

20 000—25 000). Длинноволновые переходы вблизи 2800 Å — перпендикулярные $\pi\pi^*$ -переходы с малыми коэффициентами поглощения (< 5000).

Плоскости азотистых оснований параллельны друг другу в двойной спирали ДНК (см. стр. 489) и почти параллельны (угол 7°) в двуспиральных участках РНК (см. стр. 500). Гипохромизм полосы 2600 Å ДНК достигает 40%.

Квантовомеханические расчеты положений первых π -электронных уровней пар азотистых оснований в ДНК проведены в ряде работ, в частности в [75, 76].

§ 5.5. ТЕОРИЯ ОПТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ

Спектрополяриметрия — один из важнейших и наиболее доступных методов изучения биополимеров. Поэтому расскажем о ней подробно.

Оптическая активность — способность асимметричной среды поворачивать плоскость поляризации проходящего света — впервые была обнаружена Араго в 1811 г. Как показал Френель (1820 г.), оптическая активность означает наличие кругового двулучепреломления, т. е. она определяется различием в скоростях распространения в среде света, поляризованного по кругу вправо и влево. В правой волне вектор напряженности электрического поля \mathbf{E} в луче, идущем в глаз наблюдателя, вращается по часовой стрелке, в левой — в противоположную сторону. Соответственно для правой (D) и левой (L) волн, распространяющихся вдоль оси z ,

$$E_y = iE_x \text{ (D)}, \quad E_y = -iE_x \text{ (L)}, \quad (5,41)$$

т. е. в правой волне фаза E_y отличается от фазы E_x на $1/2\pi$ ($i \equiv \exp 1/2\pi$), в левой — на $-1/2\pi$. В среде электрическое поле световой волны характеризуется вектором электрической индукции

$$\mathbf{D} = n^2\mathbf{E}, \quad (5,42)$$

где n — показатель преломления. Опишем правую и левую волны выражениями $D_D = D_x - iD_y$, $D_L = D_x + iD_y$. Если $D_D = 0$, то условие существования L-волны имеет вид $D_y = -iD_x$, если $D_L = 0$, то для D-волны получим $D_y = iD_x$. Пусть при входе в вещество волна с амплитудой 1 линейно поляризована вдоль оси x ($D_x = 1$, $D_y = 0$, $D_D = D_L = 1$). Скорости распространения правой и левой волн в веществе различны, т. е. $n_D \equiv n_+$ отличен от $n_L \equiv n_-$. Тогда при выходе из слоя вещества толщиной l имеем

$$D_D = D_+ = \exp\left(-\frac{2\pi i}{\lambda} n_+ l\right), \quad D_L = D_- = \exp\left(-\frac{2\pi i}{\lambda} n_- l\right), \quad (5,43)$$

где λ — длина волны. Введем обозначения $n = 1/2(n_+ + n_-)$, $\Delta n = n_- - n_+$. Тогда

$$D_x = 1/2 \exp\left(-\frac{2\pi i}{\lambda} nl\right) \left(\exp\left[\frac{2\pi i}{\lambda} (n - n_+) l\right] + \exp\left[\frac{2\pi i}{\lambda} (n - n_-) l\right] \right) = \exp\left(-\frac{2\pi i}{\lambda} nl\right) \cos \frac{\pi \Delta n}{\lambda} l, \quad (5,44)$$

$$D_y = \frac{1}{2i} \exp\left(-\frac{2\pi i}{\lambda} nl\right) \left(\exp\left[\frac{2\pi i}{\lambda} (n - n_+) l\right] - \exp\left[\frac{2\pi i}{\lambda} (n - n_-) l\right] \right) = \exp\left(-\frac{2\pi i}{\lambda} nl\right) \sin \frac{\pi \Delta n}{\lambda} l, \quad (5,45)$$

откуда

$$D_y/D_x = \operatorname{tg} \varphi = \operatorname{tg} \frac{\pi \Delta n}{\lambda} l, \quad (5,46)$$

т. е. плоскость поляризации повернулась на угол

$$\varphi = \frac{\pi}{\lambda} (n_L - n_D) l. \quad (5,47)$$

Линейно поляризованную волну всегда можно разложить на две волны, поляризованные по кругу вправо и влево. Если в среде одна из этих волн обгоняет другую, то плоскость поляризации падающей волны, или вектор \mathbf{D} , равный векторной сумме \mathbf{D}_+ и \mathbf{D}_- , поворачивается на угол φ .

Удельным вращением раствора, содержащего c г/см³ оптически активного вещества, называется величина

$$[\alpha] = \varphi/lc. \quad (5,48)$$

Если l измеряется в дм , а φ в радианах, т. е. $\varphi = 180\chi/\pi$, то

$$[\alpha] = \frac{180}{\pi} \frac{10}{c} \frac{\chi}{l} \text{ рад} \cdot \text{дм}^{-1} \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{см}^3. \quad (5,49)$$

Для чистого вещества вместо c надо подставить плотность.

Молекулярным вращением называется величина

$$[M] = \frac{M}{100} [\alpha] = \chi \frac{18}{\pi} \frac{M}{c}, \quad (5,50)$$

где M — молекулярный вес оптически активного вещества.

