

В ориентированной системе условия симметрии особые — возможна оптическая активность и у молекул, имеющих плоскости симметрии, но лишенных центра симметрии. Эта «скрытая» оптическая активность, проявляющаяся лишь при ориентации, была открыта при изучении комплексов ДНК и РНК (Макаров и Полетаев). Установлено, что молекулы красителя в комплексах перпендикулярны к оси двойной спирали нуклеиновой кислоты.

### § 5.8. Магнитная оптическая активность

В 1845 г. Фарадей записал в своем дневнике «...в конце концов мне удалось намагнитить и наэлектризовать луч света и осветить магнитную силовую линию». Речь шла об открытии магнитного вращения плоскости поляризации света, распространяющегося вдоль направления магнитного поля. Это явление получило название *эффекта Фарадея*. Приведенные слова имеют лишь фигуральный смысл — магнитное поле действует не на свет, а на вещество, которое обретает в поле круговое двулучепреломление. Сравнительно недавно эффект Фарадея — *магнитное оптическое вращение* (МОВ) и *магнитный круговой дихроизм* (МКД) — нашли важные применения в молекулярной биофизике.

Угол вращения  $\varphi$ , выраженный формулой (5.14), пропорционален напряженности магнитного поля  $H$  (формула Беккереля):

$$\varphi = \frac{\pi}{\lambda} (n_L - n_D) l = \mathcal{V} H, \quad (5.45)$$

$\mathcal{V}$  — константа магнитного вращения (*постоянная Вердье*). В классической электронной теории эффект Фарадея сводится к *эффекту Зеемана*. Электрон, рассматриваемый как гармонический осциллятор, колеблется в отсутствие магнитного поля с круговой частотой  $\omega_0$ . В магнитном поле, направленном вдоль луча света, спектральная линия с частотой  $\omega_0$  расщепляется на две, поляризованные по кругу влево и вправо. Величина расщепления равна  $2|\omega_H|$ , где  $\omega_H$  — круговая частота *ларморовой прецессии*

$$\omega_H = -eH/(2m_e c) \quad (5.46)$$

( $e$ ,  $m_e$  — заряд и масса электрона,  $c$  — скорость света).

Круговое двулучепреломление выражается величиной

$$\Delta n = n_L - n_D = \left( \frac{\partial n}{\partial \omega} \right)_{H=0} \cdot 2|\omega_H| = \frac{eH}{m_e c} \left( \frac{\partial n}{\partial \omega} \right)_{H=0} \quad (5.47)$$

или

$$\Delta n = \lambda^2 \left( \frac{\partial n}{\partial \lambda} \right)_{H=0} \cdot \frac{eH}{2\pi m_e c^2}, \quad (5.48)$$

где  $\lambda$  — длина волны света. Следовательно,

$$\varphi = \frac{eH}{2m_e c^2} \lambda \left( \frac{\partial n}{\partial \lambda} \right)_{H=0} \cdot l \quad (5.49)$$

и

$$\gamma^0 = \frac{c\lambda}{2m_e c^2} \left( \frac{\partial n}{\partial \lambda} \right)_{H=0}. \quad (5.50)$$

Мы получили формулу Беккереля (5.45). Она грубо согласуется с опытом в области, далекой от полос поглощения, для диамагнитных веществ.

Подлинная теория эффекта может быть только квантовомеханической. Под влиянием магнитного поля происходит несколько явлений. Во-первых, расщепляется основной энергетический уровень электронной системы — вместо  $\omega_0$  имеем  $\omega_L = \omega_0 - \gamma_0 H$  и  $\omega_D = \omega_0 + \gamma_0 H$ , где  $\gamma_0 = \omega_H/H$ . Во-вторых, у правой и левой волн возникают различные вероятности перехода, т. е. коэффициенты поглощения  $\varepsilon_L = \varepsilon(1 + bH)$  и  $\varepsilon_D = \varepsilon(1 - bH)$ . В-третьих, расщепляются и возбужденные уровни:  $\omega_L = \omega_0 - \gamma_0 H$ ,  $\omega_D = \omega_0 + \gamma_0 H$ . Если молекулы парамагнитны, то поле  $H$  изменяет населенности подуровней основного уровня — различие в населенностях дает множители 1 и  $1 - 2\gamma_0 H/\kappa T$ . Получаем ( $f(x)$  — функция от  $x$ )

