

# Die optische Aktivität achiraler Substanzen

Kacey Claborn, Christine Isborn, Werner Kaminsky\* und Bart Kahr\*

Kristalloptik · Molekulare Chiralität · Optische Aktivität ·  
Polarimetrie · Zirkulardichroismus

**A**usgerichtete achirale Moleküle und Kristalle mit  $D_{2d}$ -Symmetrie oder einer der nichtenantiomorphen Untergruppen  $S_6$ ,  $C_{2v}$  oder  $C_s$  können beim Durchstrahlen in einer beliebigen Richtung eine Drehung der Schwingungsebene von linear polarisiertem Licht bewirken. Dies ist in der Kristalloptik eine unangefochtene Tatsache, der Unterricht für Studenten der organischen Chemie vermittelt hingegen eine widersprüchliche Ansicht. Der vorliegende Kurzaufsatz verschafft einen Überblick über Messungen und Rechnungen zu den chiroptischen Eigenschaften einiger achiraler Substanzen und Kristalle. Prototypisch für Verbindungen, die nach van't Hoff optisch inaktiv sein sollten, sind Methanderivate mit vier identischen Liganden, die durch Spiegelebenen in Beziehung stehen. Die Untersuchung der optischen Aktivität einfacher achiraler Verbindungen wie  $H_2O$  und  $NH_3$  vermittelt weitreichende chiroptische Gesetzmäßigkeiten, die oft im Zusammenhang mit chiralen Stoffen übersehen werden. Hier wird anhand gruppentheoretischen Überlegungen, des Transformationsverhaltens von Tensoren und intuitiver Skizzen gezeigt, warum einige achirale azentrische Verbindungen optisch aktiv sind, andere hingegen nicht.

## 1. Einleitung

Die meisten Chemiker werden während ihres Studium der organischen Chemie mit optischer Aktivität (OR) konfrontiert. Dort wird gelehrt, dass die Beobachtung von OR chirale Moleküle in isotropen Lösungen nachweist. In diesem Zusammenhang wird mancherorts Enantiomorphie als notwendige Bedingung explizit ausgeführt. Im Lehrbuch eines der Autoren (B.K.) ist beispielsweise nachzulesen: „the same non-superimposability of mirror images that gives rise to enantiomerism also is responsible for optical activity.“<sup>[1]</sup> Enantiomorphie liegt demzufolge also vor, wenn Bild und Spiegelbild nicht überlagert werden können, was auch die Ursache für optische Aktivität ist. Unglücklicherweise wird so schon früh im Chemiestudium eine falsche Vorstellung geschaffen, die sich sehr hartnäckig hält.<sup>[2]</sup>

Wenngleich der eine oder andere durchaus weiß, dass geordnete Systeme mit einigen nichtenantiomorphen Punktgruppen bezüglich bestimmter Einstrahlungsrichtungen optisch aktiv sein können – was schon einen tieferen Einblick anzeigt –, hat diese Tatsache noch nicht umfassend Eingang in die Chiralitätslehre gefunden. Barron,<sup>[3]</sup> O'Loane,<sup>[4]</sup> Hansen<sup>[5]</sup> und andere<sup>[6,7]</sup>

stellen diesen Sachverhalt angemessen dar.

Hier nun werden wir Ergebnisse der Erforschung von chiroptischen Phänomenen in achiralen Kristalle mit polarisiertem Licht und deren Berechnung vorstellen. Die Komplexität der OR lässt sich Chemikern speziell anhand achiraler Moleküle und Kristalle näherbringen. Besonders lehrreich sind die Chiroptik-Struktur-Beziehungen von einfachen achiralen Verbindungen.

Die verleitende Verknüpfung von optischer Aktivität und Enantiomorphie geht auf Pasteurs Beobachtung zurück, dass nur Lösungen chiraler Stoffe optisch aktiv sind. Die Assoziation von optischer Aktivität und Enantiomorphie wurde von Sohncke fälschlicherweise auf Kristalle ausgeweitet.<sup>[8]</sup> Die OR nichtenantiomorphen Kristalle mit den Punktgruppen  $D_{2d}$  ( $\bar{4}2m$ ) und  $S_6$  ( $\bar{6}$ ) wurde erstmals von Gibbs postuliert.<sup>[9]</sup> Er schloss aus der Vorstellung eines aus Schrauben bestehenden Kristalls, dass „... wenn die rechtshändigen Molekül(schrauben)achsen parallel zu X und die der linkshändigen parallel zu Y zeigten, ihre Beiträge sich für Licht mit einem Wellenvektor entlang Z aufheben, wenn aber ... ein linear polarisierter Lichtstrahl entlang X verläuft, die linkshändigen Moleküle eine linkshändige (negative) Dre-

[\*] Dr. K. Claborn, C. Isborn, Prof. W. Kaminsky, Prof. B. Kahr  
Department of Chemistry, University of Washington  
Bagley Laboratories, Box 351700, Seattle, WA 98195-1700 (USA)  
Fax: (+1) 206-685-8665  
E-Mail: kaminsky@chem.washington.edu  
kahr@chem.washington.edu

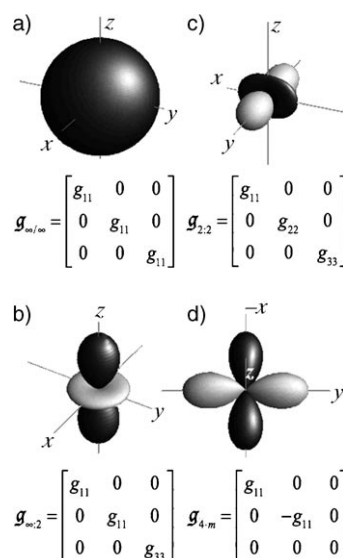
hung der Polarisationssebene bewirken, die rechtshändigen Moleküle dazu jedoch nicht beitragen; wenn die Lichtausbreitung entlang Y verläuft, kehren sich die Verhältnisse um.“ Mit anderen Worten, eine Lichtwelle kann in derselben Probe verschiedene enantiomorphe Wege mit entgegengesetzter optischer Aktivität nehmen. Genauso wie polare Achsen in unpolaren Molekülen und Kristallen können also achirale Moleküle und Kristalle chirale Richtungen aufweisen.<sup>[10]</sup> Dennoch behaupteten selbst so angesehene Wissenschaftler wie van't Hoff<sup>[11]</sup> und Lowry,<sup>[12]</sup> dass weder optisch aktive Moleküle noch solche Kristalle spiegelsymmetrisch sein könnten.

Pockels zeigte anhand der Symmetrioperationen für  $C_{2v}$  ( $mm2$ ) und  $C_s$  ( $m$ ) als Transformationsmatrizen in der Definitionsgleichung für axiale Tensoren 2. Ordnung (siehe Anhang), dass diese cyclischen Gruppen wie  $D_{2d}$  ( $\bar{4}2m$ ) und  $S_4$  ( $\bar{4}$ ) auch zu den optisch aktiven Gruppen gehören.<sup>[13]</sup> Somit ist  $D_{2d}$  ( $\bar{4}2m$ ) mit den achiralen Untergruppen als Teil der azentrischen, nichtenantiomorphen Klassen mit optischer Aktivität verträglich.<sup>[14]</sup>

Die allgemeinste notwendige Bedingung<sup>[15]</sup> für OR ist also nicht Enantiomorphie sondern Azentrität. Jedoch ist diese nicht hinreichend. Die azentrischen Punktgruppen  $T_d$  ( $\bar{4}3m$ ),  $C_{3h}$  ( $\bar{6}/m$ ) und  $D_{3h}$  ( $\bar{6}/m2$ ) sind beispielsweise nicht optisch aktiv, ebensowenig die polaren achiralen Gruppen  $C_{nv}$  mit  $n > 2$ .<sup>[16]</sup>

## 2. Tensoren der optischen Aktivität

Jeweils eine der vier kanonischen Formen in Abbildung 1 ist repräsentativ für den axialen Tensor zweiter Ordnung der



**Abbildung 1.** Repräsentationsflächen von vier kanonischen Tensoren der optischen Aktivität. d) Optisches Drehvermögen nichtenantiomorpher, optisch aktiver Kristalle.

optischen Aktivität ( $g$ ). Die Tensoren gehören in der Schönflies-Notation, die wir hier benutzen werden, zu den Symmetriegruppen  $K$ ,  $D_\infty$ ,  $D_2$  und  $D_{2d}$ , in internationaler Konvention wird dies mit  $\infty/\infty$ ,  $\infty/2$ ,  $2/2$  und  $\bar{4}m$  symbolisiert (Abbildung 1);<sup>[17,18]</sup>  $g$  vermittelt das optische Drehvermögen zum Koordinatensystem der Moleküle oder des Kristalls und der Richtung der Lichtausbreitung relativ zu diesem Koordinatensystem. Die ersten drei Tensoren (Abbildung 1 a–c) beschreiben die OR der Gruppen ohne Spiegelsymmetrie:



Kacey Claborn wurde 1974 in Lindsay, Kalifornien geboren. Sie erlangte 2001 den BS in Kristallographie an der University of Washington in Seattle und promovierte 2006 am gleichen Institut. Ihre Dissertation beschreibt polarimetrische und numerische Studien zu chiroptischen Tensoren achiraler Stoffe. Momentan ist sie wissenschaftliche Mitarbeiterin an der University of Washington.



Werner Kaminsky wurde 1959 in Köln geboren. Seine akademische Ausbildung an der Universität zu Köln schloss er mit der Promotion in Kristallphysik unter der Anleitung von Siegfried Haussühl im Jahr 2000 ab. Zwischen 1994 und 1999 betätigte er sich als Postdoktorand mit Lehrauftrag an der Universität Oxford und arbeitete mit A. Michael Glazer an der Entwicklung neuer Methoden zum Studium der optischen Eigenschaften von Kristallen. Nach seiner Habilitation an der Universität zu Köln im Jahr 2000 setzte er seine Forschung als Associate Professor an der University of Washington fort.



Christine Isborn wurde 1979 in Fremont (San Francisco Bay Area, Kalifornien) geboren. Sie studierte Chemie und Physik an der University of San Francisco. Als Doktorandin an der University of Washington arbeitet sie momentan unter der Anleitung von Wes Borden, Ernest Davidson, Bruce Robinson und Bart Kahr an Anwendungen der numerischen Quantenchemie, unter anderem an der nichtadiabatischen Moleküldynamik in der Arbeitsgruppe von Xiaosong Li.



Bart Kahr wurde 1961 in New York City geboren. Er studierte Chemie bei I. D. Reinhold am Middlebury College, später bei Kurt Mislow an der Princeton University (Promotion 1988) und bei J. M. McBride an der Yale University. Im Jahr 1990 nahm er eine Professur an der Purdue University an. 1997 wechselte er als Professor für organische Chemie an die University of Washington, Seattle. Seine Arbeitsgruppe studiert das Wachstum, die Struktur und die physikalischen Eigenschaften kristalliner Stoffe.

Polyeder ( $I$ ,  $O$  und  $T$ ), cyclische und Diedergruppen mit mehr als zweizähligen Drehachsen ( $D_{n>2}$  und  $C_{n>2}$  mit ganzzahligem  $n$ ) sowie solche mit nur einer zweizähligen Achse ( $D_2$ ,  $C_2$ ) oder überhaupt keinem Symmetrieelement ( $C_1$ ). Die Repräsentationsflächen veranschaulichen die Richtungsabhängigkeit der optischen Drehung.

