .

Для прозрачного кристалла мнимые части величин  $\alpha_{ij}$  равны нулю.

Из рис. 2.1а–2.1г видно, что при наличии только антисимметричной части  $\alpha_{12}$  тензора  $\alpha$  (кривые  $I$ , кристаллы классов  $3m$ ,  $4mm$ ,  $6mm$ ) и азимут поляризации  $\chi_r$ , и эллиптичность отраженного света  $K_r$  равны нулю. Для симметричного тензора  $\alpha$  (кривые  $2$ , классы  $32$ ,  $422$ ,  $622$ ) азимут отраженного света равен нулю, а эллиптичность не равна нулю. При наличии и симметричной, и антисимметричной частей тензора гирации (кривые  $3$ , классы  $3$ ,  $4$ ,  $6$ ) величины  $\chi_r$  и  $K_r$  отличны от нуля. Видно, что и азимуты поляризации  $\chi_r$ , и эллиптичности

отраженного света  $K_r$  для кристаллов классов 3, 4, 6 и 32, 422, 622 существенно отличаются.

На рис. 2.1а, 2.1б видно, что зависимости  $\chi_r(\varphi)$  и  $K_r(\varphi)$  имеют два узких пика. На рис. 2.1в, 2.1г для наглядности показаны данные зависимости в узком интервале углов  $\varphi$ . Величины  $K_r(\varphi)$  доходят до  $\pm 1$ ; на рис. 2.1б, 2.1г показана только часть зависимостей. Из формул (2.21) видно, что минимумы величины  $\chi_r$ , а также переход зависимостей  $K_r(\varphi)$  через ноль располагаются при угле Брюстера, определяемом при данной ориентации пластинки по формуле [6, 44]:

$$\operatorname{tg}^2 \varphi_B = \frac{n_e^2(n_o^2 - n_i^2)}{n_i^2(n_e^2 - n_i^2)}, \quad (2.22)$$

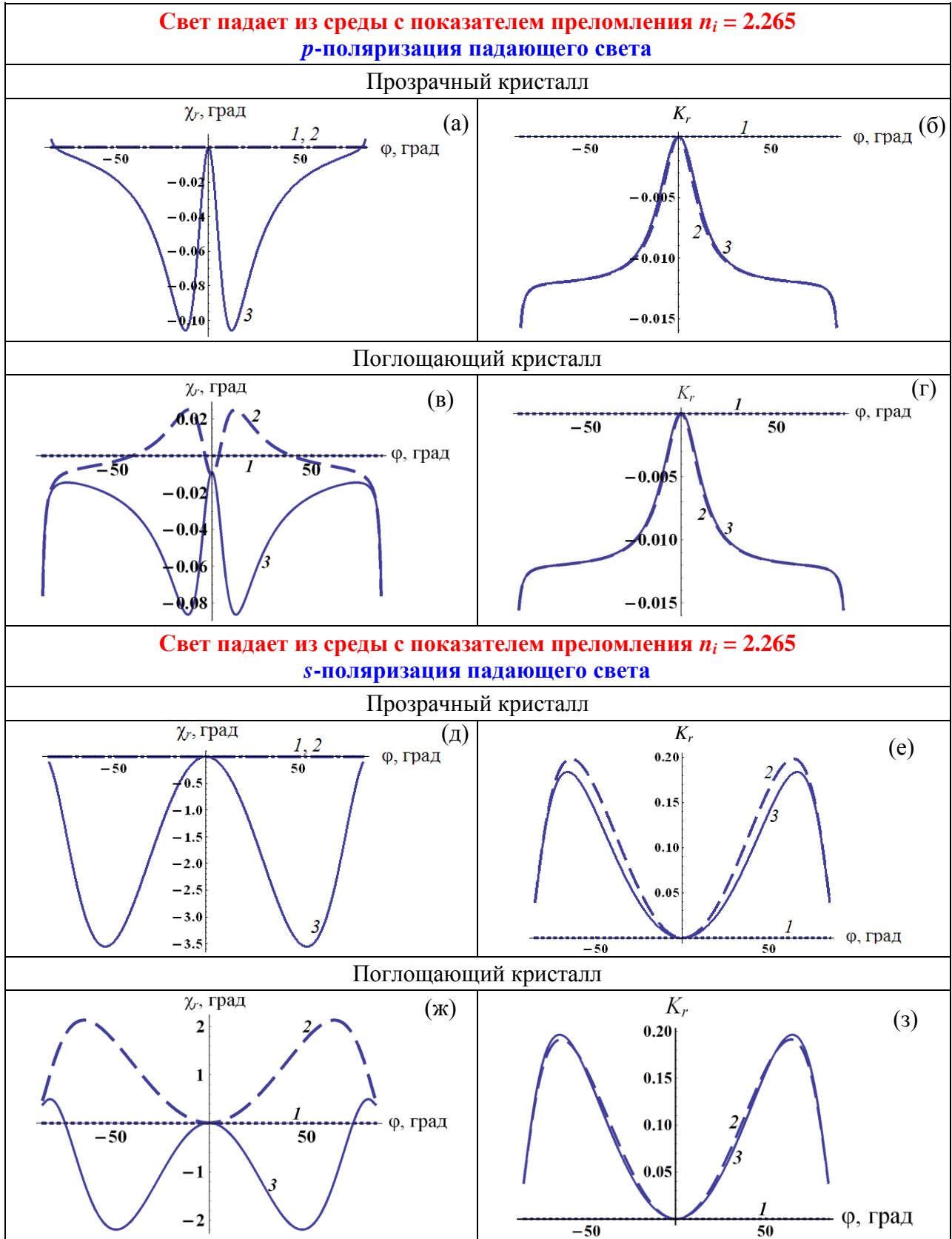
где  $n_i$  – показатель преломления среды, из которой падает свет. В данном случае  $\varphi_B = 65.815^\circ$ .

На рис. 2.1д, 2.1е показаны соответствующие зависимости для поглощающих кристаллов. Главное отличие от прозрачных кристаллов состоит в том, что для классов 32, 422, 622 получаем  $\chi_r \neq 0$  (рис. 2.1д), а максимум и минимум  $K_r(\varphi)$  не доходят до  $\pm 1$  (рис. 2.1е).

Для  $s$ -поляризации падающего света получаемые величины  $\chi_r$  и  $K_r$  очень малы, и соответствующие зависимости не приводятся.

При заданной ориентации оптической оси для определения  $\alpha_{12}$  лучше всего измерять  $\chi_r(\varphi)$  при  $p$ -поляризации падающего света и углах  $\varphi$ , близких к углу Брюстера. Для прозрачных кристаллов примитивных классов  $\chi_r(\varphi) \neq 0$  означает  $\alpha_{12} \neq 0$ . Для поглощающих кристаллов  $\chi_r(\varphi) \neq 0$  и для примитивных, и для аксиальных классов; в этом случае оценить  $\alpha_{12}$  трудно.

Чтобы получить более наглядные зависимости, стоит рассмотреть случай падения света не из воздуха, а из среды, показатель преломления которой близок к показателям преломления исследуемого кристалла. В этом случае величины  $\chi_r$  и  $K_r$  становятся больше [76, 77]. Такие зависимости приведены на рис. 2.2 для  $p$ - и  $s$ -поляризаций падающего света.



**Рис. 2.2.** Зависимости азимутов поляризации  $\chi_r$  (слева) и эллиптичностей  $K_r$  (справа) отраженного света от угла падения  $\varphi$ . Свет падает из среды с показателем преломления  $n_i = 2.265$ . Остальные параметры такие же, как на рис. 2.1.

Так же, как при падении света из воздуха, для кристаллов классов  $3m$ ,  $4mm$ ,  $6mm$  величины  $\chi_r$  и  $K_r$  равны нулю (рис. 2.2, кривые 1). Для кристаллов классов 3, 4, 6 при  $\alpha_{12} \neq 0$  азимут отраженного света  $\chi_r$  отличен от нуля (кривые 3 на рис. 2.2а, 2.2в, 2.2д, 2.2ж). Для прозрачных кристаллов классов 32, 422, 622 всегда  $\chi_r(\varphi) = 0$  (кривые 2 на рис. 2.2а, 2.2д); при этом для поглощающих кристаллов тех же классов  $\chi_r(\varphi) \neq 0$  (кривые 2 на рис. 2.2в, 2.2ж). При этом эллиптичности отраженного света  $K_r$  для кристаллов классов 32, 422, 622 и 3, 4, 6 отличаются мало при любых углах падения (кривые 2 и 3 на рис. 2.2б, 2.2г, 2.2е, 2.2з).

*Оптическая ось кристалла параллельна плоскости пластинки  
и перпендикулярна плоскости падения света*

Проведем расчет азимута поляризации  $\chi_r$  и эллиптичности  $K_r$  отраженного света и сравним полученные результаты для кристаллов примитивных, аксиальных и планальных классов.

Запишем показатели преломления для кристаллов классов 3, 4, 6 (при выбранной ориентации оптической оси показатели преломления не зависят от угла падения света) [7]:

$$n_{1,2}^2 = \frac{(\varepsilon_o - \alpha_{11}^2 - \alpha_{12}^2)}{2(\varepsilon_o - \alpha_{11}^2)} (\varepsilon_o + \varepsilon_e + 2\alpha_{11}\alpha_{33} \mp \sqrt{(\varepsilon_e - \varepsilon_o)^2 + 4\varepsilon_e\alpha_{11}^2 + 4\varepsilon_o\alpha_{33}^2 + 4(\varepsilon_o + \varepsilon_e)\alpha_{11}\alpha_{33}}). \quad (2.23)$$

Для кристаллов классов  $3m$ ,  $4mm$ ,  $6mm$  ( $\alpha_{11} = \alpha_{33} = 0$ ) из (2.23) получаем:

$$n_1^2 = \varepsilon_o - \alpha_{12}^2, \quad n_2^2 = (\varepsilon_o - \alpha_{12}^2)\varepsilon_e/\varepsilon_o. \quad (2.24)$$

Видно, что в показатели преломления входит величина  $\alpha_{12}$ .

Из решения граничной задачи отражения света от полубесконечной среды (система уравнений (2.16)) в первом порядке по  $\alpha_{ij}$  получены выражения для компонент электрического поля отраженной волны  $E_{r(pp)}$ ,  $E_{r(ps)}$  и  $E_{r(sp)}$ ,  $E_{r(ss)}$ :

$$E_{r(pp)} = E_{ip} \frac{\varepsilon_o \eta_i - n_i^2 \eta_1}{\varepsilon_o \eta_i + n_i^2 \eta_1}, \quad E_{r(ps)} = E_{ip} \frac{2in_i \eta_i (\alpha_{33} \varepsilon_o + \alpha_{11} (\varepsilon_e \eta_1 - \varepsilon_o \eta_2) / (\eta_1 - \eta_2) - \alpha_{12} (\eta_1 + \eta_2) n_i \sin \varphi)}{(\eta_1 + \eta_2)(\eta_2 + \eta_i)(\varepsilon_o \eta_i + n_i^2 \eta_1)},$$

$$E_{r(ss)} = -E_{is} \frac{\eta_2 - \eta_i}{\eta_2 + \eta_i}, \quad E_{r(sp)} = -E_{is} \frac{2in_i \eta_i (\alpha_{33} \varepsilon_o + \alpha_{11} (\varepsilon_e \eta_1 - \varepsilon_o \eta_2) / (\eta_1 - \eta_2) + \alpha_{12} (\eta_1 + \eta_2) n_i \sin \varphi)}{(\eta_1 + \eta_2)(\eta_2 + \eta_i)(\varepsilon_o \eta_i + n_i^2 \eta_1)},$$

$$\eta_{1,2} = \sqrt{\varepsilon_{o,e} - \xi^2}, \quad (2.25)$$

остальные параметры такие же, как в формуле (2.20).

Используя полученные компоненты электрического поля отраженной волны, вычислены величины  $\kappa_{rp}$  и  $\kappa_{rs}$ :

$$\kappa_{rp} = \frac{E_{r(ps)}}{E_{r(pp)}} = \frac{2in_i\eta_i(\alpha_{33}\varepsilon_o + \alpha_{11}(\varepsilon_e\eta_1 - \varepsilon_o\eta_2)/(\eta_1 - \eta_2) - \alpha_{12}(\eta_1 + \eta_2)n_i\sin\varphi)}{(\eta_1 + \eta_2)(\eta_2 + \eta_i)(\varepsilon_o\eta_i - n_i^2\eta_1)}, \quad (2.26)$$

$$\kappa_{rs} = \frac{E_{r(sp)}}{E_{r(ss)}} = \frac{2in_i\eta_i(\alpha_{33}\varepsilon_o + \alpha_{11}(\varepsilon_e\eta_1 - \varepsilon_o\eta_2)/(\eta_1 - \eta_2) + \alpha_{12}(\eta_1 + \eta_2)n_i\sin\varphi)}{(\eta_1 + \eta_2)(\eta_2 - \eta_i)(\varepsilon_o\eta_i + n_i^2\eta_1)}.$$

Формулы (2.25), (2.26) применимы и для прозрачных, и для поглощающих кристаллов.

Азимут поляризации  $\chi_r$  и эллиптичность  $K_r$  отраженного света рассчитываются по формуле (2.17). Для прозрачного кристалла, если  $|n_i \sin\varphi| \leq n_{o,e}$ , величины  $\kappa_{rp,rs}$  чисто мнимые. В этом случае можно записать

$$\operatorname{tg}2(\chi_r)_{p,s} = 0, \quad (K_r)_{p,s} = -i\kappa_{p,s}, \text{ если } |\kappa_{p,s}| \leq 1, \text{ или } (K_r)_{p,s} = i/\kappa_{p,s}, \text{ если } |\kappa_{p,s}| > 1. \quad (2.27)$$

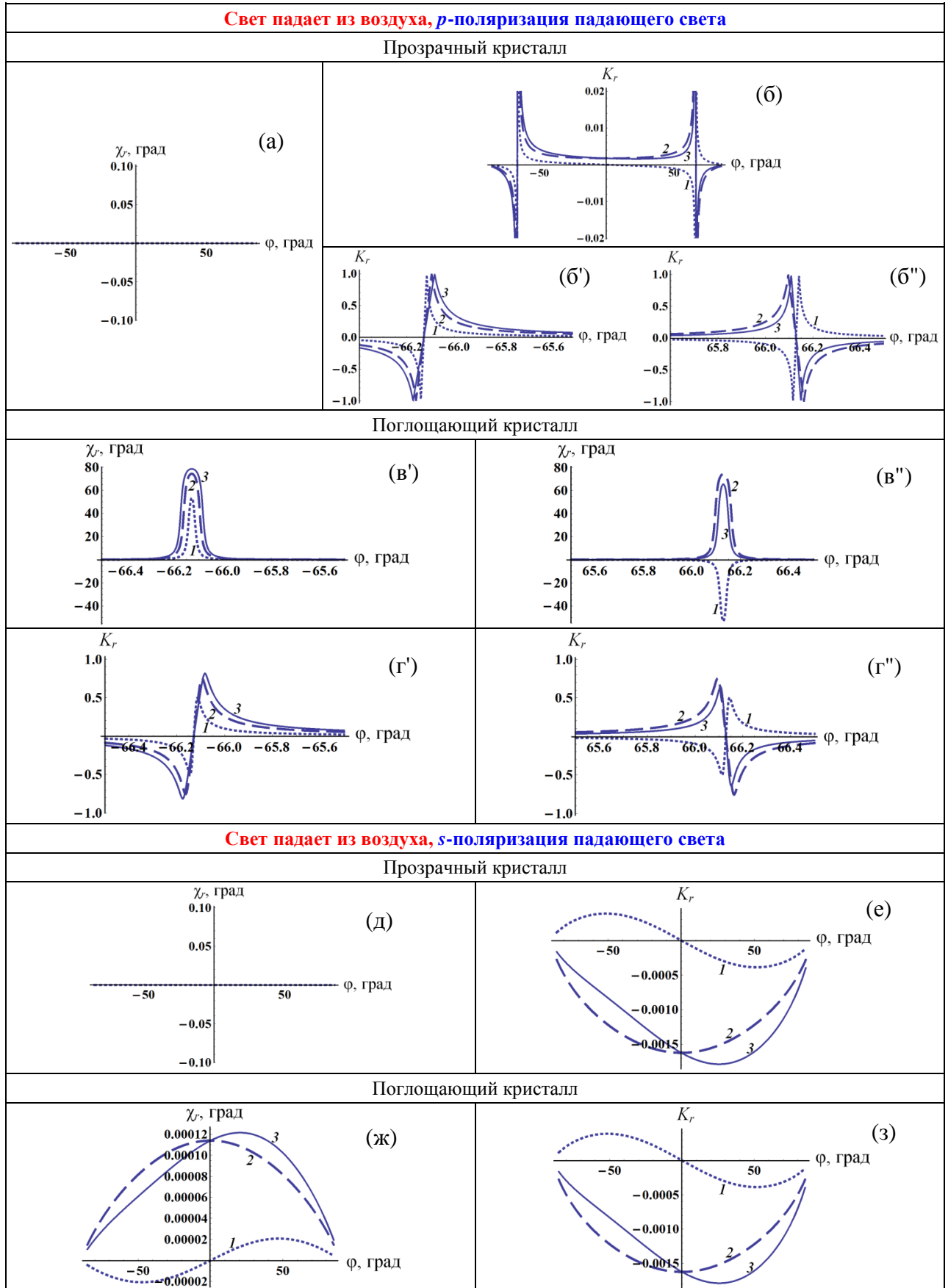
Соответствующие формулы для планальных кристаллов были получены в [76, 77]. Из (2.27) видно, что для кристаллов примитивных классов все компоненты тензора гирации ( $\alpha_{11}$ ,  $\alpha_{33}$ ,  $\alpha_{12}$ ) входят в выражения для величин  $\chi_r$  и  $K_r$  в первой степени и, следовательно, оказывают влияние на результат, за исключением случая нормального падения света ( $\varphi = 0$ ), когда вклад  $\alpha_{12}$  исчезает.

Для прозрачного кристалла можно найти величину  $\alpha_{12}$  по формулам (предполагается, что  $|\kappa_{rp,rs}| \leq 1$ ):

$$K_{rp}(\varphi) - K_{rp}(-\varphi) = \frac{-4n_i^2\eta_i\alpha_{12}\sin\varphi}{(\eta_2 + \eta_i)(\varepsilon_o\eta_i - n_i^2\eta_1)}, \quad K_{rs}(\varphi) - K_{rs}(-\varphi) = \frac{4n_i^2\eta_i\alpha_{12}\sin\varphi}{(\eta_2 - \eta_i)(\varepsilon_o\eta_i + n_i^2\eta_1)} \quad (2.28)$$

Так как величины  $\chi_r$  и  $K_r$  пропорциональны  $\alpha_{ij}$ , в большинстве случаев  $|\chi_r| \ll 1$ ,  $|K_r| \ll 1$ . Но величины  $\chi_r$  и  $K_r$  могут принимать большие значения, если знаменатель (2.26) близок к нулю. Это возможно при  $p$ -поляризации падающего света, если угол падения близок к углу Брюстера  $\varphi_B$  ( $\operatorname{tg}^2\varphi_B = \varepsilon_o/n_i^2$ ). Так же знаменатель (2.26) может быть малым при любом  $\varphi$ , если показатель преломления внешней среды  $n_i$  близок к показателям преломления кристалла.

На рис. 2.3 показаны зависимости  $\chi_r(\varphi)$  и  $K_r(\varphi)$  при  $p$ - и  $s$ -поляризациях падающего света.



**Рис. 2.3.** Зависимости азимутов поляризации  $\chi_r$  и эллиптичностей  $K_r$  отраженного света от угла падения  $\varphi$ . Оптическая ось параллельна плоскости пластинки и перпендикулярна плоскости падения света. Остальные параметры такие же, как на рис. 2.1.

Для прозрачного кристалла  $\chi_r(\varphi) = 0$  (рис. 2.3а, 2.3д), для поглощающего  $\chi_r(\varphi) \neq 0$  (рис. 2.3в', 2.3в'', 2.3ж). При этом и для величин  $\chi_r(\varphi)$ , если они не равны нулю, и для величин  $K_r(\varphi)$  выполняются определенные соотношения. Из рис. 2.3 видно, что для аксиальных кристаллов (кривые 2) зависимости  $K_r(\varphi)$  и  $\chi_r(\varphi)$  симметричны ( $\chi_r(-\varphi) = \chi_r(\varphi)$ ,  $K_r(-\varphi) = K_r(\varphi)$ ), для планальных (кривые 1) – антисимметричны ( $\chi_r(-\varphi) = -\chi_r(\varphi)$ ,  $K_r(-\varphi) = -K_r(\varphi)$ ). Для кристаллов примитивных классов (кривые 3) зависимости  $K_r(\varphi)$  и  $\chi_r(\varphi)$  несимметричны. Это также видно из формул (2.25), (2.26): если  $\alpha_{12} = 0$ , при замене  $\varphi$  на  $-\varphi$  величины  $\chi_r(\varphi)$  и  $K_r(\varphi)$  не меняются (аксиальные классы); если  $\alpha_{11} = \alpha_{33} = 0$ , то  $\chi_r(-\varphi) = -\chi_r(\varphi)$ ,  $K_r(-\varphi) = -K_r(\varphi)$  (планальные); если же все  $\alpha_{ij}$  отличны от нуля, то  $|\chi_r(-\varphi)| \neq |\chi_r(\varphi)|$ ,  $|K_r(-\varphi)| \neq |K_r(\varphi)|$  (примитивные).

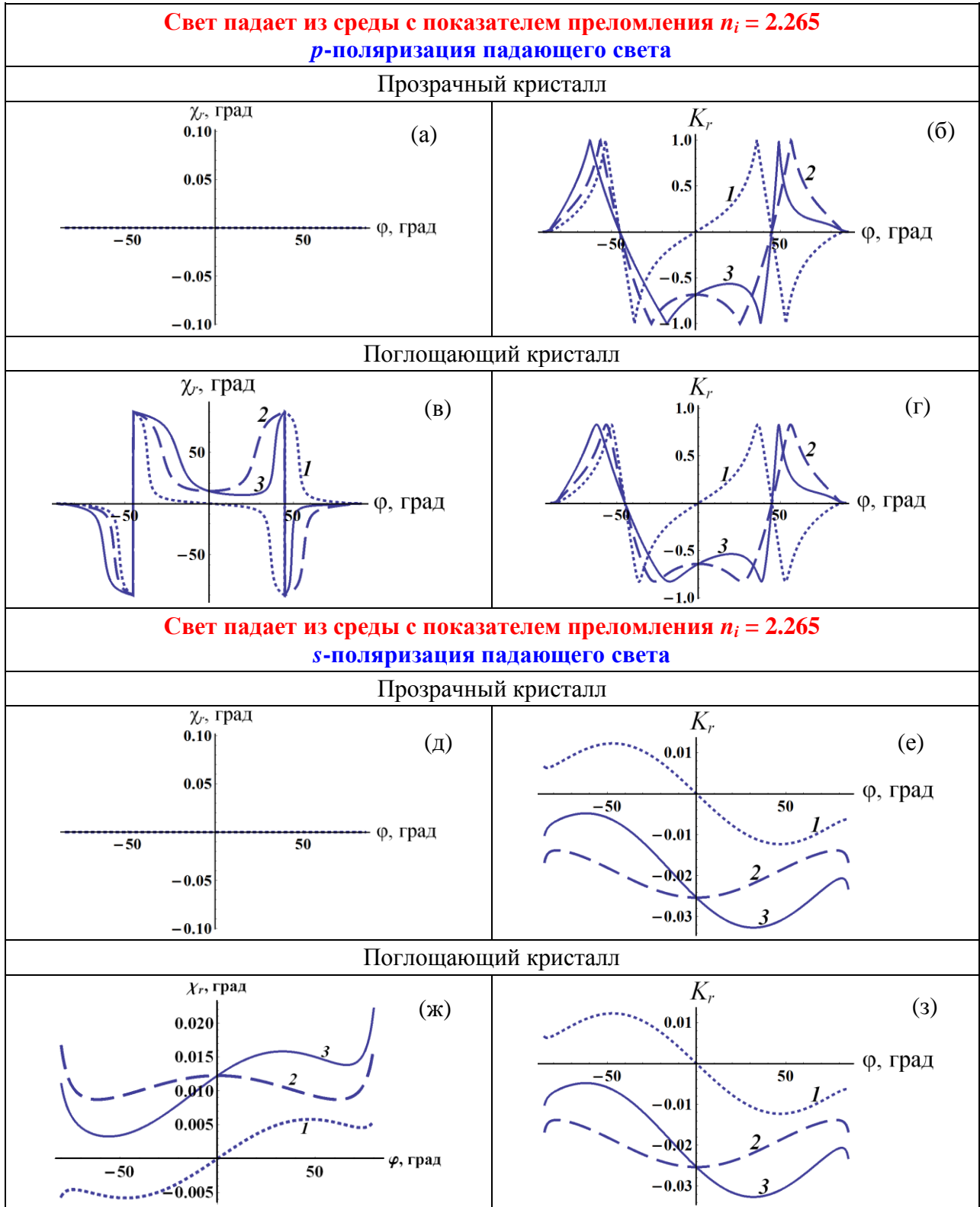
Для прозрачного кристалла при  $p$ -поляризации падающего света зависимости  $K_r(\varphi)$  имеют два узких пика, достигающих до  $\pm 1$  в окрестностях точек  $\varphi = \pm\varphi_B$  (рис. 2.3б); при этом  $K_r(\pm\varphi_B) = 0$ . Для поглощающего кристалла максимумы и минимумы  $K_r(\varphi)$  уже не достигают до  $\pm 1$  (рис. 2.3г', 2.3г''); величины  $\chi_r(\varphi)$  имеют достаточно большое значение в окрестностях углов  $\pm\varphi_B$ , их максимумы и минимумы соответствуют  $\varphi = \pm\varphi_B$  (рис. 2.3в', 2.3в'').

Для  $s$ -поляризации падающего света выполняются те же закономерности, но при этом значения  $\chi_r(\varphi)$  и  $K_r(\varphi)$  малы при любых углах падения (рис. 2.3д–2.3з).

Для нахождения величины  $\alpha_{12}$  необходимо измерить  $K_r(\pm\varphi)$  (для поглощающего кристалла и  $\chi_r(\pm\varphi)$ ) при  $p$ -поляризации падающего света и углах падения, близких к углу Брюстера. Если  $\chi_r(-\varphi) \neq \chi_r(\varphi)$  и  $K_r(-\varphi) \neq K_r(\varphi)$ , то  $\alpha_{12} \neq 0$ . Величину  $\alpha_{12}$  можно оценить из формулы (2.27).

Из (2.26), (2.27) следует, что если показатель преломления  $n_i$  среды, из которой падает свет, близок к показателям преломления кристалла, эллиптичность отраженного света заметно увеличивается. На рис. 2.4 показан случай, когда величина  $n_i$  близка к показателю преломления обыкновенной волны.





**Рис. 2.4.** Зависимости азимутов поляризации  $\chi_r$  (слева) и эллиптичностей  $K_r$  (справа) отраженного света от угла падения  $\varphi$ . Оптическая ось параллельна плоскости пластинки и перпендикулярна плоскости падения света. Остальные параметры такие же, как на рис. 2.1.

Из рис. 2.4 видно, что и для  $p$ -, и для  $s$ -поляризаций величины  $K_r$  резко увеличиваются по сравнению со случаем падения света из воздуха. Для прозрачного кристалла по-прежнему  $\chi_r(\varphi) = 0$  (рис. 2.4а, 2.4д), для поглощающего  $\chi_r(\varphi) \neq 0$  (рис. 2.4в, 2.4ж). Зависимости  $K_r$  от  $\varphi$  на рис. 2.4б, 2.4г проходят через ноль при угле Брюстера. Для планальных кристаллов (рис. 2.4, кривые 1) величины  $\chi_r$  и  $K_r$  противоположны, для аксиальных кристаллов (рис. 2.4, кривые 2) одинаковы при положительных и отрицательных углах падения; для примитивных кристаллов  $\chi_r$  и  $K_r$  отличаются по модулю при смене знака угла падения (рис. 2.4, кривые 3).

### 2.2.2. Поляризация прошедшего света для кристаллов примитивных, аксиальных и планальных классов

*Оптическая ось кристалла параллельна плоскости пластинки и перпендикулярна плоскости падения света*

Из решения граничной задачи прохождения света через кристаллическую пластинку без учета многократных отражений получены выражения для компонент электрического поля прошедшей волны (оставлены члены только первого порядка по  $\alpha_{ij}$ ):

$$E_{t(pp)} = E_{ip} \frac{4n_i \eta_i \eta_1 n_t \varepsilon_o e^{-2i\pi d \eta_1 / \lambda}}{(n_i^2 \eta_1 + \varepsilon_o \eta_i)(n_t^2 \eta_1 + \varepsilon_o \eta_t)},$$

$$E_{t(ps)} = E_{ip} \frac{4in_i \eta_i (b_1 e^{-i\Delta} + b_2) e^{-2i\pi d \eta_1 / \lambda}}{(\varepsilon_e - \varepsilon_o)(\eta_2 + \eta_i)(\eta_2 + \eta_t)(n_i^2 \eta_1 + \varepsilon_o \eta_i)(n_t^2 \eta_1 + \varepsilon_o \eta_t)}, \quad (2.29)$$

$$b_1 = -\eta_2 (n_t^2 \eta_1 + \varepsilon_o \eta_t) [\alpha_{11} (\varepsilon_e \eta_1 + \varepsilon_o \eta_i) + \alpha_{33} \varepsilon_o (\eta_1 + \eta_i) + \alpha_{12} (\varepsilon_e - \varepsilon_o) \xi],$$

$$b_2 = \eta_1 (\eta_2 + \eta_i) [\alpha_{11} \varepsilon_o (n_t^2 \eta_2 + \varepsilon_e \eta_t) + \alpha_{33} \varepsilon_o (n_t^2 \eta_2 + \varepsilon_o \eta_t) + \alpha_{12} (\varepsilon_e - \varepsilon_o) n_t^2 \xi],$$

$$E_{t(ss)} = E_{is} \frac{4\eta_i \eta_2 e^{-2i\pi d \eta_2 / \lambda}}{(\eta_2 + \eta_i)(\eta_2 + \eta_t)}, \quad E_{t(sp)} = E_{is} \frac{4i\eta_i (b_3 e^{i\Delta} + b_4) e^{-2i\pi d \eta_2 / \lambda}}{(\varepsilon_e - \varepsilon_o)(\eta_2 + \eta_i)(\eta_2 + \eta_t)(n_i^2 \eta_1 + \varepsilon_o \eta_i)(n_t^2 \eta_1 + \varepsilon_o \eta_t)}. \quad (2.30)$$

$$b_3 = -n_t \eta_1 (\eta_2 + \eta_t) [\alpha_{11} \varepsilon_o (n_t^2 \eta_2 + \varepsilon_e \eta_i) + \alpha_{33} \varepsilon_o (n_t^2 \eta_2 + \varepsilon_o \eta_i) + \alpha_{12} (\varepsilon_e - \varepsilon_o) n_t^2 \xi],$$

$$b_4 = n_t \eta_2 (n_i^2 \eta_1 + \varepsilon_o \eta_i) [\alpha_{11} (\varepsilon_e \eta_1 + \varepsilon_o \eta_t) + \alpha_{33} \varepsilon_o (\eta_1 + \eta_t) + \alpha_{12} (\varepsilon_e - \varepsilon_o) \xi],$$

$$\xi = n_i \sin \varphi, \quad \eta_t = \sqrt{n_t^2 - \xi^2}, \quad \Delta = \frac{2\pi d}{\lambda} (\eta_2 - \eta_1),$$

$n_t$  – показатель преломления нижней среды, остальные параметры такие же, как в формулах (2.25), (2.26). Первые индексы  $p$ - и  $s$ - означают поляризацию падающей волны, вторые – поляризацию прошедшей волны;  $E_{ip}$ ,  $E_{is}$  – соответствующие компоненты электрического поля падающей волны.

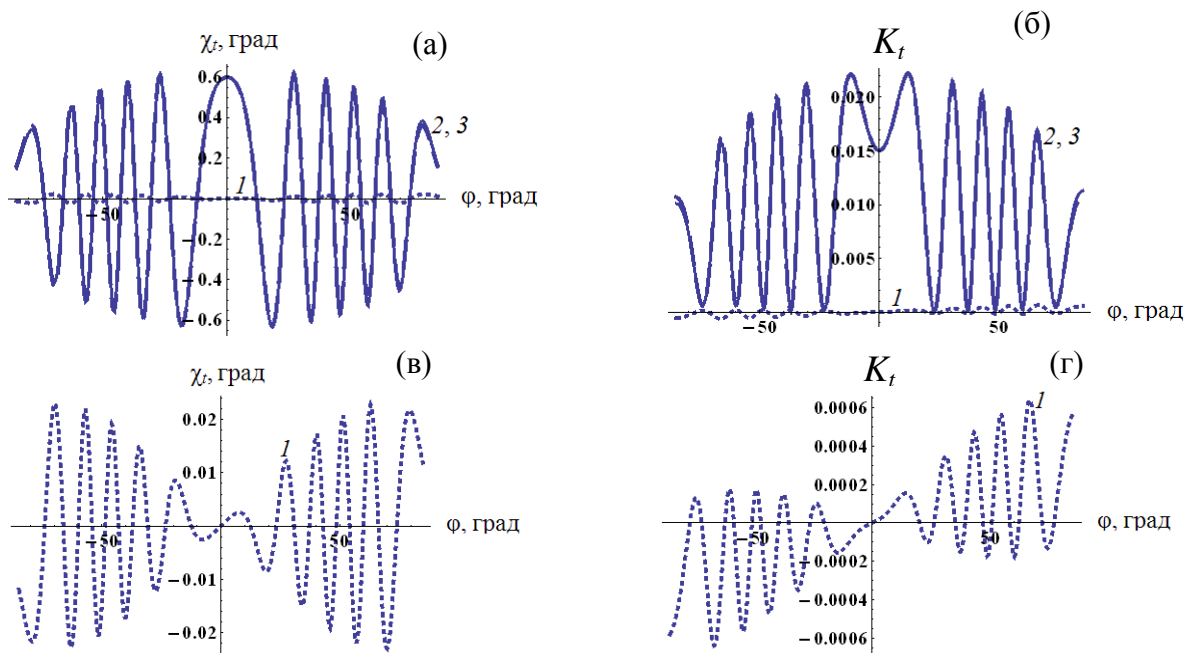
Используя рассчитанные величины компонент электрического поля прошедшей волны и учитывая, что азимут поляризации и эллиптичность прошедшего света являются малыми величинами, для прозрачного кристалла получим (индексы  $p$  и  $s$  соответствуют  $p$ - и  $s$ -поляризациям):

$$\chi_{tp} = \frac{b_1 \sin \Delta}{\varepsilon_o \eta_1 n_t (\varepsilon_e - \varepsilon_o) (\eta_2 + \eta_i) (\eta_2 + \eta_t)}, \quad K_{tp} = \frac{b_1 \cos \Delta + b_2}{\varepsilon_o \eta_1 n_t (\varepsilon_e - \varepsilon_o) (\eta_2 + \eta_i) (\eta_2 + \eta_t)}, \quad (2.31)$$

$$\chi_{ts} = \frac{-b_3 \sin \Delta}{\eta_2 (\varepsilon_e - \varepsilon_o) (n_i^2 \eta_1 + \varepsilon_o \eta_i) (n_t^2 \eta_1 + \varepsilon_o \eta_t)}, \quad K_{ts} = \frac{b_3 \cos \Delta + b_4}{\eta_2 (\varepsilon_e - \varepsilon_o) (n_i^2 \eta_1 + \varepsilon_o \eta_i) (n_t^2 \eta_1 + \varepsilon_o \eta_t)}. \quad (2.32)$$

Так как в полученных формулах компонента  $\alpha_{12}$  умножается на двупреломление, вклад  $\alpha_{12}$  значительно меньше, чем вклад величин  $\alpha_{11}$  и  $\alpha_{33}$ . При этом вклад  $\alpha_{12}$  противоположен при положительных и отрицательных углах падения.

На рис. 2.5 показаны зависимости азимута  $\chi_t$  и эллиптичности  $K_t$  прошедшего света от угла падения  $\varphi$  при  $p$ -поляризации падающего света.



**Рис. 2.5.** Зависимости азимутов поляризации  $\chi_t$  (а, в) и эллиптичностей  $K_t$  (б, г) прошедшего света от угла падения  $\varphi$  при  $p$ -поляризации падающего света. Толщина кристалла  $d = 0.2$  мм, показатели преломления подложки и внешней среды  $n_t = 1$  и  $n_i = 1$  соответственно. Остальные параметры такие же, как на рис. 2.2.

Величины  $\chi_t$  и  $K_t$  для кристаллов классов 32, 422, 622 и 3, 4, 6 практически совпадают (кривые 2 и 3 на рис. 2.5а, 2.5б). При этом для классов 32, 422, 622 из формул (2.29), (2.31) получим, что величины  $\chi_t(\varphi)$  и  $K_t(\varphi)$  при положительных и отрицательных углах падения одинаковы; для классов 3, 4, 6 эти величины различаются, но разница между ними мала. Величины  $\chi_t(\varphi)$  и  $K_t(\varphi)$  для кристаллов классов  $3m$ ,  $4mm$ ,  $6mm$  значительно меньше по модулю, чем для других классов, и противоположны по знаку при положительных и отрицательных углах падения (рис. 2.5а, 2.5б, кривые 1); для наглядности они показаны отдельно на рис. 2.5в, 2.5г. Если вычесть из кривой 3 кривую 2, получим кривую 1; это видно из формул (2.29) и (2.31), где члены, пропорциональные  $\alpha_{11}$ ,  $\alpha_{33}$  и  $\alpha_{12}$ , суммируются. Для  $s$ -поляризации падающего света зависимости имеют аналогичный вид и не приводятся.

При нормальном падении света можно рассчитать  $\alpha_{11}$  и  $\alpha_{33}$ , используя приближенные формулы для  $\chi_t$  и  $K_t$  [24]:

$$\chi_t = -k \sin \Delta, K_t = -k(1 - \cos \Delta),$$

$$\Delta = 2\pi d(n_e - n_o)/\lambda, k = \frac{\alpha_{11} + \alpha_{33}}{2(n_e - n_o)}, \quad (2.33)$$

$k$  – эллиптичность собственных волн.

Видно, что при нормальном падении света определить компоненту  $\alpha_{12}$  нельзя. Чтобы найти  $\alpha_{12}$ , необходимо рассмотреть  $\chi_t$  и  $K_t$  при наклонном падении света при положительных и отрицательных углах падения. Если  $\chi_t(-\varphi) \neq \chi_t(\varphi)$ ,  $K_t(-\varphi) \neq K_t(\varphi)$ , то  $\alpha_{12} \neq 0$ . Величину  $\alpha_{12}$  можно вычислить по формулам (2.29)–(2.32).

#### *Проявление оптической активности при наличии изотропной точки*

Рассмотрим азимуты поляризации  $\chi_t$  прошедшего света в рассматриваемых кристаллах при наличии изотропной точки. Используемые для расчетов дисперсии показателей преломления (они являются условными и не относятся ни к какому конкретному кристаллу):

$$n_o^2 - 1 = 1.44335 \lambda^2/(\lambda^2 - 0.21876^2), n_e^2 - 1 = 1.55808 \lambda^2/(\lambda^2 - 0.16164^2).$$

Вид зависимостей  $n_o(\lambda)$  и  $n_e(\lambda)$  показан на рис. 2.6. Изотропная точка в этом случае находится на длине волны  $\lambda = 0.5668$  мкм.

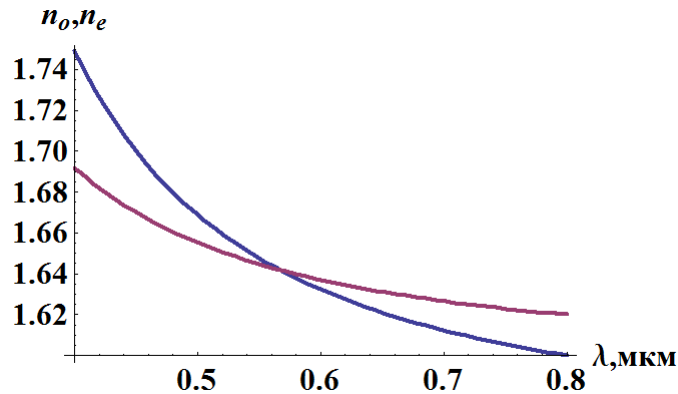


Рис. 2.6. Дисперсия показателей преломления при наличии изотропной точки.

На рис. 2.7 показаны зависимости  $\chi_i(\lambda)$  для показателей преломления, показанных на рис. 2.6. Для кристаллов классов 3, 4, 6 и 32, 422, 622 в изотропной точке видно вращение плоскости поляризации (рис. 2.7а). При этом в кристаллах  $3m$ ,  $4mm$ ,  $6mm$  вращение плоскости поляризации отсутствует (рис. 2.7б), а в самой изотропной точке  $\chi_i(\lambda) = 0$ , что видно из формул (2.29)–(2.32).

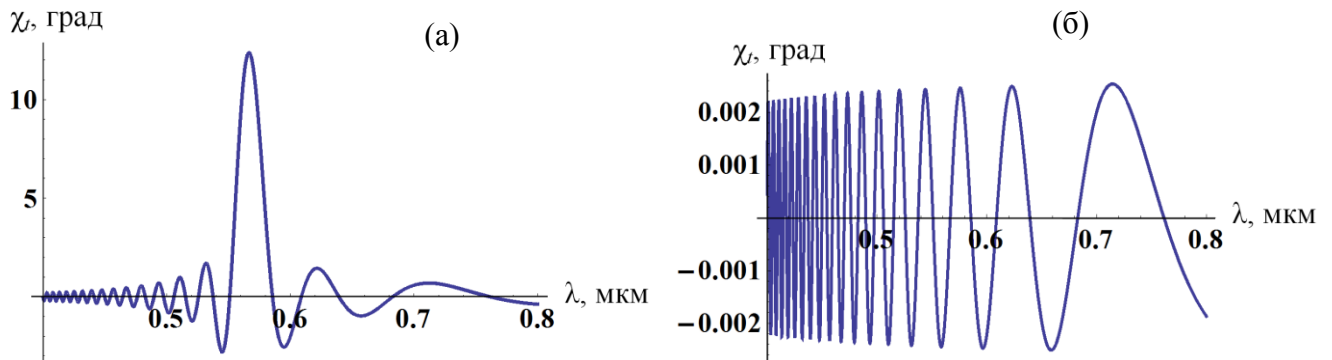


Рис. 2.7. Зависимости азимута поляризации прошедшего света  $\chi_i$  от длины волны  $\lambda$  при наличии изотропной точки; а – классы 3, 4, 6 и 32, 422, 622; б – классы  $3m$ ,  $4mm$ ,  $6mm$ . Свет падает под углом  $\varphi = 30^\circ$ ;  $d = 0.1$  мм,  $n_t = 1$ ,  $n_i = 1$ . Используемые значения  $\alpha_{ij}$ :  $\alpha_{11} = 1.9 \cdot 10^{-4}$ ,  $\alpha_{33} = -5.7 \cdot 10^{-4}$ ,  $\alpha_{12} = -3.5 \cdot 10^{-4}$ .

### 2.3. Особенности проявления оптической активности в кристаллах классов $\bar{4}2m$ и $\bar{4}$

Исследования кристаллов  $\bar{4}2m$  и  $\bar{4}$  проводились, как правило, при нормальном падении света на кристалл. Впервые оптическая активность в этих

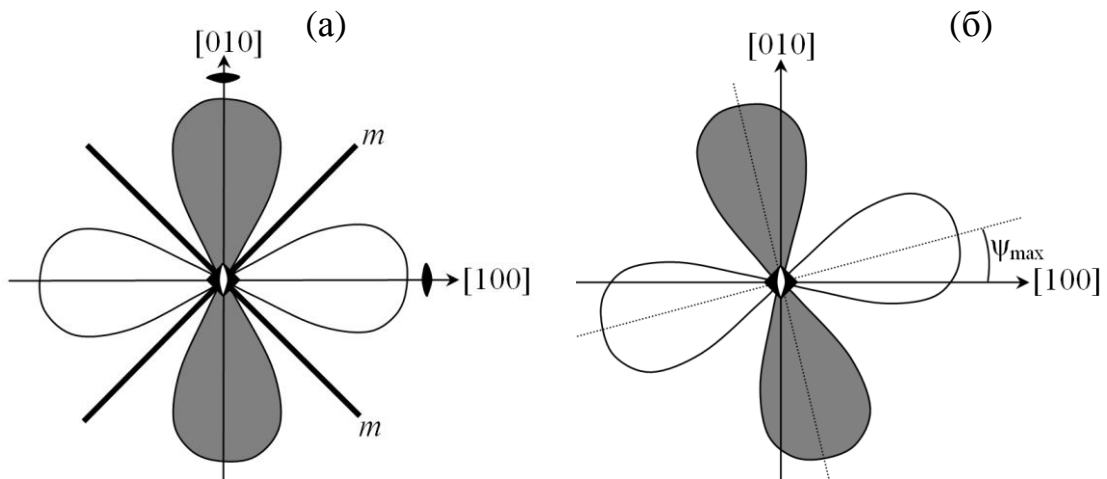
классах обнаружена в кристаллах  $\text{AgGaS}_2$  (класс  $\bar{4}2m$ ) и  $\text{CdGa}_2\text{S}_4$  (класс  $\bar{4}$ ), имеющих изотропную точку [79, 80]. В этом случае при определенной длине волны показатели преломления обыкновенной и необыкновенной волн совпадают, и можно наблюдать вращение плоскости поляризации в направлениях, отличных от оптической оси. Позже был предложен новый метод определения компонент тензора гирации, который можно применять для кристаллов без изотропной точки [81, 82, 108, 109]. Теоретически проявление оптической активности в кристаллах классов  $\bar{4}2m$  и  $\bar{4}$  при нормальном падении света подробно описано в [45, 83, 84]. Для кристаллов  $\text{AgGaS}_2$  и  $\text{CdGa}_2\text{S}_4$  измерены дисперсионные зависимости компонент тензора гирации [85].

Аналитическое решение граничной задачи при наклонном падении света для таких кристаллов описано в [37]. В данной главе проведено подробное изучение поляризации отраженного и прошедшего света для таких кристаллов при наклонном падении и разных ориентациях пластинки. Представленные результаты опубликованы в [104, 110].

Проанализируем для кристаллов указанных выше классов изменение азимутов поляризации и эллиптичностей отраженного и прошедшего света при наклонном падении.

#### *Тензор гирации в кристаллах $\bar{4}2m$ и $\bar{4}$*

В кристаллах классов  $\bar{4}2m$  и  $\bar{4}$  компоненты тензора гирации удовлетворяют соотношениям [7]:  $\alpha_{11} = -\alpha_{22}$ ,  $\alpha_{33} = 0$ ,  $\alpha_{12} = \alpha_{21}$  (табл. 2.1). В отличие от других одноосных кристаллов, для классов  $\bar{4}2m$  и  $\bar{4}$  тензор гирации меняется при повороте системы координат вокруг оптической оси. Для класса  $\bar{4}2m$  получим  $\alpha_{12} = 0$ , если оси координат  $X$ ,  $Y$  направлены вдоль осей симметрии 2-го порядка, параллельных кристаллографическим направлениям  $[100]$  и  $[010]$ . Если  $X$ ,  $Y$  выбраны как перпендикуляры к плоскостям симметрии, получим  $\alpha_{11} = 0$ ,  $\alpha_{12} \neq 0$ . Элементы симметрии такого кристалла, а также сечение поверхности гирации плоскостью, перпендикулярной оси  $\bar{4}$ , показаны на рис. 2.8а [16, 20].



**Рис. 2.8.** Сечение поверхности гирации и элементы симметрии кристаллов классов  $\bar{4}2m$  (а) и  $\bar{4}$  (б). Ось  $\bar{4}$  (оптическая ось) перпендикулярна плоскости рисунка. Для кристалла класса  $\bar{4}$  остается только ось  $\bar{4}$ , а направления [100] и [010] смещены относительно максимумов сечения поверхности гирации на угол  $\psi_{\max}$ .

В кристалле класса  $\bar{4}$  есть только ось симметрии  $\bar{4}$ . Поверхность гирации имеет такой же вид, как для кристалла класса  $\bar{4}2m$ , но для класса  $\bar{4}$  оси симметрии поверхности гирации не совпадают с кристаллографическими направлениями [100] и [010] (рис. 2.8б). Тензор гирации принимает диагональный вид ( $\alpha_{12} = 0$ ) после поворота вокруг оси  $Z$  на угол, определяемый условием  $\text{tg}2\psi_{\max} = -\alpha_{12}/\alpha_{11}$ ; при этом его диагональные элементы равны  $\pm\sqrt{\alpha_{11}^2 + \alpha_{12}^2}$ . Очевидно, что оси  $X, Y$  полученной системы координат совпадут с осями симметрии поверхности гирации. Таким образом, направления, соответствующие максимумам сечения поверхности гирации, отклоняются от направлений [100] и [010] на угол  $\psi_{\max}$ .

### 2.3.1. Особенности поляризации отраженного света в оптически активных кристаллах классов $\bar{4}2m$ и $\bar{4}$

Проведем расчет азимутов поляризации  $\chi_r$  и эллиптичностей  $K_r$  отраженного света при  $p$ - и  $s$ -поляризациях падающего света. Для того чтобы рассчитать величины  $\chi_r$  и  $K_r$ , необходимо знать компоненты  $E_r$  электрического поля отраженной волны. Для вычисления этих величин проведено решение граничной задачи отражения света от полубесконечной среды для кристаллов  $\bar{4}2m$  и  $\bar{4}$ .

*Оптическая ось перпендикулярна поверхности пластинки*

Величины компонент  $E_r$  электрического поля отраженной волны имеют вид:  
при  $p$ -поляризации падающего света:

$$E_{r(pp)} = E_{ip} \frac{\varepsilon_e(\varepsilon_o \eta_i - n_i^2 \eta_2) - i\alpha_{12}(\varepsilon_e \eta_i \eta_2 + n_i^2 \xi^2)}{\varepsilon_e(\varepsilon_o \eta_i + n_i^2 \eta_2) - i\alpha_{12}(\varepsilon_e \eta_i \eta_2 - n_i^2 \xi^2)}, \quad (2.34)$$

$$E_{r(ps)} = E_{ip} \frac{2in_i \eta_i \alpha_{11} \varepsilon_e (\varepsilon_e \eta_2 - \varepsilon_o \eta_1)}{(\varepsilon_e - \varepsilon_o)(\eta_1 + \eta_i + i\alpha_{12})(\varepsilon_e(\varepsilon_o \eta_i + n_i^2 \eta_2) - i\alpha_{12}(\varepsilon_e \eta_i \eta_2 - n_i^2 \xi^2))}.$$

при  $s$ -поляризации падающего света:

$$E_{r(sp)} = -E_{is} \frac{2i n_i \eta_i \alpha_{11} \varepsilon_e (\varepsilon_e \eta_2 - \varepsilon_o \eta_1)}{(\varepsilon_e - \varepsilon_o)(\eta_1 + \eta_i + i\alpha_{12})(\varepsilon_e(\varepsilon_o \eta_i + n_i^2 \eta_2) - i\alpha_{12}(\varepsilon_e \eta_i \eta_2 - n_i^2 \xi^2))}, \quad (2.35)$$

$$E_{r(ss)} = -E_{is} \frac{\eta_1 - \eta_i + i\alpha_{12}}{\eta_1 + \eta_i + i\alpha_{12}}.$$

$\xi = n_i \sin \varphi$ ,  $\eta_i = n_i \cos \varphi$ ,  $\eta_1 = \sqrt{\varepsilon_o - \xi^2}$ ,  $\eta_2 = \sqrt{\varepsilon_o - \xi^2 \varepsilon_o / \varepsilon_e}$ ,  $\varepsilon_o = n_o^2$ ,  $\varepsilon_e = n_e^2$ . Здесь  $n_o$ ,  $n_e$  – главные показатели преломления кристалла,  $n_i$  – показатель преломления внешней среды,  $\varphi$  – угол падения света,  $E_{ip}$ ,  $E_{is}$  – соответствующие компоненты электрического поля падающей волны для  $p$ - и  $s$ -поляризаций. Видно, что помимо отраженной волны той же поляризации, что и падающая ( $E_{r(pp)}$  и  $E_{r(ss)}$ ), появляется отраженная волна другой поляризации ( $E_{r(ps)}$ ,  $E_{r(sp)}$ ), но ее амплитуда мала (пропорциональна  $\alpha_{11}$ ).

