

НОВЫЕ ПРИБОРЫ И МЕТОДЫ ИЗМЕРЕНИЙ

539.1+535.56

**ИНДУЦИРОВАНИЕ ГИРОТРОПИИ КАК НОВЫЙ МЕТОД
ИССЛЕДОВАНИЙ В ФИЗИКЕ КОНДЕНСИРОВАННЫХ СРЕД***B. A. Кизель*

СОДЕРЖАНИЕ

1. Введение	559
2. Общие сведения	561
3. Механизм индуцирования	564
4. Влияние ориентации	568
5. Роль водородных связей	572
6. Деформация молекул	573
7. Индуцирование хиральной примесью	581
8. Заключение	582
Список литературы	582

I. ВВЕДЕНИЕ

Явление гиротропии (пространственной дисперсии первого порядка) издавна широко использовалось для изучения структуры вещества и межчастичных взаимодействий. Первоначально изучалось наиболее яркое его проявление — вращение плоскости поляризации света, или оптическая активность. На этой основе со временем Паствера, Ле-Беля и Вант-Гоффа — и позже Чугаева — строилась теория пространственного строения молекул¹⁻³.

Обычные измерения оптической активности ведутся в области 180—1000 нм. Более информативными оказались измерения кругового дихроизма вследствие лучшего разрешения; в настоящее время они продвинуты в ИК область^{4,5} и охватывают, таким образом, область колебательных частот и даже решеточных колебаний^{6,7}; с другой стороны, продвинуты они в вакуумный ультрафиолет^{8а} и в рентгеновскую область^{8б}. Развиты и приемы измерения комбинационного рассеяния гиротропными объектами⁹⁻¹¹. Все эти методы дают сведения о невозбужденных электронных состояниях. Развитие методики измерения циркулярно поляризованной люминесценции¹² позволило изучать и возбужденные состояния. Современные методы изучения рэлеевского рассеяния хиральными объектами позволяют исследовать специфику флуктуаций и надмолекулярных структур^{13,14}. Разработана и методика измерений в анизотропных средах^{15,16}.

Исследования гиротропии хиральных молекул ведутся даже в фотоэлектронной спектроскопии¹⁷. Таким образом, по существу, возникла целая отдельная область спектроскопии — спектроскопия циркулярно поляризованного излучения. Разработаны и методы измерения акустической гиротропии, важные для исследования кристаллической решетки.

Исследования вещества по его гиротропии имеют ряд преимуществ перед многими другими спектроскопическими методиками¹⁻³:

1. Параметр гиротропии обладает высокой чувствительностью к симметрии объектов и малейшим ее нарушениям. Смещения атомов в молекуле, меняющие ее симметрию, или смещения молекул в кристалле обнаруживаются таким способом, начиная с величин порядка $0,1\text{--}0,001 \text{ \AA}$. Возможно выявление, определение расположения и взаимодействия асимметричных центров.

2. Наличие дополнительного параметра циркулярно поляризованных полос поглощения — знаков — позволяет получить при изменениях, например, кругового дихроизма большую информацию, чем при обычных измерениях абсорбции (рис. 1). То же относится и к измерениям дисперсии вращения и другим методикам (иные правила отбора).

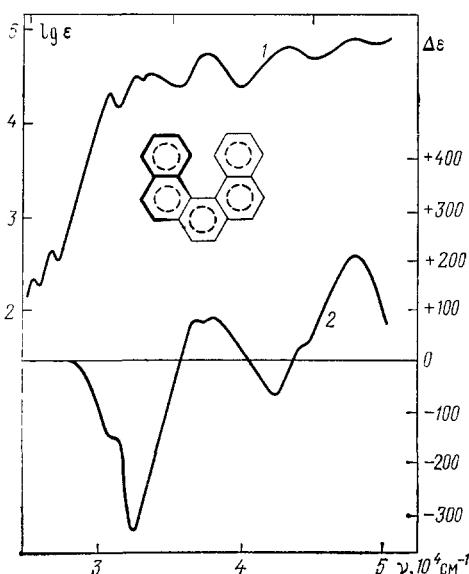


Рис. 1. Спектры поглощения (1) и кругового дихроизма (2) пентагелицена в растворе.

Видна большая информативность спектра кругового дихроизма

3. Исследования гиротропии позволяют выявлять и исследовать слабые, запрещенные, магнитно-дипольные и электрически-квадрупольные переходы, в обычных спектральных измерениях маскируемые соседними мощными разрешенными полосами поглощения, а также слабые синглет-триплетные и триплет-триплетные переходы.

4. Возможно выяснение ориентации моментов указанных переходов.

5. Исследования гиротропии дают дополнительные сведения о вибронных взаимодействиях, причем разрешение в спектрах кругового дихроизма обычно выше, чем в абсорбционных спектрах, вследствие более строгих правил отбора.

6. Возможно выявление и исследование эффектов смешивания состояний различной четности и заимствования при этом сил осцилляторов слабыми переходами из соседних сильных.

Первоначально исследовались строение и свойства молекул в основном в растворах: определялись структуры, конформации, координация лигандов и т. п. В дальнейшем оказалось, что изучение гиротропии в различных ее проявлениях дает много сведений о структуре более сложных образований — макромолекул, полимеров.

Еще в работах Чугаева, Куна и ряда других было выяснено, что гиротропия исключительно чувствительна и к межмолекулярным взаимодействиям: по своей чувствительности, например, к изменениям температуры (рис. 2), влиянию растворителя, полимеризации, ассоциации и т. п. она намного превосходит все другие молекулярные параметры. Это позволяет изучать, используя гиротропию как индикатор, целый ряд проблем физики жидкостей (например, поведение их в критической точке ^{18a}), стеклообразных веществ (процессы стеклования), пластических кристаллов, жидких кристаллов (фазовые превращения и предпереходные явления ^{18b}) и многие общие проявления межмолекулярных взаимодействий.

Весьма информативно и исследование гиротропии кристаллов — удается получить информацию о структуре, внутреннем поле, коллективных эффектах. Была выяснена возможность обнаружения ничтожных деформаций молекул и более сложных структурных элементов (например, комплексов металлов, островных соединений) при кристаллизации, что позволяет уточнить

понимание этого важного и мало изученного процесса¹; возникает также возможность изучения структурных дефектов, примесных центров, деталей фазовых превращений (например, в сегнетоэлектриках; см. 1, 19).

Удается получать сведения и о структуре биологических объектов.

Можно без преувеличения сказать, что в настоящее время методы исследования свойств вещества по его гиротропии прочно вошли в арсенал приемов физики конденсированного состояния, в частности физики твердого тела

Однако до 70-х годов применение методов естественно ограничивалось кругом гиротропных веществ, что сузжало общность и применимость методики.

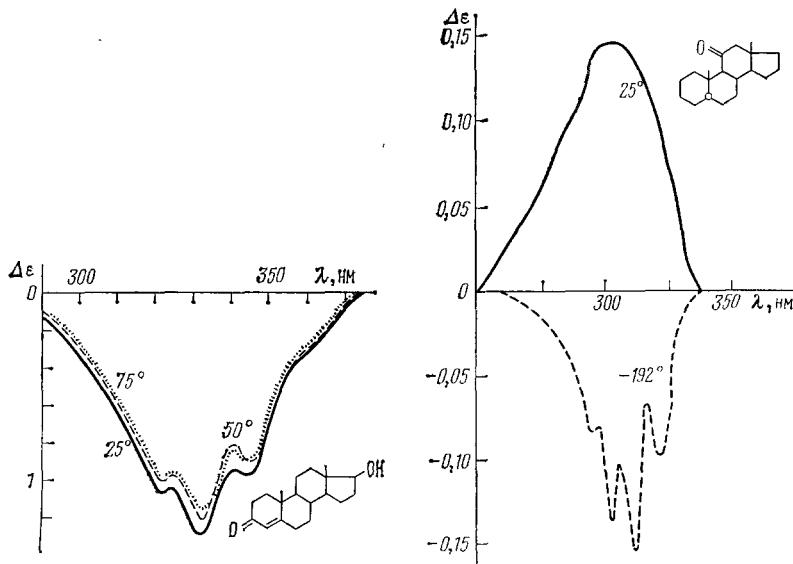


Рис. 2. Зависимость кругового дихроизма от температуры (°С) для двух стероидов

В последнее десятилетие стали приобретать распространение методы искусственного индуцирования гиротропии в негиротропных от природы веществах — молекулах, конденсированных фазах, примесных центрах и т. п.; это существенно расширяет круг веществ, поддающихся исследованию, и, по-видимому, обещает сделать эти методы весьма универсальными.

Оказывается возможным, например, исследовать структуру и природу энергетических уровней редкоземельных ионов, ионов уранила, ионов переходных металлов, разнообразных примесных центров, изучать структуру любых жидких кристаллов, твердых и полимерных матриц, вакансий в полупроводниках, молекул любого строения.

Настоящий обзор ставит своей целью изложение данного метода исследований, его теоретических основ, способов реализации и применения полученных результатов.

2. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ

Вращение плоскости поляризации, круговой дихроизм, циркулярная поляризация люминесценции есть частные проявления гиротропии — пространственной дисперсии первого порядка. Пространственная дисперсия, как известно, есть следствие нелокальности связей между векторами поля, т. е. влияния на процессы в данной точке среды процессов, происходящих в соседних областях, если это влияние передается со скоростью, сравнимой со скоростью света в среде.

Для возникновения гиротропии необходимо:

- 1) заметное изменение фазы световой волны на характеристическом расстоянии R взаимодействия, создающего пространственную дисперсию;

2) наличие в рассматриваемом объекте определенной диссимметрии *) — прежде всего отсутствие центра симметрии^{1-3, 19}.

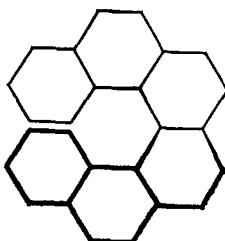
В общем случае существенный вклад в пространственную дисперсию могут давать как внутримолекулярные, так и межмолекулярные взаимодействия или динамическое поведение свободных носителей. Соответственно параметр R будет иметь различный физический смысл.

Если определяющую роль играют внутримолекулярные взаимодействия и локализованные в молекуле возбуждения, этот параметр должен отождествляться с размерами молекулы и внутримолекулярными расстояниями. В этом случае говорится о «молекулярной» гиротропии, обусловленной «оптически активными молекулами».

В случае, если причиной возникновения гиротропии являются межмолекулярные взаимодействия и делокализованные возбуждения или движение свободных носителей, параметром соответственно служат межмолекулярные расстояния, радиус молекулярного действия, постоянная решетки, пробег экситона или свободного носителя и т. д. В этом случае говорят о «кристаллической» гиротропии.

