Доклады Академии Наук СССР
1950. Том LXXI, № 4

ФИЗИКА

М. В. ВОЛЬКЕНШТЕЙН

ТЕОРИЯ ПОЛЯРИЗУЕМОСТИ И КРУГОВОЙ ДИХРОИЗМ

(Представлено академиком С. И. Вавиловым 26 I 1950)

1. Выведенные в предыдущей работе ([1]) формулы, выражающие оптическую активность через поляризуемости отдельных групп атомов, образующих молекулу, на первый взгляд, неточно передают дисперсию оптической активности и явление кругового дихроизма. Как известно, эти явления получили простое истолкование в теории Куна, пользующейся классической моделью связанных осцилляторов ([2]). Важнейшим различием двух теорий является неучет в теории поляризуемости изменений собственных частот поляризующихся групп под действием соседних групп.

Рассмотрим соотношение между теорией поляризуемости и теорией Куна более подробно. Ограничимся, для простоты, системой, состоящей из двух взаимодействующих групп. Взаимодействие попрежнему считаем дипольным, индукционным. Пусть, наконец, наши группы полностью анизотропны — имеют только α_{11} и α_{21} отличные от нуля. Теория поляризуемости ([1]) дает для фактора оптической активности g значение

$$g = \frac{2\pi}{3\lambda}\alpha_{11}\alpha_{21}\frac{1}{R^3}(\vec{R}[\vec{2},\vec{1}])\,S, \tag{1}$$

где R — расстояние между группами, $\vec{1}, \vec{2}$ — направления их поляризуемости. Геометрический фактор S равен

$$S = \frac{3(\vec{R},\vec{1})(\vec{R},\vec{2})}{R^2} - (\vec{1},\vec{2}).$$

Считая каждую группу электроном — гармоническим осциллятором имеем

$$g = \frac{2\pi}{3\lambda}\frac{e^4}{m^2}\frac{f_1 f_2}{R^3}(\vec{R}[\vec{2},\vec{1}])\,S\frac{1}{\left(\omega_1^{(0)\,2}-\omega^2\right)\left(\omega_2^{(0)\,2}-\omega^2\right)} =$$

$$= \frac{2\pi}{3\lambda}\frac{e^4}{m^2}\frac{f_1 f_2}{R^3}(\vec{R}[\vec{2},\vec{1}])\,S\frac{1}{\omega_1^{(0)\,2}-\omega_2^{(0)\,2}}\left\{\frac{1}{\omega_2^{(0)\,2}-\omega^2}-\frac{1}{\omega_1^{(0)\,2}-\omega^2}\right\}, \tag{2}$$

где e — заряд, m — масса электрона, f_1, f_2 — силы осцилляторов, $\omega_1^{(0)}$, $\omega_2^{(0)}$ — их круговые частоты. Следуя Куну, учтем взаимодействие осцилляторов.

Имеем уравнения движения осцилляторов

$$\begin{aligned}\ddot{v}_1 + k_1 v_1 + k' v_2 = 0,\\ \ddot{v}_2 + k' v_1 + k_2 v_2 = 0,\end{aligned} \tag{3}$$

где $k_1 = \omega_1^{(0)\,2}$, $k_2 = \omega_2^{(0)\,2}$, $k' = \frac{e^2}{m}\frac{\sqrt{f_1 f_2}}{R^3}S$, так как эффективные заряды осцилляторов равны $e\sqrt{f_1}$ и $e\sqrt{f_2}$.