Die nichtenantiomorphen, optisch drehenden Gruppen assoziiert man mit dem vierten kanonischen Tensor (Abbildung 1d) mit zwei Richtungen entgegengesetzten Drehsinns. Die Spur des letzteren Tensors verschwindet in Übereinstimmung mit der Beobachtung, wonach das Mittel über eine größere Zahl ungeordneter Moleküle nicht optisch aktiv ist. Die optische Aktivität achiraler Verbindungen oder Kristalle wurde nur selten bestimmt,<sup>[19]</sup> verglichen mit chiroptischen Messungen in fast ausschließlich über die Orientierung gemittelten Systemen.<sup>[20]</sup> Daraus resultierte eine unglückliche Verbindung zwischen der theoretischen und experimentellen Chiroptik. Der Ausdruck „Chiroptik“ belegt dieses gestörte Verhältnis, das selbst die Terminologie nicht verschont; Kristallographen ziehen die phänomenologisch treffendere „optische Gyrotropie“ der klassifizierenden „Chiroptik“ vor.

Um ein tieferes Verständnis der OR zu erzielen, müssen Mittelungen vermieden werden. Dies erreicht man mit Messungen in organisierten Stoffen beliebiger Symmetrie, die es zulassen, die Richtung des Wellenvektors zum molekularen Koordinatensystem vorzugeben. Leider sind Messungen des OR-Tensors in doppelbrechenden Stoffen weitaus schwieriger als die Bestimmung der spezifischen Drehung isotroper Flüssigkeiten. Abschnitt 4 nimmt sich solcher Messungen an, deren Problematik das Verständnis chiroptischer Eigenschaften achiraler Substanzen verschleiert hat. Die OR achiraler Stoffe ist mithilfe numerischer Methoden leichter zugänglich, besonders nach den großen Fortschritten der Abinitio-Berechnung der OR und des elektronischen Zirkulardichroismus (ECD) in den vergangenen zehn Jahren.<sup>[21]</sup>

### 3. Koppelnde Übergangsmomente

Die spezifische Drehung wird generell aus der Spur berechneter  $g$ -Tensoren abgeleitet. Die einzige Größe, die mit Messungen der spezifischen Drehung oder des Vorzeichens des Cotton-Effekts in Lösungen verglichen werden kann, ist die Spur oder der Mittelwert dieser Tensoren. Um nun die Diskussion der OR auf spiegelsymmetrische Substanzen mit verschwindender Spur auszuweiten, muss die Richtungsabhängigkeit der Drehwirkung explizit berücksichtigt werden.

Schon 1928 fand Rosenfeld, dass der OR-Tensor als Kopplung von über alle möglichen elektronischen Übergänge aufsummierten elektrischen und magnetischen Übergangsdipolen aufzufassen ist.<sup>[22]</sup> Im Fall von ausgerichteten Molekülen müssen wir auch noch die Kopplung zu den Übergangsquadrupolen hinzuziehen. Letztere Wechselwirkung verschwindet in Mittelung, da für entlang der  $x$ - oder  $y$ -Achse polarisiertes Licht die Wechselwirkung mit einem in der  $xy$ -Ebene fixierten Quadrupol ein entgegengesetztes Vorzeichen hat und zu Polarisationen entlang  $z$  nicht beiträgt.<sup>[23]</sup> Buckingham und Dunn leiteten eine Summation mit den magne-

tischen Übergangsdipol- und elektrischen Übergangsquadrupolmomenten ab [Gl. (1)].<sup>[24]</sup>

$$g_{\alpha\beta} = -\frac{1}{2} [G'_{\alpha\beta} + G'_{\beta\alpha} - \frac{1}{3} \omega (\epsilon_{\alpha\gamma\delta} A_{\gamma\delta\beta} + \epsilon_{\beta\gamma\delta} A_{\gamma\delta\alpha})] \quad (1)$$

Der OR-Polarisierbarkeitstensor  $G'_{\alpha\beta}$  [Gl. (2)] und  $A_{\alpha\beta\gamma}$ <sup>[25]</sup> [Gl. (3)] sind als über alle möglichen angeregten Zustände summierte Übergangsmomentkopplungen definiert, wobei  $\mu$ ,  $m$  und  $\theta$  die Operatoren des elektrischen Dipols, magnetischen Dipols und des elektrischen Quadrupols sind.<sup>[26]</sup>

$$G'_{\alpha\beta} = -2\omega \sum_n \text{Im} \frac{\langle \Psi_0 | \mu_\alpha | \Psi_n \rangle \langle \Psi_n | m_\beta | \Psi_0 \rangle}{\omega_{n0}^2 - \omega^2} \quad (2)$$

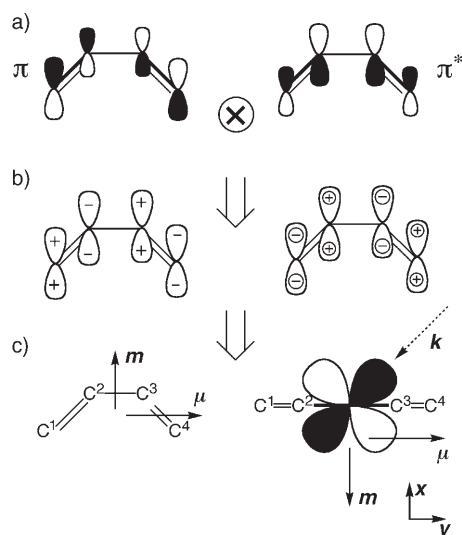
$$A_{\alpha\beta\gamma} = 2 \sum_n \omega_{n0} \text{Re} \frac{\langle \Psi_0 | \mu_\alpha | \Psi_n \rangle \langle \Psi_n | \theta_{\beta\gamma} | \Psi_0 \rangle}{\omega_{n0}^2 - \omega^2} \quad (3)$$

Die Werte der gemischten Polarisierbarkeitstensorelemente werden mithilfe der „linear response method“<sup>[27]</sup> bestimmt. Dieses Verfahren ist oft in Programmen zur Berechnung elektronischer Strukturen eingegliedert,<sup>[28]</sup> die eine explizite Zustandssumme<sup>[27]</sup> vermeiden. Dabei werden spezielle Algorithmen zur Bestimmung von Divergenzstellen im Frequenzspektrum genutzt, die keine Kenntnis der Wellenfunktionen der angeregten Zustände erfordern. Diese „Pole“ entsprechen den elektronischen Übergängen.

Die Zustandssumme wird auch vermieden, wenn nur ein einziger angeregter Zustand von Interesse ist. Vorreiter in der quantentheoretischen Berechnung der chiroptischen Größen achiraler Verbindungen waren Hansen und Bak.<sup>[29]</sup> Ihnen gelang die Zerlegung der Beiträge des niedrigsten  $\pi$ - $\pi^*$ -Übergangs mit  $B_2$ -Symmetrie in 1,3-Butadien ( $C_{2v}$ ).

Generell ist die Analyse der optischen Drehung für einen gegebenen Zustand unkompliziert. Eine Abschätzung des Drehstärketensors – des Tensors, der zu ECD führt – gelingt für Butadien mit einfachen Molekülkorrelationsdiagrammen (Abbildung 2). In Anlehnung an Sznatzkes qualitative Molekülorbitalanalyse<sup>[30]</sup> verstehen sich Beiträge zur OR als Momente, die aus der Umverteilung der Molekülladungen infolge der Orbitalüberlappung der Schwingungszustände folgt. Entsprechend lässt sich die Überlappung des „graphischen Produkts“ von  $\pi$ - und  $\pi^*$ -Orbitalen des Butadiens nutzen, um Ladungsanreicherungen und -verarmungen zu finden. Es resultieren ein elektrisches Übergangsmoment entlang  $y$  und zirkulierende Ladung in der  $yz$ -Ebene; letztere verursacht sowohl ein magnetisches Dipolmoment als auch elektrische Quadrupolmomente.

In chiralen Molekülen finden sich Übergänge mit parallelen oder antiparallelen Komponenten von  $\mu$  und  $m$ :  $\mu \cdot m \neq 0$ . Beim Blick in die Lichtquelle folgt eine Drehung des elektrischen Felds im Uhrzeigersinn (Rechtsdrehung („Dextro-rotation“)) aus parallelen Momenten, während antiparallele Momente linksdrehend („levorotativ“) sind. Das Skalarprodukt von  $\mu$  und  $m$  kann in achiralen Systemen verschwinden. Die Drehfähigkeit lässt sich nur dann verstehen, wenn der Wellenvektor einbezogen wird. Obwohl  $\mu$  und  $m$ , wie für Butadien gezeigt wurde, orthogonal zueinander verlaufen, ergeben sich parallele und antiparallele Projektionen auf



**Abbildung 2.** Studie der optischen Drehung des  $B_2$ -Übergangs ( $\pi \rightarrow \pi^*$ ) in 1,3-Butadien. a) Darstellung des  $\pi$ -Molekülorbitals. b) Die Wechselwirkung der Orbitale verursacht eine Überlappung (links) mit entsprechender angereicherter oder verarmter Ladungsdichte (rechts). c) Elektrische und magnetische Übergangsmomente (links) sowie die Repräsentationsfläche (rechts) der OR entlang der zweizähligen Achse gesehen;  $k$ : Wellenvektor. Schwarze (weiße) bezeichnen negative (positive) Vorzeichen. Das Quadrupolmoment ist nicht dargestellt.<sup>[29,30]</sup>

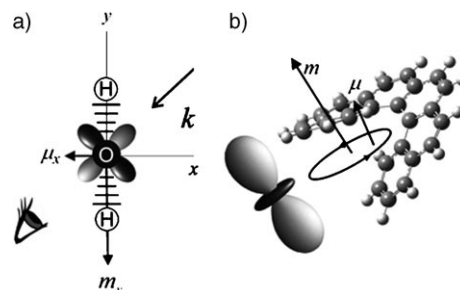
diagonal zu den Spiegelebenen des Moleküls weisende Wellenvektoren (Abbildung 2).

Da achirale Moleküle wenige unabhängige Tensorelemente haben, lassen sich im Allgemeinen für theoretische Studien deutliche Beziehungen zwischen Rechenmethode und Resultat mit der elektronischen Struktur erkennen. Konstet et al. studierten den Lösungsmittelleffekt auf den Drehstärketensor von Formaldehyd ( $C_{2v}$ -Symmetrie) in der Näherung mit gekoppelten Clustern.<sup>[31]</sup> Da der Tensor nur ein unabhängiges Element enthält, war es verhältnismäßig leicht, den Einfluss des Basissatzes, die Varianz der Elektronenkorrelation und den Lösungsmittelleffekt abzuschätzen. Noch einfacher als für Formaldehyd ist dies aber für  $H_2O$ .

### 3.1. Beispiel – Wasser ( $C_{2v}$ )

Ab-initio-Rechnungen des OR-Tensors eines isolierten orientierten Wassermoleküls wurden herangezogen, um eine einfache und doch zuverlässige Interpretation der OR zu entwickeln.<sup>[32]</sup> Wir wählten  $H_2O$  als Beispiel, da man sich die Wellenfunktionen in diesem Fall leicht qualitativ vorstellen kann. Eine stark vereinfachte Erklärung für OR in Wasser lautet wie folgt: Die drei Atome des Wassermoleküls liegen in einer Ebene. Schräg von der Seite gesehen bilden sie eine Schraube; spiegelsymmetrische Wellenvektoren breiten sich entlang heterochiraler Schrauben aus. Die Übergangsmomente der elektrischen und magnetischen Dipole von  $C_s$ - oder  $C_{2v}$ -symmetrischen Molekülen liegen in den Spiegelebenen ( $\sigma$  und  $\sigma'$ ) und sind senkrecht zueinander. Für die Lichtausbreitung innerhalb der Spiegelebene ergibt sich keine OR. Breitet sich die Lichtwelle jedoch zwischen den

Spiegeln aus, so resultieren entweder parallele oder antiparallele Projektionen der Übergangsmomente auf den Wellenvektor. Größe und Vorzeichen der OR hängen also von dieser Projektion und damit von der Richtung des Lichts ab. Der Tensor ist mit einem einzigen Element  $g_{12} = g_{21}$  in  $C_{2v}$ -symmetrischen Molekülen (Abbildung 1d) an die Symmetriachsen der Moleküle gebunden (Abbildung 3a).



