

ТЕОРИЯ ОПТИЧЕСКОЙ ВРАЩАЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ¹⁾

Е. Кондон, Принстон

1. ВВЕДЕНИЕ

Оптической вращающей способностью называется способность среды вращать плоскость поляризации проходящего через нее линейно поляризованного света. Впервые это явление было открыто Араго в 1811 г. Араго нашел, что кварц обладает способностью вращения в направлении оптической оси, т. е. в направлении, вдоль которого нет обычного двойного лучепреломления.

Направление вращения находится в определенном отношении к направлению распространения света; так, если свет проходит через одну и ту же среду в двух взаимно противоположных направлениях, — как если бы он возвращался через активную среду при отражении зеркалом, — вращение равно нулю. Говорят, что вещество обладает положительной вращающей способностью, если плоскость поляризации поворачивается по часовой стрелке с точки зрения наблюдателя, в глаз которого падает луч света. Вращение пропорционально толщине слоя проходимой активной среды, и вращающая способность определяется как угол поворота плоскости поляризации на единицу длины пути в среде.

Явление оптической активности жидкостей было открыто Био¹⁾. Поскольку здесь нет предпочтительной ориентации молекул, эффект следует приписать структурным особенностям отдельных молекул. Современная теория, связывающая это свойство жидкостей со структурной отдельности молекул, является предметом настоящей статьи²⁾.

Условно вращающая способность среды выражается в градусах на дециметр. Эта величина обозначается буквой φ . В системе CGS она измеряется в радианах на сантиметр; очевидно, что для перевода

¹⁾ Reviews of Modern Physics, октябрь 1937. Перевод М. В. Волькенштейна и Н. И. Поляковой.

²⁾ Книга Лаури²⁾, „Оптическая вращающая способность“, содержит очень подробный обзор экспериментальной и эмпирической стороны вопроса. В нашей статье кратко изложены основные принципы, а главное внимание обращено на применение теории дисперсии для объяснения рассматриваемого явления.

величины, выраженной в градусах на дециметр, в величину, выраженную в радианах на сантиметр, ее надо умножить на $\frac{\pi}{1800}$.

Общепотребительна также другая мера вращающей способности, называемая удельным вращением. Это — вращающая способность, деленная на плотность активной среды в граммах на кубический сантиметр. Она обозначается через $[\varphi]$. В экспериментальной литературе обе указанные величины более принято обозначать соответственно α и $[\alpha]$, но в настоящей статье мы отказываемся от этого обозначения, чтобы сохранить букву α для молекулярной поляризуемости, поскольку это также вполне установившееся и общепотребительное обозначение.

Наконец, применяется еще одна мера вращающей способности, называемая молекулярной вращающей способностью. Она определяется как удельная вращающая способность $[\varphi]$, выраженная в градусах/дециметр на g/m^3 , умноженная на одну сотую молекулярного веса, и обозначается через $[M]$. Таким образом

$$[M] = \frac{[\varphi]}{100}, \quad [\varphi] = \frac{\varphi}{\rho} \quad (1)$$

где ρ — плотность, а M — молекулярный вес.

В теоретических формулах часто встречается комбинация $\frac{\varphi M}{\rho}$ где φ — вращающая способность в радианах на сантиметр. Удобно помнить соотношение

$$\frac{\varphi M}{\rho} = \frac{\pi}{18} [M]. \quad (2)$$

Основной особенностью распространения света в оптически активной среде, особенностью, вызывающей вращение плоскости поляризации, является круговое двойное преломление. Оно было открыто Френелем³. Вещество называется двоякопреломляющим, если в данном направлении фазовая скорость распространения световых волн различна для двух различных состояний поляризации. В случае оптически активного вещества скорость различна для волн, поляризованных по кругу вправо и влево.

Хотя работа Френеля появилась гораздо раньше электромагнитной теории света, но нам удобно вести наше рассмотрение сразу в терминах современной теории. В электромагнитной теории имеются два вектора, связанных с волной и перпендикулярных направлению распространения света. Это вектор электрической индукции \mathbf{D} и вектор магнитной индукции \mathbf{B} . Пусть волна распространяется в направлении единичного вектора \mathbf{k} со скоростью $\frac{c}{n}$, где n — показатель преломления. Если мы введем единичные вектора \mathbf{i} и \mathbf{j} , взаимно ортогональные и ортогональные к вектору \mathbf{k} , таким образом, чтобы вектора \mathbf{i} , \mathbf{j} , \mathbf{k} образовали правую систему координат,

то \mathbf{D} и \mathbf{B} могут быть написаны следующим образом:

$$\mathbf{D} = R \{ \mathbf{D}_0 e^{i\psi} \}; \quad \mathbf{B} = R \{ \mathbf{B}_0 e^{i\psi} \};$$

$$\psi = 2\pi\nu \left(t - \frac{n}{c} \mathbf{k} \cdot \mathbf{r} \right); \quad (3)$$

где \mathbf{D}_0 и \mathbf{B}_0 — постоянные вектора, выражаемые через i и j , а ψ — фаза волны в момент t в точке \mathbf{r} , причем предполагается, что ν — частота волны. Символ $R\{ \}$ означает, что надо взять действительную часть комплексного выражения.

Для волны, поляризованной вправо по кругу, постоянная амплитуда должна иметь вид постоянной, умноженной на $(i + ij)$, например $D(i + ij)$; взяв действительную часть от этого выражения, мы получим

$$D(i \cos \psi - j \sin \psi).$$

Когда $\psi = 0$, вектор \mathbf{D} параллелен i ; с течением времени ψ возрастает и вектор \mathbf{D} вращается по часовой стрелке с точки зрения наблюдателя, смотрящего по направлению $-\mathbf{k}$, т. е. таким образом, что свет падает в его глаз. Аналогично волна, поляризованная по кругу влево, представится константой, умноженной на $(i - ij)$.

Полученные формулы выражают тот факт, что свет, поляризованный по кругу, можно рассматривать как наложение двух линейно поляризованных волн. Множитель i в выражении $(i + ij)$ можно

представить в форме $e^{\frac{i\pi}{2}}$, откуда ясно, что фаза линейно поляризованной компоненты вдоль j на четверть периода опережает линейно поляризованную составляющую вдоль i . Аналогично, в волне с левой круговой поляризацией компонента, вдоль j на четверть периода отстает от компоненты вдоль i .

Линейно поляризованный свет также можно рассматривать как результат наложения двух волн, поляризованных по кругу. Рассмотрим волну, полученную от наложения волны, поляризованной по кругу вправо с фазой $e^{i\delta}$, и волны, поляризованной по кругу влево с фазой $e^{-i\delta}$. Выражение для \mathbf{D} принимает форму

$$\mathbf{D} \approx R \{ (i + ij) e^{i\delta} + (i - ij) e^{-i\delta} \} =$$

$$= 2(i \cos \delta - j \sin \delta). \quad (4)$$

Для $\delta = 0$ это выражение представляет линейно поляризованную волну, плоскость поляризации которой определяется вектором i , а для $\delta > 0$ плоскость поляризации поворачивается по часовой стрелке на угол δ вокруг оси i .

Предположим теперь, что среда имеет различные показатели преломления для волн с правой и левой круговой поляризацией; обозначим эти показатели преломления соответственно через n_r и n_l . Пусть свет входит в среду через плоскость $\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} = 0$ и покидает

ее через плоскость $\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} = d$, где d — длина проходимого им пути. Предположим, далее, что входящий свет линейно поляризован в направлении \mathbf{i} . На плоскости, через которую свет выходит из среды, фазы обеих компонент будут

$$\psi_r = 2\pi\nu \left(t - \frac{n_r d}{c} \right),$$

$$\psi_l = 2\pi\nu \left(t - \frac{n_l d}{c} \right),$$

так что мы можем написать

$$(\psi_r \psi_l) = \psi \pm \delta,$$

где

$$\psi = 2\pi\nu \left(t - \frac{1}{2} \frac{(n_r + n_l) d}{c} \right)$$

есть фаза, соответствующая среднему показателю преломления, и величина

$$\delta = \pi(n_l - n_r) \frac{d}{\lambda}; \quad \left(\lambda = \frac{c}{\nu} \right) \quad (5)$$

возникает вследствие разности обоих показателей преломления.

Но, как мы видели, опережение на фазу δ правой и отставание на фазу δ левой компоненты дает при наложении линейно поляризованный свет, плоскость поляризации которого повернута на угол δ . Поэтому вращение на единицу длины пути будет $\frac{\delta}{d}$, и вращающая способность φ выразится непосредственно через разность двух показателей преломления

$$\varphi = \frac{\pi}{\lambda} (n_l - n_r). \quad (6)$$

Если в этом уравнении φ выражено в градусах/дециметр, то λ — длина волны в пустоте должна быть выражена в дециметрах, и $\pi = 180$.

Поскольку λ очень мало сравнительно с макроскопическими значениями d , величина $\frac{d}{\lambda}$ в формуле (5) должна быть много больше единицы. Поэтому мы имеем значительное вращение, несмотря на то, что величина $(n_l - n_r)$ мала по сравнению с единицей. Следует помнить, что знак вращения определяется той из компонент, поляризованных по кругу, которая движется более быстро.

Мы видели, что оптическая активность является косвенным результатом разности скоростей распространения волн, поляризованных по кругу вправо и влево. Аналогично этому существует

эффект, называемый циркулярным дихроизмом, происходящий благодаря различию поглощения этих двух родов волн. Этот эффект был открыт Коттоном⁴ в 1896 г. Хорошо известно, что в случае обычного преломления преломляющая способность тесно связана с полосами поглощения, интенсивные полосы поглощения дают большую преломляющую способность. В случае оптически активных жидкостей разность $n_l - n_r$ — порядка нескольких миллионных долей. Обычная связь между преломлением и поглощением заставляет предполагать, что в коэффициентах поглощения не может быть разности большего порядка.

Ввиду трудности измерения интенсивности нельзя ожидать, что такая малая разность в поглощении будет обнаружена при отдельном измерении каждого из двух видов, поляризованных по кругу волн.

Вместо этого следует обратиться к рассмотрению дифференциального эффекта, происходящего вследствие разности двух коэффициентов поглощения. Для этого надо изучить распространение линейно поляризованной волны в поглощающей среде. Пусть ϵ_l и ϵ_r будут коэффициенты поглощения для волны, поляризованных по кругу вправо и влево; напишем

$$(\epsilon_l, \epsilon_r) = \epsilon \pm \epsilon', \quad (7)$$

где ϵ есть средний коэффициент поглощения, а ϵ' — полуразность ϵ_l и ϵ_r . Тогда, поскольку интенсивность света пропорциональна D^2 , амплитуда D будет убывать по экспоненциальному закону благодаря

наличию множителей $e^{-\frac{\epsilon_r d}{2}}$ и $e^{-\frac{\epsilon_l d}{2}}$ соответственно для волн, поляризованных по кругу вправо и влево после прохождения слоя среды толщины d . Следовательно, обе компоненты, которые вначале соединяются, давая линейно поляризованную волну, после прохождения через среду обладают неравными амплитудами. В результате они снова соединяются и дают эллиптически поляризованный свет, эллиптичность которого связана с разностью обоих коэффициентов поглощения.

Каждая амплитуда уменьшается общим множителем $e^{-\frac{\epsilon d}{2}}$, соответствующим среднему коэффициенту поглощения, но после прохождения через толщу d амплитуда в добавление к этому множителю дается формулой

$$e^{\frac{\epsilon' d}{2}} (1 + ij) e^{i\delta} + e^{-\frac{\epsilon' d}{2}} (1 - ij) e^{-i\delta}.$$

Обозначая $i(\delta)$ и $j(\delta)$ единичные вектора, полученные при повороте векторов i и j на угол δ по часовой стрелке, это выражение можно написать в виде

$$i(\delta) \cosh \frac{\epsilon' d}{2} + ij(\delta) \sinh \frac{\epsilon' d}{2}. \quad (8)$$

Для $\epsilon > 0$ эта формула представляет волну, эллиптически-поляризованную вправо, максимальная амплитуда которой повернута на угол δ от первоначального направления линейной поляризации. Эллиптичность измеряется углом Ψ , тангенс которого равен отношению минимальной амплитуды к максимальной, т. е.

$$\operatorname{tg} \Psi = \operatorname{tgh} \frac{\epsilon' d}{2}, \quad (9)$$

если мы условимся называть эллиптичность положительной для волны, поляризованной по эллипсу вправо, и отрицательной—для волны, поляризованной влево.

Наблюдаемое явление, известное под названием циркулярного дихроизма, состоит в появлении эллиптической поляризации, когда линейно поляризованный свет частично поглощается при прохождении через активную среду. Ввиду того что ϵ' мало по сравнению с ϵ и что мы должны выбирать d таким образом, чтобы $\epsilon' d$ не было слишком большим для того, чтобы получить значительное количество проходящего света, всегда должно быть $\epsilon' d \ll 1$ и поэтому

$$\Psi = \frac{1}{2} \epsilon' d = \frac{1}{4} (\epsilon_l - \epsilon_n) d. \quad (10)$$

Таким образом эллиптичность пропорциональна толщине d . Брюа⁵ показал, что относительная ошибка в измерении δ и Ψ будет минимальной, когда выбрана такая толщина вещества, что амплитуда уменьшается множителем e^{-1} , т. е. энергия уменьшается фактором e^{-2} , т. е. уменьшается до 13,5% своей первоначальной величины.

2. ЭЛЕКТРОМАГНИТНАЯ ТЕОРИЯ

После общего введения, данного в предыдущем разделе, обратимся к обобщению обычной элементарной теории света с целью дать объяснение кругового двойного преломления.

Исходным пунктом являются, конечно, уравнения Максвелла

$$\left. \begin{aligned} \operatorname{div} \mathbf{D} &= 0, & \operatorname{div} \mathbf{B} &= 0, \\ \operatorname{rot} \mathbf{E} &= -\frac{1}{c} \dot{\mathbf{B}}, & \operatorname{rot} \mathbf{H} &= \frac{1}{c} \dot{\mathbf{D}}, \\ \mathbf{D} &= \mathbf{E} + 4\pi \mathbf{P}, & \mathbf{B} &= \mathbf{H} + 4\pi \mathbf{I}. \end{aligned} \right\} \quad (11)$$

Свойства среды полностью находят свое выражение в \mathbf{P} —электрическом моменте на единицу объема и в \mathbf{I} —магнитном моменте на единицу объема. Теория распространения волн, лежащая в основе всех дисперсионных эффектов, требует в дополнение к уравнениям (11) еще установления связи между \mathbf{P} и \mathbf{I} , с одной стороны, и \mathbf{E} и \mathbf{H} , с другой. Эта связь может быть получена последовательным применением электродинамики к детализированной модели среды.

Простая теория изотропных сред дает нам

$$\mathbf{P} = \chi \mathbf{E}, \quad \mathbf{I} = \chi' \mathbf{H},$$

где χ и χ' — скаляры. Тогда

$$\left. \begin{aligned} \mathbf{D} &= (1 + 4\pi\chi) \mathbf{E} = \epsilon \mathbf{E}, \\ \mathbf{B} &= (1 + 4\pi\chi') \mathbf{H} = \mu \mathbf{H}, \end{aligned} \right\} \quad (12)$$

где ϵ и μ — соответственно диэлектрическая постоянная и магнитная проницаемость. Из этого простого соотношения вытекает, как известно, распространение волн с показателем преломления, определяемым формулой $n^2 = \epsilon\mu$. Как правило, если исключить сильно магнитные тела, $\chi' \approx 10^{-4} \chi$, так что, вообще говоря, можно писать $n^2 = \epsilon$.

Кристаллооптика, поскольку дело идет об обычном двойном преломлении, дается как обобщение, в котором χ и χ' заменены тензорами, хотя обычно пренебрегают χ' по сравнению с χ и считают преломление, вызванным только электрической поляризацией.