В соответствии со сказанным выше второе необходимое свойство — диссимметрия — должно быть в первом случае присуще внутренней структуре молекулы, тогда как во втором — молекулы в свободном состоянии могут быть и симметричными, диссимметрией же должна обладать структура полимера, кристалла и т. д. Очевидно, что могут существовать одновременно и давать вклад в гиротропию состояния, имеющие существенно различную природу, в связи с чем возможно появление обоих видов гиротропии одновременно.

Процессы, приводящие к появлению молекулярной оптической активности, могут охватывать всю молекулу в целом. Типичным примером является молекула гексагелицина



где цепочка бензольных колец расположена по спирали. Здесь все процессы рассеяния фотонов разыгрываются в диссимметричном облаке полностью делокализованных электронов, т. е. возбуждается вся молекула.

В других случаях оптическая активность молекулы может быть связана с наличием в ее структуре асимметричного центра; примером может служить известный в стереохимии асимметричный атом углерода — атом углерода, соединенный с четырьмя разными заместителями.

В теории оптической активности «хирофобом» называется подобный элемент, обладающий характерными полосами в спектре кругового дихроизма. Эти хирофоры называются «собственно оптически активными», поскольку их активность связана с их внутренней диссимметрией (хиральностью).

Наряду с этими хирофорами часто встречаются такие, которые в свободном состоянии имеют элементы симметрии, запрещающие оптическую активность. Появление последней на каком-либо электронном переходе такого хирофора связано с «индуктированием» — асимметричным возмущением со стороны других частей молекулы. Роль этого возмущения может выполнять

*) Диссимметрия — хиральность — отсутствие центра и плоскостей симметрии, асимметрия — полное отсутствие элементов симметрии.

статическое кулоновское поле этих частей. С другой стороны, это может быть и динамическое возмущение орбиталей электронов и хирофора движением электронов, локализованных в других частях молекулы. Совокупность этих явлений и требования к симметрии проанализированы в работах¹⁹⁻²¹. Такие хирофоры носят название «индуктировано оптически активных». Примером может служить карбонильная группа ($C = 0$) — характерный хирофор, необычайно чувствительный к малейшим изменениям симметрии, меняющий не только величину, но и знак оптической активности в разных соединениях в зависимости от положения в молекуле и ближнего окружения.

Другим примером могут служить ионы кобальта (и всех других переходных металлов). В свободном состоянии электронные оболочки атомов и ионов кобальта имеют центр и плоскости симметрии, и поэтому они оптически неактивны. В комплексах координационных соединений кобальта с органическими лигандами, где он входит в виде иона, на полосах поглощения последнего появляется оптическая активность, индуцированная асимметричным

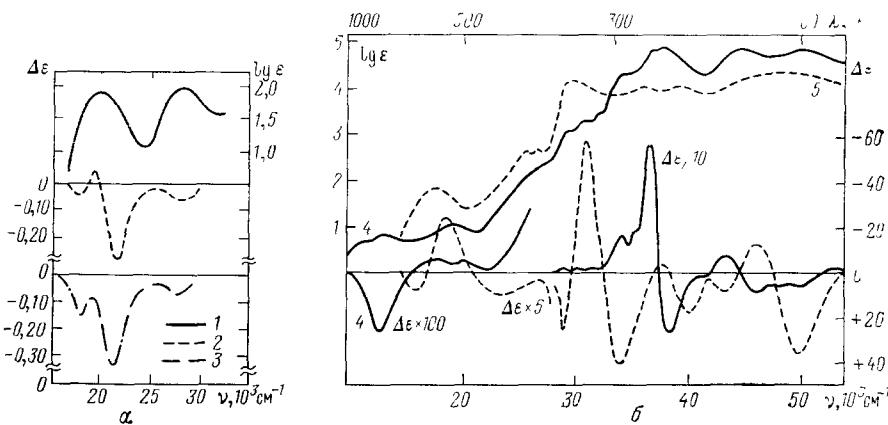


Рис. 3. *a* — Спектр поглощения двух тетрааминатных комплексов Co (с лейцином и с валином — 1) и спектры кругового дихроизма (комплекса с лейцином — 2 и комплекса с валином — 3²²; круговой дихроизм выявляет различие); *б* — спектры поглощения (вверху) и кругового дихроизма (внизу) фенамина Ni (4) и пентадионата Cr (5)² (видна большая информативность спектра кругового дихроизма)

полем лигандов²² (рис. 3). Видно, что спектр кругового дихроизма более информативен, чем абсорбционный. То же можно сказать и об ионах редких земель, ионах уранила^{23, 24}.

При теоретическом анализе оптическая активность рассматривается как двухфотонный процесс рассеяния света на молекуле с поглощением одного и испусканием другого фотона. В процессе происходит интерференция этих двух фотонных мод; должны быть учтены все возможные виды взаимодействий, т. е. все комбинации возможных мод: электрически-дипольной — электрически-дипольной (pp), электрически-дипольной — магнитно-дипольной (pm), электрически-дипольной — электрически-квадрупольной (pq̂) и т. д.

Подробный анализ (см. 1, 19, 20) показывает, что основной вклад дает всегда скалярное произведение моментов переходов pm. При беспорядочном расположении молекул вклад дает только это произведение, при упорядоченном — следует, вообще говоря, учесть как векторное произведение [pm], так и вклады pq̂ (q̂ — тензор момента электрически-квадрупольного перехода) и dr., хотя они, как правило, значительно меньше²⁵.

Теоретико-групповой анализ показывает, что моменты p и m одновременно отличаются от нуля только в нецентросимметричных группах симметрии. Скалярное произведение pm, играющее основную роль, отлично от

нуля только в хиральных (энантиоморфных) группах. Поэтому особо заметные проявления гиротропии наблюдаются в объектах, обладающих хиральностью; изложенные методики в связи с этим носят название хироптических. Величина

$$\hat{R} = \text{Im} \langle 0 | p | n \rangle \cdot \langle n | m | 0 \rangle \quad (1)$$

называется силой вращения перехода $0 - n$; она и определяет величину эффекта (сила вращения является аналогом силы диполя в теории дисперсии $\hat{D}_{0n} |\langle 0 | p | n \rangle|^2$).

В общем случае при существовании корреляции ориентаций и в упорядоченных системах \hat{R} — тензор, компоненты которого зависят от p , m , q и функции распределения и ориентации частиц^{26-28 *}.

Изложенные соображения относятся к свободным молекулам, т. е., следовательно, к внутримолекулярным взаимодействиям. Очевидно, что они применимы и к взаимодействиям межмолекулярным: хиральное внешнее поле, чем бы оно ни было создано, может вызвать диссимметричное искажение внутреннего поля молекулы, деформацию электронного облака или даже ядерного остова части ахиральной молекулы или всей ее в целом и сделать ее «индуцированно оптически активной». Эти взаимодействия могут также создавать надмолекулярные хиральные структуры с диссимметричным внутренним полем. Подобные явления, естественно, особенно заметны в конденсированных фазах, где роль внутреннего поля среди значительна.

Явления индуцирования и их механизмы, как будет видно, довольно многообразны, как многообразны и виды межмолекулярных взаимодействий.

Однако во всех случаях имеется общая черта — индуцированием в самом общем смысле слова можно назвать то или иное изменение местной или общей симметрии локального поля вокруг объекта и (или) изменение симметрии его структуры этим полем в результате какого-либо взаимодействия с окружением — изменение, которое приводит к появлению в объекте хиральности и гиротропии. Можно предложить следующую рабочую классификацию.

1) Индуцирование гиротропии в ахиральной молекуле **) асимметричным полем сил Ван-дер-Ваальса, действующих со стороны соседей, и локальным хиральным световым полем (см. ниже), без изменения равновесного распределения зарядов в молекуле.

2) Ориентация ахиральных примесей хиральной матрицей.

3) Возникновение хиральных структур (надмолекулярных) под действием сил Ван-дер-Ваальса.

4) Создание хиральных структур при возникновении водородных связей и образования ассоциатов.

5) Асимметризация электронной оболочки молекулы, связанная с подвижкой ее энергетических уровней.

6) Асимметризация (хиральная деформация) ядерного остова молекулы.

7) Создание в ахиральной матрице хиральной структуры при введении оптически активной примеси.

Вообще говоря, разделение эффектов очень условно и несколько искусственно, ибо в большинстве случаев действуют совместно несколько из перечисленных факторов.

3. МЕХАНИЗМ ИНДУЦИРОВАНИЯ

Физический механизм индуцирования анализировался некоторыми авторами²⁹⁻³². Принималось, что взаимодействия достаточно слабы, чтобы молекулы не изменяли расположения и ориентации; в большинстве работ

*) Очевидно, его симметрия, вообще говоря, будет меняться при возникновении неполносимметричных колебаний в объекте.

**) Здесь и далее условно употребляется термин «молекула», хотя все сказанное относится к ионам, комплексам, полимерам и т. д.

используются волновые функции свободных молекул, т. е. не учитывается полностью деформация электронной оболочки и смещение энергетических уровней (в отличие от расчетов для «внутримолекулярного индуцирования», где учитывается деформация и ядерного остова, и электронной оболочки молекулы). Расчеты проводились для смеси, состоящей из двух веществ — с хиральными (X) и ахиральными (A) молекулами, причем рассматривались бинарные взаимодействия. Здесь играют роль два фактора: 1) взаимодействия электронных оболочек, приводящие к асимметризации оболочки молекулы A (поглощение фотона молекулой X, эмиссия виртуального фотона молекулой X, поглощении его молекулой A); 2) интерференция фотонов рассеянных X и поглощаемых A, в результате чего возникает асимметричное световое поле.

Результаты расчетов зависят, естественно, от относительной ориентации молекул A и X; кроме того, макроскопический результат зависит от процесса усреднения по ориентациям всех молекул при суммировании их вкладов.

Ниже мы излагаем результаты расчетов, следуя в основном работе ³².

Вид получаемых формул зависит от того, имеет ли молекула A разрешенный магнитно-дипольный или разрешенный электрически-дипольный переход. В первом случае, когда в A разрешен магнитно-дипольный переход $0 \rightarrow s$, а в X есть переход $0 \rightarrow v$, сила вращения для «идеального беспорядка» определяется выражением

$$\hat{R}_s^M = -\frac{1}{6} R_{AX}^{-6} C_M \sum_u \sum_t \text{Im} \{ [p_A^{0t} p_A^{ts}] \cdot m_A^{s0} [p_X^{0u} p_X^{uv}] \cdot p_X^{v0} \}; \quad (2)$$

индекс t относится к промежуточным состояниям A, а u — к промежуточным состояниям X.

