

рой полином N_2 степени $(q-8)$ по H^+ полностью факторизуется.

Дальнейшее развитие теории применительно к белкам, содержащим очень большое число связывающих центров (эритрокуруины), приведено в работе [30].

§ 7.3. ЭФФЕКТ ФАРАДЕЯ

В 1846 г. Фарадей открыл, что при прохождении поляризованного света вдоль направления магнитного поля через вещество, в нем находящееся, плоскость поляризации световой волны поворачивается на угол, пропорциональный толщине слоя вещества l и напряженности магнитного поля H

$$\varphi = V l H, \quad (7,35)$$

где V — константа магнитного вращения (*постоянная Верде*). Фарадей писал: «...в конце концов мне удалось намагнитить и наэлектризовать луч света и осветить магнитную силовую линию» [31]. В действительности речь идет о воздействии магнитного поля не на луч света, а на вещество. В результате этого воздействия электронные оболочки молекул становятся асимметричными и вещество оказывается обладающим круговым двулучепреломлением (см. (5.47)), т. е.

$$\varphi = \frac{\pi}{\lambda} (n_L - n_D) l. \quad (7,36)$$

Как уже сказано, оптические свойства молекул определяются их поляризуемостью. В свою очередь поляризуемость зависит от напряженности магнитного поля. В первом приближении составляющую тензора поляризуемости молекулы можно записать в виде

$$a_{\sigma\tau} = a_{\sigma\tau}^0 + \sum_{\rho} a_{\sigma\tau,\rho} H_{\rho} + \dots \quad (7,37)$$

Здесь $\sigma, \tau, \rho = \xi, \eta, \zeta$ — координаты в системе, закрепленной в молекуле, H_{ρ} — компоненты вектора напряженности магнитного поля в той же системе. Так как $\mathbf{H} = \text{rot } \mathbf{A}$ (\mathbf{A} — вектор-потенциал) — аксиальный вектор, то величины $a_{\sigma\tau,\rho}$ антисимметричны относительно перестановки индексов σ, τ , т. е.

$$a_{\xi\eta,\zeta} \equiv \left(\frac{\partial a_{\xi\eta}}{\partial H_{\zeta}} \right)_{H=0} = \left(\frac{\partial a_{\xi\eta}}{\partial \left(\frac{\partial A_{\eta}}{\partial \xi} - \frac{\partial A_{\xi}}{\partial \eta} \right)} \right)_{H=0} = -a_{\eta\xi,\zeta}.$$

Из закона сохранения энергии следует эрмитовость тензора $a_{\sigma\tau}$ (см. [32]). Следовательно, величины $a_{\sigma\tau,\rho}$ мнимые. Если поле \mathbf{H} направлено вдоль оси z пространственно неподвижной

системы координат x, y, z , то соотношения между напряженностью и индукцией электрического поля в веществе, находящемся в поле H_z , имеют вид

$$D_x = \epsilon E_x - ie'E_y, \quad D_y = ie'E_x + \epsilon E_y, \quad D_z = \epsilon E_z, \quad (7,38)$$

где $e' = ie_{xy} = 4\pi i N_1 a_{xy}$ (для газа N_1 — число молекул в 1 см^3). Так как a_{xy} — мнимая величина (она появляется вследствие наличия мнимых антисимметричных составляющих поляризуемости, зависящих от H_z), то e' — вещественно и пропорционально H_z . Если вдоль оси z распространяется плоская световая волна, для которой

$$D_x = n^2 E_x, \quad D_y = n^2 E_y, \quad D_z = 0, \quad (7,39)$$

то из уравнений (7,38), (7,39) следует

$$(\epsilon - n^2) E_x - ie'E_y = 0, \quad ie'E_x + (\epsilon - n^2) E_y = 0. \quad (7,40)$$