Используя вычисленные величины  $E_{r(pp)}$ ,  $E_{r(ps)}$  и  $E_{r(sp)}$ ,  $E_{r(ss)}$  и выражения (2.17), можно записать  $\kappa_{rp}$ ,  $\kappa_{rs}$  в виде:

$$\kappa_{rp} = \frac{2in_i \eta_i \alpha_{11} \varepsilon_e (\varepsilon_e \eta_2 - \varepsilon_o \eta_1)}{(\varepsilon_e - \varepsilon_o)[\varepsilon_e(\eta_1 + \eta_i)(\varepsilon_o \eta_i - n_i^2 \eta_2) + i\alpha_{12}((\eta_1 + \eta_i)(\varepsilon_e \eta_i \eta_2 + n_i^2 \xi^2) - \varepsilon_e(\varepsilon_o \eta_i - n_i^2 \eta_2))]}, \quad (2.36)$$

$$\kappa_{rs} = -\frac{2in_i \eta_i \alpha_{11} \varepsilon_e (\varepsilon_e \eta_2 - \varepsilon_o \eta_1)}{(\varepsilon_e - \varepsilon_o)[\varepsilon_e(\eta_1 - \eta_i)(\varepsilon_o \eta_i + n_i^2 \eta_2) - i\alpha_{12}((\eta_1 - \eta_i)(\varepsilon_e \eta_i \eta_2 - n_i^2 \xi^2) - \varepsilon_e(\varepsilon_o \eta_i + n_i^2 \eta_2))]}.$$

Величины  $\chi_r$  и  $K_r$  определяются формулой (2.17). Из (2.17) и (2.36) при  $\alpha_{11} = 0$  получаем  $\chi_r = 0$ ,  $K_r = 0$ , при  $\alpha_{12} = 0$  получим  $\chi_r = 0$ ,  $K_r \neq 0$ . При такой ориентации всегда  $\chi_r(-\varphi) = \chi_r(\varphi)$ ,  $K_r(-\varphi) = K_r(\varphi)$ .

Рассмотрим кристалл класса  $\bar{4}2m$ . Считаем, что свет падает в плоскости  $XOZ$ . Если ось  $X$  выбрать параллельно оси  $[100]$ , а  $Y$  параллельно оси  $[010]$  (рис. 2.8а), то тензор  $\alpha$  имеет диагональный вид ( $\alpha_{12} = 0$ ). Если оси  $X$  и  $Y$  отклонены от направлений  $[100]$  и  $[010]$  на угол  $\psi$ , то для тензора  $\alpha$  в системе координат  $XYZ$  получаем



$$\alpha'_{11} = \alpha_{11} \cos 2\psi, \quad \alpha'_{12} = \alpha_{11} \sin 2\psi. \quad (2.37)$$

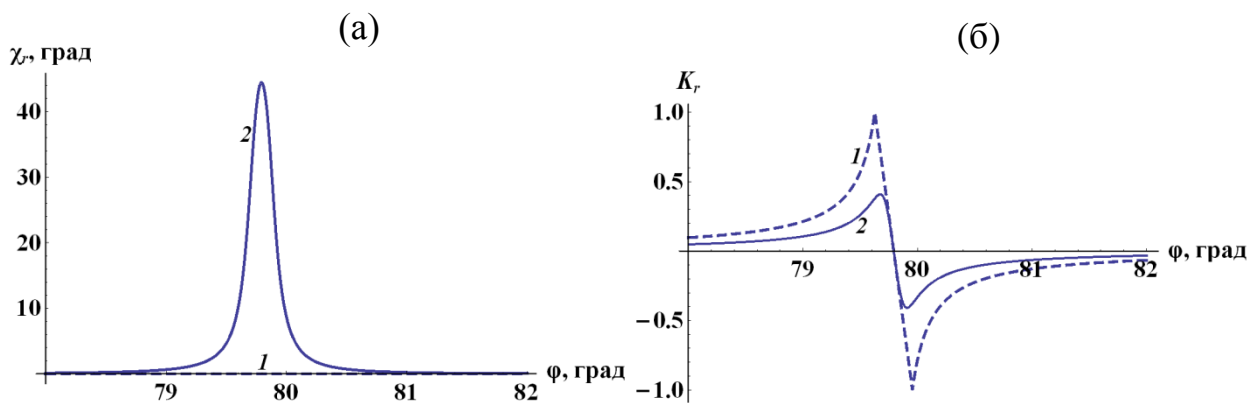
Таким образом, чтобы получить формулу (2.36) для кристалла класса  $\bar{4}2m$ , в соответствии с (2.37) можно заменить  $\alpha_{11}$  и  $\alpha_{12}$  на  $\alpha_{11} \cos 2\psi$  и  $\alpha_{11} \sin 2\psi$  соответственно.

Для кристалла класса  $\bar{4}$ , если оси  $X$  и  $Y$  составляют с направлениями  $[100]$  и  $[010]$  угол  $\psi$ , для компонент тензора  $\alpha$  в системе координат  $XYZ$  получим:

$$\alpha'_{11} = \alpha_{11} \cos 2\psi - \alpha_{12} \sin 2\psi, \quad \alpha'_{12} = \alpha_{11} \sin 2\psi + \alpha_{12} \cos 2\psi. \quad (2.38)$$

Из (2.17) и (2.36) получим  $K_r \sim \alpha_{11}$ ,  $\chi_r \sim \alpha_{11} \alpha_{12}$ , поэтому в большинстве случаев величины  $\chi_r$  и  $K_r$  очень малы. Чтобы  $\chi_r$  и  $K_r$  имели достаточно большие значения, нужно рассмотреть падение света не из воздуха, а из среды с показателем, близким к показателям преломления кристалла. Большие величины  $\chi_r$  и  $K_r$  имеют место только при  $p$ -поляризации падающего света и углах падения, близких к углу Брюстера, который при данной ориентации определяется формулой (2.22).

Пример зависимостей  $\chi_r(\varphi)$  и  $K_r(\varphi)$  для кристалла  $\text{KN}_2\text{PO}_4$  показан на рис. 2.9.



**Рис. 2.9.** Зависимости азимута  $\chi_r$  (а) и эллиптичности  $K_r$  (б) отраженного света при  $p$ -поляризации падающего света от угла падения в окрестности угла Брюстера для кристалла  $\text{KN}_2\text{PO}_4$  (класс  $\bar{4}2m$ ); 1 –  $\psi = 0^\circ$ ,  $\alpha'_{11} = 1.48 \times 10^{-4}$ ,  $\alpha'_{12} = 0$  [81], 2 –  $\psi = 30^\circ$ ,  $\alpha'_{11} = 0.74 \times 10^{-4}$ ,  $\alpha'_{12} = 1.28 \times 10^{-4}$ . Показатели преломления кристалла  $n_o = 1.5095$ ,  $n_e = 1.4684$  [111], свет падает из среды с показателем преломления  $n_i = 1.467$ , длина волны  $\lambda = 0.589$  мкм.

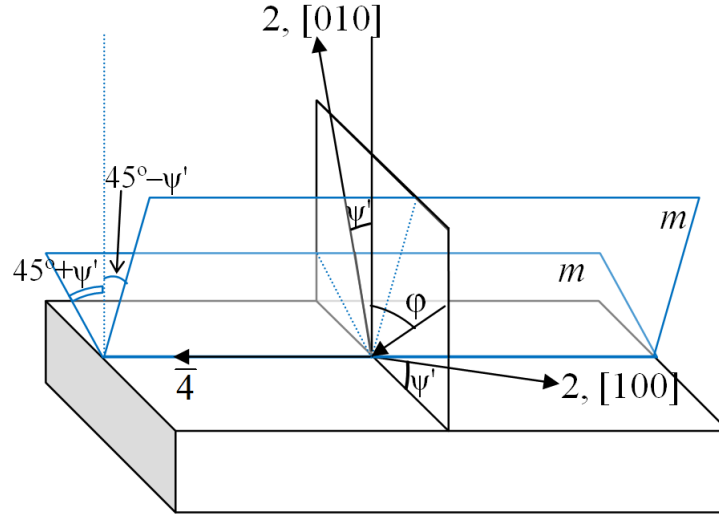
Полученные величины существенно отличаются от нуля только при углах падения, близких к углу Брюстера ( $\varphi_B = 79.8^\circ$ ). При  $\psi = 0^\circ$  ( $\alpha'_{12} = 0$ ) плоскость

падения света содержит оптическую ось и одну из осей симметрии 2-го порядка; в этом случае получим  $\chi_r(\varphi) = 0$ ,  $K_r(\varphi)$  доходит до  $\pm 1$  в окрестности  $\varphi_B$ , при этом  $K_r(\varphi_B) = 0$  (рис. 2.9а, 2.9б, кривые 1). При  $\varphi = \varphi_B$  и  $\psi \neq 0$  величина  $\chi_r$  максимальна (рис. 2.9а, кривая 2). Максимумы  $K_r(\varphi)$  при  $\psi \neq 0$  уже не равны  $\pm 1$  (рис. 2.9б, кривая 2). В окрестности угла  $\varphi = -\varphi_B$  зависимости  $\chi_r(\varphi)$  и  $K_r(\varphi)$  имеют такой же вид. При  $s$ -поляризации падающего света получаемые значения малы при любых углах падения. Если плоскость падения света совпадает с одной из плоскостей симметрии, то  $\chi_r(\varphi) = 0$  и  $K_r(\varphi) = 0$ .

Для кристалла класса  $\bar{4}$  при  $\psi = \psi_{\max} = \arctg(-\alpha_{12}/\alpha_{11})/2$  получим  $\alpha'_{12} = 0$ ,  $\chi_r(\varphi) = 0$ ,  $K_r(\varphi) \neq 0$  и вблизи угла Брюстера имеет вид, аналогичный зависимости, приведенной на рис. 2.9б (1). При  $\psi = \psi_0 = \arctg(\alpha_{11}/\alpha_{12})/2$  получим  $\alpha'_{11} = 0$  и, соответственно,  $\chi_r(\varphi) = 0$  и  $K_r(\varphi) = 0$ . В общем случае расположения плоскости падения света, при  $\psi \neq \psi_{\max} \pm \pi l/2$  и  $\psi \neq \psi_0 \pm \pi l/2$ ,  $l$  – целое число, получим зависимости  $\chi_r(\varphi)$  и  $K_r(\varphi)$ , аналогичные приведенным на рис. 2.9 (кривые 2).

*Оптическая ось кристалла параллельна поверхности  
и перпендикулярна плоскости падения света*

Пластинку, параллельную оптической оси, можно вырезать по-разному относительно кристаллографических направлений [100] и [010]. Пусть  $\psi'$  – угол между направлением [100] и поверхностью кристалла. На рис. 2.10 показано расположение элементов симметрии кристалла  $\bar{4}2m$  в рассматриваемой ориентации. Для кристаллов класса  $\bar{4}2m$  направления [100] и [010] совпадают с осями 2-го порядка (рис. 2.10). Для кристалла класса  $\bar{4}$  остается только ось симметрии  $\bar{4}$ .



**Рис. 2.10.** Ориентация пластинки из кристалла класса  $\bar{4}2m$ , вырезанной параллельно оптической оси.

Из решения граничной задачи отражения света вычислены величины компонент электрического поля отраженной волны при  $p$ - и  $s$ -поляризациях падающего света:

$$E_{r(pp)} = E_{ip} \frac{\varepsilon_o \eta_i - n_i^2 \eta_1}{\varepsilon_o \eta_i + n_i^2 \eta_1}, \quad E_{r(ps)} = E_{ip} \frac{2in_i \eta_i [\alpha_{12} (\eta_1 - \eta_2) n_i \sin \varphi + \alpha_{11} (\eta_1 \eta_2 + n_i^2 \sin^2 \varphi)]}{(\eta_1 + \eta_2)(\eta_2 + \eta_i)(\varepsilon_o \eta_i + n_i^2 \eta_1)},$$

$$E_{r(ss)} = E_{is} \frac{\eta_2 - \eta_i}{\eta_2 + \eta_i}, \quad E_{r(sp)} = E_{is} \frac{2in_i \eta_i [\alpha_{12} (\eta_1 - \eta_2) n_i \sin \varphi - \alpha_{11} (\eta_1 \eta_2 + n_i^2 \sin^2 \varphi)]}{(\eta_1 + \eta_2)(\eta_2 + \eta_i)(\varepsilon_o \eta_i + n_i^2 \eta_1)}, \quad (2.39)$$

$$\eta_{1,2} = \sqrt{\varepsilon_{o,e} - \xi^2}.$$

Азимут поляризации  $\chi_r$  и эллиптичность  $K_r$  отраженного света вычисляются по формуле (2.17). Используя рассчитанные величины компонент электрического поля, для прозрачного кристалла получим выражения:

$$\kappa_{rp} = \frac{2in_i \eta_i [\alpha_{12} (\eta_1 - \eta_2) n_i \sin \varphi + \alpha_{11} (\eta_1 \eta_2 + n_i^2 \sin^2 \varphi)]}{(\eta_1 + \eta_2)(\eta_2 + \eta_i)(\varepsilon_o \eta_i - n_i^2 \eta_1)},$$

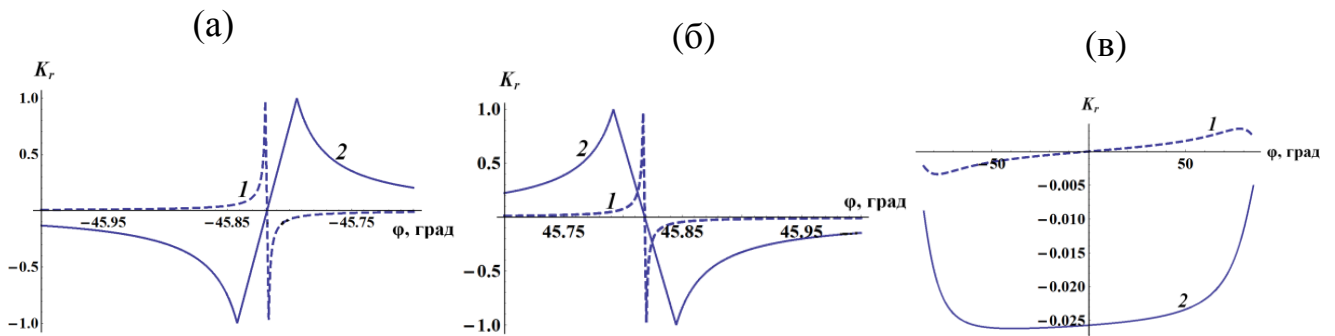
$$\kappa_{rs} = \frac{2in_i \eta_i [\alpha_{12} (\eta_1 - \eta_2) n_i \sin \varphi - \alpha_{11} (\eta_1 \eta_2 + n_i^2 \sin^2 \varphi)]}{(\eta_1 + \eta_2)(\eta_2 - \eta_i)(\varepsilon_o \eta_i + n_i^2 \eta_1)}, \quad (2.40)$$

$$(\chi_r)_{p,s} = 0,$$

$$(K_r)_{p,s} = -i\kappa_{rp,rs}, \text{ если } |\kappa_{rp,rs}| \leq 1, \text{ или } (K_r)_{p,s} = i/\kappa_{rp,rs}, \text{ если } |\kappa_{rp,rs}| > 1.$$

При  $\psi' \neq 0$  используемые в (2.40) компоненты тензора гирации для кристалла класса  $\bar{4}2m$  вычисляются по формуле (2.37) с заменой  $\psi$  на  $\psi'$ , а для кристалла класса  $\bar{4}$  – по формуле (2.38).

Из (2.40) видно, что вклад величины  $\alpha_{12}$  противоположен при положительных и отрицательных углах падения, поэтому при  $\alpha_{12} \neq 0$  получим  $|K_r(-\varphi)| \neq |K_r(\varphi)|$ . Компонента  $\alpha_{12}$  влияет на результат меньше, чем  $\alpha_{11}$ , так как умножается на величину  $\eta_1 - \eta_2$ , пропорциональную двупреломлению. Если показатели преломления равны (изотропная точка), то  $\alpha_{12}$  не влияет на величину  $K_r(\varphi)$ . На рис. 2.11а, 2.11б показаны зависимости  $K_r(\varphi)$  для кристалла  $\text{KN}_2\text{PO}_4$  (класс  $\bar{4}2m$ ) при  $p$ -поляризации падающего света и углах  $\varphi$ , близких к углу Брюстера ( $\text{tg}^2 \varphi_B = \varepsilon_o/n_i^2$ ).



**Рис. 2.11.** Зависимости  $K_r(\varphi)$  для кристалла  $\text{KN}_2\text{PO}_4$  (класс  $\bar{4}2m$ ) при  $p$ -поляризации падающего света и углах падения, близких к углу Брюстера  $\varphi_B$  (а, б); зависимости  $K_r(\varphi)$  при  $s$ -поляризации падающего света (в). 1 –  $\psi' = 45^\circ$ ,  $\alpha'_{11} = 0$ ,  $\alpha'_{12} = 1.48 \times 10^{-4}$ , 2 –  $\psi' = 30^\circ$ ,  $\alpha'_{11} = 0.74 \times 10^{-4}$ ,  $\alpha'_{12} = 1.28 \times 10^{-4}$ ;  $n_o = 1.5095$ ,  $n_e = 1.4684$  [111],  $n_i = 1.467$ ,  $\lambda = 0.589$  мкм.

В этом случае зависимости  $K_r(\varphi)$  имеют два узких пика в окрестностях угла Брюстера с максимальными значениями, равными  $\pm 1$ . Для пластинки, вырезанной параллельно одной из плоскостей симметрии ( $\psi' = 45^\circ$ ,  $\alpha'_{11} = 0$ ), получаем  $K_r(-\varphi) = -K_r(\varphi)$ , при этом пики очень узкие (рис. 2.11а, 2.11б, кривые 1). Если пластинка вырезана параллельно одной из осей симметрии 2-го порядка ( $\psi' = 0$ ,  $\alpha'_{12} = 0$ ), получим  $K_r(-\varphi) = K_r(\varphi)$ . При  $\psi' = 30^\circ$  получаем  $|K_r(-\varphi)| \neq |K_r(\varphi)|$ , но различие между величинами  $K_r(-\varphi)$  и  $K_r(\varphi)$  очень мало и на рисунке незаметно (рис. 2.11а, 2.11б, кривые 2). Соответствующие зависимости при  $s$ -поляризации приведены на рис. 2.11в. Как и для  $p$ -поляризации, при  $\alpha'_{11} = 0$  ( $\psi' = 45^\circ$ ) зависимости  $K_r(\varphi)$  антисимметричны ( $K_r(-\varphi) = -K_r(\varphi)$ , кривая 1 на рис. 2.11в), а при  $\psi' = 30^\circ$  уже  $|K_r(-\varphi)| \neq |K_r(\varphi)|$  (рис. 2.11в, кривая 2). Значения, полученные при  $\alpha'_{11} = 0$ , намного меньше, чем значения при наличии обеих компонент тензора гирации.

Для кристалла класса  $\bar{4}$  получим антисимметричные зависимости  $K_r(\varphi)$  (рис. 2.11, кривые 1) при  $\alpha'_{11} = 0$  и  $\psi' = \psi_0 = \text{arctg}(\alpha_{11}/\alpha_{12})/2$ . При  $\psi' = \psi_{\max} = \text{arctg}(-\alpha_{12}/\alpha_{11})/2$  получим  $\alpha'_{12} = 0$  и  $K_r(-\varphi) = K_r(\varphi)$ . В общем случае величины  $K_r(-\varphi)$  и  $K_r(\varphi)$  отличаются по модулю, но это отличие невелико (рис. 2.11, кривые 2).

### 2.3.2. Показатели преломления и особенности поляризации прошедшего света в оптически активных кристаллах классов $\bar{4}2m$ и $\bar{4}$

*Оптическая ось перпендикулярна поверхности пластинки*

Для вычисления азимутов  $\chi_t$  и эллиптичностей  $K_t$  прошедшего света рассчитаны величины компонент электрического поля прошедшей волны  $E_{t(pp)}$ ,  $E_{t(ps)}$  и  $E_{t(sp)}$ ,  $E_{t(ss)}$  (первые индексы  $p$ - и  $s$ - означают поляризацию падающей волны, вторые – поляризацию прошедшей волны), выражения для которых имеют вид:

$$\begin{aligned} E_{t(pp)} &= E_{ip} \frac{4\varepsilon_o \varepsilon_e n_i n_t \eta_2 \eta_i e^{-2i\pi d \eta_2 / \lambda}}{\varepsilon_e (n_i^2 \eta_2 + \varepsilon_o \eta_i)(n_t^2 \eta_2 + \varepsilon_o \eta_t) - i\alpha_{12} \varepsilon_o \varepsilon_e (n_t^2 \eta_i - n_i^2 \eta_t)}, \\ E_{t(ps)} &= E_{ip} \frac{4in_i \eta_i \alpha_{11} e^{-2i\pi d \eta_2 / \lambda} [\eta_1 (\varepsilon_e \eta_2 + \varepsilon_o \eta_i)(n_t^2 \eta_2 + \varepsilon_o \eta_t) e^{i\Delta} - \varepsilon_o \eta_2 (\eta_1 + \eta_i)(n_t^2 \eta_1 + \varepsilon_e \eta_t)]}{(\varepsilon_e - \varepsilon_o)(\eta_1 + \eta_i)(\eta_1 + \eta_t)(n_t^2 \eta_2 + \varepsilon_o \eta_i)(n_t^2 \eta_2 + \varepsilon_o \eta_t)}, \\ E_{t(ss)} &= E_{is} \frac{4\eta_1 \eta_i e^{-2i\pi d \eta_1 / \lambda}}{(\eta_1 + \eta_i + i\alpha_{12})(\eta_1 + \eta_t - i\alpha_{12})}, \\ E_{t(sp)} &= E_{is} \frac{-4i\alpha_{11} \eta_i n_t e^{-2i\pi d \eta_1 / \lambda} [\varepsilon_o \eta_2 (n_i^2 \eta_1 + \varepsilon_e \eta_i)(\eta_1 + \eta_t) e^{-i\Delta} - \eta_1 (n_i^2 \eta_2 + \varepsilon_o \eta_i)(\varepsilon_e \eta_2 + \varepsilon_o \eta_t)]}{(\varepsilon_e - \varepsilon_o)(\eta_1 + \eta_i)(\eta_1 + \eta_t)(n_t^2 \eta_2 + \varepsilon_o \eta_i)(n_t^2 \eta_2 + \varepsilon_o \eta_t)}, \end{aligned} \quad (2.41)$$

$$\eta_t = \sqrt{n_t^2 - \xi^2}, \quad \Delta = \frac{2\pi d}{\lambda} (\eta_2 - \eta_1), \quad \eta_1 = \sqrt{\varepsilon_o - \xi^2}, \quad \eta_2 = \sqrt{\varepsilon_o - \xi^2 \varepsilon_o / \varepsilon_e},$$

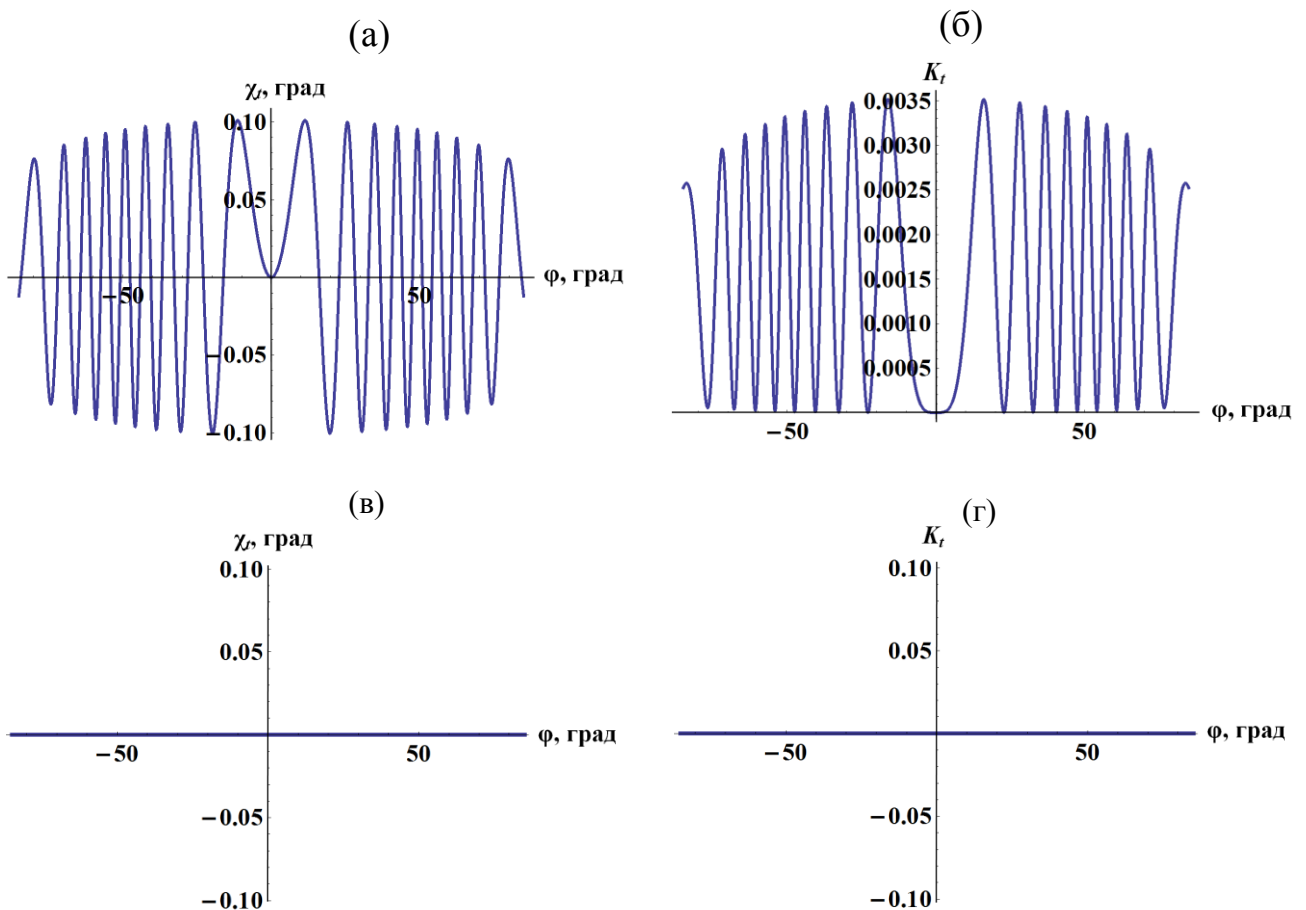
$n_t$  – показатель преломления нижней среды.

Величины  $\chi_t$  и  $K_t$  можно рассчитать по формулам (2.17). Оставляя только первую степень  $\alpha_{ij}$ , для прозрачных кристаллов классов  $\bar{4}$ ,  $\bar{4}2m$  при  $p$ - и  $s$ -поляризациях падающего света получим выражения:

$$\begin{aligned} \chi_{tp} &= \frac{\alpha_{11} \eta_1 (\varepsilon_e \eta_2 + \varepsilon_o \eta_i)(n_t^2 \eta_2 + \varepsilon_o \eta_t) \sin \Delta}{\varepsilon_o \eta_2 n_t (\varepsilon_e - \varepsilon_o)(\eta_1 + \eta_i)(\eta_1 + \eta_t)}, \\ K_{tp} &= \frac{\alpha_{11} [\eta_1 (\varepsilon_e \eta_2 + \varepsilon_o \eta_i)(n_t^2 \eta_2 + \varepsilon_o \eta_t) \cos \Delta - \varepsilon_o \eta_2 (\eta_1 + \eta_i)(n_t^2 \eta_1 + \varepsilon_e \eta_t)]}{\varepsilon_o \eta_2 n_t (\varepsilon_e - \varepsilon_o)(\eta_1 + \eta_i)(\eta_1 + \eta_t)}, \\ \chi_{ts} &= -\frac{\alpha_{11} n_t \varepsilon_o \eta_2 (n_i^2 \eta_1 + \varepsilon_e \eta_i)(\eta_1 + \eta_t) \sin \Delta}{\eta_1 (\varepsilon_e - \varepsilon_o)(n_i^2 \eta_2 + \varepsilon_o \eta_i)(n_t^2 \eta_2 + \varepsilon_o \eta_t)}, \\ K_{ts} &= -\frac{\alpha_{11} n_t [\varepsilon_o \eta_2 (n_i^2 \eta_1 + \varepsilon_e \eta_i)(\eta_1 + \eta_t) \cos \Delta - \eta_1 (n_i^2 \eta_2 + \varepsilon_o \eta_i)(\varepsilon_e \eta_2 + \varepsilon_o \eta_t)]}{\eta_1 (\varepsilon_e - \varepsilon_o)(n_t^2 \eta_2 + \varepsilon_o \eta_i)(n_t^2 \eta_2 + \varepsilon_o \eta_t)}. \end{aligned} \quad (2.42)$$

Видно, что в выражения (2.42) входит величина  $\alpha_{11}$ , но не входит  $\alpha_{12}$ . Величины  $\chi_t$  и  $K_t$  имеют разные знаки для  $p$ - и  $s$ -поляризаций. Видно, что при такой ориентации всегда  $\chi_t(-\varphi) = \chi_t(\varphi)$ ,  $K_t(-\varphi) = K_t(\varphi)$ .

Для кристалла класса  $\bar{4}2m$  в соответствии с (2.37) заменим  $\alpha_{11}$  на  $\alpha_{11}\cos 2\psi$ , где  $\psi$  – угол между направлением  $[100]$  и осью  $X$ . При  $\psi = 0$  плоскость падения света параллельна одной из осей симметрии 2-го порядка и направлению  $[100]$ . В этом случае, как видно из выражений (2.37), (2.42) и вида поверхности гирации (рис. 2.8), величины  $\chi_t(\varphi)$  и  $K_t(\varphi)$  (рис. 2.12а, 2.12б) изменяются в максимальных пределах.



**Рис. 2.12.** Зависимости азимута  $\chi_t$  и эллиптичности  $K_t$  прошедшего света от угла падения  $\varphi$  при  $p$ -поляризации падающего света для кристалла  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  (класс  $\bar{4}2m$ );  $n_o = 1.5095$ ,  $n_e = 1.4684$ ,  $n_i = 1$ ,  $n_t = 1$ ,  $\alpha_{11} = 1.48 \times 10^{-4}$ ,  $\alpha_{12} = 0$ ,  $d = 200$  мкм,  $\lambda = 0.589$  мкм. а, б – плоскость падения света параллельна одной из осей симметрии 2-го порядка ( $\psi = 0$ ,  $\alpha'_{11} = \alpha_{11}$ ,  $\alpha'_{12} = 0$ ); в, г – плоскость падения света параллельна одной из плоскостей симметрии ( $\psi = 45^\circ$ ,  $\alpha'_{11} = 0$ ,  $\alpha'_{12} = \alpha_{11}$ ).

Видно, что полученные зависимости  $\chi_t(\varphi)$  и  $K_t(\varphi)$  симметричны относительно оси  $\varphi = 0$ . При нормальном падении света  $\chi_t = 0$  и  $K_t = 0$ . При  $\psi = 90^\circ$

плоскость падения света параллельна другой оси 2-го порядка и направлению [010]. В этом случае  $\chi_r(\varphi)$  и  $K_r(\varphi)$  также достигают максимальных значений, но по знаку противоположны величинам, получаемым при  $\psi = 0$ . Это видно из формул (2.37), (2.42) и из сечения поверхности гирации на рис. 2.8а. Если  $\psi = 45^\circ$ , то плоскость падения света параллельна одной из плоскостей симметрии, тогда  $\chi_r(\varphi) = K_r(\varphi) = 0$  (рис. 2.12в, 2.12г).

Для прозрачного кристалла класса  $\bar{4}$  зависимости  $\chi_r(\varphi)$  и  $K_r(\varphi)$  принципиально не меняются. При падении света в плоскостях, параллельных направлениям [100] и [010], величины  $\chi_r(\varphi)$  и  $K_r(\varphi)$  уже не будут максимальны (рис. 2.8б). Из вида поверхности гирации следует, что можно выбрать плоскость падения света, в которой оптическая активность не проявляется и  $\chi_r(\varphi) = K_r(\varphi) = 0$ . Такие плоскости падения составляют с направлением [100] углы  $\psi_{01} = \arctg(\alpha_{11}/\alpha_{12})/2$  и  $\psi_{02} = \arctg(\alpha_{11}/\alpha_{12})/2 + 90^\circ$ . При падении света в плоскостях, повернутых на  $45^\circ$  относительно плоскостей, в которых  $\chi_r(\varphi) = K_r(\varphi) = 0$ , величины  $\chi_r(\varphi)$  и  $K_r(\varphi)$  будут максимальны (при одинаковом значении  $\Delta$ ). Эти плоскости составляют с направлением [100] углы  $\psi_{\max 1} = \arctg(-\alpha_{12}/\alpha_{11})/2$  и  $\psi_{\max 2} = \arctg(-\alpha_{12}/\alpha_{11})/2 + 90^\circ$ .

*Оптическая ось кристалла параллельна поверхности  
и перпендикулярна плоскости падения света*

Показатели преломления. Рассчитаем показатели преломления волн, распространяющихся в кристалле, для кристаллов классов  $\bar{4}$  и  $\bar{4}2m$  при ориентации, показанной на рис. 2.10. Используя уравнение нормалей для оптически активных кристаллов [7], при произвольном угле падения света получим уравнение четвертой степени относительно величины  $x = \eta = \sqrt{n^2 - \sin^2 \varphi}$ ,  $n$  – показатель преломления, которое при  $n_i = n_t = 1$  имеет вид:

$$Ax^4 + Bx^3 + Cx^2 + Dx + E = 0, \quad (2.43)$$

$$A = n_o^2 - \alpha_{11}^2, B = 4\alpha_{11}\alpha_{12}\sin\varphi,$$

$$C = -(n_e^2 + n_o^2)(n_o^2 - \alpha_{11}^2 - \alpha_{12}^2) + 2(n_o^2 + \alpha_{11}^2 - 2\alpha_{12}^2)\sin^2\varphi,$$

$$D = -4\alpha_{11}\alpha_{12}\sin^3\varphi,$$

$$E = n_e^2(n_o^2 - \alpha_{11}^2 - \alpha_{12}^2)^2 - (n_e^2 + n_o^2)(n_o^2 - \alpha_{11}^2 - \alpha_{12}^2)\sin^2\varphi + (n_o^2 - \alpha_{11}^2)\sin^4\varphi.$$

Полученное уравнение имеет четыре корня. В большинстве случаев уравнение нормалей биквадратное [7]. Но уравнение (2.43) биквадратным не является, так как коэффициенты  $B$  и  $D$  при  $x$  и  $x^3$  не равны нулю. При этом  $B$  и  $D$  являются малыми величинами, так как пропорциональны произведению  $\alpha_{11}\alpha_{12}$ . Положительные решения уравнения (2.43) соответствуют преломленным волнам, отрицательные – волнам, отраженным от второй грани пластинки обратно в кристалл.

Для оптически неактивного кристалла ( $\alpha_{11} = \alpha_{12} = 0$ ) уравнение нормалей имеет корни:

$$x_{01\pm} = \eta_{1\pm} = \pm\sqrt{n_o^2 - \sin^2\varphi}, \quad x_{02\pm} = \eta_{2\pm} = \pm\sqrt{n_e^2 - \sin^2\varphi}.$$

При наличии оптической активности получаем  $x_{1,2} = x_{01,02} + \delta x_{1,2}$ ,  $\delta x_{1,2} \sim \alpha_{ij}^2$ , показатели преломления имеют вид:  $n_{1,2}^2 = (x_{01,02})^2 + 2x_{01,02}\delta x_{1,2} + \sin^2\varphi$ .

Выражения для показателей преломления имеют вид:

$$\begin{aligned} n_{1\pm}^2 &= n_o^2 - \frac{1}{n_o^2(n_e^2 - n_o^2)} \{ \alpha_{11}^2 (n_e^2 n_o^2 - 4n_o^2 \sin^2\varphi + 4\sin^4\varphi) + \\ &+ \alpha_{12}^2 [(n_o^2 - 2\sin^2\varphi)^2 - n_o^2 n_e^2] \pm 4\alpha_{11}\alpha_{12} (n_o^2 - 2\sin^2\varphi) \sqrt{n_o^2 - \sin^2\varphi} \sin\varphi \}, \quad (2.44) \\ n_{2\pm}^2 &= n_e^2 + \frac{1}{n_o^2(n_e^2 - n_o^2)} \{ \alpha_{11}^2 (n_e^2 n_o^2 - 4n_e^2 \sin^2\varphi + 4\sin^4\varphi) - \\ &- \alpha_{12}^2 [(n_e^2 - 2\sin^2\varphi)^2 - n_o^2 n_e^2] \mp 4\alpha_{11}\alpha_{12} (n_e^2 - 2\sin^2\varphi) \sqrt{n_e^2 - \sin^2\varphi} \sin\varphi \}. \end{aligned}$$

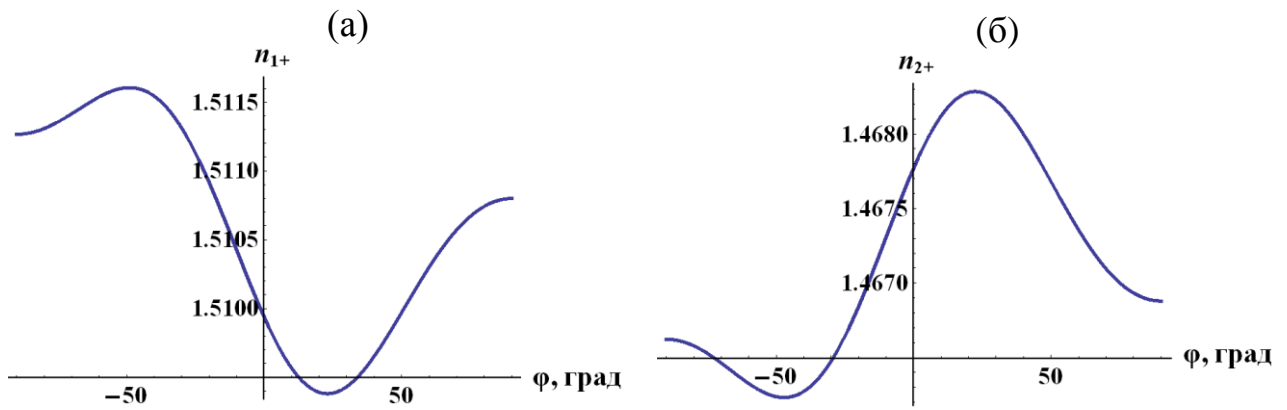
Знак «+» соответствует преломленным волнам, знак «-» – волнам, отраженным от второй грани. Из полученных выражений видно, что компонента показателей преломления, содержащая  $\alpha_{11}\alpha_{12}$ , противоположна для преломленных волн и волн, отраженных от второй грани. Также видно, что при замене  $\varphi$  на  $-\varphi$  показатели преломления  $n_{1,2+}$  и  $n_{1,2-}$  «меняются местами».

Для кристалла класса  $\bar{4}2m$  в формуле (2.44) можно заменить  $\alpha_{11}$  на  $\alpha_{11}\cos 2\psi'$ ,  $\alpha_{12}$  на  $\alpha_{11}\sin 2\psi'$ ,  $\psi'$  – угол отклонения оси 2-го порядка, параллельной



направлению [100], от поверхности (рис. 2.10), при этом  $\psi'$  и положительные значения угла  $\varphi$  отсчитываются в одной четверти.

На рис. 2.13 показаны показатели преломления для преломленных волн в зависимости от угла падения. Так как отличие показателей от  $n_o$  и  $n_e$ , пропорциональное  $\alpha_{ij}^2$ , очень мало, оно имеет значение только при больших величинах  $\alpha_{11}$  и  $\alpha_{12}$ . Для примера на рис. 2.13 взяты значения  $\alpha_{11} = 0.95 \times 10^{-2}$ ,  $\alpha_{12} = 1.65 \times 10^{-2}$ , они гораздо больше, чем соответствующие величины для  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  ( $\alpha_{11} = 1.48 \times 10^{-4}$ ,  $\alpha_{12} = 0$ ).



**Рис. 2.13.** Зависимости показателей преломления  $n_{1+}$  (а) и  $n_{2+}$  (б) преломленных волн от угла падения  $\varphi$ ,  $n_o = 1.5095$ ,  $n_e = 1.4684$ ,  $\alpha_{11} = 0.95 \times 10^{-2}$ ,  $\alpha_{12} = 1.65 \times 10^{-2}$ .

Азимуты поляризации и эллиптичности прошедшего света. Из решения граничной задачи без учета многократных отражений получены компоненты электрического поля прошедшей волны при  $p$ - и  $s$ -поляризациях падающей волны:

$$E_{t(pp)} = E_{ip} \frac{4n_i n_t \varepsilon_o \eta_1 \eta_i e^{-2i\pi d \eta_1 / \lambda}}{(n_i^2 \eta_1 + \varepsilon_o \eta_i)(n_t^2 \eta_1 + \varepsilon_o \eta_t)},$$

$$E_{t(ps)} = E_{ip} e^{-2i\pi d \eta_1 / \lambda} \frac{4in_i \eta_i [\alpha_{11}(p_1 e^{-i\Delta} + p_3) + \alpha_{12}(p_2 e^{-i\Delta} + p_4) \sin \varphi]}{(\varepsilon_e - \varepsilon_o)(\eta_2 + \eta_i)(\eta_2 + \eta_t)(n_i^2 \eta_1 + \varepsilon_o \eta_i)(n_t^2 \eta_1 + \varepsilon_o \eta_t)}, \quad (2.45)$$

$$p_1 = \eta_2(n_t^2 \eta_1 + \varepsilon_o \eta_t)[\eta_1(\varepsilon_e + \eta_1 \eta_i) - (2\eta_1 + \eta_i)n_i^2 \sin^2 \varphi],$$

$$p_2 = -n_i \eta_2(n_t^2 \eta_1 + \varepsilon_o \eta_t)(\eta_1^2 + \eta_2^2 + 2\eta_1 \eta_i),$$

$$p_3 = -\eta_1(\eta_2 + \eta_i)[\eta_2(n_t^2 \eta_1^2 + \varepsilon_o \eta_2 \eta_t) - (n_t^2 \eta_2 + \varepsilon_o \eta_t)n_i^2 \sin^2 \varphi],$$

$$p_4 = n_i \eta_1(\eta_2 + \eta_i)[n_t^2(\eta_1^2 + \eta_2^2) + 2\varepsilon_o \eta_2 \eta_t].$$

$$\begin{aligned}
E_{t(ss)} &= E_{is} \frac{4\eta_2\eta_i e^{-2i\pi d\eta_2/\lambda}}{(\eta_2+\eta_i)(\eta_2+\eta_t)}, \\
E_{t(sp)} &= E_{is} e^{-2i\pi d\eta_2/\lambda} \frac{4i\eta_i[\alpha_{11}(q_1 e^{i\Delta}+q_3)+\alpha_{12}(q_2 e^{i\Delta}+q_4)\sin\varphi]}{(\varepsilon_e-\varepsilon_o)(\eta_2+\eta_i)(\eta_2+\eta_t)(n_i^2\eta_1+\varepsilon_o\eta_i)(n_t^2\eta_1+\varepsilon_o\eta_t)}, \\
q_1 &= -n_t\eta_1(\eta_2+\eta_t)[\eta_2(n_i^2\eta_1^2+\varepsilon_o\eta_2\eta_i)-(n_i^2\eta_2+\varepsilon_o\eta_i)n_i^2\sin^2\varphi], \\
q_2 &= n_i n_t \eta_1(\eta_2+\eta_t)[n_i^2(\eta_1^2+\eta_2^2)+2\varepsilon_o\eta_2\eta_i], \\
q_3 &= n_t\eta_2(n_i^2\eta_1+\varepsilon_o\eta_i)[\eta_1(\varepsilon_e+\eta_1\eta_t)-(2\eta_1+\eta_t)n_i^2\sin^2\varphi], \\
q_4 &= -n_i n_t \eta_2(n_i^2\eta_1+\varepsilon_o\eta_i)[\eta_1^2+\eta_2^2+2\eta_1\eta_t], \\
\eta_{1,2} &= \sqrt{\varepsilon_{o,e}-\xi^2}.
\end{aligned} \tag{2.46}$$

Величины азимута поляризации  $\chi_t$  и эллиптичности  $K_t$  прошедшего света для кристаллов классов  $\bar{4}2m$  и  $\bar{4}$  рассчитываются по формулам (2.17) и в первом порядке по  $\alpha_{ij}$  имеют вид:

$$\chi_{tp} = -\frac{(\alpha_{11}p_1+\alpha_{12}p_2\sin\varphi)\sin\Delta}{(\varepsilon_e-\varepsilon_o)n_t\varepsilon_o\eta_1(\eta_2+\eta_i)(\eta_2+\eta_t)}, \quad K_{tp} = \frac{\alpha_{11}(p_1\cos\Delta+p_3)+\alpha_{12}(p_2\cos\Delta+p_4)\sin\varphi}{(\varepsilon_e-\varepsilon_o)n_t\varepsilon_o\eta_1(\eta_2+\eta_i)(\eta_2+\eta_t)}, \tag{2.47}$$

$$\chi_{ts} = -\frac{(\alpha_{11}q_1+\alpha_{12}q_2\sin\varphi)\sin\Delta}{(\varepsilon_e-\varepsilon_o)\eta_2(n_i^2\eta_1+\varepsilon_o\eta_i)(n_t^2\eta_1+\varepsilon_o\eta_t)}, \quad K_{ts} = \frac{\alpha_{11}(q_1\cos\Delta+q_3)+\alpha_{12}(q_2\cos\Delta+q_4)\sin\varphi}{(\varepsilon_e-\varepsilon_o)\eta_2(n_i^2\eta_1+\varepsilon_o\eta_i)(n_t^2\eta_1+\varepsilon_o\eta_t)} \tag{2.48}$$

При нормальном падении света величины  $\chi_t$  и  $K_t$  имеют разные знаки при  $p$ - и  $s$ -поляризациях падающего света (при  $\varphi = 0$  получаем  $p_1, p_4 > 0, p_2, p_3 < 0, q_1, q_4 < 0, q_2, q_3 > 0$ ). Если  $n_i = n_t = 1$ , то  $p_1 = q_3, p_2 = q_4, p_3 = q_1, p_4 = q_2$ .

Чтобы определить величину  $\alpha_{11}$  в кристалле класса  $\bar{4}2m$  при нормальном падении света, нужно использовать пластинку, вырезанную параллельно направлению  $[010]$  ( $\psi' = 90^\circ$ ), при этом свет падает в направлении  $[100]$ . Тогда из величин  $\chi_t$  и  $K_t$  при  $\varphi = 0$  можно получить  $\alpha_{11}$ , используя приближенные формулы для  $\chi_t$  и  $K_t$  [24]:

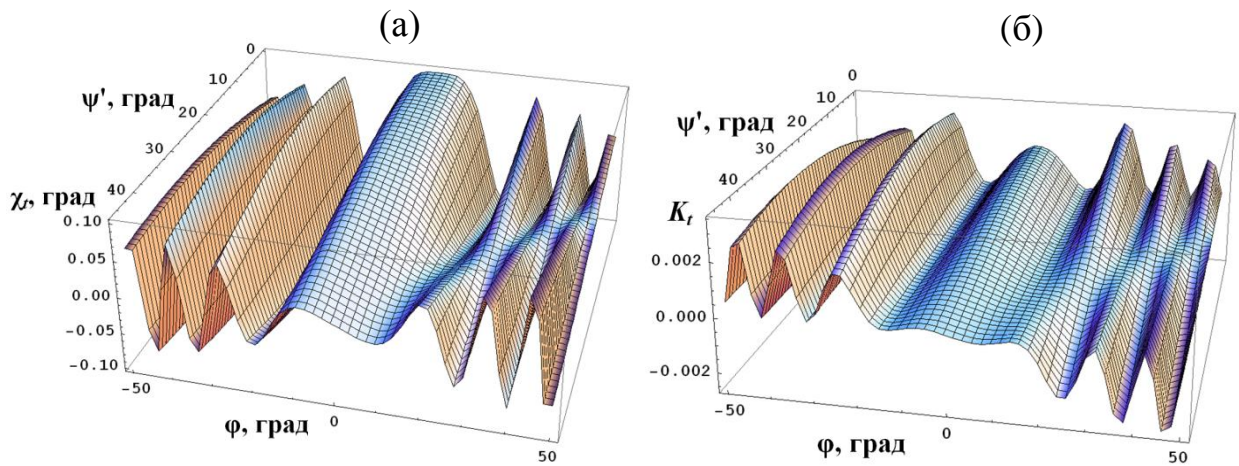
$$\operatorname{tg}2\chi_t = -2k \sin\Delta, \quad \sin2\gamma = -2k(1 - \cos\Delta), \quad K_t = \operatorname{tg}\gamma,$$

$$\Delta = 2\pi d(n_e - n_o)/\lambda, \quad k = \frac{\alpha_{11}}{2(n_e - n_o)}, \tag{2.49}$$

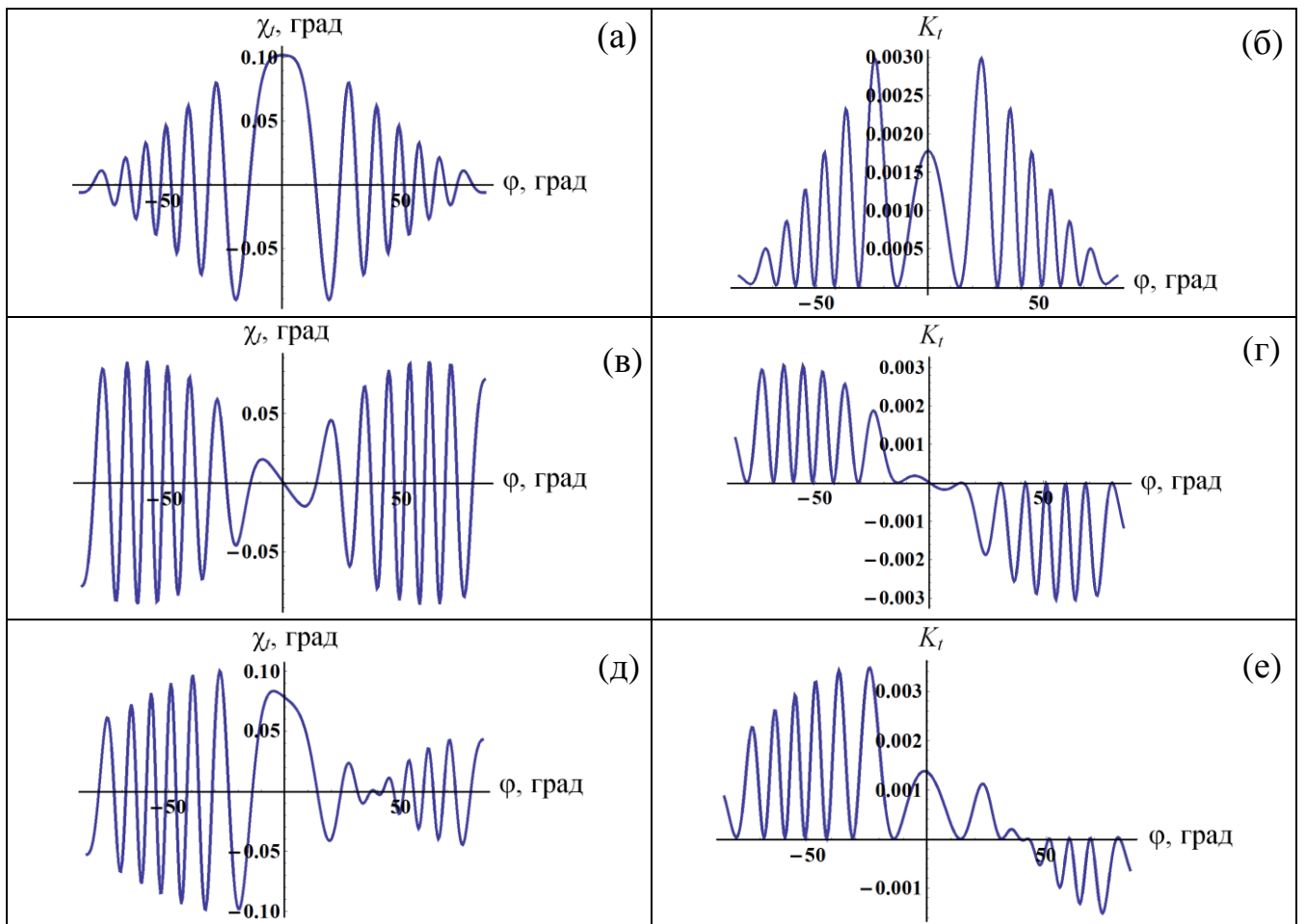
где  $k$  – эллиптичность собственных волн. При использовании пластинки, вырезанной параллельно  $[100]$  ( $\psi' = 0$ ), получим  $-\alpha_{11}$ .

Для определения компонент тензора гирации в кристалле класса  $\bar{4}$  необходимо две пластинки. Используя пластинку, параллельную  $[010]$ , по формуле (2.49) получим  $\alpha_{11}$ , а для определения  $\alpha_{12}$  нужно взять пластинку, вырезанную под углом  $45^\circ$  к  $[100]$  ( $\psi' = 45^\circ$ ).

На рис. 2.14 показаны зависимости  $\chi_t$  и  $K_t$  от углов  $\varphi$  и  $\psi'$  для кристалла  $\text{KN}_2\text{PO}_4$  класса  $\bar{4}2m$ , а на рис. 2.15 – соответствующие зависимости  $\chi_t(\varphi)$  и  $K_t(\varphi)$  при разных значениях угла  $\psi'$ .



**Рис. 2.14.** Зависимости азимута поляризации  $\chi_t$  (а) и эллиптичности  $K_t$  (б) прошедшего света для кристалла  $\text{KN}_2\text{PO}_4$  (класс  $\bar{4}2m$ ) при  $p$ -поляризации падающего света от угла падения  $\phi$  и угла  $\psi'$  между направлением  $[100]$  и поверхностью пластинки;  $d = 268.7$  мкм,  $\lambda = 0.589$  мкм,  $n_o = 1.5095$ ,  $n_e = 1.4684$ ,  $n_i = 1$ ,  $n_t = 1$ ,  $\alpha_{11} = 1.48 \times 10^{-4}$ ,  $\alpha_{12} = 0$ .