Во втором случае, когда в A разрешен электрически-дипольный переход,

$$\hat{R} = \hat{R}_s^g + \hat{R}_{\text{связи}}, \quad (3)$$

где $\hat{R}_{\text{связи}}$ — вклад связи осцилляторов A и X (при сильной связи их). В этом случае вклад дают и электрически-квадрупольные моменты переходов в A:

$$\begin{aligned} \hat{R}_s^g = & \frac{8}{3} R_{AX}^{-6} C_g \sum_u \{ (p_A^{0s} \cdot p_A^{s0}) \{ \text{Im} [(p_X^{0u} \cdot p_X^{v0}) (p_X^{0v} \cdot m_X^{u0})] + \\ & + C_g' (1 - \delta_{uv}) \text{Im} [(p_X^{0v} \cdot p_X^{u0}) (p_X^{0u} \cdot m_X^{v0})] \}, \end{aligned} \quad (4)$$

$$\hat{R}_{\text{связи}} = \frac{C_M}{10} R_{AX}^{-6} \sum_u \sum_t \{ (p_A^{0t} \hat{q}_A^{ts} p_A^{s0} - p_A^{ts} \hat{q}_A^{0t} p_A^{s0}) [p_X^{0u} p_X^{uv}] \cdot p_X^{v0} \}. \quad (5)$$

Коэффициенты G_i определяют частотную зависимость; они довольно сложно зависят от энергий уровней s и v и разностей энергий уровней s, v, u, t . Эта зависимость носит резонансный характер.

Порядок величины всех слагаемых, грубо говоря, одинаков *). Явления наблюдаются как на расстояниях, соответствующих только дальнодействующим компонентам, так и на близких расстояниях. Для очень близких расстояний ($R_{AC} \ll \lambda$) ³¹ получены формулы подобного же типа, однако здесь появляются добавочные члены с зависимостью от расстояний $1/R^9$.

Выражения (2) и (4) можно представить в следующем виде (пренебрегая $\hat{R}_{\text{связи}}$): вместо (2)

$$\hat{R}_s^M = -\frac{1}{6} R_{AX}^{-6} C_M \sum_u \sum_t \Omega_M^A(s, t) \Lambda_M^X(u, v) \quad (6)$$

*) Именно это обстоятельство благоприятствует выявлению слабых магнитно-дипольных и электрически-квадрупольных переходов.

и вместо (4)

$$\hat{R}_s = \frac{8}{3} R_{AX}^{-6} C_s'' \sum_u \Omega_s^A(s) \Lambda_s^X(u), \quad (7)$$

где

$$\Omega_m^A(s, t) = \text{Im} ([\mathbf{p}_A^{0t} \mathbf{p}_A^{ts}] \cdot \mathbf{m}_A^{s0}), \quad (8)$$

$$\Omega_s^A(s) = (\mathbf{p}_A^{0s} \cdot \mathbf{p}_A^{s0}) \quad (9)$$

— «магнитная и электрическая индуцируемости A», а

$$\Lambda_m^X(u, v) = [\mathbf{p}_X^{0u} \mathbf{p}_X^{uv}] \cdot \mathbf{p}_X^{v0}, \quad (10)$$

$$\Lambda_s^X(u, v) = \text{Im} \{(\mathbf{p}_X^{0u} \cdot \mathbf{p}_X^{v0}) (\mathbf{p}_X^{0v} \cdot \mathbf{m}_X^{u0})\} \quad (11)$$

— «электрическая и магнитная индуцирующие силы X». Величины \hat{R}_m и \hat{R}_s (которые можно назвать «индуцированными силами вращения») имеют обычно одинаковый порядок величины.

В некоторых ахиральных группах симметрии могут быть разрешены в A оба перехода, но индуцирование будет определяться одним из них, ибо в этих молекулах моменты ортогональны.

При ориентационном беспорядке зависимость от расстояний в основном, как указано, типа R^{-6} , однако при упорядоченных ориентациях *) появляются члены, пропорциональные R^{-3} ^{29a}. Естественно, что степень упорядоченности зависит от теплового движения; в работах²⁹ получены зависимости типа $(kT)^{-1}$ и $(kT)^{-2}$.

В³¹ рассмотрен вклад вибронных взаимодействий, который, как мы покажем ниже, может быть заметным.

В работе³⁰ рассмотрено также индуцирующее оптическую активность взаимодействие одной молекулы A с N молекулами X (т. е. ход явления для раствора или примеси); для простейшего случая одной молекулы A и двух одинаковых молекул X получено

$$\hat{R}_A = (G_2 + G_3) \text{Im} \frac{\mathbf{p}_A^2 \mathbf{p}_X^2 (\mathbf{p}_X \cdot \mathbf{m}_X)}{\Delta \epsilon^2}; \quad (12)$$

здесь G_2 и G_3 — коэффициенты, зависящие от геометрического расположения молекул с зависимостью от расстояний R^{-6} , а $\Delta \epsilon$ — расстояние между их уровнями.

В наиболее строгой форме расчет явления индуцирования и влияющего на ахиральных соседей максвеллова поля хиральной молекулы был проведен в работе^{29b} методами квантовой электродинамики. Для случая, когда в A разрешен электрически-дипольный переход, был рассчитан для очень близких расстояний ($kR \ll 1$) возникающий круговой дихроизм:

$$\Delta \Gamma = C \frac{k}{R} \Omega_s^A(s) G_{jj}^X(k, u), \quad (13)$$

где

$$G_{jj}^X(k, u) = \text{Im} \sum_u \left(\frac{\mathbf{p}_j^{0u} \cdot \mathbf{m}_j^{u0}}{\omega_{u0} - \omega} + \frac{\mathbf{m}_j^{0u} \cdot \mathbf{p}_j^{u0}}{\omega_{u0} + \omega} \right) \quad (14)$$

— аналог выражений $C_s \Lambda_s^X$ в (7). Частотная зависимость здесь такая же, как в выражении, даваемом квантовой электродинамикой для тензора «обычной» поляризуемости:

$$\alpha_{jk}(k, u) = \sum_u \left(\frac{\mathbf{p}_j^{0u} \cdot \mathbf{p}_k^{u0}}{\omega_{u0} - \omega} + \frac{\mathbf{p}_k^{0u} \cdot \mathbf{p}_j^{u0}}{\omega_{u0} + \omega} \right) \cdot$$

*) При наличии корреляции ориентаций и тем более при упорядоченности пренебречь связями и квадрупольными моментами нельзя.

Общий вид приведенных формул аналогичен предыдущим, однако бро-
сается в глаза зависимость R^{-1} , существенно отличная от (2) — (7) и меняющая
ход явлений; на больших расстояниях зависимость от R^{-3} до R^{-6} .

Отметим, что при упорядоченном расположении А и Х здесь появляется
дополнительный квадрупольный член вида

$$A_{ijk} = \sum_u \left(\frac{p_i^{0u} q_{jk}^{u0}}{\omega_{u0} - \omega} + \frac{q_{jk}^{0u} p_i^{u0}}{\omega_{u0} + \omega} \right).$$

Как уже говорилось, эффекты особенно ярко выражены при резонирующих
или близких уровнях в А и Х, однако видно, что явление индуцирования
весьма универсально и проявляется практически в любых парах А и Х
(с учетом изложенных соображений симметрии; см. ²⁶ и ссылки там), по-
скольку переход в А может быть практически любым. В частности, может
сыграть важную роль слабый магнитно-дипольный переход в А, в спектре

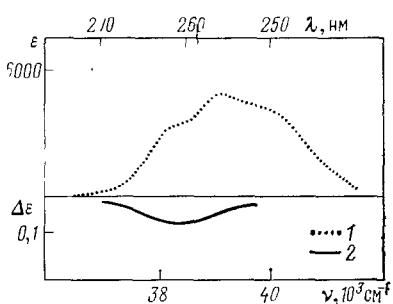


Рис. 4. Спектры поглощения (1) и кругового дихроизма (2) ахирального пиридина в хиральном растворителе ³⁹.

Видно выделение магнитно-дипольного перехода

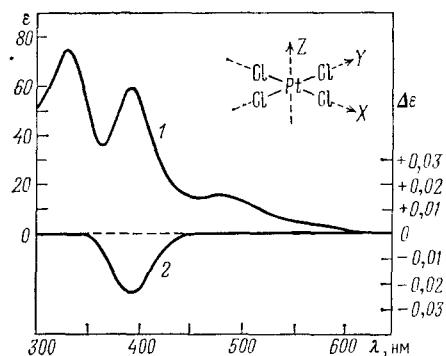


Рис. 5. Спектры поглощения (1) и кругового дихроизма (2) раствора PtCl_4 в хиральном (-)-2,3-бутандиоле ³⁴.

поглощения почти незаметный (рис. 4). Подобные эффекты типа взаимного
индуцирования имеют место и между двумя — различными или одинаковыми —
хиральными молекулами.

Экспериментальные исследования эффекта индуцирования и проверка
теории проведены во многих работах, в частности в ³³⁻³⁸. Эффект довольно
значителен и легко обнаружим, наблюдается во всех случаях. В работе ³³
оценивалась и зависимость от расстояния R^{-n} ; для разных веществ получено
 $3 < n < 12$, в среднем $n \approx 6$ *).

Индуцирование проявляется, в частности, при растворении ахиральных
веществ в хиральном растворителе ^{33, 34, 36, 37} — оптическая активность возни-
кает на полосах сольвата в растворителях самой различной природы, что
указывает на универсальный характер взаимодействия, не связанного с ка-
кими-либо химическими процессами; необходим лишь факт растворения.
Поскольку эффект универсален, а подбор хирального растворителя возмож-
жен в очень широких пределах для самых разнообразных веществ, метод
может быть применен практически для любых молекул (например, для окта-
эдрического комплекса $\text{Mo}(\text{CO})_6$ и тетраэдрического иона $[\text{CrO}_4]^{2-}$ ³⁹, иона
 NO_3^- и других).

Характерным примером может быть индуцирование оптической активи-
стости в плоском симметричном ионе $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ (симметрия D_{4h}) в хиральном
растворителе ³⁴. На рис. 5 видно, что круговой дихроизм возникает только

* Знак эффекта, индуцируемого в А, может и не совпадать со знаком для Х.

на одной из трех полос поглощения; это позволяет обнаружить различие механизмов их возникновения.

Индуцирование хиральным растворителем может обнаруживаться и по появлению циркулярно поляризованной флуоресценции и фосфоресценции; этот метод дает, помимо всего, важную возможность выявлять и исследовать слабые триплет-синглетные и триплет-триплетные переходы (см., например, ^{40, 41}). В некоторых случаях индуцирования растворителем предполагалось образование ассоциатов (см. ниже); часто достаточно предположение о корреляции ориентаций. В литературе делались попытки описать явление индуцирования макроскопическим расчетом — введением поправки типа Лоренца на хиральное внутреннее поле среды ⁴², однако это требует еще значительной теоретической разработки.

Эффект индуцирования важен и для исследования хиральных молекул, у которых потенциальный барьер между правой и левой формами столь низок, что прямое исследование их активности невозможно. Хиральная матрица фиксирует одну форму. Не менее важно индуцирование для получения кристаллов веществ с хиральными молекулами. Не входя в подробности (см. ¹, гл. 2 и 3), укажем, что в зависимости от условий кристаллизации могут получаться как рацемические, так и хиральные кристаллы. Хиральный растворитель индуцирует образование последних, позволяя исследование гиротропии.