Находим частоты нормальных колебаний системы:

$$\omega_{1,2}^2 = \frac{k_1 + k_2}{2} \pm \sqrt{\frac{(k_1 - k_2)^2}{4} + k'^2}. \tag{4}$$

Считая, что взаимодействие не изменяет направлений колебаний осцилляторов 1 и 2, которые мы примем совпадающими с $\vec{1}$ и $\vec{2}$, приходим, на основании теории Борна — Куна [2,3], к выражению:

$$g = \frac{2\pi}{3\lambda}\frac{e^2}{m}\frac{f_1 f_2}{R^3}(\vec{R}[\vec{2}, \vec{1}])S\frac{1}{\sqrt{\left(\omega_2^{(0)\,2} - \omega_1^{(0)\,2}\right)\frac{m^2}{e^4} + \frac{4f_1 f_2 S^2}{R^6}}} \times$$

$$\times\left\{\frac{1}{\omega_2^2 - \omega^2} - \frac{1}{\omega_1^2 - \omega^2}\right\}, \tag{5}$$

отличающемуся от общего выражения в этой теории заданным характером дипольной связи. Сравнение формул (2) и (5) показывает, что они отличаются только значениями частот и членом связи $\frac{4f_1 f_2 S^2}{R^6}$ в знаменателе формулы (5).

В случае совпадения частот $\omega_1^{(0)}$ и $\omega_2^{(0)}$ имеем

$$g = \frac{2\pi}{3\lambda}\frac{e^4}{m^2}\frac{f_1 f_2}{R^3}(\vec{R}[\vec{2}, \vec{1}])S\frac{1}{(\omega^{(0)\,2} - \omega^2)^2} \tag{2'}$$

и, соответственно,

$$g = \frac{\pi}{3\lambda}\frac{e^2}{m}\sqrt{f_1 f_2}(\vec{R}[\vec{2}, \vec{1}])\left\{\frac{1}{\omega_2^2 - \omega^2} - \frac{1}{\omega_1^2 - \omega^2}\right\}. \tag{5'}$$

Выражения (2′) и (5′) существенно отличны. Формула (2′) уже не передает дисперсионной зависимости оптической активности. Тем самым теория поляризуемости не может применяться для истолкования дисперсии оптической активности у веществ с симметрией C_2 алленового типа.

2. Рассмотрим теорию кругового дихроизма. Ограничиваясь для простоты случаем оптически активного газа, имеем выражение показателя преломления

$$n^2 = 1 + 4\pi N a, \tag{6}$$

где a — средняя поляризуемость. Для левой и правой волны, соответственно,

$$n_+^2 = 1 + 4\pi N a_+, \quad n_-^2 = 1 + 4\pi N a_-. \tag{6'}$$

Но, так как [3]

$$n_+^2 = n^2 - 4\pi N g, \quad n_-^2 = n^2 + 4\pi N g, \tag{7}$$

имеем

$$a_+ = a - g, \quad a_- = a + g, \tag{8}$$

причем

$$a = \frac{1}{3}\frac{e^2}{m}\left\{\frac{f_1}{\omega_1^2 - \omega^2} + \frac{f_2}{\omega_2^2 - \omega^2}\right\}. \tag{9}$$

Напишем

$$a_+ = \frac{1}{3}\frac{e^2}{m}\left\{\frac{f_1^+}{\omega_1^2 - \omega^2} + \frac{f_2^+}{\omega_2^2 - \omega^2}\right\} \tag{10}$$

и соответствующее выражение для a_-.

Круговой дихроизм первой и второй полос поглощения определяется факторами анизотропии

$$\Gamma_{1,2} = 2\,\frac{f_{1,2}^- - f_{1,2}^+}{f_{1,2}^- + f_{1,2}^+}. \tag{11}$$

Кун показывает, что Γ достигает максимального значения порядка $4\pi R/\lambda$ в двух случаях: при $f_1 = f_2$ и сильной связи между осцилляторами и при $f_1 \gg f_2$ и слабой связи между осцилляторами. В нашей теории вид связи задан. Из сопоставления (8), (10), (5) и (11) следует, что

$$\Gamma_1 = \frac{8\pi}{\lambda}(\vec{R}[\vec{2}, \vec{1}])\frac{S}{R^3}\frac{2f_1f_2}{f_1A_+ + f_2A_-}, \tag{12}$$