$$\begin{aligned} \varepsilon_L &= \varepsilon(1 + bH)f\{\omega - (\gamma_0 + \gamma_e)H\}, \\ \varepsilon_D &= \varepsilon(1 - bH)f\{\omega + (\gamma_0 + \gamma_e)H\}(1 - 2\gamma_0 H/\kappa T) \end{aligned} \quad (5.51)$$

и, разлагая  $\Delta\varepsilon$  в ряд по  $H$  и ограничиваясь линейными членами, находим

$$\Delta\varepsilon = 2\varepsilon H \left\{ -(\gamma_0 + \gamma_e) \frac{df(\omega)}{d\omega} + \left( b + \frac{\gamma_0}{\kappa T} \right) f(\omega) \right\} = A_0 + A_e + B + C/\kappa T. \quad (5.52)$$

Возникновение МОВ и МКД иллюстрируется рис. 5.21. В отсутствие магнитного поля (рис. 5.21, а) имеются два электронных перехода с невырожденного основного уровня  $E_0$  на дважды вырожденный возбужденный уровень  $E_e$ . Частоты переходов, отвечающие правой и левой волнам, и соответствующие показатели преломления и поглощения совпадают и  $n_L(\omega) = n_D(\omega)$  и  $\varepsilon_L(\omega) = \varepsilon_D(\omega)$ . (Кривые  $n_D(\omega)$  и  $\varepsilon_D(\omega)$  для удобства показаны с обратным знаком.) Рис. 5.21, б объясняет возникновение эффекта типа  $A_e$ , являющегося результатом расщепления возбужденного уровня  $E_e$ . Кривые  $n_L(\omega)$  и  $n_D(\omega)$  (и, соответственно,  $\varepsilon_L(\omega)$  и  $\varepsilon_D(\omega)$ ) симметрично смещаются, возникает симметричная кривая  $\Delta n(\omega)$  в МОВ и асимметричная кривая  $\Delta\varepsilon(\omega)$  в МКД. Наконец, эффект типа  $C$  (рис. 5.21, в) появляется в результате вырождения основного состояния  $E_0$ , снятия вырождения магнитным полем и появления разности населенности подуровней в соответствии с законом Больцмана. Эффекты типа  $C$  асимметричны в МОВ и симметричны в МКД.

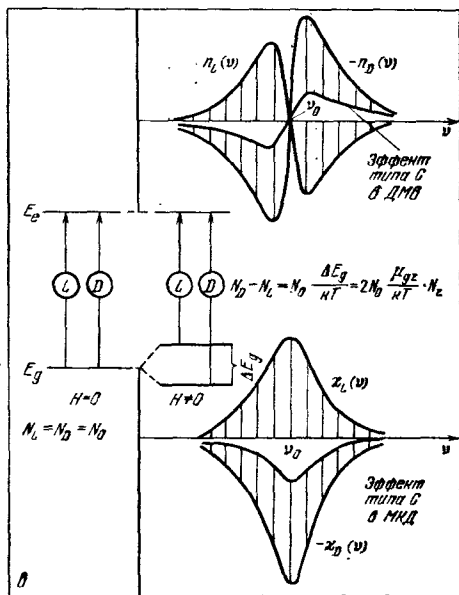
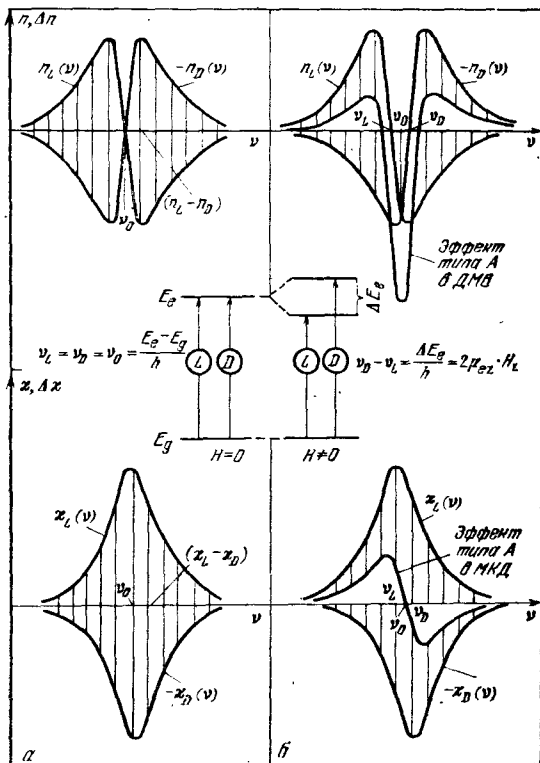