Все изложенное относится и к твердым матрицам. В настоящее время усиленно разрабатываются методы проведения реакций в кристаллической фазе; хиральность исходной матрицы индуцирует при этом хиральность продукта реакции. Если этот продукт обладает собственной гиротропией — наличие хиральной матрицы индуцирует образование молекул только одного соответствующего знака; см., например, ^{43, 44}.

Приведенные выше формулы дают хорошее качественное описание хода явлений; достаточно полной и всесторонней проверки количественных соотношений пока не производилось. Ожидаемые порядки величин в той мере, в какой их можно оценить, соответствуют эксперименту.

4. ВЛИЯНИЕ ОРИЕНТАЦИИ

Выше рассматривались силы Ван-дер-Ваальса, действующие между фиксированными молекулами, расположение и ориентация которых заданы какой-либо функцией распределения. Однако эти силы могут и сами создавать определенные корреляции ориентации молекул; если поле этих сил хирально, возникают хиральные надмолекулярные структуры. Модельным объектом для показа такого рода явлений могут быть жидкие кристаллы. Как известно, в этих кристаллах существует определенный ориентационный порядок при отсутствии порядка координационного. В так называемых нематических жидких кристаллах, состоящих из осесимметричных молекул, длинноцепочечных и как бы палочкообразных, длинные оси молекул ориентируются параллельно ⁴⁵. Если молекулы хиральны и оптически активны, энергетически более выгодным в поле, образуемом силами Ван-дер-Ваальса, оказывается такое расположение соседних молекул, при котором их оси образуют некоторый угол. В результате (подробности см. в ⁴⁶) возникают спиралеобразные — хиральные — структуры, характерные размеры которых (шаг спирали) имеют порядок тысяч ангстрем и которые простираются на 50—100 и более мкм. Таковы, в частности, холестерические жидкие кристаллы — производные холестерина («холестерики»). Эти структуры в силу своей хиральности дают вращение плоскости поляризации на десятки тысяч градусов и соответственно очень большой круговой диахроизм. Этот эффект обязан своим происхождением не явлениям пространственной дисперсии, но брэгговской дифракции на хиральной структуре и селективному отражению света

одной циркулярной поляризации. Роль же хирального поля ван-дер-ваальсовых сил заключается в создании этой структуры.

При внесении в такую матрицу ахиральных и оптически неактивных молекул возникают два процесса. С одной стороны, примесь — особенно при известном сходстве формы — может встраиваться в спиралеобразную структуру, т. е. создается спиралеобразное расположение молекул примеси и определенная их ориентация *). В наших работах⁴⁸ было получено упорядоченное внедрение в холестерический жидкий кристалл даже таких нелинейных и крупных молекул, как фталоцианин (рис. 6) или хлорофилл. С другой стороны, молекулы испытывают воздействие внутреннего хирального поля

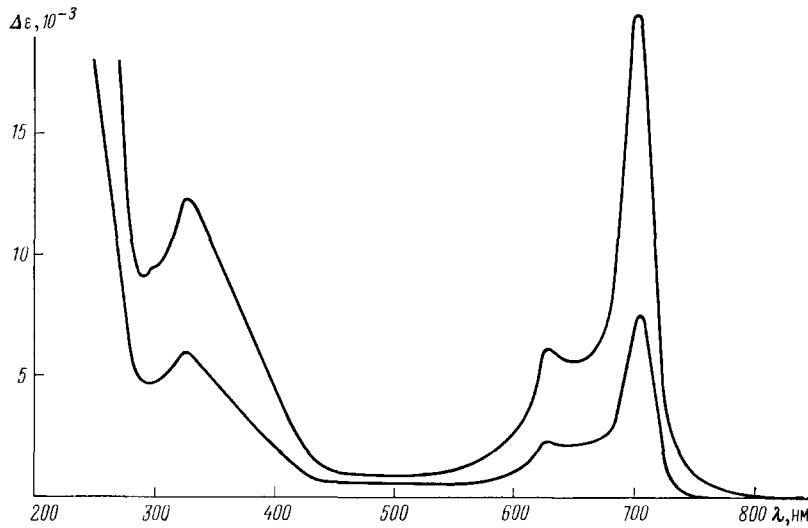


Рис. 6. Спектр кругового дихроизма ахирального фталоцианина меди в хиральной жидкокристаллической матрице (холестерилинонат, $\lambda_{\text{погл}} < 230 \text{ нм}$) при разных температурах.

Верхняя кривая — при более низкой температуре

матрицы, и возникает эффект индуцирования, рассмотренный выше. Как указывалось, при наличии упорядоченной ориентации вклад в гиротропию (как матрицы, так и примеси) дают и квадрупольные моменты (см. (4) и (5)) и произведения [pm].

Экспериментально наблюдаются оба эффекта. Если молекула примеси низкосимметрична и обладает заметным линейным дихроизмом, то на ее полосах поглощения в силу специфической ориентации будет наблюдаться значительный и легко измеримый круговой дихроизм, который можно расчитать⁴⁷ по линейному дихроизму и параметрам спиралеобразной структуры (см., например,⁴⁸). Наоборот, измеряя круговой дихроизм, можно получить данные о структуре, степени упорядоченности и т. п. Конечно, имеет место и эффект индуцирования.

Если линейный дихроизм отсутствует — молекула примеси высокосимметрична, — наблюдается только индуцирование в «чистом» виде. Так, например, индуцируется круговой дихроизм и оптическая активность в октаэдрическом комплексе $\text{Mo}(\text{CO})_6$ ⁴². Обзор подобных явлений см. в^{276, 49} и в приведенной там библиографии. Для молекул более низкой симметрии, обладающих линейным дихроизмом, измерения становятся сложнее, однако предложены методики раздельного определения линейного дихроизма и соб-

*) Создание ориентации позволяет изучать активность и в молекулах, имеющих плоскость симметрии (см. выше); достаточно отсутствия центра симметрии²⁵.

ровать в ахиральном «госте» значительную и определенного знака активность⁵⁹⁻⁶¹. Теория⁵⁷ применима и здесь. По исследованию гиротропии комплекса можно судить о структурах «гостя» или «хозяина». В настоящее время

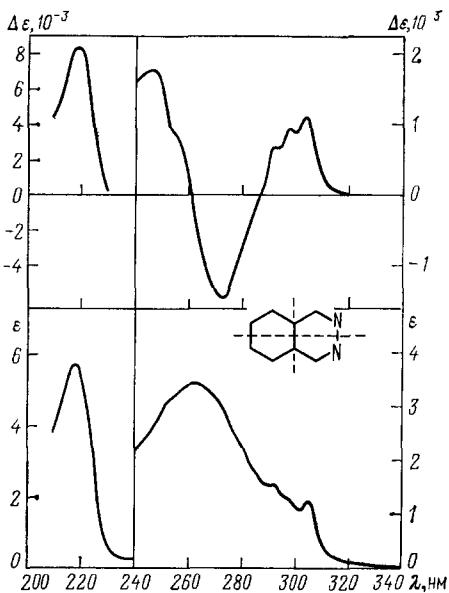


Рис. 9. Спектры поглощения (внизу) и кругового дихроизма (вверху) молекул ахирального фталазина, внедренного в циклодекстрин⁶¹. Видна большая информативность спектра кругового дихроизма

такие матрицы используются довольно широко (рис. 8, 9), ибо внедрять можно весьма широкий круг веществ, органических и неорганических.

5. РОЛЬ ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЕЙ

Индукция осуществляется не только силами Ван-дер-Ваальса, но и водородными связями и обусловленной ими ассоциацией. Эти вопросы, от-

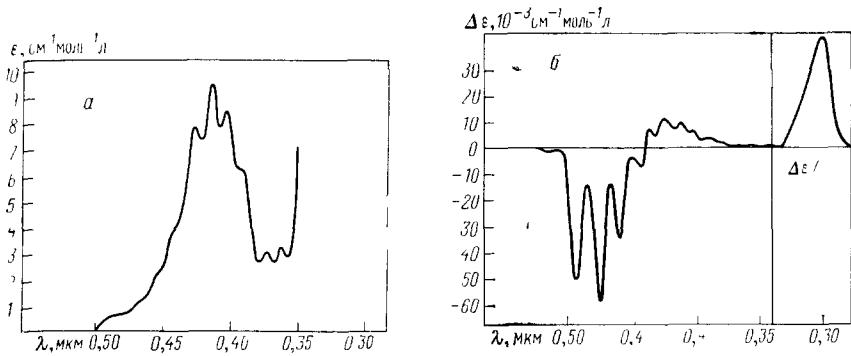


Рис. 10. Спектр поглощения (а) и кругового дихроизма (б) раствора ахирального уранилнитрата в хиральном (—)-2,3-бутандиоле⁶⁴

носящиеся к полухимическим взаимодействиям, несколько выходят за рамки темы, однако заслуживают краткого упоминания. Здесь действует несколько факторов.

При ассоциации хиральной Х и ахиральной А молекул уменьшается межмолекулярное расстояние и создается определенная относительная ориентация: это, согласно (2), (5) и (12), усиливает эффект индуцирования, зависимость от расстояния ожидается $R^{-2} - R^{-3}$ ⁶². В²⁹ также отмечается, что

при взаимопроникновении электронных оболочек эффект возрастает на порядки.

Кроме того, создается определенная асимметрическая деформация электронной оболочки А или, чаще, возникают хиральные комплексы. Так, при введении в слабо вращающий (1 град/см) растворитель неактивных солей линейного иона уранила на полосах поглощения последнего возникало индуцированное вращение порядка 500 град/см⁶³. Подобные эффекты позволяют точнее выяснить координацию лигандов; асимметризация поля лигандов дает и сведения о количестве и природе уровня координирующего иона. Так, например, в нашей лаборатории⁶⁴ исследовались растворы неактивного уранилнитрата в оптически активном растворителе — бутандиоле. На полосах поглощения $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ возникает оптическая активность, индуцированная, вероятно, образованием за счет водородных связей ассоциата, включающего асимметрический атом углерода, т. е. хирального комплекса. Подобные приемы особенно удобны для изучения всех объектов с достраивающимися ф-оболочками, сохраняющими в значительной степени спектроскопическую индивидуальность (рис. 10). Известен ряд исследований редкоземельных ионов с помощью этого метода.

Кроме того, водородные связи могут и создавать заново хиральные структуры. Так, молекулы фенола (ахиральные в жидкости) в кристалле связываются водородными связями в структуру с псевдовинтовой осью третьего порядка и образуют хиральную пространственную группу C_2^2 ; молекулы орто-крезола, также ахиральные в свободном состоянии, при кристаллизации связываются водородными связями в структуру с винтовой осью третьего порядка (пространственная группа C_3^2 ⁶⁵). В рассмотренных выше явлениях индуцирования при адсорбции на полимерах в ряде случаев можно подозревать роль ассоциации^{35, 56}; пример показан на рис. 11.

