

М. В. ВОЛЬКЕНШТЕЙН

ТЕОРИЯ ПОЛЯРИЗУЕМОСТИ И ОПТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ

(Представлено академиком С. И. Вавиловым 26 1 1950)

1. Построение молекулярной теории естественной оптической активности встречается со значительными трудностями. До сих пор не существует такой теории, которая позволяла бы вычислять вращательную способность молекул на основании других сведений об их строении. Ниже излагается классическая теория оптической активности, основанная на валентно-оптической схеме ⁽¹⁾ и, повидимому, применимая в ряде случаев.

Представим молекулу как совокупность определенным образом расположенных частиц (групп, связей), обладающих анизотропной поляризуемостью α_{ks} . Здесь k — номер частицы, $s = 1, 2, 3$, соответственно трем главным направлениям ее эллипсоида поляризуемости. Вычислим дипольный момент такой совокупности, индуцированный полем световой волны, учитывая различие фаз волны в разных частицах совокупности и дипольное индукционное взаимодействие между частицами ⁽²⁾. В l -й частице индуцируется момент с составляющими

$$p_{lx} = \sum_y \alpha_{xy}^{(l)} E_y, \quad y = x, y, z, \quad (1)$$

где, в силу сказанного,

$$\alpha_{xy}^{(l)} = \sum_t \alpha_{lt} (ltx) (lty), \quad (2)$$

(ltx) , (lty) — направляющие косинусы lt -го главного направления эллипсоида $\alpha^{(l)}$ в системе координат x, y, z .

Диполь (1) создает в k -й частице поле

$$\vec{F}_{kl} = \frac{3}{R_{kl}^5} (\vec{p}_l \vec{R}_{kl}) \vec{R}_{kl} - \frac{1}{R_{kl}^3} \vec{p}_l, \quad (3)$$

где

$$\vec{R}_{kl} = \vec{r}_k - \vec{r}_l.$$

В k -й частице индуцируется момент

$$p_{xx} = \sum_y \alpha_{xy}^{(k)} E_y + \sum_z \sum_l' A_{xz}^{kl} E_z, \quad (4)$$

где

$$A_{xz}^{kl} = \sum_y \left\{ \alpha_{xy}^{(k)} \frac{3R_{kly}}{R_{kl}^5} \sum_u \alpha_{uz}^{(l)} R_{klu} - \frac{1}{R_{kl}^3} \alpha_{xy}^{(k)} \alpha_{yz}^{(l)} \right\}, \quad x, y, z, u = x, y, z. \quad (5)$$

Дальнейший расчет, выполняемый по обычной схеме, приводит к следующему выражению для составляющих тензора гирации (2):

$$g_{xy} = \frac{2\pi}{\lambda} \sum_{k,l} R_{kly} \left\{ \frac{3}{2R_{kl}^3} \sum_{u,v} (\alpha_{zu}^{(k)} \alpha_{yv}^{(l)} - \alpha_{yu}^{(k)} \alpha_{zv}^{(l)}) - \right. \\ \left. - \frac{1}{2R_{kl}^3} \sum_v (\alpha_{zv}^{(k)} \alpha_{yv}^{(l)} - \alpha_{yv}^{(k)} \alpha_{zv}^{(l)}) \right\} \text{ и т. д.} \quad (6)$$

и, подставляя (2), получаем в конечном счете:

$$g_{xy} = \frac{2\pi}{\lambda} \sum_{k,l} \sum_{s,t} \frac{1}{2R_{kt}^3} \alpha_{ks} \alpha_{lt} R_{kly} [\vec{lt}, \vec{ks}]_x \left\{ \frac{3}{R_{kl}^2} (\vec{R}_{kl} \vec{ks}) (\vec{R}_{kl} \vec{lt}) - (\vec{ks}, \vec{lt}) \right\}. \quad (7)$$

Здесь \vec{ks}, \vec{lt} — единичные векторы главных направлений эллипсоидов $\alpha^{(k)}, \alpha^{(l)}$.

Вращение плоскости поляризации на единицу пути, пройденного светом в изотропной среде, выражается формулой (2)

$$[\varphi] = \frac{4\pi^2}{g} N \frac{n^2 + 2}{n\lambda_0} (g_{xx} + g_{yy} + g_{zz}), \quad (8)$$

где N — число молекул в единице объема, n — показатель преломления, λ_0 — длина волны в вакууме.

