

протекающие в этом слое, могут определять кинетику генерации при достаточно больших дозах УФ облучения.

В заключение авторы благодарят А. М. Бонч-Бруевича и С. Е. Потапова за полезные обсуждения.

Литература

- [1] W. Shiner, E. Snitzer, R. Woodcock, Phys. Lett., 21, 412, 1966.
- [2] E. Snitzer, R. Woodcock. IEEE J. QE-2, 627, 1966.
- [3] C. C. Robinson. J. Opt. Soc. Am., 57, 4, 1967.
- [4] А. М. Бонч-Бруевич, С. Е. Потапов, Я. И. Ханин. Опт. и спектр., 28, 203, 1970.
- [5] R. Polloni, C. A. Sacchi, O. Svelto. J. Appl. Phys., 37, 1931, 1966.

Поступило в Редакцию 26 октября 1974 г.

УДК 535.56 : 548.0

ОПТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ КРИСТАЛЛА ТАЛЛИЙУРАНИЛПРОПИОНАТА

*З. М. Алиханова, В. И. Бурков, В. А. Кизель,
Ю. И. Красилов, В. А. Мадий и Г. М. Сафронов*

В настоящем сообщении приводятся результаты исследования оптической активности (ОА) таллийуранилпропионата (ТП) $TlUO_2(C_2H_5COO)_3$, изоструктурного исследованным ранее кубическим кристаллам уранилпропионатов щелочных металлов и аммония [1]. В указанных кристаллах ОА и дихроизм соответствующих электронно-колебательных полос поглощения обусловлены внутримолекулярными взаимодействиями в пределах одного асимметричного уранилпропионатного комплекса.

Исследования ОА проводились на монокристаллах высокого качества, выращенных из водного раствора и отобранных по минимальному двуупределению. Измерения дисперсии вращения проводились на фотоэлектрическом спектрополяриметре [2] с монохроматором ДФС-12. Более подробно методика эксперимента описана в [3, 4].

Степень асимметрии, которая определяет величину ОА, в значительной степени зависит от характера кристаллического поля, воздействующего на анионный комплекс $[UO_2(C_2H_5COO)_3]^-$. Это воздействие в первую очередь определяется силой поля катионов, входящих в состав соединений. Как показано в работе [5], для катионов щелочных элементов, имеющих конфигурацию соответствующих атомов инертных газов, степень асимметрии и величина ОА существенно возрастают от калийуранилпропионата к цезийуранилпропионату, т. е. при увеличении ионного радиуса катиона от 1.33 до 1.69 Å. Ион таллия Tl^+ имеет существенно другую электронную конфигурацию $[Xe] 4f^{14}5d^{10}6s^2$, в связи с чем можно было ожидать аномалий в оптических свойствах кристалла ТП.

На кривой дисперсии ОА ТП при T 300 и 90° К (см. рисунок) отчетливо видны области аномальной дисперсии, разделенные частотным интервалом ~ 720 cm^{-1} . Так же, как и для указанных выше кристаллов уранилпропионатов, соответствующие полосы поглощения в области аномальной дисперсии обладают круговым дихроизмом и связаны с электронно-колебательным переходом $A_{1g} \rightarrow A_{2g}$. Вклад в дисперсию вращения дает также полоса в ультрафиолетовой области спектра поглощения, соответствующая переходу $A_{1g} \rightarrow A_{2u}$.

Используя представления, связанные с молекулярной природой ОА в ураниловых соединениях [1, 2], из кривой дисперсии были вычислены силы вращения по формуле [1, 6]

$$R_i \approx 1.1 \cdot 10^{-42} \frac{\Delta_i^0}{\lambda_i^0} \frac{\Phi_i(\lambda)}{w \left(\frac{\lambda - \lambda_i^0}{\Delta_i^0} \right)}, \quad (1)$$

которая при $\Delta_i^0 \ll |\lambda - \lambda_i^0|$ имеет вид

$$R_i \approx 1.1 \cdot 10^{-42} \Phi_i(\lambda) \frac{\lambda^2 - (\lambda_i^0)^2}{(\lambda_i^0)^2}, \quad (2)$$