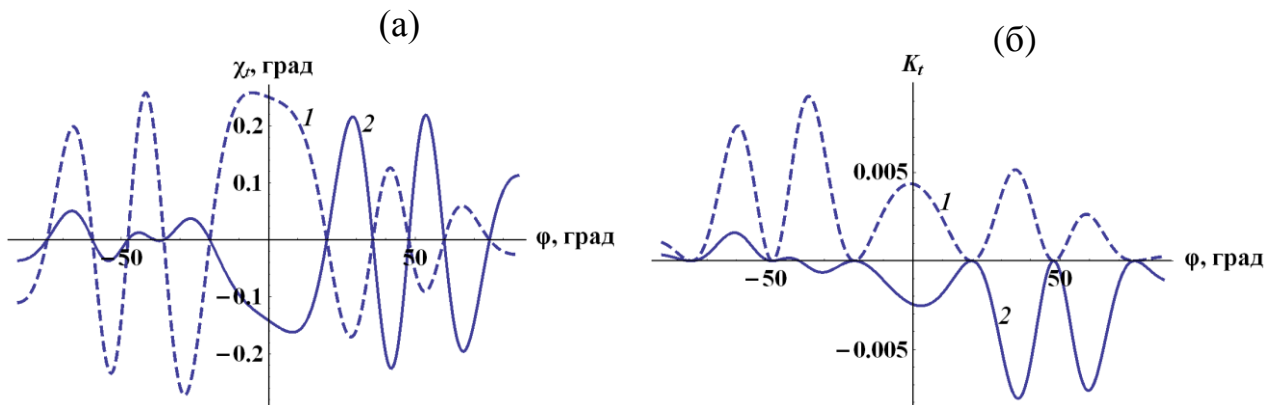


**Рис. 2.15.** Зависимости  $\chi_t(\phi)$  (слева) и  $K_t(\phi)$  (справа) для кристалла  $\text{KN}_2\text{PO}_4$  при  $p$ -поляризации падающего света и разных значениях  $\psi'$ ; а, б – пластинка параллельна одной из осей симметрии 2-го порядка ( $\psi' = 0^\circ$ ,  $\alpha'_{11} = 1.48 \times 10^{-4}$ ,  $\alpha'_{12} = 0$ ); в, г – пластинка параллельна одной из плоскостей симметрии ( $\psi' = 45^\circ$ ,  $\alpha'_{11} = 0$ ,  $\alpha'_{12} = 1.48 \times 10^{-4}$ ); д, е –  $\psi' = 20^\circ$ ,  $\alpha'_{11} = 1.13 \times 10^{-4}$ ,  $\alpha'_{12} = 0.95 \times 10^{-4}$ ; остальные параметры такие же, как на рис. 2.14.

Видно, что представленные на рис. 2.14 поверхности не являются симметричными относительно плоскости  $\varphi = 0$ . Если пластинка вырезана параллельно одной из осей 2-го порядка ( $\psi' = 0$  или  $\psi' = 90^\circ$ ), то величины  $\chi_t$  и  $K_t$  одинаковы при положительных и отрицательных углах падения:  $\chi_t(-\varphi) = \chi_t(\varphi)$ ,  $K_t(-\varphi) = K_t(\varphi)$  (рис. 2.15а, 2.15б). При  $\psi' = 90^\circ$  величины  $\chi_t$  и  $K_t$  будут равны по модулю и противоположны по знаку величинам, рассчитанным при  $\psi' = 0$ . Если пластинка вырезана параллельно одной из плоскостей симметрии ( $\psi' = \pm 45^\circ$ , вторая плоскость симметрии при этом перпендикулярна и поверхности, и плоскости падения света), то значения  $\chi_t$  и  $K_t$  при положительных и отрицательных углах падения противоположны:  $\chi_t(-\varphi) = -\chi_t(\varphi)$ ,  $K_t(-\varphi) = -K_t(\varphi)$  (рис. 2.15в, 2.15г). В случае, когда пластинка не параллельна ни одной из осей 2-го порядка и ни одной из плоскостей симметрии, величины  $\chi_t$  и  $K_t$  меняются по модулю при смене знака угла падения:  $|\chi_t(-\varphi)| \neq |\chi_t(\varphi)|$ ,  $|K_t(-\varphi)| \neq |K_t(\varphi)|$  (рис. 2.15д, 2.15е).

Следует отметить, что в работах Кобаяши [81, 82] исследования проводились только при нормальном падении света ( $\varphi = 0$ ).

В отличие от кристалла класса  $\bar{4}2m$ , у которого при  $\psi' = 0$  величины  $\chi_t$  и  $K_t$  при положительных и отрицательных углах падения одинаковы, а при  $\psi' = 45^\circ$  – противоположны, для класса  $\bar{4}$  и при  $\psi' = 0$ , и при  $\psi' = 45^\circ$  получим разные по модулю величины  $\chi_t$  и  $K_t$  для  $\varphi$  и  $-\varphi$ , что показано на рис. 2.16 для кристалла  $\text{CdGa}_2\text{S}_4$  (показатели преломления и величины  $\alpha_{11}$ ,  $\alpha_{12}$  взяты из [85]).



**Рис. 2.16.** Зависимости  $\chi_t(\varphi)$  (а) и  $K_t(\varphi)$  (б) для кристалла  $\text{CdGa}_2\text{S}_4$  (класс  $\bar{4}$ ) при  $\lambda = 0.589$  мкм; 1 –  $\psi' = 0$ , 2 –  $\psi' = 45^\circ$ . Толщина пластинки  $d = 5617.3$  мкм;  $n_o = 2.4643$ ,  $n_e = 2.4616$ ,  $\alpha_{11} = 2.36 \times 10^{-5}$ ,  $\alpha_{12} = 1.33 \times 10^{-5}$  [85],  $n_i = 1$ ,  $n_t = 1$ .

Для кристалла класса  $\bar{4}$  получаем симметричные зависимости  $\chi_t(\varphi)$  и  $K_t(\varphi)$ , то есть  $\chi_t(-\varphi) = \chi_t(\varphi)$  и  $K_t(-\varphi) = K_t(\varphi)$ , при  $\psi' = \psi_{\max} = \arctg(-\alpha_{12}/\alpha_{11})/2$ , антисимметричные  $\chi_t(-\varphi) = -\chi_t(\varphi)$  и  $K_t(-\varphi) = -K_t(\varphi)$  – при  $\psi' = \psi_0 = \arctg(\alpha_{11}/\alpha_{12})/2$ . Если пластинка вырезана параллельно  $[100]$  ( $\psi' = 0$ ), то можно рассчитать величины  $\alpha_{11}$  и  $\alpha_{12}$  по формулам ( $p$ -поляризация):

$$\chi_{tp}(-\varphi) - \chi_{tp}(\varphi) = \frac{2\alpha_{12}p_2 \sin \varphi \sin \Delta}{(\varepsilon_e - \varepsilon_o)n_t \varepsilon_o \eta_1(\eta_2 + \eta_i)(\eta_2 + \eta_t)}, \quad (2.50)$$

$$\chi_{tp}(-\varphi) + \chi_{tp}(\varphi) = -\frac{2\alpha_{11}p_1 \sin \Delta}{(\varepsilon_e - \varepsilon_o)n_t \varepsilon_o \eta_1(\eta_2 + \eta_i)(\eta_2 + \eta_t)}.$$

Для  $s$ -поляризации можно записать аналогичные выражения, используя (2.48).

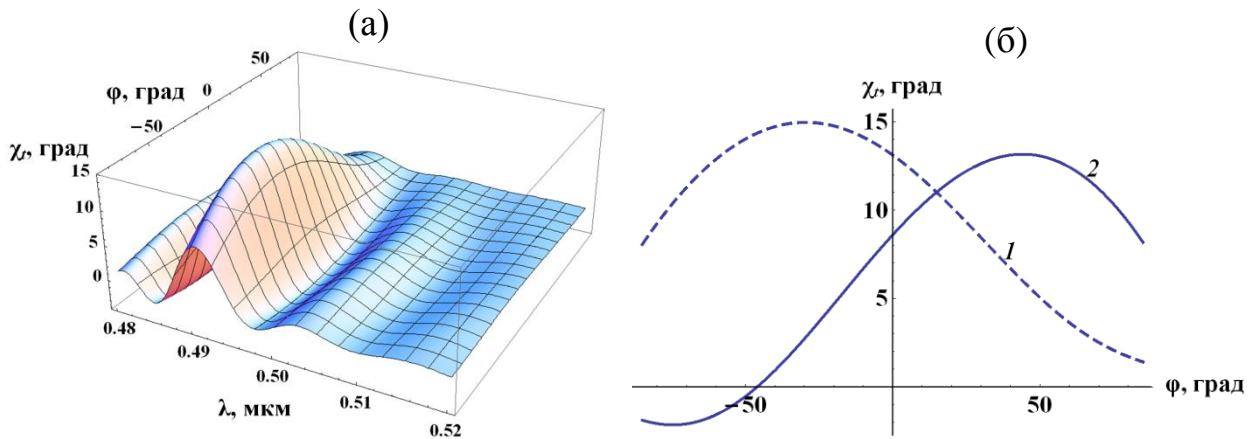
Для кристалла класса  $\bar{4}2m$  есть только одна независимая компонента тензора гирации, при  $\psi' = 0$  получаем  $\alpha_{12} = 0$ , а  $\alpha_{11}$  можно вычислить по формулам (2.47), (2.48).

Таким образом, получено, что в кристаллах классов  $\bar{4}2m$  (рис. 2.14, 2.15) и  $\bar{4}$  (рис. 2.16) азимуты поляризации и эллиптичности прошедшего света в общем случае различны при положительных и отрицательных углах падения.

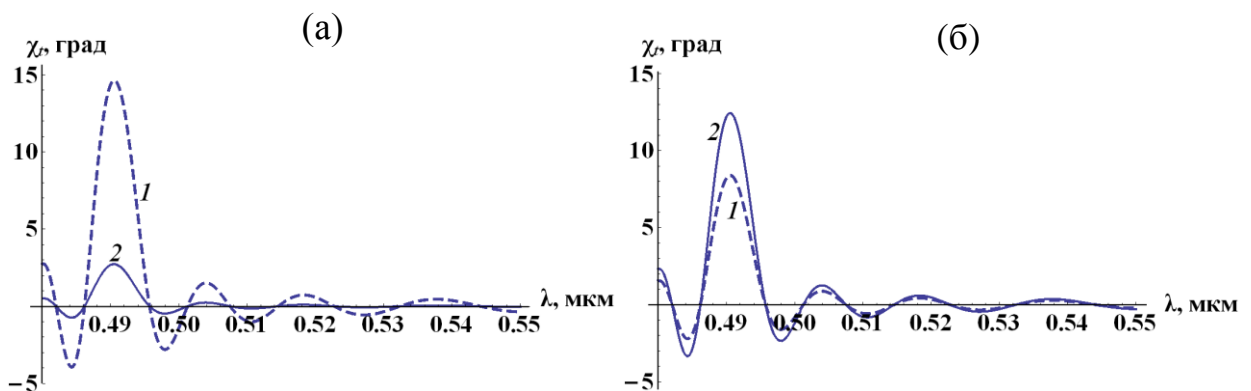
Проявление оптической активности в районе изотропной точки. В некоторых кристаллах может присутствовать изотропная точка: при определенной длине волны показатели преломления обыкновенной и необыкновенной волн совпадают. Именно в таких кристаллах Хобден обнаружил оптическую активность для классов  $\bar{4}2m$  ( $\text{AgGaS}_2$ , [79]) и  $\bar{4}$  ( $\text{CdGa}_2\text{S}_4$ , [80]). Теоретически оптически активные кристаллы с изотропной точкой подробно рассмотрены в работах Сердюкова [45, 83, 84].

Рассмотрим азимуты поляризации  $\chi_t$  прошедшего света в кристаллах классов  $\bar{4}2m$  и  $\bar{4}$  при наличии изотропной точки. На рис. 2.17а показана зависимость  $\chi_t(\varphi, \lambda)$  для кристалла  $\text{CdGa}_2\text{S}_4$  класса  $\bar{4}$  для пластинки, вырезанной параллельно направлению  $[010]$  ( $\psi' = 90^\circ$ ), на рис. 2.17б – зависимости  $\chi_t(\varphi)$  в изотропной точке ( $\lambda = 0.4907$  мкм) при  $\psi' = 90^\circ$  и  $\psi' = 45^\circ$ . Используемые при расчетах дисперсии показателей преломления и величин  $\alpha_{11}$ ,  $\alpha_{12}$  кристалла

$\text{CdGa}_2\text{S}_4$  взяты из [85]. Вращение плоскости поляризации света в изотропной точке  $\rho = 13.11$  град/мм при распространении света в направлении [100] и  $\rho = 8.60$  град/мм при распространении света в направлении [110] [80, 85]. Величина  $\chi_t(\varphi)$  в изотропной точке достаточно велика, при этом  $K_t(\varphi)$  стремится к нулю. Зависимости  $\chi_t(\lambda)$  (рис. 2.18) имеют пик в окрестности изотропной точки, но высота этого пика отличается для положительных и отрицательных углов падения света (рис. 2.18а, 2.18б).



**Рис. 2.17.** Зависимость  $\chi_t(\varphi, \lambda)$  для кристалла  $\text{CdGa}_2\text{S}_4$  класса  $\bar{4}$ , имеющего изотропную точку, для пластинки, вырезанной параллельно направлению [010] ( $\psi' = 90^\circ$ ) (а); зависимость  $\chi_t(\varphi)$  в изотропной точке  $\lambda = 0.4907$  мкм при  $\psi' = 90^\circ$  (кривая 1) и  $\psi' = 45^\circ$  (кривая 2) (б);  $d = 1000$  мкм,  $n_i = 1$ ,  $n_t = 1$ .



**Рис. 2.18.** Зависимости  $\chi_t(\lambda)$  при наличии изотропной точки для кристалла  $\text{CdGa}_2\text{S}_4$  (класс  $\bar{4}$ ) при углах падения света  $\varphi = -30^\circ$  (а) и  $\varphi = 30^\circ$  (б). 1 –  $\psi' = 90^\circ$ , 2 –  $\psi' = 45^\circ$ ;  $d = 1000$  мкм,  $n_i = 1$ ,  $n_t = 1$ .

## 2.4. Заключение

Получены аналитические выражения для азимутов поляризации  $\chi_{r,t}$  и эллиптичностей  $K_{r,t}$  отраженного ( $r$ ) и прошедшего ( $t$ ) света в зависимости от угла падения  $\varphi$  для оптически активных одноосных кристаллов с учетом и симметричной, и антисимметричной частей тензора гирации  $\alpha$ .

Проведено сравнение величин  $\chi_{r,t}$  и  $K_{r,t}$ , рассчитанных для кристаллов классов 3, 4, 6 (тензор гирации имеет симметричную и антисимметричную части), 32, 422, 622 (тензор гирации симметричен) и  $3m$ ,  $4mm$ ,  $6mm$  (тензор гирации антисимметричен). При  $p$ -поляризации падающего света и углах падения, близких к углу Брюстера, антисимметричная часть  $\alpha_{12}$  тензора гирации  $\alpha$  вносит заметный вклад в величины азимута поляризации  $\chi_r$  и эллиптичности  $K_r$  отраженного света. Также влияние  $\alpha_{12}$  заметно, если показатель преломления внешней среды близок к показателям преломления кристалла. Для пластинки, вырезанной параллельно оптической оси, при наличии антисимметричной части тензора гирации азимуты поляризации и эллиптичности отраженного и прошедшего света отличаются при положительных и отрицательных углах падения света.

Рассчитаны величины  $\chi_{r,t}$  и  $K_{r,t}$  для кристаллов классов  $\bar{4}2m$  и  $\bar{4}$  (тензор гирации симметричен, но имеет необычный вид). В случае класса  $\bar{4}2m$  зависимости  $\chi_{r,t}$  и  $K_{r,t}$  от угла падения для пластинки, вырезанной параллельно оптической оси, имеют принципиально разный вид при разной ориентации осей 2-го порядка и плоскостей симметрии относительно поверхности пластинки. Если пластинка вырезана параллельно одной из осей симметрии 2-го порядка, то величины  $\chi_{r,t}$  и  $K_{r,t}$  не меняются при смене знака угла падения. Если пластинка параллельна одной из плоскостей симметрии, то значения  $\chi_{r,t}$  и  $K_{r,t}$  при положительных и отрицательных углах падения противоположны. В остальных случаях  $\chi_{r,t}$  и  $K_{r,t}$  различаются по модулю при смене знака угла падения. Для кристалла класса  $\bar{4}$  возможны все эти варианты при разной ориентации пластинки относительно кристаллографических направлений  $[100]$  и  $[010]$ . В изотропной точке величины  $\chi_r$  различны при положительных и отрицательных углах падения.



### ГЛАВА 3

## ПОГЛОЩАЮЩИЕ НИЗКОСИММЕТРИЧНЫЕ КРИСТАЛЛЫ С РАЗНЫМ КОЛИЧЕСТВОМ ОПТИЧЕСКИХ ОСЕЙ

В работах Ф.И. Федорова [6, 7] предсказано, что поглощающие низкосимметричные кристаллы могут иметь разное число и тип оптических осей. В общем случае такой кристалл имеет четыре круговые оптические оси, а все остальные варианты возникают при выполнении определенных соотношений между компонентами комплексного тензора диэлектрической проницаемости. Эти соотношения приведены в [6, 7]; аналитическое выражение для тензора диэлектрической проницаемости есть только для одного из рассмотренных вариантов. Исследования поглощающих низкосимметричных кристаллов с разным числом оптических осей были продолжены в работах А.М. Гончаренко [38–40], в которых рассмотрены сечения поверхностей рефракции и абсорбции этих кристаллов.

В настоящей главе будут рассмотрены некоторые ранее не изученные особенности поглощающих низкосимметричных кристаллов с разным количеством оптических осей и показано различие между этими кристаллами. Представленные далее результаты опубликованы в работах [112–116].

Для обоснования полученных результатов приведем кратко необходимые сведения, изложенные в [6, 38].

### 3.1. Оптические оси в поглощающих кристаллах

В низкосимметричном поглощающем кристалле обратный тензор диэлектрической проницаемости  $\varepsilon^{-1}$  имеет вид [6, 7]:

$$\varepsilon^{-1} = a + b(\mathbf{c}' \cdot \mathbf{c}'' + \mathbf{c}'' \cdot \mathbf{c}'), \quad \mathbf{c}' = \{c'_1, c'_2, c'_3\}, \quad \mathbf{c}'' = \{c''_1, c''_2, c''_3\}, \quad (3.1)$$

где  $\mathbf{c}' \cdot \mathbf{c}''$  – диада [6, 36],  $\mathbf{c}'$ ,  $\mathbf{c}''$  – комплексные векторы, определяющие положения оптических осей кристалла.

Обозначив компоненты тензора  $\varepsilon^{-1}$  через  $\beta_{ij}$ , запишем систему уравнений (3.1) в развернутом виде

$$\varepsilon^{-1} = \begin{pmatrix} \beta_{11} & \beta_{12} & \beta_{13} \\ \beta_{12} & \beta_{22} & \beta_{23} \\ \beta_{13} & \beta_{23} & \beta_{33} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a + 2bc'_1 c''_1 & b(c'_1 c''_2 + c'_2 c''_1) & b(c'_1 c''_3 + c'_3 c''_1) \\ b(c'_1 c''_2 + c'_2 c''_1) & a + 2bc'_2 c''_2 & b(c'_2 c''_3 + c'_3 c''_2) \\ b(c'_1 c''_3 + c'_3 c''_1) & b(c'_2 c''_3 + c'_3 c''_2) & a + 2bc'_3 c''_3 \end{pmatrix}. \quad (3.2)$$

Направляющие векторы  $\mathbf{n}_{\pm}$  оптических осей находятся из соотношения:

$$\mathbf{n}_{\pm} = \frac{\sqrt{(\mathbf{c}^*)^2} \mathbf{c} + \sqrt{\mathbf{c}^2} \mathbf{c}^* \pm i \cdot [\mathbf{c} \mathbf{c}^*]}{|\mathbf{c}|^2 + |\mathbf{c}^2|}. \quad (3.3)$$

Оптические оси  $\mathbf{n}_{\pm}$ , отвечающие одному и тому же вектору  $\mathbf{c}$  ( $\mathbf{c}'$  или  $\mathbf{c}''$ ), называются сопряженными оптическими осями. Ориентация оптических осей в общем случае поглощающего кристалла рассматривалась в [117].

В прозрачном низкосимметричном кристалле всегда две оптические оси; векторы  $\mathbf{c}'$ ,  $\mathbf{c}''$  вещественны и совпадают по направлению с оптическими осями. В поглощающем низкосимметричном кристалле в общем случае каждый из векторов  $\mathbf{c}'$ ,  $\mathbf{c}''$  определяет две оптические оси; таким образом, кристалл имеет четыре оптические оси, вдоль каждой из которых распространяются не две, а одна волна с круговой поляризацией. В отдельных случаях, рассматриваемых в этом разделе, количество оптических осей и состояние поляризации распространяющихся вдоль них собственных волн может быть другим, оно зависит от вида комплексных векторов  $\mathbf{c}'$  и  $\mathbf{c}''$ .

Оптическая ось называется круговой, если при распространении света в направлении этой оси имеет место определенная круговая поляризация волны; в направлении изотропной оптической оси может распространяться волна любой поляризации.

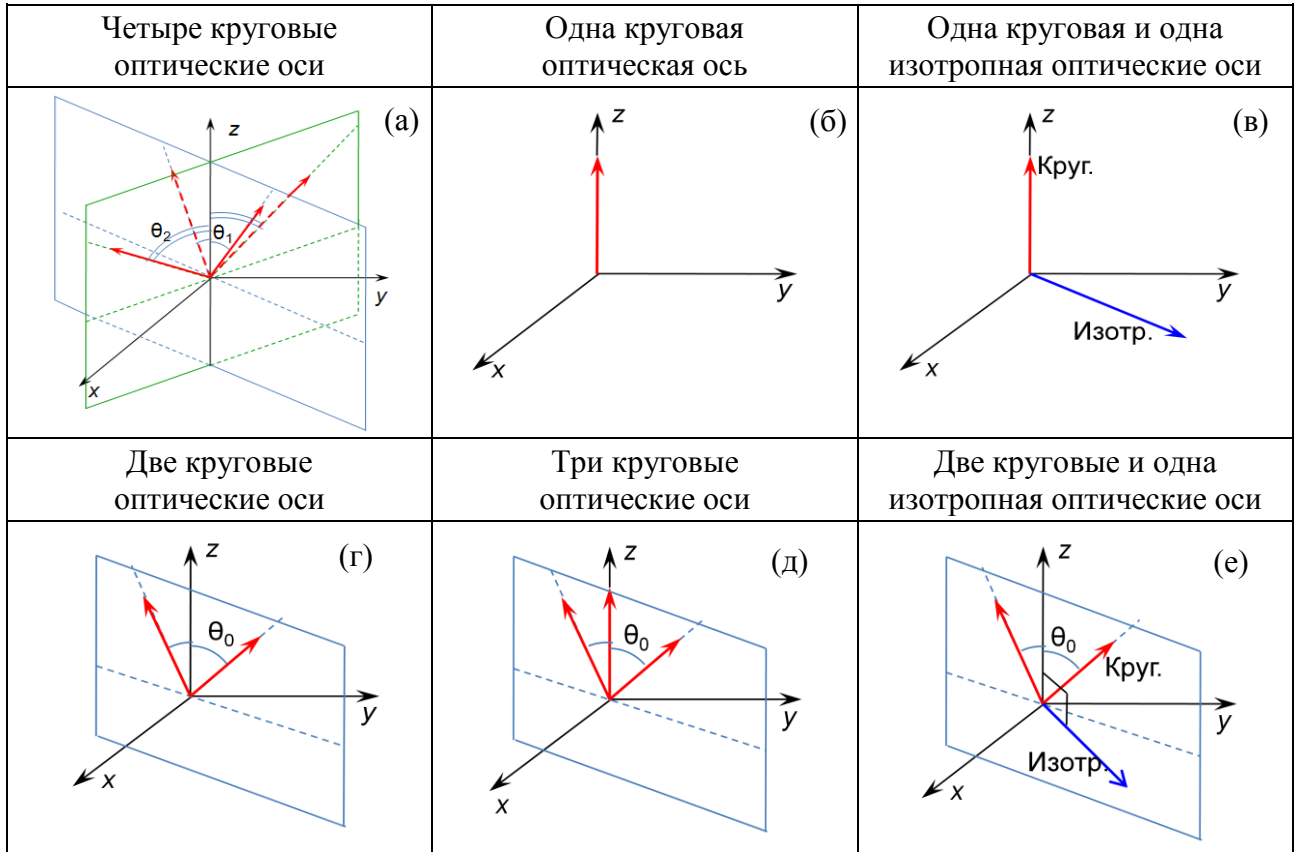
Круговые оптические оси в поглощающих кристаллах отличаются от всех других направлений тем, что им соответствует единственное возможное состояние поляризации. При этом в любых направлениях, включая направления круговых оптических осей, распространяются две линейно независимые волны. Вдоль круговой оптической оси, помимо собственной волны с круговой поляризацией определенного знака, также распространяется особая волна, называемая волной Фохта. Поляризация волны Фохта меняется в зависимости от

глубины проникновения в кристалл; на верхней границе ее поляризация соответствует поляризации падающей волны, а при увеличении глубины асимптотически приближается к круговой поляризации того же знака, что и поляризация собственной волны [7, 118]. В данной работе волны Фохта рассматривать не будем.

Вектор  $\mathbf{A}$  называется линейным, если  $[\mathbf{A}\mathbf{A}^*] = 0$ ; круговым, если  $\mathbf{A}^2 = 0$ ; эллиптическим, если  $[\mathbf{A}\mathbf{A}^*] \neq 0$  и  $\mathbf{A}^2 \neq 0$  [6].

В общем случае векторы  $\mathbf{c}'$ ,  $\mathbf{c}''$  – эллиптические и каждому из них соответствуют две круговые оптические оси. Из (3.3) следует, что круговому вектору  $\mathbf{c}$  соответствует только одна круговая оптическая ось ( $\mathbf{n}_+ = -\mathbf{n}_-$  – круговой вектор), а линейному вектору  $\mathbf{c}$  – одна изотропная оптическая ось ( $\mathbf{n}_+ = \mathbf{n}_-$  – изотропный вектор).

В ромбических поглощающих кристаллах возможно существование или четырех круговых, или двух изотропных оптических осей. В моноклинных и триклинных поглощающих кристаллах возможно существование шести разных случаев, отличающихся количеством и типом оптических осей [6]. Расположение оптических осей для моноклинных поглощающих кристаллов показано на рис. 3.1.



**Рис. 3.1.** Расположение оптических осей в моноклинных поглощающих кристаллах. Ось 2 (или перпендикуляр к плоскости  $m$ ) параллельна оси  $Z$ .

### 3.2. Поверхности рефракции и абсорбции поглощающих кристаллов

В [38–40] изучены поверхности рефракции и абсорбции поглощающих кристаллов. Вектора рефракции  $\mathbf{r}_n$  и абсорбции  $\mathbf{r}_\alpha$  волн в кристалле определяются соответственно из выражений:

$$\mathbf{r}_n = n\mathbf{n}, \quad \mathbf{r}_\alpha = \alpha\mathbf{n}, \quad (3.4)$$

где  $n$  – показатель преломления,  $\alpha$  – коэффициент поглощения,  $\mathbf{n}$  – волновая нормаль. При изменении направления волновой нормали концы векторов  $\mathbf{r}_n$  и  $\mathbf{r}_\alpha$  описывают поверхности, называемые поверхностями рефракции и абсорбции.

Для однородных плоских волн ( $\mathbf{m} = N\mathbf{n}$ ,  $\mathbf{n}$  – действительный вектор,  $N = n + i\alpha$ ) выражение для комплексного показателя преломления  $N$  записывается в виде [38]:

$$1/N_{\pm}^2 = a + b\mathbf{d}'\mathbf{d}'' \pm b\sqrt{\mathbf{d}'^2\mathbf{d}''^2}, \quad (3.5)$$

где  $\mathbf{d}' = [nc']$ ,  $\mathbf{d}'' = [nc'']$ .

Если обозначить  $p = \text{Re}(1/N_{\pm}^2)$ ,  $q = \text{Im}(1/N_{\pm}^2)$ , то получим [38]:

$$n^2 = \frac{\sqrt{p^2 + q^2} + p}{2(p^2 + q^2)}, \quad \kappa^2 = \frac{\sqrt{p^2 + q^2} - p}{2(p^2 + q^2)}. \quad (3.6)$$

Рассмотрим сечение поверхностей рефракции и абсорбции плоскостями, содержащими оптические оси, для общего случая поглощающего моноклинного или ромбического кристалла с четырьмя круговыми оптическими осями. Из (3.3) видно, что сопряженные оптические оси лежат в одной плоскости с осью  $Z$ . Поэтому всегда можно выбрать систему координат так, чтобы одна из пар сопряженных оптических осей лежала, например, в плоскости  $XOZ$ . Чтобы найти сечение, содержащее две сопряженные оптические оси, поворачиваем кристалл вокруг оси  $Z$  так, чтобы нужная пара осей оказалась в плоскости  $XOZ$ , и рассматриваем сечение этой плоскостью. Тогда, обозначая

$$\mathbf{n} = \{\cos\varphi, 0, \sin\varphi\}, \quad (3.7)$$

и, используя (3.1, 3.5), для показателей преломления получаем:

$$1/N_{\pm}^2 = (\beta_{22} + \beta_{33})/2 + (\beta_{11} - \beta_{33})\sin^2\varphi/2 \pm \sqrt{[\beta_{22} - \beta_{33} - (\beta_{11} - \beta_{33})\sin^2\varphi]^2/4 + \beta_{12}^2\sin^2\varphi}. \quad (3.8)$$

Подставляя формулы (3.8) в (3.6), получим выражения в полярных координатах для сечений поверхностей рефракции и абсорбции плоскостью  $XOZ$ .

### 3.3. Особенности распространения света в кристаллах с разным числом оптических осей

В общем случае моноклинный или триклинный поглощающий кристалл, также как и ромбический, имеет четыре круговые оптические оси. Но при определенном виде комплексного тензора диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  число оптических осей может быть другим.

В ромбических поглощающих кристаллах возможно существование либо четырех круговых, либо двух изотропных оптических осей.

В моноклинных и триклинных поглощающих кристаллах возможны шесть разных случаев количества и типа оптических осей:

четыре круговые оптические оси;

одна круговая оптическая ось в моноклинном и одна изотропная в триклинном кристалле;

две круговые оптические оси;

три круговые оптические оси;

одна изотропная и одна круговая оптические оси;

одна изотропная и две круговые оптические оси.

Вид тензора  $\epsilon$ , необходимый для реализации указанных частных случаев поглощающих низкосимметричных кристаллов, известен только для ромбического кристалла с двумя изотропными оптическими осями и для моноклинного кристалла с одной круговой оптической осью [6]. В настоящей главе получены аналитические выражения для компонент тензоров диэлектрической проницаемости в тех случаях, когда моноклинный или триклинный поглощающий кристалл имеют меньше четырех оптических осей.

Для нахождения вида тензора  $\epsilon$  использована система уравнений (3.2) и выведенные в [6] ограничения на вид комплексных векторов  $\mathbf{c}'$ ,  $\mathbf{c}''$ . Более наглядные соотношения получаются для обратного тензора диэлектрической проницаемости ( $\epsilon^{-1}$ ). Вид тензора  $\epsilon^{-1}$  для всех случаев приведен в табл. 3.1 (для кристалла с одной круговой оптической осью приведен тензор  $\epsilon$ , а  $\epsilon^{-1}$  записывается в аналогичном виде).

Для исследования различия между этими кристаллами интересно изучить эллиптичности их собственных волн. Поляризация собственных волн в поглощающих ромбических кристаллах подробно изучена в [67–69]; для моноклинных и триклинных кристаллов подобные исследования не проводились.

С помощью метода Берремана по программе Wolfram Mathematica 7.0 проведен расчет векторов электрического поля собственных волн для разных случаев поглощающих низкосимметричных кристаллов. По формуле (1.19) рассчитаны эллиптичности собственных волн при косом падении света на кристалл. На рис. 3.2 в цилиндрической системе координат приведены зависимости эллиптичностей  $s$  собственных волн от угла падения  $\varphi$  и угла

поворота  $\phi$  кристалла вокруг оси  $Z$ ; угол  $\phi$  отсчитывается вдоль радиуса горизонтального сечения фигуры, а  $\phi$  – как поворот этого радиуса. На рисунках видны точки выхода оптических осей: в этих точках эллиптичность собственных волн имеет максимум или минимум и равна  $\pm 1$ .

Используя дифференциальную матрицу  $\Delta$ , применяемую в методе Берремана, и формулы (1.17), (1.18), получены аналитические выражения для эллиптичностей собственных волн при нормальном падении света. Результаты расчетов представлены в табл. 3.2.

Также интересно рассмотреть некоторые характеристики света, прошедшего через такой кристалл. Вычислены эллиптичности  $K_t$  прошедшего света при падении на кристалл волны правой или левой круговой поляризации (рис. 3.3).

По формуле (3.8) вычислены сечения поверхностей рефракции и абсорбции плоскостями, содержащими оптические оси (рис. 3.4). Для некоторых из рассматриваемых случаев сечения поверхностей рефракции и абсорбции рассчитаны в работах Гончаренко [38–40]. На таких графиках хорошо видны оптические оси, поэтому они приведены для иллюстрации для всех рассматриваемых случаев моноклинных и триклинных поглощающих кристаллов.

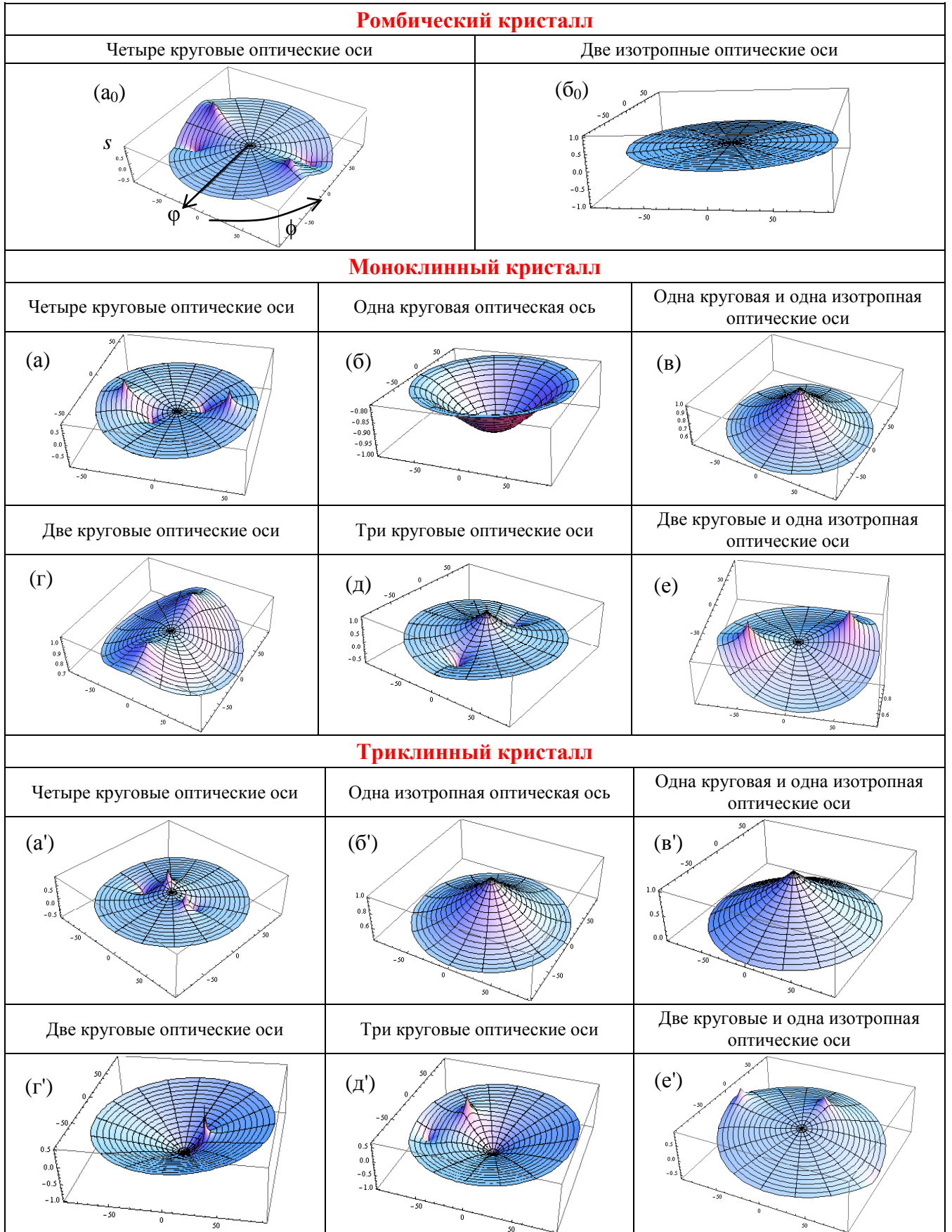
Далее рассмотрим более подробно полученные результаты отдельно для ромбических, моноклинных и триклинных кристаллов.

**Таблица 3.1.** Возможные случаи количества и типа оптических осей в поглощающих низкосимметричных кристаллах и вид тензора  $\varepsilon^{-1}$  для этих кристаллов ( $\alpha, \gamma, \eta, \delta$  – в общем случае комплексные числа).

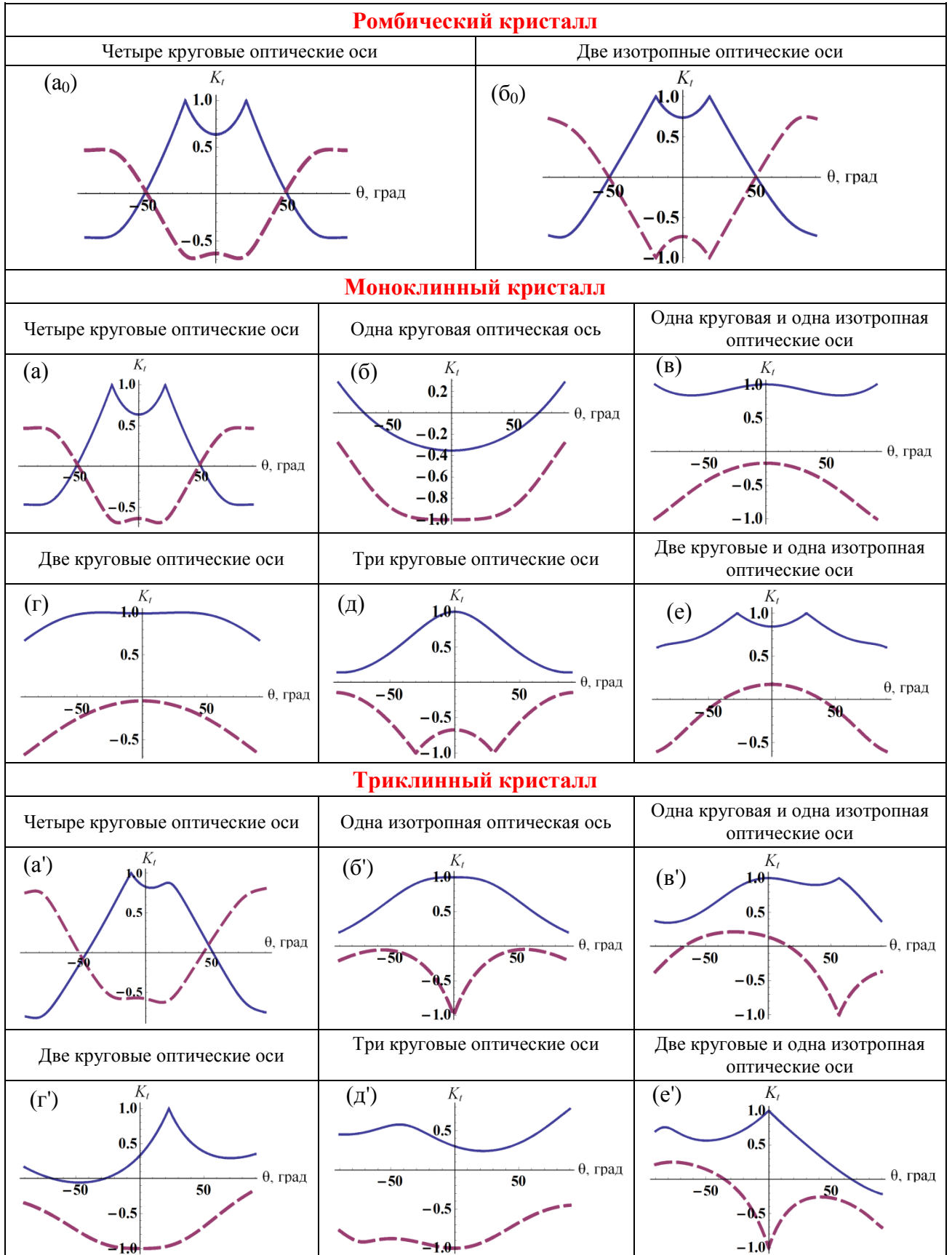
<b>Ромбический кристалл</b>	
<b>Четыре круговые оптические оси</b> $\mathbf{c}', \mathbf{c}''$ – эллиптические	<b>Две изотропные оптические оси</b> $\mathbf{c}', \mathbf{c}''$ – линейные
$\varepsilon^{-1} = \begin{pmatrix} \alpha & 0 & 0 \\ 0 & \gamma & 0 \\ 0 & 0 & \delta \end{pmatrix}, \quad \frac{\delta - \alpha}{\alpha - \gamma} \neq \left( \frac{\delta - \alpha}{\alpha - \gamma} \right)^*$	$\varepsilon^{-1} = \begin{pmatrix} \alpha & 0 & 0 \\ 0 & \gamma & 0 \\ 0 & 0 & \delta \end{pmatrix}, \quad \frac{\delta - \alpha}{\alpha - \gamma} = \left( \frac{\delta - \alpha}{\alpha - \gamma} \right)^*$
<b>Моноклинный кристалл</b> $Z \parallel 2$ или $Z \perp m$	<b>Триклинный кристалл</b>
<b>Четыре круговые оптические оси</b> $\mathbf{c}', \mathbf{c}''$ – различны и эллиптические	
<i><math>\varepsilon</math> приводится к диагональному виду</i>	
$\varepsilon^{-1} = \begin{pmatrix} \alpha + \delta & \gamma & 0 \\ \gamma & \alpha + \eta\delta & 0 \\ 0 & 0 & \alpha \end{pmatrix}$	$\varepsilon$ и $\varepsilon^{-1}$ имеют общий вид
<b>Одна круговая оптическая ось</b> $\mathbf{c}' = \mathbf{c}'' = \mathbf{c}$ , $\mathbf{c}$ – круговой вектор	<b>Одна изотропная оптическая ось</b> $\mathbf{c}'$ – круговой вектор, $\mathbf{c}''$ – линейный, $\mathbf{c}'\mathbf{c}'' = 0$
<i><math>\varepsilon</math> не приводится к диагональному виду</i>	
$Z \parallel$ круговой оптической оси $\varepsilon = \begin{pmatrix} \alpha - \gamma & \pm i\gamma & 0 \\ \pm i\gamma & \alpha + \gamma & 0 \\ 0 & 0 & \alpha \end{pmatrix}$ Тензор $\varepsilon^{-1}$ записывается аналогично.	$Z \parallel$ изотропной оптической оси $\varepsilon^{-1} = \begin{pmatrix} \alpha & 0 & \delta \\ 0 & \alpha & \pm i\delta \\ \delta & \pm i\delta & \alpha \end{pmatrix}$
<b>Одна круговая и одна изотропная оптические оси</b>	
<i><math>\varepsilon</math> не приводится к диагональному виду</i>	
$\mathbf{c}'$ – круговой, $\mathbf{c}''$ – линейный	$\mathbf{c}'$ – круговой вектор, $\mathbf{c}''$ – линейный, или $\mathbf{c}''$ – эллиптический, но $\mathbf{c}'\mathbf{c}'' = 0$ .
$Z \parallel$ круговой, $Y \parallel$ изотропной оптической оси $\varepsilon^{-1} = \begin{pmatrix} \alpha & \pm i\gamma/2 & 0 \\ \pm i\gamma/2 & \alpha + \gamma & 0 \\ 0 & 0 & \alpha \end{pmatrix}$	$Z \parallel$ круговой оси, изотропная ось $\parallel YOZ$ $\varepsilon^{-1} = \begin{pmatrix} \alpha & i\gamma/2 & i\gamma\eta \\ i\gamma/2 & \alpha + \gamma & \gamma\eta \\ i\gamma\eta & \gamma\eta & \alpha \end{pmatrix}, \quad \eta = \eta^*$
<b>Две круговые оптические оси</b>	
<i><math>\varepsilon</math> приводится к диагональному виду</i> $\mathbf{c}' = \mathbf{c}'' = \mathbf{c}$ , $\mathbf{c}$ – эллиптический вектор	<i><math>\varepsilon</math> не приводится к диагональному виду</i> $\mathbf{c}'$ – круговой, $\mathbf{c}''$ – эллиптический, $\mathbf{c}'\mathbf{c}'' = 0$
Оптические оси расположены в одной плоскости с осью $Z$ . $\varepsilon^{-1} = \begin{pmatrix} \alpha + \delta & \pm \delta\sqrt{\eta} & 0 \\ \pm \delta\sqrt{\eta} & \alpha + \eta\delta & 0 \\ 0 & 0 & \alpha \end{pmatrix}$	Оптическая ось, отвечающая круговому вектору $\mathbf{c}'$ , параллельна оси $Z$ . $\varepsilon^{-1} = \begin{pmatrix} \alpha - \gamma & i\gamma & i\gamma\eta \\ i\gamma & \alpha + \gamma & \gamma\eta \\ i\gamma\eta & \gamma\eta & \alpha \end{pmatrix}$



<b>Три круговые оптические оси</b>	
<i>ε не приводится к диагональному виду</i>	
<b>с'</b> – круговой, <b>с''</b> – эллиптический	<b>с'</b> – круговой, <b>с''</b> – эллиптический, <b>с'с'' ≠ 0</b>
<p>Все три оптические оси в одной плоскости, одна из них параллельна Z.</p> $\varepsilon^{-1} = \begin{pmatrix} \alpha + \delta & \pm i\delta(1-\eta)/2 & 0 \\ \pm i\delta(1-\eta)/2 & \alpha + \eta\delta & 0 \\ 0 & 0 & \alpha \end{pmatrix}$	<p>Оптическая ось, отвечающая круговому вектору <b>с'</b>, параллельна оси Z.</p> $\varepsilon^{-1} = \begin{pmatrix} \alpha - \eta\gamma & i\gamma(\eta+1)/2 & i\delta \\ i\gamma(\eta+1)/2 & \alpha + \gamma & \delta \\ i\delta & \delta & \alpha \end{pmatrix}, \eta \neq 1$
<b>Две круговые и одна изотропная оптические оси</b>	
<i>ε приводится к диагональному виду</i>	
<b>с'</b> – эллиптический, <b>с''</b> – линейный	<b>с'</b> – эллиптический, <b>с''</b> – линейный, или <b>с'</b> , <b>с''</b> – эллиптические и <b>с'с''* = 0</b> .
<p><math>\varepsilon^{-1}</math> записывается так же, как для случая четырех оптических осей</p>	<p>Z    изотропной оптической оси</p> $\varepsilon^{-1} = \begin{pmatrix} \alpha & 0 & \delta_1 \\ 0 & \alpha & \delta_2 \\ \delta_1 & \delta_2 & \alpha + 2\delta_3 \end{pmatrix}$



**Рис. 3.2.** Зависимость эллиптичностей собственных волн  $s$  от угла падения  $\varphi$  и угла поворота  $\phi$  кристалла вокруг оси  $Z$  в цилиндрической системе координат. Угол  $\varphi$  отсчитывается вдоль радиуса горизонтального сечения фигуры,  $\phi$  – как поворот этого радиуса.



**Рис. 3.3.** Зависимость эллиптичностей прошедшего света  $K_t$  при правой (сплошные линии) и левой (пунктир) круговой поляризации падающего света при нормальном падении от угла  $\theta$  поворота плоскости  $YOZ$  вокруг оси  $X$ , толщина пластинки  $d = 10$  мкм, длина волны  $\lambda = 0.6$  мкм.

На рис. 3.2 и 3.3 использованы следующие значения компонент тензора диэлектрической проницаемости:

для ромбических кристаллов:

$$\mathbf{a0} - \varepsilon_{11} = 2.372 + i 0.0308, \varepsilon_{22} = 2.381 + i 0.0401, \varepsilon_{33} = 2.471 + i 0.0629;$$

$$\mathbf{60} - \varepsilon_{11} = 2.372 + i 0.00308, \varepsilon_{22} = 2.381 + i 0.00401, \varepsilon_{33} = 2.471 + i 0.0135;$$

для моноклинных кристаллов:

$$\mathbf{a} - \varepsilon_{11} = 2.372 + i 0.0331, \varepsilon_{22} = 2.381 + i 0.0378, \varepsilon_{33} = 2.471 + i 0.06288, \varepsilon_{12} = i 0.00403;$$

$$\mathbf{6} - \varepsilon_{11} = 2.47 + i 0.06, \varepsilon_{22} = 2.53 + i 0.04, \varepsilon_{33} = 2.5 + i 0.05, \varepsilon_{12} = 0.01 + i 0.03;$$

$$\mathbf{в} - \varepsilon_{11} = 3.333 + i 0.0445, \varepsilon_{22} = 3.31 + i 0.0548, \varepsilon_{33} = 3.333 + i 0.0444, \varepsilon_{12} = 0.00519 + i 0.0112;$$

$$\mathbf{г} - \varepsilon_{11} = 3.325 + i 0.0499, \varepsilon_{22} = 3.33 + i 0.0299, \varepsilon_{33} = 3.31 + i 0.04, \varepsilon_{12} = -0.01013 + i 0.01236;$$

$$\mathbf{д} - \varepsilon_{11} = 2.471 + i 0.0432, \varepsilon_{22} = 2.465 + i 0.0425, \varepsilon_{33} = 2.51 + i 0.048, \varepsilon_{12} = -0.000357 + i 0.002945;$$

$$\mathbf{е} - \varepsilon_{11} = 3.3 + i 0.034, \varepsilon_{22} = 3.35 + i 0.03, \varepsilon_{33} = 3.35016 + i 0.029998, \varepsilon_{12} = -i 0.023;$$

для триклинных кристаллов:

$$\mathbf{a}' - \varepsilon_{11} = 2.372 + i 0.0223, \varepsilon_{22} = 2.381 + i 0.0268, \varepsilon_{33} = 2.471 + i 0.0359, \varepsilon_{12} = -i 0.00291,$$

$$\varepsilon_{13} = i 0.000115, \varepsilon_{23} = -i 0.00723;$$

$$\mathbf{6}' - \varepsilon_{11} = 2.4999 + i 0.0502, \varepsilon_{22} = 2.5001 + i 0.0498, \varepsilon_{33} = 2.5 + i 0.05, \varepsilon_{12} = -0.00016 - i 0.00012,$$

$$\varepsilon_{13} = 0.01 + i 0.02, \varepsilon_{23} = -0.02 + i 0.01;$$

$$\mathbf{в}' - \varepsilon_{11} = 2.499 + i 0.0501, \varepsilon_{22} = 2.513 + i 0.0127, \varepsilon_{33} = 2.499 + i 0.04998, \varepsilon_{12} = -0.0187 - i 0.00701,$$

$$\varepsilon_{13} = -0.0124 - i 0.00479, \varepsilon_{23} = 0.00479 - i 0.0124;$$

$$\mathbf{г}' - \varepsilon_{11} = 2.493 + i 0.0452, \varepsilon_{22} = 2.505 + i 0.0547, \varepsilon_{33} = 2.499 + i 0.04998, \varepsilon_{12} = -0.0476 + i 0.00611,$$

$$\varepsilon_{13} = -0.0115 + i 0.0152, \varepsilon_{23} = 0.0152 + i 0.0115;$$

$$\mathbf{д}' - \varepsilon_{11} = 2.505 + i 0.0546, \varepsilon_{22} = 2.507 + i 0.0708, \varepsilon_{33} = 2.499 + i 0.04998, \varepsilon_{12} = -0.0081 + i 0.00102,$$

$$\varepsilon_{13} = 0.00466 - i 0.00606, \varepsilon_{23} = -0.00606 - i 0.00466;$$

$$\mathbf{е}' - \varepsilon_{11} = 2.4999 + i 0.0502, \varepsilon_{22} = 2.4998 + i 0.0497, \varepsilon_{33} = 2.456 + i 0.0603,$$

$$\varepsilon_{12} = -0.000246 - i 6.042 \cdot 10^{-6}, \varepsilon_{13} = 0.00973 + i 0.0197, \varepsilon_{23} = -0.0134 + i 0.024.$$

**Таблица 3.2.** Собственные векторы  $\mathbf{u}_i$  матрицы  $\Delta$ , показатели преломления  $n_{1,2}$  и эллиптичности собственных волн  $s$  для низкосимметричных поглощающих кристаллов с разным числом оптических осей. Ориентация кристалла и параметры такие же, как в табл. 3.1;  $\theta$  – угол поворота плоскости  $YOZ$  вокруг  $X$ .