**Abbildung 3.** Vergleich der Wellenvektor-abhängigen OR für einen  $B_2$ -Übergang in einem ausgerichteten  $H_2O$ -Molekül mit dem effektiven Verhalten in (+)-(P)-Hexahelicen. Schwarze (weiße) Bereiche der Repräsentationsfläche deuten auf negative (positive) OR hin. a) Der Beobachter sieht eine positive Drehung, wenn der Wellenvektor ( $k$ ) aus  $[x,y]$ -Richtung auf  $H_2O$  einfällt.  $\mu$  und  $m$  werden parallel zum Wellenvektor projiziert. Spiegelung des Wellenvektors an der  $x$ - oder  $y$ -Ebene belässt die Momente parallel in Projektion. b)  $\mu$  und  $m$ , projiziert auf den Wellenvektor, verlaufen parallel für die meisten Richtungen. Somit ist die gemittelte Drehung groß.

Abbildung 3a zeigt parallele Projektionen der  $1B_2$ -Übergangsmomente von Wasser vom Ursprung eines kartesischen Koordinatensystems auf Licht, das aus dem  $[x,y]$ - oder  $[-x,-y]$ -Quadrant einfällt; in die Lichtquelle schauend detektiert man eine positive OR (weiße Fläche). Eine negative OR der gleichen Stärke (schwarze Fläche) folgt für Licht einfall aus dem  $[x,-y]$ - oder  $[-x,y]$ -Quadrant.

Die Übergangsmomente sind im chiralen rechtshändigen Hexahelicen für die meisten Richtungen des Lichts parallel (Abbildung 3b), wodurch sich im Mittel aller Tensororientierungen eine große positive OR ergibt. Die kleine Scheibe zwischen den großen weißen Kalotten der OR-Repräsentationsfläche zeigt negative OR für Licht senkrecht zur Schraubenachse.

Die Gesamtheit des OR-Tensors offenbart sich, wenn die Kopplungen aller Übergangsmomente der Polarisierbarkeitssumme untersucht werden. Mit einem moderaten Basissatz ist das Wassermolekül klein genug, um OR Schritt für Schritt hinsichtlich der Schwingungszustände zu entwickeln.<sup>[32,33]</sup> Selbstverständlich sind wir noch nicht in der Lage, die optische Aktivität eines einzelnen Wassermoleküls zu messen, aber durch Fortschritte in der Einzelmolekülspektroskopie rückt dieses Ziel immer näher.<sup>[34]</sup>

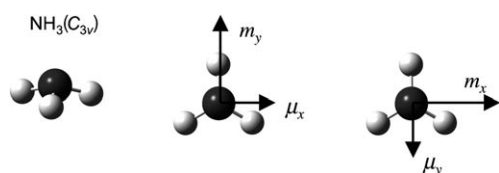
Von den 12 orientierten Wasserphasen ist nur die Symmetrie der geordneten Phase von gewöhnlichem hexagonalem Eis (Phase XI: Raumgruppe  $Cmc2_1$ , Punktsymmetrie  $C_{2v}$ ) mit OR verträglich.<sup>[35]</sup> Diese Phase kann bei 70 K kristallisiert werden. Wir beabsichtigen, die OR von Eis-XI mithilfe aktueller chiroptischer Mikroskopiemethoden zu bestimmen.<sup>[36]</sup>



### 3.2. Gegenbeispiel – Ammoniak ( $C_{3v}$ )

$H_2O$  ( $C_{2v}$ ) ist optisch aktiv, nicht aber  $NH_3$  ( $C_{3v}$ ). Der Grund hierfür ist nicht offenkundig. Die relative Anordnung der Übergangsmomente eines Übergangs mit  $E$ -Symmetrie in einem  $C_{3v}$ -symmetrischen Molekül ist sehr ähnlich zu  $B$ -symmetrischen Übergängen in einem  $C_{2v}$ -symmetrischen Molekül. Für beide Anregungsarten sind elektrische Dipol- und magnetische Dipolübergangsmomente orthogonal.

Die Entartung des  $E$ -Übergangs bewirkt allerdings gleichzeitig parallele und antiparallele Projektionen auf den Wellenvektor (Abbildung 4). Ein  $E$ -Übergang könnte OR induzieren, aber die Entartung bewirkt Effekte gleicher Größe mit entgegengesetzten Vorzeichen, sogar in Richtungen, die scheinbar chiral sind.



**Abbildung 4.** Induzierte elektrische und magnetische Dipolmomente der entarteten  $E$ -Übergänge in Ammoniak ( $C_{3v}$ ).

Die Gruppentafeln für  $D_{2d}$  und  $C_{3v}$  bestimmen die Transformationseigenschaften der Koordinatenachsen und deren Drehsymmetrien für die entarteten  $E$ -Übergänge in genau gleicher Weise. Dennoch folgt optische Aktivität aus entarteten  $E$ -Übergängen für die Punktsymmetrie  $D_{2d}$  und nicht für  $C_{3v}$ . Anders als in  $C_{3v}$ -symmetrischen Molekülen, bei denen die Übergangsmomente senkrecht zueinander stehen, sind  $E$ -symmetrische Momente der elektrischen und magnetischen Übergänge in  $D_{2d}$ -symmetrischen Molekülen parallel entlang einer kartesischen Achse und antiparallel entlang der anderen, woraus gleich große Drehungen unterschiedlichen Vorzeichens in diesen Richtungen folgen. Wann und wieso entartete Übergänge OR erzeugen, wurde von Chiu erschöpfend durchexerziert.<sup>[37]</sup>

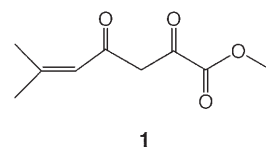
## 4. Die Messung optischer Aktivität in achiralen Kristallen

Das Phänomen der OR wurde 1811 von Arago nachgewiesen, der linear polarisiertes Licht längs der  $c$ -Achse durch  $\alpha$ -Quarz strahlte.<sup>[38]</sup> Die Bestimmung der Anisotropie der OR in Quarz, also des kompletten Tensors, mit Messungen in allgemeinen Richtungen blieb allerdings bis 1988 eine Herausforderung.<sup>[39]</sup> Der Grund hierfür liegt darin, dass die lineare Doppelbrechung ( $\Delta n = n_{||} - n_{\perp}$ ), also die gewöhnliche Anisotropie des Brechungsindex für kreuzweise polarisierte Wellen, typischerweise drei Größenordnungen über der zirkularen Doppelbrechung liegt. Der letztgenannte Ausdruck ist ein anderer Name für OR und beschreibt die differenzielle Brechung für links- und rechtszirkular polarisiertes Licht ( $\Delta n = n_L - n_R$ ). Die schwache chiroptische Störung der Polarisation des Lichts ist von etwa der gleichen Größenordnung

wie die von parasitären Elliptizitäten realistischer Proben und polarisierender optischer Komponenten. Folglich konnten wir keine chiroptischen Messungen in geordneten Systemen entlang niedersymmetrischer (weniger als dreizähliger) Richtungen ausführen, wenn  $n_{||} \neq n_{\perp}$  war. Messungen dieser Art mussten warten, bis in den 80er Jahren Fortschritte in der Polarimetrie erzielt wurden (siehe Abschnitt 4.2).

### 4.1. Ein Fehlstart

Der erste Hinweis auf optische Aktivität in einem achiralen Kristall stammt von Sommerfeldt, der in konoskopischer Ausleuchtung ein anomales Bild von Kristallen von **1**



mit OR verknüpfte. Dabei wurde die von Federlin vorgeschlagene chemische Formel des Dimers von **1**,  $(C_9H_{12}O_4)_2$ , angenommen;<sup>[40]</sup> möglicherweise handelt es sich um ein Photodimer, da das Material Sonnenlicht ausgesetzt war. Offenbar gehörten die Kristalle hinsichtlich ihrer Morphologie zur Klasse  $C_s$ .<sup>[41]</sup> Sommerfeldts Entdeckung sollte eigentlich sehr bedeutsam sein, doch gibt es eine Reihe von möglichen Ursachen für das Auftreten merkwürdiger konoskopischer Figuren.<sup>[42,43]</sup> Voigt bescheinigte dann auch, dass OR nicht beobachtet worden sei, weil die optischen Achsen, also die Richtungen die frei von linearer Doppelbrechung sind und entlang derer OR beobachtbar ist, in der Spiegelebene liegen.<sup>[44]</sup> Wären die optischen Achsen senkrecht zur Spiegelebene verlaufen, hätte Sommerfeldt im Prinzip Rechtsdrehung entlang einer und Linksdrehung entlang der anderen Achse sehen können.

Diese Episode ist letztlich ohne Belang, da Sommerfeldts Kristalle einem Bericht von Rogers zufolge Anzeichen polysynthetischer Verzwillingung aufweisen (was die merkwürdigen konoskopischen Bilder erklären würde) und zentrosymmetrisch sind.<sup>[45]</sup> Polierte, senkrecht zu optischen Achsen geschnittene Kristalle zeigten keinerlei optische Aktivität.<sup>[46]</sup> „Dieses Beispiel sollte zurückgewiesen werden, da es weder optische Aktivität zeigt noch zur Symmetriegruppe  $C_s$  ( $m$ ) gehört.“ sagt Rogers mit der Autorität von Theorie und Experiment. Insbesondere der zweite Umstand ist bedeutend, da etwaige OR verschwindend klein gewesen sein sollte.<sup>[15]</sup>

### 4.2. Anorganische Kristalle

Die Prognose von Gibbs, wonach einige achirale Kristalle optisch aktiv sein sollten, wurde erst 1962 bestätigt.<sup>[47]</sup> Futuma und Pepinsky beobachteten in  $LiH(SeO_3)_2$  – einem Material, das ohne Zweifel zur Klasse  $C_s$  gehört – optische Aktivität unterschiedlichen Vorzeichens entlang der optischen Achsen. In diesem Fall liegt die Bisektrix zwischen den optischen

Achsen in der Spiegelebene und nicht die Achsen selbst. Hobden bestimmte den ersten vollständigen Tensor der optischen Aktivität für einen achiralen Kristall in  $\text{AgGaS}_2$  ( $D_{2d}$ ),<sup>[48,49]</sup> wobei er die zufällige Übereinstimmung des ordentlichen und außerordentlichen Brechungsindex ( $n_{\parallel} = n_{\perp}$ ) bei einer bestimmten Temperatur und Wellenlänge für eine Lichtausbreitung senkrecht zur größten Symmetrierichtung ausnutzte; da keinerlei lineare Doppelbrechung auftrat, konnte die OR direkt gemessen werden. In der Punktgruppe  $D_{2d}$  gibt es nur eine unabhängige Tensorkomponente, somit ist der gesamte Tensor durch eine einzige Messung bestimmbar. Die für Hobdens geniales Experiment erforderliche Konvergenz der Brechwerte ist leider selten gegeben. Nur wenige vergleichbare Systeme sind bekannt,<sup>[50]</sup> für  $\text{CdGa}_2\text{S}_4$  ( $S_4$ ) konnte Hobden sein Experiment aber wiederholen.<sup>[51]</sup>

Hobden schrieb 1969 optimistisch: „Man kann hoffen, dass wir mit dieser Beobachtung die fälschliche Auffassung verdrängt haben, optische Aktivität sei auf enantiomorphe Systeme beschränkt.“<sup>[48a]</sup> Doch noch 30 Jahre später klagen Hansen und Bak: „Es ist bemerkenswert, wie die Tatsache, dass bestimmte Klassen von achiralen Molekülen unter anisotropen Bedingungen optisch aktiv sein können, unter Strukturchemiker offensichtlich nicht viel Aufmerksamkeit erregt, obwohl das Phänomen Teil der generellen Theorie der Kristalloptik ist.“<sup>[52]</sup>

Um OR in einer beliebigen Richtung im Kristall messen zu können, muss zunächst verstanden sein, wie die Lichtpolarisation von dem Wechselspiel zwischen linearer Doppelbrechung ( $\Delta n = n_{\parallel} - n_{\perp}$ ) und zirkularer Doppelbrechung ( $\Delta n = n_L - n_R$ ) abhängt. In einer linear doppelbrechenden Kristallplatte eines optisch anisotropen Kristalls induziert OR elliptisch polarisierte Eigenmoden. Szivessy und Münsster<sup>[53]</sup> zeigten, dass die Intensität eines durch einen Polarisator, den optisch aktiven anisotropen Kristall und einen Analysator gelaufenen Lichtstrahls im Prinzip alle notwendigen Information enthält, um die Elliptizität und damit die OR zu bestimmen. In Messungen an Kristallen ist das Modulieren der Elliptizität der Schlüssel zum Entfalten der OR. Jedoch war es vor der Entwicklung von Elektrophotometrie und stabilen, hochintensiven Schmalbandlichtquellen praktisch unmöglich, diese Idee umzusetzen. Im Jahr 1983 nutzten Uesu und Kobayashi Photonen-zähler, Laser und rechnergesteuerte Polarisator- und Analysatororientierungen, um die OR von Kristallen für Richtungen zu bestimmen, die nicht der optischen Achse entsprechen.<sup>[54]</sup> Diese wegweisende HAUP-Methode (high accuracy universal polarimetry) profitierte speziell von einem Hinweis von Bruhats und Grievets,<sup>[55]</sup> denen zufolge Intensitätsanpassungen als Funktion der polarimetrischen Winkel genutzt werden können, um die kristliche Elliptizität abzuleiten.