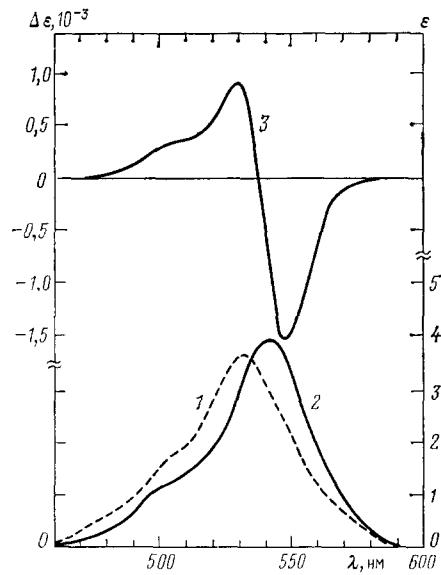


Рис. 11. Спектр поглощения ахирального пиронина в ахиральном растворе (1), в комплексе с α -хемотрипсином (2) и спектр кругового дихроизма комплекса (3)³⁵.

6. ДЕФОРМАЦИЯ МОЛЕКУЛ

Рассмотрим теперь вопрос об асимметризации деформацией ядерного остова молекул в хиральном поле.

Здесь следует различать три процесса:

1. Деформации молекул индивидуального вещества при его кристаллизации, создающие хиральные структуры.

2. Деформация ахиральных примесных центров в хиральной матрице.
3. Деформация ахиральной матрицы хиральной примесью.

Первый процесс, приводящий к образованию гиротропных кристаллов веществами, молекулы которых в свободном состоянии неактивны, интересен для кристаллофизики с общей точки зрения, позволяя проследить весьма важный процесс деформации молекул, образующих кристалл.

Общей теории процессов деформации нет, и построение ее, вероятно, весьма затруднительно. Из экспериментального материала современной кри-

сталлофизики хорошо известно, что даже в молекулярных кристаллах, где межчастичные взаимодействия относительно слабы, при кристаллизации часто происходит значительная деформация не только электронной оболочки

типа; вероятно, это делает моменты p и m неортогональными. На рис. 13 видна колебательная структура.

В 80 исследована гиротропия нитратов Rb и Cs и показан значительный вклад в нее вибронных взаимодействий; в дальнейшем 80b в нашей лаборатории удалось проследить ориентационное разупорядочение при нагревании, приводящее к фазовому переходу.

В деформации того или иного комплекса могут принимать участие и водородные связи. Так, NiSO_4 кристаллизуется из водного раствора, образуя

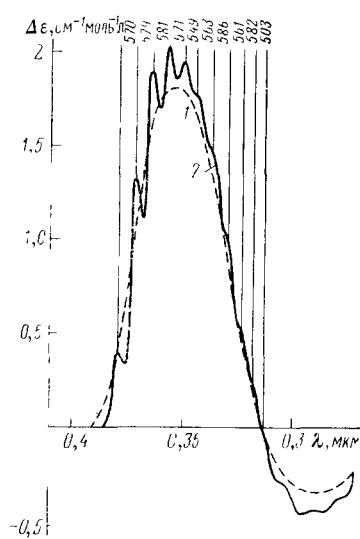


Рис. 13. Спектр кругового дихроизма кристалла нитрита бария при 80 K

кристаллы $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Здесь высокосимметричный октаэдр комплексов $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ оказывается искаженным до симметрии C_2 вследствие наличия водородных связей с тетраэдрами SO_4^{2-} , окружающими его, и в результате на полосах Ni возникает оптическая активность и круговой дихроизм. Механизм возникновения гиротропии аналогичен описанному выше. Заимствование происходит здесь из сильных переходов в дальней ультрафиолетовой области (электрически-дипольный момент) и из ближних (магнитно-дипольный момент), опять-таки с участием вибронных взаимодействий¹.

Как видно, подобные исследования представляют существенный интерес, однако они ограничены кругом хиральных веществ. Поэтому желательна методика, позволяющая этот круг расширить. Этого можно достигнуть, используя хиральные матрицы, в которые вносятся интересующие нас молекулы, ионы, комплексы, или, наоборот, вводя хиральные зонды в интересующие вещества как в матрицы. Здесь, опять-таки, необходимо перейти к примерам, ибо общую теорию построить трудно.

Ряд исследований можно провести, применяя в качестве матрицы хиральный кристалл этилендиаминсульфата (группа симметрии D_{4h}^{18}) — $\text{C}_2\text{H}_4(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$, прозрачный в видимой и ультрафиолетовой области. Рассмотрим введение в качестве примеси аниона CrO_4^{2-} , в свободном состоянии симметричного (тетраэдрического) и неактивного, но изоморфно замещающего группу SO_4^{2-} . При введении его в этилендиаминсульфат¹ на полосах поглощения иона (лежащих в видимой области) обнаруживается оптическая активность и круговой дихроизм, связанные с понижением его симметрии в матрице до C_2 (других сайт-симметрий в группе D_4 нет). В то же время его спектры поглощения мало меняются по сравнению с таковыми в растворах, что делает возможным сравнение. На рис. 14 показаны спектры поглощения матрицы с примесью и спектры кругового дихроизма, причем ясно видно появление в спектре кругового дихроизма по крайней мере шести полос, в то время как в спектре поглощения видны лишь две. Это указывает на существенно большее разрешение данной методики и на то, что имеется ряд переходов, маскируемых в спектрах поглощения более интенсивными соседними переходами, разрешенными в электрически-дипольном приближении^{80, 81}.

Эти исследования позволили существенно уточнить картину энергетических уровней и вибронных колебаний в ионе. В частности, обнаружены три новых перехода, запрещенные в свободном ионе, наличие колебаний несимметричного типа. Подчеркнем, что интенсивности запрещенных и разрешенных переходов в спектре кругового дихроизма оказываются одного порядка — в спектрах же поглощения они существенно различны. С други-

и симметрию, близкие к таковым для иона SO_4^{2-} , логично предположить, что элементом (или одним из элементов), ответственным за гиротропию матрицы, являются группы SO_4^{2-} . Здесь видно, что метод позволил перенести исследование матрицы из дальнего УФ в видимую область, что является несомненным его достоинством, и позволил выяснить природу гиротропии матрицы.

Эта методика развита и расширена внесением того же иона в другие матрицы⁸². Так, при введении иона CrO_4^{2-} в кристаллы $\alpha - \text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\alpha - \text{NiSeO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ индуцированная в ионе гиротропия оказывается несколько

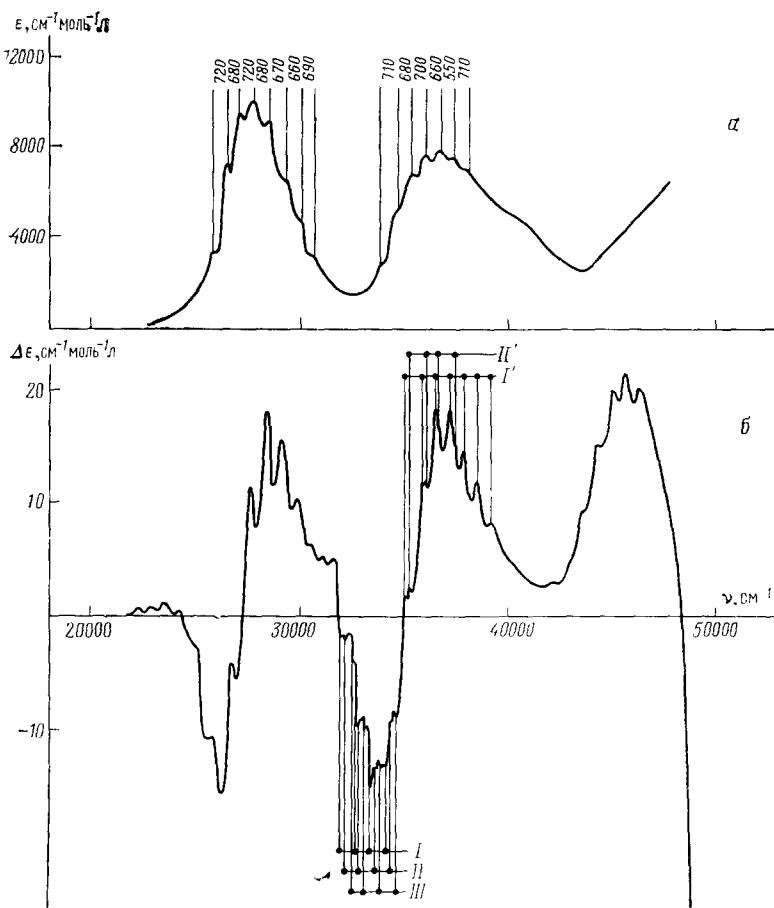


Рис. 14. Спектры поглощения (а) и кругового дихроизма (б) иона CrO_4^{2-} в кристалле этилендиаминсульфата⁸¹.

Римскими цифрами показаны выделенные колебательные серии

иной (хотя группа симметрии матрицы та же $D_4^{4,8}$ и, следовательно, сайт-симметрия та же). Это свидетельствует о том, что положение и ориентация иона здесь несколько иные. Кроме того, оказывается заметной замена S на Se; это указывает, в согласии со сказанным выше, на вклад в гиротропию элементов SO_4 и SeO_4 . При введении иона в матрицу $\text{ZnSeO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (не имеющую полос поглощения в видимой области, что очень удобно) картина также несколько меняется (рис. 15, а). Возможно, наконец, введение того же иона в матрицу KLiSO_4 ^{83, 84} (рис. 15, б); поскольку матрица имеет группу симметрии C_6^6 , в которой возможные сайт-симметрии C_3 , окружение иона другое и, действительно, его круговой дихроизм оказывается иным. Таким образом, помещая один и тот же ион в различные матрицы, можно уточнять полученные представления о структуре его уровней, сравнивая также с его

спектрами 85 в ахиральной матрице KBr и хиральном растворителе 306 , где деформации, видимо, нет.

Меняя примесный ион, можно по сопоставлению данных судить об изменении характера внедрения. Так, в нашей лаборатории в матрицу этилендиаминсульфата вводился ион MoO_4^{2-} , также изоморфно замещающий ион SO_4^{2-} ; показано, что положение иона в решетке несколько иное, чем положение иона CrO_4^{2-} . Это обусловлено тем, что ионный радиус $\text{MoO}_4 \sim 1,97 \text{ \AA}$, тогда как у CrO_4 он равен $\sim 1,65 \text{ \AA}$. Как видно, методика улавливает эти тонкие различия.

Теми же методами в нашей лаборатории было показано 86 , что ионы MnO_4 входят в кристалл LiIO_4 с разной степенью окисления и соответственно с разной координацией.