Чтобы создать теорию оптической активности, нам нужен другой ряд обобщения материальных соотношений. Оказывается, главное в том, что имеется часть \mathbf{P} , пропорциональная $\dot{\mathbf{B}}$, и часть \mathbf{I} , пропорциональная $\dot{\mathbf{D}}$. Предположим на мгновение, что мы имеем молекулярную теорию, приводящую к соотношениям вида

$$\left. \begin{aligned} \mathbf{D} &= \epsilon \mathbf{E} - g \dot{\mathbf{H}}, & \mathbf{E} &= \frac{1}{\epsilon} \mathbf{D} + \frac{1}{\epsilon} g \dot{\mathbf{B}}, \\ \mathbf{B} &= \mathbf{H} + g \dot{\mathbf{E}}, & \mathbf{H} &= \mathbf{B} - \frac{1}{\epsilon} g \dot{\mathbf{D}}, \end{aligned} \right\} \quad (13)$$

и постараемся найти решения уравнений Максвелла, используя эти соотношения. Каждый вектор можно рассматривать как постоянную амплитуду, умноженную на $e^{i\psi}$, где ψ есть фаза, как в формуле (3). Уравнения $\text{div } \mathbf{D} = 0$ и $\text{div } \mathbf{B} = 0$ дают $\mathbf{k} \cdot \mathbf{D} = 0$ и $\mathbf{k} \cdot \mathbf{B} = 0$; следовательно, \mathbf{D} и \mathbf{B} перпендикулярны к направлению распространения света.

Далее, рассмотрим роторные уравнения. Они дают

$$\begin{aligned} nk \times \mathbf{E} &= \mathbf{B}, \\ nk \times \mathbf{H} &= -\mathbf{D}, \end{aligned}$$

а материальные соотношения (13) дают

$$\begin{aligned} \mathbf{E} &= \frac{1}{\epsilon} \mathbf{D} + i\gamma \mathbf{B}, \\ \mathbf{H} &= \mathbf{B} - i\gamma \mathbf{D}, \end{aligned}$$

где

$$\gamma = 2\pi\nu g \frac{1}{c}.$$

С помощью этих соотношений мы можем исключить \mathbf{E} и \mathbf{H} из уравнений для роторов и получим

$$\begin{aligned} n \left(\frac{1}{\varepsilon} \mathbf{k} \times \mathbf{D} + i\gamma \mathbf{k} \times \mathbf{B} \right) &= \mathbf{B}, \\ n \left(-i\gamma \mathbf{k} \times \mathbf{D} + \mathbf{k} \times \mathbf{B} \right) &= -\mathbf{D}. \end{aligned}$$

Выразив эти уравнения в скалярной форме через две компоненты \mathbf{B} и \mathbf{D} , мы получим четыре однородных уравнения для четырех неизвестных компонент. Чтобы они были совместны, детерминант из их коэффициентов должен быть равен нулю. Это условие дает нам уравнение для n , причем корни его дают возможные значения для показателя преломления. Написав

$$\begin{aligned} \mathbf{D} &= D_1 \mathbf{i} + D_2 \mathbf{j}, \\ \mathbf{B} &= B_1 \mathbf{i} + B_2 \mathbf{j}, \end{aligned}$$

мы получим уравнения

$$\begin{aligned} -n \left(\frac{1}{\varepsilon} D_2 + i\gamma B_2 \right) &= B_1, & n (i\gamma D_2 - B_2) &= -D_1, \\ n \left(\frac{1}{\varepsilon} D_1 + i\gamma B_1 \right) &= B_2, & n (-i\gamma D_1 + B_1) &= -D_2. \end{aligned}$$

Допустимые значения показателя преломления определяются выражением

$$n^{-2} = \left(\varepsilon^{-\frac{1}{2}} \pm \gamma \right)^2. \quad (14)$$

Оба отрицательных корня соответствуют распространению в направлении $-\mathbf{k}$ и не представляют интереса. Два положительных корня дают показатели для распространения волн в направлении $+\mathbf{k}$. Как легко видеть, корень с положительным знаком γ соответствует решению для \mathbf{D} и \mathbf{B} , дающему волну, поляризованную по кругу вправо; другой корень дает левую циркулярную поляризацию. Поскольку γ есть величина малая по сравнению с единицей, отсюда следует, что

$$\left. \begin{aligned} n_r &= \varepsilon^{\frac{1}{2}} - 2\pi\nu g, \\ n_l &= \varepsilon^{\frac{1}{2}} + 2\pi\nu g. \end{aligned} \right\} \quad (15)$$

Этот результат в соединении с (6) дает следующую связь между вращающей способностью среды и параметром g , введенным в (13):

$$\varphi = \left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)^2 cg. \quad (16)$$

Следующий вопрос состоит в том, каков должен быть характер реакции отдельных молекул на поле, создаваемое световыми волнами, чтобы появились соответствующие члены в макроскопических уравнениях поля типа (13). Эффективное электрическое поле, действующее на молекулу, есть не только вектор \mathbf{E} из макроскопической теории поля, но также среднее поле, создаваемое соседними молекулами. Лоренц⁶ показал, что для среды, в которой молекулы распределены хаотически, мы должны считать эффективное поле равным

$$\mathbf{E}' = \mathbf{E} + \frac{4\pi}{3} \mathbf{P}. \quad (17)$$

Аналогичные соображения справедливы в принципе для магнитного поля, но поскольку интенсивность намагничивания среды практически ничтожна по сравнению с \mathbf{H} , можно этого не рассматривать.

Предположим теперь, что теория реакции отдельных молекул на внешнее поле дает формулы

$$\left. \begin{aligned} \mathbf{p} &= \alpha \mathbf{E}' - \frac{\beta}{c} \dot{\mathbf{H}}, \\ \mathbf{m} &= + \frac{\beta}{c} \dot{\mathbf{E}}', \end{aligned} \right\} \quad (18)$$

где \mathbf{p} есть индуцированный электрический момент, а \mathbf{m} — индуцированный магнитный момент. Основное здесь — введение члена, содержащего параметр β . Здесь α — обычный член поляризуемости, дающий индуцированный электрический момент, пропорциональный приложенному электрическому полю.

Полные электрический и магнитный моменты единицы объема будут

$$\mathbf{P} = N_1 \mathbf{p}, \quad \mathbf{I} = N_1 \mathbf{m}, \quad (19)$$

где N_1 есть число молекул в единице объема. В том случае, когда среда представляет собой простую смесь различных видов молекул, должны существовать различные коэффициенты α_i и β_i для каждого вида. Тогда \mathbf{P} и \mathbf{I} даются суммой членов — по одному члену для каждого вида молекул, причем каждое \mathbf{P}_i и \mathbf{m}_i умножено на соответствующее N_i — число молекул данного вида в единице объема.

Комбинируя (19), (18) и (17), легко видеть, что предположительные соотношения между \mathbf{D} и \mathbf{V} , с одной стороны, и между \mathbf{E} и \mathbf{H} ,

с другой, будут те, которые даны в (13). Новым результатом является связь между индивидуальными молекулярными параметрами α и β и молекулярными параметрами ϵ и g ; эта связь называется следующей:

$$\frac{4\pi N_1 \alpha}{3} = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2}, \quad (20)$$

как это хорошо известно из обычной теории дисперсии; кроме того, имеем аналогичное выражение для параметра вращения g

$$\frac{4\pi N_1 \beta}{3c} = \frac{g}{\epsilon + 2}. \quad (21)$$

Применяя известное выражение $n^2 = \epsilon$, где n — средний показатель преломления, и комбинируя (21) с (16), мы приходим к формуле, дающей непосредственную связь между вращающей способностью и молекулярным параметром β

$$\varphi = \frac{16\pi^3 N_1 \beta}{\lambda^2} \cdot \frac{n^2 + 2}{3}. \quad (22)$$

Это — основной результат электромагнитной теории, связывающей активность среды с параметром β . Этот параметр должен найти свое объяснение в терминах детализированной молекулярной теории, как мы это увидим в последующих разделах.

Из определения β формулами (18) мы видим, что молекулы с неисчезающим β обладает тем свойством, что возрастающее электрическое поле вызывает в них магнитный момент, а возрастающее магнитное поле вызывает электрический момент. Постараемся наглядно объяснить этот процесс.

Основной эффект, наблюдаемый при помещении молекулы в электрическое поле, есть эффект, измеряемый поляризуемостью α ; положительные заряды смещаются в направлении E , а отрицательные заряды — в противоположном направлении, причем смещение пропорционально силе поля. В результате в молекуле индуцируется дипольный момент. Если электрическое поле возрастает, заряды движутся таким образом, чтобы возрастал и дипольный момент. Предположим теперь, что молекулярная структура такова, что эти движущиеся заряды не могут перейти непосредственно от своего начального к своему конечному положению, но должны двигаться по (до некоторой степени) спиральным траекториям, так что существует круговая компонента движения вокруг E , сопровождающая общее поступательное движение по направлению E .

Токи, связанные с круговой компонентой движения, вызывают магнитный момент, пропорциональный величине E и имеющий то же направление, что и E . Таково наглядное описание то о механизма, который создает член, содержащий β в уравнении для индуцированного магнитного момента.

Соответственно, предположим, что молекула находится в переменном магнитном поле. Переменный поток через молекулу вызывает индуцированные токи в молекуле, т. е. индуцирует поток зарядов вокруг оси \dot{H} , в направлении, определяемом правилом Ленца. Те же самые условия, которые раньше вызывали круговое движение, сопровождающее общее смещение, теперь вызовут смещение положительных зарядов в одном направлении, а отрицательных — в другом, следуя индуцированным круговым токам. Таким образом здесь мы получим разделение положительных и отрицательных зарядов в результате действия индуцированных токов. Таково наглядное описание возникновения электрического момента в переменном магнитном поле; знак минус относится к другому эффекту и является простым следствием правила Ленца для индуцированных токов.

Здесь следует подчеркнуть, что наглядное описание можно с таким же успехом построить иначе. Именно в уравнениях Максвелла переменное электрическое поле неизменно связано с неоднородностью магнитного поля. Поэтому не имеет смысла ставить вопрос о том, „чем вызывается“ магнитный момент, который мы формально и наглядно связали с электрическим полем, — „вызывается“ ли он в действительности переменным электрическим полем или неоднородностями магнитного поля? Аналогичное замечание справедливо, конечно, и для электрического момента, связанного нами с переменным магнитным полем.

При написании настоящего раздела нам казалось целесообразным поместить все ссылки на оригинальные работы в конце. Не имеет смысла давать полной истории вопроса, так как это приведет нас к феноменологической старой теории света, построенной на теории упругости, теории света, которая в настоящее время имеет лишь антикварный интерес. Повидимому, первая теория того же типа, что и изложенная в настоящем разделе, принадлежит Гиббсу⁷. Из других исследователей, которые пытались применить электромагнитную теорию к проблеме оптической активности, назовем Друде⁸, Лоренца⁹ и Ливенса¹⁰.

3. ПАРАМЕТР β И ВРАЩАТЕЛЬНАЯ ДИСПЕРСИЯ

В следующем разделе мы займемся изложением квантово-механической теории дисперсии в той ее форме, которая включает теорию параметра β . Но предварительно интересно рассмотреть опытные данные в связи с теорией.

Будет показано, что β дается формулой

$$\beta_a = \frac{c}{3\pi h} \sum_b \frac{R_{ba}}{v_{ba}^2 - v^2}. \quad (23)$$

Здесь β_a есть значение β , присущее молекулам в квантовом состоянии a , v_{ba} есть частота поглощенного света при перескоке $a \rightarrow b$

и, наконец, R_{ba} — константа, характеризующая данную отдельную линию поглощения. Величину R_{ba} мы назовем силой вращения линии ν_{ba} .

Пусть молекулы распределены по различным состояниям в термическом равновесии, соответствующем температуре среды; число молекул в состоянии a на единицу объема есть $N_1(a)$; это число дается формулой распределения Больцмана. Тогда эффективное значение β , применяемое в формуле (22), есть

$$N_1\beta = \sum_a N_1(a)\beta_a. \quad (24)$$

Уравнение (23) для β_a аналогично более известному уравнению для поляризуемости α_a молекул в квантовом состоянии a . Эта формула, данная Крамерсом и Гейзенбергом¹¹, имеет вид

$$\alpha_a = \frac{2}{3\hbar} \sum_b \frac{\nu_{ba} S_{ba}}{\nu_{ba}^2 - \nu^2}, \quad (25)$$

где S_{ba} есть другая характеристика линии ν_{ba} , называемая силой линии¹².

Силу линии не следует смешивать с силой осциллятора, которая является другой мерой интенсивности линии, важной в теории дисперсии. Сила осциллятора обычно обозначается через f_{ba} . Она не имеет размерности и определяется уравнением

$$f_{ba} = \frac{8\pi^2\mu}{3e^2\hbar} \nu_{ba} S_{ba}, \quad (26)$$

где e и μ обозначают заряд и массу электрона.

Выраженная через силу осциллятора формула (25) для поляризуемости принимает вид

$$\alpha_a = \frac{e^2}{4\pi^2\mu} \sum_b \frac{f_{ba}}{\nu_{ba}^2 - \nu^2}. \quad (27)$$

Сила осциллятора удовлетворяет важному правилу суммы,

$$\sum_b f_{ba} = n, \quad (28)$$

которое было открыто независимо друг от друга Томасом и Куном¹³. В (28) буква n обозначает полное число электронов в молекуле. Уравнение (28) справедливо для каждого состояния a молекулы, сумма распространяется на все состояния.

Вместо силы вращения линий Кун ввел другую важную величину для линии, существенную для вращающей способности. Он

называет ее фактором анизотропии линии. В обозначении, принятом здесь, фактор анизотропии Куна g_{ba} есть

$$g_{ba} = \frac{R_{ba}}{S_{ba}}. \quad (29)$$

Как легко видеть, фактор анизотропии есть безразмерное число.

Рассмотрим теперь опытные данные в их связи с этими уравнениями. Когда впервые приступают к изучению оптической активности, то обычно поражает огромное количество накопленных фактов. Но при попытке связать их с теорией оказывается, что только очень немногие данные достаточно полны и могут быть использованы. Во-первых, много измерений было сделано только для одной длины волны, обычно для линий D натрия, что недостаточно для определения констант R_{ba} и ν_{ba} в дисперсионной формуле для β . Этот недостаток был подчеркнут Лаури², чьим усилиям мы в значительной степени обязаны современному стремлению экспериментаторов получить более полные данные о дисперсии. Во-вторых, показатель преломления обычно не измеряется, так что приходится производить оценку множителя $\frac{n^2 + 2}{3}$, входящего в уравнение (22).

Обычно мы можем предположить, что все молекулы находятся в самом низком электронном состоянии, так что не требуется усреднения по всем начальным состояниям, как в (24); в таком случае β_a относится к нормальному электронному состоянию молекулы. Комбинируя (23) и (22), мы получим

$$\frac{\frac{\varphi M}{\rho}}{\frac{1}{3}(n^2 + 2)} = \frac{16 \pi^2 N}{3hc} \sum_b \frac{R_{ba} \nu^2}{\nu_{ba}^2 - \nu^2}, \quad (30)$$

где M есть молекулярный вес, ρ — плотность и N — число Авогадро. В этом уравнении φ обозначает вращение в радиан/сантиметр. Пользуясь формулой (2), мы можем написать (30) как уравнение для молекулярной вращающей способности $[M]$ в соответствующих единицах § 1. В результате получим

$$\frac{[M]}{\frac{1}{3}(n^2 + 2)} = \frac{96 \pi N}{hc} \sum_b \frac{R_{ba} \nu^2}{\nu_{ba}^2 - \nu^2}. \quad (31)$$

У обыкновенной прозрачной жидкости частоты поглощения ν_{ab} находятся в ультрафиолете; в то же время данные опыта относительно величины $[M]$ обычно ограничиваются видимой частью спектра. Поэтому, если в одной и той же части ультрафиолета меется большое количество различных полос поглощения, то этого нельзя обнаружить по данным опыта, относящимся лишь к видимому спектру. Вместо этого все эти частоты объединяют вместе

и образуют один эффективный терм, эффективная частота ν_{ba} которого представляет собой некоторое среднее из отдельных ν_{ba} действительных линий. Эффективная сила вращения R_{ba} представляет сумму отдельных сил вращений. Эта картина хорошо известна из рассмотрения дисперсионной формулы для обычного преломления.

Хороший пример применения формулы (31) и аналогичной ей формулы, о которой только что шла речь, дает нам рассмотрение данных Гунтера¹⁵ для d -вторичного октилового алкоголя. Эти данные имеют то редкое преимущество, что они включают измерения показателя преломления. Данные приведены в табл. 1; они могут быть представлены следующими эмпирическими формулами:

$$n^2 = 1,6913 + \frac{0,313 \lambda^2}{\lambda^2 - 0,0283},$$

$$[\varphi] = \frac{3,14}{\lambda^2 - 0,0283},$$

где λ дано в микронах.