В области собственного поглощения света веществом показатель его преломления — комплексная величина

$$\tilde{n} = n - i\kappa; \quad (5,51)$$

здесь κ — показатель поглощения вещества (ср. (5,35)). Интенсивность света, прошедшего слой вещества толщиной l , равна

$$J = J_0 \exp\left[-\frac{4\pi\kappa}{\lambda} l\right], \quad (5,52)$$

где J_0 — интенсивность падающего света. Круговое двулучепреломление обязательно связано с круговым дихроизмом КД, т. е. с различием в поглощении для света, поляризованного по кругу вправо и влево ($\kappa_L \neq \kappa_D$). Угол поворота плоскости поляризации — также комплексная величина

$$\bar{\varphi} = \frac{\pi}{\lambda} (\bar{n}_L - \bar{n}_D) l = \frac{\pi}{\lambda} (n_L - n_D) l - i \frac{\pi}{\lambda} (\kappa_L - \kappa_D) l. \quad (5,53)$$

Вследствие различия в поглощении правой и левой волн оптически активное вещество в области собственного поглощения не только поворачивает плоскость поляризации света, но и превращает линейно поляризованное излучение в эллиптически поляризованное. Мерой эллиптичности служит величина

$$\theta = \frac{\pi}{\lambda} (\kappa_L - \kappa_D). \quad (5,54)$$

Молекулярная эллиптичность определяется как

$$[\theta] = \theta \frac{18}{\pi} \frac{M}{c} = 2,303 \frac{4500}{\pi} (\epsilon_L - \epsilon_D) \equiv 3300 (\epsilon_L - \epsilon_D), \quad (5,55)$$

где ϵ_L , ϵ_D — молекулярные коэффициенты поглощения, определяемые условием, эквивалентным (5,52):

$$J = J_0 \cdot 10^{-\epsilon_L \cdot D \cdot c l} \quad (5,56)$$

(c — концентрация в $\text{моль} \cdot \text{л}^{-1}$).

Теория должна объяснить происхождение разностей $n_L - n_D$ и $\kappa_L - \kappa_D$ (т. е. $\epsilon_L - \epsilon_D$) и установить связь между этими величинами и строением вещества. В обычной оптике — теории преломления и дисперсии света — размеры молекул считаются бесконечно малыми по сравнению с длиной волны света λ . Иными словами, не учитываются различия в фазах световой волны в различных точках молекулы. Величины порядка r/λ , где r — длина порядка размера молекулы, считаются пренебрежимо малыми. Для малых молекул и видимого света $r/\lambda \sim 10^{-3}$; для истолкования оптической активности необходим учет разности фаз световой волны в разных точках молекулы [77—79]. Исключительно высокая чувствительность оптической активности к изменениям молекулярной структуры этим и объясняется — спектрополяриметрия есть по существу молекулярная интерферометрия.

Классическая теория явления, основанная на модели электрона — гармонического осциллятора и развитая Борном и Озееном (1915 г.), показывает, что для появления оптической активности необходимо соблюдение трех условий. Во-первых, как уже сказано, расстояния между различными электронами молекулы, взаимодействующими со световой волной, не должны

быть исчезающе малыми по сравнению с λ . Во-вторых, между этими электронами должно существовать взаимодействие. И в-третьих, молекула должна обладать хиральностью (см. стр. 79), т. е. не иметь ни плоскости, ни центра симметрии. Соответственно простейшая классическая модель оптически активной молекулы, предложенная Куном, состоит из двух взаимодействующих электронов, движущихся на некотором расстоянии друг от друга вдоль непараллельных направлений, скажем, вдоль направлений x и y , фиксированных в молекуле (рис. 5.15). Подробное изложение классической теории приведено в монографиях [78, 79].

Строгая квантовомеханическая теория оптической активности была построена Розенфельдом [80]. Ее изложение, основанное на квантовомеханической теории возмущений, содержится в [78, 79, 81—85]. Здесь мы ограничимся лишь основными положениями.

Будем считать молекулу электронной системой, характеризуемой невозмущенными волновыми функциями, а электромагнитное поле — возмущением. Рассмотрение переменного электромагнитного поля световой волны требует применения теории возмущений, зависящих от времени. Теория выражает молекулярные константы — поляризуемость и магнитную восприимчивость — через матричные элементы электрического и магнитного дипольных моментов, т. е. моменты перехода. В обычной немагнитной среде материальные уравнения электромагнитного поля имеют вид

$$\mathbf{D} = \epsilon \mathbf{E}, \quad \mathbf{B} = \mu \mathbf{H} \approx \mathbf{H}, \quad (5.57)$$

где \mathbf{H} и \mathbf{B} — напряженность и индукция магнитного поля, $\epsilon = n^2$ и μ — диэлектрическая и магнитная проницаемости. Как показывает теория, в оптически активной изотропной среде

$$\mathbf{D} = \epsilon \mathbf{E} - g \dot{\mathbf{H}}, \quad \mathbf{B} = \mathbf{H} + g \dot{\mathbf{E}}, \quad (5.58)$$

причем (c — скорость света)

$$n_D = \epsilon^{1/2} - 2\pi g c / \lambda, \quad n_L = \epsilon^{1/2} + 2\pi g c / \lambda, \quad (5.59)$$

т. е. поворот плоскости поляризации выражается через константу g (*гирацию*) следующим образом:

$$\phi = \frac{\pi}{\lambda} (n_L - n_D) l = \frac{4\pi^2 c}{\lambda^2} g l. \quad (5.60)$$

Вместе с тем

$$\mathbf{D} = \mathbf{E} + 4\pi \mathbf{P}, \quad \mathbf{B} = \mathbf{H} + 4\pi \mathbf{M}, \quad (5.61)$$

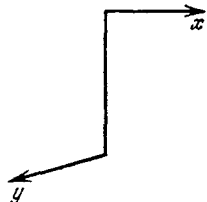


Рис. 5.15. Модель оптически активной молекулы, предложенная Куном.