Рис. 5.21. Схемы, поясняющие возникновение МОВ и МКД: отсутствие поля (а), эффект типа А (б), эффект типа С (в)

Строгая квантовомеханическая теория дает в области собственного поглощения удельное вращение

$$\varphi(0 \rightarrow j) = -\frac{4\pi N_1}{\hbar c} \left\{ \frac{2\omega_j \omega^2 [(\omega_j^2 - \omega^2)^2 - \omega^2 \Gamma_j^2]}{\hbar [(\omega_j^2 - \omega^2)^2 + \omega^2 \Gamma_j^2]} A_j + \frac{\omega^2 (\omega_j^2 - \omega^2)}{(\omega_j^2 - \omega^2)^2 + \omega^2 \Gamma_j^2} (B_j + C_j/\kappa T) \right\} H, \quad (5.53)$$

где  $\omega_j \equiv \omega_{0j}$ ,  $N_1$  — число молекул в единице объема и (для изотропной среды)

$$\begin{aligned} A_j &= 1/6 (m_{jj} - m_{00}) \operatorname{Im} (P_{0j} P_{j0}), \\ B_j &= 1/3 \operatorname{Im} \left\{ \sum_{k \neq 0} \frac{m_{k0}}{\hbar \omega_{k0}} P_{0j} P_{jk} + \sum_{k \neq j} \frac{m_{j0}}{\hbar \omega_{kj}} P_{0j} P_{k0} \right\}, \\ C_j &= 1/6 m_{00} \operatorname{Im} (P_{0j} P_{j0}). \end{aligned} \quad (5.54)$$

Формула (5.53) переходит в выражение для вклада перехода  $0 \rightarrow j$  во вращение вдали от области поглощения, если положить в ней  $\Gamma_j = 0$ . МКД описывается удельной эллиптичностью

$$\begin{aligned} \theta(0 \rightarrow j) &= \\ &= -\frac{4\pi N_1}{\hbar c} \left\{ \frac{4\omega_j \omega^3 (\omega_j^2 - \omega^2)^2 \Gamma_j}{\hbar [(\omega_j^2 - \omega^2)^2 + \omega^2 \Gamma_j^2]} A_j + \frac{\omega^3 \Gamma_j}{(\omega_j^2 - \omega^2)^2 + \omega^2 \Gamma_j^2} (B_j + C_j/\kappa T) \right\} H. \end{aligned} \quad (5.55)$$