Die Regressionsverfahren lassen sich durch zusätzliche Modulation der Doppelbrechung stabilisieren, etwa durch Variieren der Wellenlänge<sup>[56]</sup> oder Verkippen der Probe. Durchfahren des Wellenlängenspektrums ist weniger praktikabel, wenn man nicht auf einen teuren durchstimmbaren Laser zurückgreifen kann, denn ansonsten folgt beim Monochromatisieren einer Breitbandlichtquelle ein Intensitätsverlust, der nur durch längere Messzeiten ausgeglichen werden kann. Ein Verkippen wie beim Maker-Interferenzver-

fahren zur Bestimmung der  $d$ -Koeffizienten frequenzverdoppelnder Materialien ist schneller.<sup>[57]</sup>

OR in doppelbrechenden Richtungen wurde in über zwanzig achiralen Kristallen gemessen (Tabelle 1). Mit Aus-

**Tabelle 1:** Experimentell bestimmte optische Aktivitäten achiraler Stoffe.

Formel	Punktgruppe	Raumgruppe	Lit.
$\text{AgGaS}_2$	$D_{2d}$	$\bar{P}4_2c$	[48, 49, 62, 63]
$\text{BaMnF}_4$	$C_{2v}$	$A2_1am$	[64]
$\text{Ba}_2\text{Si}_2\text{TiO}_8$	$C_{2v}$	$P2bm$	[65]
$\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_4$	$S_4$	$I\bar{4}$	[66]
$\text{CdGa}_2\text{S}_4$	$S_4$	$I\bar{4}$	[51]
$\text{Co}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{I}$	$C_{2v}$	$Pca2_1$	[67]
$\text{CsD}_2\text{AsO}_4$ , $D/H = 0.6$	$D_{2d}$	$I\bar{4}2d$	[68]
$\text{CsH}_2\text{AsO}_4$	$D_{2d}$	$I\bar{4}2d$	[58]
$\text{CsLiB}_6\text{O}_{10}$	$D_{2d}$	$I\bar{4}2d$	[69]
$\text{Cu}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{Cl}$	$C_{2v}$	$Pna2_1$	[57]
$\text{Fe}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{I}$	$C_{2v}$	$Pca2_1$	[70]
$\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$	$C_{2v}$	$Pba2$	[71]
$\text{K}_2\text{ZnCl}_4$ (300 K)	$C_{2v}$	$Pna2_1$	[72]
$\text{K}_2\text{ZnCl}_4$ (50 K)	$C_s$	$A1a1$	[72]
$\text{KD}_2\text{PO}_4$	$D_{2d}$	$I\bar{4}2d$	[58]
$\text{KH}_2\text{PO}_4$	$D_{2d}$	$I\bar{4}2d$	[73–76]
$\text{KTiOPO}_4$	$C_{2v}$	$Pna2_1$	[77]
$\text{LiH}(\text{SeO}_3)_2$	$C_s$	$Pn$	[47]
$\text{NaNO}_2$	$C_{2v}$	$Imm2$	[46]
$\text{Na}_2\text{ZnGeO}_4$	$C_s$	$Pn$	[78]
$[\text{NH}_3(\text{CH}_3)]_5(\text{Bi}_2\text{Br}_{11})$	$C_{2v}$	$Pca2_1$	[79]
$\text{NH}_4\text{H}_2\text{AsO}_4$	$D_{2d}$	$I\bar{4}2d$	[80]
$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	$D_{2d}$	$I\bar{4}2d$	[59, 81]
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	$C_{2v}$	$Pmcn$	[82]
$\text{RbH}_2\text{PO}_4$	$D_{2d}$	$I\bar{4}2d$	[74, 83]
$\text{RbTiOAsO}_4$	$C_{2v}$	$Pna2_1$	[84]
$\text{RbTiOPO}_4$	$C_{2v}$	$Pna2_1$	[85]
$\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$	$D_{2d}$	$\bar{P}4_2c$	[86]

nahme von  $\text{NaNO}_2$  und  $\text{LiH}(\text{SeO}_3)_2$ , wo optische Achsen herauspräpariert wurden, oder  $\text{AgGaS}_2$  und  $\text{CdGa}_2\text{S}_4$ , wo zufällige optische Isotropien genutzt werden konnten, kamen das HAUP-Verfahren oder verwandte Techniken zum Einsatz. In der Kristallphysik ist die optische Aktivität nicht-enantiomorpher Kristalle eher die Regel als die Ausnahme; die Anisotropie der OR wurde in achiralen Kristallen öfter untersucht als in chiralen Kristallen.

Kaum ein kristallines Material wurde hinsichtlich seiner optischen Eigenschaften so intensiv untersucht wie  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  (KDP), das bereitwillig kristallisiert und in ferroelektrooptischen Anwendungen eingesetzt wird.<sup>[58]</sup> Aus den Daten in Tabelle 2 lassen sich nur schwer Trends ableiten, da die Ergebnisse verschiedener Arbeitsgruppen nicht genau übereinstimmen.<sup>[20,59]</sup>

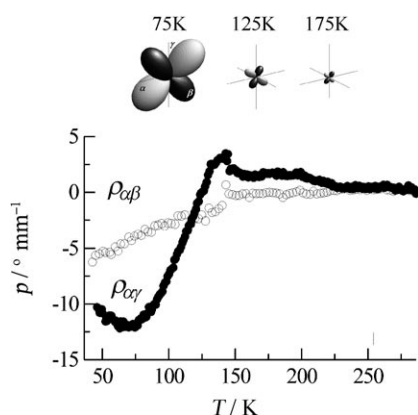
Kristalle sind besonders reizvoll für ein Studium von Struktur-Eigenschafts-Beziehungen, weil die OR scharfe Diskontinuitäten beim Durchgang einer Phasenumwandlung anzeigen kann.  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  weist einen Sprung bei der ferroelektrischen Phasenumwandlung von  $D_{2d}$  nach  $C_{2v}$  auf.<sup>[60]</sup> Dazu vergleichbar zeigt  $\text{K}_2\text{ZnCl}_4$  einen scharfen Bruch bei der Phasenumwandlung bei 145 K (Übergang von  $C_{2v}$  nach  $C_s$ , Abbildung 5).<sup>[72]</sup> Die Tensordarstellungen belegen einen Anstieg des Drehvermögens mit abnehmender Temperatur und eine Umkehr des Vorzeichens.

**Tabelle 2:** Optische Aktivität von  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  und verwandten Kristallen.

Kristall (Deuteriumanteil)	$\rho$ [ $^\circ \text{mm}^{-1}$ ] <sup>[a,b]</sup> Lwiw <sup>[68]</sup>	$\rho$ [ $^\circ \text{mm}^{-1}$ ] <sup>[c]</sup> Oxford
$\text{NH}_4\text{H}_2\text{AsO}_4$		25 <sup>[80]</sup>
$\text{CsH}_2\text{AsO}_4$	13.54	14 <sup>[74]</sup>
$\text{CsH}(\text{D})_2\text{AsO}_4$ (0.60)	8.85	
$\text{KH}_2\text{PO}_4$	7.42	10 <sup>[74]</sup>
$\text{KH}(\text{D})_2\text{PO}_4$ (0.71)	7.24	
$\text{KH}(\text{D})_2\text{PO}_4$ (0.84)	7.09	
$\text{KH}(\text{D})_2\text{PO}_4$ (0.93)	7.03	7 <sup>[74]</sup>
$\text{RbH}_2\text{PO}_4$	8.87	6 <sup>[81]</sup>
$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	3.50	

[a] Die [010]-Richtung ist rechtsdrehend gemäß der Konvention.<sup>[76]</sup>

[b] Messungen mit 633 nm. [c] Zum besseren Vergleich mit den HeNe-Ergebnissen aus Lit. [68] wurden die Werte unter Annahme einer einfachen quadratischen Wellenlängendispersion skaliert.



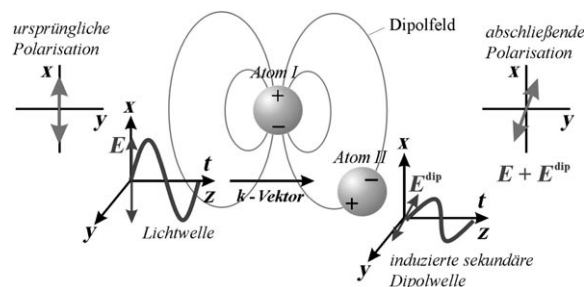
**Abbildung 5.** OR-Tensorelemente als Funktion der Temperatur in  $\text{K}_2\text{ZnCl}_4$  sowie die Repräsentationsflächen der Tensoren. Die Größe und das Vorzeichen ändern sich bei der Phasenumwandlung. Die Indizes der Elemente  $\rho_{\alpha\gamma}$  und  $\rho_{\alpha\beta}$  beziehen sich auf die Indikatrix.

Nach Tabelle 1 sind die meisten achiralen Systeme, für die uns OR-Daten vorliegen, kristallin. Zurzeit ist eine quantenmechanische Berechnung der OR in Kristallen unmöglich, allerdings wurde dies mit dem klassischen Modell gekoppelter Oszillatoren versucht, das ursprünglich auf Born zurückgeht.<sup>[61]</sup> Jede Interpretation der OR von Kristallen muss weitreichende Wechselwirkungen und Konvergenz in periodischen Strukturen erklären können.

Im klassischen Modell werden Valenzelektronen als quasielastisch an die Gleichgewichtsposition des Atoms gebunden angesehen. Sie reagieren als harmonisch oszillierende Dipole auf ein elektrisches Feld  $\mathbf{E}$ . Die Wechselwirkung eines Kristalls aus unendlich vielen Elementarzellen mit einem elektromagnetischen Feld wird durch Hinzufügen eines Phasenfaktors  $\exp(i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_s)$  (mit dem Wellenvektor  $\mathbf{k} = 2\pi\mathbf{u}/l$  entlang der Ausbreitungsrichtung  $\mathbf{u}$ ) zu den Dipolen  $\mathbf{p}_s$  am Atom mit Koordinaten  $s$  beschrieben. Das Dipolmoment  $\mathbf{p}_s^l$  bei Atom  $s$  in der Elementarzelle  $l$  ist dann gegeben durch Gleichung (4).

$$\mathbf{p}_s^l = \alpha_s \sum_{s'} \mathbf{E}_{s'}^l(\mathbf{r}_s^l) \quad (4)$$

Dabei ist  $\alpha_s$  der Polarisierbarkeitstensor des Atoms  $s$ , und  $\mathbf{E}_{s'}^l$  beschreibt eine sich ausbreitende planparallele Welle als Folge aller Dipole an den Stellen  $\mathbf{r}_{s'}^l$  (Abbildung 6).