Еще одним примером применения этой методики могут быть исследования поведения примесей в матрице $\text{ZnSeO}_4 \times 6\text{H}_2\text{O}$ (не имеющей полос поглощения в видимой и ультрафиолетовой областях). Ион Zn может замещаться на ионы Co, Cu, Mn, Fe, Ni. Поскольку размеры и ионные радиусы этих ионов несколько отличаются друг от друга и от иона Zn, возникают небольшие искажения матрицы, особенно заметные при низких температурах. Эти иска-

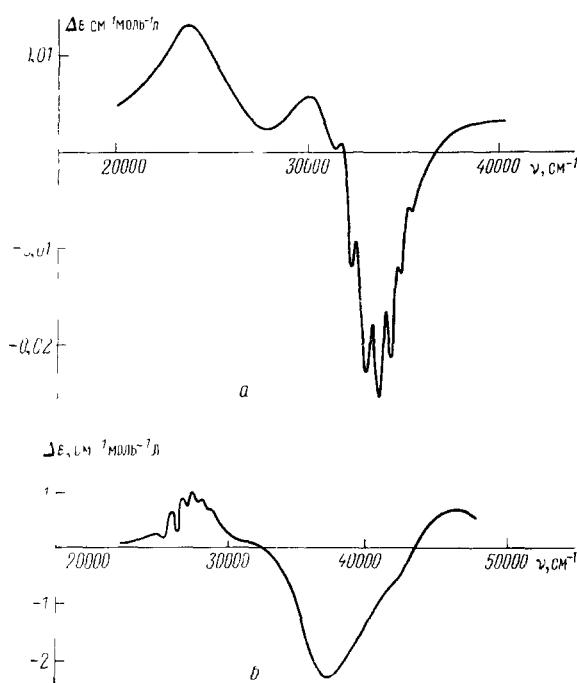


Рис. 15. Спектр кругового дихроизма иона GrO_4^{2-} в кристаллах $\text{ZnSeO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (a) и KLiSO_4 (b) при 80 K 84

кажения также дают некоторую информацию о процессах в матрице — деформации ее при внесении примесей; с другой стороны, названные ионы, имеющие полосы поглощения в удобной для работы области спектра, могут быть исследованы этой методикой довольно подробно 1 . Круговой дихроизм примеси Ni в упомянутой ранее матрице LiIO_3 оказывается иным, чем в матрице $\text{ZnSeO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, следовательно, и характер внедрения примеси иной. Для полного использования методики удобно сопоставление с поведением в ахиральных матрицах 87 .

Такого же рода исследования были проведены нами $^{84}, 88, 89$ для редкоземельных ионов в матрице двойного иттрий-алюминиевого бората $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$, где ион иттербия замещался ионами редкой земли — Nd (частично) и Eu (полностью) (рис. 16). Для иона Eu^{3+} по возникновению слабых запрещенных в дипольных приближениях переходов показано проявление высших мультипольностей. По знакопеременному КД было установлено слабое расщепление штарковских компонент типа E, что указывает на некоторое искажение окружения иона Eu^{3+} (треугольные призмы, образованные атомами O), вероятно, орторомбическое. Как видно, методика очень чувствительна к незначительным искажениям решетки, особенно ближнего окружения *).

*.) Возможно, что именно этим объясняется некоторый рост дихроизма с температурой на рис. 16.

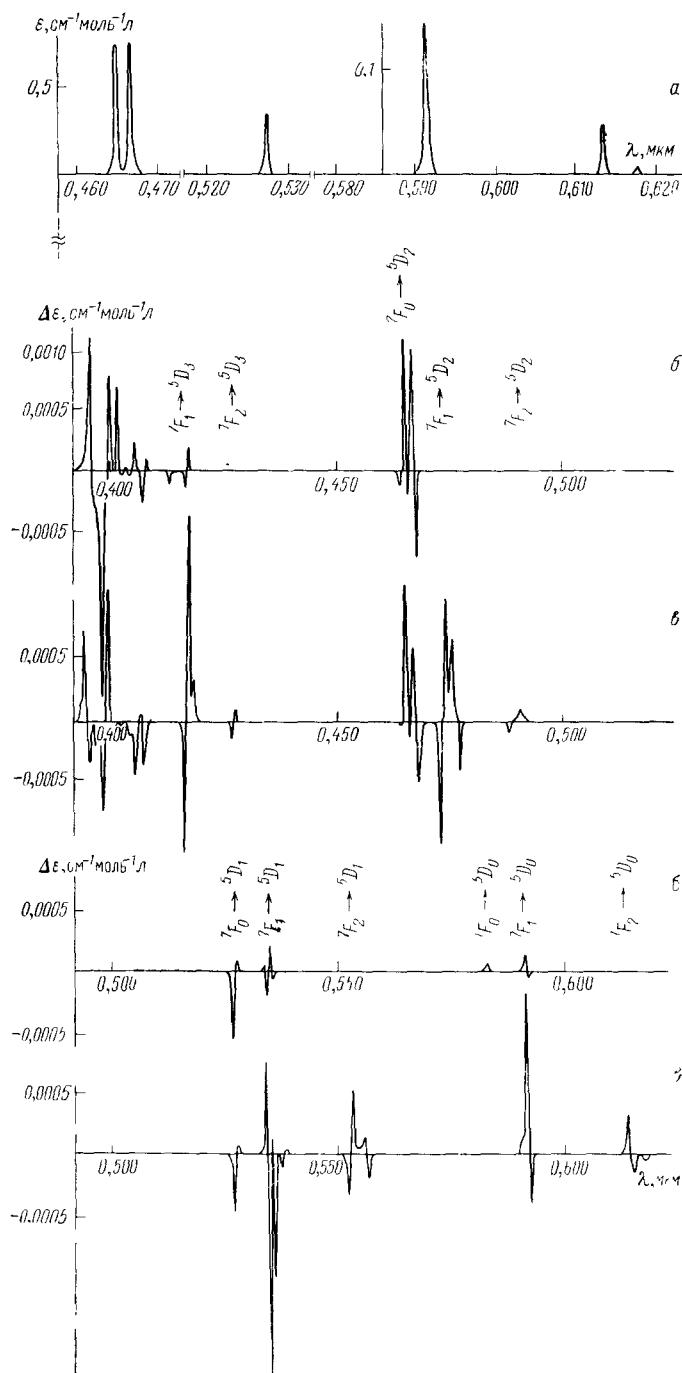


Рис. 16. Аксиальный спектр поглощения Eu^{3+} в кристалле $\text{EuAl}_3(\text{BO}_3)_4$ (а) и спектры кругового дихроизма его при 80 K (б) и 300 K (в)^{84, 89a}

Для ионов Nd удалось показать иной характер заимствования интенсивностей, чем в случае Eu, и указать на преимущественно электрически-дипольный характер перехода^{89б}; однако, видимо, следует учесть и некоторый вклад квадрупольных моментов.

Из изложенного видно, что возможно исследование очень многих ионов путем подбора матрицы, выяснение характера внедрения этих ионов и, наконец, выяснение ряда свойств самой матрицы.

В работе^{89в} показано, что некоторый вклад в индуцирование могут давать при эффекте Яна — Теллера невырожденные колебательные моды псевдоскалярной симметрии (поскольку сила вращения, как видно из (1), является псевдоскаляром). Это соображение может расширить круг вопросов, могущих быть исследованными.

Судить о ходе процесса внедрения примеси и характере этого внедрения можно и иным образом, используя обнаруженную гиротропию на вакансиях кремния⁹⁰. При исследовании широкозонного полупроводника $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ (класс симметрии T_5) было установлено, что в нем имеются при обычных методах выращивания вакансии по Si. Эти вакансии проявляют себя и в гиротропии — у края полосы кругового дихроизма, соответствующей фундаментальному поглощению, наблюдается добавочная полоса другого знака (рис. 17). При введении в подобный кристалл ионов Al добавочная полоса исчезает — видимо, эти ионы заполняют вакансии. Таким образом, можно обнаруживать вакансии, проследить их замещение и выяснить, таким образом, характер внедрения примеси. В дальнейшем^{90б} было произведено также замещение ионами Fe; при этом концентрацию ионов и их локальную симметрию можно оценить по собственной полосе поглощения Fe. Исследовалось также поведение ионов Ga; этой же методикой исследовалось внедрение ионов Cu в германате свинца.

Очевидно, что подобные методы дают обширную информацию и в принципе позволяют исследовать широкий круг веществ; однако трудности подбора матриц или примесей, пригодных для выращивания кристаллов, и трудности выращивания ограничивают их возможности. Поэтому, казалось бы, специальный вопрос о асимметризации остова молекул в жидкокристаллической матрице представляется важным. Этот прием экспериментально осуществим значительно легче, и требования к «встраиваемости» примесей много ниже (хотя, вероятно, деформация здесь меньшая и характер встраивания менее ясен).

Вообще говоря, явления асимметричной деформации наблюдаются не только в твердокристаллических средах, где она наиболее наглядна и сильно выражена, но в других матрицах. Так, например, в рассмотренной выше хиральной жидкокристаллической матрице при введении в нее столь высокосимметричных комплексов, как $\text{Mo}(\text{CO})_6$ и $\text{W}(\text{CO})_6$ (октаэдрических), на их полосах поглощения появляется круговой дихроизм. Объяснить это хиральным расположением нельзя, ибо линейный дихроизм у них отсутствует (от-

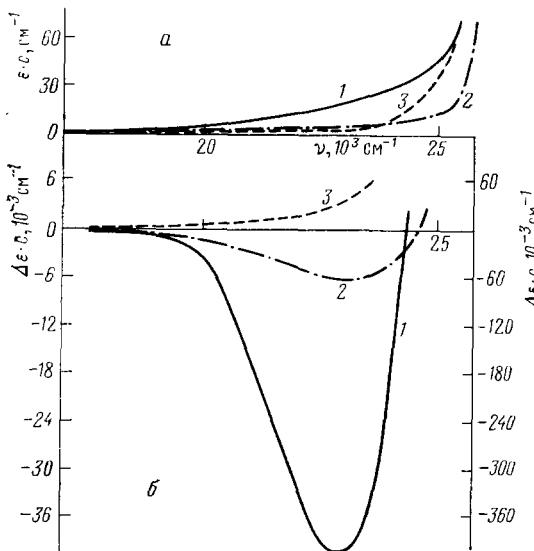


Рис. 17. Спектры поглощения (а) и кругового дихроизма (б) кристаллов $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ (1) $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}+0,01\%$ Al (2) и $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}+0,032\%$ Al (3)⁹⁰

личен от нуля лишь октупольный момент). По той же причине и эффект индуцирования будет невелик³⁰⁶; в работе⁹¹ показано, что имеет место заметная деформация, снижающая симметрию комплекса по крайней мере до D_{4d} , когда может появиться квадрупольный момент. Вопрос этот заслуживает более детального исследования.

Здесь следует указать, что изложенные выше приемы можно применять также и к исследованиям процессов полимеризации²⁸ и стеклования с использованием как влияния ориентирования, так и деформации. Можно определять и характер встраивания примесей в полимер⁹².