<b>Четыре круговые оптические оси</b>	
<b>Моноклинный кристалл:</b>	
$\begin{pmatrix} \mathbf{u}_1 \\ \mathbf{u}_2 \\ \mathbf{u}_3 \\ \mathbf{u}_4 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -(A + \sqrt{A^2 + 1})/n_1 & A + \sqrt{A^2 + 1} & -1/n_1 & 1 \\ (A + \sqrt{A^2 + 1})/n_1 & A + \sqrt{A^2 + 1} & 1/n_1 & 1 \\ -(A - \sqrt{A^2 + 1})/n_2 & A - \sqrt{A^2 + 1} & -1/n_2 & 1 \\ (A - \sqrt{A^2 + 1})/n_2 & A - \sqrt{A^2 + 1} & 1/n_2 & 1 \end{pmatrix}$	
$n_{1,2} = \sqrt{\frac{2\alpha + \delta(1 + \eta \cos^2 \theta) \mp \sqrt{\delta^2(\eta \cos^2 \theta - 1)^2 + 4\gamma^2 \cos^2 \theta}}{2(\alpha^2 + \alpha\delta + (\delta^2\eta + \alpha\delta\eta - \gamma^2) \cos^2 \theta)}}, \quad s = \text{tg}[\arcsin(\frac{2 \text{Im } A}{ A^2 + 1  +  A ^2 + 1})/2],$	
$A = \delta(1 - \eta \cos^2 \theta)/(2\gamma \cos \theta).$	
<b>Триклинный кристалл:</b>	
Аналитические выражения сложны и не приводятся.	
<b>Одна круговая оптическая ось (моноклинный кристалл)</b>	
$\begin{pmatrix} \mathbf{u}_1 \\ \mathbf{u}_2 \\ \mathbf{u}_3 \\ \mathbf{u}_4 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \mp i \cos \theta / \sqrt{\alpha} & \pm i \cos \theta & -1/\sqrt{\alpha} & 1 \\ \pm i \cos \theta / \sqrt{\alpha} & \pm i \cos \theta & 1/\sqrt{\alpha} & 1 \\ \mp i \sqrt{2\alpha + \gamma - \gamma \cos 2\theta} \sec \theta / (\sqrt{2\alpha}) & \pm i \sec \theta & -\sqrt{2\alpha + \gamma - \gamma \cos 2\theta} / (\sqrt{2\alpha}) & 1 \\ \pm i \sqrt{2\alpha + \gamma - \gamma \cos 2\theta} \sec \theta / (\sqrt{2\alpha}) & \pm i \sec \theta & \sqrt{2\alpha + \gamma - \gamma \cos 2\theta} / (\sqrt{2\alpha}) & 1 \end{pmatrix}$	
$n_1 = \sqrt{\alpha}, n_2 = \frac{\sqrt{2\alpha}}{\sqrt{2\alpha + \gamma - \gamma \cos 2\theta}}, \quad s = \mp \cos \theta.$	
Знаки «+» и «-» соответствуют знакам для тензора $\epsilon$ в табл. 2.1.	
<b>Одна изотропная оптическая ось (триклинный кристалл)</b>	
$\begin{pmatrix} \mathbf{u}_1 \\ \mathbf{u}_2 \\ \mathbf{u}_3 \\ \mathbf{u}_4 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} (i \cos \theta + \sin \theta)/n_1(\theta) & -i \cos \theta - \sin \theta & -1/n_1(\theta) & 1 \\ -(i \cos \theta + \sin \theta)/n_1(\theta) & -i \cos \theta - \sin \theta & 1/n_1(\theta) & 1 \\ (i \cos \theta - \sin \theta)/n_2(\theta) & -i \cos \theta + \sin \theta & -1/n_2(\theta) & 1 \\ -(i \cos \theta - \sin \theta)/n_2(\theta) & -i \cos \theta + \sin \theta & 1/n_2(\theta) & 1 \end{pmatrix}$	
$n_{1,2} = \sqrt{\frac{\cos \theta \mp i \sin \theta}{\alpha \cos \theta \mp i(\alpha \pm \delta) \sin \theta}}, \quad s = \frac{\cos \theta}{1 +  \sin \theta }.$	
При расчетах использован тензор $\epsilon^{-1}$ из табл. 2.1 со знаком «+» Для тензора $\epsilon^{-1}$ со знаком «-» эллиптичность собственных волн отличается знаком.	
<b>Одна круговая и одна изотропная оптические оси</b>	
<b>Моноклинный кристалл:</b>	
$n_{1,2} = \sqrt{\frac{\cos \theta \mp i \sin \theta}{(\alpha + \gamma/2) \cos \theta \mp i \alpha \sin \theta}}.$	
При расчетах использован тензор $\epsilon^{-1}$ из табл. 2.1 со знаком «+».	
Величины $\mathbf{u}_i$ и $s$ имеют тот же вид, что для случая одной изотропной оптической оси.	
<b>Триклинный кристалл:</b>	
$n_{1,2} = \sqrt{\frac{\cos \theta \mp i \sin \theta}{(\alpha + \gamma/2) \cos \theta \mp i(\alpha \mp \delta) \sin \theta}}, \quad \delta = i \gamma \eta$	
Величины $\mathbf{u}_i$ и $s$ имеют тот же вид, что для случая одной изотропной оптической оси.	

**Две круговые оптические оси****Моноклинный кристалл:**

Рассматриваем  $\eta = \eta^*$  и  $\eta < -1$ , тогда обе оптические оси расположены в плоскости  $YOZ$

$$\begin{pmatrix} \mathbf{u}_1 \\ \mathbf{u}_2 \\ \mathbf{u}_3 \\ \mathbf{u}_4 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \pm i\sqrt{|\eta|} \cos\theta / n_1 & \mp i\sqrt{|\eta|} \cos\theta & -1/n_1 & 1 \\ \mp i\sqrt{|\eta|} \cos\theta / n_1 & \mp i\sqrt{|\eta|} \cos\theta & 1/n_1 & 1 \\ \mp 1/(in_2\sqrt{|\eta|} \cos\theta) & \pm 1/(i\sqrt{|\eta|} \cos\theta) & -1/n_2 & 1 \\ \pm 1/(in_2\sqrt{|\eta|} \cos\theta) & \pm 1/(i\sqrt{|\eta|} \cos\theta) & 1/n_2 & 1 \end{pmatrix}, \quad n_1 = \frac{1}{\sqrt{\alpha}}, \quad n_2 = \frac{1}{\sqrt{\alpha + \delta + \delta\eta \cos^2 \theta}},$$

$$s = \pm A, \text{ если } A \leq 1, \text{ или } s = \pm 1/A, \text{ если } A > 1, \quad A = \sqrt{|\eta|} \cos\theta.$$

Знаки «+» и «-» соответствуют знакам для тензора  $\varepsilon$  в табл. 2.1.

Положение оптических осей:  $\theta = \pm \arccos(1/\sqrt{|\eta|})$  ( $k = \pm 1$ ).

**Триклинный кристалл:**

$$\begin{pmatrix} \mathbf{u}_1 \\ \mathbf{u}_2 \\ \mathbf{u}_3 \\ \mathbf{u}_4 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} iA_-/n_1 & -iA_- & -1/n_1 & 1 \\ -iA_-/n_1 & -iA_- & 1/n_1 & 1 \\ iA_+/n_2 & -iA_+ & -1/n_2 & 1 \\ -iA_+/n_2 & -iA_+ & 1/n_2 & 1 \end{pmatrix}, \quad A_{\pm} = -\frac{3 + \cos 2\theta \pm 2\sin \theta \sqrt{\sin \theta (4\eta \cos \theta + \sin \theta - 4\eta^2 \sin \theta)} - 2\eta \sin 2\theta}{4(\cos \theta - \eta \sin \theta)}$$

$$n_{1,2} = \sqrt{\frac{4\alpha - \gamma + \gamma \cos 2\theta \mp 2\gamma \sin \theta \sqrt{\sin \theta (4\eta \cos \theta + \sin \theta - 4\eta^2 \sin \theta)} - 2\gamma \sin 2\theta}{2(2\alpha^2 - \alpha\gamma + \gamma^2\eta^2 + \gamma(\alpha - \gamma\eta^2)\cos 2\theta - 2\alpha\gamma\eta \sin 2\theta)}},$$

Если  $\eta = \eta^*$ , обе круговые оптические оси лежат в плоскости  $YOZ$ , тогда

$$s = A_+, \text{ если } A_+ \leq 1, \text{ или } s = 1/A_+, \text{ если } A_+ > 1.$$

**Три круговые оптические оси****Моноклинный кристалл:**

$$\begin{pmatrix} \mathbf{u}_1 \\ \mathbf{u}_2 \\ \mathbf{u}_3 \\ \mathbf{u}_4 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \pm A_+ / n_1 & \mp A_+ & -1/n_1 & 1 \\ \mp A_+ / n_1 & \mp A_+ & 1/n_1 & 1 \\ \pm A_- / n_2 & \mp A_- & -1/n_2 & 1 \\ \mp A_- / n_2 & \mp A_- & 1/n_2 & 1 \end{pmatrix}, \quad A_{\pm} = \frac{i(\eta \cos^2 \theta - 1) \pm \sin \theta \sqrt{\eta^2 \cos^2 \theta - 1}}{(\eta - 1) \cos \theta}.$$

Знаки «+» и «-» в выражениях для  $\mathbf{u}_i$  соответствуют знакам для тензора  $\varepsilon$  в табл. 2.1.

Если  $\eta = \eta^*$  и  $|\eta| > 1$ , все три оптические оси кристалла лежат в плоскости  $YOZ$ .

$$n_{1,2}(\theta) = \sqrt{\frac{4\alpha + 2\delta(1 + \eta \cos^2 \theta) \mp 2\delta \sin \theta \sqrt{\eta^2 \cos^2 \theta - 1}}{4\alpha^2 + \delta^2(1 + \eta)^2 \cos^2 \theta + 4\alpha\delta(1 + \eta \cos^2 \theta)}}, \quad s = \pm \operatorname{tg}(\arcsin(R)/2),$$

$$R = (\eta \cos^2 \theta - 1)/((\eta - 1) \cos \theta) \text{ при } \cos \theta > 1/|\eta|, \quad R = ((\eta - 1) \cos \theta)/(\eta \cos^2 \theta - 1), \text{ при } \cos \theta < 1/|\eta|.$$

Положения круговых оптических осей:  $\theta = 0, \theta = \pm \arccos(1/|\eta|)$  ( $k = \pm 1$ ).

**Триклинный кристалл:**

Аналитические выражения сложны и не приводятся.

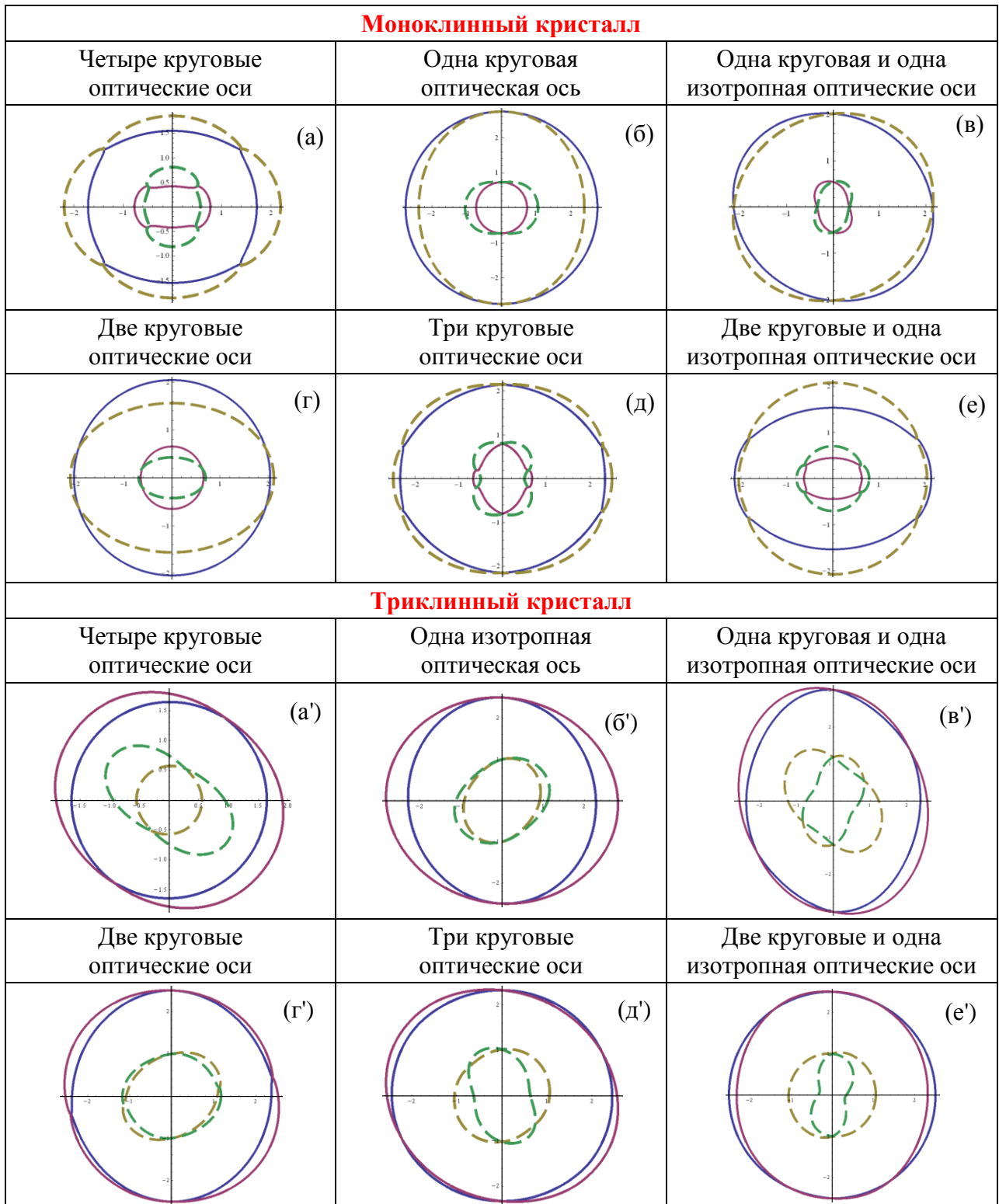
**Две круговые и одна изотропная оптические оси****Моноклинный кристалл:**

Величины  $\mathbf{u}_i$  и  $s$  имеют общий вид, как в случае четырех оптических осей

Если  $\eta$  – чисто мнимая величина, круговые оси расположены в плоскости  $YOZ$

**Триклинный кристалл:**

Аналитические выражения сложны и не приводятся



**Рис. 3.4.** Сечения поверхностей рефракции и абсорбции плоскостью, содержащей оптические оси.

### 3.3.1. Оптические оси в поглощающих ромбических кристаллах

В ромбическом кристалле комплексный тензор диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  всегда приводится к диагональному виду в вещественной ортогональной системе координат. Векторы  $\mathbf{c}'$  и  $\mathbf{c}''$  в формуле (3.1) можно выбрать в любой координатной плоскости системы координат, в которой  $\epsilon$  имеет диагональный вид. Под расположением комплексного вектора  $\mathbf{c}'$  (или  $\mathbf{c}''$ ) в плоскости подразумевается, что его действительная и мнимая части находятся в этой плоскости. Если считать, что  $\mathbf{c}'$  и  $\mathbf{c}''$  расположены в плоскости  $XOY$ , то  $c_3' = c_3'' = 0$  и  $c_1'c_2'' + c_2'c_1'' = 0$  [6]. Векторы  $\mathbf{c}'$ ,  $\mathbf{c}''$  или оба эллиптические, или оба линейные. В первом случае кристалл имеет четыре круговые оптические оси, во втором – две изотропные (табл. 3.1).

Если выбрать систему координат, в которой тензор  $\epsilon$  имеет диагональный вид и для его действительной части  $\epsilon_{11}' < \epsilon_{22}' < \epsilon_{33}'$ , единичные векторы оптических осей можно записать в виде:

$$\begin{aligned} \mathbf{c}_1 &= \{\sin\theta_0\cos\psi_0, \sin\theta_0\sin\psi_0, \cos\theta_0\}, & \mathbf{c}_2 &= \{\sin\theta_0\cos\psi_0, -\sin\theta_0\sin\psi_0, \cos\theta_0\}, & (3.9) \\ \mathbf{c}_3 &= \{-\sin\theta_0\cos\psi_0, \sin\theta_0\sin\psi_0, \cos\theta_0\}, & \mathbf{c}_4 &= \{-\sin\theta_0\cos\psi_0, -\sin\theta_0\sin\psi_0, \cos\theta_0\}. \end{aligned}$$

Здесь  $\theta_0$  – углы между оптическими осями и осью  $Z$ , а  $\psi_0$  – малые углы между проекциями оптических осей на плоскость  $XOY$  и осью  $X$ . Для кристалла с двумя изотропными оптическими осями  $\psi_0 = 0$ .

На рис. 3.2а<sub>0</sub>, 3.2б<sub>0</sub> в цилиндрической системе координат показаны зависимости эллиптичностей собственных волн  $s_1 = s_2 = s$  от угла падения  $\varphi$  и угла  $\phi$  поворота кристалла вокруг оси  $Z$ . Для кристалла с четырьмя круговыми оптическими осями в точках "выхода" оптических осей  $s_1 = s_2 = \pm 1$  (рис. 3.2а<sub>0</sub>). При этом в ромбическом поглощающем кристалле всегда для одной пары сопряженных оптических осей  $s_1 = s_2 = +1$ , а для другой пары  $s_1 = s_2 = -1$ . Для кристалла с двумя изотропными оптическими осями при любых углах  $\phi$  и  $\varphi$  получим  $s_1 = s_2 = 0$  (рис. 3.2б<sub>0</sub>).

На рис. 3.3а<sub>0</sub>, 3.3б<sub>0</sub> показаны зависимости эллиптичностей прошедшего света при нормальном падении волны правой и левой круговой поляризации от



угла  $\theta$  поворота плоскости  $YOZ$  вокруг оси  $X$ . При этом считаем, что две изотропные оптические оси или одна из пар сопряженных круговых оптических осей расположены в плоскости  $YOZ$  (этого всегда можно добиться поворотом кристалла вокруг оси  $Z$ ). При падении света круговой поляризации в направлении любой из сопряженных круговых оптических осей прошедший свет имеет круговую поляризацию только для одного знака поляризации падающего света: для одной пары сопряженных оптических осей для правой круговой поляризации (рис. 3.3а<sub>0</sub>), а для другой пары – для левой. При другом знаке круговой поляризации прошедший свет эллиптически поляризован при любом угле  $\theta$  (рис. 3.3а<sub>0</sub>). При падении света круговой поляризации в направлении любой из изотропных оптических осей прошедший свет также имеет круговую поляризацию; при падении света в других направлениях прошедший свет эллиптически поляризован (рис. 3.3б<sub>0</sub>).

### 3.3.2. Оптические оси в поглощающих моноклинных кристаллах

К моноклинным относятся кристаллы классов  $2$ ,  $m$ ,  $2/m$ . Выберем систему координат так, чтобы ось симметрии  $2$  (или перпендикуляр к плоскости симметрии  $m$ ) была параллельна оси  $Z$ . Тогда тензор  $\varepsilon$  записывается в виде [6]:

$$\varepsilon = \begin{pmatrix} \varepsilon_{11} & \varepsilon_{12} & 0 \\ \varepsilon_{12} & \varepsilon_{22} & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{33} \end{pmatrix}. \quad (3.10)$$

Обратный тензор диэлектрической проницаемости  $\varepsilon^{-1}$  определяется выражением (3.1). Комплексные векторы  $\mathbf{c}'$  и  $\mathbf{c}''$  (т.е. их действительные и мнимые части) лежат в основной плоскости. Под основной плоскостью моноклинного кристалла понимается плоскость симметрии  $m$  или плоскость, перпендикулярная к оси симметрии второго порядка. В рассматриваемом случае основная плоскость совпадает с плоскостью  $XOY$ , поэтому векторы  $\mathbf{c}'$  и  $\mathbf{c}''$  записываются в виде:

$$\mathbf{c}' = \{c'_1, c'_2, 0\}, \quad \mathbf{c}'' = \{c''_1, c''_2, 0\}. \quad (3.11)$$

В общем случае векторы  $\mathbf{c}'$  и  $\mathbf{c}''$  различны и являются эллиптическими; в этом случае кристалл имеет четыре круговые оптические оси. В других случаях

кристалл имеет меньше четырех оптических осей [6]. Возможные варианты таких кристаллов и соответствующий вид векторов  $\mathbf{c}'$  и  $\mathbf{c}''$  приведены в табл. 3.1. Расположение оптических осей показано на рис. 3.1.

Используя систему уравнений (3.2), учитывая (3.10), (3.11) и ограничения на векторы  $\mathbf{c}'$  и  $\mathbf{c}''$  для каждого случая, получим выражения для обратного тензора диэлектрической проницаемости  $\varepsilon^{-1}$  (табл. 3.1). Для линейных и эллиптических векторов  $\mathbf{c}$  (где  $\mathbf{c} = \mathbf{c}'$  или  $\mathbf{c}''$ ) считаем для удобства  $\mathbf{c}^2 = 1$ .

Для расчета эллиптичностей собственных волн при нормальном падении света найдем выражения для собственных значений и собственных векторов дифференциальной матрицы  $\Delta$ . Собственные значения матрицы  $\Delta$  при нормальном падении света имеют вид  $q = \{-n_1, n_1, -n_2, n_2\}$ , где  $n_{1,2}$  – показатели преломления кристалла. Рассчитанные показатели преломления кристалла и собственные векторы  $\mathbf{u}_i = \{E_{xi}, H_{yi}, E_{yi}, -H_{xi}\}$  матрицы  $\Delta$ , соответствующие собственным значениям  $q$ , приведены в табл. 3.2. Для положительных собственных значений соответствующий собственный вектор отвечает преломленным волнам, для отрицательных – волнам, отраженным обратно в кристалл от второй грани [55]. Свет падает в плоскости  $YOZ$ . Угол  $\theta$  соответствует повороту плоскости  $YOZ$  вокруг оси  $X$ ; значение  $\theta = 0$  соответствует случаю, когда ось  $Z$  перпендикулярна основной плоскости кристалла.

Для кристаллов с одной круговой оптической осью и двумя круговыми оптическими осями существуют «обыкновенная» (показатель преломления не зависит от направления распространения света, табл. 3.2) и «необыкновенная» волны [6].

Эллиптичности собственных волн  $s_1 = s_2 = s$  при нормальном падении света в зависимости от угла  $\theta$  вычислены из компонент собственных векторов  $\mathbf{u}_i$  по формуле (1.18). Полученные выражения приведены в табл. 3.2. В направлениях круговых оптических осей  $s = \pm 1$ . Интересным фактом является то, что для кристаллов как с одной круговой оптической осью, так и с одной круговой и одной изотропной оптическими осями эллиптичность собственных волн не

зависит от компонент тензора  $\epsilon$  и определяется только ориентацией волновой нормали относительно круговой оптической оси (табл. 3.2).

Проведен расчет эллиптичностей собственных волн при наклонном падении света на кристалл для всех рассматриваемых случаев моноклинных поглощающих кристаллов. Эллиптичности собственных волн равны:  $s_1 = s_2 = s$ . На рис. 3.2а–3.2е показаны зависимости эллиптичностей собственных волн  $s$  от угла падения  $\varphi$  и угла  $\phi$  поворота кристалла вокруг оси  $Z$ . Точки, в которых  $s = \pm 1$ , соответствуют выходам оптических осей.

Рассчитаны зависимости эллиптичностей  $K_t$  прошедшего света при нормальном падении волны правой и левой круговой поляризации (рис. 3.3а–3.3е) для моноклинного поглощающего кристалла от угла  $\theta$  поворота плоскости  $YOZ$  вокруг оси  $X$ . Система координат выбрана так, что плоскость  $YOZ$  содержит оптическую ось для кристалла с одной круговой оптической осью, обе оптические оси для кристаллов с одной круговой и одной изотропной и двумя круговыми осями, три круговые оси для кристалла с тремя круговыми осями, обе круговые оптические оси для кристалла с двумя круговыми и одной изотропной осями и две из четырех оптических осей для кристалла с четырьмя круговыми оптическими осями. При распространении света в направлении круговой оптической оси для одного знака круговой поляризации падающего света прошедший свет имеет круговую поляризацию того же знака ( $K_t = \pm 1$ ), для другого знака прошедший свет эллиптически поляризован при любых углах  $\theta$  (рис. 3.3а–3.3е). При распространении света в направлении изотропной оптической оси прошедший свет имеет круговую поляризацию того же знака, что и поляризация падающей волны (рис. 3.3в).

Рассчитаны формы поверхностей рефракции и абсорбции для этих кристаллов. Для наглядности при расчетах использовались большие величины поглощения. Численные значения  $\epsilon_{ij}$  не приводим, так как они не влияют на общий вид поверхностей рефракции и абсорбции. На рис. 3.4а–3.4е показаны сечения поверхностей рефракции и абсорбции для моноклинного поглощающего

кристалла плоскостью  $YOZ$  (данная плоскость выбрана так же, как на рис. 3.3а–3.3е). На рисунках видны положения оптических осей.

### 3.3.3. Оптические оси в поглощающих триклинных кристаллах

Для поглощающих триклинных кристаллов (классы  $1, \bar{1}$ ) комплексный тензор диэлектрической проницаемости записывается в общем виде [6]. В общем случае в триклинном поглощающем кристалле, как и в моноклинном и ромбическом, имеется четыре круговые оптические оси. Но также возможно существование кристаллов с одной изотропной оптической осью, двумя или тремя круговыми оптическими осями, или одновременно с одной изотропной и одной или двумя круговыми оптическими осями [6]. В отличие от моноклинного кристалла, в триклинном нет никакой симметрии в расположении оптических осей.

Из системы уравнений (3.2), используя ограничения на векторы  $\mathbf{c}'$  и  $\mathbf{c}''$  для каждого случая, получим выражения для обратного тензора диэлектрической проницаемости  $\varepsilon^{-1}$  (табл. 3.1).

При нормальном падении света рассчитаны собственные значения матрицы  $\Delta$ , которые имеют вид  $q = \{-n_1, n_1, -n_2, n_2\}$ , где  $n_{1,2}$  – показатели преломления кристалла, а также собственные векторы матрицы  $\Delta$  ( $\mathbf{u}_i = \{E_{xi}, H_{yi}, E_{yi}, -H_{xi}\}$ ) в зависимости от угла  $\theta$  поворота плоскости  $YOZ$  вокруг оси  $X$ ; по формуле (1.18) вычислены эллиптичности собственных волн  $s$  (табл. 3.2). Значения  $\theta = 0$  соответствуют положениям оси  $Z$ , приведенным в табл. 3.1. В направлениях круговых оптических осей  $s = \pm 1$ .

Случай одной круговой и одной изотропной оптических осей для триклинного кристалла отличается от соответствующего случая для моноклинного кристалла тем, что круговая и изотропная оптические оси не перпендикулярны друг другу. Если же эти оси совпадут по направлению, получится кристалл с одной изотропной оптической осью. Из табл. 3.2 видно, что эллиптичности собственных волн для этих трех случаев записываются одинаково и не зависят от компонент тензора  $\varepsilon$ .

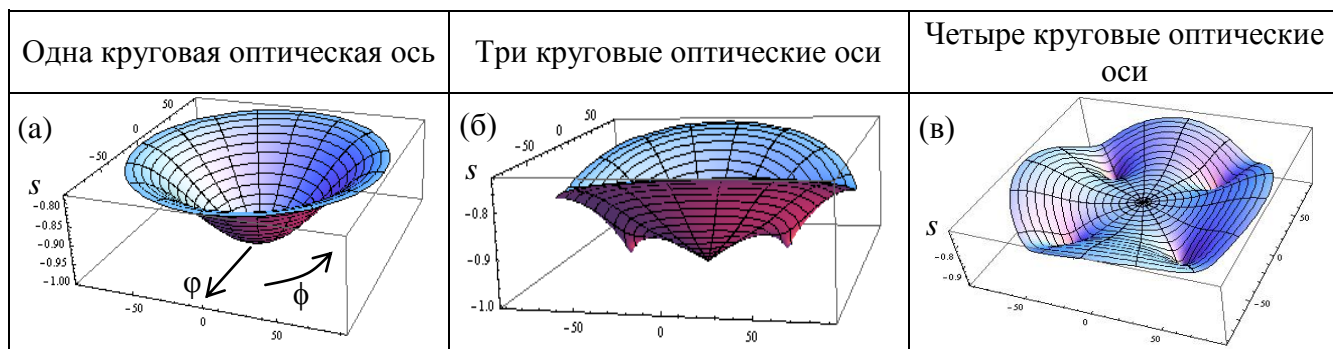
Проведен расчет эллиптичностей собственных волн при наклонном падении света на кристалл для всех случаев триклинных поглощающих кристаллов (рис. 3.2а'–3.2е'). Точки, в которых  $s = \pm 1$ , соответствуют выходам круговых оптических осей. Изотропная оптическая ось видна только на рис. 3.2б' (в начале координат); на рис. 3.2в' и 3.2е' изотропные оси не видны. Видно, что зависимости  $s(\phi, \varphi)$ , соответствующие случаям как одной изотропной оптической оси, так и одной круговой и одной изотропной оптической оси, полностью аналогичны зависимостям  $s(\phi, \varphi)$  для моноклинного кристалла с одной круговой и одной изотропной оптическими осями (рис. 3.2б', 3.2в, 3.2в'). Для триклинного кристалла вид зависимостей  $s(\phi, \varphi)$  в окрестности разных оптических осей может заметно различаться (рис. 3.2г', 3.2д').

На рис. 3.3а'–3.3е' показаны зависимости от угла  $\theta$  эллиптичностей  $K$ , прошедшего света при нормальном падении при правой и левой круговой поляризации падающего света. Система координат выбрана так, что плоскость  $YOZ$  содержит хотя бы одну оптическую ось (для случаев одной круговой и одной изотропной, а также двух круговых оптических осей данная плоскость содержит обе оптические оси). При распространении света в направлении круговой оптической оси прошедший свет имеет круговую поляризацию для одного знака круговой поляризации падающего света и эллиптическую для другого знака (рис. 3.3а', 3.3в'–3.3д'). При распространении света в направлении изотропной оптической оси прошедший свет имеет круговую поляризацию того же знака, что и поляризация падающей волны (рис. 3.3б', 3.3в', 3.3е').

На рис. 3.4а'–3.4е' показаны сечения поверхностей рефракции и абсорбции для триклинного поглощающего кристалла плоскостью  $YOZ$ . На рисунках видны положения оптических осей; они соответствуют линиям, на которых пересекаются обе пары кривых.

### 3.3.4. Переход от случая одной оптической оси в низкосимметричном кристалле к другим случаям

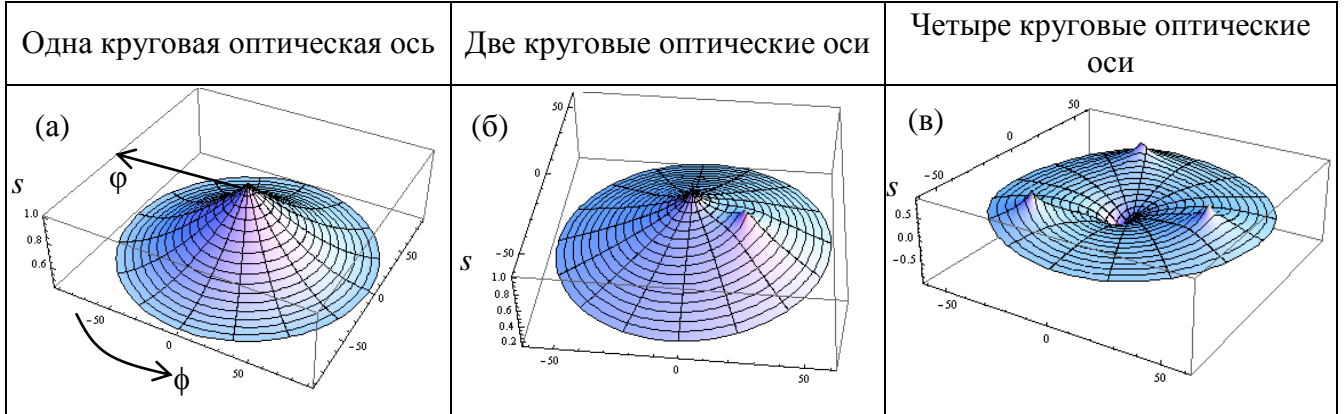
*Моноклинный кристалл.* Для реализации каждого из частных случаев, когда в кристалле меньше четырех оптических осей, необходимо выполнение достаточно строгих ограничений на компоненты тензора диэлектрической проницаемости кристалла  $\epsilon$ . При изменении какой-либо из этих компонент меняется и количество оптических осей. На рис. 3.5 показано, как меняются эллиптичности собственных волн при изменении компонент тензора  $\epsilon$ . На рис. 3.5а, 3.5а' приведен случай одной круговой оптической оси. Если немного изменить компоненту  $\epsilon_{33}$ , одна круговая оптическая ось «расщепляется» на три (рис. 3.5б, 3.5б'). При изменении любой другой компоненты тензора  $\epsilon$  получаются четыре круговые оптические оси (рис. 3.5в, 3.5в'). Следует отметить, что во всех случаях, когда тензор  $\epsilon$  близок к тензору, соответствующему одной круговой оптической оси, эллиптичности собственных волн в направлении всех оптических осей имеют один знак (рис. 3.5б, 3.5в).



**Рис. 3.5.** Изменение эллиптичностей собственных волн при переходе от случая одной круговой оптической оси к трем и четырем круговым оптическим осям.

*Триклинный кристалл.* На рис. 3.6 хорошо видно, как меняется эллиптичность собственных волн при изменении компонент тензора  $\epsilon$ . На рис. 3.6а показана эллиптичность собственных волн для кристалла с одной изотропной оптической осью. Если немного изменить величину  $\epsilon_{33}$ , получим кристалл, имеющий две круговые оптические оси (рис. 3.6б). Если же изменить любую

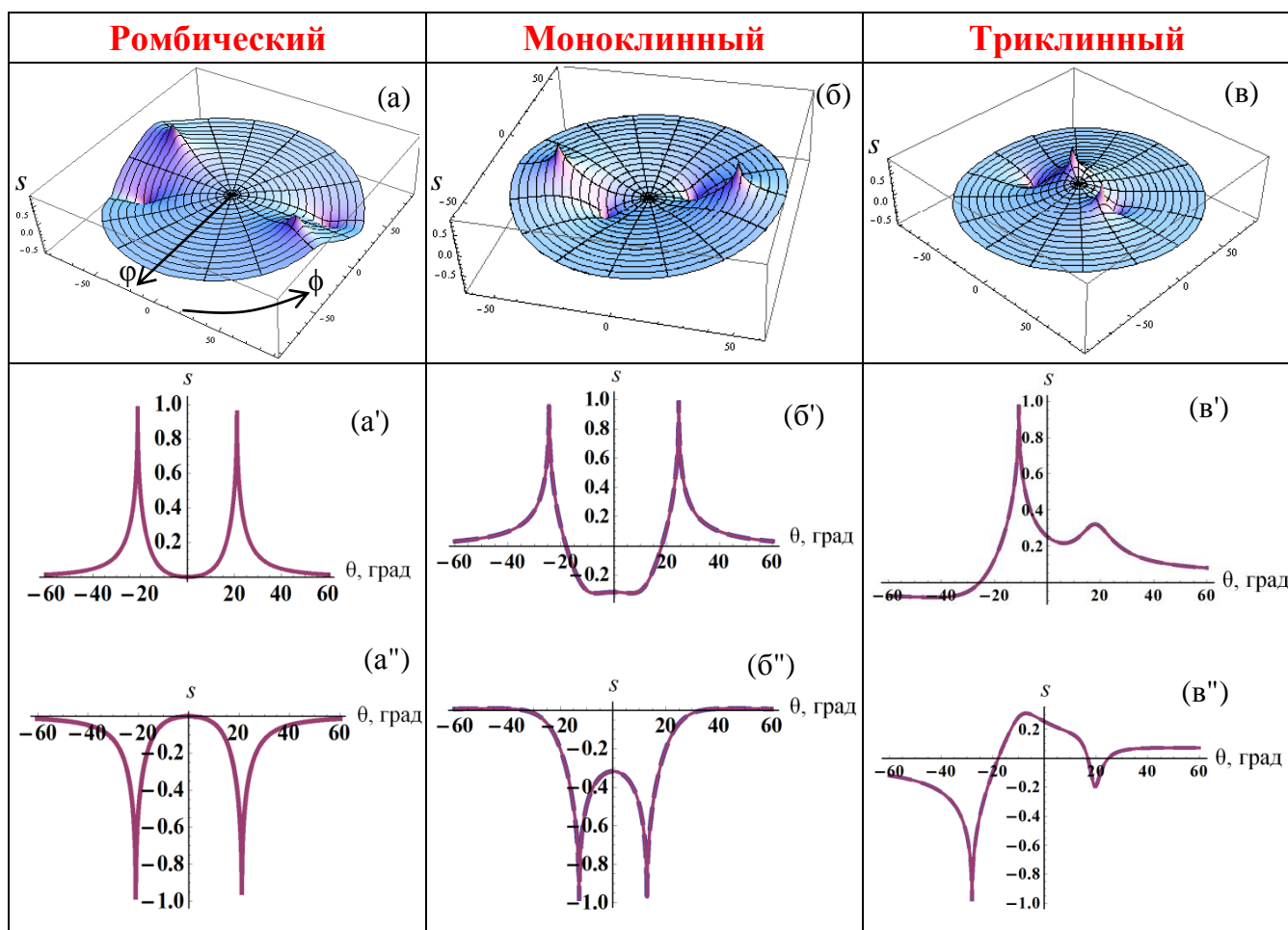
другую компоненту  $\varepsilon$ , получается общий случай четырех круговых оптических осей (рис. 3.6в).



**Рис. 3.6.** Переход от случая одной изотропной оптической оси к случаям двух или четырех круговых оптических осей: а – одна изотропная оптическая ось, б – появление двух круговых оптических осей при изменении  $\varepsilon_{33}$ , в – появление четырех круговых оптических осей при изменении любой компоненты  $\varepsilon$ , кроме  $\varepsilon_{33}$ .

### ***3.3.5. Сравнение ромбических, моноклинных и триклинных поглощающих кристаллов с четырьмя круговыми оптическими осями***

Проведем сравнение эллиптичностей собственных волн, вычисленных для ромбических, моноклинных и триклинных поглощающих кристаллов с четырьмя круговыми оптическими осями (рис. 3.7).



**Рис. 3.7.** а, б, в – Зависимости эллиптичностей собственных волн  $s$  от угла падения  $\varphi$  и угла поворота кристалла  $\phi$  вокруг оси  $Z$  в цилиндрической системе координат; угол  $\varphi$  отсчитывается вдоль радиуса горизонтального сечения фигуры, а  $\phi$  – как угол поворота этого радиуса; а', б', в', а'', б'', в'' – зависимость эллиптичностей собственных волн  $s$  от угла  $\theta$  в плоскостях, содержащих оптические оси; а', б', в' – для «положительных», а'', б'', в'' – для «отрицательных» оптических осей.

На рис. 3.7а, 3.7б, 3.7в приведены зависимости  $s(\varphi, \phi)$  соответственно для ромбического, моноклинного и триклинного поглощающих кристаллов. Максимумы и минимумы  $s(\varphi, \phi)$  соответствуют положениям оптических осей. В ромбическом кристалле оптические оси отклонены на одинаковые углы от оси  $Z$ . В моноклинном кристалле сопряженные оптические оси отклонены на одинаковые углы от оси  $Z$ , но для разных пар сопряженных осей эти углы разные. В триклинном кристалле нет симметрии в расположении оптических осей.

Следует отметить, что в ромбическом кристалле при распространении света в направлении оптических осей для одной пары сопряженных оптических осей  $s =$

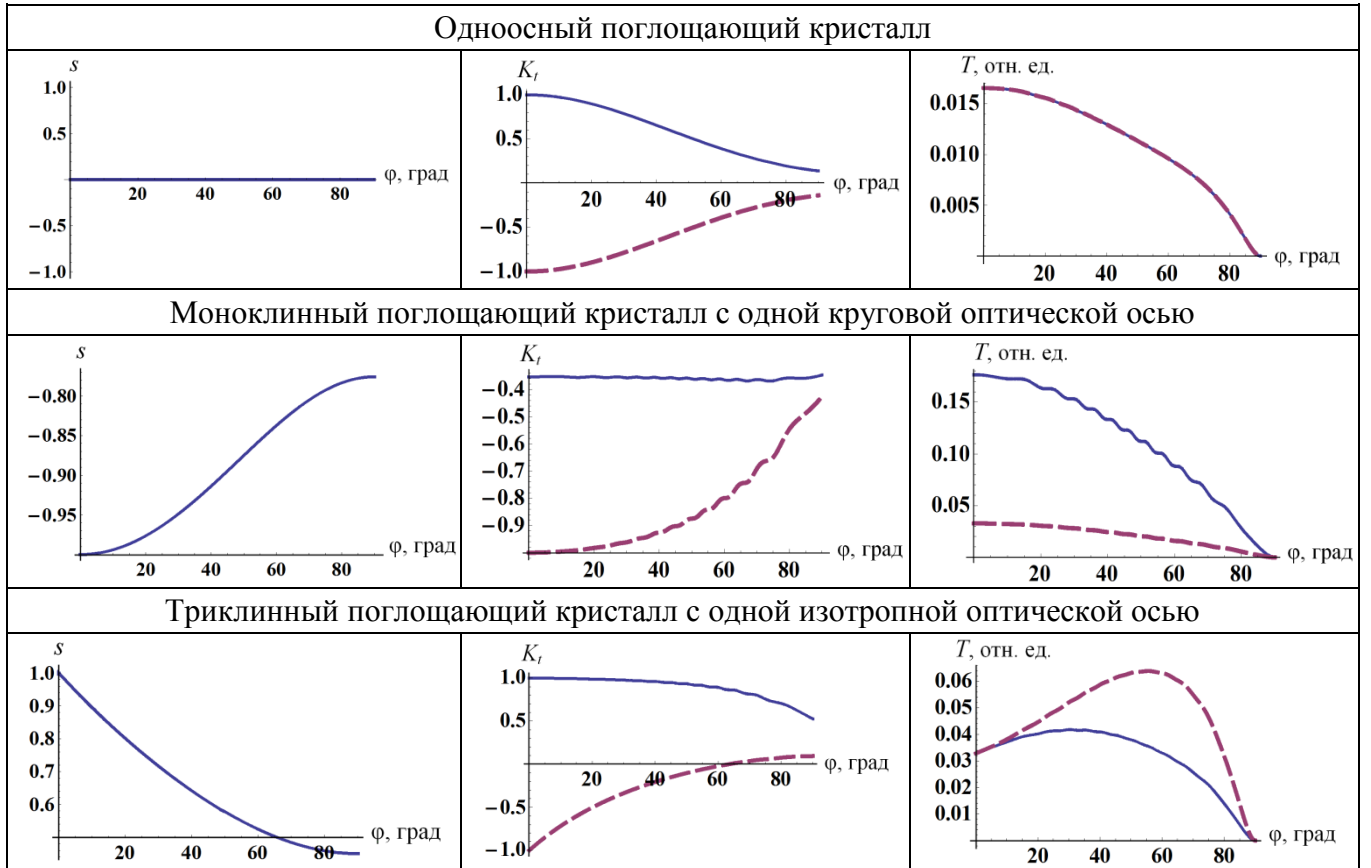


+1, а для другой пары  $s = -1$ . Если назвать знак величины  $s$  «знаком» оптической оси, то можно сказать, что в ромбическом кристалле две «положительные» и две «отрицательные» оптические оси. В моноклинном кристалле также возможны две «положительные» и две «отрицательные» оптические оси, но возможны и четыре оси одного «знака» (рис. 3.5в); при этом «знак» сопряженных оптических осей всегда одинаковый. В триклинном кристалле «знаки» оптических осей могут быть любыми; например, возможны три «положительные» и одна «отрицательная» оптические оси (рис. 3.6в).

На рис. 3.7а', 3.7а", 3.7б', 3.7б" показаны для ромбического и моноклинного кристаллов зависимости  $s(\theta)$  в двух плоскостях, содержащих сопряженные оптические оси. Для ромбического кристалла эти зависимости отличаются только знаком (рис. 3.7а', 3.7а"); для моноклинного кристалла вид кривых разный (рис. 3.7б', 3.7б"). На рис. 3.7в', 3.7в" приведены зависимости  $s(\theta)$  для триклинного кристалла. На этих рисунках видна только одна оптическая ось, так как для триклинного кристалла сопряженные оптические оси не лежат в одной плоскости с осью  $Z$ . Для триклинного кристалла вид зависимостей  $s(\theta)$  в окрестности оптических осей будет разным для всех четырех осей.

### ***3.3.6. Низкосимметричные поглощающие кристаллы с одной оптической осью и их сравнение с обычным одноосным поглощающим кристаллом***

Проведено сравнение некоторых оптических характеристик, вычисленных для одноосного поглощающего кристалла и поглощающего моноклинного и триклинного кристаллов, имеющих только одну оптическую ось (рис. 3.8).



**Рис. 3.8.** Зависимость эллиптичностей собственных волн  $s$  от угла падения  $\varphi$ ; зависимости эллиптичности  $K_t$  и интенсивности  $T$  прошедшего света от угла падения  $\varphi$  при правой (сплошные линии) и левой (пунктир) круговой поляризации падающего света. Оптическая ось параллельная оси  $Z$ .

В одноосном кристалле вдоль оптической оси распространяется одна собственная волна с линейной поляризацией, а эллиптичность собственных волн всегда равна нулю. Эллиптичности прошедшего света при правой и левой круговой поляризации падающего света одинаковы по модулю и противоположны по знаку, а интенсивности прошедшего света равны (рис. 3.8, первая строка). Для моноклинного и триклинного кристаллов с одной оптической осью эллиптичности собственных волн равны между собой, но не равны нулю и равны  $+1$  или  $-1$  при распространении света в направлении оптической оси ( $\varphi = 0$ ). При падении на моноклинный кристалл с одной круговой оптической осью в направлении оптической оси ( $\varphi = 0$ ) света правой и левой круговой поляризации прошедший свет имеет круговую поляризацию только для одной из поляризаций падающего света (на рис. 3.8 – для левой). Для другой круговой поляризации

прошедший свет эллиптически поляризован при любом угле падения  $\varphi$ . Интенсивности прошедшего света при падении на кристалл волны правой и левой круговой поляризации (и одной интенсивности) заметно различаются (рис. 3.8, вторая строка). Для триклинного кристалла с одной изотропной оптической осью при падении света круговой поляризации в направлении оптической оси ( $\varphi = 0$ ) прошедший свет сохраняет поляризацию. При  $\varphi \neq 0$  прошедший свет эллиптически поляризован, но, в отличие от одноосного кристалла, ход кривых разный. Интенсивности прошедшего света при правой и левой круговой поляризации падающего света равны при нормальном падении и заметно различаются для других направлений падающего света (рис. 3.8, третья строка).

### 3.4. Заключение

Проведено исследование поглощающих низкосимметричных кристаллов с разным количеством оптических осей. В триклинных и моноклинных кристаллах возможно существование шести различных случаев числа и типа оптических осей; в ромбических поглощающих кристаллах возможно только два варианта: либо две изотропные, либо четыре круговые оптические оси.

Найдены аналитические выражения для компонент комплексного тензора диэлектрической проницаемости, а также для эллиптичностей собственных волн при нормальном падении света в зависимости от количества оптических осей, существующих в поглощающем моноклинном или триклинном кристалле. Рассчитаны эллиптичности света, прошедшего через пластинку, при правой и левой круговой поляризации падающего света.

Проведено сравнение эллиптичностей собственных волн, а также эллиптичностей и интенсивностей прошедшего света, рассчитанных для моноклинного поглощающего кристалла с одной круговой оптической осью, триклинного кристалла с одной изотропной оптической осью и одноосного поглощающего кристалла.

Таким образом, рассмотрены различные варианты поглощающих низкосимметричных кристаллов, в которых в зависимости от вида комплексного

тензора диэлектрической проницаемости возможно существование разного количества оптических осей. В большинстве таких кристаллов имеется четыре круговые оптические оси. Существование других случаев кажется маловероятным, так как для их реализации необходимы определенные (и достаточно жесткие) соотношения между компонентами комплексного тензора диэлектрической проницаемости. Но, так как существует много композитных материалов, и так как показатели преломления и коэффициенты поглощения кристалла меняются в зависимости от различных параметров и внешних воздействий, можно предположить, что материалы с такими нестандартными характеристиками могут существовать или могут быть специально созданы. Возможно, что такие кристаллы могут появиться при фазовых переходах, магнитных и электрических явлениях, при наличии различных примесей и в других ситуациях, и это надо учитывать при исследовании низкосимметричных поглощающих кристаллов. Поэтому рассмотрение таких экзотических, на первый взгляд, случаев в подобных материалах представляется весьма актуальным и является необходимой составляющей оптики поглощающих анизотропных кристаллических сред.

## ГЛАВА 4

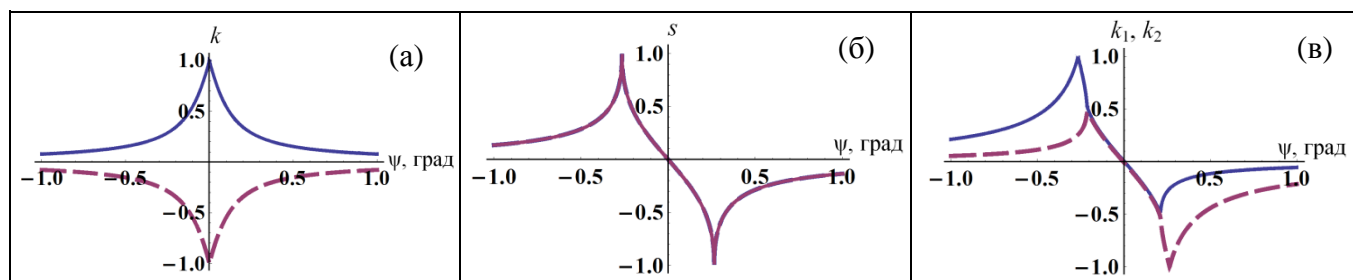
### ОСОБЕННОСТИ ПРОЯВЛЕНИЯ ОПТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ В ПРОЗРАЧНЫХ И ПОГЛОЩАЮЩИХ НИЗКОСИММЕТРИЧНЫХ КРИСТАЛЛАХ

До сих пор низкосимметричные (прозрачные и поглощающие) оптически активные кристаллы в основном изучались в классе 222. Прозрачные двуосные оптически активные кристаллы изучались во многих работах, например [22, 37, 45, 119]. В [120] исследовано поведение показателей преломления в прозрачных оптически активных кристаллах в изотропной точке, когда все главные значения тензора диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  совпадают. Поглощающие низкосимметричные кристаллы изучались гораздо меньше. В [67–69] подробно изучены эллиптичности собственных волн, расположение их эллипсов поляризации, а также азимуты поляризации прошедшего света для поглощающих оптически активных кристаллов класса 222. Интенсивности прошедшего света для низкосимметричных поглощающих оптически активных кристаллов рассматриваются во многих работах, например [66, 121–125].

Поглощающие оптически активные кристаллы классов  $mm2$ ,  $2$ ,  $m$  практически не исследовались.

Для того чтобы было более понятно дальнейшее, опишем разницу между эллиптичностью собственных волн, распространяющихся в прозрачных оптически активных, поглощающих и поглощающих оптически активных ромбических кристаллах класса 222 [67–69].

Обозначим эллиптичности собственных волн в прозрачном оптически активном кристалле  $\pm k$ , в поглощающем  $s$ , в оптически активном поглощающем  $k_1, k_2$ . На рис. 4.1 показано, как изменяются эллиптичности собственных волн в окрестности оптических осей кристаллов класса 222. Значение  $\psi = 0$  соответствует положению оптической оси прозрачного кристалла; угол  $\psi$  отсчитывается в плоскости, перпендикулярной плоскости оптических осей прозрачного кристалла.



**Рис. 4.1.** Эллиптичности собственных волн в окрестности оптических осей для прозрачного оптически активного (а), поглощающего оптически неактивного (б) и поглощающего оптически активного (в) кристаллов класса 222 [67–69].

Видно, что в прозрачных оптически активных кристаллах эллиптичности собственных волн одинаковы по величине и противоположны по знаку (рис. 4.1а). В поглощающих неактивных кристаллах эллиптичности собственных волн равны и по величине, и по знаку (рис. 4.1б). Каждая из оптических осей прозрачного кристалла в поглощающем кристалле «расщепляется» на две; эллиптичность собственных волн при распространении в направлении одной оптической оси равна +1, а для другой оси –1 (рис. 4.1б). В поглощающих оптически активных кристаллах собственные волны имеют разные эллиптичности; в направлениях оптических осей только для одной из собственных волн эллиптичность равна 1 (рис. 4.1в).