**Abbildung 6.** Illustration des Dipol-Dipol-Wechselwirkungsmodells mit dem Programm OPTACT.<sup>[88]</sup> Wenn eine Primärwelle mit der Polarisation  $\mathbf{E}$  am ersten Atom bei  $(x,0,0)$  bezüglich eines kartesischen Koordinatensystems (Lichtausbreitung in  $z$ -Richtung) vorbeiläuft, entsteht ein Dipolfeld, das in einem anderen Atom bei  $(0,y,z)$  ein sekundäres Dipolfeld induziert. Dieses Feld schwingt in einer anderen Richtung als  $\mathbf{E}$  für  $y, z \neq 0$ . Die Interferenz aller induzierten Wellen mit der Primärwelle beim Durchlaufen des Kristalls (mithilfe der Ewald-Summe zu berechnen) kann eine Drehung von  $\mathbf{E}$  ergeben. Wiedergabe mit Erlaubnis aus Lit. [20].

Born erkannte, dass die Summe der einzelnen Polarisierbarkeiten nur für schraubenförmige Anordnungen wechselwirkender Dipoloszillatoren eine azimuthale Drehung des elektrischen Felds bewirkt. Diese Feststellung schließt eine Drehwirkung für Wasser nicht aus, denn ein Wassermolekül ist schraubenförmig für Wellenvektoren in allgemeinen Richtungen.

Die Berechnung von Polarisationen in periodischen Strukturen ist jedoch nicht einfach und erfordert Ewald-Summierungen. Eine vollständige Analyse wurde von Reinhart<sup>[87]</sup> vorgelegt und auf asymmetrische Elementarzellen mit drei oder weniger Atomen angewendet. Er führte auch die erste OR-Berechnung in einem achiralen Kristall ( $\text{NaNO}_2$ ) aus.

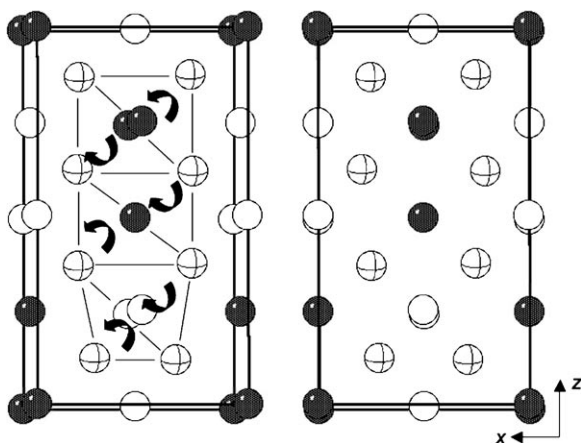
Das klassische Modell gekoppelter Oszillatoren wurde von Devarajan und Glazer im Programm OPTACT umgesetzt.<sup>[88]</sup> Nach der Eingabe von Kristallsymmetrie, Elementarzellenparametern, Atomkoordinaten und isotropen Polarisierbarkeitsvolumina  $\alpha_s$  der Atome berechnet OPTACT Brechungsindizes  $n^{a/b/c}$ , anisotrope Polarisierbarkeitsvolumina und die optische Drehstärke  $\rho$  (in  $^\circ \text{mm}^{-1}$ ) entlang einer vorgegebenen Richtung.

Mithilfe von OPTACT wurden experimentelle OR-Werte von Kristallen analysiert und eine Struktur-Eigenschafts-Beziehung abgeleitet. Mit dem Dipol-Dipol-Wechselwirkungsmodell wurde die OR von  $\text{AgGaS}_2$  fern der Resonanz untersucht (bei 633 nm).<sup>[49]</sup> Auf der Grundlage von Ramchandrans Theorie zur anisotropen Polarisierbarkeit<sup>[89]</sup> haben Glazer und Stadnicka den optischen Drehsinn mit schraubenförmigen Atomwegen in anorganischen Kristallen in Verbindung gebracht.<sup>[90]</sup> Sie fanden, dass in Strukturen mit mehreren Schrauben diejenigen Schrauben mit den meisten stark polarisierbaren Atomen, den kürzesten Abständen und der kleinsten Steigung vorherrschen. Darüber hinaus folgt das

Vorzeichen der Drehung dem Schraubensinn, wenn die größten Halbachsen der Polarisierbarkeitsellipsoide tangential zum Weg verlaufen, wohingegen für radial zur Schraubenachse ausgerichtete Polarisierbarkeitsvolumina eine zum Schraubensinn entgegengesetzte Drehung folgt.

Aus Rechnungen und Schätzungen für  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ - und verwandte Kristalle mit dem Dipol-Dipol-Wechselwirkungsmodell und den von Stadnicka und Glazer formulierten Regeln folgt eine Abnahme der OR mit der Polarisierbarkeit der Atome an der Kaliumposition und ein Anstieg mit der Polarisierbarkeit der Phosphorposition.<sup>[90]</sup> Intermolekulare Wechselwirkungen sind wichtig, da Deuterieren die OR vermindert. Allerdings ist dieser Effekt für  $\text{CsH}_2\text{AsO}_4$  wesentlich stärker ausgeprägt als für  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ .

Im Allgemeinen erklärt sich OR aus den Schrauben der dichtest gebundenen, am stärksten polarisierbaren Atome. Im Fall von  $\text{AgGaS}_2$  ist Schwefel am stärksten polarisierbar, und das Einbeziehen von realistischen Polarisierbarkeiten für  $\text{Ag}^+$  und  $\text{Ga}^{3+}$  macht kaum einen Unterschied (Abbildung 7).<sup>[49]</sup>



**Abbildung 7.** Kristallstruktur von  $\text{AgGaS}_2$  (Blick entlang  $[010]$ ). Ag ●, Ga ○, S ⊗. Die Pfeile veranschaulichen die Schrauben der drei Schwefelatome.<sup>[49]</sup>

### 4.3. Organische Kristalle

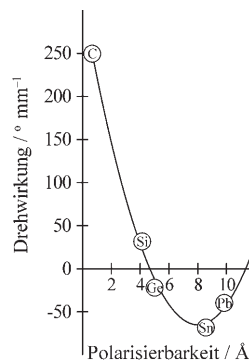
#### 4.3.1. Tetraphenylmethan und Isomorphe<sup>[66]</sup>

Kristalle von  $\text{MPh}_4$  ( $\text{M} = \text{C}, \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$ ) haben dieselbe tetragonale Raumgruppe  $\bar{4}2_1c$ , bei der das Molekül auf einer vierzähligen Drehspiegelachse liegt. Hierbei ist bemerkenswert, dass das Kohlenstoffatom in  $\text{CPh}_4$  durch jedes andere Element der Gruppe 14 ersetzt werden kann, ohne dass sich die Kristallsymmetrie ändert.<sup>[91]</sup> In der zugehörigen Punktgruppe  $D_{2d}$  liegt nur ein unabhängiges Tensorelement der OR vor ( $g_{11} = -g_{22}$ ). Die OR ist gleich groß, hat aber unterschiedliche Vorzeichen entlang  $[100]$  und  $[010]$ . Damit bietet diese Reihe eine einmalige Chance, die Variation der OR mit der Wahl des Zentralatoms zu verbinden.

Unglücklicherweise entstehen während des Kristallwachstums die  $\{110\}$ -Prismenflächen, und nicht  $\{100\}$  (senkrecht zur optisch inaktiven Richtung), weshalb eine schwierige

Probenpräparation notwendig wird, um die OR messen zu können.  $\text{MPh}_4$ -Kristalle sind oft sehr weich. Die polierten Kristallschnitte erreichen kaum optische Qualität. Dennoch wurden OR Messungen mit der Verkippungsmethode („tilting method“) versucht.<sup>[57]</sup> Obwohl das Material entlang der optischen Achse inaktiv ist, wurde die OR bei 295 K und 670 nm in Platten senkrecht zur optischen Achse durch Kippen in  $[100]$ - und  $[010]$ -Richtung bestimmt. Der Effekt betrug  $-300(80)^\circ \text{mm}^{-1}$  entlang  $[100]$  für die veröffentlichten Röntgenstrukturdaten,<sup>[92]</sup> der Messfehler (aus der Fehlerquadratanpassung) fiel allerdings infolge von Oberflächen-defekten groß aus.

Wir wendeten anschließend das Dipol-Dipol-Wechselwirkungsmodell auf die  $\text{MPh}_4$ -Reihe an. Die berechneten Werte für homochirale Richtungen betrugen für  $\text{M} = \text{C}, \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$  und  $\text{Pb}$  jeweils +252, +32, -33, -75 bzw.  $-40^\circ \text{mm}^{-1}$  (Abbildung 8). Verwunderlich ist, dass ausgerechnet das Derivat mit der geringsten Polarisierbarkeit von M ( $\text{M} = \text{C}$ ) über die größte OR verfügt. Bestätigt wurde dieses semiempirische Ergebnis mithilfe von Polarisationsmikroskopie, den Grund hierfür können aber nur quantenmechanische Analysen klären.<sup>[93]</sup>



**Abbildung 8.** Berechnete OR entlang  $[100]$  in  $\text{MPh}_4$ -Kristallen bei 670 nm als Funktion der Polarisierbarkeit des Zentralatoms.

#### 4.3.2. Pentaerythritol<sup>[66]</sup>

Genau wie Tetraphenylmethan ( $\text{CPh}_4$ ) ist Pentaerythritol ( $\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_4$ ) eine tetraedrisch koordinierte Kohlenstoffverbindung mit identischen Substituenten. Die vier Hydroxymethyl-Substituenten sind zueinander durch eine spezielle Symmetrie, Tetartoedrie II. Art der Punktgruppe  $S_4$ , verbunden. Die Moleküle kristallisieren in der tetragonalen Raumgruppe  $\bar{4}$  mit vollständiger örtlicher Symmetrie der Punktgruppe. Damit sollte es möglich sein, den OR-Tensor des Kristalls auf die Beiträge der einzelnen Moleküle zurückzuführen. Die Punktgruppe  $S_4$  hat zwei unabhängige Tensorelemente,  $g_{11} = -g_{22}$  und  $g_{12} = g_{21}$ .

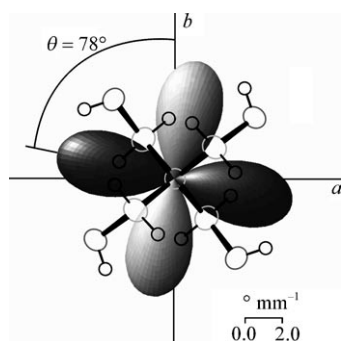
Im Unterschied zur Klasse der Tetraphenylkristalle ( $D_{2d}$ ) mit Elementen der 14. Gruppe ist die maximale OR im Fall eines  $S_4$ -symmetrischen Kristalls nicht durch die Symmetrie festgelegt und nicht auf die Kristallachsen beschränkt, findet sich aber in der  $ab$ -Ebene. Mehrere Messungen waren daher erforderlich, um die Lage des Tensors in der Ebene senkrecht zur optischen Achse zu fixieren. Die Spaltbarkeit von Penta-



erythritol-Kristallen entlang der *ab*-Ebene kann genutzt werden, um transparente Proben ohne Nachbearbeitung zu präparieren. Da kein Schweratom mit ausreichend anomaler Diffraction vorlag, war es wegen der metrisch entarteten Achsen problematisch, das Vorzeichen der OR zu ermitteln. Dies gelang aber schließlich mithilfe der Umweganregungsmethode („multiple beam interference“).<sup>[56]</sup>

Zur Datenerfassung und Auswertung der OR wurde die Verkippungsmethode genutzt.<sup>[57]</sup> Eine Probe wurde so auf ein drehbares Rad mit Winkelskala montiert, dass die optische Achse parallel zur Radachse und zum Wellenvektor war, und unter schrittweiser Drehung des Rads ( $\theta$ ) um die  $[001]$ -Richtung vermessen. Der Tensor wurde vollständig aus der OR ermittelt, die sich aus dem Kippen der Probe in die *ab*-Ebene um eine Achse senkrecht zum Wellenvektor ergab.