где \mathbf{P} — вектор электрической поляризации, \mathbf{M} — вектор намагничивания, т. е. векторы суммарных электрических и магнитных дипольных моментов единицы объема ($\mathbf{P} = N_1 \mathbf{p}$, $\mathbf{M} = N_1 \mathbf{m}$). В свою очередь

$$\mathbf{p} \approx a \mathbf{E}' - \frac{\beta}{c} \dot{\mathbf{H}}, \quad \mathbf{m} \approx \frac{\beta}{c} \dot{\mathbf{E}}, \quad (5,62)$$

где

$$\mathbf{E}' = \mathbf{E} + \frac{4}{3}\pi \mathbf{P} \quad (5,63)$$

— напряженность эффективного электрического поля, действующего на молекулу в среде, a — поляризуемость молекулы, β — молекулярный параметр оптической активности. Сравнение формул (5,58), (5,62) и (5,63) дает уравнение Лорентц — Лоренца

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{4}{3}\pi N_1 a \quad (5,64)$$

и

$$g = \frac{4}{3}\pi N_1 \frac{\beta}{c} \frac{n^2 + 2}{3}. \quad (5,65)$$

Следовательно,

$$\varphi = \frac{16\pi^3 N_1 \beta}{\lambda^2} \frac{n^2 + 2}{3} l. \quad (5,66)$$

Квантовомеханические выражения для a и β в случае молекулы в ее основном электронном состоянии с квантовым числом 0 имеют вид

$$a = \frac{2}{3\hbar} \sum_j \frac{\nu_j |(0|\mathbf{p}|j)|^2}{\nu_j^2 - \nu^2}, \quad (5,67)$$

$$\beta = \frac{c}{3\pi\hbar} \sum_j \frac{\text{Im} \{(0|\mathbf{p}|j)(j|\mathbf{m}|0)\}}{\nu_j^2 - \nu^2}. \quad (5,68)$$

Здесь \hbar — постоянная Планка, $(0|\mathbf{p}|j)$ и $(j|\mathbf{m}|0)$ — матричные элементы электрического и магнитного моментов для перехода между состояниями 0 и j :

$$(0|\mathbf{p}|j) \equiv \int \psi_0 \mathbf{p} \psi_j^* d\tau, \quad (j|\mathbf{m}|0) \equiv \int \psi_j \mathbf{m} \psi_0^* d\tau,$$

ν_j — частота, соответствующая переходу, ν — частота падающего света. Суммирование ведется по всем состояниям j . Символ Im показывает, что в β входят лишь мнимые части комплексных произведений $(0|\mathbf{p}|j)(j|\mathbf{m}|0)$.

Величина $D_j \equiv |(0|\mathbf{p}|j)|^2$, именуемая дипольной силой, непосредственно связана с интенсивностью поглощения (см. стр. 285). Величина

$$R_j = \text{Im} \{(0|\mathbf{p}|j)(j|\mathbf{m}|0)\} \quad (5,69)$$

называется *вращательной силой*.

Сумма дипольных сил по всем переходам $0 \rightarrow j$ есть константа, пропорциональная числу электронов в молекуле. Напротив, сумма вращательных сил равна нулю

$$\begin{aligned} \sum_j R_j &= \sum_j \text{Im} \{ \langle 0 | \mathbf{p} | j \rangle \langle j | \mathbf{m} | 0 \rangle \} = \\ &= \text{Im} \{ \langle 0 | \mathbf{p} \mathbf{m} | 0 \rangle - \langle 0 | \mathbf{p} | 0 \rangle \langle 0 | \mathbf{m} | 0 \rangle \} = 0, \end{aligned} \quad (5,70)$$

так как диагональные матричные элементы $\langle 0 | \mathbf{p} \mathbf{m} | 0 \rangle$, $\langle 0 | \mathbf{p} | 0 \rangle$ и $\langle 0 | \mathbf{m} | 0 \rangle$ вещественны, т. е. их мнимые части равны нулю. Вращательная сила R_j обращается в нуль при наличии у молекулы плоскости или центра симметрии. В этих случаях все состояния молекулы делятся на четные и нечетные в зависимости от того, сохраняет ли волновая функция знак или меняет его при отражении соответственно в центре или в плоскости. Операторы моментов \mathbf{p} и \mathbf{m} в декартовых координатах имеют вид

$$\begin{aligned} \mathbf{p} &= e(\mathbf{i}x + \mathbf{j}y + \mathbf{k}z), \\ \mathbf{m} &= \frac{eh}{4\pi m c i} \left\{ \mathbf{i} \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right) + \mathbf{j} \left(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right) + \right. \\ &\quad \left. + \mathbf{k} \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) \right\}, \end{aligned} \quad (5,71)$$