Отсюда получаем два значения показателя преломления среды

$$n^2 = \epsilon \pm e'. \quad (7,41)$$

Решение со знаком плюс отвечает волне, поляризованной по кругу влево, со знаком минус — вправо (см. стр. 290). Круговое двулучепреломление равно

$$\Delta n \equiv n_L - n_D \approx e'/n, \quad (7,42)$$

где $n = 1/2(n_L + n_D)$. Сравнивая (7,35), (7,36) и (7,42), находим

$$V = \frac{\pi e'}{\lambda n H}. \quad (7,43)$$

Такова феноменологическая теория эффекта Фарадея [32, 33]. В классической электронной теории эффект Фарадея сводится к эффекту Зеемана. Электрон, рассматриваемый как гармонический осциллятор, колеблется в отсутствие магнитного поля с круговой частотой ω_0 . В присутствии поля, направленного параллельно лучу света, спектральная линия с частотой ω_0 расщепляется на две, поляризованные по кругу вправо и влево. Величина расщепления равна $2|\omega_H|$, где ω_H — частота ларморовой прецессии:

$$|\omega_H| = eH/2mc$$

(e, m — заряд и масса электрона, c — скорость света). Круговое двулучепреломление выражается величиной производной n по частоте световой волны ω

$$\Delta n = \left(\frac{\partial n}{\partial \omega} \right)_{H=0} 2\omega_H = \frac{eH}{mc} \left(\frac{\partial n}{\partial \omega} \right)_{H=0},$$

или

$$\Delta n = \lambda^2 \left(\frac{\partial n}{\partial \lambda} \right)_{H=0} \frac{eH}{2\pi mc^2}. \quad (7,44)$$

Таким образом,

$$\Phi = \frac{eH}{2mc^2} \lambda \left(\frac{\partial n}{\partial \lambda} \right)_{H=0} l$$

и

$$V = \frac{e\lambda}{2mc^2} \left(\frac{\partial n}{\partial \lambda} \right)_{H=0}. \quad (7,45)$$

Мы получили формулу Беккереля, грубо согласующуюся с опытом для диамагнитных веществ.

Истинная теория эффекта может быть только квантовомеханической. Под влиянием магнитного поля происходит несколько

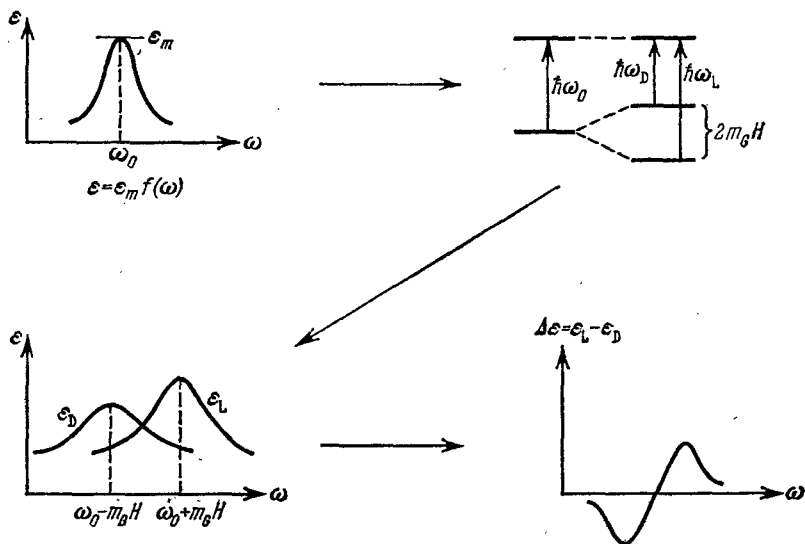


Рис. 7.10. Схема, поясняющая возникновение МКД.

явлений. Во-первых, расщепляется основной энергетический уровень электронной системы. Во-вторых, правой и левой волнам отвечают различные вероятности перехода. В-третьих, расщепляется и возбужденное состояние. Если молекулы парамагнитны, то изменяется населенность подуровней основного уровня, возникающих в магнитном поле (вследствие ориентации собственных магнитных моментов).