Согласно (31) формулам такого типа, применяемым на практике, должны удовлетворять не $[\varphi]$ и $[M]$, а эти величины, деленные на $\frac{n^2 + 2}{3}$. Но в приведенном примере этот множитель изменяется

с начала и до конца таблицы от 1,34 до 1,36, так что мы, не совершая большой ошибки, можем считать его постоянным и равным 1,35. Молекулярный вес есть $M = 130$, и поэтому, применив эмпирическую формулу Гунтера, мы получим

$$\frac{[M]}{\frac{1}{3}(n^2 + 2)} = \frac{107 \sigma^2}{35,6 - \sigma^2},$$

где σ — волновое число в обратных микронах (10^4 см^{-1}). Поскольку σ пропорционально ν и формула (31) однородна относительно частоты, отсюда следует, что

$$\frac{96 \pi N R_{ba}}{hc} = 107,$$

где R_{ba} — эффективная сила вращения группы ультрафиолетовых полос, эффективное волновое число которых есть $58\,800 \text{ см}^{-1}$,

ТАБЛИЦА 1

Показатель преломления и удельное вращение d -вторичного октилового алкоголя¹⁵

λ	n	$[\varphi]$
6438	1,4238	8,12
5896	1,4256	9,86
5461	1,4273	11,65
5086	1,4292	13,58
4800	1,4311	15,46
4678	1,4320	16,42
4358	1,4349	19,49
4251		20,6
3969		24,2
3790		27,3
3650		29,9

т. е. эффективная длина волны равна 1700 \AA . Комбинация универсальных констант, входящих сюда, есть

$$\frac{96 \pi N}{hc} = 0,943 \cdot 10^{12},$$

и потому эффективная сила вращения, полученная из этих данных,

$$R_{ba} = 1,13 \cdot 10^{-40}.$$

Известно очень мало случаев, когда данные относительно вращательной дисперсии настолько полны, что позволяют провести такого рода вычисления. И даже если это возможно, полученные результаты представляют собой просто результат соединения всех активных полос поглощения в одну эффективную среднюю частоту в ультрафиолете.

Квантово механическая теория, изложенная в следующем параграфе, дает формулу для вращающей силы R_{ba} отдельной линии, выраженную через матричные компоненты невозмущенной молекулы. Так, показано, что

$$R_{ba} = \text{Im} \{ (a | \mathbf{p} | b) \cdot (b | \mathbf{m} | a) \}, \quad (32)$$

где $(a | \mathbf{p} | b)$ и $(b | \mathbf{m} | a)$ обозначают соответственно матричные компоненты электрического и магнитного моментов молекулы, связывающие состояния b и a . Символ $\text{Im} \{ \}$ обозначает „мнимая часть“ в смысле

$$\text{Im} \{ u + iv \} = v,$$

если u и v действительны. Электрический момент молекулы есть

$$\mathbf{p} = \sum e \mathbf{r}_i,$$

где \mathbf{r}_i есть вектор положения i -того электрона. Тогда можно ожидать, что исчезающие матричные компоненты \mathbf{p} будут порядка заряда электрона, помноженного на радиус первой орбиты Бора, a_n , т. е. порядка

$$ea_n = 2,53 \cdot 10^{-18} \text{ CGS.}$$

Аналогично исчезающие матричные компоненты магнитного момента должны быть порядка магнетона Бора или приблизительно

$$\frac{e\hbar}{2\mu c} = 0,92 \cdot 10^{-20} \text{ CGS.}$$

Таким образом по приближительному подсчету следует ожидать, что сила вращения R_{ba} есть величина порядка

$$\frac{ea_n \cdot e\hbar}{2\mu c} = 2,32 \cdot 10^{-38} \text{ CGS,}$$

Найденная величина для октилового алкоголя равна примерно одной двухсотой этого приближенно оцененного значения. Это расхождение вполне понятно, если принять во внимание, что наша оценка была слишком высока по целому ряду причин: а) скалярное произведение двух матричных компонент меньше, чем произведение их величин, так как они обычно не параллельны; б) обычно произведение двух матричных компонент не чисто мнимо, так что, когда мы берем от него мнимую часть, некоторая доля теряется; в) эмпирическое значение есть сумма значений, относящихся к различным полосам поглощения в молекуле, причем одни из этих значений положительны, другие отрицательны, так что сумма нескольких таких термов имеет тенденцию быть меньше, чем средний терм.

Интересно продолжить рассмотрение вышеприведенного примера и разобрать данные относительно показателя преломления так же, как мы это сделали для вращательной дисперсии. Комбинируя (25) и (20), получаем формулу

$$\frac{(n^2-1)\frac{M}{\rho}}{\frac{1}{3}(n^2+2)} = \frac{8\pi N}{3hc} \sum_b \frac{\sigma_{ba} S_{ba}}{\sigma_{ba}^2 - \nu^2}, \quad (33)$$

где σ_{ba} и σ — волновые числа, эквивалентные соответствующим частотам ν_{ab} и ν , а ρ — плотность. Данные по преломлению для октилового алкоголя, уже приведенные выше, дают тогда

$$S_{ba} = 83,7 \cdot 10^{-36} \text{ CGS}$$

для эффективной силы ультрафиолетовых полос поглощения.

В стандартной теории дисперсии формула для S_{ba} , аналогичная (32), есть

$$S_{ba} = |(a|p|b)|^2. \quad (34)$$

Таким образом ожидаемый порядок величины члена S_{ba} будет

$$(ea_H)^2 = 6,40 \cdot 10^{-36} \text{ CGS.}$$

Экспериментальная величина в 13,1 раз больше этой естественной атомной величины, что вполне понятно, так как ни одна из причин, приведенных выше для объяснения малости R_{ba} , здесь неприменима.

Мы закончим рассмотрение нашего примера вычислением эффективных f_{ba} (сила осциллятора) и g_{ba} (фактор анизотропии) для ультрафиолетовых полос, соединенных при 1700 Å. Из (26) мы имеем, вообще говоря,

$$f_{ba} = 4,79 \cdot 10^{29} \sigma_{ba} S_{ba}$$

и, подставляя величины f_{ba} и S_{ba} , получим

$$f_{ba} = 2,36.$$

Это показывает, что переходы более чем одного электрона включены в совокупность полос, которые участвуют в дисперсии по эмпирической формуле, данной Гунтером. Фактор анизотропии Куна для этих полос легко вычислить из (29); он оказывается равен

$$g_{ba} = 1,35 \cdot 10^{-6}.$$

Эта величина типична для величин g_{ba} в случае сильных полос поглощения, для которых f_{ba} имеет порядок единицы.

При рассмотрении нашего примера мы ссылались на то, что вычисленное значение R_{ba} является эффективным значением, представляющим общее участие целой группы полос. Для большей точности предположим, что группа полос представлена одним членом в формуле вращательной дисперсии. Тогда

$$\frac{R_1}{\nu_1^2 - \nu^2} = \sum_b \frac{R_{ba}}{\nu_{ba}^2 - \nu^2}, \quad (35)$$

где равенство имеет место для малых величин ν . Чтобы получить согласие обеих частей в двух первых членах степенных рядов в разложении по ν , мы должны иметь

$$\left. \begin{aligned} \nu_1^{-2} &= \sum \frac{R_{ba}}{\nu_{ba}^4} \div \sum \frac{R_{ba}}{\nu_{ba}^2}, \\ R_1 &= \left(\sum \frac{R_{ba}}{\nu_{ba}^2} \right)^2 \div \sum \frac{R_{ba}}{\nu_{ba}^4}. \end{aligned} \right\} \quad (36)$$

Аналогично, если мы хотим представить целую группу ультрафиолетовых полос обычной дисперсионной формулой с одним обобщенным членом, то, как легко видеть, аналоги для (35) и (36) будут

$$\frac{\nu_1 S_1}{\nu_1^2 - \nu^2} \approx \sum \frac{\nu_{ba} S_{ba}}{\nu_{ba}^2 - \nu^2}, \quad (37)$$

где, чтобы получить согласие в двух первых членах в степенных рядах для частот, мы должны иметь

$$\left. \begin{aligned} \nu_1^{-2} &= \sum \frac{S_{ba}}{\nu_{ba}^3} \div \sum \frac{S_{ba}}{\nu_{ba}}, \\ S_1^2 &= \left(\sum \frac{S_{ba}}{\nu_{ba}} \right)^3 \div \sum \frac{S_{ba}}{\nu_{ba}^3}. \end{aligned} \right\} \quad (38)$$

Поскольку формулы (36) и (38) совершенно различны, нет причин ожидать, что эффективная частота ν_1 в обычной дисперсионной формуле будет та же, что и в формуле вращательной диспер-

сии, даже если отдельные частоты ν_{ba} будут одинаковы. Интересную иллюстрацию этого факта представляют опытные данные, полученные Фолькманом¹⁶. Он нашел, что для лимонена критическая длина волны в формуле с одним членом для преломления есть 998 \AA , в то время как в соответствующей одночленной формуле для вращательной способности та же длина волны равнялась 1878 \AA , т. е. была почти в два раза больше. Это происходит потому, что R_{ba} не все одного знака, и, таким образом, участие различных полос в далеком ультрафиолете ведет к взаимному погашению R_{ba} . В то же время S_{ba} все положительны; таким образом по отношению к преломлению полосы в далеком ультрафиолете эффективны полностью.

Случай этилтарtrato интересен тем, что здесь нужны два члена в формуле для вращательной дисперсии. Опытные данные получены Лаури и Куттером¹⁷ и могут быть представлены следующей эмпирической формулой:

$$[\varphi] = \frac{25,005}{\lambda^2 - 0,03} - \frac{20,678}{\lambda^2 - 0,056},$$

соответствующей полосам поглощения с противоположной вращающей способностью при 1730 \AA и 2360 \AA .

В результате объединенного действия этих двух различных групп полос поглощения вращающая способность этилтарtrato проходит через нуль с переменной знака в окрестности 4520 \AA , хотя в этом месте спектра не существует характеристической частоты молекулы. Данные относительно показателя преломления не приведены, и за неимением лучшего мы просто считаем величину $\frac{n^2 + 2}{3}$, равной 1,30. Производя вычисления совершенно так же, как в предыдущем случае, мы получаем следующие результаты:

Этилтарtrato

$$\begin{aligned} \lambda_1 &= 1730 \text{ \AA}, & \lambda_2 &= 2360 \text{ \AA}, \\ R_1 &= 12,1 \cdot 10^{-40}, & R_2 &= 5,42 \cdot 10^{-40}. \end{aligned}$$

Все критические частоты, входящие в эмпирически найденную формулу для вращательной дисперсии, лежат в ультрафиолете или в видимой части спектра, если вещество поглощает в видимой части. Такие частоты связаны с электронными переходами в молекуле. Все эти соединения обладают инфракрасными спектрами поглощения, соответствующими изменениям в состоянии колебания ядер, и потому возникает вопрос: действительно ли поглощение в инфракрасных частотах участвует во вращающей способности?

На эту тему было проведено множество различных исследований¹⁸, вращающая способность различных веществ была измерена для длин волн вплоть до $2,14 \text{ \mu}$. При этом не было обнаружено

никакой неправильности во вращении, которая могла бы быть связана с инфракрасным поглощением. Это неудивительно, так как мы знаем из обычной теории дисперсии, что участие инфракрасных полос в преломлении в 2000 раз меньше по порядку величины (порядок отношения масс), чем участие электронных полос. Это имеет место даже для основных колебаний, при которых квантовое число изменяется на единицу. Тем более для исследований, которые относились только к инфракрасной области гармоник, где колебательное квантовое число изменяется на 2, что делает действие этих полос исключительно слабым.

4. КВАНТОВАЯ МЕХАНИКА ВРАЩАТЕЛЬНОЙ ДИСПЕРСИИ

Современная разработка проблемы получения параметра β из молекулярной модели началась с независимого открытия Борном, Озееном и Греем¹⁹ в 1915 г. того факта, что вычисление β зависит в основном от принятия в расчет конечного отношения молекулярного диаметра к длине волны света. Другими словами, основным является тот факт, что фаза световой волны различна для различных частей молекулы.

При этом пользовались молекулярной моделью, которая представляла собой пространственное распределение связанных осцилляторов. Это соответствует естественному расширению той формы электронной теории, которая была в то время в ходу. Более или менее независимо от этой работы та же самая точка зрения была развита Томсоном, де-Маллеманом и Бойсом²⁰. Кун²¹ также значительно способствовал разрешению этой проблемы подробным рассмотрением наиболее простого частного случая модели связанных осцилляторов, обладающей оптической активностью. Его работа на эту тему сыграла большую роль для современного развития вопроса.

Вычисление β на основе квантовой механики впервые было проведено Розенфельдом²². Его вычисления приводят к формулам (23) и (32), разобранным в предыдущих разделах. Эта работа, безусловно, дает приближение, гораздо лучшее, чем прежняя модель связанных осцилляторов, так что можно надеяться, что дальнейшая работа будет построена на квантово-механической теории, а не на дальнейшем изучении модели связанных осцилляторов.

Перейдем теперь к изложению квантово-механической теории β , причем будем следовать в основном работам Розенфельда, отходя от них лишь в некоторых деталях вычислений.

Читатели, которых не интересуют детали квантово-механических вычислений, с удовольствием пропустят оставшуюся часть настоящего раздела, так как все, что будет выполнено, представляет собой лишь развитие уравнений (23) и (32).

Поля световой волны, распространяющейся в направлении единичного вектора \mathbf{k} , могут быть получены из вектор-потенциала \mathbf{A} .

$$\mathbf{A} = R \left\{ \mathbf{A} e^{\frac{i \left(t - \frac{\mathbf{k} \mathbf{r}}{c} \right) E}{\hbar}} \right\} \quad (39)$$

Здесь $E = \hbar \nu$ представляет квант энергии, связанный с волной. Электрический и магнитный вектора волны даются формулами

$$\left. \begin{aligned} \mathbf{E} &= -\frac{A}{c} = -\frac{E}{\hbar c} R \left\{ i \mathbf{A} e^+ \right\}, \\ \mathbf{H} &= \text{rot } \mathbf{A} = -\frac{E}{\hbar c} R \left\{ i \mathbf{k} \times \mathbf{A} e^+ \right\}, \end{aligned} \right\} \quad (40)$$

где степени e те же самые, что и в (39).

Мы можем пренебречь непосредственным взаимодействием атомных ядер в молекуле со световой волной вследствие их сравнительно большой массы. Итак, взаимодействие дает возмущающий член

$$\mathbf{H} = -\frac{e}{mc} \sum_i \left[\mathbf{p}_i \cdot \mathbf{A}_i + \mathbf{S}_i \cdot (\text{rot } \mathbf{A})_i \right]. \quad (41)$$

Здесь $\frac{e}{mc}$ относится к заряду и массе электрона, а индекс i при \mathbf{A} и $\text{rot } \mathbf{A}$ обозначает, что они взяты для местоположения i -того электрона.

Мы должны установить, каково влияние возмущающего действия световой волны на молекулу в особом состоянии, характеризуемом квантовыми числами a . Для возмущающей волновой функции мы можем написать

$$\Psi = \psi(a) e^{-\frac{i W_a t}{\hbar}} + \psi_1(a), \quad (42)$$

где $\psi_1(a)$ должна быть определена из динамического уравнения квантовой механики

$$i \hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = (H_0 + H) \Psi, \quad (43)$$

где H_0 — гамильтониан для невозмущенной молекулы. Это дает следующие уравнения для $\psi_1(a)$:

$$\left(H_0 - i \hbar \frac{\partial}{\partial t} \right) \psi_1(a) = -H \psi(a) e^{-\frac{i W_a t}{\hbar}}. \quad (44)$$

Это уравнение решается обычным способом. Правая часть разла-

гается на члены, содержащие невозмущенные волновые функции:

$$\begin{aligned}
 -H\psi(a) e^{-\frac{iW_a t}{\hbar}} = \frac{1}{2} \sum_b \psi(b) [(b|H_+|a) e^{-\frac{i(E-W_a)t}{\hbar}} + \\
 + (b|H_-|a) e^{-\frac{i(E+W_a)t}{\hbar}}], \quad (45)
 \end{aligned}$$

где коэффициенты

$$\begin{aligned}
 (b|H_{\pm}|a) = \frac{e}{mc} \left\{ \bar{\psi}(b) \left(\sum_i \mathbf{p}_i e^{\mp \frac{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{E}}{\hbar c}} \right) \psi(a) \cdot \mathbf{A} \mp \right. \\
 \left. \mp \frac{iE}{\hbar c} \bar{\psi}(b) \left(\sum_i \mathbf{S}_i \right) \psi(a) \cdot (\mathbf{k} \times \mathbf{A}) \right\}. \quad (46)
 \end{aligned}$$

Здесь необходимо помнить, что \bar{A} стоит на месте A , когда берется нижний знак, и, кроме того, мы пренебрегаем множителем запаздывания в малом спиновом члене во второй строке. В (46) также подразумевается интегрирование волновых функций по пространству конфигурации молекулы.