где e и m — заряд и масса электрона, \mathbf{i} , \mathbf{j} , \mathbf{k} — единичные векторы декартовой системы координат. Допустим, что молекула имеет центр симметрии. При отражении в центре \mathbf{p} меняет знак, а \mathbf{m} его сохраняет: Поэтому $\langle 0 | \mathbf{p} | j \rangle$ не равно нулю только при переходах от нечетных к четным состояниям и наоборот. Напротив, $\langle j | \mathbf{m} | 0 \rangle$ отлично от нуля лишь для переходов между состояниями одинаковой четности. Следовательно, скалярное произведение этих матричных элементов равно нулю для любых переходов. Аналогичным образом доказывается равенство нулю R_j для молекул с плоскостью симметрии. Электрический и магнитный сомножители не могут в отсутствие хиральности одновременно отличаться от нуля [81]. При переходе от правого антипода хиральной молекулы к левому знак R_j , знак вращения, меняется. По порядку величины R_j равно произведению электрического и магнитного моментов электронной структуры молекулы. $\langle 0 | \mathbf{p} | j \rangle$ составляет по порядку величины 1 дебай = 10^{-18} СГС; магнитный момент электрона $0,93 \cdot 10^{-20}$ эрг·гс⁻¹. Следовательно, порядок величины R_j 10^{-38} СГС. Удобно пользоваться значением приведенной вращательной силы, выраженным числами порядка единицы

$$[R] = \frac{100}{\mu_B \rho_D} R,$$

где μ_B — магнетон Бора, $\rho_D = 1$ дебай.

Формула Розенфельда (5,68) выведена для области, далекой от области собственного поглощения, и описывает нормальную дисперсию оптической активности. В области собственного поглощения необходимо учесть затухание, и мы получаем

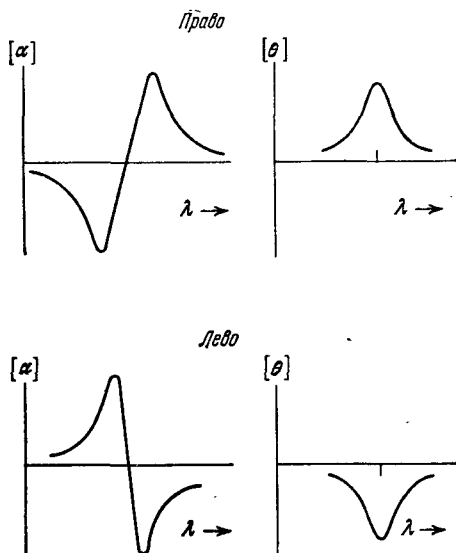


Рис. 5.16. Графики АДОВ и КД.

Вверху — кривые для правовращающего вещества, внизу — для левовращающего.

комплексное выражение для β вблизи полосы поглощения ν_j (см., например, [83, 85, 86])

$$\beta_j = \frac{c}{3\pi h} \frac{R_j}{\nu_j^2 - \nu^2 + i\nu\Gamma_j} \equiv \frac{c}{3\pi h} \frac{R_j(\nu_j^2 - \nu^2)}{(\nu_j^2 - \nu^2)^2 + \nu^2\Gamma_j^2} - \frac{ic}{3\pi h} \frac{R_j\nu\Gamma_j}{(\nu_j^2 - \nu^2)^2 + \nu^2\Gamma_j^2}, \quad (5,72)$$

причем Γ_j характеризует полуширину полосы поглощения в шкале частот. Первый член в (5,72) описывает вращение плоскости поляризации, второй — круговой дихроизм (ср. стр. 292). Аналогичным образом для поляризуемости вблизи полосы поглощения ν_j получаем

$$a_j = \frac{2}{3h} \frac{\nu_j(\nu_j^2 - \nu^2)D_j}{(\nu_j^2 - \nu^2)^2 + \nu^2\Gamma_j^2} - i \frac{2}{3h} \frac{\nu_j\nu D_j}{(\nu_j^2 - \nu^2)^2 + \nu^2\Gamma_j^2}, \quad (5,73)$$

где первый член описывает дисперсию показателя преломления, второй — поглощение света.

Вблизи полосы поглощения наблюдается *аномальная дисперсия оптического вращения* (АДОВ) и одновременно *круговой дихроизм* (КД). Модельные кривые для право- и левовращающего вещества показаны на рис. 5.16. Соответствующие кривые для поляризуемости и поглощения выглядят аналогично кривым АДОВ и КД для правовращающего вещества. АДОВ принято называть *эффектом Коттона*.

Очевидно, что дипольную силу D_j можно экспериментально определить из данных о поглощении, вращательную силу — из данных о КД и АДОВ. Теория дает

$$D_j = \frac{3hc}{8\pi^3 N_1} \int_0^{\infty} \frac{k_j(\nu)}{\nu} d\nu, \quad (5,74)$$

$$R_j = \frac{3hc}{8\pi^3 N_1} \int_0^{\infty} \frac{\theta_j(\nu)}{\nu} d\nu, \quad (5,75)$$

где k_j — коэффициент поглощения в полосе $0 \rightarrow j$:

$$k_j = \frac{1}{l} \ln \frac{J_0}{J_j},$$

а θ_j — эллиптичность (см. стр. 292).