В согласии с общими положениями молекулярной оптики (см. § 5.5) магнитному оптическому вращению (МОВ) отвечает магнитный круговой дихроизм (МКД) в полосах поглощения вещества. Перечисленные явления удобно продемонстрировать в поглощении (рис. 7.10) [34]). Расщепление основного состояния дает частоты поглощения правой и левой волн $\omega_D =$

$= \omega_0 + m_G H$, $\omega_L = \omega_0 - m_G H$, различие в вероятностях перехода дает коэффициенты поглощения этих волн $\varepsilon_D = \varepsilon_m(1 - bH)$, $\varepsilon_L = \varepsilon_m(1 + bH)$, различие в населенностях

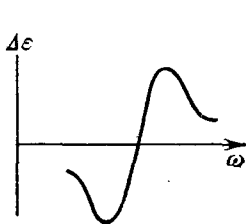


Рис. 7.11. График МКД, отвечающий члену A .

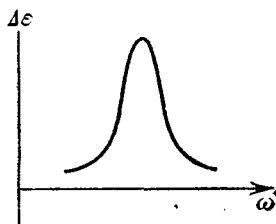


Рис. 7.12. График МКД, отвечающий $B + C/kT$.

подуровней дает множители 1 и $(1 - 2m_G H/kT)$ (m_G — характеризует расщепление). Получаем [34]

$$\begin{aligned}\varepsilon_L &= \varepsilon_m(1 + bH)f(\omega - m_G H), \\ \varepsilon_D &= \varepsilon_m(1 - bH)f(\omega + m_G H)(1 - 2m_G H/kT)\end{aligned}$$

и

$$\Delta\varepsilon = 2\varepsilon_m H \left\{ -m_G \frac{df(\omega)}{d\omega} + \left(b + \frac{m_G}{kT}\right) f(\omega) \right\} = A + B + C/kT. \quad (7,46)$$

Если учесть и расщепление возбужденного уровня, характеризующее m_E , то

$$\begin{aligned}\Delta\varepsilon &= 2\varepsilon_m H \left\{ -(m_G + m_E) \frac{df(\omega)}{d\omega} + \left(b + \frac{m_G}{kT}\right) f(\omega) \right\} = \\ &= A' + B + C/kT. \quad (7,47)\end{aligned}$$

МКД выражается линейной комбинацией кривой поглощения ($B + C/kT$) и ее первой производной (A или A'). То же относится к МОВ, где член A выражает производную кривой дисперсии $n(\omega)$ по ω , а члены B и C — саму эту кривую. Очевидно, что формула Беккереля соответствует только члену A [35]. Она справедлива для диамагнитного вещества ($C = 0$) и равенства интенсивностей обеих компонент ($b = 0$). В таком случае график МКД имеет вид, показанный на рис. 7.11. Фактически b всегда отлично от нуля. Напротив, если член A пренебрежимо мал, кривая МКД отвечает $B + C/kT$ и симметрична (рис. 7.12).

Строгая квантовомеханическая теория МОВ и, следовательно, МКД развита на основе теории возмущений [36—39]. Вдали от полосы поглощения удельное вращение, определяемое элек-

тронным переходом с уровня 0 (основного) на уровень j дается величиной

$$\varphi(0 \rightarrow j) = -\frac{4\pi}{\hbar c} N_1 \left\{ \frac{2\omega_{j0}\omega^2 A_j}{\hbar(\omega_{j0}^2 - \omega^2)^2} + \frac{\omega^2}{\omega_{j0}^2 - \omega^2} \left(B_j + \frac{C_j}{kT} \right) \right\} H_z, \quad (7,48)$$