Если мы теперь развернем множитель запаздывания и оставим только два первых члена, то после некоторых несложных преобразований получим

$$\begin{aligned}
 (b|H_{\pm}|a) = \frac{i}{\hbar c} W_{ba} (b|\mathbf{p}|a) \cdot \mathbf{A} \pm \\
 \pm \frac{EW_{ba}}{2\hbar^2 c^2} (b|\mathbf{N}|a) \cdot \mathbf{A} \mp \frac{iF}{\hbar c} (b|\mathbf{m}|a) \cdot (\mathbf{k} \times \mathbf{A}), \quad (47)
 \end{aligned}$$

где, как и выше, \bar{A} следует писать вместо A , когда берется нижний знак. В (47) были введены следующие сокращения:

$$\left. \begin{aligned}
 W_{ba} = W_b - W_a; \quad \mathbf{p} = e \sum_i \mathbf{r}_i \\
 \mathbf{N} = e \sum_i \mathbf{r}_i \mathbf{r}_i; \quad \mathbf{m} = \frac{e}{2mc} \sum_i (\mathbf{r}_i \times \mathbf{p}_i + 2\mathbf{S}_i). \quad (48)
 \end{aligned} \right\}$$

Таким образом, \mathbf{p} , \mathbf{N} и \mathbf{m} являются соответственно электронными частями электрического дипольного момента, электрического квадрупольного момента и магнитного момента молекулы.

Члены электрического квадрупольного момента не вводят нового типа распространения света в среде. Они дают лишь небольшую поправку, порядка нескольких миллионных долей, для обычного соотношения между средним показателем преломления и электри-

ческим дипольным моментом, и, таким образом, в дальнейшем мы будем ими пренебрегать. Поэтому в дальнейших вычислениях при использовании уравнения (47) члены с N можно просто отбрасывать.

Следуя обычной процедуре, затем производят разложение $\psi(a)$ по невозмущенным волновым функциям и определяют коэффициенты в разложении, приравнявая коэффициенты обеих частей в (44). Окончательная формула для $\psi_1(a)$ имеет вид

$$\psi_1(a) = \frac{1}{2} \sum_b \psi(b) \left[\frac{(b|H_+|a)}{W_{ba} + E} e^{\frac{i(E-W_a)t}{\hbar}} + \frac{(b|H_-|a)}{W_{ba} - E} e^{-\frac{i(E+W_a)t}{\hbar}} \right]. \quad (49)$$

Поправка первого порядка к диагональным матричным элементам любой наблюдаемой F , относящейся к атомам в данном состоянии a , будет тогда

$$2R \left\{ \bar{\psi}(a) F \psi_1(a) e^{\frac{iW_a t}{\hbar}} \right\} = R \cdot \sum_b \left\{ \frac{(a|F|b)(b|H_+|a)}{W_{ba} + E} e^{\frac{iEt}{\hbar}} + \frac{(a|F|b)(b|H_-|a)}{W_{ba} - E} e^{-\frac{iEt}{\hbar}} \right\}. \quad (50)$$

Для нас важны частные случаи (50), когда значения (47) применяются для $(b|H_{\pm}|a)$ и F отождествлено с p и m . Если мы обозначим индуцированные значения p и m через p_1 и m_1 , то получим

$$p_1 = \sum_b R \left\{ \frac{(a|p|b)(b|H_+|a)}{W_{ba} + E} e^{\frac{iEt}{\hbar}} + \frac{(a|p|b)(b|H_-|a)}{W_{ba} - E} e^{-\frac{iEt}{\hbar}} \right\} \quad (51)$$

и аналогичное выражение для m_1 . Подставляя выражения (47) и пренебрегая квадрупольными членами, как уже было указано, мы можем написать

$$p_1 = 2 \sum_b R \left\{ \frac{W_{ba}}{W_{ba}^2 - E^2} (a|p|b)(b|p|a) \cdot E + i \frac{\hbar W_{ba}^2}{W_{ba}^2 - E^2} (a|p|b)(b|p|a) \cdot \dot{E} + \frac{W_{ba}}{W_{ba}^2 - E^2} (a|p|b)(b|m|a) \cdot H + i \frac{\hbar}{W_{ba}^2 - E^2} (a|p|b)(b|m|a) \cdot \dot{H} \right\}. \quad (52)$$

и соответствующее выражение для m_1 принимает вид

$$m_1 = 2 \sum_b R \left\{ \frac{W_{ba}}{W_{ba}^2 - E^2} (a | m | b) (b | p | a) E + \right. \\ \left. + i \frac{W_{ba}}{W_{ba}^2 - E^2} (a | m | b) (b | p | a) \cdot \dot{E} \right\}. \quad (53)$$

Каждое из этих выражений содержит член, включающий

$$\frac{W_{ba}}{E^2} = E^{-2} + \frac{1}{W_{ba} - E^2}.$$

Доля p_1 , выраженная через E^{-2} , может быть написана в виде

$$R \left\{ \frac{2i\hbar}{E^2} \sum_b (a | p | b) (b | p | a) \cdot \dot{E} \right\} = \frac{2\hbar}{E^2} R \left\{ i (a | p p | a) \cdot \dot{E} \right\}$$

по закону умножения матриц. Выражение $(a | p p | a)$ представляет собой диагональный матричный элемент, действительной наблюдаемой; таким образом оно действительно. Следовательно, выражение, от которого нам надо взять действительную часть, чисто мнимое, и его действительная часть равна нулю.

Аналогичное сокращение может быть произведено для соответствующего члена в (53). Поскольку действительная часть iX есть $-I_m \{ X \}$, где $I_m \{ X \}$ обозначает мнимую часть X , выражения для индуцированных моментов могут быть окончательно написаны в виде

$$\left. \begin{aligned} p_1 = & 2 \sum_b \frac{W_{ba}}{W_{ba}^2 - E^2} R \left\{ (a | p | b) (b | p | a) \right\} \cdot E - \\ & - \frac{\hbar}{W_{ba}^2 - E^2} \operatorname{Im} \left\{ (a | p | b) (b | p | a) \right\} \cdot \dot{E} + \\ & + \frac{W_{ba}}{W_{ba}^2 - E^2} R \left\{ (a | p | b) (b | m | a) \right\} \cdot \dot{H} - \\ & - \frac{\hbar}{W_{ba}^2 - E^2} \operatorname{Im} \left\{ (a | p | b) (b | m | a) \right\} \cdot \dot{H}; \\ m_1 = & 2 \sum_b \frac{W_{ba}}{W_{ba}^2 - E^2} R \left\{ (a | m | b) (b | p | a) \right\} \cdot E - \\ & - \frac{\hbar}{W_{ba}^2 - E^2} \operatorname{Im} \left\{ (a | m | r) (b | p | a) \right\} \cdot \dot{E} \end{aligned} \right\} \quad (54)$$

Эти выражения дают когерентные индуцированные электрический и магнитный моменты, которые нужны для вычисления связи в среде между D и V , с одной стороны, и E и H , с другой. Далее, они

могут быть упрощены усреднением по всем ориентациям молекул в пространстве. Обычно это означает, что все ориентации равноправны. Если они не равноправны и существует некоторое преимущественное направление молекул, вызванное, например, внешним полем, то могут возникнуть специальные эффекты, как, например, эффект, открытый Кунцем и Бэбкоком²³, — влияние внешнего электрического поля на вращающую способность активной жидкости.

Усреднение по всем направлениям проводится следующим образом:

Мы должны усреднить выражения типа $\mathbf{p} \cdot \mathbf{m} \cdot \mathbf{H}$ для всех ориентаций \mathbf{p} и \mathbf{m} , считая фиксированными абсолютные величины \mathbf{p} и \mathbf{m} и угол между ними. $\mathbf{p} \cdot \mathbf{m} \cdot \mathbf{H}$ есть вектор направления \mathbf{p} . Когда \mathbf{p} принимает все возможные направления, согласованные с фиксированным направлением \mathbf{m} , среднее значение $\mathbf{p} \cdot \mathbf{m} \cdot \mathbf{H}$ будет компонентой его вдоль \mathbf{m} , т. е. $\mathbf{p} \cdot \mathbf{m}_0 \cdot \mathbf{m} \cdot \mathbf{H} \cdot m_0$, где \mathbf{m}_0 — единичный вектор в направлении \mathbf{m} . Далее, мы усредняем по всем направлениям \mathbf{m} , рассматривая в первую очередь направления, образующие с \mathbf{H} фиксированный угол θ . В результате получим вектор, направленный вдоль \mathbf{H} , величина которого равна $\mathbf{p} \cdot \mathbf{m} \cos^2 \theta \cdot \mathbf{H}$. В заключение усредняем по всем направлениям θ , и окончательный результат равен

$$\mathbf{p} \cdot \mathbf{m} (\cos^2 \theta)_{\text{ср}} \cdot \mathbf{H} = \frac{1}{3} \mathbf{p} \cdot \mathbf{m} \cdot \mathbf{H}.$$

Таким образом после усреднения по всем ориентациям молекул выражения для \mathbf{p}_1 и \mathbf{m}_1 упрощаются следующим образом:

$$\left. \begin{aligned} \mathbf{p}_1 &= \alpha_a \mathbf{E} + \gamma_a \mathbf{H} - \frac{1}{c} \beta_a \dot{\mathbf{H}}, \\ \mathbf{m}_1 &= \gamma_a \mathbf{E} + \frac{1}{c} \beta_a \dot{\mathbf{E}}. \end{aligned} \right\} \quad (55)$$

Эти уравнения почти совершенно подобны уравнениям (18), существование которых было предположено нами в феноменологическом рассмотрении § 2. Однако здесь мы имеем добавочные результаты, связывающие α , β и γ с квантово-механическим описанием молекулярной модели; они определяются следующими уравнениями:

$$\alpha_a = \frac{2}{3\hbar} \sum_b \nu_{ba} \frac{|(a|\mathbf{p}|b)|^2}{\nu_{ba}^2 - \nu^2}, \quad (56\alpha)$$

$$\frac{2\pi\nu\beta_a}{c} = \frac{2}{3\hbar} \sum_b \nu \operatorname{Im} \left\{ \frac{(a|\mathbf{p}|b) \cdot (b|\mathbf{m}|a)}{\nu_{ba}^2 - \nu^2} \right\}, \quad (56\beta)$$

$$\gamma_a = \frac{2}{3\hbar} \sum_b \nu_{ba} R \left\{ \frac{(a|\mathbf{p}|b) \cdot (b|\mathbf{m}|a)}{\nu_{ba}^2 - \nu^2} \right\}. \quad (56\gamma)$$

Здесь ν обозначает частоту световой волны, а $\nu_{ba} = \frac{W_{ba}}{h}$. Индекс a при коэффициентах α , β , γ обозначает, что они характеризуют молекулы в состоянии a .

Окончательный результат вычислений содержится в (55) и (56). Эти уравнения без членов, содержащих β и γ , соответствуют обычной теории показателя преломления в изотропной среде.

Пользуясь методом, приведенным в § 2, легко показать, что член, содержащий γ , дает эффект только второго порядка для среднего показателя преломления света, поляризованного по кругу вправо и влево¹⁾. Поэтому указанным эффектом можно пренебречь,

¹⁾ Соответственно введению g из (13) и (21), величина γ приводит к $f = 4\pi N\gamma \left(1 - \frac{4}{3}\pi N\alpha\right)^{-1}$, где N — число молекул на см^3 , и, таким образом, вместо (11) мы имеем

$$\begin{aligned} \mathbf{D} &= \mathbf{E}\mathbf{E} + f\mathbf{H} - g\mathbf{H}, \\ \mathbf{B} &= \mathbf{H} + f\mathbf{E} + g\mathbf{E}. \end{aligned}$$

Применяя уравнения Максвелла, как в разделе 4, и предполагая

$$\begin{aligned} \mathbf{D} &= d_1(1 - im) + d_2(1 + im), \\ \mathbf{B} &= b_1(1 - im) + b_2(1 + im), \end{aligned}$$

мы находим, что роторные уравнения дают

$$\begin{aligned} (in^{-1}d_1 - b_1 + Fd_1)(1 - im) + (-in^{-1}d_2 - b_2 + \bar{F}d_2)(1 + im) &= 0, \\ (in^{-1}b_1 + \epsilon^{-1}d_1 - Fb_1)(1 - im) + (-in^{-1}b_2 + \epsilon^1d_2 - \bar{F}b_2)(1 + im) &= 0. \end{aligned}$$

Мы можем приравнять нулю отдельно коэффициенты при $(1 - im)$ и $(1 + im)$ в этих уравнениях, чтобы найти показатель преломления для света, поляризованного по кругу влево и вправо. Здесь

$$F = \epsilon^{-1}(f - 2\pi i\nu g),$$

и \bar{F} есть комплексное сопряженное. Результирующие уравнения дают

$$\begin{aligned} \frac{1}{\epsilon^2}n_l^{-1} &= \left(1 - \frac{f^2}{\epsilon}\right)^{\frac{1}{2}} - 2\pi\nu g\epsilon^{-1}, \\ \frac{1}{\epsilon^2}n_r^{-1} &= \left(1 - \frac{f^2}{\epsilon}\right)^{\frac{1}{2}} + 2\pi\nu g\epsilon^{-1}. \end{aligned}$$

Это показывает, что f входит только в член, содержащий f^2 , и не влияет на разность $(n_l - n_r)$. Поэтому мы имеем

$$n_l = \epsilon^{\frac{1}{2}} + 2\pi\nu g \quad \text{и} \quad n_r = \epsilon^{\frac{1}{2}} - 2\pi\nu g,$$

как в (15).

и (55) переходит в (18). Мы видим, что вычисление вращающей способности данного вещества включает вычисление числителей

$$R_{ba} = \text{Im} \{ (a | p | b) \cdot (b | m | a) \}, \quad (32)$$

которые входят в формулу (56) для ζ . Эта часть проблемы дискутируется в последующих разделах.

Мы видим, что ν_{ba} входит в числитель формулы для α , так же как ν входит в числитель формулы для β . Появление ν_{ba} вызывает явление отрицательной дисперсии в веществах с большим числом атомов в возбужденных электронных состояниях.²⁴ Тогда возникает вопрос: существует ли аналогичная отрицательная вращательная дисперсия. Этот вопрос имеет скорее чисто теоретический интерес; так как мало вероятно, чтобы могла быть получена достаточная концентрация возбужденных оптически активных молекул для экспериментального изучения вопроса. Ответ должен быть дан положительный и он сводится к теореме

$$R_{ba} = -R_{ab}.$$

Поскольку R_{ba} есть сила, связанная с резонансом с виртуальным перескоком из состояния a в состояние b в молекулах, находящихся в состоянии a , отсюда следует, что R_{ab} есть сила, связанная с резонансом с виртуальным перескоком из состояния b в состояние a для молекул, находящихся в состоянии a . Приведенное выше уравнение получается из (32), так как при обмене местами a и b компоненты матрицы заменяются своими комплексными сопряженными, вследствие чего меняется знак мнимой части.

5. ОБЩИЕ СВОЙСТВА ВРАЩАЮЩЕЙ СИЛЫ

Уравнение (31) позволяет полностью выразить вращающую способность среды через силы вращения линий поглощения, которые в свою очередь выражаются с помощью уравнения (32) через компоненты матриц электрического и магнитного диполя. Рассмотрим теперь некоторые свойства R_{ba} , которые могут быть получены без специализации молекулярной модели.

Прежде всего, мы имеем правило для суммы, аналогичное (28),

$$\sum_b R_{ba} = 0, \quad (57)$$

справедливое для всех состояний a , причем сумма распространяется по всем состояниям b . Это правило было установлено Куном в связи с моделью связанных осцилляторов. Легко дать общее квантовомеханическое доказательство этого правила, занимающее лишь одну строку

$$\sum_b R_{ba} = \text{Im} \left\{ \sum_b (a | p | b) (b | m | a) \right\} = \text{Im} \{ (a | pm | a) \} = 0.$$

Равенство нулю следует из того, что любой диагональный матричный элемент матрицы будет действителен, и потому его мнимая часть равна нулю.