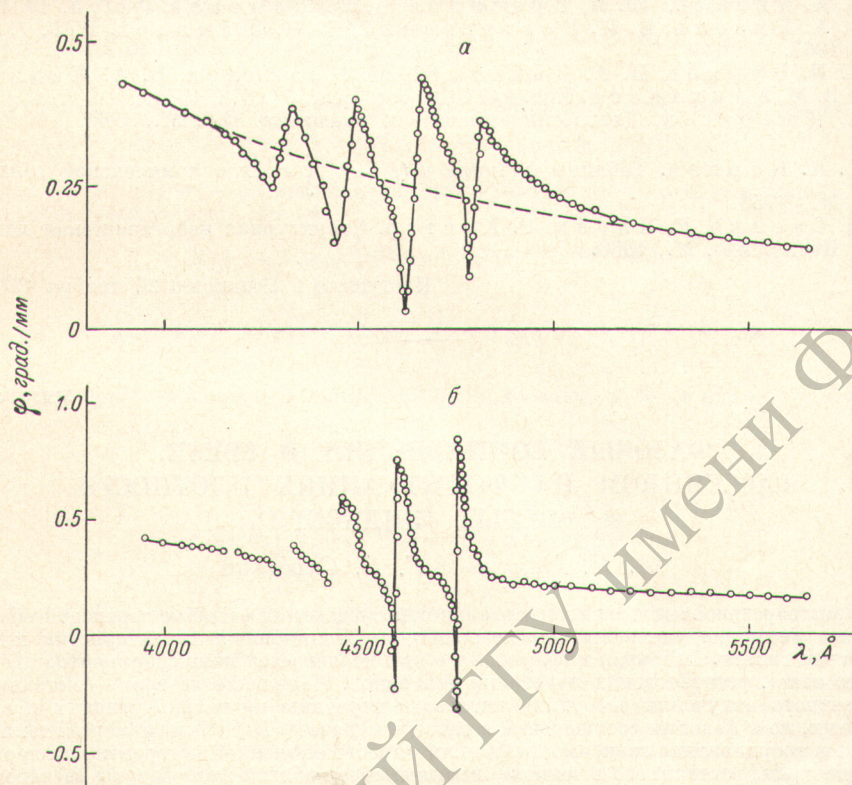
где $\Phi_i(\lambda)$ — молекулярное вращение, λ_i^0 — длина волны соответствующей полосы поглощения; Δ_i^0 — частотный интервал между максимумом и минимумом вращения

в области аномальной дисперсии, $w(z) = e^{-z^2} \int_0^z e^{x^2} dx$ — табулированная функция [7].

$$\varphi = \frac{A_0}{\lambda^2 - (\lambda_0^0)^2} \quad (3)$$

Величины R_i , A_0 , λ_0^0 для ТП и рубидийуранилпропионата (РП) приведены в таблице. Последний кристалл выбран для сравнения, поскольку ионные радиусы Rb^+ и Tl^+ совпадают [8].

Из таблицы видно, что несмотря на близкие кристаллические параметры обоих соединений, значения сил вращения для ТП значительно меньше, чем значения соот-



Дисперсия вращения кристалла таллийуранилпропионата при $T=300$ (а) и $T=90^\circ$ К (б).

ветствующих сил вращения для РП. Последнее может быть обусловлено тем, что в отличие от ионов щелочных металлов, которые являются сферическими и слабо поляризованными, ионы одновалентного таллия обладают значительно большей поляризуемостью. В связи с этим эффективная сила поля катионной подрешетки, способствующей асимметричной деформации комплекса, уменьшается, что и вызывает уменьшение R_i .

Следует отметить, что общий характер кривых дисперсии ОА для ТП и РП идентичен, т. е. соотношение вкладов соответствующих полос одинаково (R_i (РП)/ R_i (ТП) ≈ 3).

Монокристаллы	Постоянная решетки d , Å	Ионный радиус катиона r , Å	A_0	λ_0^0 , мкм	T , °К	$R_i \cdot 10^{12}$, ед. CGSE			
						$\lambda_1^0 = 4760$ Å	$\lambda_2^0 = 4600$ Å	$\lambda_3^0 = 4400$ Å	$\lambda_0^0 \sim 2500$ Å
$TlUO_2(C_2H_5COO)_3$	11.85	1.47	0.04	0.26	300	0.4	0.8	0.4	144
					90	0.35	0.7	—	—
$RbUO_2(C_2H_5COO)_3$	11.74	1.47	0.13	0.26	300	1.2	2.3	1.05	460
					90	1.4	2.2	—	—

Полученные данные показывают, что характер внутри- и межмолекулярного взаимодействия, приводящих к возникновению ОА в кристаллах, достаточно сложен, однако для указанного типа соединений модель асимметричного центра, предложенная ранее [1], является приемлемой.