где

$$\left. \begin{aligned} A_j &= [(j | m_z | j) - (0 | m_z | 0)] \operatorname{Im} [(0 | p_x | j) (j | p_y | 0)], \\ B_j &= \operatorname{Im} \left\{ \sum_{l \neq 0} \frac{(l | m_z | 0)}{\hbar\omega_{l0}} [(0 | p_x | j) (j | p_y | l) - (0 | p_y | j) (j | p_x | l)] + \right. \\ &\quad \left. + \sum_{l \neq j} \frac{(j | m_z | 0)}{\hbar\omega_{lj}} [(0 | p_x | j) (l | p_y | 0) - (0 | p_y | j) (l | p_x | 0)] \right\}, \\ C_j &= (0 | m_z | 0) \operatorname{Im} [(0 | p_x | j) (j | p_y | 0)]. \end{aligned} \right\} \quad (7,49)$$

Здесь ω — частота падающего света, $(j | m_z | j)$ и т. д. — матричные элементы составляющей магнитного момента по оси z , $(0 | p_x | j)$, $(l | p_y | 0)$ и т. д. — матричные элементы составляющих электрического дипольного момента, Im — символ, указывающий на то, что берется мнимая часть выражения. Для диамагнитных молекул $(0 | m_z | 0) = 0$, следовательно, $C = 0$ и член A определяется только магнитным моментом возбужденного состояния $(j | m_z | j)$. Вклад члена C в МОВ определяется (7,48), если $(0 | m_z | 0) H_z \ll kT$.

В области собственного поглощения наблюдается аномальная дисперсия магнитного вращения (АДМВ), описываемая формулой

$$\varphi(0 \rightarrow j) = -\frac{4\pi}{\hbar c} N_1 \left\{ \frac{2\omega_{j0}\omega^2 [(\omega_{j0}^2 - \omega^2)^2 - \omega^2\Gamma_{j0}^2]}{\hbar [(\omega_{j0}^2 - \omega^2)^2 + \omega^2\Gamma_{j0}^2]} A_j + \frac{\omega^2(\omega_{j0}^2 - \omega^2)}{(\omega_{j0}^2 - \omega^2)^2 + \omega^2\Gamma_{j0}^2} (B_j + C_j/kT) \right\} H_z, \quad (7,50)$$

где A_j , B_j , C_j имеют прежние значения (см. (7,49), а Γ_{j0} приближенно совпадает с полушириной спектральной полосы, соответствующей переходу $0 \rightarrow j$. Виды кривых АДМВ, отвечающих A и $(B + C/kT)$, показаны на рис. 7.13 и 7.14 соответственно. АДМВ типа A впервые наблюдали Макалузо и Корбино в 1898 г. в парах натрия ([40], см. также [32, 41]). Такая симметрия АДМВ называется *эффектом Макалузо — Корбино*. Простые классические соображения показывают, что этот эффект должен быть весьма чувствителен к изменениям в положениях и

интенсивностях спектральных полос. Член A , как уже сказано, определяется продольным эффектом Зеемана и выражает разностный, интерференционный эффект внутри полосы поглощения (рис. 7.15).

Непосредственное наблюдение эффекта Зеемана в молекулярных спектрах практически невозможно, так как полосы широки, а расщепление $2\omega_H$ мало. Напротив, симметричная АДМВ

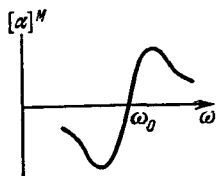


Рис. 7.13. График АДМВ, отвечающий члену A .

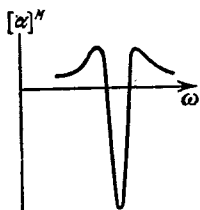


Рис. 7.14. График АДМВ, отвечающий, $B + C/kT$.

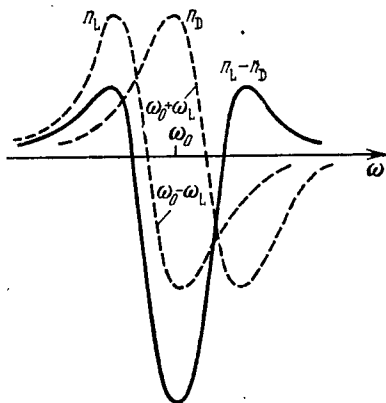


Рис. 7.15. Схема, поясняющая возникновение АДМВ.