В направлениях, удаленных от оптических осей, эллиптичности собственных волн  $k_1$ ,  $k_2$  поглощающего оптически активного кристалла можно вычислить как сумму и разность эллиптичности  $s$ , связанной только с поглощением, и эллиптичности  $k$ , связанной только с оптической активностью [69]:

$$k_1 = s + k, \quad k_2 = s - k. \quad (4.1)$$

В настоящей главе будут изучены эллиптичности собственных волн и азимуты поляризации прошедшего света в прозрачных и поглощающих оптически активных низкосимметричных кристаллах. Представленные результаты опубликованы в [126–134].

#### **4.1. Расположение плоскости оптических осей относительно элементов симметрии кристалла**

В прозрачных двуосных кристаллах классов  $2$ ,  $m$  и  $mm2$  возможны два варианта расположения плоскости оптических осей относительно осей второго порядка или плоскостей симметрии кристалла [22]. Эти варианты обозначены для каждого класса как *I* и *II случаи* (табл. 4.1). Тензоры диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  и гирации  $\alpha$  для двуосных кристаллов различных классов приведены в табл. 4.1. Система координат выбирается так, что после приведения тензора  $\epsilon$  к диагональному виду направление, соответствующее максимальному главному значению  $\epsilon$ , совпадает с осью  $Z$ , а направление, соответствующее минимальному главному значению – с осью  $X$ .

**Таблица 4.1.** Общий вид тензоров диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  и гирации  $\alpha$  для двусосных кристаллов [22]

Класс	Положение оптических осей относительно элементов симметрии	Тензор диэлектрической проницаемости $\epsilon$	Тензор гирации $\alpha$
222	Плоскость оптических осей совпадает с плоскостью $XOZ$	$\begin{pmatrix} \epsilon_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_{22} & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_{33} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \alpha_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_{22} & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_{33} \end{pmatrix}$
$mm2$	<b>I.</b> Плоскость оптических осей перпендикулярна обеим плоскостям симметрии $m_1, m_2$	$\begin{pmatrix} \epsilon_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_{22} & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_{33} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & \alpha_{13} \\ 0 & 0 & 0 \\ \alpha_{31} & 0 & 0 \end{pmatrix}$
	<b>II.</b> Плоскость оптических осей параллельна одной из плоскостей $m_1, m_2$	$\begin{pmatrix} \epsilon_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_{22} & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_{33} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & \alpha_{12} & 0 \\ \alpha_{21} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$
$m$	<b>I.</b> Плоскость оптических осей перпендикулярна плоскости симметрии $m$	$\begin{pmatrix} \epsilon_{11} & \epsilon_{12} & 0 \\ \epsilon_{12} & \epsilon_{22} & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_{33} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & \alpha_{13} \\ 0 & 0 & \alpha_{23} \\ \alpha_{31} & \alpha_{32} & 0 \end{pmatrix}$
	<b>II.</b> Плоскость оптических осей параллельна $m$	$\begin{pmatrix} \epsilon_{11} & 0 & \epsilon_{13} \\ 0 & \epsilon_{22} & 0 \\ \epsilon_{13} & 0 & \epsilon_{33} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & \alpha_{12} & 0 \\ \alpha_{21} & 0 & \alpha_{23} \\ 0 & \alpha_{32} & 0 \end{pmatrix}$
2	<b>I.</b> Плоскость оптических осей параллельна оси 2	$\begin{pmatrix} \epsilon_{11} & \epsilon_{12} & 0 \\ \epsilon_{12} & \epsilon_{22} & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_{33} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \alpha_{11} & \alpha_{12} & 0 \\ \alpha_{21} & \alpha_{22} & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_{33} \end{pmatrix}$
	<b>II.</b> Плоскость оптических осей перпендикулярна оси 2	$\begin{pmatrix} \epsilon_{11} & 0 & \epsilon_{13} \\ 0 & \epsilon_{22} & 0 \\ \epsilon_{13} & 0 & \epsilon_{33} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \alpha_{11} & 0 & \alpha_{13} \\ 0 & \alpha_{22} & 0 \\ \alpha_{31} & 0 & \alpha_{33} \end{pmatrix}$
1	Элементы симметрии отсутствуют	$\begin{pmatrix} \epsilon_{11} & \epsilon_{12} & \epsilon_{13} \\ \epsilon_{12} & \epsilon_{22} & \epsilon_{23} \\ \epsilon_{13} & \epsilon_{23} & \epsilon_{33} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \alpha_{11} & \alpha_{12} & \alpha_{13} \\ \alpha_{21} & \alpha_{22} & \alpha_{23} \\ \alpha_{31} & \alpha_{32} & \alpha_{33} \end{pmatrix}$



## 4.2. Вращение плоскости поляризации света в прозрачных двуосных кристаллах

Для расчетов выбрана система координат, оси которой совпадают с направлениями главных осей тензора диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  кристалла. В таком случае  $\epsilon$  имеет диагональный вид. Считаем, что  $\epsilon_{11} < \epsilon_{22} < \epsilon_{33}$ ; в этом случае оптические оси кристалла расположены в плоскости  $XOZ$ . Вид тензоров  $\alpha$  приведен в табл. 4.1.

Удельное вращение плоскости поляризации  $\rho$  при распространении света в направлении оптической оси записывается в виде [16]:

$$\rho = \frac{\pi}{\lambda} (n_+ - n_-), \quad (4.2)$$

где  $n_+$ ,  $n_-$  – показатели преломления собственных волн,  $\lambda$  – длина волны.

В первом приближении по  $\alpha_{ij}$ :

$$\rho = \frac{\pi G}{\lambda \bar{n}}, \quad (4.3)$$

$G$  – скалярный параметр гирации [16, 20, 24],  $\bar{n}$  – средний показатель преломления. При записи через компоненты тензора  $\alpha$ , используя уравнения связи (1.4) [7], величина  $G$  принимает вид:

$$G = \bar{n}[(\alpha_{22} + \alpha_{33}) \cdot \theta_1^2 + (\alpha_{11} + \alpha_{33}) \cdot \theta_2^2 + (\alpha_{11} + \alpha_{22}) \cdot \theta_3^2 - (\alpha_{12} + \alpha_{21}) \cdot \theta_1 \cdot \theta_2 - (\alpha_{13} + \alpha_{31}) \cdot \theta_1 \cdot \theta_3 - (\alpha_{23} + \alpha_{32}) \cdot \theta_2 \cdot \theta_3], \quad (4.4a)$$

при записи через компоненты тензора  $g$  (уравнения связи (1.6) [8]):

$$G = g_{11} \cdot \theta_1^2 + g_{22} \cdot \theta_2^2 + g_{33} \cdot \theta_3^2 + (g_{12} + g_{21}) \cdot \theta_1 \cdot \theta_2 + (g_{13} + g_{31}) \cdot \theta_1 \cdot \theta_3 + (g_{23} + g_{32}) \cdot \theta_2 \cdot \theta_3, \quad (4.4b)$$

где  $\theta_1, \theta_2, \theta_3$  – направляющие косинусы волновой нормали.

В направлении оптических осей выражение для  $G$  имеет вид:

$$G = \bar{n}[(\alpha_{22} + \alpha_{33}) \sin^2 V + (\alpha_{11} + \alpha_{22}) \cos^2 V \pm (\alpha_{13} + \alpha_{31}) \sin V \cos V] \quad (4.5a)$$

или

$$G = g_{11} \sin^2 V + g_{33} \cos^2 V \pm (g_{13} + g_{31}) \sin V \cos V \quad (4.5b)$$

где  $V$  – угол отклонения каждой из оптических осей от оси  $Z$ :

$$V = \operatorname{arctg} \sqrt{\frac{\varepsilon_{33}(\varepsilon_{22} - \varepsilon_{11})}{\varepsilon_{11}(\varepsilon_{33} - \varepsilon_{22})}}. \quad (4.6)$$

В (4.5) величины  $\alpha_{12}$ ,  $\alpha_{21}$ ,  $\alpha_{23}$ ,  $\alpha_{32}$  (как и соответствующие компоненты  $g_{ij}$ ) не входят, и, таким образом, на величину  $\rho$  в направлении оптических осей влияют только диагональные элементы тензора гирации  $\alpha_{ii}$  и компоненты  $\alpha_{13}$ ,  $\alpha_{31}$ .

Из (4.5а, 4.5б) и табл. 4.1 следует, что для кристаллов класса 2 в *I случае* величины удельного вращения плоскости поляризации  $\rho$  при распространении света в направлении разных оптических осей одинаковы, а во *II случае* – различны. Для кристаллов классов *m* и *mm2* в *I случае* величины  $\rho$  при распространении света в направлении разных оптических осей одинаковы по модулю и противоположны по знаку; во *II случае* вращение плоскости поляризации в направлении оптических осей отсутствует [22].

#### 4.2.1. Гиращонные поверхности двuosных кристаллов

Всегда можно выбрать систему координат, именуемую главной системой тензора  $\alpha$  (или  $g$ ), в которой величину  $\rho$ , рассчитанную в произвольном направлении по формулам (4.3, 4.4), можно записать в виде

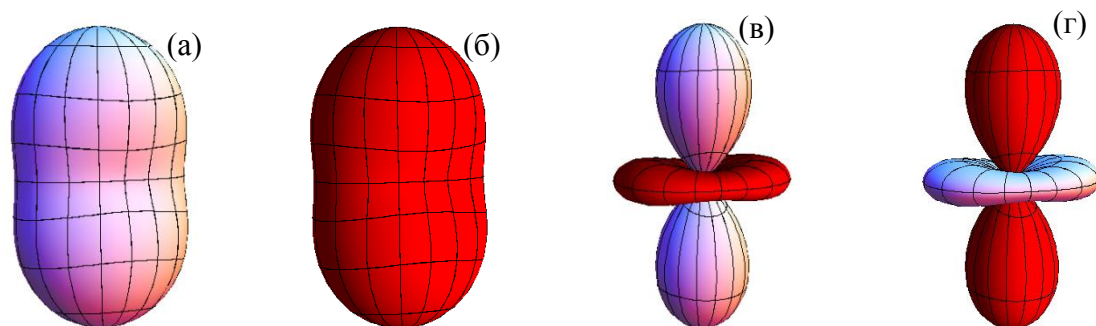
$$\rho = \rho_1^0 \cdot v_1^2 + \rho_2^0 \cdot v_2^2 + \rho_3^0 \cdot v_3^2, \quad (4.7)$$

где  $\rho_i^0$  – значения  $\rho$ , вычисленные по формуле (4.3) в направлениях координатных осей главной системы координат тензора  $\alpha$ ,  $v_i$  – направляющие косинусы волновой нормали.

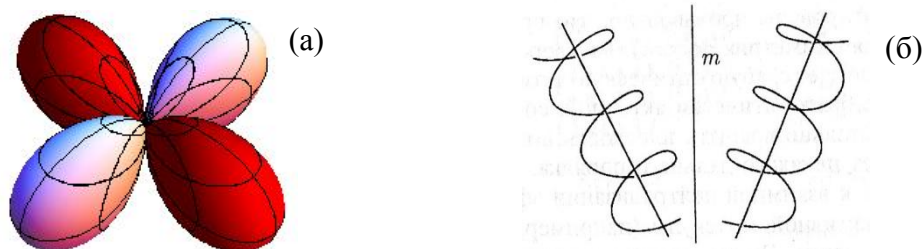
На основании (4.7), как предлагал А.В. Шубников [15, 16], построены гиращонные поверхности рассматриваемых кристаллов – поверхности, радиус-векторы которых пропорциональны соответствующим значениям величины  $\rho$ . Поскольку сами радиус-векторы могут быть как положительными, так и отрицательными, условимся те участки гиращонной поверхности, которым отвечают положительные радиус-векторы, изображать белыми, а те, которым соответствуют отрицательные радиус-векторы, красными. При этом  $\rho$  в направлениях, отличных от оптической оси, показывает, каким было бы вращение плоскости поляризации в отсутствие двупреломления.

Низкосимметричные гиротропные кристаллы примитивных и аксиальных классов (1, 2, 222) являются энантиоморфными, т.е. могут иметь правые или левые модификации. На рис. 4.2 представлены гирационные поверхности этих кристаллов [16]. На рис. 4.2а, 4.2б представлен случай, когда все компоненты  $\rho_i^0$  одного знака, а на рис. 4.2в, 4.2г одна из компонент имеет другой знак. Видно, что темные и светлые области при смене знака поменялись местами.

Низкосимметричные гиротропные кристаллы планальных классов  $mm2$ ,  $m$  неэнантиоморфны. На рис. 4.3а представлена их гирационная поверхность [16]. В отличие от примитивных и аксиальных для планальных кристаллов при перемене знаков компонент  $\rho_i^0$  вид гирационной поверхности не меняется. Именно это говорит о том, что планальные гиротропные кристаллы не являются энантиоморфными. Это иллюстрирует рис. 4.3б, где приведены два "вихря" для кристалла класса  $m$  [26]. При такой ориентации оптических осей, как на рис. 4.3б, вдоль одной из осей имеет место правое вращение, а вдоль другой – левое.



**Рис. 4.2.** Гирационные поверхности двuosных примитивных и аксиальных кристаллов:  $|\rho_1^0| < |\rho_2^0| < |\rho_3^0|$ ; (а) – левая,  $\rho_1^0 > 0, \rho_2^0 > 0, \rho_3^0 > 0$ ; (б) – правая,  $\rho_1^0 < 0, \rho_2^0 < 0, \rho_3^0 < 0$ , (в) –  $\rho_1^0 < 0, \rho_2^0 < 0, \rho_3^0 > 0$ , по вертикали левое вращение, по горизонталям – правое, (г) –  $\rho_1^0 > 0, \rho_2^0 > 0, \rho_3^0 < 0$ , по вертикали правое вращение, по горизонталям – левое.



**Рис. 4.3.** Гирационная поверхность для планальных кристаллов (а), плоскость симметрии  $m$  превращает правую винтовую линию в левую (б).

Впервые оптическая активность в кристалле класса  $m$  наблюдалась в сегнетоэлектрике  $\text{LiH}_3(\text{SeO}_3)_2$  [135]. В [136] приведены результаты измерения удельного вращения плоскости поляризации света в кристалле класса  $m$  ( $\text{Na}_2\text{ZnGeO}_4$ ).

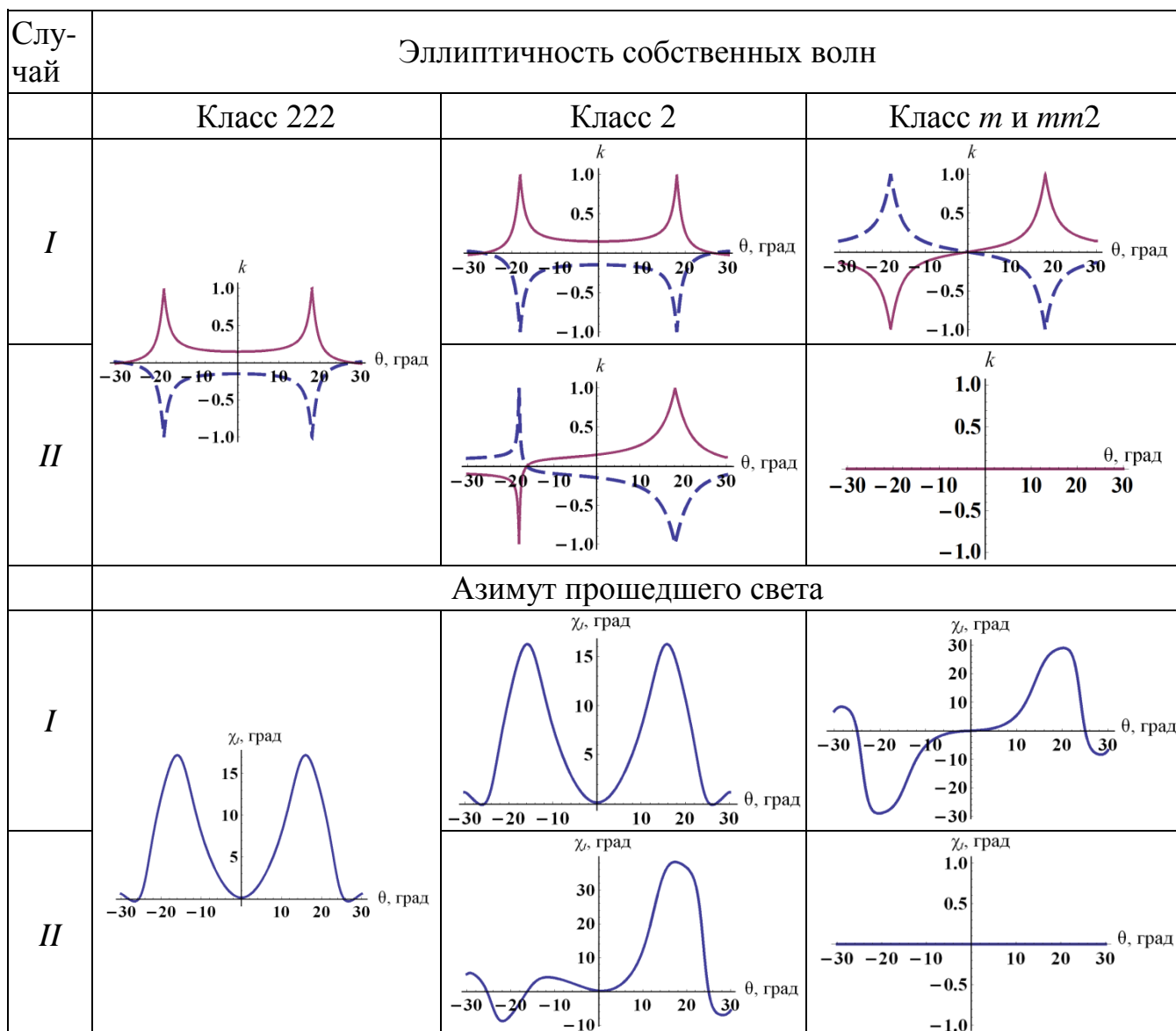
#### ***4.2.2. Эллиптичности собственных волн и азимуты поляризации прошедшего света в прозрачных двуосных кристаллах***

Проведем расчет эллиптичностей собственных волн  $\pm k$  и азимутов поляризации прошедшего света  $\chi_t$  в прозрачных двуосных кристаллах различных классов.

Угол поворота плоскости поляризации  $\rho d$  при распространении света в направлении оптической оси записывается в виде:

$$\rho d \approx -\chi_{t \max} = \pi G d / (\lambda \bar{n}). \quad (4.8)$$

На рис. 4.4 показаны зависимости эллиптичностей собственных волн  $\pm k$  и азимутов поляризации прошедшего света  $\chi_t$  от угла  $\theta$  поворота плоскости оптических осей вокруг оси  $Y$ .



**Рис. 4.4.** Зависимость эллиптичностей собственных волн  $\pm k$  и азимута поляризации  $\chi$  света, прошедшего через пластинку толщиной  $d = 100$  мкм, в прозрачном гиротропном кристалле от угла  $\theta$  поворота плоскости оптических осей вокруг оси  $Y$ ;  $n_1 = 1.54$ ,  $n_2 = 1.543$ ,  $n_3 = 1.572$ .

Для кристалла класса 222:  $\alpha_{11} = 2.13 \cdot 10^{-3}$ ,  $\alpha_{22} = -3.04 \cdot 10^{-3}$ ,  $\alpha_{33} = 6.37 \cdot 10^{-3}$ ;

Для кристалла 2: *I* –  $\alpha_{11} = 1.675 \cdot 10^{-3}$ ,  $\alpha_{22} = -2.585 \cdot 10^{-3}$ ,  $\alpha_{33} = 6.37 \cdot 10^{-3}$ ,  $\alpha_{12} = 1.46 \cdot 10^{-3}$ ,  $\alpha_{21} = \alpha_{12}$ ;

*II* –  $\alpha_{11} = 2.5 \cdot 10^{-3}$ ,  $\alpha_{22} = -3.4 \cdot 10^{-3}$ ,  $\alpha_{33} = 6 \cdot 10^{-3}$ ,  $\alpha_{13} = 1.2 \cdot 10^{-3}$ ,  $\alpha_{31} = \alpha_{13}$ .

Для кристалла класса  $m$ : *I* –  $\alpha_{13} = 1.6 \cdot 10^{-3}$ ,  $\alpha_{23} = 2.65 \cdot 10^{-3}$ ,  $\alpha_{31} = \alpha_{13}$ ,  $\alpha_{32} = \alpha_{23}$ ;

*II* –  $\alpha_{12} = 1.6 \cdot 10^{-3}$ ,  $\alpha_{23} = 2.65 \cdot 10^{-3}$ ,  $\alpha_{21} = \alpha_{12}$ ,  $\alpha_{32} = \alpha_{23}$ .

Для кристалла класса  $mm2$ : *I* –  $\alpha_{13} = 1.6 \cdot 10^{-3}$ ,  $\alpha_{31} = \alpha_{13}$ ; *II* –  $\alpha_{12} = 1.6 \cdot 10^{-3}$ ,  $\alpha_{21} = \alpha_{12}$ .

Из рис. 4.4 видно, что для кристаллов класса 222, а также класса 2 в *I* случае величины  $k$  и  $\chi$  в окрестности разных оптических осей одинаковы. Для кристаллов класса 2 во *II* случае данные величины различны. Для кристаллов классов  $m$  и  $mm2$  в *I* случае величины  $k$  и  $\chi$  антисимметричны относительно оси  $\theta = 0$ , а во *II* случае они равны нулю при любых углах  $\theta$ .

### 4.3. Влияние антисимметричной части тензора гирации на вращение плоскости поляризации света в двуосных кристаллах

Для любого кристалла тензор гирации  $\alpha$  можно записать в соответствии с формулой (2.2) в виде суммы симметричной  $\alpha'$  и антисимметричной  $\alpha''$  частей. Из табл. 4.1 видно, что в кристаллах классов 1, 2,  $m$ ,  $mm2$  тензор  $\alpha$  имеет недиагональные элементы, и, соответственно, может иметь антисимметричную часть. Можно предположить, что в двуосных кристаллах, в отличие от одноосных, антисимметричная часть тензора гирации  $\alpha''$  будет влиять на характеристики прошедшего света в направлении оптических осей.

В формулы (4.4), (4.5) недиагональные элементы тензора гирации входят только в виде сумм – в таком приближении антисимметричная часть тензора гирации на результат не влияет. Чтобы учесть ее влияние, запишем величину  $(n_+ - n_-)$  в выражении (4.2), используя уравнения связи [7] и учитывая члены порядка произведения двупреломления на компоненты тензора гирации. Оставляя в решении уравнения нормалей только первые степени  $\alpha_{ij}$ , в направлении оптической оси получим:

$$n_+ - n_- = \frac{\varepsilon_{22}}{\varepsilon_{11}\varepsilon_{33}} [\varepsilon_{11}(\alpha_{22} + \alpha_{33}) \sin^2 V + \varepsilon_{33}(\alpha_{11} + \alpha_{22}) \cos^2 V \pm \sin V \cos V (\varepsilon_{33}\alpha_{13} + \varepsilon_{11}\alpha_{31})]. \quad (4.9a)$$

При выборе уравнений связи [8] соотношения для тех же величин выглядят несколько иначе:

$$n_+ - n_- = \frac{n_2}{\varepsilon_{11}\varepsilon_{33}} [\varepsilon_{11}g_{11} \sin^2 V + \varepsilon_{33}g_{33} \cos^2 V \pm \sin V \cos V (\varepsilon_{11}g_{13} + \varepsilon_{33}g_{31})]. \quad (4.9б)$$

В неактивных кристаллах при распространении света в направлении оптической оси показатели преломления одинаковы и равны  $n_+ = n_- = n_2 = \sqrt{\varepsilon_{22}}$ .

Вращение плоскости поляризации  $\rho$  рассчитывается по формуле (4.2). Сравнивая выражения (4.9a) и (4.9б), получим соотношения между компонентами тензоров  $\alpha$  и  $g$ :

$$\begin{aligned} g_{11} &= n_2(\alpha_{22} + \alpha_{33}), & g_{33} &= n_2(\alpha_{11} + \alpha_{22}), \\ g_{13} &= n_2\alpha_{31}, & g_{31} &= n_2\alpha_{13}. \end{aligned} \quad (4.10)$$

Из (4.9а), (4.9б) видно, что и в этом приближении из недиагональных элементов тензора  $\alpha$  на величину  $(n_+ - n_-)$  влияют только  $\alpha_{13}$  и  $\alpha_{31}$ .

Если разделить  $\alpha_{13}$  и  $\alpha_{31}$  на симметричную и антисимметричную части:

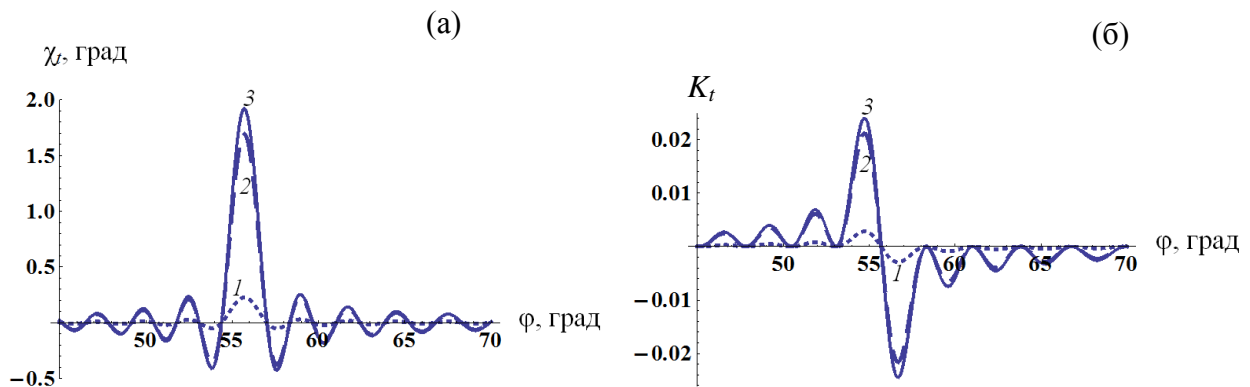
$$\alpha_{13} = \alpha'_{13} + \alpha''_{13}, \quad \alpha_{31} = \alpha'_{13} - \alpha''_{13}, \quad (4.11)$$

получим формулу:

$$\begin{aligned} n_+ - n_- &= \frac{\varepsilon_{22}}{\varepsilon_{11}\varepsilon_{33}} [\varepsilon_{11}(\alpha_{22} + \alpha_{33})\sin^2 V + \varepsilon_{33}(\alpha_{11} + \alpha_{22})\cos^2 V \pm \\ &\pm \sin V \cos V ((\varepsilon_{33} + \varepsilon_{11})\alpha'_{13} + (\varepsilon_{33} - \varepsilon_{11})\alpha''_{13})] \end{aligned} \quad (4.12)$$

Из формулы (4.12) видно, что, хотя антисимметричная часть тензора гирации  $\alpha''$  оказывает влияние на результат (дает малую поправку к величине  $\rho$ , пропорциональную произведению величины  $\alpha''_{13}$  на анизотропию), компоненты  $\alpha'_{13}$  и  $\alpha''_{13}$  присутствует только в сумме и их нельзя разделить.

Рассмотрим в качестве примера влияние антисимметричной части тензора гирации на азимут поляризации  $\chi_t$  и эллиптичность  $K_t$  прошедшего света для кристалла класса  $mm2$  (рис. 4.5).



**Рис. 4.5.** Зависимости азимута поляризации  $\chi_t$  (а) и эллиптичности  $K_t$  (б) прошедшего света от угла падения  $\varphi$  для кристалла класса  $mm2$  в окрестности одной из оптических осей. Показатели преломления кристалла  $n_1 = 1.340$ ,  $n_2 = 1.425$ ,  $n_3 = 1.655$ , толщина пластинки  $d = 100$  мкм, длина волны  $\lambda = 0.633$  мкм. Кривые 1 –  $\alpha_{13,31} = \pm 4 \cdot 10^{-5}$ , 2 –  $\alpha_{13,31} = 6.2 \cdot 10^{-5}$ , 3 –  $\alpha_{13,31} = 6.2 \cdot 10^{-5} \pm 4 \cdot 10^{-5}$ .

На рис. 4.5 показаны зависимости  $\chi_t$  и  $K_t$  от угла падения  $\varphi$  в окрестности одной из оптических осей. Свет падает в плоскости  $XOZ$ . Положение оптической оси соответствует  $\varphi = 55.7^\circ$ ; в этой точке величина  $\chi_t$  максимальна, а  $K_t = 0$ . Если

компонента  $\alpha_{13}$  антисимметрична ( $\alpha_{13,31} = \pm\alpha_{13}''$ , кривые 1), получаемые величины  $\chi_t$  и  $K_t$  значительно меньше, чем в случаях, когда присутствует только ее симметричная часть  $\alpha_{13}'$  (кривые 2), или  $\alpha_{13}'$  и  $\alpha_{13}''$  одного порядка (кривые 3). Из рис. 4.5 видно, что кривые 2 и 3 отличаются мало; наибольшее отличие между ними наблюдается вблизи максимального значения  $\chi_t$  (рис. 4.5а), максимального и минимального значений  $k_t$  (рис. 4.5б). При этом общий вид кривых одинаковый, то есть в данном случае имеет значение не наличие антисимметричной части, а величина максимума азимута прошедшего света  $\chi_s$ , определяемая формулой  $\rho d \approx -\chi_{\max}$ . В окрестности второй оптической оси ( $\varphi = -55.7^\circ$ ) величины  $\chi_t(\varphi)$  и  $k_t(\varphi)$  отличаются только знаком.

#### 4.4. Некоторые особенности проявления оптической активности в поглощающих двуосных кристаллах

Рассмотрим различие в проявлении оптической активности в поглощающих оптически активных кристаллах для *I* и *II* случаев расположения оптических осей относительно элементов симметрии кристалла.

##### 4.4.1. Положение оптических осей в поглощающих кристаллах в *I* и *II* случаях

Рассмотрим, как изменится положение оптических осей в *I* и *II* случаях для кристаллов классов  $2$ ,  $m$ ,  $mm2$  при наличии поглощения. Обратный тензор диэлектрической проницаемости  $\varepsilon^{-1}$  в ковариантной форме записывается в виде (3.1), направляющие векторы  $\mathbf{n}_\pm$  оптических осей кристалла – в виде (3.2) [6].

В самом общем случае поглощающего ромбического или моноклинного кристалла  $[\mathbf{c}\mathbf{c}^*] \neq 0$  и  $\mathbf{c}^2 \neq 0$ , т.е. векторы  $\mathbf{c}'$  и  $\mathbf{c}''$  – эллиптические, и каждая из оптических осей, характерных для непоглощающего кристалла, в поглощающем “расщепляется” на две оси. В направлении каждой из них распространяется только одна собственная волна с круговой поляризацией. Такие оси называются круговыми [6].

В моноклинных поглощающих кристаллах классов  $2$ ,  $m$  действительная часть  $\varepsilon'$  комплексного тензора диэлектрической проницаемости  $\varepsilon$  приводится к



диагональному виду в системе своих главных осей. Пусть  $\varepsilon'_{11} < \varepsilon'_{22} < \varepsilon'_{33}$ , тогда в указанной системе координат комплексный тензор  $\varepsilon = \varepsilon' + i\varepsilon''$  содержит чисто мнимые недиагональные компоненты  $\varepsilon_{12} = \varepsilon_{21} = i\varepsilon''_{12}$  в *I* случае и  $\varepsilon_{13} = \varepsilon_{31} = i\varepsilon''_{13}$  во *II* случае.

Используя систему уравнений (3.2), для *I* случая получаем ( $\varepsilon^{-1} = \beta$ ):

$$a = \beta_{33}, \quad c' = \{c'_1, c'_2, 0\}, \quad c'' = \{c''_1, c''_2, 0\}.$$

Приравнивая соответствующие компоненты обеих частей (3.2) и учитывая, что  $c'^2 = 1$  и  $c''^2 = 1$ , получим систему уравнений относительно неизвестных величины  $b$  и компонент  $c'$  и  $c''$ :

$$\beta_{12} = b(c'_1 c''_2 + c''_1 c'_2), \quad \beta_{11} - \beta_{33} = 2bc'_1 c''_1, \quad \beta_{22} - \beta_{33} = 2bc'_2 c''_2, \quad c'^2 = 1, \quad c''^2 = 1. \quad (4.13)$$

Из системы уравнений (4.13) находятся  $c'$  и  $c''$  (можно использовать любое из получаемых решений).

Аналогично для *II* случая получаем

$$a = \beta_{22}, \quad c' = \{c'_1, 0, c'_3\}, \quad c'' = \{c''_1, 0, c''_3\};$$

$$\beta_{13} = b(c'_1 c''_3 + c''_1 c'_3), \quad \beta_{11} - \beta_{22} = 2bc'_1 c''_1, \quad \beta_{33} - \beta_{22} = 2bc'_3 c''_3, \quad c'^2 = 1, \quad c''^2 = 1. \quad (4.14)$$

В непоглощающем кристалле оптические оси расположены в плоскости  $XOZ$ . При наличии поглощения в выбранной системе координат можно записать единичные векторы оптических осей для кристаллов классов 2 и  $m$  в виде:

*I* случай:

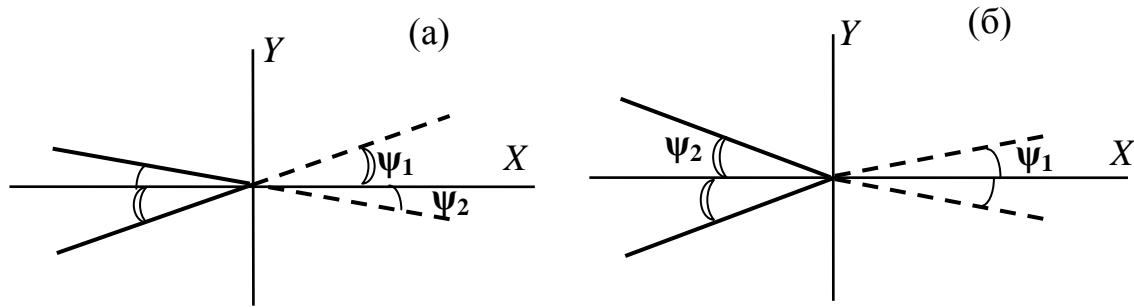
$$\begin{aligned} \mathbf{c}_1 &= \{\sin\varphi_1 \cos\psi_1, \sin\varphi_1 \sin\psi_1, \cos\varphi_1\}, & \mathbf{c}_2 &= \{\sin\varphi_2 \cos\psi_2, -\sin\varphi_2 \sin\psi_2, \cos\varphi_2\}, \\ \mathbf{c}_3 &= \{-\sin\varphi_2 \cos\psi_2, \sin\varphi_2 \sin\psi_2, \cos\varphi_2\}, & \mathbf{c}_4 &= \{-\sin\varphi_1 \cos\psi_1, -\sin\varphi_1 \sin\psi_1, \cos\varphi_1\}. \end{aligned} \quad (4.15)$$

*II* случай:

$$\begin{aligned} \mathbf{c}_1 &= \{\sin\varphi_1 \cos\psi_1, \sin\varphi_1 \sin\psi_1, \cos\varphi_1\}, & \mathbf{c}_2 &= \{\sin\varphi_1 \cos\psi_1, -\sin\varphi_1 \sin\psi_1, \cos\varphi_1\}, \\ \mathbf{c}_3 &= \{-\sin\varphi_2 \cos\psi_2, \sin\varphi_2 \sin\psi_2, \cos\varphi_2\}, & \mathbf{c}_4 &= \{-\sin\varphi_2 \cos\psi_2, -\sin\varphi_2 \sin\psi_2, \cos\varphi_2\} \end{aligned} \quad (4.16)$$

Здесь  $\varphi_i$  – углы между оптическими осями и осью  $Z$ , а  $\psi_i$  – малые углы между проекциями оптических осей поглощающего кристалла на плоскость  $XOY$  и осью

Х. Проекции единичных векторов оптических осей на плоскость  $XOY$  показаны на рис. 4.6.



**Рис. 4.6.** Проекции ортов оптических осей поглощающего моноклинного кристалла (классы 2,  $m$ ) на плоскость  $XOY$ .

(а) – *I* случай (ось 2 (класс 2) или перпендикуляр к плоскости  $m$  (класс  $m$ )  $\parallel Z$ ),

(б) – *II* случай (ось 2 (класс 2) или перпендикуляр к плоскости  $m$  (класс  $m$ )  $\parallel Y$ ).

В поглощающих ромбических кристаллах классов  $222$  и  $mm2$   $\varphi_1 = \varphi_2$ ,  $\psi_1 = \psi_2$ , т.е. «новые» оси расположены симметрично относительно плоскости, содержащей оптические оси прозрачного кристалла, и отклоняются от нее на одинаковые углы [6]. В этом случае выражения (4.15) и (4.16) совпадают.

В поглощающих моноклинных кристаллах классов 2,  $m$  и в *I* случае, и во *II* случае  $\varphi_1 \neq \varphi_2$ ,  $\psi_1 \neq \psi_2$ .

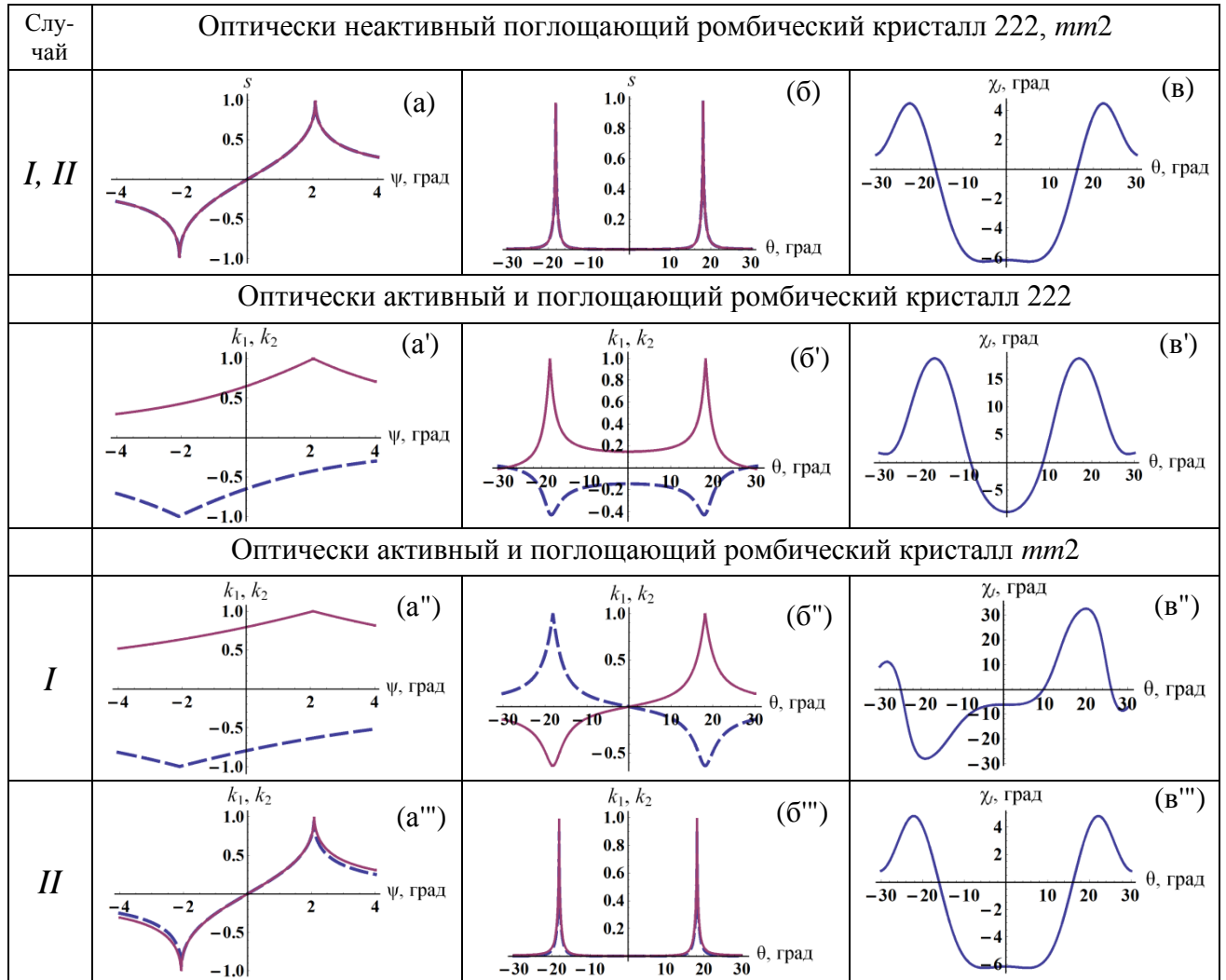
#### **4.4.2. Расчет эллиптичностей собственных волн и азимутов поляризации прошедшего света для поглощающих оптически активных двуосных кристаллов**

С помощью метода Берремана и программного пакета Wolfram Mathematica 7.0 проведен расчет эллиптичностей собственных волн  $k_1$ ,  $k_2$  (по формуле (1.19)) и азимутов поляризации прошедшего света  $\chi_t$  для поглощающих и поглощающих оптически активных двуосных кристаллов в окрестности оптических осей при нормальном падении света на кристалл.

Для того чтобы изучить изменения величин  $k_1$ ,  $k_2$  и  $\chi_t$  вблизи оптических осей ромбических и моноклинных кристаллов, проводились расчеты при разных углах поворота плоскостей, содержащих оптические оси, вокруг одних и тех же осей вращения (одной из осей координат).

Ромбические кристаллы классов 222 и  $mm2$ 

На рис. 4.7 приведены величины  $k_1$ ,  $k_2$  и  $\chi_t$  для поглощающих и поглощающих оптически активных ромбических кристаллов классов 222 и  $mm2$ .



**Рис. 4.7.** Эллиптичность собственных волн  $s$ ,  $k_1$ ,  $k_2$  и азимут  $\chi_t$  поляризации света, прошедшего через пластинку толщиной  $d = 100$  мкм, для поглощающих и поглощающих оптически активных ромбических кристаллов классов 222 и  $mm2$ .

Показатели преломления:  $N_1 = 1.54 + i \cdot 10^{-3}$ ,  $N_2 = 1.543 + i \cdot 1.3 \cdot 10^{-3}$ ,  $N_3 = 1.572 + i \cdot 2 \cdot 10^{-3}$ .

Тензоры гирации:

класс 222:  $\alpha_{11} = 2.13 \cdot 10^{-3} + i \cdot 0.55 \cdot 10^{-5}$ ,  $\alpha_{22} = -3.04 \cdot 10^{-3} - i \cdot 1.15 \cdot 10^{-5}$ ,  $\alpha_{33} = 6.37 \cdot 10^{-3} + i \cdot 2.4 \cdot 10^{-5}$ ;

класс  $mm2$ :  $\alpha_{13} = \alpha_{31} = 1.6 \cdot 10^{-3} + i \cdot 1.05 \cdot 10^{-5}$  ( $I$  случай)

$\alpha_{12} = \alpha_{21} = 1.6 \cdot 10^{-3} + i \cdot 1.05 \cdot 10^{-5}$  ( $II$  случай).

Зависимости от угла  $\psi$  (рис. 4.7a'–4.7a''') приведены в плоскости, содержащей две "расщепленные" оптические оси, "образовавшиеся" из одной и той же оптической оси прозрачного кристалла. Точка  $\psi = 0$  соответствует положению оптической оси прозрачного кристалла. Зависимости от угла  $\theta$  (рис.

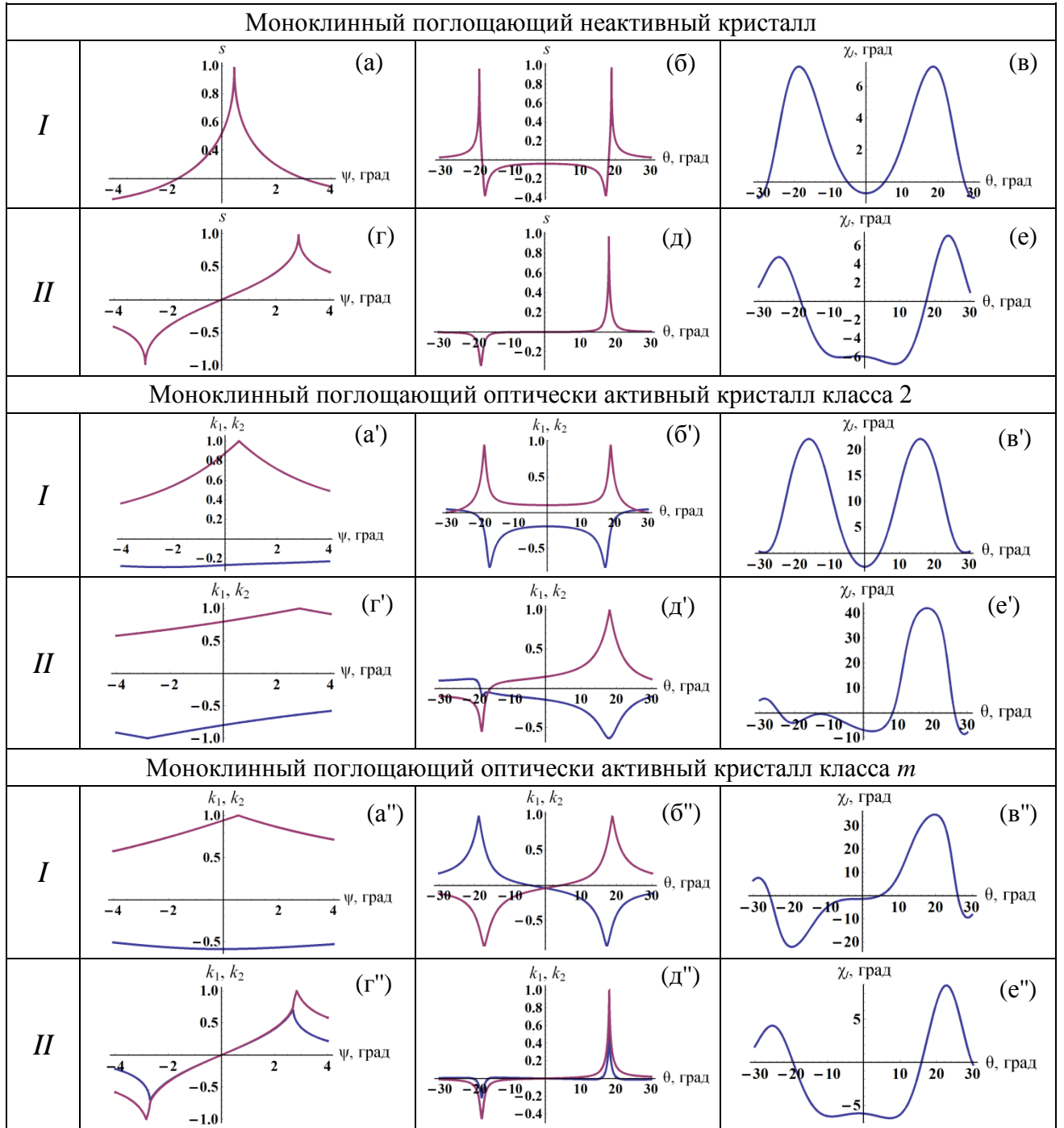
4.7б'–4.7б''', рис. 4.7в'–4.7в''') приведены в плоскости, содержащей две оптические оси и координатную ось  $Z$ . Все точки, в которых  $s = \pm 1$ ,  $k_1 = \pm 1$  или  $k_2 = \pm 1$ , соответствуют положениям оптических осей. В поглощающем неактивном кристалле  $s_1 = s_2 = s$  (рис. 4.7а, 4.7б); в направлении каждой из круговых оптических осей распространяется одна собственная волна с круговой поляризацией ( $s = 1$  или  $s = -1$ ). При распространении света в плоскости, содержащей оптические оси, азимут прошедшего света  $\chi_t$  отличен от нуля (рис. 4.7в), в отличие от прозрачного неактивного кристалла. При этом в плоскости, в которой находились бы оптические оси при отсутствии поглощения, по-прежнему  $\chi_t = 0$ ; также в этой плоскости  $s = 0$ .

При расчетах для оптически активных поглощающих кристаллов использованы такие же значения  $\epsilon$ , что и для неактивных кристаллов. Это удобно для сравнения зависимостей в окрестности оптических осей, так как оптическая активность на их расположение не влияет. В поглощающем оптически активном кристалле распространяются две собственные волны, как и в прозрачном оптически активном, а не одна, как в поглощающем неактивном кристалле. В отличие от ситуации, реализуемой для прозрачного оптически активного кристалла, эллиптичности собственных волн  $k_1$ ,  $k_2$ , распространяющихся в направлении оптических осей, различны. Одна из собственных волн имеет круговую поляризацию, а другая – эллиптическую (рис. 4.7а'–4.7а''', 4.7б'–4.7б'''). Зависимости азимутов прошедшего света  $\chi_t$  от угла  $\theta$  (рис. 4.7в'–4.7в''') представляют собой нечто среднее между соответствующими зависимостями для поглощающего неактивного кристалла (рис. 4.7в) и прозрачного оптически активного кристалла (рис. 4.4). Для кристалла класса 222 получаем  $k_{1,2}(-\theta) = k_{1,2}(\theta)$  и  $\chi_t(-\theta) = \chi_t(\theta)$  (рис. 4.7б', 4.7в'); для кристалла класса  $mm2$   $k_{1,2}(-\theta) \neq k_{1,2}(\theta)$  и  $\chi_t(-\theta) \neq \chi_t(\theta)$  (рис. 4.7б'', 4.7в'', 4.7б''', 4.7в'''). Видно, что в поглощающем кристалле класса  $mm2$  в *I* случае проявление оптической активности гораздо более заметно, чем во *II* случае. При этом для прозрачного оптически активного кристалла класса

*mm2* во II случае оптическая активность в направлении оптических осей вообще не проявляется (рис. 4.4).

*Моноклинные поглощающие кристаллы классов 2 и m*

На рис. 4.8 показаны эллиптичности собственных волн  $k_1$ ,  $k_2$  и азимуты поляризации прошедшего света  $\chi_t$  для поглощающих и поглощающих оптически активных моноклинных кристаллов классов 2, *m*.



**Рис. 4.8.** Эллиптичности  $s$ ,  $k_1$ ,  $k_2$  собственных волн и азимут  $\chi_t$  поляризации света, прошедшего через пластинку толщиной  $d = 100$  мкм, для поглощающих и поглощающих оптически активных моноклинных кристаллов классов 2 и  $m$ .

*I* случай:  $N_1 = 1.54 + i \cdot 1.08 \cdot 10^{-3}$ ,  $N_2 = 1.543 + i \cdot 1.22 \cdot 10^{-3}$ ,  $N_3 = 1.572 + i \cdot 2 \cdot 10^{-3}$ ,

$$(\epsilon_{12})^{1/2} = 1.42 \cdot 10^{-2} + i \cdot 1.42 \cdot 10^{-2};$$

тензоры гирации: для класса 2:  $\alpha_{11} = 1.675 \cdot 10^{-3} + i \cdot 0.4 \cdot 10^{-5}$ ,  $\alpha_{22} = -2.585 \cdot 10^{-3} - i \cdot 10^{-5}$ ,

$$\alpha_{33} = 6.37 \cdot 10^{-3} + i \cdot 2.4 \cdot 10^{-5}, \alpha_{12} = \alpha_{21} = 1.46 \cdot 10^{-3} + i \cdot 0.48 \cdot 10^{-5};$$

для класса  $m$ :  $\alpha_{13} = \alpha_{31} = 1.6 \cdot 10^{-3} + i \cdot 1.05 \cdot 10^{-5}$ ,  $\alpha_{23} = \alpha_{32} = 2.65 \cdot 10^{-3} + i \cdot 1.65 \cdot 10^{-5}$ ;

*II* случай:  $N_1 = 1.54 + i \cdot 1.19 \cdot 10^{-3}$ ,  $N_2 = 1.543 + i \cdot 1.3 \cdot 10^{-3}$ ,  $N_3 = 1.572 + i \cdot 1.82 \cdot 10^{-3}$ ,

$$(\epsilon_{13})^{1/2} = 2.48 \cdot 10^{-2} + i \cdot 2.48 \cdot 10^{-2};$$

тензоры гирации: для класса 2:  $\alpha_{11} = 2.5 \cdot 10^{-3} + i \cdot 0.71 \cdot 10^{-5}$ ,  $\alpha_{22} = -3.4 \cdot 10^{-3} - i \cdot 1.15 \cdot 10^{-5}$ ,

$$\alpha_{33} = 6 \cdot 10^{-3} + i \cdot 2.4 \cdot 10^{-5}, \alpha_{13} = \alpha_{31} = 1.2 \cdot 10^{-3} + i \cdot 0.525 \cdot 10^{-5};$$

для класса  $m$ :  $\alpha_{12} = \alpha_{21} = 1.6 \cdot 10^{-3} + i \cdot 1.05 \cdot 10^{-5}$ ,  $\alpha_{23} = \alpha_{32} = 2.65 \cdot 10^{-3} + i \cdot 1.65 \cdot 10^{-5}$ .