На основании правила суммы, оптическая активность всех веществ должна исчезать в пределах, где $\nu \gg$ всех ν_{ba} , как легко видеть из уравнений (23) и (31). Из (31) очевидно также, что вращающая способность исчезает при $\nu \rightarrow 0$ благодаря множителю ν^2 в числителе. Следовательно, вращающая способность представляет собой свойство, стремящееся к нулю на обоих концах спектра.

Далее, мы рассмотрим симметрические свойства оптической активности. Это можно сделать независимо от любой специальной теории явления, и в действительности эти соображения, высказанные Пастером, Вант-Гоффом и ле Белем, лежат в основе современной стереохимии. Основным результатом заключается в следующем: величина β есть псевдоскаляр, т. е. меняет знак при переходе от правой системы координат к левой. Это значит, что две молекулы, являющиеся зеркальным отображением одна другой, имеют равные и противоположные вращающие способности. Это находится в полном согласии с уравнением (32), так как электрический дипольный момент есть полярный вектор, в то время как магнитный дипольный момент есть вектор аксиальный, и, таким образом, их скалярное произведение есть псевдоскаляр, а не настоящий инвариант ¹⁾.

¹⁾ Может быть, эти замечания следует сделать более подробными, так как в обычном изложении электромагнитной теории этому вопросу уделяется очень мало внимания. Пусть i, j и k будут единичные вектора правой системы координат, а i', j', k' — вектора левой системы, связанные с правыми векторами соотношениями

$$i' = -i, \quad j' = -j, \quad k' = -k.$$

Точка P с координатами x, y, z в правой системе будет иметь координаты $-x, -y, -z$ в левой системе. Координаты точки меняют знак при перемене системы: вектор, компоненты которого обладают этим свойством, называется полярным вектором.

Для векторного произведения мы имели в правой системе,

$$i \times j = k, \dots,$$

а в левой системе, применяя указанные преобразования, получаем

$$i' \times j' = -k'.$$

Отсюда очевидно, что векторное произведение двух полярных векторов обладает компонентами, которые не меняют знака при переходе от правой системы к левой. Такой вектор называется аксиальным.

Легко видеть, что дифференциальный оператор

$$\nabla = i \frac{\partial}{\partial x} + j \frac{\partial}{\partial y} + k \frac{\partial}{\partial z} = i' \frac{\partial}{\partial x_1} + \dots + \dots$$

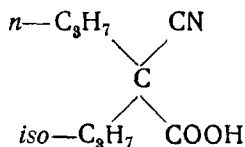
есть полярный вектор и что ротор поля полярного вектора дает поле аксиального вектора, тогда как ротор поля аксиального вектора дает поле полярного вектора.

Мы видим, что две молекулы, представляющие зеркальное отображение одна другой, будут иметь равные и противоположные вращающие способности, но в то же время не имеем ни малейшего указания на то, какая из структурных особенностей молекулы вызывает ее активность. Любой псевдоскаляр, связанный со структурой молекулы, может вызвать ее активность, и симметрическое рассмотрение неспособно привести к выбору одного из них. Попытки связать оптическую активность со структурой молекул без углубленной теории достигли указанного предела, но не пошли дальше этого.

Так, Крум Броун²⁵ предложил формулу для молекулы, в которой один асимметричный атом углерода связан с четырьмя различными атомами или радикалами A, B, C, D . Пусть k есть некоторый скалярный атрибут каждого из четырех радикалов; тогда величина

$$K = (k_A - k_B)(k_A - k_C)(k_A - k_D) \times \\ \times (k_B - k_C)(k_B - k_D)(k_C - k_D)$$

есть, очевидно, псевдоскаляр, так как мы можем перейти к скалярному отображению, меняя местами две любые группы, и это меняет знак K . Конечно, K исчезает, если любые два k равны между собой. Крум Броун отождествил атрибут k с массой присоединенной группы, и ему отчасти удалось связать это с данными опыта, но в настоящее время это представление дискредитировано. Например, Вальден показал, что пропилен-изопрופן-диано-уксусная кислота



оптически активна, несмотря на равные массы пропильных и изо-

Следовательно, если уравнения ротора электромагнитного поля должны быть инвариантны при переходе от правой системы к левой, то B и E должны иметь противоположный характер, а, с другой стороны, D и H должны также иметь противоположный характер. Условились предполагать, что D и E — полярные вектора, а B и H — аксиальные, так как теория требует лишь того, чтобы обе пары имели противоположный характер. Выбор определяется предположением, что плотность заряда есть настоящий скаляр, а плотность тока есть полярный вектор. Если мы имеем простое соотношение, в котором вектор одного типа приравнен скаляру, умноженному на вектор другого типа, то очевидно, что этот скаляр не может быть настоящим скаляром, но должен менять знак при переходе от левой системы координат к правой. Такой скаляр называется псевдоскаляром. Поскольку D и H — вектора противоположного типа, отсюда следует, что g в (18) должно быть псевдоскаляром, а следовательно, β в (18) также есть псевдоскаляр.

групп. Позднее другие исследователи²⁶ пытались применить другие атрибуты групп в формулах этого типа, но без большого успеха.

6. Модель связанных осцилляторов

Теперь мы переходим к проблеме вычисления сил вращения для определенных молекулярных моделей. Они могут быть двух видов: модель связанных осцилляторов Борна, Озеена¹⁹ и Куна²¹ и ординарная осцилляторная модель, недавно предложенная Кондоном, Алтаром и Эйрингом²⁷. Настоящий раздел будет посвящен рассмотрению основных результатов, полученных с моделью связанных осцилляторов, а модель с одним осциллятором мы рассмотрим в следующем разделе.

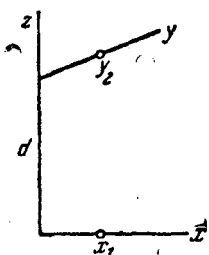


Рис. 1.

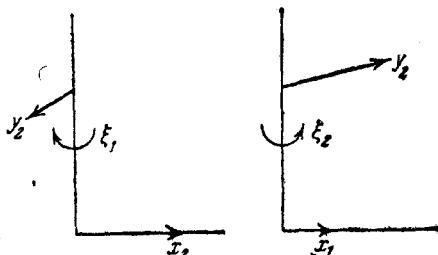


Рис. 2.

Вначале удобно познакомиться с исключительно простой разновидностью модели связанных осцилляторов, которая была предложена Куном, поскольку она обнаруживает все основные черты моделей этого типа²⁸. Пусть мы имеем две частицы, координаты которых $x_1, 0, -\frac{d}{2}$ и $0, y_2, +\frac{d}{2}$, где d — константа. Расположение в пространстве указано на рис. 1. Пусть заряды и массы будут соответственно e_1, e_2 и m_1, m_2 , и предположим, что каждая частица упруго связана со своим положением равновесия. Заддим квадратичный член взаимодействия, тогда потенциальная энергия системы выразится формулой

$$U = \frac{1}{2} k_1 x_1^2 + k_{12} x_1 y_1 + \frac{1}{2} k_2 y_2^2. \quad (58)$$

а кинетическая энергия — формулой

$$T = \frac{1}{2} m_1 \dot{x}_1^2 + \frac{1}{2} m_2 \dot{y}_2^2. \quad (59)$$

Движение выражается через нормальные координаты ξ_1 и ξ_2 сле-

дующим образом:

$$\left. \begin{aligned} x_1 (m_1)^{\frac{1}{2}} &= \xi_1 \cos \alpha + \xi_2 \sin \alpha, \\ y_2 (m_2)^{\frac{1}{2}} &= -\xi_1 \sin \alpha + \xi_2 \cos \alpha, \end{aligned} \right\} \quad (60)$$

где параметр α должен быть выбран таким образом, чтобы потенциальная энергия (58) превратилась в сумму квадратов ξ_1 и ξ_2 . Тогда, как легко видеть, значение α дается формулой

$$\left(\frac{k_1}{m_1} - \frac{k_2}{m_2} \right) \sin 2\alpha + \frac{k_{12}}{(m_1 m_2)^{\frac{1}{2}}} \cos 2\alpha = 0. \quad (61)$$

В этом случае выражение для кинетической и потенциальной энергии таково:

$$T = \frac{1}{2} (\dot{\xi}_1^2 + \dot{\xi}_2^2), \quad U = 2\pi^2 (\nu_1^2 \xi_1^2 + \nu_2^2 \xi_2^2),$$

где

$$\left. \begin{aligned} (2\pi\nu_1)^2 &= \frac{k_1}{m_1} \cos^2 \alpha - 2 \frac{k_{12}}{(m_1 m_2)^{\frac{1}{2}}} \sin \alpha \cos \alpha + \frac{k_2}{m_2} \sin^2 \alpha, \\ (2\pi\nu_2)^2 &= \frac{k_1}{m_1} \sin^2 \alpha + 2 \frac{k_{12}}{(m_1 m_2)^{\frac{1}{2}}} \sin \alpha \cos \alpha + \frac{k_2}{m_2} \cos^2 \alpha. \end{aligned} \right\} \quad (62)$$

Следовательно, общее движение будет наложением простого гармонического движения ξ_1 с частотой ν_1 и простого гармонического движения ξ_2 с частотой ν_2 . Интересно рассмотреть некоторые качественные свойства движения. Предположим, что

$$\frac{k_{12}}{(m_1 m_2)^{\frac{1}{2}}} \ll \left(\frac{k_1}{m_1} - \frac{k_2}{m_2} \right),$$

тогда (61) показывает, что α есть малый угол. Следовательно, в (60) движение ξ_1 будет в основном движением x_1 с гораздо меньшей амплитудой для y_2 (предполагая, что массы суть величины одного порядка). Аналогично в случае ξ_2 движение y_2 велико сравнительно с движением x_1 . Качественно оба вида движения имеют характер колебаний, показанный на рис. 2. На диаграммах стрелками показан противоположный характер винтового движения для обоих видов ξ_1 и ξ_2 . Здесь винтовое движение определяется направлением вращения вокруг оси z и связано с перемещением по направлению $\pm z$, необходимым для того, чтобы направление

перемещения 1-й частицы совпадало с направлением перемещения 2-й частицы.

Следующим шагом в классическом рассмотрении модели будет определение вынужденных колебаний, вызванных волнами, поляризованными по кругу соответственно вправо и влево. Эти вынужденные колебания вызывают когерентное рассеяние, которое определяет показатель преломления. Это изложено подробно Куном и Фрейденбергом²⁸, и потому мы не будем этого повторять. Вместо того мы выведем формулу для вращающей способности этой модели, применяя к ней квантово-механическую теорию. Это даст нам интересный вариант ее толкования и в то же время доказательство того, что не существует разницы между классической и квантово-механической трактовкой этой модели.

Нам нужно выражение для переменной части электрического дипольного момента. Как легко видеть, оно имеет вид

$$\begin{aligned} \mathbf{p} = e_1 x_1 \mathbf{i} + e_2 y_2 \mathbf{j} = & \left(\frac{e_1}{m_1} \frac{1}{2} \cos \alpha \dot{x}_1 - \frac{e_2}{m_2} \frac{1}{2} \sin \alpha \dot{y}_2 \right) \xi_1 + \\ & + \left(\frac{e_1}{m_1} \frac{1}{2} \sin \alpha \dot{x}_1 + \frac{e_2}{m_2} \frac{1}{2} \cos \alpha \dot{y}_2 \right) \xi_2. \end{aligned} \quad (63)$$

Аналогично, магнитный момент орбитального движения двух зарядов дается формулой

$$\mathbf{m} = \frac{1}{2c} [e_1 \mathbf{r}_1 \times \mathbf{v}_1 + e_2 \mathbf{r}_2 \times \mathbf{v}_2],$$

где \mathbf{r}_1 и \mathbf{r}_2 — радиусы-векторы, а \mathbf{v}_1 и \mathbf{v}_2 — скорости частиц. Когда мы применяем соотношения

$$\begin{aligned} \mathbf{r}_1 = -\frac{d}{2} \mathbf{k} + x_1 \mathbf{i}, \quad \mathbf{r}_2 = +\frac{d}{2} \mathbf{k} + y_2 \mathbf{j}, \\ \mathbf{v}_1 = \dot{x}_1 \mathbf{i} \quad , \quad \mathbf{v}_2 = \dot{y}_2 \mathbf{j}, \end{aligned}$$

то можно написать

$$\begin{aligned} \mathbf{m} = -\frac{d}{2c} (e_1 \dot{x}_1 \mathbf{j} + e_2 \dot{y}_2 \mathbf{i}) = -\frac{d}{2c} \left(\frac{e_1}{m_1} \frac{1}{2} \cos \alpha \dot{x}_1 - \frac{e_2}{m_2} \frac{1}{2} \sin \alpha \dot{y}_2 \right) \xi_1 - \\ - \frac{d}{2c} \left(\frac{e_1}{m_1} \frac{1}{2} \sin \alpha \dot{x}_1 + \frac{e_2}{m_2} \frac{1}{2} \cos \alpha \dot{y}_2 \right) \xi_2. \end{aligned} \quad (64)$$

Теперь мы должны вычислить матричные компоненты p и m , чтобы получить силу вращения, даваемую формулой (32). Уровни энергии характеризуются двумя квантовыми числами гармонических осцилляторов n_1 и n_2 , соответствующими нормальным координатам ξ_1 и ξ_2 . Энергия дается формулой

$$W(n_1, n_2) = \left(n_1 + \frac{1}{2}\right) h\nu_1 + \left(n_2 + \frac{1}{2}\right) h\nu_2, \quad (65)$$

а соответствующие волновые функции будут

$$\psi(n_1, n_2) = \varphi_{n_1}\left(\frac{\xi_1}{a_1}\right) \varphi_{n_2}\left(\frac{\xi_2}{a_2}\right), \quad (66)$$

где

$$\varphi_n(z) = \frac{1}{[2^n n! (\pi)^{\frac{1}{2}}]^{\frac{1}{2}}} H_n(z) e^{-\frac{z^2}{2}}; \quad (67)$$

здесь $H_n(z)$ обозначает n -ный полином Эрмита и

$$\alpha_i = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{h}{\nu_i}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (i = 1, 2). \quad (68)$$

Необходимые матричные компоненты для ξ_1 и ξ_2 , $\dot{\xi}_1$ и $\dot{\xi}_2$, появляются в формулах (63) и (64). Они хорошо известны из квантовой механики гармонического осциллятора

$$(n_1 n_2 | \xi_i | n_1' n_2') = a_i \left(\frac{\bar{n}_i}{2}\right)^{\frac{1}{2}} \delta(n_2, n_2'). \quad (69)$$

Здесь $n_i' = n_i \pm 1$, а (\bar{n}_i) обозначает наибольшее число из чисел n_i и n_i' . Эффективная масса осциллятора равна единице, и потому $\dot{\xi}_i$ такое же, как и момент P_{ξ_i} ; таким образом матричные компоненты $\dot{\xi}_i$ будут

$$(n_1' n_2' | \dot{\xi}_i | n_1 n_2) = \pm i \frac{\hbar}{a_i} \left(\frac{\bar{n}_i}{2}\right)^{\frac{1}{2}} \delta(n_2, n_2'), \quad (70)$$

где (\bar{n}_i) имеет то же значение, как и раньше, а знак \pm имеет тот же смысл, что и в $n_i' = n_i \pm 1$. Формулы для матричных компонент ξ_2 и $\dot{\xi}_2$ получаются из (69) и (70) при помощи простых преобразований.

Когда мы вычисляем параметр β для молекул в состоянии (n_1, n_2) , мы получим четыре других состояния с исчезающими значениями силы вращения, а именно:

$$(n_1 + 1, n_2) \quad \text{и} \quad (n_1 - 1, n_2),$$

также

$$(n_1, n_2 + 1) \quad \text{и} \quad (n_1, n_2 - 1).$$

Пара в первой строке имеет тот же резонансный знаменатель, что и в формуле (23). Это справедливо и для пары во второй строке; таким образом, хотя мы здесь имеем четыре квантовых перескока, но в дисперсионной формуле мы получим только две критических частоты.