Литература

- [1] В. А. Кизель, Ю. И. Красилов, В. И. Бурков, В. А. Мадий, З. М. Алиханова. Опт. и спектр., 27, 635, 1969.
- [2] В. А. Кизель, В. И. Пермогоров. Опт. и спектр., 10, 544, 1960.
- [3] В. А. Кизель, Ю. И. Красилов, В. Н. Шамраев. ФТТ, 3, 19, 1967.
- [4] В. А. Кизель, В. М. Костровский, В. Н. Шамраев. ПТЭ, 1, 160, 1967.
- [5] В. И. Бурков, В. А. Кизель, Ю. И. Красилов, В. А. Мадий, З. М. Алиханова. Изв. АН ССР, сер. физ., 34, 572, 1970.
- [6] К. Джерасси. Дисперсия оптического вращения. ИЛ, М., 1962.
- [7] К. А. Карпов. Таблицы функции $w(z) = e^{-z^2} \int_z^{\infty} e^{x^2} dx$ в комплексной области. М., 1954.
- [8] М. Сиенко, Р. Плейн, Р. Хестер. Структурная неорганическая химия. Изд. «Мир», М., 1968.

Поступило в Редакцию 22 ноября 1971 г.

УДК 535.36

ФАЗОВЫЕ СООТНОШЕНИЯ В СВЕТЕ, РАССЕЯННОМ НА ФЛУКТУАЦИЯХ ПЛОТНОСТИ В ЧИСТЫХ ЖИДКОСТЯХ

А. Н. Махлин и Г. В. Скряцкий

При теоретическом и экспериментальном исследовании фазовых переходов обычно основное внимание уделяется рассмотрению корреляционных характеристик многочастичных систем. Основная информация о них извлекается из экспериментов по рассеянию света, рентгеновских лучей или нейтронов. Появление лазеров — источников когерентного излучения возбудило интерес к изучению не только угловых и спектральных, но и фазовых соотношений в рассеянном свете. В [1] была измерена температурная и координатная зависимости функции пространственной когерентности первого порядка света, рассеянного в жидкой бинарной смеси вблизи температуры расслоения, и обнаружено, что по мере приближения к критической точке степень пространственной когерентности возрастает. Авторы полагают, что из результатов их экспериментов можно получить новую дополнительную информацию о внутренней структуре среды.

В настоящей работе находится функция пространственной когерентности первого порядка для света, рассеянного вблизи критической точки чистой жидкости.

Пусть падающее на чистую жидкость линейно поляризованное излучение вызывает в ней поляризацию

$$P(\mathbf{r}, t) = \mathcal{P}(\mathbf{r}) e^{i(\mathbf{k}\mathbf{r} - \omega t)}. \quad (1)$$

Будем считать, что объем рассеивающей среды достаточно велик, для того чтобы зависящие от координат функции можно было представлять не рядом, а интегралом Фурье. Кроме того, предположим, что точка наблюдения рассеянного света находится на расстоянии, значительно превышающем размеры рассеивающей области. Тогда, как известно [2], напряженность электрического поля рассеянного света в точке \mathbf{r} равна

$$E_s(\mathbf{r}) = k^2 \frac{e^{-i\mathbf{k}'\mathbf{r}}}{r} \sin \theta \mathcal{P}(\mathbf{q}), \quad (2)$$

где $k = |\mathbf{k}| = |\mathbf{k}'| = \omega/c$, вектор \mathbf{k}' направлен к точке наблюдения, θ — угол между направлениями поляризации и наблюдения, $\mathbf{q} = \mathbf{k}' - \mathbf{k}$, а

$$\mathcal{P}(\mathbf{q}) = \int \mathcal{P}(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}} d\mathbf{r}, \quad \mathcal{P}(\mathbf{r}) = \int \mathcal{P}(\mathbf{q}) e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} \frac{d\mathbf{q}}{(2\pi)^3}.$$

Вблизи критической точки можно с достаточной точностью пренебречь анизотропией поляризуемости молекул, т. е. считать, что флуктуации электрической поляризации среды определяются флуктуациями плотности числа частиц $n(\mathbf{r})$, но не температуры. В этом случае

$$\mathcal{P}(\mathbf{r}) = an(\mathbf{r}) \mathcal{E}(\mathbf{r}), \quad (3)$$