Параллелизм между явлениями дисперсии и поглощения и АДОВ и КД можно представить в виде таблицы (табл. 5.4) [86].

Таблица 5.4

Основные характеристики оптических явлений

Поглощение и дисперсия света	КД и АДОВ
1. Полоса поглощения, связанная с переходом $0 \rightarrow j$, характеризуется тремя параметрами:	1. Полоса кругового дихроизма, связанная с переходом $0 \rightarrow j$, характеризуется тремя параметрами:
а) длиной волны (частотой) максимума поглощения $\lambda_j(\nu_j)$;	а) длиной волны (частотой) максимальной эллиптичности $\lambda_j(\nu_j)$;
б) полушириной полосы Γ_j ;	б) полушириной полосы Γ_j ;
в) мерой интенсивности, дипольной силой D_j (интеграл (5,74)).	в) мерой интенсивности, вращательной силой R_j (интеграл (5,75)).
2. D_j выражается как $ (0 p j) ^2$.	2. R_j выражается формулой (5,69).
3. Вещественная и мнимая части показателя преломления (преломление и поглощение) связаны соотношениями Кронига — Крамерса	3. Вещественная и мнимая части оптической активности (круговое двулучепреломление и круговой дихроизм) связаны соотношениями Кронига — Крамерса

Упомянутые в таблице соотношения Кронига — Крамерса имеют фундаментальное значение для оптики и физики в целом [85—89].

Допустим, что линейная система подвергается некоему воздействию, зависящему от времени $A(t)$, которое можно представить интегралом Фурье [85]

$$A(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} A_0(\nu) \exp(2\pi i \nu t) d\nu. \quad (5,76)$$

Реакция системы выражается функцией $B(t)$, содержащей комплексную функцию $\chi(\nu)$,

$$\begin{aligned} B(t) &= \int_{-\infty}^{+\infty} \chi(\nu) A_0(\nu) \exp(2\pi i \nu t) d\nu = \\ &= \int_{-\infty}^{+\infty} [\chi_1(\nu) - i\chi_2(\nu)] A_0(\nu) \exp(2\pi i \nu t) d\nu. \end{aligned} \quad (5,77)$$

Примем $A(t) = B(t) = 0$ при $t < 0$ (закон причинности). Так как система линейна, то в пределе при $\nu \rightarrow \infty$ имеем $\chi_1(\nu) \rightarrow \chi_\infty$, $\chi_2(\nu) \rightarrow 0$, причем χ_1 — четная, а χ_2 — нечетная функция ν . Тогда мы можем написать

$$\chi_1(\nu) - \chi_\infty = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{\nu' \chi_2(\nu')}{\nu'^2 - \nu^2} d\nu', \quad (5,78)$$

$$\chi_2(\nu) = -\frac{2\nu}{\pi} \int_0^\infty \frac{\chi_1(\nu') - \chi_\infty}{\nu'^2 - \nu^2} d\nu'. \quad (5,79)$$

Это — соотношения Кронига — Крамерса, устанавливающие связь между χ_1 и χ_2 . Так, если речь идет об электрическом контуре, то A — напряжение, B — сила тока, χ_1 — сопротивление, χ_2 — реактанс. В нашем случае в соотношениях (5,62) E' , H — периодические «причины», p и m — периодические «следствия». Если переписать выражения (5,73) и (5,72) в форме

$$a = a_1 - ia_2, \quad \beta = \beta_1 - i\beta_2, \quad (5,80)$$

то

$$\left. \begin{aligned} a_1(\nu) &= \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{\nu' a_2(\nu')}{\nu'^2 - \nu^2} d\nu', & a_2(\nu) &= -\frac{2\nu}{\pi} \int_0^\infty \frac{a_1(\nu')}{\nu'^2 - \nu^2} d\nu', \\ \beta_1(\nu) &= \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{\nu' \beta_2(\nu')}{\nu'^2 - \nu^2} d\nu', & \beta_2(\nu) &= -\frac{2\nu}{\pi} \int_0^\infty \frac{\beta_1(\nu')}{\nu'^2 - \nu^2} d\nu'. \end{aligned} \right\} \quad (5,81)$$

Вычисление вращения из эллиптичности и наоборот (и аналогичные вычисления для преломления и поглощения) производится по формулам

$$\varphi(v) = \frac{2v^2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\theta(v')}{v'(v'^2 - v^2)} dv', \quad (5,82)$$

$$\theta(v) = -\frac{2v^3}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\varphi(v')}{v'^2(v'^2 - v^2)} dv'. \quad (5,83)$$

Таким образом, вращательную силу R_j можно определить как из КД, так и из АДОВ (см. также [79, 90]).

Нормальная дисперсия вращения (или показателя преломления) в области, далекой от поглощения, определяется наличием КД (поглощения) в полосах поглощения. В формуле для нормальной дисперсии (5,68) (соответственно (5,67)) фигурируют вращательные силы (дипольные силы), характеризующие КД (поглощение).

Формула Розенфельда не дает возможности непосредственно вычислить оптическую активность, исходя из строения молекулы, так как для этого нужно знать весь набор энергетических уровней молекулы и соответствующие волновые функции. Необходимо пользоваться приближенными методами расчета β .