7. ИНДУЦИРОВАНИЕ ХИРАЛЬНОЙ ПРИМЕСЬЮ

Высокая чувствительность гиротропии молекул и конформации описанных надмолекулярных структур к изменениям симметрии локального поля позволяет использовать обратный обсужденному эффект — влияние хиральной примеси на ахиральную матрицу. И здесь модельным объектом может быть жидкокристаллическая матрица.

При внесении в нематический жидкий кристалл небольшого (0,05—5%) количества хиральной примеси в них возникают структуры типа холестерических; подобные же явления наблюдаются и в дискоотических жидких кристаллах^{93, 94}. Эмпирически явление хорошо изучено^{95—97}, и подобран большой ассортимент «сильно закручивающих добавок». Таким образом, вандер-ваальсовы силы, действующие со стороны малых примесей, могут индуцировать хиральную структуру в веществе в целом. Теоретически микроскопический механизм явления недостаточно ясен. Экспериментально показана роль стерических свойств примеси⁹⁸, однако малость необходимой добавки указывает и на вклад дальнодействующих сил или — вероятнее — на передачу ориентирующего влияния через соседние молекулы⁹⁹, сольватные оболочки и т. п. Опыт показывает, что не только величина, но и знак «закручивания» индуцируемой структуры зависят от количества примеси. Это говорит о сложности явления и возможности различных комбинаций относительных ориентаций¹⁰⁰ и указывает на необходимость учета по крайней мере тернарных взаимодействий.

Эффект закручивания существенно расширяет набор возможных хиральных матриц и облегчает подбор матрицы для интересующего вещества. С другой стороны, возникновение хиральной структуры, индуцированной примесью, может служить удобным индикатором для изучения свойств примеси, значительно усиливая эффект, обусловленный собственной внутренней оптической активностью. Так, в¹⁰¹ нематическая матрица использовалась для исследования аминоспиртов, обладающих очень слабой оптической активностью; эти спирты, введенные в нематик, индуцировали в нем хиральную структуру, и за счет этой надмолекулярной структуры вращение плоскости поляризации возрастало в тысячи раз. Достаточной оказывалась концентрация примеси порядка 0,05—1% (подчеркнем, что это свидетельствует об очень сильном влиянии примеси на структуру матрицы); появлялась возможность исследования ничтожного количества вещества с огромным усилением активности. Совершенно так же возникает возможность различия изомеров и конформеров, вводимых в хиральные или ахиральные матрицы.

Подобное индуцирование примесями имеет место, конечно, не только в жидких кристаллах, где оно проявляется наиболее выразительно. Так, известен ряд примеров (см., например,^{36, 102}), когда внесением в обычный неактивный раствор хиральной примеси индуцируется активность в ахиральном сольвате. Здесь в качестве добавочных эффектов могут иметь место как взаимодействия через окружающие молекулы (сольватные оболочки), так и ассоциация АХ⁶³. Может это наблюдаться и в твердотельных матрицах.

Метод индуцирования хиральной примесью оказывается ценным и при исследовании веществ, состоящих из хиральных молекул. Дело в том, что

при всех обычных реакциях получения этих веществ равновероятно получение молекул правых и левых, в результате чего получаемое вещество в целом оказывается неактивным («рацематом» *); получение вещества в «хирально чистом» виде (разделение антиподов) весьма сложно.

Внесение в рацемат хиральной примеси (1—5 %, иногда менее) создает значительный перевес молекул одного знака и позволяет изучать гиротропию^{104, 105}; это имеет место и в твердой фазе при образовании кристаллов **) (подробнее см. ^{1, 107}). Отметим здесь попутно, что для исследования рацемата существует еще метод селективного фотовозбуждения одного из антиподов светом соответствующей циркулярной поляризации¹⁰⁸ (см. также¹⁰⁹).

8. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Общий вывод из всего, изложенного в этом обзоре, можно сформулировать следующим образом. В молекулярной физике и спектроскопии, в физике жидкостей и растворов разработаны и успешно применяются для широкого круга негиротропных объектов методы индуцирования гиротропии, позволяющие включить в круг исследования весьма информативными хироптическими методами очень широкий круг веществ. Применение этого метода в физике твердого тела в сущности только начинается, но уже дало ценные результаты и заслуживает дальнейшего развития.

Московский физико-технический институт,
г. Долгопрудный (Московская обл.)

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кизель В. А., Бурков В. И. Гиротропия кристаллов.— М.: Наука, 1980.
2. Optical Activity and Chiral Discrimination./Ed. S. Mason.— Dordrecht, Holland: D. Reidel, 1979.
3. Fundamental Aspects and Recent Development in ORD and CD/Eds F. Ciardelli, P. Salvadori.— N.Y.: Heyden, 1973.
4. Nafie L., Palavasagaru P., Diem M.— J. Chem. Phys., 1980, v. 72, p. 3530.
Palavasagaru P.— Appl. Spectr., 1984, v. 38, p. 26.
5. Stephens P., Clark R.— In², p. 263.
6. Claus R.— Phys. Stat. Sol. Ser. b, 1979, v. 96, p. 545.
7. Lipp E., Zimba C., Nafie L.— Chem. Phys. Lett., 1982, v. 90, p. 1.
Keiderling T.— Appl. Spectr. Rev., 1981, v. 17, p. 189.
8. a) Schnepp O.— In², p. 87.
b) Hart M., Rodrigues A.— Phil. Mag. Ser. B, 1981, v. 43, p. 321.
9. Bjarnason J., Andersen H., Uudson B.— J. Chem. Phys., 1980, v. 72, p. 432.
10. Barron L.— In², p. 219.
11. Prasad P., Nafie L.— J. Chem. Phys., 1979, v. 70, p. 5582.
Freedman T., Nafie L.— J. Phys. Chem., 1984, v. 88, p. 496.
Nafie L., Freedman T.— J. Chem. Phys., 1981, v. 75, p. 4827.
12. Richardson F., Riehl J.— Chem. Rev., 1977, v. 77, p. 773.
Brittain H., Richardson F.— J. Amer. Chem. Soc., 1977, v. 99, p. 65.
Dekkers H., Closs L.— Ibidem., 1976, v. 98, p. 2210.
Tinoco J. Jr., Turner D.— Ibidem., p. 6453.
13. Andrews D.— J. Chem. Phys., 1980, v. 72, p. 4141.
14. Tinoco J. Jr., Keller D.— J. Phys. Chem., 1983, v. 87, p. 2915.
Keller D., Bustamante C., Tinoco J. Jr.— J. Chem. Phys., 1984, v. 81, p. 1643.
15. Константинова А. Ф., Окорочкин А. И.— В кн.: Оптика твердого тела.— М.: МФТИ, 1983, с. 25.
16. Семин Г. С.— Ibidem, с. 7; в кн.: Дифракция и распространение электромагнитных волн.— М.: МФТИ, 1984, с. 22.
17. Ritchie B.— Phys. Rev. Ser. A, 1975, v. 12, p. 567.

*) Исключение составляют лишь некоторые вещества биологического происхождения, имеющие определенный знак; о причинах этого см. ¹⁰³.

**) Известный со времен Пастёра метод разделения при спонтанной кристаллизации применим для очень ограниченного круга веществ ¹⁰⁶.

18. a) Shoop Kim, Dong Lee.— *J. Chem. Phys.*, 1981, v. 74, p. 3591.
 б) Кизель В. А., Прохоров В. В.— ЖЭТФ, 1984, т. 87, с. 450.
 Cheng J., Meyer R.— *Phys. Rev. Ser. A*, 1974, v. 9, p. 2744.
19. Шувалов Л. А., Иванов Н. Р.— *Кристаллография*, 1964, т. 8, с. 363.
 Бурков В. И., Иванов В. В., Кизель В. А. и др.— Тр. МФТИ. Сер. «Общая и мол. физика», 1974, № 5, с. 211.
 Бурков В. И., Габриэлян В. Т., Кизель В. А. и др.— *Кристаллография*, 1977, т. 22, с. 871.
20. Caldwell D., Uring M.— *The Theory of Optical Activity*.— N.Y.: J. Wiley, 1971.
 Caldwell D., Uring H.— In: *Theoretical Chemistry Advances and Perspectives*.— N.Y.: Academic Press, 1975, v. 1, p. 53.
21. Франк-Каменецкий М. Д., Лукашин А. В.— УФН, 1975, т. 116, с. 193; Опт. и спектр., 1971, т. 30, с. 1092.
22. Хокинс К. Абсолютная конфигурация комплексов металлов/Пер. с англ. Под ред. А. Н. Ермакова.— М.: Мир, 1974.
- Saito Y. *Inorganic Molecular Dissymmetry*.— Berlin; Heidelberg; New York: Springer-Verlag, 1979, chs IV, VI.
23. См. 1, гл. 7.
24. Володько Л. В., Комяк А. И., Умрейко Д. С. Ураниловые соединения — спектры и строение.— Минск: Изд-во Бел. ун-та, 1981.
25. Buckingham A., Dunn M.— *J. Chem. Soc. Ser. A*, 1971, No. 12, p. 1988.
26. Shellmann J.— *Chem. Rev.*, 1976, v. 75, p. 323.
27. a) Kuball H., Karstens T., Schonhofer A.— *Chem. Phys.*, 1976, v. 12, p. 1.
 б) Kuball H., Altschuh J., Schonhofer A.— *Ibidem*, 1979, v. 43, p. 67; 1980, v. 49, p. 247.
28. Charney E. *The Molecular Basis of Optical Activity*.— N.Y.: J. Wiley, 1979, chs 8, 9.
29. a) Craig D., Power E., Thiruchamadran T.— *Proc. Roy. Soc. Ser. A*, 1976, v. 348, p. 19.
 б) Power E., Thiruchamadran T.— *Ibidem*, 1984, v. 396, p. 155.
30. a) Shipper P.— *Mol. Phys.*, 1975, v. 29, p. 1705.
 б) Norden B., Shipper P.— *Chem. Scripta*, 1977, v. 12, p. 72.
31. Shipper P.— *Chem. Phys.*, 1976, v. 12, p. 15.
32. Shipper P.— *Ibidem*, 1981, v. 57, p. 105.
33. Hayward L., Claesson S.— *Chem. Scripta*, 1976, v. 9, p. 21.
34. Bosnich B.— *In³*, p. 254.
35. J'Hayaya Y., Oikawa Y., Nakamura T.— *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1971, v. 44, p. 951; 1972, v. 45, p. 2720; 1980, v. 53, p. 3408.
36. Wozniak S., Linder B.— *Chem. Phys.*, 1981, v. 63, p. 377.
37. Hayward L., Totty R.— *Can. J. Chem.*, 1971, v. 49, p. 624.
 Falk H., Langswirth W.— *Monatshef. Chem.*, 1984, Bd. 115, S. 455.
38. Brittain M., Richardson F.— *J. Phys. Chem.*, 1976, v. 80, p. 2590.
39. Shipper P., Norden B.— *Chem. Phys. Lett.*, 1979, v. 67, p. 99.
40. Steinberg N., Gafni A., Steinberg I.— *J. Am. Chem. Soc.*, 1981, v. 103, p. 1636.
 Lavallette D., Tetreau C.— *J. Phys. Chem.*, 1983, v. 87, p. 3226, 3234.
41. Wijekoon W., Bunnenberg E.— *Ibidem*, p. 3034.
42. Mason S., Peacock R.— *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1973, p. 712.
43. Green B., Lahav M., Schmidt G.— *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1975, v. 29, p. 187.
44. Addadi L., Lahav M.— In: *Origins of Optical Activity in Nature*/Ed. D. Walker.— Amsterdam: Elsevier, 1979, p. 179.
45. Чандraseкар С. Жидкие кристаллы/Пер. с англ. Под ред. А. А. Веденова.— М.: Мир, 1980.
46. Беляков В. А., Сошин А. С. *Оптика холестерических жидкких кристаллов*.— М.: Наука, 1982.
47. Holzwarth G., Holzwarth N.— *JOSA*, 1973, v. 63, p. 524.
48. Прохоров В. В., Кизель В. А.— *Кристаллография*, 1985, т. 30, с. 167 и 306.
49. Kuball U., Altschuh J.— *Molec. Phys.*, 1982, v. 47, p. 973; *Chem. Phys. Lett.*, 1982, v. 87, p. 599.
50. Chung S., Holzwarth G.— *J. Molec. Biol.*, 1975, v. 92, p. 449;
 Tsankov D. et al.— *Appl. Spectr.*, 1984, v. 38, p. 43.
51. Pollmann P., Mainusch K., Stegemeyer H.— *Zs. Phys. Chem.* 1976, Bd. 103, S. 295.
52. Rabenold D.— *J. Chem. Phys.*, 1984, v. 80, p. 1326.
53. Kamiya M.— *Ibidem*, 1980, v. 72, p. 5976; *Chem. Phys.*, 1980, v. 52, p. 337.
54. Schlessinger J., Steinberg J.— *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*, 1972, v. 69, p. 769.
 Philpott M.— *J. Chem. Phys.*, 1971, v. 55, p. 4005.