Die räumliche Variation der OR in Bezug auf einen Tensor mit  $g_{11} = -g_{22} = -5.9(0.2)^\circ \text{mm}^{-1}$  und  $g_{12} = g_{21} = 2.6(0.2)^\circ \text{mm}^{-1}$  ist in Abbildung 9 wiedergegeben. Für einen Azimutwinkel  $\theta = 78^\circ$  zur kristallographischen *b*-Achse betrug das Maximum  $-6.4(0.2)^\circ \text{mm}^{-1}$ . Anders als für Wasser war eine Analyse der OR einzelner Zustände von Pentaerythritol nicht möglich.



**Abbildung 9.** Drehstärke  $\rho$  in Abhängigkeit von der azimutalen Orientierung eines Pentaerythritol-Kristalls bezüglich des Wellenvektors  $k$  und die zugehörige Repräsentationsfläche (weiß (positiv) und schwarz (negativ)). Wiedergabe nach Lit. [66] mit Genehmigung der ACS.

Die OR ist eine natürliche Konsequenz der Atomanordnung in Molekülen oder Ionen sowie von deren Ausrichtung im Kristallgitter.<sup>[94]</sup> In der Zukunft müssen wir uns dem Einfluss inter- und intramolekularer Beiträge zuwenden. In unserer Veröffentlichung über Pentaerythritol berechneten wir eine optische Drehung, die sechsmal größer war als der experimentell ermittelte Wert. Tatsächlich ist es nur ein Faktor zwei aufgrund eines arithmetischen Fehlers.<sup>[66]</sup>

## 5. Flüssigkristalle

Die Messlatte für spektakuläre chiroptische Effekte heben cholesterische Flüssigkristalle, in denen der Schraubenhub aufeinander folgender Schichten vergleichbar mit der Wellenlänge von sichtbarem Licht ist.<sup>[95]</sup> Folgerichtig gehören Flüssigkristalle kaum in den vorliegenden Bericht, der sich auf nichtenantiomorphe Systeme beschränkt. Dennoch soll-

ten auch Flüssigkristalle eine optische Drehung bewirken, falls sie die Symmetrie einer nichtenantiomorphen, optisch aktiven Punktgruppe haben. Tatsächlich haben Clark und Hough<sup>[96]</sup> kürzlich die OR von Flüssigkristallen mit makroskopisch racemisch gebogenen Kernbausteinen in  $C_{2v}$ -Symmetrie vorausgesagt. Die Messung dieses Effekts bleibt eine Herausforderung für die Zukunft.<sup>[97]</sup>

## 6. Ausblick

„Von allen natürlichen Phänomenen die man in der Natur beobachtet“ beginnt Liehr in seiner Übersicht zu chiroptischen Eigenschaften von Metallkomplexen mit drei zweizähligen Liganden, „hat keine einen so deutlichen Einfluss auf die chemische Denkweise gehabt wie die natürliche optische Drehstärke“.<sup>[98]</sup> Diese Feststellung mag zutreffen oder nicht, und auch der üppige Gebrauch von „natürlich“ fällt auf. Dennoch regt Liehr zum Nachdenken an, und man möchte gleich mit Gegenbeispielen aufwarten. Verbrennungsprozesse haben wahrscheinlich mehr zur Chemie beigetragen als OR, letztere hat aber einen starken Einfluss auf die Entwicklung der Strukturchemie gehabt. Und doch hat sich die Richtungsabhängigkeit der OR in Molekülen und Kristallen, ein notwendiger Aspekt zum quantitativen Verständnis, über Generationen hin gegen Messung und Berechnungen gesträubt. Gleichermassen wurde eine komplette Rubrik optisch aktiver Stoffe, die achiralen Verbindungen, vernachlässigt. Studien an dreiatomigen Spezies werden unser Verständnis der OR sicherlich vertiefen, denn diese Verbindungen lassen sich bei weitem am einfachsten Zustand für Zustand analysieren. Die Fortschritte bei Experimenten und Rechnungen zu chiroptischen Eigenschaften geordneter Systeme in den vergangenen zehn Jahren stimmen optimistisch, dass die Beziehung zwischen Struktur und chiroptischen Eigenschaften aufgeklärt werden kann.

## Anhang: Was ist das Besondere an $D_{2d}$ und den nichtenantiomorphen Untergruppen?

Eine oft gestellte Frage lautet: „Wieso sind achirale Moleküle oder Kristalle mit  $S_4$ -Symmetrie, wie Pentaerythritol, optisch aktiv, nicht aber  $C_{4v}$ -symmetrische Entsprechungen?“ Warum  $C_{2v}$ , aber nicht  $C_{3v}$ , wie für  $H_2O$  und  $NH_3$  im Abschnitt 3 ausgeführt? Die Antwort erfordert eine Analyse, wie Symmetrioperationen sich auf die Tensoren der OR gemäß der Tensortransformationsgesetze auswirken.

Tensoren müssen sich in allen orthogonalen Bezugssystemen entsprechen. Diese Bedingung bezeichnet die Invarianz unter Koordinatentransformationen. Achsen der Einheitslänge ( $u_1, u_2, u_3$ ) können bezüglich eines gemeinsamen Ursprungs mithilfe einer  $3 \times 3$ -Matrix  $l_{ij}$  bestehend aus Richtungskosinussen in einen anderen Satz Achsen ( $u'_1, u'_2, u'_3$ ) transformiert werden. Entsprechend folgen polare Tensoren (hochgestelltes  $p$ ) zweiten Rangs ( $T_{ij}$ ) der Transformationsgleichung (5). Die Definition axialer Tensoren in Gleichung (6) enthält zusätzlich die Determinante der Transformationsmatrix, um einen Vorzeichenwechsel bei Raum-

version zu berücksichtigen, wobei das hochgestellte  $a$  die axiale Eigenschaft erkennen lässt.

$$T_{ij}^{p'} = \sum_{k,l=1}^3 l_{ik} l_{jl} T_{kl}^p \quad (i,j = 1,2,3) \quad (5)$$

$$T_{ij}^{a'} = \det(l_{ij}) \sum_{k,l=1}^3 l_{ik} l_{jl} T_{kl}^p \quad (i,j = 1,2,3) \quad (6)$$

Man findet diejenigen Tensorelemente, die mit der Kristallsymmetrie kompatibel sind und nicht verschwinden, mit den Symmetrioperationen anstelle der Transformationsmatrizen. Inversionssymmetrie ist die wichtigste Operation, weil sie zum Verschwinden polarer oder axialer Tensoren, je nach deren Rang, führt.

Die Inversion ( $l_{ij} = [-1 \ 0 \ 0, 0 \ -1 \ 0, 0 \ 0 \ -1]$ ) bestimmt die Elemente polarer und axialer ( $p$  bzw.  $a$ ) in Tensoren zweiten Rangs  $T_{ij}$  gemäß Gleichung (7), wobei die Tensortransformation für das Element  $T_{11}$  explizit ausgeführt wurde.

$$\begin{aligned} T_{ij}^{p'} &= l_{ik} l_{jl} T_{kl} \\ T_{11}^{p'} &= l_{11} l_{11} T_{11} + l_{12} l_{11} T_{21} + l_{13} l_{11} T_{31} \\ &\quad + l_{11} l_{12} T_{12} + l_{12} l_{12} T_{22} + l_{13} l_{12} T_{32} \\ &\quad + l_{11} l_{13} T_{13} + l_{12} l_{13} T_{23} + l_{13} l_{13} T_{33} \\ &= l_{11} l_{11} T_{11} = (-1)(-1) T_{11} \\ &= T_{11}^p \\ &\vdots \\ T_{ij}^{a'} &= \det(l_{ij}) l_{ik} l_{jl} T_{kl} \\ T_{11}^{a'} &= -1(l_{11} l_{11} T_{11}) = (-1)(-1)(-1) T_{11} \\ &= -T_{11}^a \end{aligned} \quad (7)$$

Dabei wurde von der Einstein-Konvention Gebrauch gemacht (Summierung für gleiche Indizes über 1, 2, 3). Wird dies für alle Elemente eines Tensors durchgezogen, finden sich gemäß der Tensordefinition die verbleibenden mit  $T_{ij}' = T_{ij}$ . Dagegen gilt  $T_{ij}' = -T_{ij}$  nur, wenn beide Elemente gleich Null sind. Entsprechend können weder polare Tensoren ungeraden Rangs noch axiale geraden Rangs in Kristallen mit einem Inversionszentrum existieren.

Analog hierzu verläuft die Bestimmung der existierenden Elemente in Tensoren zweiten Rangs für azentrische Materialien mit  $C_{2v}$ - und  $C_{4v}$ -Symmetrie. Die Punktgruppe  $C_{2v}$  hat neben der Identität ( $E$ ) drei weitere Symmetrioperationen: eine zweizählige Drehung entlang der  $z$ -Achse ( $C_2$ ), eine Spiegelung bezüglich der  $xz$ -Ebene ( $\sigma_v(xz)$ ) und eine Spiegelung bezüglich der  $yz$ -Ebene ( $\sigma_v(yz)$ ). Die zweizählige Drehung  $l_{ij}(C_2) = [-1 \ 0 \ 0, 0 \ -1 \ 0, 0 \ 0 \ 1]$  mit  $\det(l_{ij}) = +1$  um die  $z$ -Achse überführt  $x$  in  $-x$  und  $y$  in  $-y$ .

Die mit der zweizähligen Drehmatrix verträglichen nichtverschwindenden Tensorelemente müssen ausschließlich Produkte der Diagonalen enthalten. Zusätzlich verschwinden Elemente ( $T_{13}$ ,  $T_{23}$ ,  $T_{31}$ ,  $T_{32}$ ) als Kombinationen von  $l_{11} l_{33}$ - und  $l_{22} l_{33}$ -Ausdrücken [Gl. (8)]. Die unter zweizähliger Drehung erlaubten Tensorelemente veranschaulicht explizit Gleichung (9).

$$T_{ij}^{a'} = -T_{ij}^a = 0 \quad (8)$$

$$\begin{aligned} T_{11}^{a'} &= (+1)[l_{11} l_{11} T_{11}^a] = (+1)[(-1)(-1) T_{11}^a] = T_{11}^a \\ T_{22}^{a'} &= (+1)[l_{22} l_{22} T_{22}^a] = (+1)[(-1)(-1) T_{22}^a] = T_{22}^a \\ T_{33}^{a'} &= (+1)[l_{33} l_{33} T_{33}^a] = (+1)[(+1)(+1) T_{33}^a] = T_{33}^a \\ T_{12}^{a'} &= (+1)[l_{11} l_{12} T_{12}^a] = (+1)[(-1)(-1) T_{12}^a] = T_{12}^a \\ T_{21}^{a'} &= (+1)[l_{22} l_{21} T_{21}^a] = (+1)[(-1)(-1) T_{21}^a] = T_{21}^a \end{aligned} \quad (9)$$

Eine Spiegelung bezüglich der  $xz$ -Ebene, gegeben durch  $l_{ij}(\sigma_v(xz)) = [1 \ 0 \ 0, 0 \ -1 \ 0, 0 \ 0 \ 1]$  mit  $\det(l_{ij}) = -1$ , wandelt  $y$  in  $-y$  um. Wie zuvor abgeleitet, verbleiben  $T_{12}$ ,  $T_{21}$ ,  $T_{23}$  und  $T_{32}$ . Die mit einer Spiegelung bezüglich der  $xy$ -Ebene verträglichen Tensorelemente sind  $T_{12}$ ,  $T_{21}$ ,  $T_{13}$  und  $T_{31}$ . Die einzigen mit allen Symmetrieelementen der Punktgruppe  $C_{2v}$  verträglichen Elemente sind schließlich  $T_{12}$  und  $T_{21}$ .