Молекулу можно мысленно разбить на атомные группы, между которыми нет обмена электронами, скажем, для белка — на отдельные пептидные группы и аминокислотные радикалы. Тогда β представится в виде суммы [91]

$$\beta = \beta_1 + \beta_2 + \beta_3 + \beta_4, \quad (5,84)$$

где β_1 — вклады отдельных групп, равные нулю, если группы не хиральны (например, группа CH_3). β_2 — «одноэлектронные» члены, появляющиеся вследствие «смешивания» электрических и магнитных дипольных переходов в одной группе, находящейся в асимметричном поле остальных групп. Член β_3 возникает в результате «смешивания» магнитного дипольного перехода в одной группе с электрическим дипольным переходом в другой. Наконец, β_4 определяется одновременным электрическим дипольным возбуждением различных групп. Наиболее существенны вклады β_2 и β_4 .

Выражение для β_4 было впервые получено в квантовомеханическом расчете Кирквуда [92]. В дальнейшем было показано, что его можно найти и чисто классическим путем [78, 93]. Рассмотрим электрическое диполь-дипольное взаимодействие анизотропно поляризующихся групп в молекуле. Теория дает

$$\beta_4 = \frac{1}{6} \sum_{k \neq l} (\alpha_{k1} - \alpha_{k2})(\alpha_{l1} - \alpha_{l2})(\mathbf{r}_{kl}[\mathbf{k}l])(\mathbf{k}T_{kl}l). \quad (5,85)$$

Здесь k, l — номера групп, которые по предположению обладают аксиальной симметрией, \mathbf{k} и \mathbf{l} — единичные векторы, направленные вдоль осей k -й и l -й групп, α_{k1} — поляризуемость k -й группы вдоль ее оси, α_{k2} — поляризуемость этой группы в направлении, перпендикулярном оси, r_{kl} — расстояние между k -й и l -й группами. Последний множитель описывает диполь-дипольное взаимодействие (см. стр. 191)

$$(\mathbf{k}T_{kl}\mathbf{l}) = \frac{1}{r_{kl}^3} \left\{ (\mathbf{k}\mathbf{l}) - \frac{3(\mathbf{k}r_{kl})(\mathbf{l}r_{kl})}{r_{kl}^2} \right\}. \quad (5,86)$$

Легко видеть, что при наличии центра или плоскости симметрии выражение (5,85) обращается в нуль. Вклад β_4 в оптическую активность определяется поляризуемостями атомных групп и непосредственно зависит от их геометрического расположения, т. е. от конфигурации и конформации молекулы. Уже отсюда следует большая чувствительность оптической активности к конформационным изменениям.

Смысл формулы (5,85) и ее вывод можно пояснить классическим расчетом, основанным на простой модели [94]. Пусть молекула представляет собой димер, подобный двухосцилляторной модели Куна (см. стр. 293), т. е. состоит из двух одинаковых частиц (k -й и l -й), отстоящих друг от друга на расстояние r и поляризующихся только вдоль своих осей. Частицы-палочки лежат в плоскостях, параллельных xy , и угол между ними составляет 2γ .

Между дипольными моментами \mathbf{p}_k и \mathbf{p}_l , индуцированными в частицах, имеется электрическое взаимодействие с энергией

$$V_{kl} = (\mathbf{p}_k T_{kl} \mathbf{p}_l). \quad (5,87)$$

Эффективное поле, действующее на k -ю частицу, равно

$$\mathbf{E}'_k = \mathbf{E} - T_{kl} \mathbf{p}_l, \quad (5,88)$$

на l -ю частицу —

$$\mathbf{E}'_l = \mathbf{E} - T_{kl} \mathbf{p}_k, \quad (5,89)$$

где $\mathbf{p}_k = \alpha_k \mathbf{E}'_k$, $\mathbf{p}_l = \alpha_l \mathbf{E}'_l$, α_k , α_l — поляризуемости частиц. Для нашей модели $(r_{kl}[\mathbf{k}\mathbf{l}]) = r \sin 2\gamma$, $(\mathbf{k}T_{kl}\mathbf{l}) = \cos 2\gamma/r^3 = T$ и, согласно (5,85),

$$\beta_4 = 1/6 \alpha_k \alpha_l r \sin 2\gamma \cos 2\gamma / r^3. \quad (5,90)$$

Получим теперь это выражение непосредственно. Электрическое поле волны, направленное вдоль оси x , заставляет электроны обеих частиц колебаться в фазе. В каждой частице индуцируется дипольный момент

$$p_x = \alpha (E \cos \gamma - T p_x). \quad (5,91)$$

Поляризуемость осциллирующего электрона находим из уравнения его движения

$$\ddot{x} + \omega_0^2 x = \frac{e}{m} E = \frac{e}{m} E_0 \exp(i\omega t), \quad (5,92)$$

откуда

$$x = \frac{e}{m} \frac{E}{\omega_0^2 - \omega^2}, \quad p_x = ex = \frac{e^2}{m} \frac{E}{\omega_0^2 - \omega^2} = \alpha E$$

и

$$\alpha = \frac{e^2}{m} \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2}. \quad (5,93)$$