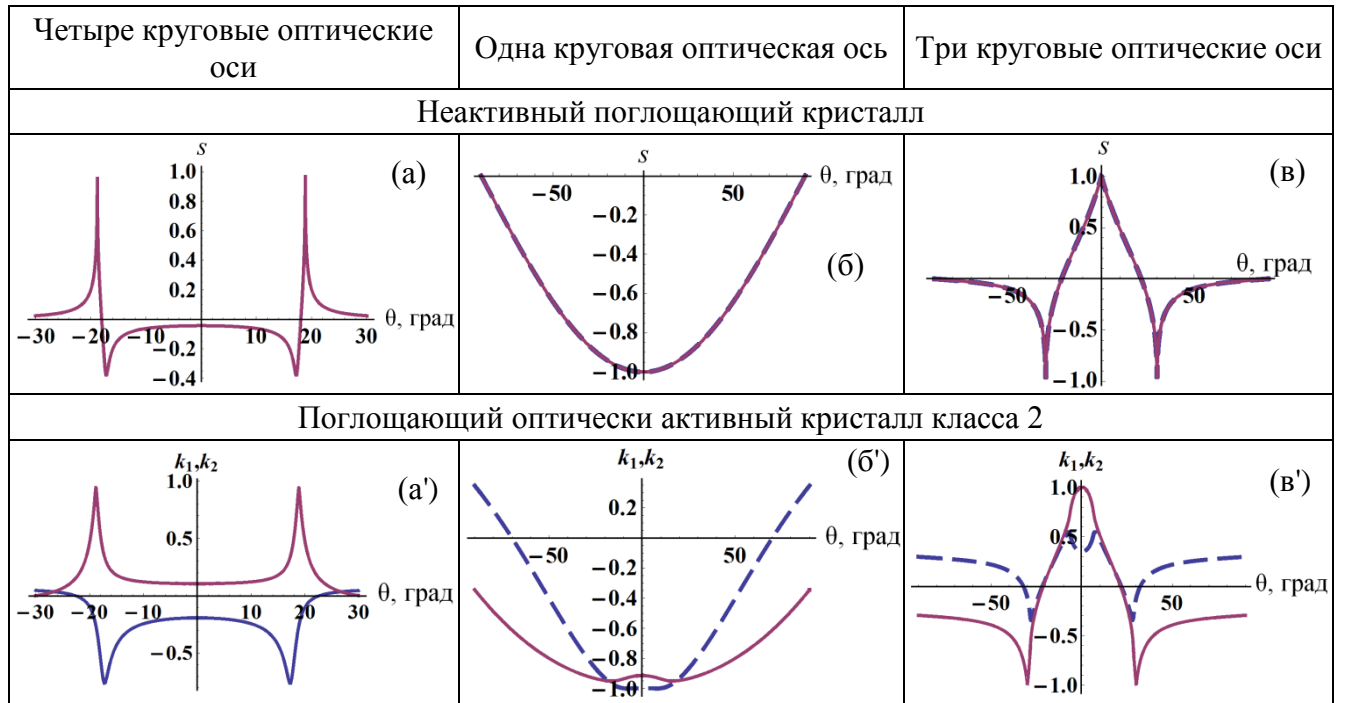
В отличие от ромбического поглощающего кристалла, где можно двумя комбинациями поворотов добиться того, чтобы две из четырех оптических осей оказались в плоскости падения света, в моноклинном поглощающем кристалле существует только одна такая комбинация. Для *I случая* на зависимостях от  $\psi$  (рис. 4.8, первый столбец) видна только одна оптическая ось, на зависимостях от  $\theta$  (рис. 4.8, второй и третий столбцы) – две оптические оси. Для *II случая* на зависимостях от  $\psi$  видны две оптические оси, а на зависимостях от  $\theta$  – одна оптическая ось. Точка  $\psi = 0$  соответствует положению оптической оси прозрачного кристалла. Точки, в которых  $s = \pm 1$ ,  $k_1 = \pm 1$  или  $k_2 = \pm 1$ , соответствуют положениям оптических осей. В поглощающем неактивном моноклинном кристалле, как и в ромбическом, эллиптичности собственных волн одного знака и равны ( $s_1 = s_2 = s$ ). В направлении любой из круговых оптических осей распространяется одна собственная волна с круговой поляризацией (рис. 4.8а, 4.8б, 4.8г, 4.8д). При  $\psi = 0$  в *I случае*  $s \neq 0$  (рис. 4.8а), во *II случае*  $s = 0$  (рис. 4.8г). Азимуты поляризации  $\chi_c$  прошедшего света для *I* и *II случаев* отличаются тем, что в *I случае*  $\chi_c(-\theta) = \chi_c(\theta)$  (рис. 4.8в), а во *II случае*  $\chi_c(-\theta) \neq \chi_c(\theta)$  (рис. 4.8е).

В поглощающем оптически активном кристалле при распространении света в направлении одной из оптических осей одна из собственных волн имеет круговую поляризацию ( $k_1 = \pm 1$  или  $k_2 = \pm 1$ ), а другая поляризована эллиптически (рис. 4.8). Для моноклинного кристалла класса 2 в *I случае*  $k_{1,2}(-\theta) = k_{1,2}(\theta)$  и  $\chi_c(-\theta) = \chi_c(\theta)$  (рис. 4.8б', 4.8в'), и в этом такой кристалл похож на ромбический кристалл класса 222. Для кристалла класса 2 во *II случае*, а также для кристалла класса *m* в *I* и во *II случае*  $k_{1,2}(-\theta) \neq k_{1,2}(\theta)$  и  $\chi_c(-\theta) \neq \chi_c(\theta)$ . Зависимости  $k_{1,2}(\theta)$  и  $\chi_c(\theta)$  для поглощающего оптически активного кристалла представляют собой нечто среднее между соответствующими зависимостями для поглощающего неактивного кристалла (рис. 4.8б, 4.8в, 4.8д, 4.8е) и прозрачного оптически активного кристалла (рис. 4.4). Для кристалла класса *m* в *I случае* (рис. 4.8б'', 4.8в'') проявление оптической активности намного более заметно, чем во *II случае*

(рис. 4.8д", 4.8е"). При этом в прозрачном оптически активном кристалле класса  $m$ , как и в кристалле класса  $mm2$ , во II случае оптическая активность в направлении оптических осей не проявляется (рис. 4.4).

*Моноклинные поглощающие кристаллы классов 2 и  $m$   
с разным числом оптических осей*

Сравним эллиптичности собственных волн, вычисленные для поглощающего оптически активного кристалла с четырьмя круговыми оптическими осями, с соответствующими величинами для кристаллов с другим числом оптических осей (рис. 4.9).



**Рис. 4.9.** Эллиптичности собственных волн для поглощающих и поглощающих оптически активных кристаллов с разным числом оптических осей.

Для поглощающего оптически неактивного кристалла, как уже упоминалось, собственные волны имеют одинаковую эллиптичность (рис. 4.9а–4.9в). Эллиптичность собственных волн равна  $\pm 1$  только в направлении оптических осей. Для поглощающих оптически активных кристаллов с разным числом оптических осей эллиптичности собственных волн различны, как и для кристалла с четырьмя оптическими осями. В направлении оптических осей для



одной из собственных волн эллиптичность равна  $\pm 1$ , другая собственная волна поляризована эллиптически.

#### 4.5. Заключение

Рассмотрены особенности проявления оптической активности в прозрачных и поглощающих низкосимметричных кристаллах классов  $222$ ,  $2$ ,  $m$ ,  $mm2$  для двух случаев ориентации оптических осей относительно элементов симметрии кристалла.

Изучены особенности поляризации собственных волн в прозрачных гиротропных, поглощающих и в гиротропных поглощающих кристаллах классов  $222$ ,  $2$ ,  $1$ ,  $m$ ,  $mm2$ . Для этих кристаллов рассчитаны зависимости эллиптичностей собственных волн и азимута поляризации света, прошедшего при нормальном падении через кристаллическую пластинку, от расположения плоскости оптических осей пластинки относительно нормали к поверхности. Проведено сравнение указанных выше характеристик для кристаллов аксиальных и планальных классов при двух различных ориентациях плоскости оптических осей относительно элементов симметрии кристалла.

Во всех исследованных прозрачных и поглощающих гиротропных кристаллах в зависимости от класса кристалла и ориентации оптических осей возможны различные варианты, связанные с величиной гиротропии и поглощения. Рассмотренные случаи позволяют учитывать влияние ориентировки среза кристалла и его анизотропных характеристик на параметры прошедшего света при расчетах распространения световых волн и проведении экспериментов с низкосимметричными кристаллами, обладающими как поглощением, так и гиротропией, тем самым открывая для исследователей применение гораздо более широкого ряда анизотропных кристаллов.

## ГЛАВА 5

### РАСЧЕТ ПАРАМЕТРОВ ОПТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ ПО СТРУКТУРНЫМ ДАННЫМ

В настоящее время особое внимание уделяется связи между структурой и различными физическими свойствами кристаллов, такими как двупреломление, поглощение, пьезоэффект, сегнетоэлектрические свойства, оптическая активность. Поскольку настоящая работа в основном посвящена оптической активности кристаллов, здесь будет рассматриваться связь структуры кристаллов и оптической активности. Для этой цели выбраны кристаллы семейства лангасита, представляющие большой практический интерес.

Кроме того, рассмотрена связь удельного вращения плоскости поляризации света при его распространении вдоль оптической оси и показателей преломления кристаллов семейства лангасита с их составом, а также возможность прогнозирования этих величин по известному составу кристалла.

Для двуосного кристалла проведен расчет показателей преломления и величины вращения плоскости поляризации света из структурных данных на примере кристалла  $\alpha$ - $\text{NiO}_3$ .

#### **5.1. Расчет удельного вращения плоскости поляризации света по структурным данным**

Существует возможность вычисления параметров оптической активности, используя структурную модель данного кристалла и информацию об электронных поляризуемостях отдельных ионов. Значительная часть работ по этому вопросу основана на развитии метода Рамачандрана [87, 88]. В работах Глейзера и Стадничка [94] рассматривается связь удельного вращения плоскости поляризации света в одноосных кристаллах со структурой кристалла. Деварайан и Глейзер [95], используя [94, 137], показали, что для кристаллов с известной атомной структурой и известной абсолютной конфигурацией можно определить параметры оптической активности. Для расчетов методом, описанным в [95], была предложена программа WinOptAct [96], для расчета по которой

используются структурная модель кристалла (параметры решетки, координаты атомов, анизотропные параметры атомных смещений), средний показатель преломления при данной длине волны падающего света и величины поляризуемостей всех ионов. По этой программе можно рассчитать показатели преломления, а также величину вращения плоскости поляризации света  $\rho$ .

Поляризуемость атомов, ионов, молекул определяет способность этих частиц приобретать дипольный момент  $\mu$  в электрическом поле [86]:

$$\mu = \alpha_e E, \quad (5.1)$$

$\alpha_e$  – электронная поляризуемость. В общем случае  $\alpha_e$  – тензорная величина.

Поляризуемость молекулы можно приблизительно оценить по формуле Клаузиуса–Моссотти [86, 138, 139]:

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{D} = \frac{4\pi}{3} N_A \alpha, \quad (5.2)$$

где  $n$  – средний показатель преломления,  $D$  – плотность вещества,  $M$  – молярная масса,  $\alpha$  – поляризуемость молекулы,  $N_A = 6.022 \times 10^{23}$  молекул/моль – число Авогадро.

Приближенно поляризуемость молекулы можно вычислить как сумму поляризуемостей составляющих ее ионов [139].

## 5.2. Кристаллы семейства лангасита

Для изучения связи оптических свойств кристаллов со структурными данными желательно рассматривать группу кристаллов, близких по строению. Такими кристаллами являются кристаллы семейства лангасита, которых выращено много, и все они имеют сходную структуру.

Родоначальником семейства кристаллов, впоследствии названного семейством лангасита ( $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ ), является кальциевый галлогерманат  $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$ , впервые выращенный Миллем и Буташиным в 1979 г. [27]. По результатам рентгеноструктурного исследования соединение кристаллизуется в пр. гр.  $P321$ ,  $Z = 1$  [28]. Неослабевающий интерес к кристаллам семейства лангасита вызван присущим им уникальным набором физических свойств:

лазерных и люминесцентных [30], оптических [140], упругих и пьезоэлектрических [141]. В последние годы было обнаружено, что соединения с магнитными катионами при низких температурах являются мультиферроиками [142–146]. В настоящее время синтезировано более 200 соединений семейства лангасита, часть из них выращена в виде монокристаллов, в основном методом Чохральского. В последние десятилетия ведутся работы в области получения новых кристаллов семейства лангасита, а также исследования их строения и свойств.

### *Рост кристаллов семейства лангасита*

Опишем рост кристаллов семейства лангасита на примере LTGS, LZGS и LTZG, для которых проводились измерения.

Прозрачный монокристалл LTGS ориентации  $\langle 001 \rangle$ , диаметром 27 мм и массой 255 г. выращен из Pt-тигля  $43 \times 43$  мм, содержавшего 260 г расплава стехиометрического состава, в атмосфере  $N_2-O_2$  с содержанием  $O_2$  10% в начале вытягивания и 3% после окончания расширения кристалла. Скорость вытягивания – 2 мм/ч, вращения – 40 об/мин [141]. Боковая поверхность кристалла образована хорошо развитыми гранями (110), на фронте кристаллизации хорошо развита грань (001). LTGS является твердым раствором 1 : 1 в системе  $La_3Ga_5SiO_{14}-La_3Ta_{0.5}Ga_{5.5}O_{14}$ , и его свойства являются промежуточными между свойствами крайних членов ряда. Акустические и пьезоэлектрические свойства кристаллов LTGS описаны в [147].

Выращивание кристалла LZGS сопровождалось сложностями [148], так как  $La_3Ga_5ZrO_{14}$  (необходимый компонент для формирования соответствующего твердого раствора) плавится инконгруэнтно, и его кристаллы не могут быть получены методом Чохральского. Изучение процессов плавления и кристаллизации твердого раствора состава 1 : 1 в системе  $La_3Ga_5SiO_{14}-La_3Ga_5ZrO_{14}$  продемонстрировало конгруэнтный характер и близость температур плавления твердого раствора и  $La_3Ga_5SiO_{14}$ . Это позволило вырастить из расплава

состава  $\text{La}_3\text{Zr}_{0.5}\text{Ga}_5\text{Si}_{0.5}\text{O}_{14}$  монокристаллы достаточно большого размера. Выращивание осуществляли в условиях, аналогичных росту LTGS.

В тех же условиях были выращены прозрачные ограненные монокристаллы LTZG [149].

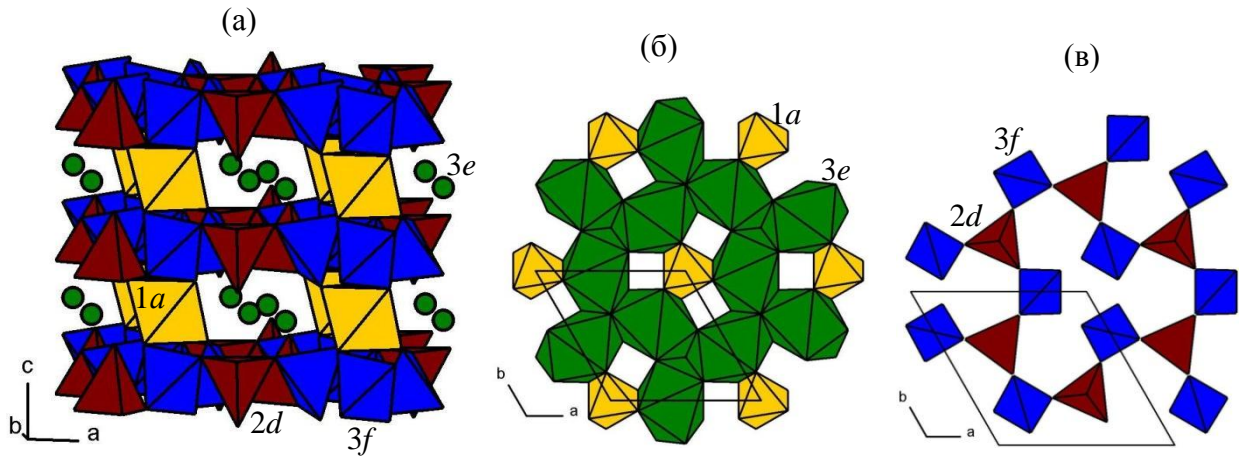
Рентгеноструктурный анализ кристаллов семейства лангасита проведен по экспериментальным данным, измеренным на дифрактометре Xcalibur S (Oxford Diffraction) с двумерным CCD-детектором [150]. Структурные расчеты проведены по программе ASTRA [151] и опубликованы в [149, 152, 153]. Для некоторых соединений необходимые для оптических расчетов структурные данные были взяты из [148, 154–158].

#### *Структура кристаллов семейства лангасита*

В структуре кристаллов семейства лангасита имеется четыре вида полиэдров, упакованных в два слоя [28], причем все четыре катионные позиции характеризуются изоморфизмом. На рис. 5.1 показана структура кристалла лангасита. Крупный катион в позиции  $3e$  (он обычно указывается первым в химической формуле) окружен восемью атомами кислорода и находится на оси 2. Катион в позиции  $1a$  расположен в октаэдре на пересечении двойной и тройной осей симметрии. Катион в позиции  $3f$  находится в тетраэдре на двойной оси, а катион в позиции  $2d$  – в тетраэдре на тройной оси симметрии.

Операции, описывающие симметрию кристаллов семейства лангасита, не содержат винтовых осей, поэтому до недавнего времени природа оптической активности этих кристаллов оставалась неясной. В [159, 160] показано, что структурной основой для возникновения хиральности и оптической активности в лангаситах являются спиральные образования электронной плотности, имитирующие тройную винтовую ось симметрии. В структуре лангасита формируются конфигурации из электронной плотности чередующихся катионов в позиции  $3f$  и анионов O3 в общей позиции  $6g$ , образующие правую трехзаходную псевдоспираль вдоль оси 3 (рис. 5.2). Хиральность обусловлена структурно и химически различными атомами, между которыми передается взаимодействие,

индуцированное, например, падающей световой волной, что и приводит к вращению ее плоскости поляризации.

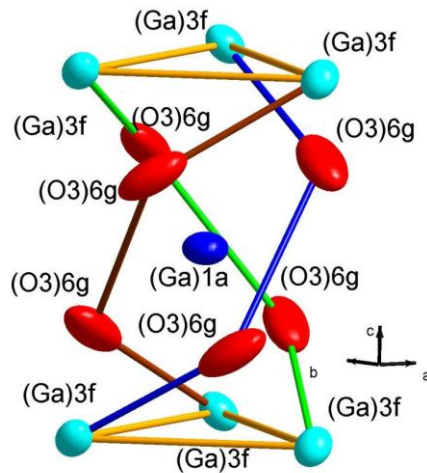


**Рис. 5.1.** Структура кристалла лангасита  $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ , состоящая из чередующихся слоев двух типов:

(а) – в первом слое  $1a$ -октаэдры  $[\text{GaO}_6]$  и крупные катионы  $\text{La}(3e)$ ; во втором слое  $3f$ -тетраэдры  $[\text{GaO}_4]$  и  $2d$ -тетраэдры  $[(\text{Ga},\text{Si})\text{O}_4]$ ,

(б) – вид вдоль оси  $c$  на слой из  $1a$ -октаэдров  $[\text{GaO}_6]$  и  $3e$ -восьмигранников атомов  $\text{La}$ ,

(в) – вид вдоль оси  $c$  на слой из  $3f$ -тетраэдров  $[\text{GaO}_4]$  и  $2d$ -тетраэдров  $[(\text{Ga},\text{Si})\text{O}_4]$ .



**Рис. 5.2.** Конфигурация из атомов  $\text{Ga}(3f)$  и  $\text{O}_3(6g)$  в соседних ячейках, формирующая трехзаконную спираль в кристалле лангасита  $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ . В начале координат находится атом  $\text{Ga}(1a)$ .

### 5.3. Исследование оптических свойств кристаллов семейства лангасита

Работ, посвященных исследованию оптических свойств кристаллов семейства лангасита, а также их связи со структурой кристалла, не так много. Первые исследования оптических свойств этих кристаллов, включая определение

показателей преломления обыкновенной и необыкновенной волн (соответственно  $n_o$  и  $n_e$ ), двупреломления ( $\Delta n = n_e - n_o$ ) и удельного вращения плоскости поляризации при распространении света в направлении оптической оси ( $\rho_z$ ), приведены в [42, 140], а также описаны в [30]. В [161] изучено изменение показателей преломления кристалла лангатата  $\text{La}_3\text{Ta}_{0.5}\text{Ga}_{5.5}\text{O}_{14}$  в зависимости от условий выращивания. В [162, 163] показано различие в спектрах пропускания кристаллов лангасита и лангатата при разных условиях выращивания кристаллов. Результаты измерения  $\rho_z$  в кристаллах семейства лангасита приведены в работах [42, 140, 164–169], а измерение вращения плоскости поляризации при распространении света в направлении, перпендикулярном к оптической оси ( $\rho_x$ ), описано в [170]. Связь оптической активности кристаллов семейства лангасита с их структурой рассматривается в [159, 160, 171, 172].

Поскольку структуры кристаллов этого семейства имеют одинаковую симметрию и сходные особенности строения, встает вопрос об оценке их различных физических свойств, исходя из знания только структурных данных и состава кристаллов.

В настоящей главе проведена оценка показателей преломления  $n_o$ ,  $n_e$  и удельного вращения плоскости поляризации света  $\rho_z$  для различных кристаллов семейства лангасита. Для расчетов использованы данные для 21 кристалла семейства лангасита разного состава (табл. 5.1). Для шести кристаллов (отмечены красным) известны и показатели преломления  $n_o$ ,  $n_e$ , и вращение плоскости поляризации света  $\rho_z$  [42, 140, 167–169]; для четырех (отмечены зеленым) кристаллов известно  $\rho_z$  [164–166],  $n_o$ ,  $n_e$  неизвестны; для трех (коричневый) кристаллов  $\rho_z$  измерено [173],  $n_o$ ,  $n_e$  неизвестны; для восьми кристаллов [141, 154, 156–158]  $\rho_z$  и  $n_o$ ,  $n_e$  неизвестны (отмечены синим). Результаты, приведенные в настоящей главе, описаны в [173–176].

**Таблица 5.1.** Используемые в расчетах кристаллы семейства лангасита и их обозначения

Состав	Обозначение	Состав	Обозначение
Известны $n_o$ , $n_e$ и $\rho_z$ [42, 140, 167–169]		$\rho_z$ измерены в данной работе, $n_o$ , $n_e$ рассчитаны	
$\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$	LGS	$\text{La}_3\text{Ta}_{0.25}\text{Ga}_{5.25}\text{Si}_{0.5}\text{O}_{14}$	LTGS
$\text{La}_3\text{Ga}_5\text{GeO}_{14}$	LGG	$\text{La}_3\text{Ta}_{0.25}\text{Zr}_{0.5}\text{Ga}_{5.25}\text{O}_{14}$	LTZG
$\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$	CGG	$\text{La}_3\text{Zr}_{0.5}\text{Ga}_5\text{Si}_{0.5}\text{O}_{14}$	LZGS
$\text{Sr}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$	SGG	$\rho_z$ и $n_o$ , $n_e$ неизвестны	
$\text{La}_3\text{Nb}_{0.5}\text{Ga}_{5.5}\text{O}_{14}$	LNG	$\text{La}_3\text{Ga}_5\text{ZrO}_{14}$	LGZr
$\text{La}_3\text{Ta}_{0.5}\text{Ga}_{5.5}\text{O}_{14}$	LTG	$\text{La}_3\text{Ga}_5\text{TiO}_{14}$	LGTi
Известно $\rho_z$ [164–166], $n_o$ , $n_e$ рассчитаны		$\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SnO}_{14}$	LGSn
		$\text{La}_{2.88}\text{Sr}_{0.12}\text{Ta}_{0.56}\text{Ga}_{5.44}\text{O}_{14}$	LSrTG
$\text{Ca}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$	CTGS	$\text{La}_3\text{SnGa}_{3.1}\text{Al}_{1.9}\text{O}_{14}$	LSnGAl
$\text{Ca}_3\text{NbGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$	CNGS	$\text{Nd}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$	NGS
$\text{Sr}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$	STGS	$\text{Ba}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$	BTGS
$\text{Sr}_3\text{NbGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$	SNGS	$\text{Ba}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$	BGG

### 5.3.1. Расчет показателей преломления кристаллов семейства лангасита методом молекулярной рефракции

Используя достижения структурной рефрактометрии, можно оценить  $n_o$ ,  $n_e$ , исходя из структурных данных [86]. В структурной рефрактометрии вещество характеризуется молекулярной рефракцией

$$R_{o,e} = (n_{o,e}^2 - 1)/(n_{o,e}^2 + 2)(M/D), \quad (5.3)$$

где  $M$  – молярная масса вещества,  $D$  – плотность,  $n_{o,e}$  – показатели преломления. Величина  $R_{o,e}$  измеряется в  $\text{см}^3/\text{моль}$ .

Еще одной характеристикой кристалла является средняя поляризуемость молекулы, вычисляемая по формуле

$$\alpha_{\text{ср}} = \frac{3M}{4\pi N_A D} \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{3}{4\pi N_A} R_{\text{ср}}, \quad (5.4)$$

где  $n = (n_o + n_e)/2$ . Поляризуемость обычно измеряется в  $\text{Å}^3$ .

Величину  $D$  можно определить, зная параметры решетки  $a$  и  $c$ , по формуле

$$D = M/(N_A V), \quad (5.5)$$

где  $V = a^2 c \sin(\pi/3)$  – объем элементарной ячейки.

В [86] предложен метод расчета молекулярных рефракций, исходя из состава вещества с учетом характера связи. При этом используется принцип



аддитивности, согласно которому молекулярная рефракция вещества равна сумме рефракций отдельных структурных единиц. Каждую формулу вещества можно «разбить» на определенные формульные «фрагменты». Учитывая, что в кристаллах семейства лангасита все положительные ионы связаны с ионами кислорода, можно записать, например,  $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$  в виде  $3/2(\text{La}_2\text{O}_3)5/2(\text{Ga}_2\text{O}_3)(\text{SiO}_2)$ , тогда  $R_{\text{LGS}} = 3/2R_{\text{La}_2\text{O}_3} + 5/2R_{\text{Ga}_2\text{O}_3} + R_{\text{SiO}_2}$ .

Раскладывая на «фрагменты» формулы кристаллов с известными  $n_o$  и  $n_e$ , получим систему уравнений:

$$\begin{aligned}
 R_{\text{LGS}} &= 3/2R_{\text{La}_2\text{O}_3} + 5/2R_{\text{Ga}_2\text{O}_3} + R_{\text{SiO}_2} \\
 R_{\text{LGG}} &= 3/2R_{\text{La}_2\text{O}_3} + 5/2R_{\text{Ga}_2\text{O}_3} + R_{\text{GeO}_2} \\
 R_{\text{LNG}} &= 3/2R_{\text{La}_2\text{O}_3} + 11/4R_{\text{Ga}_2\text{O}_3} + 1/4R_{\text{Nb}_2\text{O}_5} \\
 R_{\text{LTG}} &= 3/2R_{\text{La}_2\text{O}_3} + 11/4R_{\text{Ga}_2\text{O}_3} + 1/4R_{\text{Ta}_2\text{O}_5} \\
 R_{\text{CGG}} &= 3R_{\text{CaO}} + R_{\text{Ga}_2\text{O}_3} + 4R_{\text{GeO}_2} \\
 R_{\text{SGG}} &= 3R_{\text{SrO}} + R_{\text{Ga}_2\text{O}_3} + 4R_{\text{GeO}_2}
 \end{aligned} \tag{5.6}$$

Рефракции шести кристаллов семейства лангасита получаем по формуле (5.3) отдельно для обыкновенного и необыкновенного показателей преломления. В системе уравнений (5.6) восемь неизвестных, но уравнений шесть, и для двух «фрагментов» рефракции необходимо задать. Поэтому для CaO и SiO<sub>2</sub> рефракции вычислены по формуле (5.3) с использованием экспериментальных значений  $n_o$ ,  $n_e$  [111]. Из системы уравнений (5.6) вычислены рефракции «фрагментов» SrO, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, GeO<sub>2</sub> для разных длин волн. Значения рефракций приведены в табл. 5.2.

Для нахождения рефракций кристаллов семейства лангасита с неизвестными  $n_o$  и  $n_e$  применялось такое же разложение, как в (5.6). Для тех «фрагментов», которые в (5.6) не встречаются, а именно BaO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub> (табл. 5.2), рефракции вычислены по формуле (5.3) с использованием значений  $n_o$  и  $n_e$  из [111]. Далее по формуле (5.3) проведен расчет  $n_o$ ,  $n_e$  и  $\Delta n$  для 15 кристаллов. Вычислена дисперсия показателей преломления по формуле

$$n_{o,e}^2 - 1 = K \lambda^2 / (\lambda^2 - \lambda_0^2), \quad (5.7)$$

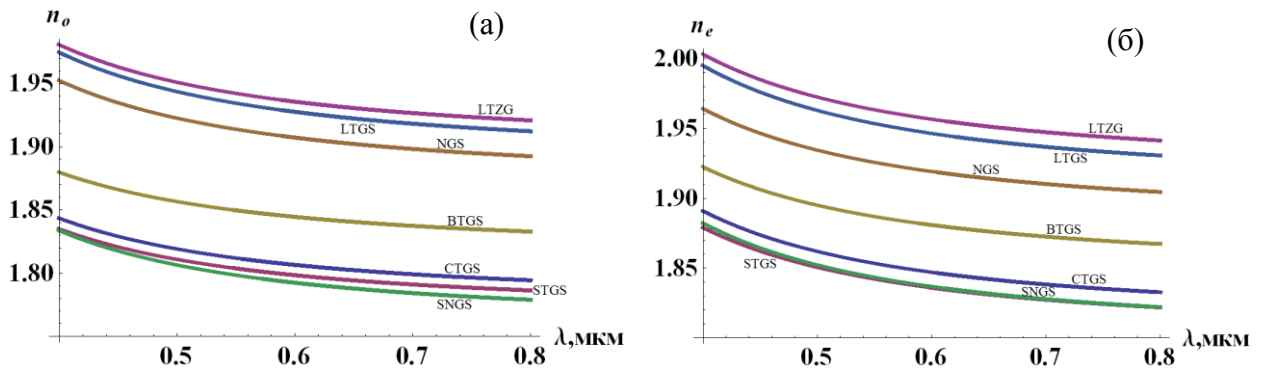
где  $K$  – константа,  $\lambda_0$  – характеристическая длина волны. Полученные величины  $K$  и  $\lambda_0$  приведены в табл. 5.3. На рис. 5.3 показаны дисперсионные зависимости показателей преломления  $n_o$ ,  $n_e$  для некоторых кристаллов.

**Таблица 5.2.** Рассчитанные рефракции «фрагментов», на которые можно разложить формулы рассматриваемых кристаллов семейства лангасита

Формула	0.436 мкм	0.492 мкм	0.546 мкм	0.589 мкм	0.633 мкм
CaO	7.63	7.56	7.51	7.46	7.45
SrO	9.22	9.13	9.07	9.01	8.99
BaO	12.22	12.13	12.07	12.01	12.0
ZrO <sub>2</sub>	$R_o = 12.15$ $R_e = 12.80$	$R_o = 11.99$ $R_e = 12.63$	$R_o = 11.88$ $R_e = 12.51$	$R_o = 11.82$ $R_e = 12.44$	$R_o = 11.77$ $R_e = 12.39$
SiO <sub>2</sub>	$R_o = 7.26$ $R_e = 7.36$	$R_o = 7.21$ $R_e = 7.31$	$R_o = 7.17$ $R_e = 7.27$	$R_o = 7.15$ $R_e = 7.25$	$R_o = 7.14$ $R_e = 7.23$
Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$R_o = 12.08$ $R_e = 12.53$	$R_o = 11.93$ $R_e = 12.39$	$R_o = 11.90$ $R_e = 12.33$	$R_o = 11.83$ $R_e = 12.26$	$R_o = 11.78$ $R_e = 12.24$
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$R_o = 31.28$ $R_e = 30.93$	$R_o = 30.98$ $R_e = 30.62$	$R_o = 30.65$ $R_e = 30.34$	$R_o = 30.53$ $R_e = 30.23$	$R_o = 30.43$ $R_e = 30.09$
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	$R_o = 38.35$ $R_e = 42.99$	$R_o = 37.52$ $R_e = 42.41$	$R_o = 36.95$ $R_e = 41.61$	$R_o = 36.72$ $R_e = 41.29$	$R_o = 36.45$ $R_e = 40.89$
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	$R_o = 39.15$ $R_e = 43.22$	$R_o = 38.57$ $R_e = 42.41$	$R_o = 38.19$ $R_e = 41.85$	$R_o = 38.0$ $R_e = 41.63$	$R_o = 37.75$ $R_e = 41.30$
GeO <sub>2</sub>	$R_o = 9.75$ $R_e = 9.92$	$R_o = 9.64$ $R_e = 9.82$	$R_o = 9.55$ $R_e = 9.74$	$R_o = 9.52$ $R_e = 9.72$	$R_o = 9.48$ $R_e = 9.67$
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$R_o = 10.71$ $R_e = 10.63$	$R_o = 10.65$ $R_e = 10.56$	$R_o = 10.60$ $R_e = 10.52$	$R_o = 10.58$ $R_e = 10.49$	$R_o = 10.56$ $R_e = 10.47$
TiO <sub>2</sub>	$R_o = 13.21$ $R_e = 14.20$	$R_o = 12.85$ $R_e = 13.83$	$R_o = 12.61$ $R_e = 13.59$	$R_o = 12.47$ $R_e = 13.44$	$R_o = 12.36$ $R_e = 13.33$
SnO <sub>2</sub>	$R_o = 11.13$ $R_e = 11.74$	$R_o = 10.96$ $R_e = 11.60$	$R_o = 10.85$ $R_e = 11.50$	$R_o = 10.78$ $R_e = 11.45$	$R_o = 10.72$ $R_e = 11.40$

**Таблица 5.3.** Рассчитанные коэффициенты в дисперсионной формуле для показателей преломления  $n_{o,e}^2 - 1 = K \lambda^2 / (\lambda^2 - \lambda_0^2)$  для некоторых кристаллов семейства лангасита

Формула	$n_o$		$n_e$	
	$K$	$\lambda_0$ , МКМ	$K$	$\lambda_0$ , МКМ
<b>LTGS</b>	2.5846	0.1318	2.6521	0.1326
<b>LTZG</b>	2.6062	0.1341	2.6879	0.1351
<b>LZGS</b>	2.5289	0.1293	2.5856	0.1289
CTGS	2.1659	0.1245	2.2942	0.1321
CNGS	2.1370	0.1326	2.2980	0.1358
STGS	2.1378	0.1245	2.2561	0.1316
SNGS	2.1058	0.1318	2.2537	0.1348
LGZr	2.5347	0.1329	2.6046	0.1327
LGTi	2.6817	0.1453	2.7790	0.1451
LGSn	2.5384	0.1341	2.6163	0.1318
LSrTG	2.6467	0.1351	2.7458	0.1375
LSnGAl	2.5582	0.1336	2.6108	0.1303
NGS	2.5130	0.1304	2.5581	0.1294
BTGS	2.3064	0.1198	2.4236	0.1270
BGG	2.2321	0.1205	2.2919	0.1184

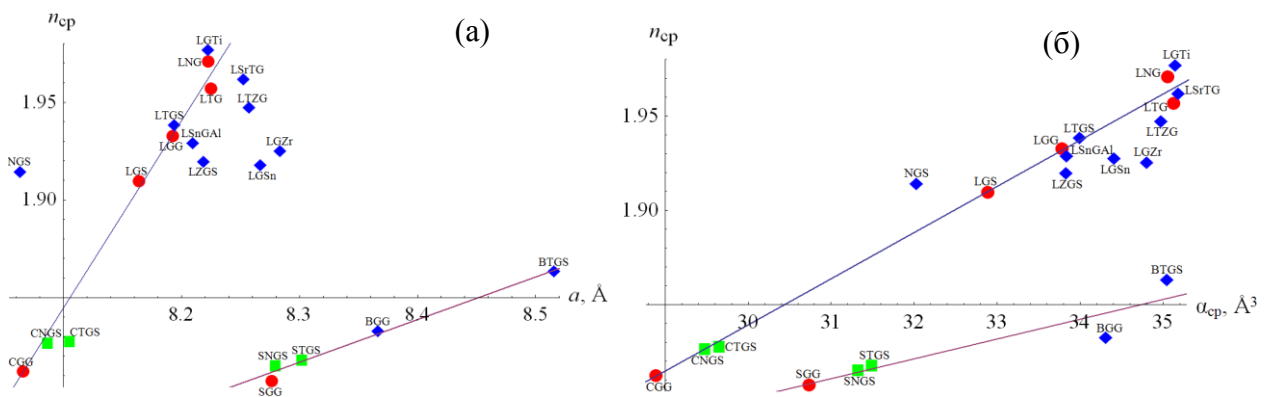


**Рис. 5.3.** Рассчитанная дисперсия показателей преломления обыкновенной (а) и необыкновенной (б) волн для некоторых кристаллов семейства лангасита.

Рассчитаны зависимости от параметра решетки  $a$  среднего показателя преломления при длине волны  $\lambda = 0.589$  мкм (рис. 5.4а). Кружками отмечены кристаллы, для которых имеются экспериментальные значения среднего показателя преломления  $n$ , квадратами и ромбами – кристаллы с вычисленными  $n$ . Видно, что через пять из шести точек (кроме SGG), соответствующих кристаллам с экспериментальным  $n$ , можно провести прямую линию. При этом шестая точка, соответствующая SGG, не находится на данной прямой. Если учесть еще два кристалла, содержащие Sr (STGS, SNGS), и два кристалла, содержащие Ba (BGG,

BTGS), для которых  $n$  вычислено, то можно провести через эти пять точек еще одну прямую.

Аналогичную зависимость можно построить от средней поляризуемости  $\alpha_{\text{ср}}$  (рис. 5.4б). Здесь также можно провести прямую через пять точек, соответствующих кристаллам LGS, LGG, LNG, LTG, CGG с известными экспериментальными показателями преломления. Для некоторых кристаллов с рассчитанными показателями преломления значения хорошо ложатся на эту прямую. При этом значения  $n$ , соответствующие кристаллам, содержащим Sr, не находятся на данной прямой. Через пять точек, соответствующих SGG, STGS, SNGS, BGG, BTGS, можно провести другую прямую.



**Рис. 5.4.** Зависимости среднего показателя преломления  $n_{\text{ср}}$  от параметра решетки  $a$  (а) и от средней поляризуемости  $\alpha_{\text{ср}}$  (б) для кристаллов семейства лангасита; ● – экспериментальные значения  $n_{\text{ср}}$ , ■, ◆ – рассчитанные значения  $n_{\text{ср}}$ .

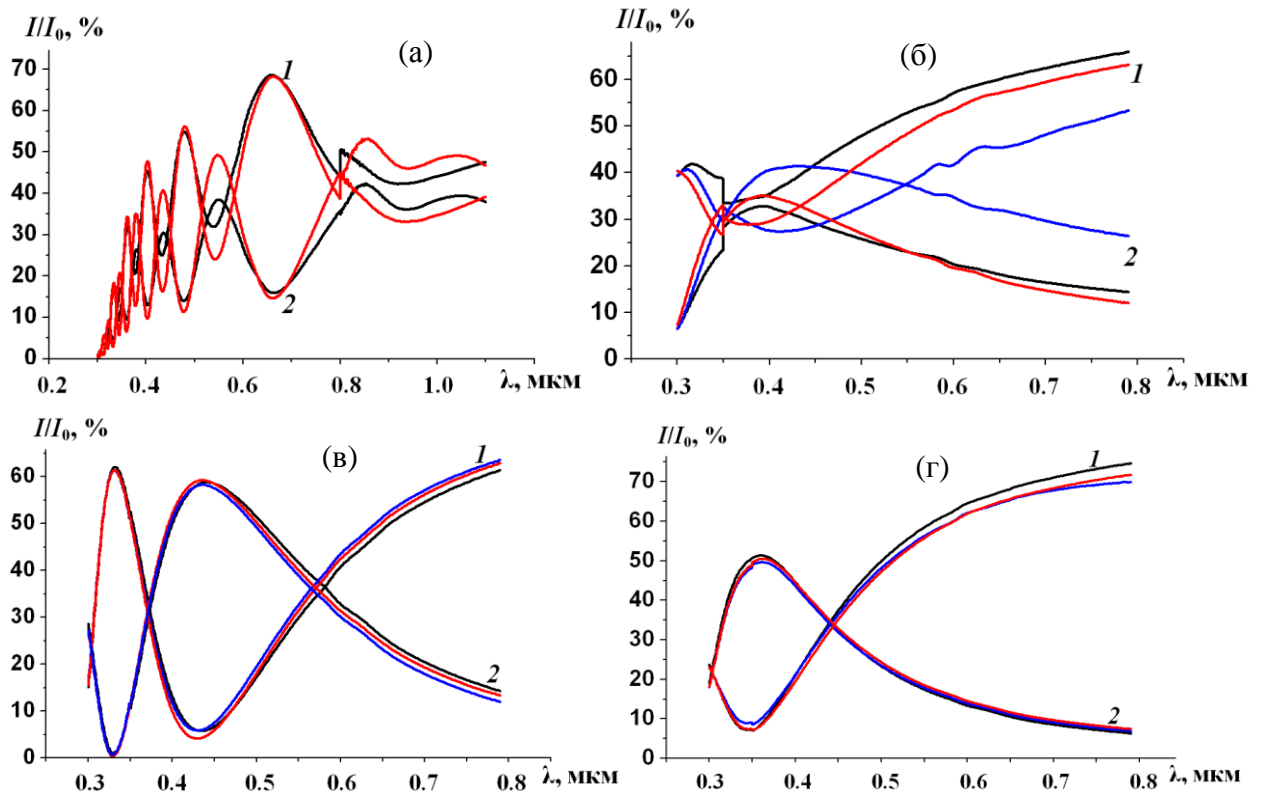
### 5.3.2. Измерение вращения плоскости поляризации света в кристаллах LTGS, LTZG, LZGS

Помимо тех кристаллов, для которых вращение плоскости поляризации света  $\rho_z$  известно, для целей настоящей работы необходимо провести измерение данной величины для других кристаллов.

Измерения проведены на четырех образцах: два образца кристалла  $\text{La}_3\text{Ta}_{0.25}\text{Ga}_{5.25}\text{Si}_{0.5}\text{O}_{14}$  (LTGS) с толщинами  $h = 20.97$  мм и  $h = 2.28$  мм, образец  $\text{La}_3\text{Ta}_{0.25}\text{Zr}_{0.5}\text{Ga}_{5.25}\text{O}_{14}$  (LTZG) с  $h = 2.31$  мм и образец  $\text{La}_3\text{Zr}_{0.5}\text{Ga}_5\text{Si}_{0.5}\text{O}_{14}$  (LZGS) с  $h = 2.27$  мм. Все образцы вырезаны перпендикулярно оптической оси.

Измерение  $\rho_z$  можно проводить различными методами [98, 99, 177–180]. Один из них – расчет по измеренным спектрам пропускания.

Спектры пропускания кристаллов записывались на спектрофотометре Cary 5000 UV-Vis-NIR (Varian) с шагом сканирования по длине волны 1 нм. Измерения проводились в поляризованном свете с использованием двух одинаковых поляризаторов Глана–Тейлора (Harrick). Спектры пропускания кристаллов при параллельных и скрещенных поляризаторах и при разных углах  $\beta$  поворота пластинки приведены на рис. 5.5.



**Рис. 5.5.** Результаты измерений коэффициента пропускания для кристаллов семейства лангасита: (а) –  $\text{La}_3\text{Ta}_{0.25}\text{Ga}_{5.25}\text{Si}_{0.5}\text{O}_{14}$  (LTGS),  $h = 20.97$  мм, (б) – LTGS,  $h = 2.28$  мм, (в) –  $\text{La}_3\text{Ta}_{0.25}\text{Zr}_{0.5}\text{Ga}_{5.25}\text{O}_{14}$  (LTZG),  $h = 2.31$  мм, (г) –  $\text{La}_3\text{Zr}_{0.5}\text{Ga}_5\text{Si}_{0.5}\text{O}_{14}$  (LZGS),  $h = 2.27$  мм.  $\beta$  – угол поворота пластинки вокруг нормали к поверхности. Черные кривые –  $\beta = 0^\circ$ , синие –  $\beta = 45^\circ$ , красные –  $\beta = 90^\circ$ ; 1 – при параллельных поляризаторах, 2 – при скрещенных.

Выражение для интенсивностей прошедшего света при параллельных и скрещенных поляризаторах, соответственно  $I_{\parallel}$  и  $I_{\perp}$ , имеет вид [16]:

$$I_{\parallel} = I_0 \cos^2 \rho_z h, \quad I_{\perp} = I_0 \sin^2 \rho_z h, \quad (5.8)$$

где  $\rho_z$  – удельное вращение плоскости поляризации при распространении света в направлении оптической оси,  $h$  – толщина кристалла. Минимумы  $I_{\parallel}$  и максимумы  $I_{\perp}$  соответствуют величине  $\rho_z h = \pi/2 + \pi k$ , а максимумы  $I_{\parallel}$  и минимумы  $I_{\perp}$  – величине  $\rho_z h = \pi + \pi k$ , где  $k$  – целое число. Если образец толстый ( $h > 10$  мм), как, например, кристалл LTGS ( $h = 20.97$  мм), то для расчета дисперсионной зависимости имеется достаточное количество максимумов и минимумов. Если толщина образца недостаточна ( $h < 4$  мм, кристаллы LTGS с  $h = 2.28$  мм, LTZG с  $h = 2.31$  мм и LZGS с  $h = 2.27$  мм), можно рассчитать величину  $\rho_z$  при определенной длине волны по формуле  $\rho_z h = \arctg[(I_{\perp}/I_{\parallel})^{1/2}]$ . Отметим, что точность расчета для толстого образца выше.

Для одного из образцов LTGS (рис. 5.5б) видно, что оптическая ось отклонена от вертикали. В таком случае расчет необходимо проводить по-другому. Выражение для интенсивностей прошедшего света имеет вид [24]:

$$I_{\parallel} = \frac{I_0}{(1+k^2)^2} \{(1+k^2)^2 - 2k^2(1-\cos\Delta) - (1-k^2)^2(1-\cos\Delta)\sin^2 2\beta/2\}, \quad (5.9a)$$

$$I_{\perp} = \frac{I_0}{(1+k^2)^2} \{(1-\cos\Delta)[2k^2 + (1-k^2)^2 \sin^2 2\beta/2]\}. \quad (5.9б)$$

В общем случае двупреломление можно записать в виде [24]:

$$\Delta n^2 = \Delta n_{\text{л}}^2 + \Delta n_{\text{ц}}^2,$$

где  $\Delta n_{\text{л}}$  – линейное двупреломление,  $\Delta n_{\text{ц}}$  – циркулярное двупреломление, при этом  $\Delta n_{\text{л}}/\Delta n_{\text{ц}} = (1 - k^2)/(2k)$ ,  $k$  – эллиптичность собственных волн,  $k \neq 0$ . Тогда можно записать:

$$\Delta = 2\rho_z h(1 + k^2)/(2k)$$

$$\beta = 0 \text{ или } \beta = 90^\circ, \quad I_{\perp} = I_0 \frac{4k^2}{(1+k^2)^2} \sin^2 \left[ \rho_z h \frac{1+k^2}{2k} \right], \quad (5.10a)$$

$$\beta = 45^\circ, \quad I_{\perp} = I_0 \sin^2 \left[ \rho_z h \frac{1+k^2}{2k} \right], \quad I_{\parallel} = I_0 - I_{\perp}. \quad (5.10б)$$

Если взять отношение выражений (5.10а) и (5.10б), можно найти величину  $k$ . При использовании величины  $I_{\perp}$  при  $\beta = 0$  получаем при  $\lambda = 0.589$  мкм  $k = 0.477$ , а при

подстановке величины  $I_{\perp}$  при  $\beta = 90^{\circ}$  получаем  $k = 0.464$ . Для расчета величины  $\rho_z$  использовались формулы:

$$\beta = 0 \text{ или } \beta = 90^{\circ}, \quad \frac{I_{\perp}}{I_{\parallel}} = \frac{\sin^2 \psi}{(1+k^2)^2 / (4k^2) - \sin^2 \psi}, \quad (5.11a)$$

$$\beta = 45^{\circ}, \quad \frac{I_{\perp}}{I_{\parallel}} = \operatorname{tg}^2 \psi, \quad \psi = \rho_z d \frac{1+k^2}{2k}. \quad (5.11b)$$

Подставляя в эти формулы  $k = 0.464$  и выражение  $I_{\perp}/I_{\parallel}$  при  $\beta = 0$ ,  $\beta = 45^{\circ}$  и  $\beta = 90^{\circ}$ , получаем соответственно  $|\rho_z| = 11.56$ ,  $|\rho_z| = 14.26$  и  $|\rho_z| = 11.63$  град/мм. Видно, что значение, вычисленное при  $\beta = 45^{\circ}$ , выбивается из ряда. Тем не менее, среднее значение  $|\rho_z| = 12.48$  град/мм достаточно близко к значению, полученному из исследования хорошо вырезанного образца LTGS ( $|\rho_z| = 11.0$  град/мм).

Также можно оценить, насколько отклонилась оптическая ось от нормали к плоскости пластинки. Линейное двупреломление в первом приближении можно записать в виде  $\Delta n_{\perp} = (n_e - n_o) \sin^2 \theta$ ,  $\theta$  – угол отклонения оптической оси от вертикали; циркулярное двупреломление имеет вид  $\Delta n_{\text{ц}} = \rho_z \lambda / \pi$ . При этом из [24]  $\Delta n_{\perp} = \Delta n_{\text{ц}} (1 - k^2) / (2k)$ . Используя данные выражения, для угла  $\theta$  получаем:

$$\sin^2 \theta = \frac{\rho_z \lambda}{\pi(n_e - n_o)} \frac{1 - k^2}{2k}. \quad (5.12)$$

Для  $k = 0.464$ ,  $n_e - n_o = 0.0188$  (рассчитанная величина),  $|\rho_z| = 12.48$  град/мм и  $\lambda = 0.589$  мкм получаем  $\theta = 2.46^{\circ}$ .

Следует обратить внимание, что при определении  $\rho_z$  на поляризационном микроскопе видно, что знак поворота плоскости поляризации света отрицательный. Таким образом, указанные кристаллы – правые.

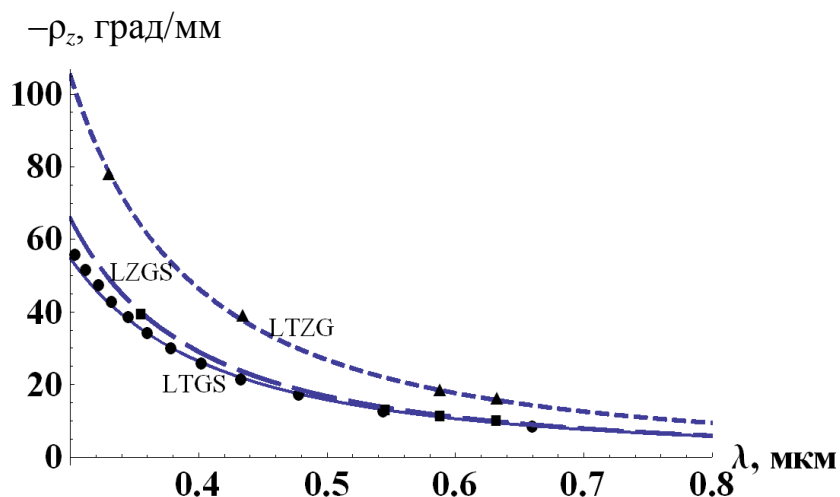
Вычислена дисперсия  $\rho_z$  по формуле:

$$\rho_z = - \frac{S \lambda^2}{(\lambda^2 - \lambda_0^2)^2}. \quad (5.8)$$

Коэффициенты в дисперсионной формуле приведены в табл. 5.1. Рассчитанные дисперсии  $\rho_z$  показаны на рис. 5.6.