Zusätzlich zu den Symmetrioperationen in  $C_{2v}$  ( $E$ ,  $C_2$  und  $\sigma_v$ ) enthält die Punktgruppe  $C_{4v}$  eine vierzählige Drehachse ( $C_4$ ) parallel zur  $z$ -Richtung und eine Spiegelebene entlang der Raumdiagonalen ( $\sigma_d$ ). Eine vierzählige Drehung um  $z$  (gegen den Uhrzeigersinn), gegeben durch  $l_{ij}(C_4(xz)) = [0 \ 1 \ 0, -1 \ 0 \ 0, 0 \ 0 \ 1]$  mit  $\det(l_{ij}) = +1$ , transformiert  $x$  nach  $y$  und  $y$  nach  $-x$ .

Da wir schon wissen, dass nur  $T_{12}$  und  $T_{21}$  sich bei den zuvor erwähnten Symmetrioperationen nicht ändern, brauchen wir nur diese für die restlichen beiden Symmetrioperationen zu untersuchen. Die allgemeinen Bestimmungsgleichungen für  $T_{12}$  und  $T_{21}$  sind als Gleichungen (10) und (11) aufgeführt. Transformieren von  $T_{12}$  und  $T_{21}$  mit der vierzähligen Drehung um  $z$  resultiert in Gleichung (12).

$$\begin{aligned} T_{12}^{a'} &= \det(l_{ij}) [l_{11} l_{21} T_{11}^a + l_{11} l_{22} T_{12}^a + l_{11} l_{23} T_{13}^a + \\ &\quad l_{12} l_{21} T_{21}^a + l_{12} l_{22} T_{22}^a + l_{12} l_{23} T_{23}^a + \\ &\quad l_{13} l_{21} T_{31}^a + l_{13} l_{22} T_{32}^a + l_{13} l_{23} T_{33}^a] \end{aligned} \quad (10)$$

$$\begin{aligned} T_{21}^{a'} &= \det(l_{ij}) [l_{21} l_{11} T_{11}^a + l_{21} l_{12} T_{12}^a + l_{21} l_{13} T_{13}^a + \\ &\quad l_{22} l_{11} T_{21}^a + l_{22} l_{12} T_{22}^a + l_{22} l_{13} T_{23}^a + \\ &\quad l_{23} l_{11} T_{31}^a + l_{23} l_{12} T_{32}^a + l_{23} l_{13} T_{33}^a] \end{aligned} \quad (11)$$

$$\begin{aligned} T_{12}^{a'} &= (+1)[l_{12} l_{21} T_{21}^a] = (+1)[(+1)(-1) T_{21}^a] = -T_{21}^a \\ T_{21}^{a'} &= (+1)[l_{21} l_{12} T_{12}^a] = (+1)[(-1)(+1) T_{12}^a] = -T_{12}^a \end{aligned} \quad (12)$$

Somit verursacht die Punktgruppe  $C_{4v}$  eine weitere Einschränkung für Tensorelemente. Axiale Tensoren zweiten Ranges sind folglich für  $C_{2v}$  und  $C_{4v}$  von der Form in Gleichung (13) und (14).

$$T_{ij}^a(C_{2v}) = \begin{bmatrix} 0 & g_{12} & 0 \\ g_{21} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (13)$$

$$T_{ij}^a(C_{4v}) = \begin{bmatrix} 0 & g_{12} & 0 \\ -g_{12} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (14)$$

Abgesehen davon, dass nicht alle Elemente verschwinden, verhindert die Antikommutativität der Nichtdiagonalelemente in  $C_{4v}$  eine azimutale Drehung (siehe Lit. [16] und Abbildung 1 d).

Wir danken der US National Science Foundation und dem Petroleum Research Fund of the American Chemical Society für Unterstützung. K.C. dankt der American Chemical Society für Stipendium mit Unterstützung der Organic Reactions, Inc.

Eingegangen am 3. Oktober 2007

Online veröffentlicht am 9. Juli 2008

- [1] R. T. Morrison, R. N. Boyd, *Organic Chemistry*, 2. Aufl., Allyn and Bacon, New York, **1973**, S. 123.
- [2] Im gesamten Text werden wir „optische Aktivität“ synonym mit optischer Drehung verwenden. Dies ist allgemein akzeptiert. Wir geben zu, dass es unter Umständen verwirrend sein könnte. Optische Aktivität könnte, buchstäblich verstanden, jegliche Reaktion auf Licht meinen, unabhängig davon, ob diese eine Drehung des Azimuts linear polarisierten Lichts ist. „Optische Aktivität“ wird auch verwendet, um speziell den polaren Longitudinaleffekt von natürlicher OR zu unterscheiden, siehe Lit. [3d].
- [3] a) M. A. Osipov, B. T. Pickup, D. A. Dunmur, *Mol. Phys.* **1995**, *84*, 1193–1206; b) N. A. Cherepkov, V. V. Kuznetsov, *J. Chem. Phys.* **1991**, *95*, 3046–3052; c) J. Schellman, H. P. Jensen, *Chem. Rev.* **1987**, *87*, 1359–1399; d) J. Jerphagnon, D. S. Chemla, *J. Chem. Phys.* **1976**, *65*, 1522–1529; e) S. Bhagavantam, D. Suryanarayana, *Acta Crystallogr.* **1949**, *2*, 21–26.
- [4] Monographien: J. F. Nye, *Physical Properties of Crystals*, Oxford University Press, Oxford, **1957**; G. N. Ramachandran, S. Ramaseshan in *Handbuch der Physik*, Bd. XXV/1 (Hrsg.: S. Flügge), Springer, Berlin, **1961**.
- [5] L. D. Barron, *Molecular Light Scattering and Optical Activity*, Cambridge University Press, Cambridge, **2004**.
- [6] K. O’Loane, *Chem. Rev.* **1980**, *80*, 41–61.
- [7] A. Hansen, *Monatsh. Chem.* **2005**, *136*, 253–273.
- [8] L. Sohncke, *Entwicklung einer Theorie der Krystallstruktur*, Teubner, Leipzig, **1879**.
- [9] J. W. Gibbs, *Am. J. Sci.* **1882**, *23*, 460–476. Zitat: „... If the axes of the right-handed molecules are parallel to the axis of X, and those of the left-handed molecules to the axis of Y, their effects would counterbalance one another when the wave-normal is parallel to the axis of Z. But when the ... beam of linearly polarized light ... is parallel to the axis of X, the left-handed molecules would produce a left-handed (negative) rotation of the plane of polarization, the right-handed molecules having no effect; and when the wave-normal is parallel to the axis of Y, the reverse would be the case.“
- [10] A. M. Glazer, K. Stadnicka, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1989**, *45*, 234–238. Zitat: „The existence of chiral arrangements within classes that are normally called ‘achiral’ is strictly analogous to the existence of polar directions in non-polar classes. In both cases, more than one chirality or polarity exists within the same crystal and occurs in all of the non-centrosymmetric classes.“
- [11] J. H. van’t Hoff, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1875**, *23*, 295–301.
- [12] T. M. Lowry, *Optical Rotatory Power*, Dover, New York, **1964**, S. 337.
- [13] F. Pockels, *Lehrbuch der Kristalloptik*, Teubner, Leipzig, **1906**; G. Szivessy, C. Münster in *Handbuch der Physik* (Hrsg.: H. Geiger, K. Scheel), Springer, Berlin, **1928**, S. 20, 822.
- [14] Triviale Verschwinden kann bei bestimmten Temperaturen und Wellenlängen beobachtet werden: K. Mislow, P. Bickart, *Isr. J. Chem.* **1977**, *15*, 1–6.
- [15] K. Mislow in *Topics in Stereochemistry*, Bd. 22 (Hrsg.: S. E. Denmark), Wiley, New York, **1999**.
- [16] Die von Fedorov postulierte Art optischer Aktivität, die man Kristallen von  $C_{3v}$ -,  $C_{4v}$ - und  $C_{6v}$ -Symmetrie zuschreibt, nennt man polaren Longitudinaleffekt. In diesen Kristallen erhält li-
- near polarisiertes Licht eine orthogonalen Komponente bei Spiegelung und wird elliptisch polarisiert. Für weitere Details siehe Lit. [6] und [3d].
- [17] Ein Schrägstrich zeigt an, dass die Symmetrieelemente unabhängig voneinander sind, ein Doppelpunkt weist auf Orthogonalität der Symmetrieelemente hin, und ein Punkt bezieht sich auf eine gemeinsame Achse der Symmetrieelemente.
- [18] I. S. Zheludev, *Sov. Phys. Crystallogr.* **1957**, *2*, 202–210. Siehe auch: W. Kaminsky, B. Kahr in *Symmetry 2000*, Wenner-Gren Foundation, Stockholm, **2001**, S. 309–316.
- [19] Dieser Stolperstein bei Beschränkung auf Mittelungen wurde bereits in den Anfängen der OR-Forschung erkannt. Herschel bemerkte: „There may possibly exist in every molecule, a direction or axis in which the force of rotation is a maximum, and others in which it is nothing or even negative. In liquids, in which the axes of the particles have every possible direction, the rotatory force resulting from their joint action will be an average or mean among all the values it is susceptible of.“ J. F. W. Herschel, *Trans. Cambridge Philos. Soc.* **1822**, *1*, 43–51.
- [20] Für Ausnahmen siehe folgende Übersichten: a) W. Kaminsky, *Rep. Prog. Phys.* **2000**, *63*, 1575–1640; b) R. Kuroda in *Circular Dichroism: Principles and Applications* (Hrsg.: N. Berova, K. Nakanishi, R. Woody), Wiley-VCH, Weinheim, **2000**, S. 159–183; c) H.-G. Kuball, T. Höfer in *Circular Dichroism: Principles and Applications* (Hrsg.: N. Berova, K. Nakanishi, R. Woody), Wiley-VCH, Weinheim, **2000**, S. 133–156.
- [21] P. L. Polavarapu, *Mol. Phys.* **1997**, *91*, 551–554; R. K. Kondru, P. Wipf, D. N. Beratan, *Science* **1998**, *282*, 2247–2250; K. Yabana, G. F. Bertsch, *Phys. Rev. A* **1999**, *60*, 1271–1279; P. J. Stephens, F. J. Devlin, J. R. Cheeseman, M. J. Frisch, *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 5356–5371; P. L. Polavarapu, *Chirality* **2002**, *14*, 768–781; P. J. Stephens, F. J. Devlin, J. R. Cheeseman, M. J. Drisch, O. Bortolini, P. Besse, *Chirality* **2003**, *15*, S57–S64; P. J. Stephens, D. M. McCann, J. R. Cheeseman, M. J. Frisch, *Chirality* **2005**, *17*, S52–S64; M. Pecul, K. Ruud, *Adv. Quantum Chem.* **2005**, *50*, 185–212; T. D. Crawford, *Theor. Chem. Acc.* **2006**, *115*, 227–245.
- [22] L. Rosenfeld, *Z. Phys.* **1928**, *52*, 161–174.
- [23] E. Charney, *The Molecular Basis of Optical Activity*, Wiley, New York, **1979**.
- [24] A. D. Buckingham, M. B. Dunn, *J. Chem. Soc. A* **1971**, 1988–1991.
- [25] Wohl sind  $G'_{\alpha\beta}$  und  $A_{\alpha\beta\gamma}$  von der Wahl des molekularen Ursprungs abhängig, nicht aber deren Kombination. Diese Abhängigkeit unterstreicht die Notwendigkeit, die Wechselwirkung von elektrischen Dipolen mit elektrischen Quadrupolen zu berücksichtigen. Siehe Lit. [5] und M. Krykunov, J. Autschbach, *J. Chem. Phys.* **2006**, *125*, 034102.
- [26] Buckinghams spurfreier Quadrupoloperator: A. D. Buckingham, *Adv. Chem. Phys.* **1967**, *12*, 107–142.
- [27] J. Olsen, P. Jørgensen, *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 3235–3264; P. Jørgensen, H. J. A. Jensen, *J. Chem. Phys.* **1988**, *89*, 3654–3661; J. Olsen, D. L. Yeager, P. Jørgensen, *J. Chem. Phys.* **1989**, *91*, 381–388; K. L. Bak, A. E. Hansen, K. Ruud, T. Helgaker, J. Olsen, P. Jørgensen, *Theor. Chim. Acta* **1995**, *90*, 441–458.
- [28] T. Helgaker, H. J. A. Jensen, P. Jørgensen, J. Olsen, K. Ruud, H. Ågren, A. A. Auer, K. L. Bak, V. Bakken, O. Christiansen, S. Coriani, P. Dahle, E. K. Dalskov, T. Enevoldsen, B. Fernandez, C. Hättig, K. Hald, A. Halkier, H. Heiberg, H. Hetttema, D. Jonsson, S. Kirpekar, R. Kobayashi, H. Koch, K. V. Mikkelsen, P. Norman, M. J. Packer, T. B. Pedersen, T. A. Ruden, A. Sanchez, T. Saue, S. P. A. Sauer, B. Schimmelpfennig, K. O. Sylvester-Hvid, P. R. Taylor, O. Vahtras, *Dalton, a molecular electronic structure program*, Release 1.2, **2001**.
- [29] A. E. Hansen, K. L. Bak, *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 11362–11370.