Подставляя в (5,91) значения T и α , находим

$$p_x = \frac{e^2}{m} \frac{\cos \gamma}{\omega_0^2 + (e^2/m)(\cos 2\gamma/r^3) - \omega^2} E = \alpha_x E \cos \gamma. \quad (5,94)$$

Результирующий дипольный момент обеих частиц равен

$$P_x = 2p_x \cos \gamma. \quad (5,95)$$

Сравнение α_x с α показывает, что диполь-дипольное взаимодействие изменяет частоту перехода

$$\omega_x^2 = \omega_0^2 + \frac{e^2}{m} \frac{\cos^2 \gamma}{r^3}. \quad (5,96)$$

Поле, направленное вдоль оси y , вызывает колебания частиц с противоположными фазами. Имеем

$$p_y = \alpha (E \sin \gamma + T p_y), \quad (5,97)$$

$$p_y = \frac{e^2}{m} \frac{\sin \gamma}{\omega_0^2 - (e^2/m)(\cos 2\gamma/r^3) - \omega^2} E = \alpha_y E \sin \gamma, \quad (5,98)$$

$$P_y = 2p_y \sin \gamma, \quad (5,99)$$

$$\omega_y^2 = \omega_0^2 - \frac{e^2}{m} \frac{\cos 2\gamma}{r^3}. \quad (5,100)$$

Электрическое поляризационное взаимодействие частиц приводит к расщеплению частоты их колебаний, равному

$$\omega_x - \omega_y \approx \frac{\omega_x^2 - \omega_y^2}{2\omega_0} = \frac{e^2 \cos 2\gamma}{m\omega_0 r^3}. \quad (5,101)$$

Вместо одного колебания с частотой ω_0 возникли колебания с частотами ω_x и ω_y , поляризованные во взаимно перпендикулярных направлениях. Суммарная сила осциллятора по-прежнему равна 2, так как $\cos^2 \gamma + \sin^2 \gamma = 1$.

Наша модель хиральна и приобретает под действием поля магнитный момент

$$\mathbf{m} = \frac{1}{2c} [\mathbf{r}\dot{\mathbf{P}}] = \frac{1}{c} \beta \dot{\mathbf{E}}. \quad (5,102)$$

Для составляющей магнитного момента, определяемой колебанием с частотой ω_x (она направлена вдоль оси y), имеем

$$m_{(x)} = -\frac{1}{2c} r \sin \gamma \dot{p}_x = -\frac{\alpha_x}{4c} r \sin 2\gamma \dot{E} = \frac{1}{c} \beta_x \dot{E} \quad (5,103)$$

и с частотой ω_y —

$$m_{(y)} = \frac{1}{2c} r \cos \gamma \dot{p}_y = \frac{\alpha_y}{4c} r \sin 2\gamma \dot{E} = \frac{1}{c} \beta_y \dot{E}. \quad (5,104)$$

Следовательно,

$$\beta_x = -\frac{\alpha_x}{4} r \sin 2\gamma, \quad \beta_y = \frac{\alpha_y}{4} r \sin 2\gamma, \quad \beta_z = 0. \quad (5,105)$$

Интересующая нас величина β_4 есть среднее значение β_x , β_y , β_z . Имеем

$$\begin{aligned} \beta_4 &= \frac{1}{3} (\beta_x + \beta_y) = \frac{1}{12} r \sin 2\gamma (\alpha_y - \alpha_x) = \\ &= \frac{1}{12} r \sin 2\gamma \frac{e^2}{m} \left(\frac{1}{\omega_y^2 - \omega^2} - \frac{1}{\omega_x^2 - \omega^2} \right). \end{aligned} \quad (5,106)$$

Вращательные силы для колебаний с частотами ω_x и ω_y равны по абсолютной величине, но имеют разные знаки — их сумма в согласии с (5,70) равна нулю. Преобразуя (5,106), получаем

$$\begin{aligned} \beta_4 &= \frac{1}{12} r \sin 2\gamma \frac{e^2}{m} (\omega_x^2 - \omega_y^2) \frac{1}{(\omega_y^2 - \omega^2)(\omega_x^2 - \omega^2)} = \\ &= \frac{1}{6} r \sin 2\gamma \frac{\cos 2\gamma}{r^3} \frac{e^4}{m^2} \frac{1}{(\omega_y^2 - \omega^2)(\omega_x^2 - \omega^2)} \approx \frac{1}{6} \alpha^2 r \sin 2\gamma \frac{\cos 2\gamma}{r^3}, \end{aligned} \quad (5,107)$$

т. е. снова приходим к формуле (5,90).

Таким образом, поляризационный вклад β_4 в оптическую активность выражается произведением поляризуемостей. Частоты ω_x и ω_y в дисперсионной формуле отвечают электрическим дипольным переходам, ответственным за поляризуемость. Следовательно, это переходы с большими дипольными силами, соответствующие интенсивным полосам поглощения. Но вращательная сила определяется произведением $\langle 0|\mathbf{p}|j\rangle\langle j|\mathbf{m}|0\rangle$. При больших значениях $\langle 0|\mathbf{p}|j\rangle$ и, значит, D_j величины $\langle j|\mathbf{m}|0\rangle$ обычно малы, и наоборот. В оптической активности могут быть существенны слабые полосы с малыми $\langle 0|\mathbf{p}|j\rangle$, но с большими $\langle j|\mathbf{m}|0\rangle$. Такие полосы не вносят заметного вклада в поляризуемость. β_4 не учитывает вклады слабых полос.