**Таблица 5.4.** Коэффициенты в дисперсионной формуле, вычисленные по экспериментальным значениям  $\rho_z$ , для кристаллов LTGS, LTZG, LZGS

Кристалл	$S$	$\lambda_0$
<b>LTGS</b>	3.5143	0.1185
<b>LTZG</b>	5.6465	0.1430
<b>LZGS</b>	3.5327	0.1431



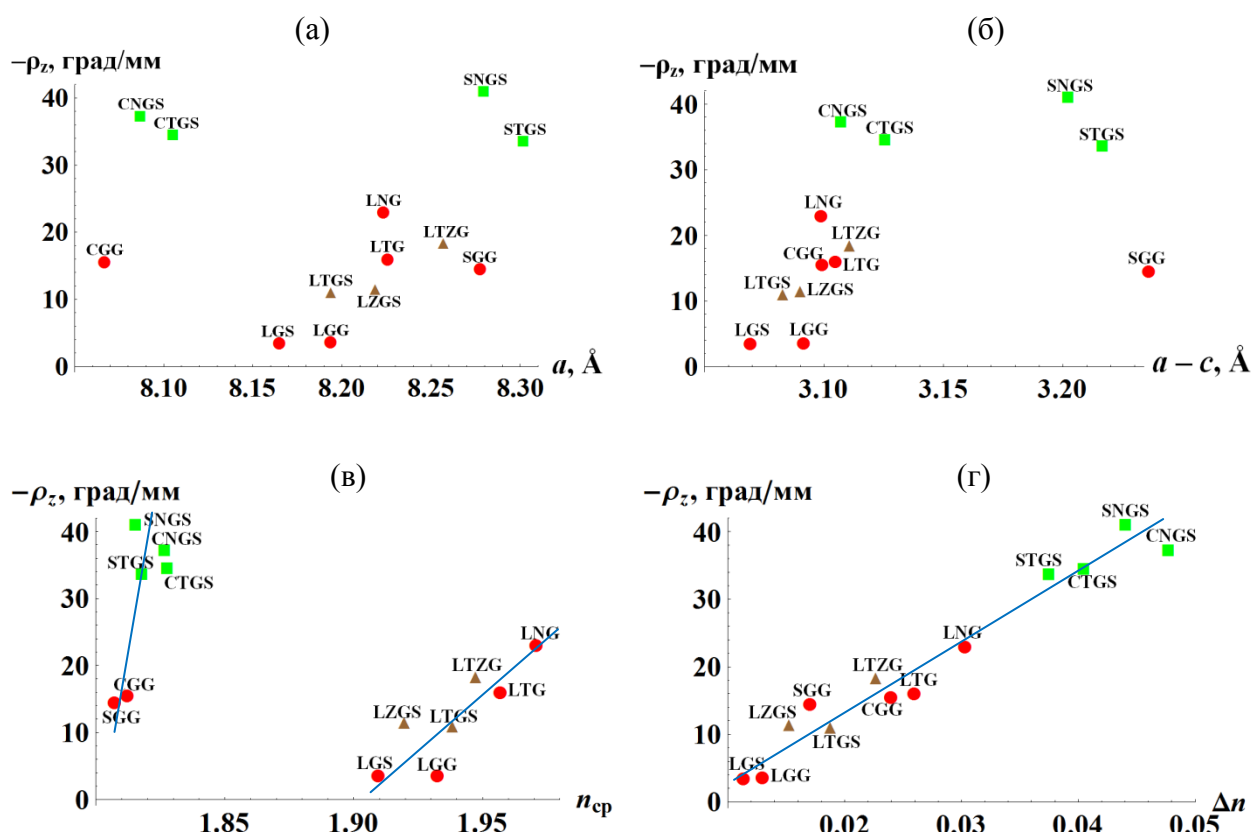
**Рис. 5.6.** Дисперсия удельного вращения плоскости поляризации при распространении света в направлении оптической оси ( $\rho_z$ ), рассчитанная по экспериментальным данным, для кристаллов LTGS, LTZG, LZGS.

### 5.3.3. Расчет величины вращения плоскости поляризации света в кристаллах семейства лангасита

Проведем оценку величины  $\rho_z$  в кристаллах семейства лангасита. Для некоторых из этих кристаллов значения  $\rho_z$  известны [42, 140, 164–169]. Используя эти данные, можно попытаться рассчитать  $\rho_z$  для кристаллов другого состава.

Используя экспериментальные значения величины  $\rho_z$  [42, 140, 164–169, 173], рассмотрим зависимости  $\rho_z$  от других параметров кристалла (рис. 5.7).



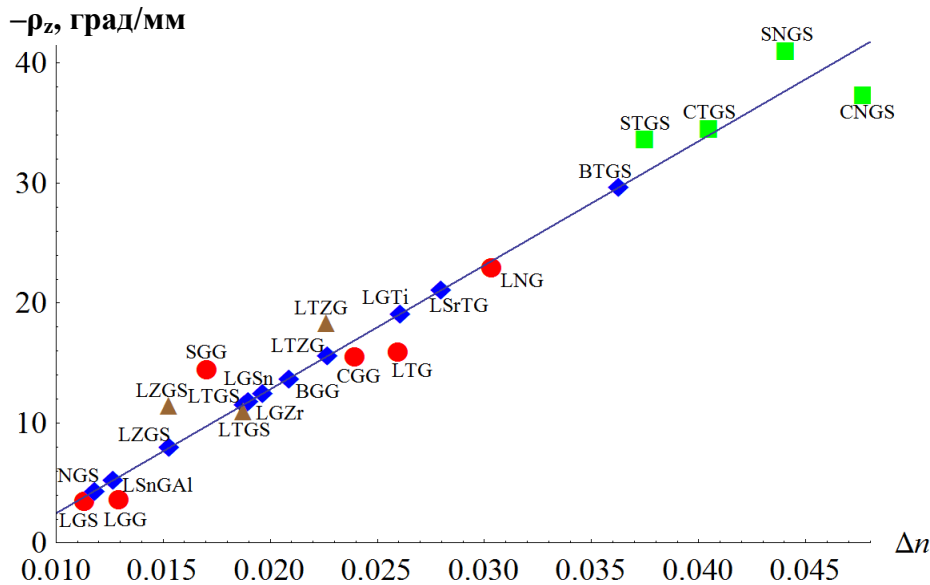


**Рис. 5.7.** Зависимость вращения плоскости поляризации света  $\rho_z$  в направлении оптической оси при длине волны  $\lambda = 0.589$  мкм от параметра решетки  $a$  (а), разности параметров решетки  $a - c$  (б), среднего показателя преломления  $n_{cp}$  (в) и двупреломления  $\Delta n$  (г) для некоторых кристаллов семейства лангасита.

● – измеренные значения  $\rho_z$  и  $n_{cp}$ ,  $\Delta n$ ; ■ – измеренные  $\rho_z$  и рассчитанные  $n_{cp}$  и  $\Delta n$ ;  
▲ –  $\rho_z$  измерены в данной работе, рассчитанные  $n_{cp}$  и  $\Delta n$ .

Для построения зависимостей на рис. 5.7 использованы экспериментальные значения параметров решетки  $a$  и  $c$ , экспериментальные значения  $n_{cp}$  и  $\Delta n$  для шести кристаллов и рассчитанные методом молекулярных рефракций  $n_{cp}$  и  $\Delta n$  для семи кристаллов (на рис. 5.7в, 5.7г ● – экспериментальное  $n_{cp}$  и  $\Delta n$ , ■, ▲ – рассчитанное  $n_{cp}$  и  $\Delta n$ ). На рис. 5.7а, 5.7б не прослеживается никакой явной зависимости, точки расположены хаотично. Более интересны зависимости  $\rho_z$  от  $n_{cp}$  (рис. 5.7в) и от  $\Delta n$  (рис. 5.7г). На рис. 5.7в точки можно приблизительно аппроксимировать двумя прямыми: на одну прямую попадают значения  $\rho_z$  для кристаллов, содержащих Са и Sr, на другую – значения для кристаллов, содержащих La. На рис. 5.7г все точки можно аппроксимировать одной прямой линией.

Используя то, что зависимость  $\rho_z$  от  $\Delta n$  можно аппроксимировать прямой линией, проведем оценку величины  $\rho_z$  для других кристаллов (рис. 5.8). Предположим, что для тех кристаллов, для которых нет экспериментальных данных, значения  $\rho_z$  также согласуются с данной зависимостью (рис. 5.8,  $\blacklozenge$ ).



**Рис. 5.8.** Зависимость  $\rho_z$  от двупреломления  $\Delta n$  для некоторых кристаллов семейства лангасита, длина волны  $\lambda = 0.589$  мкм;  $\bullet$  – измерены  $\rho_z$  и  $\Delta n$ ;  $\blacksquare$  – измерены  $\rho_z$  и рассчитаны  $\Delta n$ ;  $\blacklozenge$  – рассчитанные  $\rho_z$  и  $\Delta n$ ;  $\blacktriangle$  – рассчитанные  $\Delta n$ , величины  $\rho_z$  измерены в данной работе.

Для кристаллов LTGS, LTZG и LZGS получено  $(\rho_z)_{\text{расч}} = -11.57, -15.60$  и  $-7.95$  град/мм соответственно. При этом величины  $\rho_z$ , полученные из измеренных данных, для LTGS, LTZG и LZGS равны соответственно  $(\rho_z)_{\text{эксп}} = -11.0, -18.38$  и  $-11.5$  град/мм. Не самое лучшее соответствие расчетных величин  $\rho_z$  с измеренными для кристаллов, содержащих Zr (LTZG и LZGS), связано, возможно, с неточностью расчета  $n_o, n_e$  и  $\Delta n$  (рефракцию «фрагмента»  $\text{ZrO}_2$  можно рассчитать по-разному, соответственно, получится разная рефракция для LTZG и LZGS).

#### 5.3.4. Расчет величины вращения плоскости поляризации света в кристаллах семейства лангасита по программе WinOptAct

Взаимосвязь между структурой и оптической активностью может быть выявлена расчетным путем. Для этого был проведен расчет  $\rho_z$  по программе

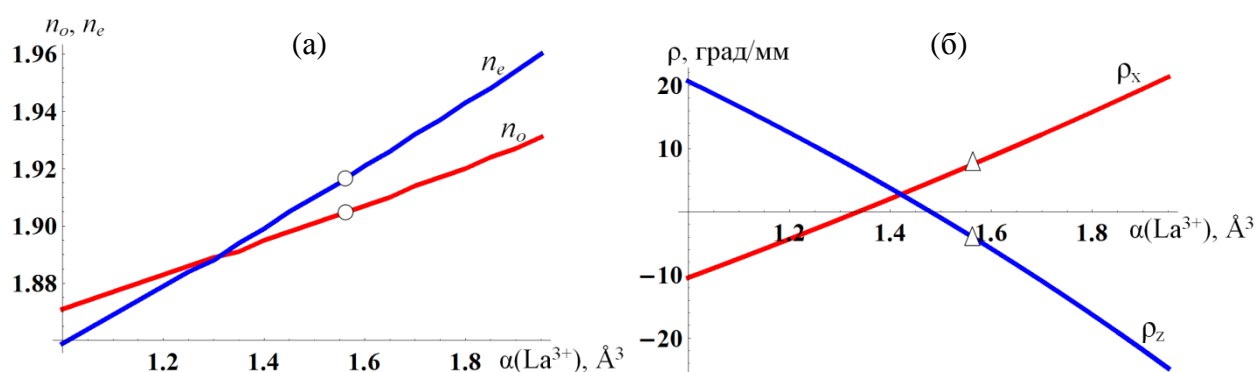
WinOptAct [96]. Чтобы применить данную программу, нужно знать атомную структуру исследуемого кристалла (сорта атомов, их координаты и анизотропные параметры атомных смещений для соответствующей абсолютной конфигурации). Используя эти данные и варьируя поляризуемость ионов, можно приблизительно рассчитать величину  $\rho_z$ . Поляризуемости подбираются таким образом, чтобы выдаваемые программой величины  $n_o$ ,  $n_e$  были близки к экспериментальным данным или к величинам, вычисленным с помощью метода молекулярных рефракций. Полученные таким способом величины  $\rho_z$ , а также подобранные величины поляризуемостей ионов, приведены в табл. 5.5. С помощью данной программы можно также оценить величину вращения плоскости поляризации света в направлении, перпендикулярном к оптической оси ( $\rho_x$ ) (табл. 5.5). При этом стоит отметить, что величина  $\rho$  в направлениях, отличных от оптической оси, определяет вращение плоскости поляризации, каким оно было бы при отсутствии двупреломления. Для кристалла LGS известно экспериментальное значение этой величины [42, 140]:  $\rho_x = 7.17$  град/мм при  $\lambda = 0.589$  мкм. Полученное по WinOptAct расчетное значение  $\rho_x = 7.10$  град/мм вполне согласуется с экспериментальным.

**Таблица 5.5.** Результаты расчета показателей преломления и коэффициентов удельного вращения плоскости поляризации по программе WinOptAct для некоторых кристаллов семейства лангасита ( $\lambda = 0.589$  мкм).

Сост ав	Поляризуемость	Эксп. $n_o, n_e$	Расч. $n_o, n_e$	Эксп. $\rho$ , град/мм	Расч. $\rho$ , град/мм
LGS	$\alpha(\text{La}, 3e) = 1.552$ $\alpha(\text{O1}, 2d) = 0.97$ $\alpha(\text{Ga1}, 1a) = 1.1$ $\alpha(\text{O2}, 6g) = 1.296$ $\alpha(\text{Ga2}, 3f) = 0.954$ $\alpha(\text{O3}, 6g) = 1.192$ $\alpha(\text{Ga3}, 2d) = 1.377$ $\alpha(\text{Si}, 2d) = 0.071$	$n_o = 1.9041$ $n_e = 1.9155$	$n_o = 1.9040$ $n_e = 1.9155$	$\rho_z = -3.55$ $\rho_x = 7.17$	$\rho_z = -3.48$ $\rho_x = 7.12$
LGG	$\alpha(\text{La}, 3e) = 1.44$ $\alpha(\text{O1}, 2d) = 0.91$ $\alpha(\text{Ga1}, 1a) = 0.91$ $\alpha(\text{O2}, 6g) = 1.3$ $\alpha(\text{Ga2}, 3f) = 0.848$ $\alpha(\text{O3}, 6g) = 1.27$ $\alpha(\text{Ga3}, 2d) = 1.342$ $\alpha(\text{Ge}, 2d) = 0.6$	$n_o = 1.9262$ $n_e = 1.9392$	$n_o = 1.9262$ $n_e = 1.9394$	$\rho_z = -3.64$	$\rho_z = -3.68$ $\rho_x = 7.7$
LNG	$\alpha(\text{La}, 3e) = 2.25$ $\alpha(\text{O1}, 2d) = 1.2$ $\alpha(\text{Ga1}, 2d) = 1.459$ $\alpha(\text{O2}, 6g) = 1.6$ $\alpha(\text{Ga2}, 3f) = 0.84$ $\alpha(\text{O3}, 6g) = 1.15$ $\alpha(\text{Ga3}, 1a) = 0.88$ $\alpha(\text{Nb}, 1a) = 0.3$	$n_o = 1.9559$ $n_e = 1.9863$	$n_o = 1.9559$ $n_e = 1.9865$	$\rho_z = -23.0$	$\rho_z = -22.85$ $\rho_x = 40.5$
LTG	$\alpha(\text{La}, 3e) = 2.25$ $\alpha(\text{O1}, 2d) = 1.187$ $\alpha(\text{Ga1}, 2d) = 1.37$ $\alpha(\text{O2}, 6g) = 1.6$ $\alpha(\text{Ga2}, 3f) = 0.842$ $\alpha(\text{O3}, 6g) = 1.18$ $\alpha(\text{Ga3}, 1a) = 0.88$ $\alpha(\text{Ta}, 1a) = 0.3$	$n_o = 1.9442$ $n_e = 1.9702$	$n_o = 1.9443$ $n_e = 1.9702$	$\rho_z = -16.0$	$\rho_z = -16.3$ $\rho_x = 30.8$
CGG	$\alpha(\text{Ca}, 3e) = 2.4$ $\alpha(\text{Ge3}, 1a) = 0.44$ $\alpha(\text{Ga1}, 1a) = 0.5$ $\alpha(\text{O1}, 2d) = 0.96$ $\alpha(\text{Ga2}, 3f) = 0.55$ $\alpha(\text{O2}, 6g) = 1.24$ $\alpha(\text{Ge1}, 2d) = 0.735$ $\alpha(\text{O3}, 6g) = 0.89$ $\alpha(\text{Ge2}, 3f) = 0.5$	$n_o = 1.8003$ $n_e = 1.8243$	правый $n_o = 1.8005$ $n_e = 1.824$ левый $n_o = 1.8000$ $n_e = 1.8267$	правый $\rho_z = -15.56$	правый $\rho_z = -15.57$ $\rho_x = 11.5$ левый $\rho_z = 14.83$ $\rho_x = -11.1$
SGG	$\alpha(\text{Sr}, 3e) = 2.785$ $\alpha(\text{Ge3}, 3f) = 0.44$ $\alpha(\text{Ga1}, 1a) = 0.3$ $\alpha(\text{O1}, 2d) = 1.47$ $\alpha(\text{Ga2}, 3f) = 0.4$ $\alpha(\text{O2}, 6g) = 1.4$ $\alpha(\text{Ge1}, 1a) = 0.4$ $\alpha(\text{O3}, 6g) = 0.83$ $\alpha(\text{Ge2}, 2d) = 0.75$	$n_o = 1.7990$ $n_e = 1.8161$	$n_o = 1.7989$ $n_e = 1.8161$	$\rho_z = -14.52$	$\rho_z = -14.51$ $\rho_x = 21.9$
CTGS	$\alpha(\text{Ca}, 3e) = 2.54$ $\alpha(\text{O3}, 6g) = 1.16$ $\alpha(\text{Ga}, 3f) = 1.05$ $\alpha(\text{Si}, 2d) = 0.07$ $\alpha(\text{O1}, 2d) = 1.15$ $\alpha(\text{Ta}, 1a) = 0.26$ $\alpha(\text{O2}, 6g) = 1.23$	$n_o = 1.8075$ $n_e = 1.8480$	$n_o = 1.8093$ $n_e = 1.8475$	$\rho_z = -34.59$	$\rho_z = -34.5$ $\rho_x = 20.45$

STGS	$\alpha(\text{Sr}, 3e) = 3.1$ $\alpha(\text{Ga}, 3f) = 1.8$ $\alpha(\text{O1}, 2d) = 1.3$ $\alpha(\text{O2}, 6g) = 1.0$	$\alpha(\text{O3}, 6g) = 0.85$ $\alpha(\text{Si}, 2d) = 0.07$ $\alpha(\text{Ta}, 1a) = 0.23$	$n_o = 1.7993$ $n_e = 1.8368$	$n_o = 1.8019$ $n_e = 1.8367$	$\rho_z = -33.70$	$\rho_z = -33.64$ $\rho_x = 17.1$
SNGS	$\alpha(\text{Sr}, 3e) = 3.19$ $\alpha(\text{Ga}, 3f) = 2.1$ $\alpha(\text{O1}, 2d) = 1.1$ $\alpha(\text{O2}, 6g) = 0.85$	$\alpha(\text{O3}, 6g) = 0.75$ $\alpha(\text{Si}, 2d) = 0.07$ $\alpha(\text{Nb}, 1a) = 0.2$	$n_o = 1.7934$ $n_e = 1.8375$	$n_o = 1.7951$ $n_e = 1.8380$	$\rho_z = -41.09$	$\rho_z = -42.04$ $\rho_x = 23.6$
LTGS	$\alpha(\text{La}, 3e) = 2.04$ $\alpha(\text{Ga1}, 1a) = 0.88$ $\alpha(\text{Ga2}, 2d) = 1.37$ $\alpha(\text{Ga3}, 3f) = 0.83$ $\alpha(\text{O1}, 2d) = 1.07$	$\alpha(\text{O2}, 6g) = 1.564$ $\alpha(\text{O3}, 6g) = 1.188$ $\alpha(\text{Si}, 2d) = 0.071$ $\alpha(\text{Ta}, 1a) = 0.3$	$n_o = 1.9289$ $n_e = 1.9477$	$n_o = 1.9289$ $n_e = 1.9478$	$\rho_z = -11.0$	$\rho_z = -10.7$ $\rho_x = 21.7$
LTZG	$\alpha(\text{La}, 3e) = 2.303$ $\alpha(\text{Ga1}, 1a) = 0.82$ $\alpha(\text{Ga2}, 3f) = 0.785$ $\alpha(\text{Ga3}, 2d) = 1.38$ $\alpha(\text{O1}, 2d) = 1.09$	$\alpha(\text{O2}, 6g) = 1.54$ $\alpha(\text{O3}, 6g) = 1.2$ $\alpha(\text{Ta}, 1a) = 0.26$ $\alpha(\text{Zr1}, 1a) = 0.18$ $\alpha(\text{Zr2}, 3f) = 0.18$	$n_o = 1.9368$ $n_e = 1.9578$	$n_o = 1.9365$ $n_e = 1.9572$	$\rho_z = -18.38$	$\rho_z = -17.04$ $\rho_x = 33.3$
NGS	$\alpha(\text{Nd}, 3e) = 1.258$ $\alpha(\text{Ga1}, 1a) = 1.25$ $\alpha(\text{Ga2}, 2d) = 1.36$ $\alpha(\text{Ga3}, 3f) = 1.015$	$\alpha(\text{O1}, 2d) = 0.99$ $\alpha(\text{O2}, 6g) = 1.31$ $\alpha(\text{O3}, 6g) = 1.12$ $\alpha(\text{Si}, 2d) = 0.071$	$n_o = 1.9084$ $n_e = 1.9202$	$n_o = 1.9085$ $n_e = 1.9206$	-	$\rho_z = -3.64$ $\rho_x = 6.0$
BTGS	$\alpha(\text{Ba}, 3e) = 2.73$ $\alpha(\text{Ga1}, 3f) = 1.05$ $\alpha(\text{Ga2}, 2d) = 1.123$ $\alpha(\text{O1}, 2d) = 0.96$	$\alpha(\text{O2}, 6g) = 1.1$ $\alpha(\text{O3}, 6g) = 1.25$ $\alpha(\text{Si}, 2d) = 0.07$ $\alpha(\text{Ta}, 1a) = 0.24$	$n_o = 1.8453$ $n_e = 1.8816$	$n_o = 1.8455$ $n_e = 1.8815$	-	$\rho_z = -30.35$ $\rho_x = 52.55$

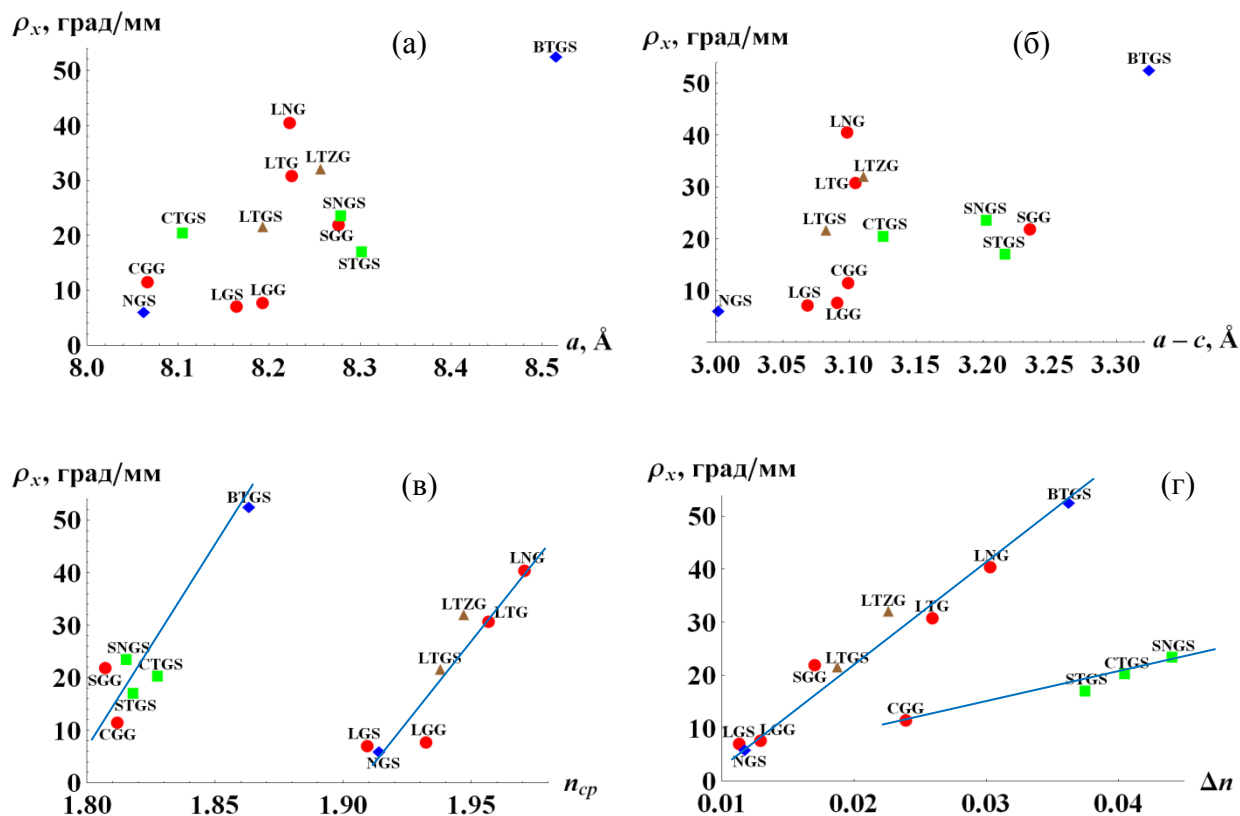
На рис. 5.9 показаны зависимости  $n_o$ ,  $n_e$  и  $\rho$  для кристалла LGS от поляризуемости иона  $\text{La}^{3+}$ . Значения  $n_o$ ,  $n_e$  и  $\rho_x$ ,  $\rho_z$ , соответствующие экспериментальным величинам, отмечены на рис. 5.9 кружками и треугольниками. При этом другие поляризуемости подобраны так, чтобы было подходящее решение.



**Рис. 5.9.** Зависимости показателей преломления  $n_o$ ,  $n_e$  (а) и вращения плоскости поляризации света при распространении света параллельно оптической оси ( $\rho_z$ ) и перпендикулярно к оптической оси ( $\rho_x$ ) (б) от поляризуемости иона  $\text{La}^{3+}$  для кристалла LGS. Выбранные значения  $n_o$ ,  $n_e$ ,  $\rho_z$  и  $\rho_x$  отмечены кружками и треугольниками.

Если  $n_o$ ,  $n_e$  и  $\rho_z$  известны, то с помощью программы WinOptAct можно приблизительно оценить поляризуемости ионов в кристаллическом состоянии. Если известны примерные значения поляризуемостей ионов, то по знаку рассчитанной по программе WinOptAct величины  $\rho_z$  можно определить, правый кристалл или левый. Такие расчеты были проведены для правого и левого кристалла  $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$  [181], и получено, что для правых кристаллов знак  $\rho_z$  отрицательный, для левых – положительный, как и должно быть (табл. 5.5).

Также, используя рассчитанные по программе WinOptAct значения  $\rho_x$ , можно рассмотреть зависимость величины  $\rho_x$  от разных величин. На рис. 5.10 показаны зависимости  $\rho_x$  от тех же параметров, что и для  $\rho_z$  на рис. 5.7.



**Рис. 5.10.** Зависимость величины  $\rho_x$  от параметра решетки  $a$  (а), разности параметров решетки  $a - c$  (б), среднего показателя преломления  $n_{cp}$  (в) и двупреломления  $\Delta n$  (г) для некоторых кристаллов семейства лангасита,  $\lambda = 0.589$  мкм. Для LGS величина  $\rho_x$  экспериментальная, для остальных кристаллов рассчитана по программе WinOptAct.

На рис. 5.10а, 5.10б (зависимости от  $a$  и  $a - c$ ) не видно никакой закономерности. Но зависимости от  $n_{cp}$  (рис. 5.10в) и  $\Delta n$  (рис. 5.10г) можно аппроксимировать двумя прямыми линиями. На рис. 5.10в на одной прямой оказываются точки, соответствующие кристаллам, содержащим Ca, Sr и Ba, на другой – кристаллам, содержащим La. При этом данная закономерность не выполняется для зависимости от двупреломления (рис. 5.10г) – на ней точки на двух прямых перемешаны (SGG и BTGS оказываются среди кристаллов с La).

Таким образом, показано, что с помощью программы WinOptAct можно оценить величины  $\rho$  для кристаллов семейства лангасита разного состава.

В табл. 5.6 приведены величины  $\rho_z$ , рассчитанные разными способами, для всех рассмотренных кристаллов.

**Таблица 5.6.** Экспериментальные и рассчитанные значения  $n_o$ ,  $n_e$ ,  $\Delta n$  и  $\rho_z$  для некоторых кристаллов семейства лангасита при длине волны  $\lambda = 0.589$  мкм

Кристалл	Эксп. или расч. $n_o, n_e$	Эксп. или расч. $\Delta n$	Эксп. $\rho_z$ , град/мм	Расчетное $\rho_z$ , град/мм	Расчетное $\rho_z$ (WinOptAct)
$\rho_z$ измерены в данной работе, $n_o, n_e$ рассчитаны					
<b>LTGS</b>	$n_o = 1.9289$ $n_e = 1.9477$	0.0188	11.0	11.57	10.70
<b>LTZG</b>	$n_o = 1.9361$ $n_e = 1.9588$	0.0227	18.38	15.60	17.0
<b>LZGS</b>	$n_o = 1.9122$ $n_e = 1.9275$	0.0153	11.50	7.95	–
Известны $n_o, n_e$ и $\rho_z$ [42, 140, 167–169]					
<b>LGS</b>	$n_o = 1.9041$ $n_e = 1.9155$	0.0114	3.55	3.92	3.48
<b>LGG</b>	$n_o = 1.9262$ $n_e = 1.9392$	0.0130	3.64	5.57	3.68
<b>CGG</b>	$n_o = 1.8003$ $n_e = 1.8243$	0.0240	15.56	16.95	15.57
<b>SGG</b>	$n_o = 1.7990$ $n_e = 1.8161$	0.0171	14.52	9.81	14.51
<b>LNG</b>	$n_o = 1.9559$ $n_e = 1.9863$	0.0304	23.0	23.57	22.85
<b>LTG</b>	$n_o = 1.9442$ $n_e = 1.9702$	0.0260	16.0	19.02	16.3
Известно $\rho_z$ [164, 165], $n_o, n_e$ рассчитаны					
<b>CTGS</b>	$n_o = 1.8075$ $n_e = 1.8480$	0.0405	34.59	34.01	34.5
<b>CNGS</b>	$n_o = 1.8029$ $n_e = 1.8507$	0.0477	37.32	41.46	–
<b>STGS</b>	$n_o = 1.7993$ $n_e = 1.8368$	0.0375	33.70	30.91	33.64
<b>SNGS</b>	$n_o = 1.7934$ $n_e = 1.8375$	0.0441	41.09	37.74	42.04
Рассчитаны $\rho_z$ и $n_o, n_e$					
<b>LGZr</b>	$n_o = 1.9158$ $n_e = 1.9348$	0.0190	–	11.78	–
<b>LGTi</b>	$n_o = 1.9637$ $n_e = 1.9898$	0.0261	–	19.12	–
<b>LGSn</b>	$n_o = 1.9080$ $n_e = 1.9277$	0.0197	–	12.50	–
<b>LSrTG</b>	$n_o = 1.9479$ $n_e = 1.9759$	0.0280	–	21.09	–
<b>LSnGAl</b>	$n_o = 1.9226$ $n_e = 1.9353$	0.0127	–	5.26	–
<b>NGS</b>	$n_o = 1.9084$ $n_e = 1.9202$	0.0118	–	4.33	3.64
<b>BTGS</b>	$n_o = 1.8453$ $n_e = 1.8816$	0.0363	–	29.67	30.35
<b>BGG</b>	$n_o = 1.8223$ $n_e = 1.8432$	0.0209	–	13.73	–



Таким образом, были рассчитаны разными способами величины показателей преломления и удельного вращения плоскости поляризации в кристаллах семейства лангасита. Полученные значения приемлемо совпадают с экспериментальными данными для тех кристаллов, для которых есть соответствующие измерения. Поэтому можно утверждать, что предложенные выше методы пригодны для прогнозирования оптических свойств кристаллов сходного состава. Для кристаллов семейства лангасита другого состава, например содержащих Fe [142–146], необходимы дополнительные исследования. Для того чтобы проводить расчеты для подобных кристаллов, нужны соответствующие экспериментальные данные хотя бы для нескольких кристаллов, но таких данных пока нет.

#### **5.4. Расчет оптической активности в двуосном кристалле $\alpha$ - $\text{HfO}_3$**

Так как ранее программа WinOptAct не использовалась для двуосных кристаллов, было интересно провести расчеты показателей преломления и вращения плоскости поляризации по данной программе для такого кристалла, для которого эти величины известны. В настоящее время известно не так много двуосных кристаллов, у которых определены компоненты тензора гирации. Для исследования выбран ромбический кристалл  $\alpha$ - $\text{HfO}_3$  (класс 222), для которого эти измерения уже опубликованы [98, 99]. Показатели преломления кристалла  $\alpha$ - $\text{HfO}_3$  также известны [97]. Данный кристалл является важным нелинейно-оптическим материалом.

Результаты расчетов показателей преломления и вращения плоскости поляризации по программе WinOptAct приведены в [182–184].

##### **5.4.1. Структура кристалла $\alpha$ - $\text{HfO}_3$**

Структура  $\alpha$ - $\text{HfO}_3$  описывается пр. гр.  $P2_12_12_1$ ,  $Z = 4$ , и впервые была определена в [185]. В цикле работ [186, 187] проведены исследования  $\alpha$ - $\text{HfO}_3$  и изоструктурного ему соединения  $\alpha$ - $\text{DfO}_3$  при 295 и 30 К.

Для целей данной работы использовать литературные структурные данные недостаточно – ни в публикациях, ни в Банке данных неорганических структур ICSD не приведены параметры анизотропных атомных смещений, а приведенные эквивалентные параметры различаются приблизительно в два раза. Кроме того, исследуемый кристалл может иметь другую абсолютную конфигурацию по сравнению с опубликованной.

Задачей данной работы являлось прецизионное изучение атомного строения  $\alpha$ - $\text{HfO}_3$ , поиск структурной основы (наличия выделенных направлений, атомных плоскостей) существования оптических осей, и расчет оптической активности по структурным данным.

Для дифракционного исследования образец  $\alpha$ - $\text{HfO}_3$  был обкатан в эллипсоид, форма которого близка к сфере. Два дифракционных эксперимента были проведены на дифрактометре Xcalibur S (Agilent) с двумерным CCD-детектором. Детали экспериментов и результаты уточнений структуры  $\alpha$ - $\text{HfO}_3$  приведены в табл. 5.7.

**Таблица 5.7.** Кристаллографические характеристики, данные отдельных экспериментов и результаты уточнения структуры кристалла  $\alpha$ - $\text{NiO}_3$ .

Эксперимент	I	II
Сингония, пр. гр., $Z$	Ромбическая, $P2_12_12_1$ , 4	
$a, b, c, \text{Å}$	5.53567(5), 5.87287(6), 7.72958(12)	5.53630(6), 5.87171(6), 7.72862(13)
$V, \text{Å}^3$	251.291(8)	251.238(6)
$D_x, \text{г/см}^3$	4.62	
Размеры образца, мм	0.465(1), 0.489(1), 0.504(1)	0.467(1), 0.488(1), 0.509(1)
$T, \text{К}$	295	
$\mu, \text{мм}^{-1}$	12.46	
Дифрактометр	Xcalibur S	
Излучение; $\lambda, \text{Å}$	$\text{Mo } K\alpha; 0.71073$	
$\theta_{\text{max}}, \text{град}$	59.1	59.1
Пределы $h, k, l$	$-13 \leq h \leq 13, -14 \leq k \leq 14,$ $-18 \leq l \leq 13$	$-13 \leq h \leq 13, -14 \leq k \leq 14,$ $-18 \leq l \leq 13$
Число измеренных рефлексов с $F^2 \geq 0$	17674	17640
Число отбракованных неусредненных рефлексов	165	223
Число отбракованных независимых рефлексов	0	0
Число отбракованных слабых рефлексов, $F^2 < 2.0\sigma(F^2)$	47	42
Избыточность	4.96	4.95
$\langle \sigma(F^2) / F^2 \rangle$	0.0127	0.0121
$R1_{\text{уср}}(F^2) / wR2_{\text{уср}}(F^2), \% *$	1.76 / 2.57	2.21 / 3.87
$R1_{\text{уср}}(F^2) / wR2_{\text{уср}}(F^2), \% **$	1.67 / 2.25	1.88 / 2.60
Число независимых рефлексов с $F^2 \geq 2\sigma(F^2)$	3519	3520
Число уточняемых параметров	65	65
$R1( F ) / wR2( F ), \%$	0.879 / 0.755	0.889 / 0.797
$S$	1.004	1.017
$\Delta\rho_{\text{min}} / \Delta\rho_{\text{max}}, \text{э/Å}^3$	-0.35 / +0.43	-0.38 / +0.44

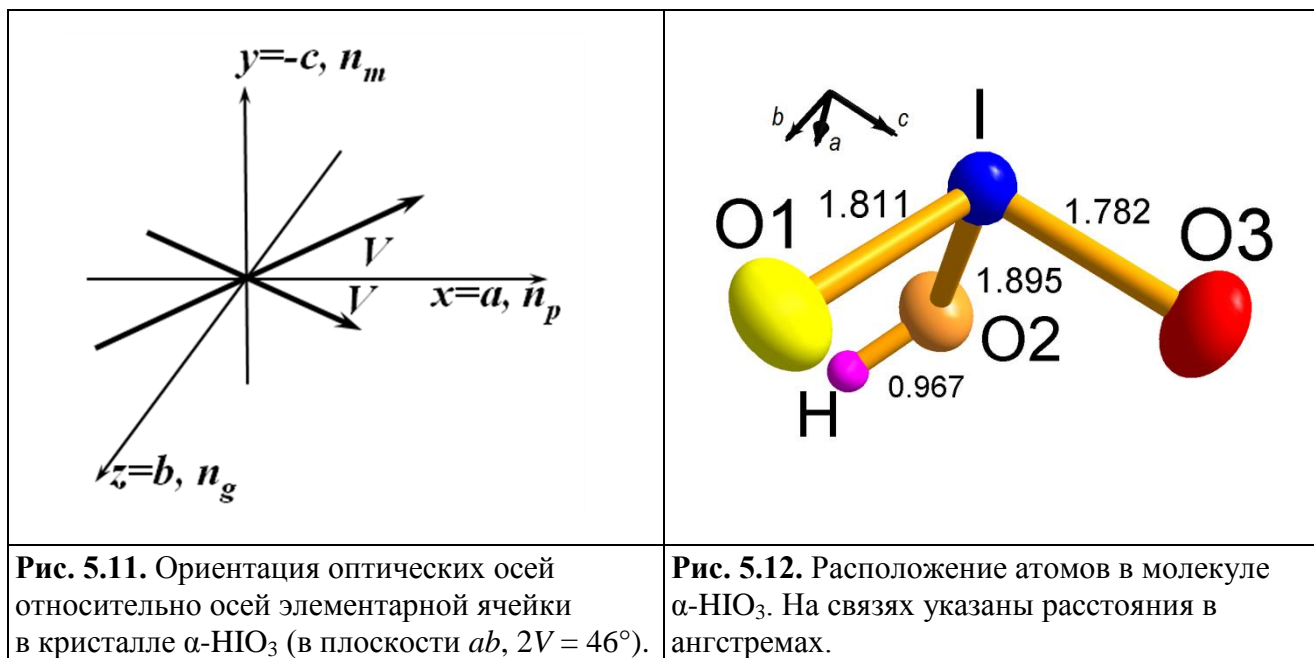
\* До отбраковки дефектных рефлексов

\*\* После отбраковки дефектных рефлексов

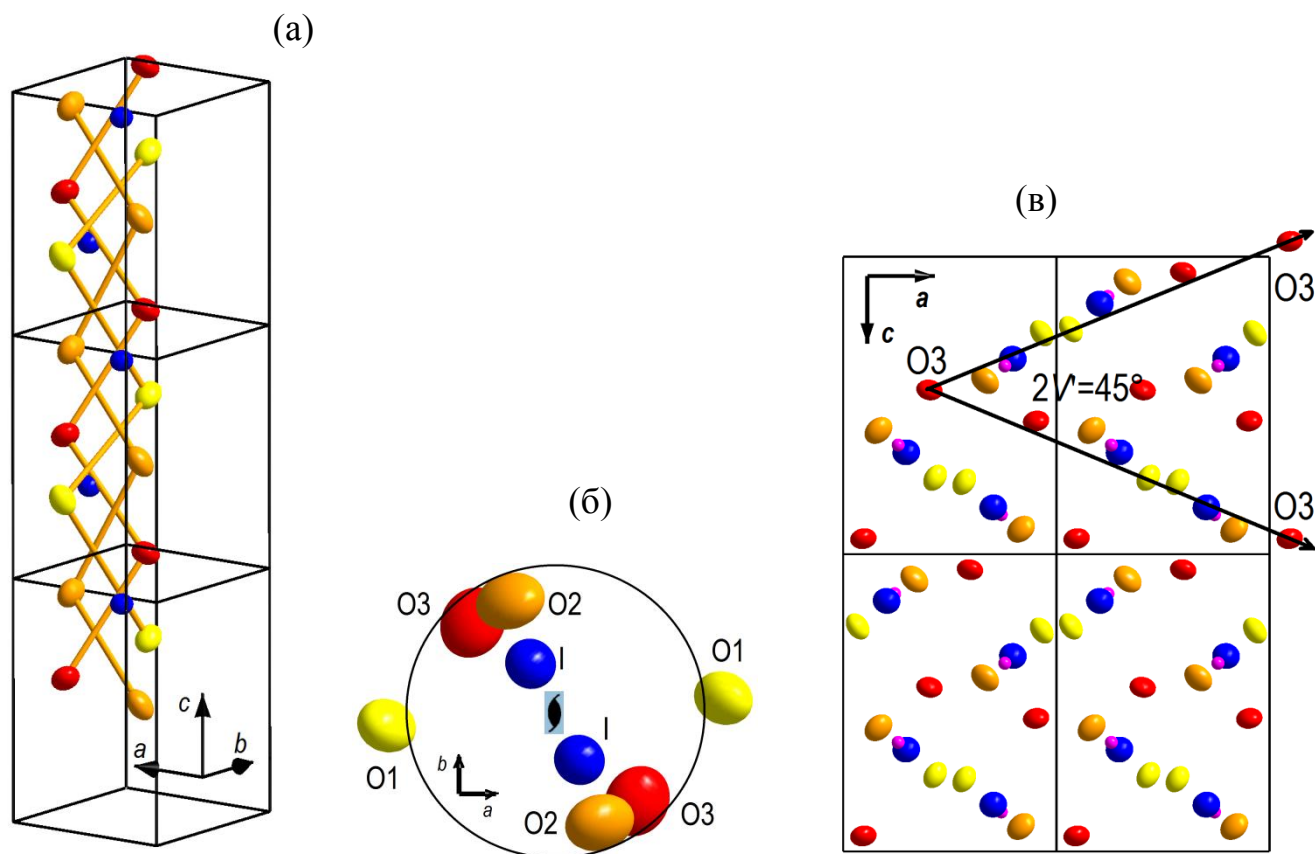
Использованные программы: CrysAlis [188], ASTRA [151].

Средние по двум экспериментам I и II параметры ячейки  $\langle a \rangle = 5.5360(3)$ ,  $\langle b \rangle = 5.8723(6)$ ,  $\langle c \rangle = 7.7291(5) \text{ Å}$

Кристалл  $\alpha$ - $\text{HfO}_3$ , как отмечено выше, имеет две оптические оси. На рис. 5.11 показана ориентация оптических осей кристалла  $\alpha$ - $\text{HfO}_3$  относительно осей элементарной ячейки, а также используемая система координат. На рис. 5.12 показано расположение атомов в молекуле  $\alpha$ - $\text{HfO}_3$ .



Пространственная группа  $P2_12_12_1$  содержит винтовые оси  $2_1$  вдоль трех кристаллографических направлений. Атомы, связанные этими элементами симметрии, располагаются по линиям соответствующих спиралей. Элементы спиралей вдоль оси  $c$  ячейки показаны на рис. 5.13а, б. Спирали вдоль направлений  $a$ ,  $b$  и  $c$  неравноценны. «Размазывание» электронной плотности вдоль направлений  $c$  и  $a$  более выражено, чем вдоль направления  $b$ : вдоль оси  $a$  вытянуты эллипсоиды всех трех атомов O1, O2, O3, вдоль оси  $c$  – двух O1, O2, а вдоль оси  $b$  – только одного O3. Также направление  $b$  отличается тем, что вдоль него ориентированы цепи водородных связей.



**Рис. 5.13.** Элементы атомных спиралей вдоль оси  $c$  ячейки в кристалле  $\alpha$ - $\text{HIO}_3$ : (а) – общий вид, включающий атомы йода и кислорода; (б) – вид вдоль оси  $c$  на элементы атомной спирали – “укладка” атомов кислорода на цилиндрическую поверхность спирали. Ось  $2_1$  проходит перпендикулярно плоскости рисунка на середине расстояния между одноименными атомами. (в) – Проекция атомной структуры на плоскость  $ac$ . Маркировка атомов – как на [рис. 5.12](#).

Явное доказательство наличия двух выделенных направлений в структуре  $\alpha$ - $\text{HIO}_3$  можно получить, если рассмотреть проекцию атомной структуры на плоскость  $ac$ . На рис. 5.13в видно, что все атомы расположены вблизи двух систем плоскостей, параллельных оси  $b$  ячейки. Биссектрисой острого телесного угла между парой таких плоскостей является ось  $a$  кристалла, а угол  $2V'$  лежит в пределах  $44.9\text{--}61.7^\circ$  в зависимости от выбора атомов, через которые будет проведена плоскость ( $2V' = 45\text{--}50^\circ$  для плоскостей, наиболее равноудаленных от атомов). Выделенными направлениями можно считать векторы, проведенные между одноименными атомами, лежащими в каждой из этих плоскостей и имеющими одинаковые  $y$ -координаты, т.е. эти вектора перпендикулярны оси  $b$  ячейки. На рис. 5.13в два вектора проведены между атомами O3, расположенными через ячейку. В этом случае угол  $2V' = 45^\circ$ . Таким образом, в

кристалле имеются две оптические оси, пересекающиеся в плоскости  $ab$  под углом  $2V = 47^\circ$ , биссектриса которого направлена вдоль оси  $a$ , причем этот угол зависит от длины волны падающего света. Также выделяются две системы плоскостей, на которые (с определенным допуском) укладываются все без исключения атомы кристалла. Любые две плоскости из разных систем пересекаются в сечении  $ac$  под углом  $2V' = 45\text{--}50^\circ$ , биссектриса которого направлена вдоль той же оси  $a$ . Такое совпадение трудно признать случайным.

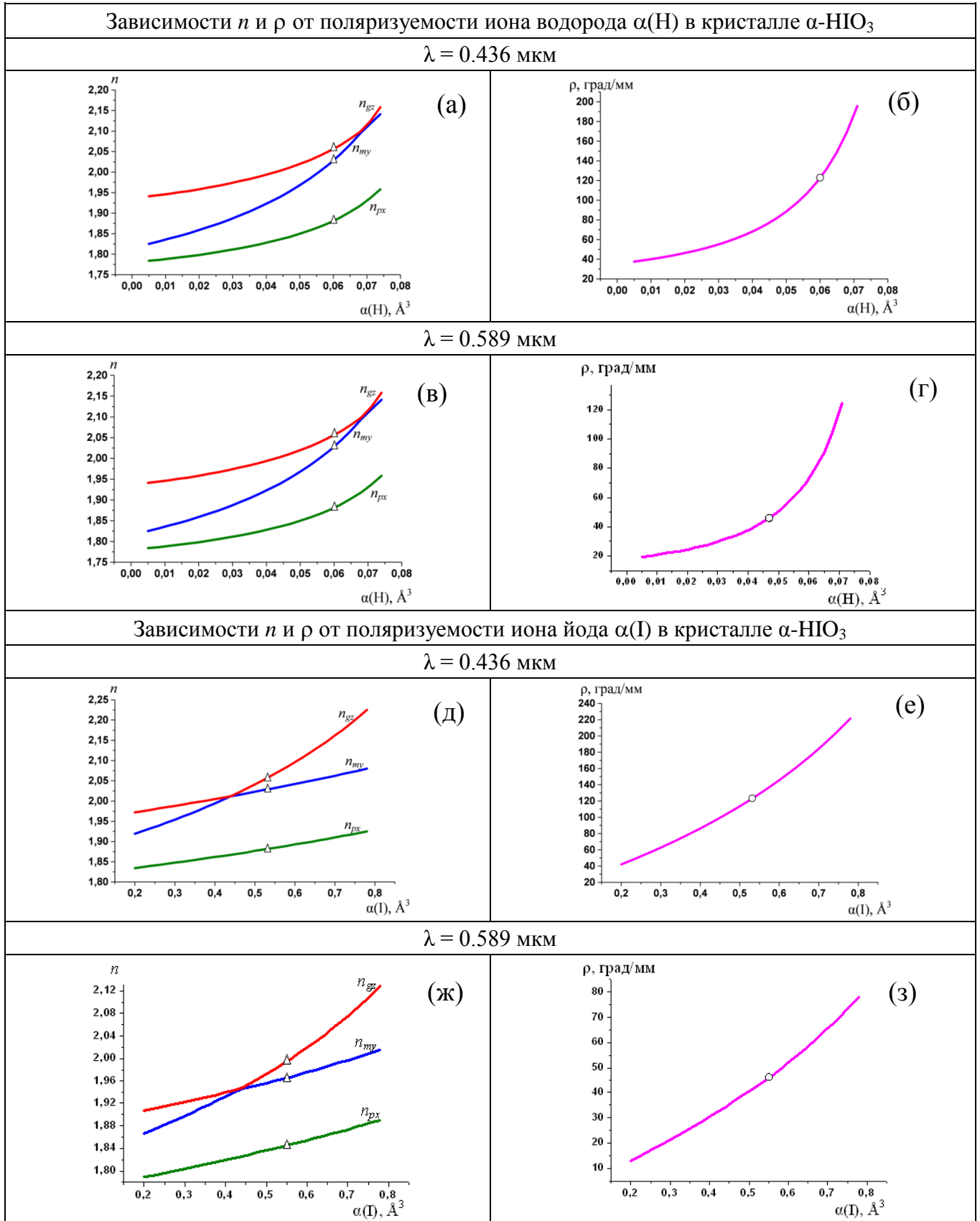
Можно утверждать, что обнаружена особенность атомного строения кристалла, геометрические характеристики которой соответствуют геометрическим характеристикам оптических осей, но не тождественны последним. В данном случае особые направления не идут по элементам симметрии кристалла, что затрудняет интерпретацию результатов.

#### ***5.4.2. Расчет показателей преломления и вращения плоскости поляризации по программе WinOptAct для кристалла $\alpha\text{-HfO}_3$***

Проведен расчет показателей преломления и вращения плоскости поляризации света по программе WinOptAct.

Варьируя значения поляризуемостей ионов, можно выбрать такие, при которых получаемые показатели преломления (или вращение плоскости поляризации света) достаточно близки к известным значениям при данной длине волны. При этом можно получить те величины, которые не известны.

Расчеты проводились для трех длин волн:  $\lambda = 0.436$  мкм,  $\lambda = 0.492$  мкм,  $\lambda = 0.589$  мкм. На рис. 5.14а–5.14г показаны зависимости показателей преломления и вращения плоскости поляризации при распространении света в направлении оптической оси от поляризуемости иона водорода при длине волны 0.436 мкм (рис. 5.14а, 5.14б) и 0.589 мкм (рис. 5.14в, 5.14г). На рис. 5.14в–5.14е показаны аналогичные зависимости от поляризуемости иона йода.



**Рис. 5.14.** Зависимости показателей преломления  $n_{px}$ ,  $n_{my}$ ,  $n_{gz}$  и вращения плоскости поляризации  $\rho$  при распространении света в направлении оптической оси в кристалле  $\alpha\text{-HfO}_3$  от поляризуемостей ионов  $\text{H}^+$  (а–г) и  $\text{I}^{5-}$  (в–е). Выбранные значения  $n_{px}$ ,  $n_{my}$ ,  $n_{gz}$  и  $\rho$  отмечены на рисунках соответственно треугольниками и кружками. Поляризуемости остальных ионов подбираются так, чтобы существовало необходимое решение.

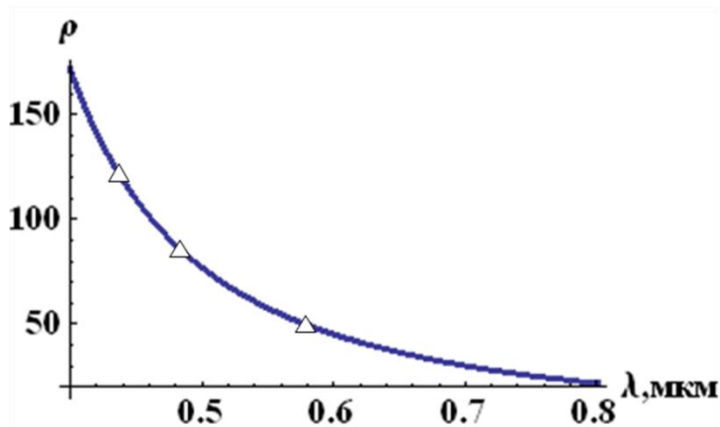
В табл. 5.8 показаны результаты расчетов показателей преломления и вращения плоскости поляризации света. Выбраны такие значения поляризуемостей ионов, при которых расчетные величины наиболее близки к экспериментальным. При увеличении длины волны падающего света поляризуемости ионов  $H^+$  и  $O3^{2-}$  уменьшаются, а ионов  $I^{5-}$ ,  $O1^{2-}$ ,  $O2^{2-}$  – увеличиваются.

Полученные расчетные значения показателей преломления и вращения плоскости поляризации  $\rho$  при распространении света в направлении оптических осей, а также величины  $\rho_x$  и  $\rho_z$ , достаточно хорошо совпадают с экспериментальными. Исключение составляет величина  $\rho_y$ , для которой не удалось добиться удовлетворительного согласования с экспериментом. На рис. 5.15 показана экспериментальная дисперсия величины  $\rho$ , а также полученные расчетные значения (обозначены треугольниками). Видно, что расчетные точки удовлетворительно вписываются в данную дисперсионную зависимость.



**Таблица 5.8.** Результаты расчетов показателей преломления и вращения плоскости поляризации света по программе WinOptAct в кристалле  $\alpha$ -ННО<sub>3</sub>.