Имеем на основании изложенного

$$g = \frac{1}{3} \sum_y g_{yy} = \frac{2\pi}{3\lambda} \sum_{k,l} \sum_{s,t} \frac{1}{2R_{kl}^3} \alpha_{ks} \alpha_{lt} (\vec{R}_{kl} [\vec{lt}, \vec{ks}]) \times \\ \times \left\{ \frac{3}{R_{kl}^2} (\vec{R}_{kl}, \vec{ks}) (\vec{R}_{kl}, \vec{lt}) - (\vec{ks}, \vec{lt}) \right\}, \quad (9)$$

и если эллипсоиды $\alpha^{(k)}, \alpha^{(l)}$ обладают аксиальной симметрией, т. е. $\alpha_{k2} = \alpha_{k3}, \alpha_{l2} = \alpha_{l3}$,

$$g = \frac{\pi}{3\lambda} \sum_{k,l} \frac{1}{R_{kl}^3} (\alpha_{k1} - \alpha_{k2})(\alpha_{l1} - \alpha_{l2}) (\vec{R}_{kl} [\vec{l1}, \vec{k1}]) \times \\ \times \left\{ \frac{3}{R_{kl}^2} (\vec{R}_{kl}, \vec{k1}) (\vec{R}_{kl}, \vec{l1}) - (\vec{k1}, \vec{l1}) \right\}. \quad (9a)$$

Таким образом, величина оптической активности выражена через анизотропии поляризуемостей составных частей молекулы, через их взаимные ориентации и расстояния между ними. Последние следует относить к центрам тяжести электронных оболочек групп и связей.

Формулы (9) и (9a) аналогичны полученным Кирквудом (3), решавшим задачу квантово-механическим путем. Предлагаемый классический метод имеет преимущество простоты и удобства получения последующих приближений.

2. Формула (9a) представляет g как сумму членов, выражающих попарное взаимодействие анизотропных групп. g обращается в нуль, если группы изотропны или если векторы $\vec{R}_{kl}, \vec{l1}, \vec{k1}$ компланарны. В этих случаях оптическая активность может отличаться от нуля в последующих приближениях.

Две группы (частицы) могут взаимодействовать друг с другом непосредственно, а через посредство третьей группы (второе приближение) и через посредство третьей и четвертой групп (третье при-

ближение) и т. д. Расчет, подобный приведенному, дает следующее выражение для доли g , связанной с членами второго приближения:

$$g^{(2)} = \frac{\pi}{3\lambda} \sum'_{k,n,l,s,q,t} \alpha_{ks} \alpha_{nq} \alpha_{lt} (\vec{R}_{kl} [\vec{lt}, \vec{ks}]) \times \\ \times \left\{ \frac{9 (\vec{R}_{kn}, \vec{ks}) (\vec{R}_{kn}, \vec{nq}) (\vec{R}_{nl}, \vec{nq}) (\vec{R}_{nl}, \vec{lt})}{R_{kn}^5 R_{nl}^5} - \frac{3 (\vec{R}_{kn}, \vec{ks}) (\vec{R}_{kn}, \vec{nq}) (\vec{nq}, \vec{lt})}{R_{kn}^5 R_{nl}^3} - \right. \\ \left. - \frac{3 (\vec{R}_{nl}, \vec{nq}) (\vec{R}_{nl}, \vec{lt}) (\vec{nq}, \vec{ks})}{R_{nl}^5 R_{kn}^3} + \frac{(\vec{ks}, \vec{nq}) (\vec{nq}, \vec{lt})}{R_{kn}^3 R_{nl}^3} \right\}. \quad (10)$$

Смысл обозначений прежний. Выражение (10) упрощается в случае аксиальной симметрии эллипсоидов $\alpha^{(k)}$, $\alpha^{(n)}$, $\alpha^{(l)}$. Оно приводится к форме

$$g^{(2)} = \frac{\pi}{3\lambda} \sum'_{k,n,l} \frac{1}{R_{kn}^3 R_{nl}^3} \{A_k B_n A_l S_1 + A_k A_n B_l S_2 + A_k B_n B_l S_3 + \\ + B_k A_n A_l S_4 + B_k B_n A_l S_5 + B_k A_n B_l S_6 + B_k B_n B_l S_7\}. \quad (10a)$$

Здесь S — геометрические безразмерные факторы, а

$$A_k = \alpha_{k1} + 2\alpha_{k2}, \quad B_k = \alpha_{k1} - \alpha_{k2} \quad \text{и т. д.}$$

Каждый член (10a) обращается в нуль, если все три группы k , n , l изотропны, а также при наличии центра или плоскости симметрии трех групп. Для того чтобы три группы, взаимодействуя, давали оптическую активность, необходимо, чтобы хоть одна из них была анизотропной.