При расчете β_4 сделаны допущения, которые не всегда справедливы. Выражение для диполь-дипольного взаимодействия (5,86) предполагает, что расстояние между диполями сильно превышает их размеры (см. стр. 191). Это может и не выполняться в пределах молекулы. Вместе с тем поляризационная теория применима к исследованию влияния межмолекулярного взаимодействия на оптическую активность [95].

Обратимся к вкладу β_2 . Он вычисляется с помощью так называемой *одноэлектронной модели*, предложенной в работе Кондоа, Алтара и Эйринга [96] (см. также [83, 84, 97]). Эта теория исходит из квантовомеханической формулы Розенфельда, но ограничивается рассмотрением электронов хромофорных групп молекул, ответственных за длинноволновые полосы поглощения. Хромофорная группа (например, $C=O$, пептидная связь $-NH-CO-$ и т. д.) сама по себе симметрична и оптической активности не имеет. Но, находясь в асимметричном поле соседних атомов, она дает вклад в β_2 . Задача решается методом теории возмущений. Возмущающий потенциал атомов можно построить из потенциалов центральных дипольных и ионных сил. Необходимо знать невозмущенные волновые функции хромофора. Одноэлектронная модель действительно позволяет хорошо описать дисперсию оптической активности и, в особенности, АДОВ (эффект Коттона) и КД в полосе поглощения хромофора. На основе модели удается с достаточной для практических целей точностью вычислять вращательные силы для электронных переходов в хромофорных группах.

Изменение конформации молекулы изменяет указанный возмущающий потенциал. Поэтому одноэлектронная теория эффективно применяется в конформационном анализе. В ряде работ Джерасси и других авторов данные по АДОВ и КД для кетонов, терпенов, стероидов и т. д. были интерпретированы на основе одноэлектронной теории. В результате были определены конформации множества соединений и установлены важные общие правила, связывающие оптическую активность со структурами молекул (см. [98—100]).

Детальный анализ соотношения всех четырех вкладов в β проведен в работах [101, 102].

Современное интенсивное развитие спектрополяриметрии непосредственно связано с исследованиями природных соединений, к которым обратилась органическая химия и молекулярная биология. Развитие спектрополяриметрии вызвано тем, что для характеристики вещества стали применять дисперсию оптической активности (и в особенности АДОВ и КД), а не ограничиваться, как это делалось раньше, значением удельного вращения для одного значения λ . Отметим, что первые систематические исследования дисперсии оптической активности провел

Чугаев, установивший важные закономерности (см., например, [103]). Позднее это направление развивал Кун [104] (см. также [79]).

К современной аппаратуре для измерения вращения и КД — к спектрополяриметрам и дихрографам — предъявляются высокие требования. Необходима большая чувствительность прибора (измерение вращения с точностью до 10^{-4} град) и возможность работы в широком интервале длин волн. Так, для белков необходимо вести измерения в области 1800—2300 Å. Эти требования выполнены в лучших приборах, описание которых содержится в [100].

§ 5.6. ТЕОРИЯ ОПТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ БИОПОЛИМЕРОВ

Применительно к полимерам рационально выражать оптическую активность и КД в величинах, отнесенных на один мономер, и вместо молекулярного вращения $[M]$ пользоваться средним вращением мономера, определяемым как

$$[m] = \frac{M_0}{100} [\alpha], \quad (5,108)$$

где M_0 — средний молекулярный вес мономера. Грубый учет влияния растворителя состоит во введении поправки Лорентца, и тогда вместо $[m]$ применяется приведенное среднее вращение мономера

$$[m'] = \frac{3}{n^2 + 2} [m] = \frac{3}{n^2 + 2} \frac{M_0}{100} [\alpha], \quad (5,109)$$

где n — показатель преломления среды. Для воды при 20 °C $3/(n^2 + 2)$ меняется от 0,7945 при 6000 Å до 0,7306 при 1850 Å.

Двойная хиральность α -спиралей белков и полипептидов, создаваемая асимметрией L-аминокислотных остатков и асимметрией самой спирали, определяет ДОВ и КД таких молекул. При конформационных изменениях белков происходят резкие изменения ДОВ и КД — эти характеристики обладают высокой конформационной чувствительностью.

Вдали от области собственного поглощения для любой молекулярной системы можно выразить приведенное вращение мономера в виде суммы одночленных формул Друде (ср. (5,68))

$$[m'] = \sum_i \frac{a_i \lambda_i^2}{\lambda^2 - \lambda_i^2}. \quad (5,110)$$

Разложим это выражение в ряд по степеням $1/(\lambda^2 - \lambda_0^2)$, где λ_0 подлежит определению [105]:

$$[m'] = \sum_i \left\{ \frac{a_i \lambda_i^2}{\lambda^2 - \lambda_0^2} + \frac{a_i \lambda_i^2 (\lambda_i^2 - \lambda_0^2)}{(\lambda^2 - \lambda_0^2)^2} + \frac{a_i \lambda_i^2 (\lambda_i^2 - \lambda_0^2)^2}{(\lambda^2 - \lambda_0^2)^3} + \dots \right\}. \quad (5,111)$$