УДК 535.36

© 2005 р. М.Ю. Сахновський, Б.М. Тимочко, І.І. Будзуляк

Чернівецький національний університет ім. Ю.Федьковича, Чернівці

КРУГОВИЙ ДИХРОЇЗМ ТА ЙОГО ВИКОРИСТАННЯ В ПОЛЯРИМЕТРІЇ

Розглянуто умови реалізації кругового дихроїзму речовин у розчині з асиметричними молекулами і його використання для розширення можливостей поляриметричного аналізу багатокомпонентних речовин.

The conditions of circular dichroism realization in the solution with asymmetric moleculas and its use for expanding abilities of the multicomponent substances polarimetic analysis are examined.

Сьогодні поляриметричні вимірювання базовані на використанні лінійного дихроїзму. Поляризатор виділяє у заданій площині коливання електричного вектора, а комбінація поляризатор–фазова пластинка λ/4 дозволяє формувати пучки з довільним станом поляризації. Для аналізу стану поляризації випромінювання використовується обернена комбінація: фазова пластинка – лінійний аналізатор.

Виникає питання: чи можливо створити поляризатор, який би формував безпосередньо циркулярний пучок від природного джерела світла без пластинки λ/4? Теоретично на це питання можна відповісти ствердно, кажучи при цьому, що середовище повинно володіти властивостями кругового дихроїзму, тобто по-різному поглинати ліво- та правоциркулярно поляризоване світло. При наявності такого поляризатора циркулярний пучок буде формуватися самим поляризатором, а лінійна поляризація з'являється після пропускання такого пучка крізь пластинку λ/4 з азимутом 45° до її головної осі.

Поряд із цим наявність у середовищі кругового дихроїзму може бути використана для розв'язання задач поляриметричного аналізу багатокомпонентних розчинів. Розглянемо проходження випромінювання $\vec{E} = \vec{E}_0 e^{i(\omega t - \vec{k}\vec{r})}$ із хвильовим вектором $\vec{k} \parallel z$ крізь середовище, яке складене із навколишнього середовища і анізотропних частинок (рис. 1).

Відомо, що при розсіянні в прямому напрямку, поля від окремих частинок можна вважати синфазними. Таку зміну результуючого поля, яке формується у середовищі на елементі довжини *dl,* можна схарактеризувати матрицею дисперсії [1]:

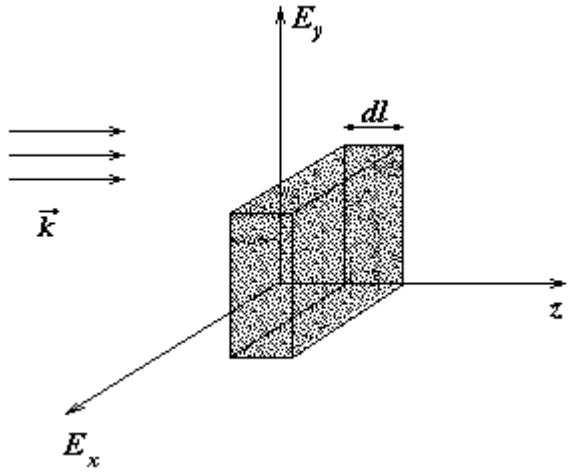

Рис. 1. Схема розміщення анізотропного середовища товщиною *dl* до напрямку випромінювання

$$dE_i = -\sum \nu_{ij} E_j dl, \qquad (1)$$

$\nu_{ij} = ik\delta_{ij} + \dfrac{2\pi N}{k_i^2} g_{ij}(0)$ – матриця дисперсії, $j=x, y$, $k=n_0k_0$, n_0 – показник заломлення навколишнього середовища, $k_0 = 2\pi/\lambda_0$, λ_0 – довжина хвилі у вакуумі, δ_{ij} – символ Кронекера, $\{g_{ij}(0)\}$ – усереднена за можливими орієнтаціями амплітудна матриця розсіяння окремої частинки для напрямку вперед (θ=0), k_i – хвильове число для середовища, N – концентрація частинок в об'ємі.

Як відомо з [2], значення Re$g(0)$ визначає послаблення випромінювання окремою ізотропною частинкою за рахунок поглинання і розсіяння. Для щільно упакованих частинок величина розсіяної складової випромінювання може істотно зменшуватися за рахунок кооперативних

ефектів. Вираз (1) дозволяє ввести комплексний показник заломлення для середовища, вдається прослідкувати за зміною альтернативно поляризованих компонент поля. Розглянемо ці випадки.