В третьем приближении учитывается взаимодействие четырех групп. Здесь группы могут быть изотропными, так как через четыре точки в общем случае нельзя провести плоскость симметрии. Для аксиально-симметричных групп имеем:

$$g^{(3)} = \frac{\pi}{3\lambda} \sum'_{k,n,m,l} \frac{1}{R_{kn}^3 R_{nm}^3 R_{ml}^3} \{A_k A_n A_m A_l S'_1 + A_k A_n A_m B_l S'_2 + \dots \\ \dots + B_k B_n B_m B_l S'_{16}\}. \quad (11)$$

В случае изотропных групп только первый член (11) отличен от нуля и равен

$$g^{(3)} = \frac{3\pi}{\lambda} \sum'_{k,n,m,l} \frac{A_k A_n A_m A_l}{R_{kn}^3 R_{nm}^3 R_{ml}^3} ((\vec{R}_{kn}, \vec{R}_{nm}) \vec{R}_{kl}) \{3 (\vec{R}_{kn}, \vec{R}_{nm}) (\vec{R}_{nm}, \vec{R}_{ml}) + \\ + R_{kn}^2 (\vec{R}_{nm}, \vec{R}_{nl}) + R_{nl}^2 (\vec{R}_{kn}, \vec{R}_{nm}) - R_{nm}^2 (\vec{R}_{kn}, \vec{R}_{ml})\}. \quad (12)$$

Порядок величины g в первом приближении есть $\frac{R}{\lambda} \alpha \frac{\alpha}{R^3}$, во втором $\frac{R}{\lambda} \alpha \left(\frac{\alpha}{R^3}\right)^2$, в n -м приближении $\frac{R}{\lambda} \alpha \left(\frac{\alpha}{R^3}\right)^n$.

Предлагаемая теория исходит из дипольного ван-дер-ваальсовского взаимодействия групп-атомов и связей и, следовательно, пригодна лишь для таких молекул, которые не очень компактны — в которых кубы расстояний R значительно больше α . Следовательно, каждое последующее приближение дает долю g все меньшей и меньшей величины. Эти соображения позволяют дать непосредственную полуколичественную оценку оптической активности молекулы. Так например, опти-

ческая активность молекул типа $\text{H}_3\text{C}(\text{H})\text{C}^*(\text{Br})\text{CN}$, у которых все векторы \vec{R}_{ki} , \vec{l}_i , \vec{k}_i компланарны, отлична от нуля только во втором приближении и, следовательно, должна быть невелика. Опыт дает $[M]_D = 20,5^\circ$.

Очевидна возможность прямого расчета оптической активности сложных молекул на основании данных об их строении и поляризуемости.

На протяжении ряда лет шла дискуссия о том, следует ли считать взаимодействующие группы в оптически-активной молекуле изотропными или анизотропными. Приведенная теория полностью выясняет этот вопрос. Группы являются в общем случае анизотропными, но при условии $B_k \ll A_k$ имеется возможность ограничиться расчетом для изотропных групп. Их число должно быть не менее четырех и расчет проводится в третьем приближении. Если группы анизотропны, то их наименьшее число, необходимое для наличия оптической активности, уменьшается до двух.

Сердечно благодарю проф. И. В. Обреимова за ценную дискуссию.

Ленинградский государственный университет
им. А. А. Жданова

Поступило
23 XII 1949

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ М. В. Волькенштейн, М. А. Ельяшевич и Б. И. Степанов, Колебания молекул, **2**, 1949. ² М. Борн, Оптика, § 83, 1937. ³ J. Kirkwood, Journ. Chem. Phys., **5**, 479 (1937).

(11)

(61)