Если мы напишем R_1 и R_2 для двух сил вращения, то легко вычислить, комбинируя (63), (64), (69) и (70), что

$$R_1 = -R_2 = \frac{\hbar}{4c} \frac{e_1 e_2}{(m_1 m_2)^{\frac{1}{2}}} \sin \alpha \cos \alpha. \quad (71)$$

Этот результат находится в соответствии с правилом суммы § 5, так как дает $R_1 + R_2 = 0$. При этом следует отметить, что верхний виртуальный перескок дает для R_1 величину, пропорциональную $(n_1 + 1)$, тогда как нижний виртуальный перескок дает величину, пропорциональную $(-n_1)$. Таким образом в результате обоих скачков мы получим величину, независимую от квантового числа n_1 .

Как мы помним, это совершенно аналогично квантово-механической теории обычной дисперсии гармонического осциллятора. Там положительная дисперсия, вызванная верхним виртуальным перескоком, возрастает вместе с квантовым числом, и то же самое справедливо для отрицательной дисперсии, вызванной виртуальным перескоком вниз, причем, аналогично предыдущему, разность не зависит от квантового числа.

Если мы подставим эти значения в (23) и воспользуемся значением β из (22), то окончательно для вращающей способности среды, содержащей N_1 таких моделей на единицу объема, ориентированных хаотически, получим

$$\begin{aligned} \varphi = & \frac{2\pi N_1}{3} \cdot \lambda^{-2} \cdot \frac{1}{3} (n^2 + 2) \cdot d \sin \alpha \cos \alpha \times \\ & \times \frac{e_1 e_2}{(m_1 m_2)^{\frac{1}{2}}} \left[\frac{1}{v_1^2 - v^2} - \frac{1}{v_2^2 - v^2} \right]. \end{aligned} \quad (72)$$

Это совершенно точно соответствует результатам, полученным Куном и Фрейденбергом, ²⁹ кроме множителя $1/3$ в (72), который получается потому, что (72) есть окончательная формула, применимая при хаотической ориентации молекул, тогда как уравнения (46) и (46а) Куна и Фрейденберга должны еще быть усреднены (ср. со ссылкой ²⁸ на стр. 72—76).

Интересно отметить, как (72) выражает основные свойства модели: 1) осцилляторы должны быть связаны, так как если $k_{12} = 0$, то согласно (61) $2\alpha = 0$, и вращение исчезает; и 2) осцилляторы должны находиться на расстоянии d , что очевидно из пропорциональности φ и d , явно входящих в (72).

Поскольку предыдущие вычисления иллюстрируют все основные свойства модели связанных осцилляторов, мы считаем излишним приводить подробные вычисления для общего случая. Их можно найти в оригинальных работах Борна и Озеена¹⁹, а также в уже цитированной нами статье Куна и Фрейденберга²⁸ (на стр. 69—72).

Результаты этих вычислений можно сформулировать следующим образом. Пусть модель состоит из s частиц; заряд и массу k -той частицы обозначим e_k и m_k , и пусть x_k , y_k и z_k — координаты положения равновесия k -той частицы относительно координатной системы, фиксированной в молекуле.

Мы предполагаем, что потенциальная энергия есть общая квадратичная форма относительно перемещения частиц из положения равновесия, и обозначим перемещения k -той частицы u_k , v_k и w_k . Это значит, что, вообще говоря, существуют $3s$ различных собственных частот и $3s$ нормальных колебаний, описываемых $3s$ нормальных координат ($a = 1, 2, \dots, 3s$). Аналогично (60) мы можем выразить связь между смещениями и нормальными координатами формулой

$$\xi_a = \sum_{k=1}^s (m_k)^{-1/2} (\alpha_{ka} u_k + \beta_{ka} v_k + \gamma_{ka} w_k), \quad (73)$$

где $a = 1, 2, \dots, 3s$. Здесь коэффициенты α_{ka} , β_{ka} , γ_{ka} определяют ортогональное преобразование, которое, как обычно, определяется требованием, чтобы потенциальная энергия была выражена суммой квадратов координат ξ_a . Поэтому коэффициенты зависят от члена связи в выражении потенциальной энергии.

Окончательный результат вычислений показывает, что вращающая способность дается формулой

$$\varphi = \frac{2\pi N_j}{3} \cdot \lambda^{-2} \cdot \frac{1}{3} (n^2 + 2) \sum_{a=1}^{3s} \frac{L_a M_a}{v_a^2 - v^2}. \quad (74)$$

Здесь ν_a есть частота, связанная с нормальной координатой ξ_a , а векторы L_a и M_a определяются посредством

$$\left. \begin{aligned} L_a &= \sum_{k=1}^s \frac{e_k}{(m_k)^{1/2}} (\alpha_{ka} \mathbf{i} + \beta_{ka} \mathbf{j} + \gamma_{ka} \mathbf{k}), \\ M_a &= \sum_{k=1}^s \frac{e_k}{(m_k)^{1/2}} (\alpha_{ka} \mathbf{i} + \beta_{ka} \mathbf{j} + \gamma_{ka} \mathbf{k}) \times (x_k \mathbf{i} + y_k \mathbf{j} + z_k \mathbf{k}). \end{aligned} \right\} \quad (75)$$

Легко видеть, что вектор L_a связан с электрическим дипольным моментом, соответствующим состоянию колебания ξ_a , и что M_a связан с соответствующим магнитным дипольным моментом. Следовательно, эта классическая формула находится в таком же соот-

ветствии с формулой квантовой механики, как и в случае, с которым мы встретились при наших подробных вычислениях по модели Куна.

7. Модель с одним осциллятором

Друде ³⁰ предложил для оптической активности модель, в которой один электрон должен двигаться по спирали, будучи в то же время связан с положением равновесия на кривой. Эта модель была принята в течение многих лет, пока Кун ³¹ в 1933 г. не нашел ошибку в вычислениях. Кун показал, что при правильной обработке эта модель не обнаруживает вращающей способности. Этот результат был исключительно интересен тем, что он представил случай, когда вращающая способность исчезала, хотя имелась дисимметрия нужного вида. На основании этого результата Кун был склонен заключить, что связанные осцилляторы, о которых шла речь в предыдущем разделе, определяют оптическую активность вещества. Утверждение, что вращающая способность требует существования связанных осцилляторов для своего объяснения, многократно встречалось в литературе последних лет.

В настоящее время этот взгляд должен быть оставлен, так как работа Кондона, Алтара и Эйринга ²⁷ показала, что можно построить модель одной заряженной частицы, движущейся в дисимметрическом поле и обладающей вращающей способностью. В настоящей статье мы дадим краткое изложение этой работы: для более углубленного изучения вопроса следует обратиться к оригиналу.

Большая часть наших современных представлений об электронной структуре молекулы выражается при помощи приближения Гартри. Каждый электрон рассматривается в первом приближении как движущийся в статическом потенциальном поле, вызванном усредненным распределением зарядов ядер и остальных электронов молекулы. Как было показано, это правильный путь для расчета большей части взаимодействия между электронами. Динамическое соединение электронов встречается лишь в последующих приближениях. Модель связанных осцилляторов Борна, Озеена, Куна и других принимает в расчет это динамическое соединение электронов. Но здесь встает вопрос: если мы будем следовать Гартри, то появится ли оптическая активность вначале, когда каждый электрон движется в среднем статическом асимметрическом поле остатка молекулы, или же она исчезает в этом приближении и появляется впервые при рассмотрении динамической связи электронов?

Устранение Куном спиральной модели Друде имело целью показать, что динамическая связь более чем одного электрона была необходимым условием, пока не была развита модель единичного осциллятора.

Модель с одним осциллятором предполагает, что электрон дви-

жется в дисимметрическом потенциальном поле, в котором потенциальная энергия как функция декартовых координат x_1, x_2, x_3 дается формулой

$$V = \frac{1}{2} k_1 x_1^2 + \frac{1}{2} k_2 x_2^2 + \frac{1}{2} k_3 x_3^2 + A x_1 x_2 x_3, \quad (76)$$

Член, содержащий A , дает необходимую дисимметрию.

Легко видеть, что потенциальная поверхность (76) качественно представляет собой такую же поверхность, какую мы получим, если возьмем эллипсоид с тремя неравными осями и приложим к нему закручивающее усилие. Эквипотенциальная поверхность имеет эллиптические поперечные сечения, если расечь ее одной из плоскостей, параллельных основной плоскости координатной системы. Для определенности рассмотрим сечение поверхности $V = \text{const}$, плоскостью $x_3 = \text{const}$. Сечение плоскостью $x_3 = 0$ есть эллипс, главные оси которого суть оси x_1 и x_2 . Для положительного x_3 сечение есть эллипс, главные оси которого повернуты по правовинтовой системе, если $k_1 > k_2$ и $A > 0$. То же направление винта имеет место для $x_3 < 0$. Следовательно, при указанных условиях с x_3 связано правовинтовое движение.

Характер винта, связанного с другими координатными осями, легко определяется тем же способом. В каждом случае имеется определенный род винта, связанный с каждой осью, причем два из них одинаковы, а третий отличается. Таким образом в специальном случае

$$k_1 > k_2 > k_3 \text{ и } A > 0$$

оказывается, что для первой и третьей оси винт правый, а для второй—левый.

В настоящих вычислениях член, содержащий $A x_1 x_2 x_3$, определяется теорией возмущений, основанной на решении проблемы анизотропного осциллятора, представленной квадратичными членами в потенциале. Таким образом стационарные состояния характеризуются квантовыми числами гармонических осцилляторов ($n_1 n_2 n_3$), соответствующими уровням энергии

$$W(n_1 n_2 n_3) = \left(n_1 + \frac{1}{2}\right) h\nu_1 + \left(n_2 + \frac{1}{2}\right) h\nu_2 + \left(n_3 + \frac{1}{2}\right) h\nu_3, \quad (77)$$

на которые не влияет энергия возмущений, по крайней мере в первом приближении. Здесь ν_1, ν_2, ν_3 обозначают частоты, определяемые константами k_1, k_2, k_3 обычным способом; $\nu_i = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{k_i}{\mu}\right)^{\frac{1}{2}}$. При помощи стандартной теории возмущений могут быть найдены волновые функции первого порядка, а из них—матричные компоненты электрического и магнитного дипольных моментов первого порядка приближения.

Если мы примем во внимание, что молекулы, представленные

моделью, находятся в самом низком квантовом состоянии $(0\ 0\ 0)$, то в нулевом приближении только 3 верхних состояния могут быть достигнуты путем обычного электрического дипольного поглощения света; именно $(1\ 0\ 0)$, $(0\ 1\ 0)$ и $(0\ 0\ 1)$. Аналогично в нулевом приближении магнитный дипольный момент имеет неисчезающие матричные компоненты, связывающие $(0\ 0\ 0)$ только с $(0\ 1\ 1)$, $(1\ 0\ 1)$ и $(1\ 1\ 0)$. Поскольку эти правила отбора взаимно исключают друг друга, отсюда следует, что не существует перескока из нормального состояния, который обладал бы неисчезающими одновременно матричными компонентами как для p , так и для m . Следовательно, вращающая способность исчезает.

Однако в первом приближении мы можем получить неисчезающую вращающую способность, связанную с переходами из нормального состояния во все шесть возбужденных состояний, только что перечисленные. Целесообразно рассмотреть подробно пару $(0\ 0\ 0) \rightarrow (1\ 0\ 0)$ и $(0\ 0\ 0) \rightarrow (0\ 1\ 1)$, поскольку две другие пары ведут себя совершенно аналогично, и результаты для них могут быть получены циклической перестановкой индексов. Что касается $(0\ 0\ 0) \rightarrow (1\ 0\ 0)$, то здесь мы имеем компоненту матрицы p нулевого порядка и компоненту матрицы m первого порядка при диссимметрическом возмущении. В результате указанная линия интенсивна в обычном поглощении и участвует во вращающей способности. С другой стороны, $(0\ 0\ 0) \rightarrow (0\ 1\ 1)$ имеет исчезающую компоненту p нулевого порядка, так что его обычная поглощающая способность слаба, поскольку компонента p возникает исключительно благодаря диссимметрическому возмущению. Напротив, сила вращения этого перехода сравнима с силой другой линии поглощения, она равна и противоположна ей.

Это важное качественное различие между двумя линиями точно соответствует эмпирическому обобщению, сделанному Куном³². Он подчеркивает, что эмпирически сильные полосы ($f \approx 1$) имеют очень малые факторы анизотропии ($g \approx 10^{-5}$), в то время как слабые полосы поглощения ($f \approx 10^{-3}$) обладают гораздо большими факторами анизотропии ($g \approx 10^{-2}$), так что по порядку величины силы вращения примерно одинаковы ($fg \approx 10^{-5}$).

Этот результат получает очень простую интерпретацию в модели с одним осциллятором, независимо от предположенной в (76) специальной формы для эффективного силового поля. Диссимметрия эффективного поля, в котором движется отдельный электрон, вызывается действием других атомов, чем те один или два атома, которым данный электрон принадлежит. Таким образом эта диссимметрия очень слаба, так как другие атомы далеко и потому что диссимметрия представляет собой остаточный эффект высшего порядка, вызванный общим действием многих соседей. Следовательно, электрон будет иметь тенденцию подчиниться правилам отбора, которые соблюдаются строго в отсутствии диссимметрии. В этом случае правила отбора являются взаимноисключающими друг друга: компонента матрицы p исчезает, если не исчезает m , и наоборот.

Если правила отбора сняты дисимметрическим полем, то оно вызовет два класса активных полос: такие, которые происходят от большого фактора p и малого m и которые будут иметь большое значение f , и такие, которые происходят из большого m в комбинации с малым p и имеют малое значение f .

Продолжая рассмотрение модели отдельного единичного осциллятора, которая пользуется полем (76), мы находим величину β для частицы с зарядом e и массой μ , если она находится в нормальном состоянии.

$$\beta_{000} = \frac{A\hbar e^2}{12(2\pi)^5 \mu^3} \left\{ \left(\frac{1}{v_2} - \frac{1}{v_3} \right) \frac{1}{(v_2 + v_3)^2 - v_1^2} \left[\frac{1}{v^2 - v^2} + \frac{1}{(v_2 - v_3)^2 - v^2} \right] + \right. \\ \left. + \left(\frac{1}{v_3} - \frac{1}{v_1} \right) \frac{1}{(v_3 + v_1)^2 - v_2^2} \left[-\frac{1}{v^2 - v^2} + \frac{1}{(v_3 + v_1)^2 - v^2} \right] + \right. \\ \left. + \left(\frac{1}{v_1} - \frac{1}{v_2} \right) \frac{1}{(v_2 + v_1)^2 - v_3^2} \left[-\frac{1}{v^2 - v^2} + \frac{1}{(v_1 + v_2)^2 - v^2} \right] \right\}. \quad (78)$$

Сходная формула получается для молекул в произвольном состоянии (n_1, n_2, n_3). Общая формула дана Кондоном, Алтаром и Эйрингом²⁷. О ней интересно упомянуть здесь только в связи с тем, что постоянная Планка сокращается в выражении для вращающей способности, откуда следует, что согласно принципу соответствия эта модель показала бы оптическую активность даже в трактовке классической механики. Другими словами, исчезающая вращающая способность модели не является специфическим квантово-механическим эффектом, но является свойством самой модели как с классической, так и с квантово-механической точек зрения.

Возвращаясь к вопросу о возможности применения этой модели к реальным молекулам, мы видим, что прежде всего необходимо сделать определенные предположения относительно того, какая часть молекулы вызывает полосу поглощения. Эта часть обычно называется хромофорной группой, и имеется довольно обширный экспериментальный материал по спектрам поглощения многоатомных молекул, позволяющий произвести нужный выбор. Наиболее сильная часть поля, в котором движется хромофорный электрон, создается атомом, к которому он принадлежит, или двумя атомами, которые он связывает. Эта часть поля определяется методами, развитыми в другой связи для рассмотрения молекулярных орбит. На это поле накладывается производящее дисимметрию поле других атомов. Можно приближенно вычислить это поле, предположив, что оно создается точечными зарядами, находящимися в центре каждого атома, причем размеры этих зарядов выбираются таким образом, чтобы представить наблюдаемые величины статических дипольных моментов, вызванных каждой связью. Дальнейшая информация по этому вопросу может быть получена из литературы

по дипольным моментам³³. Однако ощущается недостаток сведений относительно того, насколько тормозится частично заторможенное свободное вращение и по другим подобным вопросам. Отношение оптической вращающей способности к этим вопросам, возможно, означает, что в будущем расширенное изучение вращающей способности сможет пролить свет на эти и связанные с ними проблемы структуры молекул.