- [30] G. Snatzke, *Angew. Chem.* **1979**, *91*, 380–393; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1979**, *18*, 363–377; G. Snatzke in *Circular Dichroism: Principles and Applications*, 2. Aufl. (Hrsg.: N. Berova, K. Nakamishi, R. W. Woody), Wiley-VCH, Weinheim, **2000**, S. 1–28.
- [31] J. Kongsted, T. B. Pedersen, A. Osted, A. E. Hansen, K. V. Mikkelsen, O. Christiansen, *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 3632–3641.
- [32] C. Isborn, K. Claborn, B. Kahr, *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 7800–7804.
- [33] K. B. Wiberg, Y. G. Wang, S. M. Wilson, P. H. Vaccaro, J. R. Cheeseman, *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 13995–14002.
- [34] R. Hassey, E. Swain, N. I. Hammer, D. Venkataraman, M. D. Barnes, *Science* **2006**, *314*, 1437–1439.
- [35] H. Fukazawa, A. Hoshikawa, H. Yamauchi, Y. Yamaguchi, Y. Ishii, *J. Cryst. Growth* **2005**, *282*, 251–259; H. Fukuzawa, A. Hoshikawa, Y. Ishii, B. C. Chakoumakos, J. A. Fernandez-Baca, *Astrophys. J.* **2006**, *652*, L57–L60.
- [36] W. Kaminsky, K. Claborn, B. Kahr, *Chem. Soc. Rev.* **2004**, *33*, 514–525.
- [37] Y.-N. Chiu, *Phys. Rev. A* **1985**, *32*, 2257–2269.
- [38] F. Arago, *Mem. Inst. Fr.* **1811**, *1*, 93–134.
- [39] J. Kobayashi, T. Asahi, S. Takahashi, A. M. Glazer, *J. Appl. Crystallogr.* **1988**, *21*, 479–484.
- [40] W. Federlin, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1907**, *356*, 251–280.
- [41] E. Sommerfeldt, *Phys. Z.* **1909**, *7*, 207–208; 266–269.
- [42] V. B. Tatarskii, *Sov. Phys. Crystallogr.* **1964**, *9*, 377–379.
- [43] A. Shtukenberg, Y. Punin, *Optically Anomalous Crystals* (Hrsg.: B. Kahr), Springer, Dordrecht, **2007**.
- [44] W. Voigt, *Ann. Phys.* **1905**, *18*, 645–694.
- [45] D. Rogers, *Nature* **1953**, *171*, 929.
- [46] M.-J. Chern, R. A. Phillips, *J. Opt. Soc. Am.* **1970**, *60*, 1230–1232; M.-J. Chern, R. A. Phillips, *J. Opt. Soc. Am.* **1970**, *60*, 1542A.
- [47] H. Futama, R. Pepinsky, *J. Phys. Soc. Jpn.* **1962**, *17*, 725.
- [48] a) M. V. Hobden, *Nature* **1967**, *216*, 678; b) M. V. Hobden, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1968**, *24*, 676–680.
- [49] J. Etzbarria, C. L. Folcia, J. Ortega, *J. Appl. Crystallogr.* **2000**, *33*, 126–129.
- [50] R. J. Lingard, A. R. Renshaw, *J. Appl. Crystallogr.* **1994**, *27*, 647–649.
- [51] M. V. Hobden, *Nature* **1968**, *220*, 781; M. V. Hobden, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1969**, *25*, 633–638.
- [52] A. E. Hansen, K. L. Bak, *Enantiomer* **1999**, *4*, 455–476.
- [53] G. Sziwey, C. Münster, *Ann. Phys.* **1934**, *20*, 703–736.
- [54] J. Kobayashi, Y. Uesu, *J. Appl. Crystallogr.* **1983**, *16*, 204–211; J. Kobayashi, Y. Uesu, H. Takehara, *J. Appl. Crystallogr.* **1983**, *16*, 212–219.
- [55] G. Bruhat, P. Grivet, *J. Phys. Rad.* **1935**, *6*, 12–26.
- [56] J. R. L. Moxon, A. R. Renshaw, *J. Phys. Condens. Matter* **1990**, *2*, 6807–6836.
- [57] W. Kaminsky, A. M. Glazer, *Ferroelectrics* **1996**, *183*, 133–141.
- [58] J. J. De Yoreo, A. K. Burnham, P. K. Whitman, *Int. Mater. Rev.* **2002**, *47*, 113–152.
- [59] I. V. Stasyuk, S. S. Kotsur, R. Y. Stetsiv, *Ferroelectr. Lett. Sect.* **1988**, *8*, 71–74.
- [60] W. Kaminsky, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [61] M. Born, *Phys. Z.* **1915**, *16*, 251; M. Born, M. Goeppert-Mayer, *Hand. Physik* **1933**, *24*, 623–794.
- [62] W. J. Anderson, P. W. Yu, Y. S. Park, *Opt. Commun.* **1974**, *11*, 392–395.
- [63] O. G. Vlokh, V. A. Grabovsky, *Opt. Spectrosc.* **1988**, *64*, 1307–1312.
- [64] T. Asahi, M. Tomizawa, J. Kobayashi, W. Kleeman, *Phys. Rev. B* **1992**, *45*, 1971–1987.
- [65] T. Asahi, T. Osaka, J. Kobayashi, S. C. Abrahams, S. Nanamatsu, M. Kimura, *Phys. Rev. B* **2001**, *63*, 094104.
- [66] K. Claborn, J. Herreros Cedres, C. Isborn, A. Zoulay, E. Weckert, W. Kaminsky, B. Kahr, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 14746–14747.
- [67] N. Takahashi, M. Tomizawa, J. Kobayashi, *Jpn. J. Appl. Phys. Part 1* **1992**, *31*, 3209–3211.
- [68] Y. Shopa, L. Lutsiv-Shumskiy, R. Serkiz, *Ferroelectrics* **2005**, *317*, 271–274.
- [69] J. Herreros Cedres, C. Hernández-Rodríguez, W. Kaminsky, *J. Appl. Crystallogr.* **2005**, *38*, 544–554.
- [70] M. Tomizawa, H. Sugiyu, J. Kobayashi, *Jpn. J. Appl. Phys. Part 1* **1991**, *30*, 2419–2422.
- [71] O. Vlokh, Y. Shopa, M. Kravchuk, *Ferroelectrics* **1997**, *203*, 107–111.
- [72] D.-Y. Kim, W. Kaminsky, A. M. Glazer, *Phase Transitions* **2001**, *73*, 533–563.
- [73] J. Kobayashi, T. Takahashi, T. Hosokawa, *J. Appl. Phys.* **1978**, *49*, 809–815.
- [74] S. D. Arzt, Dissertation, University of Oxford, **1995**.
- [75] C. Hernández-Rodríguez, P. Gómez-Garrido, S. Veintemillas, *J. Appl. Crystallogr.* **2000**, *33*, 938–946.
- [76] W. Kaminsky, E. Haussühl, L. D. Bastin, J. A. Subramony, B. Kahr, *J. Cryst. Growth* **2002**, *234*, 523–528.
- [77] P. A. Thomas, I. J. Tebbutt, A. M. Glazer, *J. Appl. Crystallogr.* **1991**, *24*, 963–967.
- [78] S. P. Kozyrev, A. B. Gil'varg, B. N. Grechushnikov, N. V. Belov, *Sov. Phys. Crystallogr.* **1974**, *18*, 813.
- [79] R. J. Lingard, Dissertation, University of Oxford, **1994**.
- [80] S. D. Arzt, A. M. Glazer, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1994**, *50*, 425–431.
- [81] K. Stadnicka, A. Madej, I. J. Tebbutt, A. M. Glazer, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1992**, *43*, 319–325.
- [82] T. Asahi, R. Ikeda, M. Nakamura, T. Morikawa, M. Higano, H. Suzuki, J. Kobayashi, *Ferroelectr. Lett. Sect.* **1996**, *21*, 47–53.
- [83] O. G. Vlokh, N. I. Klepach, Y. I. Shopa, *Kristallografiya* **1986**, *31*, 195–197.
- [84] W. Kaminsky, P. A. Thomas, A. M. Glazer, *Z. Kristallogr.* **2002**, *217*, 1–7.
- [85] I. J. Tebutt, Dissertation, University of Oxford, **1991**.
- [86] K. Claborn, B. Kahr, W. Kaminsky, *CrystEngComm* **2002**, *252*–256.
- [87] R. Reijndhart, *Classical calculations concerning the double refraction, optical rotation and absolute configuration*, Delftsche Uitgevers Maatschappij N. V., Delft, **1970**.
- [88] V. Devarajan, A. M. Glazer, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1986**, *42*, 560–569; A. M. Glazer, *J. Appl. Crystallogr.* **2002**, *35*, 652.
- [89] G. N. Ramachandran, *Proc. Indian Acad. Sci. A* **1951**, *33*, 217–227; G. N. Ramachandran, *Proc. Indian Acad. Sci. A* **1951**, *33*, 309–315; G. N. Ramachandran, *Proc. Indian Acad. Sci. A* **1951**, *33*, 34, 127–135.
- [90] A. M. Glazer, K. Stadnicka, *J. Appl. Crystallogr.* **1986**, *19*, 108–122.
- [91] W. H. George, *Proc. R. Soc. London Ser. A* **1926**, *113*, 585–593; P. C. Chieh, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1972**, 1207–1208; H. W. Newkirk, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1973**, 12–14.
- [92] P. C. Chieh, J. Trotter, *J. Chem. Soc. A* **1970**, 911–914; L. M. Engelhardt, W.-P. Leung, C. L. Raston, A. H. White, *Aust. J. Chem.* **1982**, *35*, 2383–2384; V. K. Belsky, A. A. Simonenko, V. O. Reikhsfeld, I. E. Saratov, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *244*, 125–128.
- [93] K. Claborn, Dissertation, University of Washington, **2006**.
- [94] R. W. Munn, *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 6203–6209.
- [95] P. Ostwald, P. Pieranski, *Nematic and Cholesteric Liquid Crystals*, CRC, Boca Raton, **2005**.
- [96] L. E. Hough, N. A. Clark, *Phys. Rev. Lett.* **2005**, *95*, 107802.
- [97] L. E. Hough, C. Zhu, M. Nakata, N. Chattham, G. Dantlgraber, C. Tschierske, N. A. Clark, *Phys. Rev. Lett.* **2007**, *98*, 037802.
- [98] A. D. Liehr, *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 665–772.