Поляризуемость, $\text{\AA}^3$	Экспериментальные показатели преломления	Расчетные показатели преломления	Экспериментальное $\rho$ , град/мм	Расчетное $\rho$ , град/мм
$\lambda = 0.436$ мкм				
$\alpha(\text{H}) = 0.06$ $\alpha(\text{I}) = 0.53$ $\alpha(\text{O1}) = 2.29$ $\alpha(\text{O2}) = 1.38$ $\alpha(\text{O3}) = 2.18$	$n_{px} = 1.883$ $n_{my} = 2.028$ $n_{gz} = 2.056$	$n_{px} = 1.881$ $n_{my} = 2.028$ $n_{gz} = 2.056$	$\rho_x = 153.9$ $\rho_y = 132.4$ $\rho_z = -53.7$ Вдоль опт. оси $\rho = 122.5$	$\rho_x = 152.8$ $\rho_y = 277.7$ $\rho_z = -52.6$ Вдоль опт. оси $\rho = 122.6$
$\lambda = 0.492$ мкм				
$\alpha(\text{H}) = 0.055$ $\alpha(\text{I}) = 0.533$ $\alpha(\text{O1}) = 2.31$ $\alpha(\text{O2}) = 1.39$ $\alpha(\text{O3}) = 2.12$	$n_{px} = 1.863$ $n_{my} = 2.000$ $n_{gz} = 2.027$	$n_{px} = 1.863$ $n_{my} = 1.998$ $n_{gz} = 2.027$	$\rho_x = 101.5$ $\rho_y = 91.3$ $\rho_z = -36.5$ Вдоль опт. оси $\rho = 81.0$	$\rho_x = 101.5$ $\rho_y = 181.7$ $\rho_z = -35.8$ Вдоль опт. оси $\rho = 81.0$
$\lambda = 0.589$ мкм				
$\alpha(\text{H}) = 0.047$ $\alpha(\text{I}) = 0.55$ $\alpha(\text{O1}) = 2.34$ $\alpha(\text{O2}) = 1.425$ $\alpha(\text{O3}) = 2.02$	$n_{px} = 1.842$ $n_{my} = 1.970$ $n_{gz} = 1.996$	$n_{px} = 1.845$ $n_{my} = 1.966$ $n_{gz} = 1.995$	$\rho_x = 57.1$ $\rho_y = 47.4$ $\rho_z = -19.0$ Вдоль опт. оси $\rho = 47.4$	$\rho_x = 57.9$ $\rho_y = 100.4$ $\rho_z = -19.1$ Вдоль опт. оси $\rho = 46.1$



**Рис. 5.15.** Дисперсия вращения плоскости поляризации  $\rho$  при распространении света в направлении одной из оптических осей в кристалле  $\alpha$ -ННО<sub>3</sub>. Треугольниками обозначены полученные расчетные значения  $\rho = \rho_x \cos^2 V + \rho_z \sin^2 V$ .

Таким образом, получено удовлетворительное соответствие рассчитанных показателей преломления и удельного вращения плоскости поляризации света с экспериментальными данными. При этом не удалось получить близкие к экспериментальным результаты для всех трех компонент тензора гирации, для одной из них совпадения не получается ни при каких используемых поляризуемостях ионов. Можно предположить, что для двуосных кристаллов с помощью программы WinOptAct можно оценить удельное вращение плоскости поляризации света, а определение других компонент тензора гирации требует дополнительных расчетов.

## 5.5. Заключение

Проведен расчет показателей преломления и удельного вращения плоскости поляризации света для кристаллов семейства лангасита разного состава.

С помощью метода аддитивных молекулярных рефракций, используя экспериментальные показатели преломления, рассчитаны рефракции веществ, на которые можно условно разбить формулы кристаллов семейства лангасита. Используя полученные значения рефракций, вычислены показатели преломления  $n_o$ ,  $n_e$  и их дисперсия для некоторых кристаллов семейства лангасита.

На основании экспериментальных данных для ряда кристаллов семейства лангасита построена зависимость величины удельного вращения плоскости поляризации света ( $\rho_z$ ) от величины двупреломления. С использованием полученной зависимости, которую можно аппроксимировать прямой линией, проведена оценка величины  $\rho_z$  для некоторых кристаллов других составов. С использованием рентгеноструктурных данных по программе WinOptAct проведен расчет величины  $\rho_z$ , а также оценка вращения плоскости поляризации света в направлении, перпендикулярном к оптической оси ( $\rho_x$ ).

Экспериментально получены дисперсионные зависимости удельного вращения плоскости поляризации при распространении света в направлении оптической оси для кристаллов  $\text{La}_3\text{Ta}_{0.25}\text{Ga}_{5.25}\text{Si}_{0.5}\text{O}_{14}$ ,  $\text{La}_3\text{Ta}_{0.25}\text{Zr}_{0.5}\text{Ga}_{5.25}\text{O}_{14}$ ,

$\text{La}_3\text{Zr}_{0.5}\text{Ga}_5\text{Si}_{0.5}\text{O}_{14}$ . Полученные экспериментальные результаты удовлетворительно согласуются с рассчитанными.

Использование разных методов позволяет прогнозировать оптические характеристики кристаллов семейства лангасита разного состава.

Проведено рентгеноструктурное исследование кристалла  $\alpha\text{-HfO}_3$  для определения анизотропных параметров атомных смещений и уточнения кристаллической структуры. Впервые выявлено разупорядочение позиции атома йода, которое было описано с помощью ангармонических атомных смещений. Обнаружена, вероятно, уникальная упаковка всех атомов структуры по двум системам плоскостей, развернутых на угол, близкий к развороту оптических осей ( $47^\circ$ ).

Для двуосного кристалла на примере  $\alpha\text{-HfO}_3$  проведен расчет удельного вращения плоскости поляризации света и показателей преломления по структурным данным по программе WinOptAct для разных значений длины волны падающего света. Для расчета по программе WinOptAct использовались структурная модель, средний показатель преломления и величины поляризуемостей всех ионов. Точные значения поляризуемостей неизвестны, поэтому программа выдает не совсем однозначные результаты. Показатели преломления и удельное вращение плоскости поляризации света существенно зависят от поляризуемостей ионов. Выбраны такие значения поляризуемостей, при которых расчетные величины наиболее близки к экспериментальным. К сожалению, для величины  $\rho_y$  (соответствующей компоненте тензора гирации  $g_{22}$ ) не удалось добиться удовлетворительного согласования с экспериментом. Тем не менее, полученные расчетные значения показателей преломления и удельного вращения плоскости поляризации  $\rho$  при распространении света в направлении оптических осей, а также величины  $\rho_x$  и  $\rho_z$  ( $g_{11}$  и  $g_{33}$ ), достаточно хорошо совпадают с экспериментальными.

При расчетах выяснилось, что решение, получаемое по программе WinOptAct, неоднозначно. Незначительные изменения задаваемых

поляризуемостей приводят к серьезным изменениям результатов расчета, а точные значения поляризуемостей неизвестны. Воспользоваться этой программой, не зная ни показателей преломления, ни величины удельного вращения, не получится. Но если известны, например, показатели преломления и приблизительные значения поляризуемостей ионов, можно оценить величину удельного вращения.

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Впервые показано, что учет антисимметричной части тензора гирации в одноосных кристаллах примитивных, аксиальных и планальных классов вносит существенный вклад в величины азимутов поляризации и эллиптичностей отраженного и прошедшего света. Выявлено, что при наличии антисимметричной части тензора гирации рассматриваемые величины различны при положительных и отрицательных углах падения света; из этого различия можно определить величину антисимметричной части. Наиболее удобно рассматривать углы падения, близкие к углу Брюстера.
2. Исследованы азимуты поляризации и эллиптичности отраженного и прошедшего света в зависимости от угла падения для кристаллов классов  $\bar{4}2m$  и  $\bar{4}$ . Показано, что рассматриваемые величины в общем случае различны при положительных и отрицательных углах падения света.
3. Получены аналитические выражения для компонент комплексного тензора диэлектрической проницаемости в поглощающих низкосимметричных кристаллах с разным числом и типом оптических осей. Рассчитаны эллиптичности собственных волн для таких кристаллов, а также параметры поляризации прошедшего света при падении на кристалл волны правой или левой круговой поляризации в зависимости от среза пластинки. Показано существенное отличие частных случаев поглощающих моноклинных и триклинных кристаллов от общего случая кристалла с четырьмя круговыми оптическими осями.
4. Изучено изменение эллиптичностей собственных волн и азимутов поляризации прошедшего света в поглощающих низкосимметричных оптически активных кристаллах разных классов по сравнению с прозрачными низкосимметричными оптически активными кристаллами. В частности, рассмотрены оптически активные поглощающие кристаллы,

имеющие меньше четырех оптических осей. Показаны существенные отличия полученных величин, связанные с ориентацией оптических осей.

5. С помощью метода аддитивных молекулярных рефракций, используя экспериментальные показатели преломления, рассчитаны рефракции веществ, на которые можно условно разбить формулы кристаллов семейства лангасита. Используя полученные рефракции, вычислены показатели преломления  $n_o$ ,  $n_e$  и их дисперсия для некоторых кристаллов семейства лангасита, для которых пока нет экспериментальных данных.
6. Для некоторых кристаллов семейства лангасита рассмотрена зависимость удельного вращения плоскости поляризации света  $\rho_z$  от двупреломления  $\Delta n$ , которая может быть аппроксимирована прямой линией и использована для оценки величин  $\rho_z$  других кристаллов. Для тех кристаллов, для которых есть все необходимые структурные данные, проведен расчет по программе WinOptAct величины  $\rho_z$ , а также удельного вращения плоскости поляризации света  $\rho_x$  (которое должно быть при отсутствии двупреломления) в направлении, перпендикулярном к оптической оси.
7. Для проверки результатов расчета проведено измерение спектров пропускания света в диапазоне длин волн 0.3–0.8 мкм для кристаллов  $\text{La}_3\text{Ta}_{0.25}\text{Ga}_{5.25}\text{Si}_{0.5}\text{O}_{14}$ ,  $\text{La}_3\text{Ta}_{0.25}\text{Zr}_{0.5}\text{Ga}_{5.25}\text{O}_{14}$ ,  $\text{La}_3\text{Zr}_{0.5}\text{Ga}_5\text{Si}_{0.5}\text{O}_{14}$ . Из измеренных данных вычислена дисперсия удельного вращения  $\rho_z$ , и проведено сравнение полученных величин с вычисленными из зависимости  $\rho_z(\Delta n)$  и по программе WinOptAct.
8. Впервые проведен расчет удельного вращения плоскости поляризации света по структурным данным с помощью программы WinOptAct для двуосного кристалла на примере кристалла  $\alpha\text{-HfO}_3$ , и проведено сравнение с известными экспериментальными данными.

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Voigt W. Zur Theorie des Lichtes für aktive Kristalle. Über spezifische optische Eigenschaften hemimorpher Kristalle. // Gottinger Nachrichten. 1903. S. 155–202.
2. Voigt W. Teoretisches und Experimentelles zur Aufklärung des optischen Verhaltens aktiver Kristalle. // Annalen der Physik. 1905. B. 18. N 14. S. 645–694.
3. Voigt W. Kompendium der theoretische Physik. Leipzig. 1896.
4. Pockels F. Lehrbuch der Kristallogoptik. Leipzig und Berlin: Druck- und Verlag von B. G. Teubner, 1906. 519 p.
5. Борн М. Оптика. Харьков; Киев: ГНТИУ, 1937. 795 с.
6. Федоров Ф.И. Оптика анизотропных сред. Минск: из-во АН БССР. 1958. 380 с.
7. Федоров Ф.И. Теория гиротропии. Минск: Наука и техника, 1976. 456 с.
8. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Электродинамика сплошных сред. М.: Наука, 1982. 620 с.
9. Най Дж. Физические свойства кристаллов. М.: Мир. 1967. 385 с.
10. Агранович В.М., Гинзбург В.Л. Кристаллооптика с учетом пространственной дисперсии и теория экситонов. М.: Наука, 1979. 432 с.
11. Хвольсон О.Д. Курс физики. Учение о звуке (акустика). Учение о лучистой энергии. С.-Петербург: издание К.Л. Риккера, 1898. 701 с.
12. Lowry T.M. Optical rotatory power. London: Longmans, Green and Co., 1935. 524 p.
13. Френель О. Избранные труды по оптике. М., 1955.
14. Банн Ч. Кристаллы. Их роль в природе и науке. М.: Мир, 1970. 312 с.
15. Шубников А.В. Оптическая кристаллография. М.: Изд-во АН СССР, 1950. 274 с.
16. Шубников А.В. Основы оптической кристаллографии. М.: Изд-во АН СССР, 1958. 207 с.

17. Меланхолин Н.М., Грум-Гржимайло С.В. Методы исследования оптических свойств кристаллов. М.: Изд-во АН СССР. 1954. 191 с.
18. Ландсберг Г.С. Оптика. 6-е изд. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2003. 848 с.
19. Шерклифф У. Поляризованный свет. М.: Мир, 1965. 264 с.
20. Сиротин Ю.И., Шаскольская М.П. Основы кристаллофизики. М.: Наука, 1975. 680 с.
21. Кизель В.А. Отражение света. М.: Наука, 1973. 351 с.
22. Кизель В.А., Бурков В.И. Гиротропия кристаллов. М.: Наука, 1980. 304 с.
23. Гречушников Б.Н. Оптические свойства кристаллов. // Современная кристаллография / Под ред. Вайнштейна Б.К. М.: Наука, 1981. Т. 4. С. 338–424.
24. Константинова А.Ф., Гречушников Б.Н., Бокуть Б.В., Валяшко Е.Г. Оптические свойства кристаллов. Минск: Наука и техника, 1995. 302 с.
25. Калдыбаев К.А., Константинова А.Ф., Перекалина З.Б. Гиротропия одноосных поглощающих кристаллов. М.: Изд-во Инст. соц.-эконом. и производ.-эколог. проблем инвестирования, 2000. 294 с.
26. Ньюнхем Р.Э. Свойства материалов. Анизотропия, симметрия, структура. М. – Ижевск. 2007. 652 с.
27. Милль Б.В., Буташин А.В., Эллерн А.М., Майер А.А. Фазообразование в системе  $\text{CaO-Ga}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$ . // Известия АН СССР. Неорганические материалы. 1981. Т. 17. Вып. 9. С. 1648–1653.
28. Белоконева Е.Л., Белов Н.В. Кристаллическая структура синтетического Ga, Ge-галенита  $\text{Ca}_2\text{Ga}_2\text{GeO}_7 = \text{Ca}_2\text{Ga}(\text{Ga},\text{Ge})\text{O}_7$  и сопоставление ее со структурой  $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14} = \text{Ca}_3\text{Ge}(\text{Ga}_2\text{Ge})\text{Ge}_2\text{O}_{14}$ . // ДАН СССР. 1981. Т. 260. № 6. С. 1363–1366.
29. Милль Б.В., Буташин А.В., Ходжабагян Г.Г., Белоконева Е.А., Белов Н.В. Модифицированные редкоземельные галлаты со структурой  $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$ . // ДАН СССР. 1982. Т. 264. № 6. С. 1385–1389.



30. Каминский А.А., Милль Б.В., Саркисов С.Э. Кристаллохимия, оптика и спектроскопия лазерных кристаллов со структурой Са-галлогерманата. // В кн. Физика и спектроскопия лазерных кристаллов. Под редакцией Каминского А.А. М.: Наука. 1986. С. 197–234.
31. Андреев И.А. К 20-летию обнаружения термостабильных упругих свойств кристалла  $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$  и появления термина «лангасит». // Журнал технической физики. 2004. Т. 74. Вып. 9. С. 1–3.
32. Кондон Е. Теория оптической вращающей способности. // УФН. 1938. Т. XIX. Вып. 3. С. 380–430.
33. Александров В.Н. Сохранение энергии в теории оптической активности. // Кристаллография. 1970. Т. 15. Вып. 5. С. 996–1001.
34. Бокуть Б.В., Сердюков А.Н., Федоров Ф.И. К феноменологической теории оптически активных кристаллов. // Кристаллография. 1970. Т. 15. № 5. С. 1002–1006.
35. Друде П. Оптика. ОНТИ. 1935. 458 с.
36. Кочин Н.Е. Векторное исчисление и начала тензорного исчисления. М.: Наука, 1965. 428 с.
37. Бокуть Б.В. Электромагнитные волны в оптически активных и нелинейных кристаллах. Дис. ... докт. физ.-мат.наук. Минск, 1972. 270 с.
38. Гончаренко А.М. Исследование оптических свойств поглощающих кристаллов на основе инвариантного метода: дисс. канд. физ.-мат. наук: Минск. 1960. 159 с.
39. Гончаренко А.М. Поверхности рефракции и абсорбции поглощающих кристаллов моноклинной и триклинной сингоний. // Кристаллография. 1959. Т. 4. Вып. 3. С. 393–398.
40. Гончаренко А.М. О некоторых особенностях поведения показателей преломления и коэффициентов поглощения поглощающих кристаллов. // Кристаллография. 1959. Т. 4. Вып. 5. С. 727–731.

41. Барковский Л.М. Операторные методы в оптике и акустике кристаллов. Дис. ... докт. физ.-мат. наук. Минск, 1980. 254 с.
42. Константинова А.Ф. Кристalloоптика гиротропных прозрачных и поглощающих сред. Дис. ... докт. физ.-мат. наук. Москва, 1986. 324 с.
43. Филиппов В.В. Электромагнитные и упругие волны на границе линейных сред. Дис. ... докт. физ.-мат. наук. Минск, 1990. 375 с.
44. Федоров Ф.И., Филиппов В.В. Отражение и преломление света прозрачными кристаллами. Минск: Наука и техника, 1976. 224 с.
45. Сердюков А.Н. Волновые процессы в гиротропных средах. Дис. ... докт. физ.-мат. наук. Минск: ГГУ, 1985. 343 с.
46. Митюрин Г.С. Взаимодействие электромагнитных волн с поглощающими гиротропными кристаллами. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. Гомель: ГГУ, 1983. 143 с.
47. Пахомов А.Г. Определение оптических параметров одноосных поглощающих кристаллов эллипсометрическим методом. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. М., 1981. 128 с.
48. Ерицян О.С. Оптические задачи электродинамики гиротропных сред. // УФН. 1982. Т. 138. Вып. 4. С. 645–674.
49. Альшиц В.И., Любимов В.Н. Дисперсионные поляритоны на металлизированных поверхностях оптически одноосных кристаллов. // ЖЭТФ. 2005. Т. 128. Вып. 5. С. 904–912.
50. Альшиц В.И., Любимов В.Н., Радович А. Электромагнитные волны в одноосных кристаллах с металлизированными границами: конверсия мод, чистые отражения, объемные поляритоны. // ЖЭТФ. 2007. Т. 131. Вып. 1. С. 14–29.
51. Альшиц В.И., Любимов В.Н. Объемные поляритоны в двуосном кристалле на границе с идеальным проводником. // Кристаллография. 2009. Т. 54. № 6. С. 989–993.

52. Любимов В.Н., Альшиц В.И., Головина Т.Г., Константинова А.Ф., Евдищенко Е.А. Резонансные и конверсионные отражения электромагнитных волн от границы кристалла с металлом. // Кристаллография. 2010. Т. 55. № 6. С. 968–974.
53. Головина Т.Г., Любимов В.Н., Евдищенко Е.А., Константинова А.Ф. Резонансное возбуждение и конверсия электромагнитных волн у границы оптически одноосного кристалла с металлом. // VII Национальная конференция «Рентгеновское, синхротронное излучения, нейтроны и электроны для исследования наносистем и материалов. Нано-Био-Инфо-Когнитивные технологии" (РСНЭ-НБИК 2009). Москва, 14–18 ноября 2009 г. Тезисы докладов. С. 451.
54. Федоров Ф.И. Теория упругих волн в кристаллах. М.: Наука, 1965, 388 с.
55. Berreman D.W. Optics in stratified and anisotropic media: 4 × 4-matrix formulation. // J. Opt. Soc. Am. 1972. V. 62. № 4. P. 502–510.
56. Аззам Р., Башара Н. Эллипсометрия и поляризованный свет. М.: Мир, 1981. 583 с.
57. Палто С.П. Алгоритм решения оптической задачи для слоистых анизотропных сред. // ЖЭТФ. 2001. Т. 119. № 4. С. 638–648.
58. Константинова А.Ф., Константинов К.К., Набатов Б.В., Евдищенко Е.А. Использование современных математических пакетов для точного решения задач о распространении света в анизотропных слоистых средах. I. Общее решение граничных задач кристаллооптики. // Кристаллография. 2002. Т. 47. № 4. С. 702–710.
59. Константинова А.Ф., Набатов Б.В., Евдищенко Е.А., Константинов К.К. Использование современных математических пакетов для точного решения задач о распространении света в анизотропных слоистых средах. II. Оптически активные кристаллы. // Кристаллография. 2002. Т. 47. № 5. С. 879–887.

60. Szivessy G., Schveers C. Über die optische Aktivität des Quarzes senkrecht zur optischen Achse. // Ann. d. Phys. 1929. Bd. 5. N. 1. S. 891–947.
61. Szivessy G., Münster C. Lattice optics of active crystals. // Ann. d. Phys. 1934. V.20. N 7. P. 703–736.
62. Bruhat M.M.G., Grivet P. Le pouvoir rotatoire de quartz pour des rayons perpendiculaires à l'axe optique et sa dispersion dans l'ultraviolet. // Le journal de Physique et le radium. 1935. T. 6. S. 7. P. 12–26.
63. Bruhat M.M.G., Weil L. Le pouvoir rotatoire du quartz pour des rayons perpendiculaires à l'axe optique et sa dispersion entre 2537 Å et 5780 Å. // J. Phys. et le Radium. 1936. T. 7. VII. P. 12–18.
64. Константинова А.Ф., Иванов Н.Р., Гречушников Б.Н. Оптическая активность кристаллов в направлениях, отличных от направления оптической оси. I. Одноосные кристаллы. // Кристаллография. 1969. Т. 14. Вып. 2. С. 283–292.
65. Бокуть Б.В., Шепелевич В.В., Сердюков А.Н. О поляризации электромагнитных волн в поглощающих одноосных оптически активных кристаллах. // Кристаллография. 1974. Т. 19. Вып. 4. С. 684–687.
66. Шепелевич В.В. Электромагнитные волны в поглощающих оптически активных кристаллах. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. Минск, 1974. 107 с.
67. Окорочков А.И., Константинова А.Ф. Собственные волны в гиротропных поглощающих кристаллах ромбической сингонии. // Кристаллография. 1984. Т. 29. Вып. 5. С. 841–848.
68. Окорочков А.И., Константинова А.Ф. Влияние неортогональности собственных волн в кристалле на поляризацию прошедшего света. // Кристаллография. 1985. Т. 30. Вып. 1. С. 105–113.
69. Окорочков А.И. Исследование оптической активности низкосимметричных поглощающих кристаллов. Дисс. ... канд. физ.-мат. наук. М.: ИК РАН, 1983. 191 с.

70. Бурков В.И. Спектроскопия кругового дихроизма гиротропных кристаллов. Дис. ... докт. физ.-мат. наук. М., 1984. 323 с.
71. Батурин Н.А., Константинова А.Ф., Окорочков А.И., Гречушников Б.Н., Перекалина З.Б. Особенности измерения дихроизма собственных волн низкосимметричных поглощающих кристаллов с помощью дихрографа. // Кристаллография. 1985. Т. 30. Вып. 4. С. 709–714.
72. Бурков В.И., Бугашин А.В., Федотов Е.В., Константинова А.Ф., Гудим И.А. Круговой дихроизм некоторых кристаллов семейства лангаситов, легированных неодимом. // Кристаллография. 2005. Т. 50. № 6. С. 1031–1037.
73. Бурков В.И., Константинова А.Ф., Милль Б.В., Веремейчик Т.Ф., Пырков Ю.Н., Орехова В.П., Федотов Е.В. Спектры поглощения и кругового дихроизма кристаллов семейства лангасита, активированных ионами хрома. // Кристаллография. 2009. Т. 54. № 4. С. 652–657.
74. Alyabyeva L., Burkov V., Mill V. Optical spectroscopy of  $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$  disordered crystals doped with  $\text{Fe}^{3+}$  ions. // Optical Materials. 2015. V. 43. P. 55–58.
75. Татарский В.Б. Об отсутствии примера оптически активных кристаллов с плоскостями симметрии. // Кристаллография. 1964. Т. 9. Вып. 3. С. 451–453.
76. Федоров Ф.И., Бокуть Б.В. Константинова А.Ф. К вопросу об оптической активности кристаллов планальных классов средних сингоний. // Кристаллография. 1962. Т. 7. Вып. 6. С. 910–915.
77. Константинова А.Ф., Набатов Б.В. Проявление оптической активности в одноосных кристаллах планальных классов. // Кристаллография. 1995. Т. 40. № 2. С. 219–222.
78. Ивченко Е.Л., Пермогоров С.А., Селькин А.В. Естественная оптическая активность кристаллов  $\text{CdS}$  в экситонной области спектра. // Письма в ЖЭТФ. 1978. Т. 27. Вып. 1. С. 27–29.

79. Hobden M.V. Optical activity in a non-enantiomorphous crystal silver gallium sulphide. // Nature. 1967. V. 216. № 18. P. 678.
80. Hobden M.V. Optical activity in a non-enantiomorphous crystal cadmium gallium sulphide. // Nature. 1968. V. 220. № 23. P. 781.
81. Kobayashi J., Takahashi T., Hosokawa T., Uesu Y. A new method for measuring the optical activity of crystals and the optical activity of  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ . // J. Appl. Phys. 1978. V. 49. P. 809–815.
82. Takada M., Hosogaya N., Someya T., Kobayashi J. Optical activity of  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ . // Ferroelectrics. 1989. V. 96. P. 295–300.
83. Бокуть Б.В., Сердюков А.Н. Нелинейное взаимодействие волн в неэнантиоморфных кристаллах класса  $\bar{4}2m$ , изотропных на определенной длине волны. // ФТТ. 1971. Т. 13. № 10. С. 2873–2876.
84. Бокуть Б.В., Лопашин Ф.А., Сердюков А.Н. Оптическая активность одноосных кристаллов со скалярной диэлектрической проницаемостью. // Оптика и спектроскопия. 1976. Т. 40. Вып. 2. С. 319–324.
85. Сусликов Л.М., Сливка В.Ю., Лисица М.П. Твердотельные оптические фильтры на гиротропных кристаллах. Киев: Интерпресс ЛТД, 1998. 294 с.
86. Бацанов С.С. Структурная рефрактометрия. М.: Высшая школа, 1976. 304 с.
87. Ramachandran G.N. Theory of optical activity of crystals. I. General ideas. // Proc. Indian Acad. Sci. A. 1951. V. 33. P. 217–227.
88. Ramachandran G.N. The theory of optical activity of crystals. II. Calculation of the rotatory power of  $\text{NaClO}_3$  and  $\text{NaBrO}_3$ . // Proc. Indian Acad. Sci. A. 1951. V. 33. P. 309–315.
89. Ramachandran G.N. The theory of optical activity of crystals. III. Calculation of the rotatory power of quartz. // Proc. Indian Acad. Sci. A. 1951. V. 34. P. 127–135.
90. Bijvoet J.M., Peerdeman A.F., Van Bommel A.J. Determination of the absolute configuration of optically active compounds by means of X-rays. // Nature. 1951. V. 168. P. 271–272.

91. Flack H.D. On enantiomorph-polarity estimation. // *Acta Cryst. A*. 1983. V. 39. P. 876–881.
92. Flack H.D., Bernardinelli G. Absolute structure and absolute configuration. // *Acta Cryst. A*. 1999. V. 55. P. 908–915.
93. Максимов Б.А., Казанцев С.С., Молчанов В.Н. и др. Кристаллическая структура и микродвойникование моноклинных кристаллов  $\text{La}_3\text{SbZn}_3\text{Ge}_2\text{O}_{14}$  семейства лангасита. // *Кристаллография*. 2004. Т. 49. № 4. С. 662–667.
94. Glazer A.M., Stadnicka K. On the origin of optical activity in crystal structures. // *J. Appl. Cryst.* 1986. V. 19. P. 108–122.
95. Devarajan V., Glazer A.M. Theory and computation of optical rotatory power in inorganic crystals. // *Acta Cryst. A*. 1986. V. 42. P. 560–569.
96. Glazer A.M. WINOPTACT: a computer program to calculate optical rotatory power and refractive indices from crystal structure data. // *J. Appl. Cryst.* 2002. V. 35. P. 652.
97. Kurtz S.K., Perry T.T., Bergman J.G. Alpha-iodic acid: a solution-grown crystal for nonlinear optical studies and applications. // *Appl. Phys. Lett.* 1968. V. 12. № 5. P. 186–188.
98. Иванов Н.Р., Константинова А.Ф., Чихладзе О.А. Дисперсия оптической активности двупреломляющих кристаллов. // Сб. Модуляционная спектроскопия полупроводников. Материалы I Республик. коллоквиума. Изд. Ин-та кибернетики АН ГрузССР, Тбилиси, 1973. С. 128–134.
99. Иванов Н.Р., Чихладзе О.А. Экспериментальное определение тензора гирации в ромбическом кристалле  $\alpha\text{-NiO}_3$ . // *Кристаллография*. 1976. Т. 21. Вып. 1. С. 125–132.
100. Федоров Ф.И., Константинова А.Ф. Прохождение света через пластинку из одноосных оптически активных кристаллов аксиальных классов. // *Оптика и спектроскопия*. 1962. Т. 12. Вып. 3. С. 407–411.
101. Федоров Ф.И., Константинова А.Ф. Прохождение света через пластинку из одноосных оптически активных кристаллов. II. Пластинки,

- параллельные оптической оси. // Оптика и спектроскопия. 1962. Т. 12. Вып. 4. С. 505–509.
102. Набатов Б.В. Решение принципиальных задач в теории оптической активности кристаллов: дисс. канд. физ.-мат. наук. Москва, 2003. 152 с.
103. Головина Т.Г., Константинова А.Ф. Оптическая активность в одноосных кристаллах при наличии антисимметричной части псевдотензора гирации. // II Международная научная Интернет-конференция «На стыке наук. Физико-химическая серия», Казань, 28 января 2014. Сб. тез. Т. 1. С. 103–106.
104. Головина Т.Г., Константинова А.Ф., Евдищенко Е.А., Константинов К.К. Особенности проявления оптической активности в различных одноосных кристаллах. // Кристаллография. 2016. Т. 61. № 4. С. 588–595.
105. Головина Т.Г., Константинова А.Ф., Евдищенко Е.А., Константинов К.К. Оптическая активность в одноосных кристаллах примитивных, аксиальных и планальных классов. // Труды XIX международного симпозиума «Порядок, беспорядок и свойства оксидов» (ODPO-19), 5–10 сентября 2016 г., г. Ростов-на-Дону, п. Южный. С. 75–78.
106. Константинова А.Ф., Головина Т.Г., Константинов К.К., Евдищенко Е.А. Необычные случаи проявления оптической активности в одноосных кристаллах. // IV Международная научная конференция "Проблемы взаимодействия излучения с веществом", 9–11 ноября 2016 г., Гомель, Беларусь. Сб. тез. Ч. 1. С. 37–41.
107. Головина Т.Г., Константинова А.Ф., Евдищенко Е.А., Константинов К.К. Антисимметричная часть тензора гирации в одноосных и двуосных кристаллах. // Первый Российский кристаллографический конгресс, 21–26 ноября 2016 г., Москва. Сб. тез. С. 67.
108. Влох О.Г. Явления пространственной дисперсии в параметрической кристаллооптике. Львов: Изд-во при Львовском гос. ун-те, 1984. 156 с.



109. Kaminsky W., Glazer A.M. Measurement of optical rotation in crystals. // *Ferroelectrics*. 1996. V. 183. P. 133–141.
110. Головина Т.Г., Константинова А.Ф., Константинов К.К. Проявление оптической активности при наклонном падении света в кристаллах классов  $\bar{4}2m$  и  $\bar{4}$ . // *Кристаллография*. 2017. Т. 62. № 3. С. 422–432.
111. Винчелл А.Н., Винчелл Г. Оптические свойства искусственных минералов. М.: Мир, 1967. 528 с.
112. Головина Т.Г., Константинова А.Ф., Евдищенко Е.А., Набатов Б.В., Константинов К.К. Оптические оси в различных поглощающих кристаллах. // *Кристаллография*. 2012. Т. 57. № 6. С. 886–896.
113. Константинова А.Ф., Головина Т.Г., Евдищенко Е.А., Набатов Б.В., Константинов К.К. Особые случаи низкосимметричных поглощающих кристаллов. // *Проблемы физики, математики и техники*. 2012. № 4(13). С. 15–20.
114. Головина Т.Г., Константинова А.Ф., Евдищенко Е.А., Набатов Б.В., Константинов К.К. Необычные варианты поглощающих моноклинных кристаллов // Труды XV Международного симпозиума "Порядок, беспорядок и свойства оксидов (ODPO-15)", 7 – 12 сентября 2012 г., г. Ростов-на-Дону – Лоо. С. 88–91.
115. Головина Т.Г., Константинова А.Ф., Константинов К.К., Евдищенко Е.А. Количество оптических осей в триклинных поглощающих кристаллах. // *Кристаллография*. 2013. Т. 58. № 6. С. 878–883.
116. Konstantinova A.F., Golovina T.G., Evdishchenko E.A., Konstantinov K.K. Possible variants of optical axes in absorbing crystals. // International scientific conference "Optics of crystals", September 23–26, 2014, Mozyr, Belarus. Book of abstracts. P. 118–119.
117. Альшиц В.И., Любимов В.Н. Ориентация оптических осей в поглощающих кристаллах с произвольным тензором диэлектрической проницаемости. // *Кристаллография*. 2000. Т. 45. № 4. С. 731–737.

118. Хапалюк А.П. Круговые оптические оси в поглощающих кристаллах. // Кристаллография. 1962. Т. 7. Вып. 5. С. 724–729.
119. Иванов Н.Р., Константинова А.Ф. Оптическая активность кристаллов в направлениях, отличных от направления оптической оси. II. Двуосные кристаллы. // Кристаллография. 1970. Т. 15. Вып. 3. С. 490–499.
120. Альшиц В.И., Любимов В.Н. Конусы оптических осей в гиротропных кристаллах со скалярной диэлектрической проницаемостью. // ЖЭТФ. 2008. Т. 133. Вып. 4. С. 853–861.
121. Улуханов И.Т. Спектрофотометрический метод определения анизотропных оптических параметров кристаллов. Дис... канд. физ.-мат. наук. М.: ИК РАН, 1990. 130 с.
122. Шамбуров В.А., Евдищенко Е.А. Прямая и обратная задачи в оптике поглощающих кристаллов низших сингоний. // Кристаллография. 1987. Т. 32. Вып. 1. С. 232–234.
123. Евдищенко Е.А. Прямые и обратные задачи в оптике гиротропных поглощающих кристаллов низших сингоний. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. М.: ИК РАН, 1995. 137 с.
124. Гречушников Б.Н., Константинова А.Ф., Ломако И.Д., Калинкина И.Н. Проявление оптической активности и поглощения в двупреломляющих кристаллах при различных азимутах падающего света. // Кристаллография. 1980. Т. 25. № 3. С. 603–606.
125. Константинова А.Ф., Окорочков А.И., Уюкин Е.М. Интерференция света в двупреломляющих пластинках, обладающих оптической активностью и поглощением. // Кристаллография. 1982. Т. 27. Вып. 5. С. 1002–1004.
126. Константинова А.Ф., Головина Т.Г., Набатов Б.В., Евдищенко Е.А., Константинов К.К. Особенности распространения света в оптически активных поглощающих кристаллах ромбической сингонии. // Кристаллография. 2011. Т. 56. № 3. С. 412–417.

127. Константинова А.Ф., Головина Т.Г., Евдищенко Е.А., Набатов Б.В. Особенности распространения света в оптически активных поглощающих кристаллах 222 и 2. // VIII Национальная конференция «Рентгеновское, синхротронное излучения, нейтроны и электроны для исследования наносистем и материалов. Нано-Био-Инфо-Когнитивные технологии" (РСНЭ-НБИК 2011). Москва, 14–18 ноября 2011 г. Тезисы докладов. С. 451.
128. Константинова А.Ф., Головина Т.Г., Набатов Б.В., Евдищенко Е.А., Константинов К.К. Поглощающие оптически активные кристаллы моноклинного класса 2. // Проблемы физики, математики и техники. 2011. № 4 (9). С. 38–44.
129. Константинова А.Ф., Головина Т.Г., Евдищенко Е.А., Набатов Б.В., Константинов К.К. Гиротропные поглощающие кристаллы низших сингоний. // Кристаллография. 2012. Т. 57. № 3. С. 455–465.
130. Константинова А.Ф., Головина Т.Г., Константинов К.К. Проявление оптической активности в различных веществах. // Кристаллография. 2014. Т. 59. № 4. С. 509–528.
131. Константинова А.Ф., Головина Т.Г., Евдищенко Е.А., Набатов Б.В. Гиротропия или оптическая активность в различных веществах. // XXX научные чтения имени академика Николая Васильевича Белова, 20–21 декабря 2011. Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Н.Новгород. С. 125–126.
132. Константинова А.Ф., Головина Т.Г. Константинов К.К. Проявление оптической активности в различных веществах. // Труды XVI Международного симпозиума "Порядок, беспорядок и свойства оксидов (ODPO-16)", 7–12 сентября 2013 г., г. Ростов-на-Дону – п. Южный. С. 196–199.
133. Константинова А.Ф., Головина Т.Г., Константинов К.К. Оптическая активность в кристаллах и живой природе. // Международный симпозиум

"Физика кристаллов 2013", Москва, 28 октября – 2 ноября 2013 г. Тезисы докладов. С. 122.

134. Константинова А.Ф., Головина Т.Г., Евдищенко Е.А., Константинов К.К. Влияние антисимметричной части псевдотензора гирации на характеристики прошедшего света в двуосных кристаллах. // Кристаллография. 2016. Т. 61. № 4. С. 596–600.
135. Futama H., Pepinsky R. Optical activity in ferroelectric  $\text{LiH}_3(\text{SeO}_3)_2$ . // J. Phys. Soc. Jpn. 1962. V. 17. P. 725.
136. Козырев С.П., Гильварг А.Б., Гречушников Б.Н., Белов Н.В. Оптическая активность в моноклинном цинкогерманате натрия,  $\text{Na}_2\text{ZnGeO}_4$ . // Кристаллография. 1973. Т. 18. Вып. 6. С. 1292.
137. Reijnhart R. Classical Calculations Concerning the Double Refraction, Optical Rotation and Absolute Configuration of Te, Se, Cinnabar ( $\text{HgS}$ ),  $\alpha$ - and  $\beta$ -Quartz,  $\beta$ -Cristobalite,  $\text{NaNO}_2$ ,  $\text{NaClO}_3$  and  $\text{NaBrO}_3$ . Dissertation. Delft. 1970.
138. Tessman J. R., Kahn A. H., Shockley W. Electronic Polarizabilities of Ions in Crystals. // Phys. Rev. 1953. V. 92. № 4. P. 890–895.
139. Lasaga A.C., Cygan R.T. Electronic and ionic polarizabilities of silicate minerals. // American Mineralogist. 1982. V. 67. P. 328–334.
140. Батурина О.А., Гречушников Б.Н., Каминский А.А., Константинова А.Ф., Маркосян А.А., Милль Б.В., Ходжабагян Г.Г. Кристаллооптические исследования соединений со структурой тригонального Са-галлогерманата ( $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$ ). // Кристаллография. 1987. Т. 32. № 2. С. 406–412.
141. Mill B.V., Pisarevsky Yu.V. Langasite-type materials: from discovery to present stage. // Proc. IEEE/EIA Intern. Frequency Control Symp., Kansas City, Missouri, USA, 2000. P. 133–144.
142. Ivanov V.Yu., Mukhin A.A., Prokorov A.S., Mill B.V. Antiferromagnetic ordering of the 3d ions in compounds with  $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$  structure. // Solid State Phenomena. 2009. V. 152–153. P. 299–302.

143. Zhou H.D., Lumata L.L., Kuhns P.L., Reyes A.P., Choi E.S., Dalal N.S., Lu J., Jo Y.J., Balicas L., Brooks J.S., Wiebe C.R.  $\text{Ba}_3\text{NbFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ : a new multiferroic with a 2D triangular  $\text{Fe}^{3+}$  motif. // *Chem. Mater.* 2009. V. 21. P. 156–159.
144. Marty K., Bordet P., Simonet V., Loire M., Ballou R., Darie C., Kljun J., Bonville P., Isnard O., Lejay P., Zawilski B., Simon C. Magnetic and dielectric properties in the langasite-type compounds:  $A_3B\text{Fe}_3D_2\text{O}_{14}$  ( $A = \text{Ba, Sr, Ca}$ ;  $B = \text{Ta, Nb, Sb}$ ;  $D = \text{Ge, Si}$ ). // *Phys. Rev. B.* 2010. V. 81. P. 054416-1–11.
145. Lyubutin I.S., Naumov P.G., Mill' B.V., Frolov K.V., Demikhov E.I. Structural and magnetic properties of the iron-containing langasite family  $A_3M\text{Fe}_3X_2\text{O}_{14}$  ( $A = \text{Ba, Sr}$ ;  $M = \text{Sb, Nb, Ta}$ ;  $X = \text{Si, Ge}$ ) observed by Mössbauer spectroscopy. // *Phys. Rev. B.* 2011. V. 84. P. 214425-1–7.
146. Pikin S.A., Lyubutin I.S. Phenomenological model of multiferroic properties in langasite-type crystals with a triangular magnetic lattice. // *Phys. Rev. B.* 2012. V. 86. P. 064414-1–7.
147. Pisarevsky Yu.V., Mill B.V., Belokopitov A., Senushenkov P.A. Growth and electromechanical properties of  $\text{La}_3\text{Ga}_{5.25}\text{Ta}_{0.25}\text{Si}_{0.5}\text{O}_{14}$  and  $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{Zr}_{0.5}\text{Si}_{0.5}\text{O}_{14}$  single crystals. // *Abstr. 2002 IEEE Intern. Frequency Control Symp., New Orleans, USA.* P. 50–59.
148. Пугачева А.А., Максимов Б.А., Милль Б.В., Писаревский Ю.В., Кондаков Д.Ф., Черная Т.С., Верин И.А., Молчанов В.Н., Симонов В.И. Выращивание и структура кристаллов  $\text{La}_3\text{Zr}_{0.5}\text{Ga}_5\text{Si}_{0.5}\text{O}_{14}$ . // *Кристаллография.* 2004. Т. 49. № 1. С. 58–64.
149. Дудка А.П., Читра Р., Чоудхури Р.Р., Писаревский Ю.В., Симонов В.И. Прецизионное уточнение кристаллической структуры  $\text{La}_3\text{Ta}_{0.25}\text{Zr}_{0.50}\text{Ga}_{5.25}\text{O}_{14}$ . // *Кристаллография.* 2010. Т. 57. № 6. С. 1119–1125.
150. Oxford Diffraction // *CrysAlisPro.* 2009. Version 171.33.52. Oxford Diffraction Ltd, Abingdon, Oxfordshire, UK.

151. Dudka A. *ASTRA* – a program package for accurate structure analysis by the intermeasurement minimization method. // *J. Appl. Cryst.* 2007. V. 40. P. 602–608.
152. Дудка А.П., Милль Б.В., Писаревский Ю.В. Уточнение кристаллических структур  $\text{La}_3\text{Ta}_{0.5}\text{Ga}_{5.5}\text{O}_{14}$  и  $\text{La}_3\text{Nb}_{0.5}\text{Ga}_{5.5}\text{O}_{14}$ . // *Кристаллография.* 2009. Т. 54. № 4. С. 599–607.
153. Дудка А.П., Писаревский Ю.В., Симонов В.И., Милль Б.В. Прецизионное уточнение кристаллической структуры  $\text{La}_3\text{Ta}_{0.25}\text{Ga}_{5.25}\text{Si}_{0.5}\text{O}_{14}$ . // *Кристаллография.* 2010. Т. 55. № 5. С. 798–802.
154. Демьянец Л.Н., Илюшин Г.Д. Кластерная самоорганизация *TR*, Ge-содержащих кристаллообразующих систем: супраполиэдрические предшественники и самосборка галлогерманатов  $\text{La}_3\text{Ga}^{[6]}\text{Ga}_4^{[4]}\text{Ge}^{[4]}\text{O}_{14}$  (лангасит) и  $\text{La}_3\text{Ge}^{[6]}\text{Ge}_2^{[5]}\text{Ge}_2^{[4]}\text{Ga}^{[4]}\text{O}_{16}$ . // *Кристаллография.* 2007. Т. 52. № 1. С. 17–26.
155. Тюнина Е.А., Каурова И.А., Кузьмичева Г.М., Рыбаков В.Б., Куссон А., Захарко О. Применение дифракционных методов для определения состава и структурных параметров соединений семейства лангасита. // *Вестник МИТХТ.* 2010. Т. 5. № 1. С. 57–68.
156. Adachi M., Sawada Yu., Funukawa T., Karaki T. Growth of langasite family compounds for bulk and saw applications. // *Ferroelectrics.* 2002. V. 273. P. 89–94.
157. Takeda H., Aoyagi R., Okamura S., Shiosaki T. Cation distribution and melting behavior of  $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{M}^{4+}\text{O}_{14}$  (M = Si, Ti, Ge, Zr, Sn, and Hf) Crystals. // *Ferroelectrics.* 2003. V. 295. P. 67–76.
158. Zheng Y., Xin J., Kong H., Chen H., Shi E. Growth and characterization of langasite-type  $\text{Ba}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$  single crystals. // *J. Cryst. Growth.* 2008. V. 310. P. 2284–2287.

159. Дудка А.П., Милль Б.В. Прецизионное уточнение кристаллической структуры  $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$  при 295 и 100 К и анализ разупорядочения атомных позиций. // Кристаллография. 2013. Т. 58. № 4. С. 593–602.
160. Дудка А.П., Милль Б.В. Рентгеноструктурное исследование кристалла  $\text{Nd}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$  при 295 и 90 К и структурная основа хиральности. // Кристаллография. 2014. Т. 59. № 5. С. 759–768.
161. Бузанов О.А., Забелина Е.В., Козлова Н.С. Оптические свойства лантан-галлиевого танталата в связи с условиями выращивания и послеростовой обработки. // Кристаллография. 2007. Т. 52. № 4. С. 716–721.
162. Бузанов О.А., Козлова Н.С., Забелина Е.В., Козлова А.П., Симинел Н.А. Влияние условий получения на оптические спектры пропускания и электрофизические свойства кристаллов группы лантан-галлиевого силиката. // Изв. вузов. Материалы электронной техники. 2010. № 1. С. 14–19.
163. Козлова Н.С., Бузанов О.А., Забелина Е.В., Козлова А.П., Быкова М.Б. Точечные дефекты и дихроизм в кристаллах лангасита и лангатата. // Кристаллография. 2016. Т. 61. № 2. С. 275–284.
164. Heimann R.B., Hengst M., Rossberg M., Bohm J. Giant optical rotation in piezoelectric crystals with calcium gallium germanate structure. // Phys. Stat. Sol. (a). 2003. V. 195. № 2. P. 468–474.
165. Heimann R.B., Hengst M., Rossberg M., Bohm J. Growth and optical activity of strontium tantalum gallium silicon oxide ( $\text{Sr}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ , STGS). // Phys. Stat. Sol. (a). 2003. V. 198. № 2. P. 415–419.
166. Wei A., Wang B., Qi H., Yuan D. Optical activity along the optical axis of crystals with ordered langasite structure. // Cryst. Res. Technol. 2006. V. 41. № 4. P. 371–374.
167. Гераськин В.В., Козлова Н.С., Забелина Е.В., Исаев И.М. Вращение плоскости поляризации света кристаллами лангасита и лангатата. // Материалы электронной техники. 2009. № 3. С. 33–38.

168. Shopa Y., Ftomyn N. Optical activity of langatate crystals. // *Solid State Phenomena*. 2013. V. 200. P. 129–133.
169. Веремейчик Т.Ф. Некоторые физические и структурные характеристики сложных оксидов семейства лангасита. // Труды XV международного симпозиума «Порядок, беспорядок и свойства оксидов» (ODPO-15), г. Ростов-на-Дону – п. Лоо, 7–12 сентября 2012 г. С. 59–62.
170. Kaminskii A.A., Mill B.V., Khodzhabayyan G.G., Konstantinova A.F., Okorochkov A.I., Silvestrova I.M. Investigation of trigonal  $(La_{1-x}Nd_x)_3Ga_5SiO_{14}$  crystals. // *Phys. Stat. Sol. (a)*. 1983. V. 80. № 1. P. 387–398.
171. Веремейчик Т.Ф., Симонов В.И. Сопоставление спектральных свойств хромсодержащих кристаллов структуры типа кальциевого галлогерманата с их структурными особенностями. // *Кристаллография*. 2010. Т. 55. № 6. С. 1037–1042.
172. Веремейчик Т.Ф. Оптическая активность и кристаллическая структура кристаллов семейства лангасита. // *Кристаллография*. 2011. Т. 56. № 6. С. 1129–1134.
173. Константинова А.Ф., Головина Т.Г., Набатов Б.В., Дудка А.П., Милль Б.В. Экспериментальное и теоретическое определение величины вращения плоскости поляризации света в кристаллах семейства лангасита. // *Кристаллография*. 2015. Т. 60. № 6. С. 950–957.
174. Головина Т.Г., Константинова А.Ф., Набатов Б.В., Дудка А.П., Милль Б.В. Оценка некоторых оптических свойств кристаллов семейства лангасита. // XVIII междисциплинарный, международный симпозиум "Порядок, беспорядок и свойства оксидов (ODPO-18)", 5–10 сентября 2015, г. Ростов-на-Дону – п. Южный. С. 98–101.
175. Головина Т.Г., Константинова А.Ф., Дудка А.П., Милль Б.В. Оценка показателей преломления и вращения плоскости поляризации света в кристаллах семейства лангасита. Тезисы VI Международной конференции



- «Кристаллофизика и деформационное поведение перспективных материалов». 25–28 мая 2015, Москва, МИСиС, С. 99.
176. Головина Т.Г., Константинова А.Ф., Набатов Б.В., Дудка А.П., Милль Б.В. Зависимость оптической активности от двупреломления в кристаллах семейства лангасита. // Первый Российский кристаллографический конгресс, 21–26 ноября 2016 г., Москва. Сб. тез. С. 67.
177. Физические методы в органической химии / Под. ред. Вайсберга А. М.: Иностранная литература, 1955. Т. 4. 748 с.
178. Перекалина З.Б., Шнырев Г.Д., Миренский А.В., Пермогоров В.И., Кизель В.А. Фотоэлектрический спектрополяриметр для измерения вращения плоскости поляризации света в кристаллах. // Кристаллография. 1965. Т. 10. Вып. 2. С. 270–272.
179. Utkin G.I., Alekseev S.V., Volnov U.V., Konstantinova A.F., Evdishchenko E.A., Nabatov B.V. Spectropolarimeter device for determination of optical anisotropic parameters of crystals. // Abstracts of International conference on measurements of light. Lightmetry. Pułtusk, Poland. 2000. P. 84.
180. Utkin G.I., Alekseev S.V., Volnov U.V., Konstantinova A.F., Evdishchenko E.A., Nabatov B.V. Spectropolarimeter device for determination of optical anisotropic parameters of crystals. // Proceedings SPIE, Lightmetry. 2000. V. 42 LM. P. 178–182.
181. Милль Б.В., Клименкова А.А., Максимов Б.А., Молчанов В.Н., Пушаровский Д.Ю. Энантиоморфизм  $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$  и сопоставление кристаллических структур  $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$  и  $\text{Sr}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$ . // Кристаллография. 2007. Т. 52. № 5. С. 816–823.
182. Дудка А.П., Константинова А.Ф., Головина Т.Г. К вопросу о структурной основе наличия двух оптических осей в кристалле  $\alpha\text{-HfO}_3$ . // Кристаллография. 2014. Т. 59. № 6. С. 973–980.

183. Дудка А.П., Константинова А.Ф., Головина Т.Г. Оптическая активность в ромбическом кристалле  $\alpha$ - $\text{HIO}_3$ . // Труды XVII Международного симпозиума "Порядок, беспорядок и свойства оксидов (ODPO-17)", 5–10 сентября 2014 г., г. Ростов-на-Дону – п. Южный. С. 161–164.
184. Дудка А.П., Головина Т.Г., Милль Б.В., Константинова А.Ф. Структурная основа оптической активности некоторых одноосных и двуосных кристаллов. // XXXIII научные чтения им. академика Н.В. Белова, Нижний Новгород, 16–17 декабря 2014. С. 30–32.
185. Rogers M.T., Helmholtz L. The crystal structure of iodic acid. // J. Amer. Chem. Soc. 1941. V. 63. P. 278–284.
186. Stahl K., Szafranski M. A neutron powder diffraction study of  $\text{HIO}_3$  and  $\text{DIO}_3$ . // Acta Cryst. C. 1992. V. 48. P. 1571–1574.
187. Stahl K., Szafranski M. A single-crystal neutron diffraction study of  $\text{HIO}_3$  at 295 and 30 K and of  $\text{DIO}_3$  at 295 K. // Acta Chem. Scandinavica. 1992. V. 46. P. 1146–1148.
188. Agilent Technologies. 2011. Agilent Technologies UK Ltd., Oxford, UK, Xcalibur CCD system, CrysAlisPro Software system, Version 1.171.35.21.