После того как сделано наилучшее возможное предположение относительно системы эффективных зарядов, получающихся таким образом, нужно вычислить действие поля на отдельный электрон, разлагая поле по степеням смещения этого электрона из его среднего положения. Таким образом получаются квадратичные и кубические члены типа, введенного в (76), что проявляется в неисчезающей силе вращения для перескоков этого электрона. Такой метод рассмотрения поля, созданного соседними атомами, является, конечно, в большой степени идентичным методу Ван-Флека и других³⁴, успешно применявшемуся ими при рассмотрении влияния кристаллического поля на магнитную проницаемость.

Более детальные расчеты этого типа можно найти в статье Кондона, Алтара и Эйринга²⁷.

7А. Вращающая способность и поляризуемость групп

Непосредственно после окончания настоящего обзора вышла важная работа Кирквуда³⁵, который показал как связать квантовомеханическую теорию вращающей способности с поляризуемостью групп и их взаимной связью. В настоящем разделе дан краткий обзор и комментарии к указанной работе, но поскольку этот раздел был написан как добавление, уже после окончания статьи, то уравнения здесь перенумерованы в особой последовательности, а именно (1а), (2а) и т. д. Обозначения, встречающиеся в работе Кирквуда, были изменены там, где это было необходимо для согласования с системой обозначений, принятых в настоящей статье.

Мы предполагаем, что электроны в молекуле могут быть недвусмысленно отнесены к N различным группам, связанным с центральной группой. Тогда для общего электрического дипольного момента мы можем написать

$$\mathbf{p} = \sum_{i=1}^{N+1} \mathbf{p}^{(i)}, \quad (1a)$$

где $\mathbf{p}^{(i)}$ — электрический дипольный момент i -той группы, определенный как

$$\mathbf{p}^{(i)} = \sum_s e \mathbf{r}_s,$$

где r_s есть радиус-вектор электрона i -той группы, отнесенный к центру массы этой группы, а не к центру массы молекулы, как раньше. Пусть R_k есть радиус-вектор центра массы k -той группы относительно центра массы всей молекулы; тогда для магнитного момента получим

$$m = \frac{e}{2mc} \sum_k R_k \times P_k + \sum m^{(k)}, \quad (2a)$$

где P_k обозначает полный электронный момент электронов k -той группы, а $m^{(k)}$ обозначает магнитный дипольный момент k -той группы, вычисленный с радиусами-векторами электронов, измеренными от центра массы данной группы. Рассмотрим теперь электрический и магнитный моменты, написанные как суммы членов из различных групп, как в (1a) и (2a); тогда сила вращения R_{ba} , связанная с некоторым переходом $a \rightarrow b$, может быть написана согласно (32) в виде

$$\begin{aligned} R_{ba} &= \text{Im} \left\{ \left(a \left| \sum_i p^{(i)} \right| b \right) \cdot \left(b \left| \frac{e}{2mc} \sum_k R_k \times P_k + \sum_k m^{(k)} \right| a \right) \right\} = \\ &= \text{Im} \left\{ \sum (a | p^{(i)} | b) \cdot (b | m^{(i)} | a) + \right. \\ &+ \sum_{i \neq k} (a | p^{(i)} | b) \cdot R_k \times (b | P_k | a) \frac{e}{2mc} + \\ &\left. + \sum_{i \neq k} (a | p^{(i)} | b) \cdot (b | m^{(k)} | a) \right\} \quad (3a) \end{aligned}$$

Это уравнение соответствует уравнению (24) в работе Кирквуда. В первой строке мы имеем сумму, характеризующую доли отдельных групп. Они имеют не равное нулю значение благодаря действию соседних групп, дающих дисимметрическое поле, как было показано в предыдущем разделе. Вторая строка соответствует наиболее важной части теории связанных осцилляторов и приведена здесь в форме, которая сама по себе вызывает дискуссию, являющуюся главным пунктом работы Кирквуда. Третья строка отброшена Кирквудом как несущественная, но без подробного исследования величин; этот пункт заслуживает более углубленного изучения.

Займемся теперь рассмотрением членов второй строки. Из правил коммутативности мы имеем для любого электрона $Hr_i - r_i H = \frac{\hbar p_i}{im}$, и, следовательно, суммируя по всем электронам некоторой, например k -той, группы, имеем

$$H P^{(k)} - P^{(k)} H = \frac{e \hbar}{im} P^{(k)}, \quad (4a)$$

что позволяет нам выразить компоненты матрицы электронного момента через матричные компоненты дипольных моментов групп

$$\frac{e}{2mc} (b | \mathbf{P}^{(k)} | a) = \frac{\pi i \nu_{ba}}{c} (b | \mathbf{p}^{(k)} | a),$$

и следовательно, доля соответствующего члена R_{ba} во второй строке (3а), которую мы обозначаем через R_{ba}° , есть, поскольку $\text{Im}\{iz\} = R\{z\}$,

$$R_{ba}^{\circ} = \frac{\pi \nu_{ba}}{c} R \left\{ \sum_{i \neq k} (a | \mathbf{p}^{(i)} | b) \cdot R_k \times (b | \mathbf{p}^{(k)} | a) \right\}.$$

Пользуясь стандартными свойствами смешанного тройного произведения и соотношением $R\{\bar{z}\} = R\{z\}$, это можно написать так:

$$R_{ba}^{\circ} = \frac{\pi \nu_{ba}}{2c} R \left\{ \sum_{i \neq k} (R_k - R_i) \cdot (a | \mathbf{p}^{(k)} | b) \times (b | \mathbf{p}^{(i)} | a) \right\}. \quad (5а)$$

В сумме каждая пара (i, k) повторяется дважды — один раз как (i, k) а другой — как (k, i) . Полученный результат ясно выявляет свойства, подчеркнутые нами в § 6 при более классическом рассмотрении модели связанных осцилляторов: R_{ba}° имеет те же размеры, как и обычная сила S_{ba} , а именно квадрат дипольного момента, но R_{ba} меньше по двум причинам: во-первых, R_{ba} мало, так как векторное расстояние между группами i и k разделено на $\frac{c}{\nu_{ba}}$, т. е. на длину волны, соответствующей частоте квантового перескока активной полосы, о которой идет речь. Мы знаем, что эта длина волны велика по сравнению с размерами молекулы. Во-вторых, R_{ba}° мало, так как оно полностью обязано своим существованием слабой динамической связи между отдельными группами.

Чтобы убедиться в этом, рассмотрим случай, когда можно пренебречь динамической связью между группами. Это значит, что гамильтониан может быть адекватно представлен в виде суммы отдельных гамильтонианов, по одному для каждой группы, и что совокупность квантовых чисел, символически изображаемых буквами a и b , разбивается на отдельные ряды, из которых каждый соответствует только одной группе. Так например, a разобьется на a_1, a_2, \dots, a_{n+1} , где a_k относится только к k -той группе. Если бы это действительно было так, то единственными неисчезающими матричными компонентами $(a | \mathbf{p}^{(i)} | b)$ были бы компоненты, в которых b одинаково с a по отношению ко всем квантовым числам, не относящимся к i -той группе; то же самое мы имели бы для $(a | \mathbf{p}^{(k)} | b)$. Поэтому, когда динамическая связь отсутствует, правила отбора для $\mathbf{p}^{(i)}$ и $\mathbf{p}^{(k)}$ взаимно исключают друг друга, и R_{ba}° исчезают. Поэтому

для получения оптической вращающей способности очень важно рассмотреть связь электронных групп в молекуле.

Можно делать различные предположения о природе этой связи, но если мы предположим обычное взаимодействие по закону Кулона между электронами в группах, то первый член в разложении по обратным степеням расстояния есть энергия взаимодействия диполя с диполем, что можно записать в виде

$$V = \sum_{i>j=1}^N \mathbf{p}^{(i)} \cdot \mathbf{T}_{ij} \cdot \mathbf{p}^{(j)}, \quad (6a)$$

где

$$\mathbf{T}_{ij} = R_{ji}^{-3} \left[1 - 3\mathbf{R}_{ji} \mathbf{R}_{ji} \frac{1}{R_{ji}^2} \right].$$

Влияние этого члена на волновые функции и, следовательно, на матричные компоненты может быть учтено обычной теорией возмущения. Детальное рассмотрение этого вопроса можно найти в работе Кирквуда; окончательным результатом является формула для вращающей способности, которая зависит от поляризуемости взаимодействующих групп.

8. Влияние растворителя и поправка на эффективное поле

Согласно изложенному в § 2 и полученному там уравнению (22) параметр β есть свойство отдельных активных молекул. Если изменена вращающая способность φ и известны молекулярная плотность N_1 и показатель преломления n , то, пользуясь (22), можно вычислить эмпирическое значение β . Это будет эффективная величина β для активных молекул в средних условиях, в которых они существуют в той именно среде, для которой производились измерения.

Возникает вопрос: является ли параметр β постоянным свойством молекулы, совершенно независимым от молекулярного окружения? В настоящем разделе мы рассмотрим факты, показывающие, что ответ на этот вопрос должен быть отрицательным. Оказывается, что β , вообще говоря, очень чувствительно к молекулярному окружению. Это — так называемое влияние растворителя (solvent effect). В этом отношении β совершенно отлично от обычной поляризуемости α , которая, вообще говоря, имеет постоянную величину и дает известные законы аддитивности для обычного молекулярного преломления.

Рассмотрим сначала, что происходит при переходе от жидкого состояния к газообразному. В газообразном состоянии молекулы находятся на большом расстоянии друг от друга, в жидком состоянии они плотно упакованы.

Проще всего предположить, что, несмотря на изменение в среднем окружении, значение β остается одинаковым в обоих состояниях. Если это условие действительно имеет место, то легко видеть из (22), что

$$\frac{[\varphi]}{\frac{1}{3}(n^2 + 2)}$$

должно быть непрерывно при изменениях состояния, поскольку N_1 пропорционально плотности ρ . Для всех паров показатель преломления настолько близок к единице, что можно положить $\frac{1}{3}(n^2 + 2) = 1$. Для жидкостей же этот множитель лежит обычно между 1,30 и 1,50. Следовательно, если β не изменяется, то удельная вращающая способность $[\varphi]$ должна обнаруживать такую же прерывистость при изменении состояния, как и множитель $\frac{1}{3}(n^2 + 2)$, именно она уменьшается на 30—50% при переходе из жидкого состояния в газообразное.

Это находится в противоречии с известным утверждением³⁵, что само $[\varphi]$ непрерывно при изменении состояния. Но данные, которыми мы располагаем, весьма скудны. Наиболее подробное исследование было проведено Гюн и Амаралем³⁶. Однако их результаты не достаточно точны для того, чтобы можно было сделать окончательный вывод. Сводка полученных ими результатов³⁸ при-

ТАБЛИЦА 2

Вращающая сила в парообразном и жидком состояниях³⁸

Вещество	$[\varphi]$ (пар)	$[\varphi]$ (жидкость)
Валерьяновый альдегид	7,1 до 6,4	14,6
Амилацетат	2,6 3,2	2,8
Метилвалерат	14,3 14,5	16,4
Амилхлорацетат	1,9 1,6	3,1
Диамил	10,7 10,9	11,1
Амиламин	2,1 2,2	2,8
Бромистый амил	1,9	2,8
Иодистый амил	3,9 до 4,1	5,6
Амиловый спирт	5,8 6,5	5,1
Валерьяновая кислота	10,7 10,9	13,5

ведена в табл. 2. Из табл. 2 мы видим, что $[\varphi]$ не обнаруживает большой прерывности при изменении состояния, что в большинстве случаев $[\varphi]$ для жидкостей больше, чем для пара, как того требует постоянство β , но это справедливо не всегда, и ни в одном случае мы не располагаем достаточно хорошими данными, чтобы сделать окончательный вывод. Поэтому, повидимому, мы можем сказать лишь, что β мало изменяется при переходе из одного состояния в другое или совсем не изменяется.

Новейшие исследования вращательной дисперсии в парообразной фазе были проведены Лаури и Гором³⁷. Они исследовали пары камфоры при 180° и раствор ее в циклогексане при 20°С. Эти данные не могут быть сравниваемы между собой вследствие разности температуры.

Аналогично, в случае неактивного растворителя, когда имеет место лишь очень малое возмущение молекул растворенного вещества молекулами растворителя, мы должны ожидать того же самого значения β , применяя (22) к наблюдаемым вращениям, независимо от выбора растворителя. Этот вопрос впервые был изучен с указанной точки зрения Вольфом и Фолькманом³⁸, а недавно он явился темой для целого ряда экспериментальных исследований, приведенных Рулем³⁹ и его сотрудниками. Результаты этих исследований показывают, что для неполярного активного вещества в неполярном растворителе величина $\frac{[\varphi]}{\frac{1}{3}(n^2+2)}$ более постоянна, чем

$[\varphi]$. Но в случае полярных растворителей и полярных активных веществ существует большая разница, которая указывает на большие изменения в эффективном значении β , вызванные растворением. Таким образом Пикар и Кэньон⁴⁰ нашли, что знак вращающей способности различен для β -гексилстеарата в двух различных растворителях

$$[\varphi] = + 20,21 \quad (\text{спирт})$$

$$[\varphi] = - 8,93 \quad (\text{сероуглерод})$$

Много сведений по этому вопросу можно найти в книге Лаури.

Очень важно, хотя этим часто пренебрегают, изучение вращательной дисперсии в связи с влиянием растворителя. Можно ожидать, что вращающая способность различных хромофорных групп будет различным образом меняться в результате ассоциации или образования непрочных соединений с растворителем. Данные должны быть достаточно подробными для того, чтобы показать, как индивидуальные вращающие силы R_{ba} различных полос ν_{ba} меняются при растворении.

Феноменологическая теория действия растворителя недавно была дана Бекманном и Когеном⁴¹. В основном они связывают действие растворителя с деформацией молекулы.

9. Циркулярный дихроизм

Как указывалось во введении, циркулярный дихроизм заключается в разности поглощения средой света, поляризованного по кругу вправо и влево. Циркулярный дихроизм наблюдается при определении эллиптичности поляризованного света, получающегося в результате прохождения активной среды пучком, который вначале был линейно поляризован. Это свойство находится в таком же отношении к оптической вращающей способности, как обычная дисперсия к обычному поглощению.

Техника эксперимента для наблюдения кругового дихроизма описана в книгах Лаури и Бруа, уже цитированных нами, а также в лекциях Егера ⁴².

В старой электронной теории дисперсии связь между рефракцией и дисперсией получается формальным введением члена затухания в уравнение движения электрона. Член затухания в выражении силы пропорционален скорости и противоположен ей по направлению, так что независимо от того, как движется электрон, энергия всегда должна давать работу против этой силы. Как известно, это уничтожает резкость резонанса и дает значительное поглощение энергии при частотах, близких к резонансной частоте, где вынужденные колебания сравнительно велики. Были приняты различные попытки дать физическое толкование члена затухания. Две наиболее важные из них суть „затухание вследствие излучения“ Планка ⁴³ и „затухание вследствие соударений“ Лоренца ⁴⁴. В картине затухания вследствие излучения, потеря энергии начального пучка объясняется рассеянием излучения во всех направлениях излучением, вызванным вынужденными колебаниями электрона. Затухание вследствие соударений есть выражение средней потери энергии, связанной с перерывом вынужденных колебаний вследствие столкновений других молекул с резонатором ⁴⁵.

При рассмотрении поглощения света применяется целый ряд различных измерений поглощающей способности. Для теоретического рассмотрения наиболее удобный способ описания дает комплексный показатель преломления, который обычно изображается в виде $n = n(1 - i\kappa)$. Введя показатель преломления в этой форме, получим из уравнения (3) для распространения электрической индукции

$$D = R \{ D_0 e^{i\psi} \} = e^{-\frac{2\pi\nu\kappa \cdot r}{c}} \times R \left\{ D_0 e^{2\pi i\nu \left(t - \frac{n\kappa \cdot r}{c} \right)} \right\}, \quad (79)$$

так что амплитуда D уменьшается с экспоненциальным множителем, который зависит от мнимой части показателя. Поскольку интенсивность световой волны пропорциональна среднему значению D^2 , интенсивность падает по экспоненциальному закону согласно формуле

$$I = I_0 e^{-\frac{4\pi\nu\kappa xz}{c}}, \quad (80)$$

где z — расстояние, проходимое в среде. Коэффициент при z в показателе степени здесь называется „коэффициентом затухания“ среды и обозначается обычно (как в § 1) буквой ϵ , так что

$$\epsilon = \frac{4\pi n l \kappa}{c} = \frac{4\pi l \kappa}{\lambda}, \quad (81)$$

где, как и всюду, в настоящей статье λ обозначает длину волны в вакууме (иногда λ обозначает длину волны в среде, т. е. наше $\frac{\lambda}{n}$, так что n не должно явно входить в числитель).