1. Середовище з лінійним дихроїзмом

Нехай маємо набір анізотропних частинок (молекул у розчині) і кожній частинці можна поставити у відповідність дзеркальну частинку відносно площини xOz. Цій умові буде відповідати один сорт циліндричних, еліпсоїдальних або інших частинок, орієнтованих вздовж напрямку Ox (або Oy). Орієнтацію молекул у розчині можна здійснити, наклавши зовнішнє електричне поле. У цьому випадку елементи $g_{xy}(0)=g_{yx}(0)=0$, і для двох ортогональних напрямків Ox, Oy можна ввести два показники заломлення n_i:

$$dE_i = -ik_i E_i dl\,, \qquad (2)$$

де k_i – хвильове число, що відповідає значенню комплексного показника заломлення n_i. Отже, маємо:

$$k_i = n_i k_0 = n_i 2\pi/\lambda_0\,, \quad k_i = \frac{\nu_{ii}}{i}\,,$$

$$n_i = n_0 - \frac{i2\pi N}{k_0 k_i^2} g_{ii}(0)\,,$$

$$n_i = n_0 + \frac{2\pi N}{k_0 k_i^2}\operatorname{Im} g_{ii}(0) - i\frac{2\pi N}{k_0 k_i^2}\operatorname{Re} g_{ii}(0)\,.$$

У середовищі буде виявлятися лінійний дихроїзм за умови: $\operatorname{Re} g_{xx}(0) \gg \operatorname{Re} g_{yy}(0)$. Така ситуація спостерігається у поляроїдах на основі кристалів геропатиту.

2. Середовище із оптичною активністю і круговим дихроїзмом

Припустимо, що середовище складається із системи анізотропних частинок, які мають властивість обертової симетрії відносно осі Oz, або складається із асиметричних частинок, розташованих в об'ємі хаотично. У цьому випадку усереднена амплітудна матриця частинки діагоналізується так:

$$\begin{aligned} g_{xx}(0) &= g_{yy}(0) = a, \\ g_{xy}(0) &= -g_{yx}(0) = c, \end{aligned} \qquad (4)$$

де a і c – у загальному випадку комплексні величини.

Позначимо:

$$A = k + \frac{2\pi Na}{ik_c^2}\,, \quad B = \frac{2\pi Nc}{ik_c^2}\,, \qquad (5)$$

де k_c – хвильове число для середовища в цілому, постійне для x-, y-компонент поля, внаслідок рівноправності напрямків Ox, Oy за рахунок обертової симетрії.

Враховуючи позначення (5), рівняння дисперсії хвилі набудуть вигляду:

$$\begin{aligned} \frac{dE_x}{dl} &= -\left(AE_x + BE_y\right)i, \\ \frac{dE_y}{dl} &= +\left(-BE_x + AE_y\right)i. \end{aligned} \qquad (6)$$

Після перетворень отримаємо:

$$d\left(E_x \pm iE_y\right) = i\left(A \mp iB\right)\left(E_x \pm iE_y\right)dl\,. \qquad (7)$$

Розв'язок (7) такий:

$$E_x \pm iE_y = E_{0LR-\text{циркулярна}}\, e^{-i(A\mp B)l}\,, \qquad (8)$$

де $E_{0LR\text{-циркулярна}}$ – амплітуда лівого або правого циркулярно поляризованого світла на вході.

Згідно з (8), отримуємо:

$$\frac{E_{R-\text{циркулярна}}(l)}{E_{L-\text{циркулярна}}(l)} = e^{2iBl}\,. \qquad (9)$$

Нехай $g_{xy}(0) = -g_{yx}(0) = c$ – суто дійсне, тоді B – суто уявне число і права частина співвідношення (9) дає $e^{-2B'l}$, де $B = iB'$. Тобто, згідно з (9), середовище повинно виявляти круговий дихроїзм, коли $g_{xy}(0) = -g_{yx}(0)$ визначається дійсним числом.

Нехай c – суто уявна величина. Тоді B буде суто дійсною величиною. Розв'язок системи рівнянь (6) для даного випадку такий:

$$\begin{aligned} E_x(l) &= E_{0x}e^{-iAC}\cos Bl - E_{0y}e^{-iAC}\sin Bl, \\ E_y(l) &= E_{0x}e^{-iAC}\sin Bl + E_{0y}e^{-iAC}\cos Bl. \end{aligned} \qquad (10)$$

Нехай на вході $E_{0y}=0$, тобто світло з x-компонентою лінійно поляризоване. Тоді:

$$\begin{aligned} E_x(l) &= E_{0x}e^{-iAl}\cos Bl, \\ E_y(l) &= E_{0x}e^{-iAl}\sin Bl. \end{aligned} \qquad (11)$$

Рівняння (11) описують явище оптичної активності, тобто середовище із хаотичною орієнтацією асиметричних частинок забезпечує явища кругового дихроїзму та обертання площини поляризації. Наприклад, розчин цукру у воді є набором хаотично розташованих молекул, що й приводить до обертання площини поляризації. При цьому $g_{xy}(0) \equiv g_{yx}(0)$ молекули цукру – комплексна величина. Відповідно до теорії молекулярного розсіяння [3], комплексне значення

величини $g_{iy}(0)$ забезпечується відсутністю поглинання розчином цукру у видимій області.

Навпаки, в смузі поглинання значення c стає комплексним: $c = c' + ic''$. І коли $c'' << c'$, середовище буде виявляти круговий дихроїзм.

Для практичного використання цікавим і актуальним є знаходження матеріалів із круговим дихроїзмом. Наявність таких матеріалів значно розширить можливість поляриметричного аналізу.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Розенберг Г.В.* Рассеяние света в земной атмосфере // УФН. – 1959. – **71**, вып. 2. – С.173-213.
2. *Ван де Хюлст* Рассеяние света малыми частицами. – М.: ИЛ, 1961.
3. *Бозен К., Хафмен Д.* Поглощение и рассеяние света малыми частицами. – М., Мир, 1986.