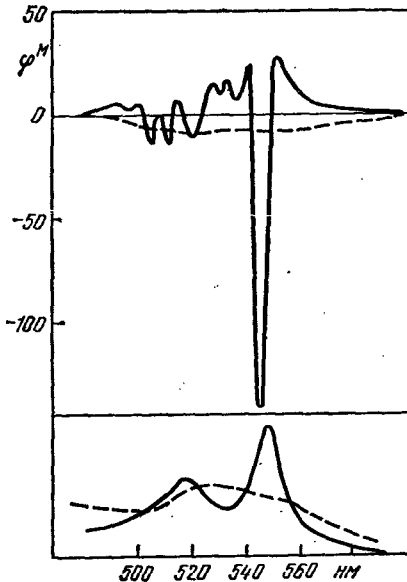


Рис. 5.22. Спектры поглощения окисленного (штриховые кривые) и кривые АДМВ восстановленного (сплошные) цитохрома с

Эффект Фарадея никак не связан с естественной оптической активностью — он наблюдается в веществах, построенных как из хиральных, так и нехиральных молекул. При вторичном прохождении луча света, отраженного от зеркала, через оптически активное вещество вращение компенсируется и исчезает, а эффект Фарадея удваивается.

Экспериментальное наблюдение аномальной дисперсии магнитного вращения (АДМВ) и МКД с успехом проводится

на системах с сильным магнитным вращением при относительно малом поглощении. Таковы, в частности, порфириновые соединения — гемсодержащие белки, хлорофилл и т. д. Эффект пропор-

ционален  $H$ , поэтому он особенно велик в магнитных полях, создаваемых сверхпроводниками и достигающих 50 000 Гс и более. В обычных условиях удается получать поля до 20—30 тыс. Гс.

Относительные значения МКД различных органических соединений характеризуются следующими величинами: для порфиринов  $\sim 100$ , аннуленов  $\sim 3$ , пуринов  $\sim 0,2$ , циклогексанаона  $\sim 0,00002$ . Эффект Фарадея для гемсодержащих белков сильно зависит от электронных состояний гема и конформаций белка. На рис. 5.22 показаны кривые АДМВ и спектры поглощения нативного окисленного (ферри-) и восстановленного (ферро-) цитохрома *c*. Хорошо видна тонкая структура МОВ феррицитохрома *c*. В спектре поглощения ее нет. Высокая чувствительность АДМВ и МКД позволяет изучать различные цитохромы во взвешях субмитохондриальных частиц (см. § 13.2). Спектры поглощения такой возможности не дают. При очень низких температурах удается наблюдать неравновесные возбужденные конформации таких белков (Шаронов). См. также § 6.7.

### § 5.9. Колебательные спектры

Частоты, интенсивности и поляризации линий и полос в колебательных спектрах дают информацию о строении молекул. Колебательные спектры наблюдаются либо в поглощении в инфракрасной области (ИК), либо в рассеянии — спектры комбинационного рассеяния (КР). Комбинационное рассеяние было открыто в 1928 г. (Раман, Маделъштам и Ландсберг). Возможность изучать колебания молекул с помощью спектроскопии в видимой области обещала многое, но применительно к полимерам и биополимерам спектры КР оказались вначале бесплодными ввиду невозможности получения растворов в оптически чистом виде, без паразитного рассеяния. На протяжении ряда лет колебательные спектры биополимеров изучались лишь как ИК-спектры поглощения, и лишь в последнее время благодаря развитию лазерной техники ИК-спектроскопия вытесняется КР.

Теория колебательных спектров молекул детально разработана (Волькенштейн, Ельяшевич, Степанов, Грибов). Она основана на возможности раздельного рассмотрения медленных колебаний атомных ядер и быстрых электронных переходов, доказываемой теоремой Борна и Оппенгеймера. Задача о частотах колебаний ядер является классической. Она решается при непосредственном учете симметрии молекулы. Теория интенсивностей и поляризаций в ИК-спектрах и спектрах КР исходит из *валентно-оптической схемы*, согласно которой каждой ковалентной связи можно приписать свой дипольный момент и поляризуемость. Дипольный момент молекулы является векторной суммой дипольных моментов связей, а поляризуемость молекулы — тензорной суммой поляризуемостей связей. Интенсивность данной полосы в ИК-спектре определяется изменением дипольного момента молекулы при