Читатель легко покажет, что (6) и (10) могут быть объединены при помощи комплексного показателя преломления. Напишем φ' для $\frac{\Psi}{a}$, которая обозначает эллиптичность на единицу длины, и рассмотрим φ и φ' , объединенные в одну комплексную величину ($\varphi + i\varphi'$), которую мы будем называть „комплексной вращающей способностью“.

Тогда (6) и (10) можно объединить в одно уравнение

$$(\varphi - i\varphi') = \frac{\pi}{\lambda} (n_l - n_r), \quad (82)$$

где n_l и n_r — комплексные показатели преломлений соответственно для света, поляризованного по кругу вправо и влево. Другими словами, комплексная вращающая способность находится в таком же отношении к комплексному показателю преломления, как обычная вращающая способность к действительному показателю преломления. Этот результат очень важен для установления связи между вращающей способностью и циркулярным дихроизмом.

Прежде чем вернуться к дальнейшему изучению теории циркулярного дихроизма, полезно определить другую меру поглощающей способности, часто встречающуюся в экспериментальной литературе. Это — молекулярное или молярное поглощение, обычно обозначаемое буквой x , хотя в настоящей статье мы будем обозначать его x' , чтобы не спутать с мнимой частью комплексного показателя преломления, x определяется уравнением

$$I = I_0 10^{-x' C z}, \quad (83)$$

где z выражено в см, а C — концентрация поглощающего вещества в молях на литр. Связь между x и x' будет, очевидно,

$$\epsilon = 2,303 x' C. \quad (84)$$

Можно также ввести вполне наглядную величину, тесно связанную с коэффициентом молекулярного поглощения, именно эффективное поперечное сечение молекулы для поглощения светового кванта рассматриваемого типа. Пусть A будет эффективное поперечное сечение, тогда для N_1 поглощающих молекул на кубический сантиметр вероятность того, что световой квант пройдет через

толщю z , не поглотившись, будет e^{-N_1Az} . С другой стороны, если концентрация равна C моль/л, то $N_1 = NC/1000$, где N — число Авогадро, и потому

$$A \left(\frac{2,303}{N} \right) \chi' = \chi' 3,81 \cdot 10^{-21} \text{ см}^2. \quad (85)$$

Поскольку в обычных полосах поглощения χ' имеет порядок от 10 до 10^3 , то мы видим, что эффективная площадь поперечных сечений молекул, вообще говоря, мала по сравнению с действительной площадью поперечных сечений молекул (10^{-16} см^2).

В классической электронной теории поглощение исследуется путем введения члена затухания в уравнение движения электронного осциллятора. Если электрон упруго связан с началом координат и его естественная частота есть ν_0 , тогда его уравнение движения должно иметь вид

$$m\ddot{r} + 2\pi m \Gamma_0 \dot{r} + (2\pi\nu_0)^2 mr^2 = eF, \quad (86)$$

где Γ_0 измеряет силу члена затухания, и в дальнейшем мы будем предполагать $\Gamma_0 \ll \nu_0$. Здесь F обозначает действие эффективного поля на электрон и равно E' в (17). Если $F = F_0 e^{2\pi i\nu t}$, так что частота света, вызывающая вынужденные колебания, есть ν , то для стационарного состояния решение (86), как известно, принимает вид

$$er = er_0 e^{2\pi i\nu t} = \frac{\frac{e^2}{m}}{4\pi^2 [(\nu_0^2 - \nu^2) + i\nu\Gamma_0]} F. \quad (87)$$

Это дает нам дипольный момент, вызванный когерентными вынужденными колебаниями, и, таким образом, мы получаем классический аналог дисперсионной формулы (56а) квантовой теории. При установлении соответствия мы умножаем коэффициент при F в (87) на силу осциллятора f_{ba} , определяемую (26) и приравняем коэффициенту при F в (87).

Если мы это сделаем, то получим для поляризуемости измененную форму (27), в которой эффект затухания включен в знаменатель

$$\alpha_a = \frac{2}{3h} \sum_b \frac{\nu_{ba} S_{ba}}{(\nu_{ba}^2 - \nu^2) + i\nu\Gamma_{ba}}. \quad (88)$$

Этот результат, полученный путем формального изменения знаменателей, согласуется с теорией квант, но полное доказательство этого факта довольно сложно и ведет к теории естественной ширины линии Вигнера-Вейскопфа⁴⁶. Соответствующее обобщение теории вращающей способности, включающее затухание, еще не разработано, но из общих соображений явствует, что окончательным результатом должно быть подобное же изменение (56β) или (23)

с таким же изменением резонансного знаменателя. Таким образом вполне возможно, что (23) примет вид

$$\beta_a = \frac{c}{3\pi h} \sum_b \frac{R_{ba}}{\nu_{b,a}^2 - \nu^2 + 2\pi i \nu \Gamma_{ba}}, \quad (89)$$

где постоянные затухания Γ_{ba} те же, что и в (88). С этим комплексным значением для β_a мы получим для комплексной вращающей способности очевидное обобщение (22)

$$(\varphi - i\varphi') = \frac{16\pi^3 N_1}{\lambda^2} \cdot \frac{n^2 + 2}{3} \cdot \beta. \quad (90)$$

Разделяя действительную и мнимую части, мы получим формулы для вращения на единицу длины и соответственно эллиптичность на единицу длины

$$\left. \begin{aligned} \varphi &= \frac{16\pi^2 N_1}{3hc} \sum_b \frac{\nu^2 (\nu_{ba}^2 - \nu^2) R_{ba}}{(\nu_{ba}^2 - \nu^2)^2 + \nu^2 \Gamma_{ba}^2}, \\ \varphi' &= \frac{16\pi^2 N_1}{3hc} \sum_b \frac{\nu^3 \Gamma_{ba} R_{ba}}{(\nu_{ba}^2 - \nu^2)^2 + \nu^2 \Gamma_{ba}^2}. \end{aligned} \right\} \quad (91)$$

Эти формулы имеют тот же вид, что и формулы, полученные Друде⁴⁷, за исключением того, что они были приведены в соответствие с вращающими способностями R_{ba} , определенными с точки зрения квантовой механики.

Применяя эти формулы к экспериментальным данным, следует помнить о том, что коэффициент затухания излучения очень мал. Следовательно, когда эксперимент дает широкую полосу во много сотен ангстрем шириной, нельзя выбрать Γ_a настолько большим, чтобы полоса поглощения была действительно такой широкой согласно (91) (легко видеть, что Γ_{ba} означает полную ширину от полумаксима поглощения по низкочастотной стороне полосы до полумаксима поглощения на высокочастотной стороне полосы). Чтобы сделать это, потребуются немисливо большие значения Γ_{ab} , и это даст неверную форму полосы поглощения; слабое поглощение будет иметь место в слишком широкой области частот вокруг максимума.

Действительные полосы поглощения, полученные от молекул в газовой фазе или, в особенности, в растворе, должны быть рассматриваемы как образованные огромным числом очень резких линий, соответствующих большому числу возможных вращательных и колебательных переходов. Даже можно думать о расширении отдельных линий при столкновениях. Расширенную линию можно рассматривать как результирующий эффект большого числа резких линий, непосредственно примыкающих друг к другу, происходящих от различных отдельных молекул, которые в различной степени подверглись возмущающему действию окружающих молекул. Уравнения вида (91) были получены также Натансоном⁴⁸ в серьезной

классической работе о циркулярном дихроизме. В этой работе было высказано обобщение, известное как правило Натансона: „Наиболее сильно поглощаемая волна распространяется более медленно для частот, меньших, чем частота поглощения“. Уравнения были изучены с экспериментальной точки зрения Брюа⁴⁹, который нашел, что они очень точно воспроизводят его наблюдения над тартратами металлических ионов с поглощением в видимой области, как хром и медь.

Современной разработкой вопроса о циркулярном дихроизме мы в значительной степени обязаны Куну и его сотрудникам⁵⁰. Бьелики и Анри⁵² показали, что во многих полосах поглощения коэффициент поглощения для сложных молекулярных полос подчиняется закону

$$\epsilon(\nu) \sim e^{-\frac{(\nu-\nu_0)^2}{\theta^2}}.$$

Это просто означает, что если откладывать зависимость логарифма коэффициента поглощения от частоты, то полученная кривая будет параболой с вершиной наверху. Кун и его сотрудники приняли аналогичное представление для спектрального распределения вращающей способности в полосе поглощения для эмпирического представления полученных ими данных. Этот путь оказался гораздо лучше, чем учет ширины полосы простым выбором очень большого значения Γ для этой полосы.

В работе Кондона, Алтара и Эйринга²⁸ приведены подробные вычисления на основе квантовой механики, показывающие, что вероятность переходов с поглощением света различна для волн, поляризованных вправо и влево по кругу, конечно если вычисления проведены с той же степенью приближения, какая необходима для получения вращающей способности (см. § 4).

ЛИТЕРАТУРА

1. Biot, Bull. soc. philomath., 190, 1815.
2. T. M. Lowry, Optical Rotatory Power, Longmans, Gree, 1935.
3. Fresnel, Ann. Chim. Phys., 28, 147, 1925; Oeuvres complètes, 1, 731, Paris 1866.
4. Cotton, Ann. Chim. Phys., 8, 347, 1896.
5. Bruhât, Ann. de physique, 3, 232, 1915.
6. Lorentz, Theory of Electrons, p. 305; Лоренц, Теория электронов, ОНТИ 1935.
7. Gibbs, Collected Works, vol. 2, p., 195, Originally published in Am. J. Science, 25, 460, 1882.
8. Drude, Göttlinger Nachr., 1892, 366.
9. Lorentz, Versuch einer Theorie..., Leipzig 1906.
10. Liveness, Phil. Mag., 25, 817, 1913; 26, 362, 535, 1913; 27, 468, 994, 1914; 28, 756, 1914; Physik. Z., 15, 385, 1914.
11. Kramers a. Heisenberg, Z. Physik, 31, 681, 1925; Ladenburg, Z. Physik, 4, 551, 1921.

12. Condon a. Shortley, *The Theory of Atomic Spectry*, Cambridge, p. 98, 1935.
13. Thomas, *Naturwiss.*, **13**, 627, 1925; Kuhn, *Z. Physik*, **33**, 408, 1925.
14. Kuhn, *Trans. Farad. Soc.*, „Discussion on Optical Rotatory Power“, p. 299, 1930.
15. Hunter, *J. Chem. Soc.*, **123**, 1671, 1923.
16. Volkman, *Z. physik. Chem.*, B **10**, 161, 1930.
17. Lowry a. Cutter, *J. Chem. Soc.*, London, **121**, 532, 1922.
18. Meyer, *Ann. d. Physik*, **30**, 607, 1909; Ingersoll, *Phil. Mag.*, **11**, 41, 1906; *Phys. Rev.*, **23**, 489, 1906; *Phys. Rev.*, **9**, 257, 1917; Lowry a. Coude-Adams, *Phil. Trans.*, A **226**, 391, 1927; Lowry a. Snow, *Proc. Roy. Soc.*, A **127**, 271, 1930.
19. Born, *Physik. Z.*, **16**, 251, 1915; *Ann. d. Physik*, **55**, 177, 1918; Oseen, *Ann. d. Physik*, **48**, 1, 1915; Gray, *Phys. Rev.*, **7**, 472, 1916; Landé, *Ann. d. Physik*, **56**, 225, 1918; Gans, *Z. Physik*, **17**, 353, 1923; **27**, 164, 1924; *Ann. d. Physik*, **79**, 548, 1926.
20. J. J. Thomson, *Phil. Mag.*, **40**, 713, 1920; de Malleman, *Rev. gen. de sci.*, **28**, 453, 1927; Boys, *Proc. Roy. Soc.*, **144**, 655, 1934; Kirkwood, *J. Chem. Phys.*, **5**, 479, 1937.
21. Kuhn, *Z. physik. Chem.*, B. **4**, 14, 1929.
22. Rosenfeld, *Z. Physik*, **52**, 161, 1928; см. также Born u. Jordan, *Elementare Quantenmechanik*, 1930, p. 250.
23. Kunz a. Babcock, *Phil. Mag.*, **22**, 615, 1937. см., однако, *Nature*, **140**, 194, 1937, где показано, что первые результаты неточны.
24. Ladenburg, *Rev. Mod. Phys.*, **5**, 243, 1933.
25. Crum Brown, *Proc. Roy. Soc., Edinburgh*, **17**, 181, 1890.
26. Bose, *Z. physik. Chem.*, **65**, 695, 1909; *Physik. Z.*, **9**, 680, 1908; Bose u. Wellers, *Z. physik. Chem.*, **65**, 702, 1909; Walker, *J. Phys. Chem.*, **13**, 574, 1909.
27. Condon, Altar a. Eyring, *J. Chem. Phys.*, **5**, 753, 1937.
28. Наше изложение совпадает с изложением Kuhn u. Freudenberg, *Hand- und Jahrbuch der chemischen Physik*, vol. **8**, part 3, p. 47, 1932.
29. Kuhn a. Freudenberg, *ibidem*, p. 59, уравнения (46) и (46a).
30. Drude, *Göttinger Nachrichten*, 1892, 400.
31. Kuhn, *Z. physik. Chem.*, B. **20**, 325, 1933.
32. Kuhn, *Trans. Farad. Soc.*, „Discussion on Optical Rotatory Power“, 300, 1930; там же, Kuhn u. Freudenberg, *Hand- u. Jahrbuch d. chemischen Physik*, vol. **8**, part 3, p. 84.
33. Смайт, Дипольные моменты и струйная молекула, ОНТИ 1936.
34. Bethe, *Ann. d. Physik*, **3**, 133, 1929; Kramers, *Proc. Amsterdam Acad.*, **32**, 1176; **33**, 959, 1929—1930; Penney u. Schlapp, *Phys. Rev.*, **41**, 194, 1932; Van Vleck, *Electric and Magnetic Susceptibilities*, Chap. XI.
- 34a. Kirkwood, *J. Chem. Phys.*, **5**, 479, 1937.
35. Lowry, *Optical Rotatory Power*, p. 102; Bruhat, *Traité de Polarimétrie*, p. 1934.
36. Guye a. Amaral, *Arch. Sci. Phys. Nat.*, Geneva, **33**, 409, 513, 1895.
37. Lowry a. Gore, *Proc. Roy. Soc.*, A **135**, 13, 1932.
38. Wolf a. Volkman, *Z. physik. Chem.*, B. **3**, 139, 1929; Volkman, *Z. physik. Chem.*, B. **10**, 161, 1930.
39. Rule, различные статьи в *J. Chem. Soc.*, London с 1931 по 1937 гг. под общим заглавием „Studies in Solvent Action“.
40. Pickard a. Kenyon, *J. Chem. Soc.*, **105**, 830, 1914.
41. Beckmann a. Cohen, *J. Chem. Phys.*, **4**, 784, 1936.
42. Jaeger, *Optical Activity and Nigh Temperature Measurement*, McGraw-Hill, 1930.
43. Planck, *Ann. d. Physik*, **70**, 577, 1897.
44. Lorentz, *Proc. Amsterdam Acad.*, **14**, 518, 577, 1906.
45. Новые обзоры этих теорий см. у Margenau a. Watson, *Rev. Mod. Phys.*, **8**, 22, 1936; Born, *Optik*, Berlin, 1933, Chapter 8.

46. Breit, Rev. Mod. Phys., **5**, 91, 1933.
 47. Drude, Ann. d. Physik, **48**, 536, 1896.
 48. Natanson, J. de phys., **8**, 321, 1909.
 49. Bruhat, Ann. d. Physik, **3**, 232, 417, 1915.
 50. См. особенно Кунн и Браун, Z. physik. Chem., В **8**, 281, 1930 и много других работ в этом же журнале.
 50. Wielicki a. Henri, Physik. Z., **14**, 516, 1913.
-