где

$$A_\pm = \sqrt{\frac{m^2}{e^4}(\omega_2^{(0)2} - \omega_1^{(0)2})^2 + \frac{4f_1f_2S^2}{R^6}} \pm \frac{m}{e^2}(\omega_2^{(0)2} - \omega_1^{(0)2})$$

и

$$\Gamma_2 = -\frac{8\pi}{\lambda}(\vec{R}[\vec{2}, \vec{1}])\frac{S}{R^3}\frac{2f_1f_2}{f_1A_- + f_2A_+}. \tag{12'}$$

При $f_1 = f_2$ и $\omega_2^{(0)} = \omega_1^{(0)}$ имеем

$$\Gamma_1 = -\Gamma_2 = \frac{4\pi}{\lambda}(\vec{R}[\vec{2}, \vec{1}]), \tag{13}$$

а при $f_1 \gg f_2$

$$\Gamma_1 \cong \frac{8\pi}{\lambda}(\vec{R}[\vec{2}, \vec{1}])\frac{S}{R^3}\frac{e^2}{m}\frac{f_2}{\omega_2^{(0)2} - \omega_1^{(0)2}} = -\frac{f_1}{f_2}\Gamma_1. \tag{13'}$$

Следовательно, в этом случае не достигается максимальное значение фактора анизотропии. Тем не менее мы получаем правильные порядки величин Γ. Положим $\lambda_1 = 1500$ Å, $\lambda_2 = 3000$ Å, $\lambda = 6000$ Å, $R = 2$ Å, $(\vec{R}[\vec{2}, \vec{1}]) = 1$ Å, $S = 1{,}5$, $f_1 = 1$, $f_2 = 10^{-4}$. Находим $|\Gamma_1| \cong 10^{-6}$, $|\Gamma_2| \cong 10^{-2}$. Кун определил для метиламида азидопропионовой кислоты $CH_3CHN_3CON(CH_3)_2$ значения $f_2 = 4{,}7 \cdot 10^{-4}$, $f_1 \sim 50$ и $\Gamma_2 = 0{,}02$. Наиболее важным результатом является наличие малого фактора анизотропии у сильной полосы и наоборот. Таким образом, осцилляторная модель и в случае дипольной связи дает хорошие результаты. Однако, как легко убедиться, к тем же результатам приводит и теория поляризуемости. Проводя вычисления в этой теории аналогичным образом, находим вместо (13′)

$$\Gamma_1 = \frac{8\pi}{\lambda}(\vec{R}[\vec{2}, \vec{1}])\frac{S}{R^3}\frac{e^2}{m}\frac{f_2}{\omega_2^{(0)\,2} - \omega_1^{(0)\,2}} = -\frac{f_1}{f_2}\Gamma_2. \tag{14}$$

В отличие от приближенных уравнений (13′), справедливых только для случая $f_1 \gg f_2$, уравнения (14) точные и соблюдаются независимо от соотношения сил осцилляторов.

Мы приходим к заключению, что, вопреки мнению Кирквуда ([4]) и других американских ученых ([5]), теория поляризуемости вполне удовлетворительно объясняет дисперсию оптической активности и круговой дихроизм. Эта теория непригодна лишь в случае $\omega_1^{(0)} = \omega_2^{(0)}$.

Я сердечно благодарю проф. И. В. Обреимова за ценную дискуссию.

Ленинградский государственный университет
им. А. А. Жданова

Поступило
23 XII 1949

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] М. Волькенштейн, ДАН, 71, № 3 (1950). [2] М. Волькенштейн, Усп. хим., 9, 1089 (1940). [3] М. Борн, Оптика, § 99, 1937. [4] J. Kirkwood, Journ. Chem. Phys., 5, 479 (1937). [5] W. Kautzmann, J. Walter and H. Eyring, Chem. Rev., 26, 339 (1940).