55. Пoletaev A. I., Monchenkova L. E., Zavriev S. K.— Mol. Biol. Rept., 1976, v. 3, p. 131.
56. Yan F., Brittain G.— Polyhedron, 1982, v. 1, p. 195.
57. a) Schipper P., Rodger A.— J. Am. Chem. Soc., 1983, v. 105, p. 4541.
б) Scheilmann J.— Acc. Chem. Res., 1968, v. 1, p. 144.
Tinoco J. Jr.— Intern. J. Quant. Chem., 1979, v. 16, p. 111.
58. Крамер Ф. Соединения включения/Пер. с англ. Под ред. И. И. Черняева.— М.: ИЛ, 1958.
59. Kobayashi N. et al.— J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1982, No. 12, p. 706.
60. Yamaguchi U. et al.— Zs. phys. Chem., 1978, Bd 109, Th. 2, S. 173; Chem. Phys. Lett., 1978, v. 55, p. 75.
61. Shimizu H., Kaito A., Hatono M.— Bull. Chem. Soc. Japan, 1981, v. 54, p. 513.
62. Schipper P.— Chem. Phys., 1977, v. 23, p. 159.
63. Gillard R.— In², p. 353.
64. Алиханова Э. М., Бурков В. И., Трофимова С. И. и др.— В кн.: Физические методы исследования биологических объектов.— М.: МФТИ, 1981, с. 108.
65. Leiserowitz L., Weinstein M.— Acta Cryst. Ser. B, 1975, v. 31, p. 1463.
66. Китайгородский А. И. Молекулярные кристаллы.— М.: Наука, 1971.
67. Кизель В. А., Красилов Ю. И., Бурков В. И., Мадий В. А., Алиханова Э. М.— Опт. и спектр., 1969, т. 27, с. 635.
68. Бурков В. И., Кизель В. А., Красилов Ю. И. и др.— ЖПС, 1967, т. 7, с. 781; 1969, т. 10, с. 134; Изв. АН СССР. Сер. физ., 1968, т. 32, с. 1484; 1970, т. 34, с. 572.
69. Бурков В. И., Кизель В. А., Красилов Ю. И., Семин Г. С.— Опт. и спектр., 1975, т. 39, с. 708.
70. Бурков В. И., Кизель В. А., Красилов Ю. И.— Ibidem, т. 40, с. 823.
71. Кизель В. А., Красилов Ю. И., Бурков В. И. и др.— Ibidem, 1974, т. 37, с. 1007.
72. Герцберг Г. Электронные спектры и строение многоатомных молекул/Пер. с англ. Под ред. В. М. Ташевского.— М.: Мир, 1969, с. 140.
73. Бурков В. И., Кизель В. А., Красилов Ю. И. и др.— Опт. и спектр., 1975, т. 39, с. 703.
74. Бурков В. И., Кизель В. А., Красилов Ю. И.— Ibidem, 1976, т. 40, с. 823.
75. Алиханова Э. М., Бурков В. И., Капырина С. И.— Ibidem, 1972, т. 32, с. 551;
Бурков В. И., Красилов Ю. И., Трофимова С. И.— ЖПС, 1978, т. 29, с. 80.
76. Бурков В. И. Автореферат докт. диссертации.— М.: ИКАН СССР, 1984.
77. Бурков В. И., Семин Г. С., Трофимова С. И. и др.— Опт. и спектр., 1983, т. 54, с. 290.
- Бурков В. И., Семин Г. С.— Ibidem, 1985, т. 59, с. 876.
78. Иванов В. В., Бурков В. И., Кизель В. А. и др.— Тр. МФТИ. Сер. «Общая и мол. физика», 1974, с. 211.
79. Бурков В. И., Семин Г. С.— Кристаллография, 1984, т. 29, с. 401.
80. а) Бурков В. И., Кизель В. А., Семин Г. С. и др.— Ж. прикл. спектр., 1977, т. 27, с. 136.
б) Алиханова Э. М., Бурков В. И., Семин Г. С.— Ibidem, 1982, т. 36, с. 996.
81. Бурков В. И., Гусева Н. И., Кизель В. А., Семин Г. С.— Кристаллография, 1980, т. 25, с. 185.
Бурков В. И., Гусева Н. И., Кизель В. А. и др.— Опт. и спектр., 1982, т. 53, с. 691.
82. Ситников Н. М., Бурков В. И., Гусева Н. И., Семин Г. С.— Хим. физика, 1982, № 9, с. 1187.
83. Перекалина З. Б., Климова А. Ю., Беляев Л. М.— Кристаллография, 1978, т. 23, с. 124.
Перекалина З. Б., Калдыбаев К. А., Константинова А. Ф.— Ibidem, 1979, т. 24, с. 847.
84. Ситников Н. М. Автореферат канд. диссертации.— М.: МФТИ, 1983.
85. Белый М. У., Кушниренко И. Я., Первак Ю. А.— Изв. АН СССР. Сер. физ., 1976, т. 40, с. 1930; 1978, т. 42, с. 603.
Максимова Т. И., Решетняк Н. Б.— ФТТ, 1983, т. 25, с. 2066.
86. Ситников Н. М., Бурков В. И., Гусева Н. И.— В кн. ⁶⁴, с. 3.
Атанесян А. К.— В кн. ¹⁶, с. 124.
87. Батурина Н. А., Перекалина З. Б., Константинова А. Ф. и др.— Ibidem, с. 79.
88. Бурков В. И., Кизель В. А., Ситников Н. М., Леонюк Н. И.— Кристаллография, 1982, т. 27, с. 196.

89. а) Ситников Н. М., Бурков В. И., Кизель В. А., Леонюк Н. И.—
Кристаллография, 1984, т. 29, с. 101.
б) Бурков В. И., Кизель В. А., Леонюк Н. И. и др.— Кристаллография, 1985, т. 30, с. 65.
в) Ying-Nan Chiu— J. Phys. Chem., 1984, v. 88, p. 5820.
90. а) Бурков В. И., Каргин Ю. Ф., Кизель В. А., Ситникова В. И.
и др.— Письма ЖЭТФ, 1983, т. 38, с. 326.
б) Бурков В. И., Волков В. В., Каргин Ю. Ф., Кизель В. А.,
Скориков В. И., Ситникова В. И.— ФТТ, 1984, т. 26, с. 2216.
91. Samogi B.— J. Phys. Chem., 1979, v. 83, p. 375.
92. Weinstein S., Leiserowitz L., Gil-Av E.— J. Amer. Chem. Soc., 1980, v. 102, p. 2768.
93. Чилая Г. С., Лисецкий Л. Н.— УФН, 1981, т. 134, с. 279.
94. Isaert N., Malthete J.— J. Optique, 1983, т. 14, p. 343.
Berthault J., Billard J., Jaques I.— C.R. Ac. Sci. Ser. C, 1977, т. 284,
p. 155.
95. Chilaya G.— Rev. Phys. applique, 1981, т. 16, p. 193.
96. Korte E. M., Ching Wang P.— In: Liquid Crystals of One and Two Dimension Order/Ed. W. Helfrich.— Berlin; Heidelberg; New York: Springer-Verlag, 1980,
p. 212.
97. Tsukamoto M., Ohtsuka T., Motimoto K. a. oth.— Japan J. Appl. Phys., 1975, v. 14, p. 1307.
98. Чилая Г. С. Автореферат докт. диссертации.— Тбилиси, ТГУ, 1983.
Chilaya G. S., Elashvili Z., Lisetski L. N.— Mol. Cryst.— Liq. Cryst., 1981, v. 74, p. 1861.
99. Лопатников С. Л., Намыот В. А.— ЖЭТФ, 1978, т. 75, с. 361.
100. Кап Е. И.— ЖЭТФ, 1978, т. 74, с. 2320.
101. Rinaldi P., Wilk M.— J. Org. Chem., 1983, v. 48, p. 2141.
102. Schipper P.— J. Amer. Chem. Soc., 1978, v. 100, p. 1079.
103. Кизель В. А. Физические причины диссимметрии живых систем.— М.: Наука, 1985.
104. Dudley B., Mason S., Peacock R.— J. Chem. Soc. Farad. Trans., 1975,
v. 71, p. 997.
105. Клабуновский Е. И., Веденяпин А. А. Асимметрический катализ.
М.: Наука, 1980.
106. Collot A., Brienne M., Jaques J.— Bull. Soc. Chim. France, 1972,
fasc. 1, p. 127, 336.
107. Кабачник М. И., Морозов Л. Л., Федин Э. И.— ДАН СССР, 1976,
т. 230, с. 1135.
Морозов Л. Л.— Ibidem, 1978, т. 241, с. 481.
108. Rai H.— Chem. Rev., 1983, v. 83, p. 535.
109. Sur S. et al.— Chem. Phys. Lett., 1985, v. 118, p. 522.