может быть очень резко выражена, в частности, у гем-содержащих белков.

МКД, характеризуемый эллиптичностью θ (см. стр. 292), описывается формулой

$$\theta(0 \rightarrow j) = -\frac{4\pi}{\hbar c} N_1 \left\{ \frac{4\omega_{j0}\omega^3(\omega_{j0}^2 - \omega^2)^2 \Gamma_{j0}}{\hbar [(\omega_{j0}^2 - \omega^2)^2 + \omega^2 \Gamma_{j0}^2]} A_j + \frac{\omega^3 \Gamma_{j0}}{(\omega_{j0}^2 - \omega^2)^2 + \omega^2 \Gamma_{j0}^2} (B_j + C_j/kT) \right\} H_z. \quad (7.51)$$

Легко видеть, что члену A отвечает асимметричная кривая МКД (см. рис. 7.11), а членам B и C — симметричная (см. рис. 7.12).

Для изотропной среды с помощью усреднения соотношения (7.49) по всем ориентациям молекулы получаем выражения для

A , B , C , не зависящие от ориентации пространственно фиксированных осей:

$$\left. \begin{aligned} A_j &= 1/6 [(j | \mathbf{m} | j) - (0 | \mathbf{m} | 0)] \operatorname{Im} [(0 | \mathbf{p} | j) (j | \mathbf{p} | 0)], \\ B_j &= 1/3 \operatorname{Im} \left\{ \sum_{l \neq 0} \frac{(l | \mathbf{m} | 0)}{\hbar \omega_{l0}} (0 | \mathbf{p} | j) (j | \mathbf{p} | l) + \right. \\ &\quad \left. + \sum_{l \neq j} \frac{(j | \mathbf{m} | l)}{\hbar \omega_{lj}} (0 | \mathbf{p} | j) (l | \mathbf{p} | 0) \right\}, \\ C_j &= 1/6 (0 | \mathbf{m} | 0) \operatorname{Im} \{(0 | \mathbf{p} | j) (j | \mathbf{p} | 0)\}; \end{aligned} \right\} (7,52)$$

\mathbf{m} , \mathbf{p} — векторы магнитного и электрического моментов молекулы. Связь между φ и θ по-прежнему дается соотношениями Кронига — Крамерса (ср. стр. 298).

Выражения для МОВ, АДМВ, МКД отличны от соответствующих величин для естественной оптической активности, ДОВ, АДОВ и КД (см. § 5.5). Эффект Фарадея никак не связан с естественной оптической активностью — он наблюдается в веществах, построенных как из асимметричных, так и из симметричных молекул. Явное различие состоит в том, что при вторичном прохождении луча света, отраженного от зеркала, через оптически активное вещество, вращение компенсируется и исчезает, а эффект Фарадея удваивается. Таким образом, эффект Фарадея дает новую информацию о структуре молекул и важные сведения для интерпретации спектров.

Экспериментальное наблюдение АДМВ проводится с успехом на системах, характеризующихся сильным магнитным вращением при относительно малом поглощении. Таковы порфириновые соединения, соединения редкоземельных элементов и т. д. При малом магнитном вращении измерение АДМВ затруднительно. Эффект Фарадея линеен относительно магнитного поля, и поэтому, увеличивая H , можно улучшить условия наблюдения. В ряде современных работ применяются магнитные поля, создаваемые сверхпроводниками и достигающие 50 000 гс и более [42]. Без этой техники удастся получить поля до 20 000—30 000 гс (описание соответствующей дифференциальной установки см. в [43]).

Наблюдение МКД возможно не только для соединений с большим вращением. Оно проводится с помощью кругового дихрографа с магнитной приставкой [42]. Подробные сводки экспериментальных данных по АДМВ и МКД многих веществ см. в [39, 44]. Широкое изучение этих эффектов началось лишь в последние годы, в частности в работах Джерасси [45—47].