

УДК 538.214

ЭФФЕКТ ФАРАДЕЯ*

П. Н. Шатиц и А. Д. Мак-Каффри

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	.1698
II. Теория	.1702
III. Эксперимент	.1707
IV. Характеристика эффекта Фарадея	.1708
V. Примеры	.1716
VI. Обзор последних работ	.

I. ВВЕДЕНИЕ

В дневнике Майкла Фарадея имеется следующая запись, датированная 13 сентября 1845 года¹.

«Сегодня работал с магнитными силовыми линиями, пропускал их сквозь различные тела (прозрачные в различных направлениях), пропуская в то же время поляризованный луч света через них...

Эксперимент производился с куском тяжелого стекла из боросиликата свинца размером 2 дюйма на 1,8 дюйма и 0,5 дюйма толщины, отполированным по двум коротким граням. Он не давал эффекта, когда одинаковые или противоположные полюса магнита были расположены перпендикулярно (относительно направления распространения поляризованного луча света); эффект также отсутствовал при постоянном и переменном токе, когда одинаковые полюса были расположены вдоль направления луча, но когда *противоположные* полюса были расположены вдоль луча, имелось влияние на поляризованный луч, и, таким образом, показана связь между светом и магнитной силой. Этот эффект, по всей вероятности, будет чрезвычайно плодотворным и ценным в исследовании обоих типов природных сил».

Этим и последующими экспериментами Фарадей и более поздние исследователи показали, что плоскость поляризации плоскополяризованного света поворачивается при прохождении через любое вещество, помещенное в магнитное поле, имеющее ненулевую составляющую в направлении распространения луча света. Короче говоря, продольное магнитное поле делает все вещества оптически активными.

Хотя эти первые наблюдения были сделаны примерно сто лет назад, до очень недавнего времени для исследования химических систем эффект Фарадея применялся относительно мало по сравнению с естественной оптической активностью, применение которой привело к большим успехам как в органической, так и в неорганической химии, и получило огромную популярность в последние годы в связи с развитием техники, позволяющей проводить измерения в широком интервале длин волн и, в частности, внутри полосы поглощения. Цель настоящего обзора — подчеркнуть недавно возникший интерес к эффекту Фарадея и показать на нескольких примерах, что такие исследования могут быть мощным средством для спектроскопического отнесения, определения симметрии и момента количества движения (углового момента) как основного, так и возбужденного

* Перев. с англ., Quart. Revs, 23, 552 (1969) А. Полетаева под ред. М. В. Волькенштейна.

состояния молекул и ионов. Мы ограничимся рассмотрением видимой и УФ области спектра и, в основном, теми молекулами и ионами, которые «химически интересны». Мы не будем обсуждать ни применение эффекта Фарадея к таким системам, как металлы, полупроводники и ферриты, ни применение его для модуляции света.

Ссылки²⁻⁵ относятся к обзорам обширных ранних работ по эффекту Фарадея. Детальное теоретическое исследование эффекта было проведено лишь на основе квантовой механики; здесь следует особенно отметить работы Розенфельда, Крамерса и Сербера. Эти авторы, однако, исследовали лишь области вне полос поглощения. Только сравнительно недав-

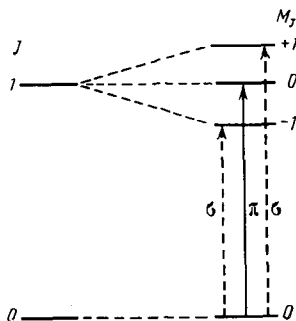


Рис. 1

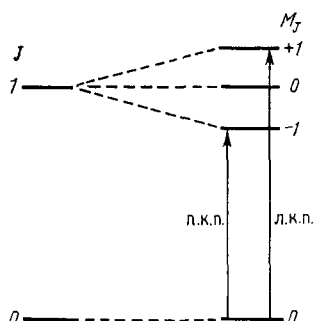


Рис. 2

Рис. 1. Зеемановское расщепление в магнитном поле уровней с полными угловыми моментами $J=0$ и $J=1$ и поляризации соответствующих переходов. Переход, разрешенный для излучения, имеющего поляризацию электрического вектора, параллельную полю, обозначен σ , а поляризацию, перпендикулярную полю, — π

Рис. 2. Правила отбора для излучения правой и левой круговой поляризации (п. к. п. и л. к. п.) в случае перехода на уровни M_J , расщепленные магнитным полем

но появились исследования, относящиеся к полосам поглощения⁶⁻⁹. Наиболее подробные работы принадлежат Стефенсу⁸ и Шену⁹. Недавно появилась прекрасная обзорная статья Букингема и Стефенса по эффекту Фарадея¹⁰. Эти авторы дали детальное теоретическое исследование дисперсии эффекта Фарадея в области полос поглощения и охватили литературу вплоть до 1965 г. Несмотря на малый срок со времени выхода обзора Букингема и Стефенса, появление нового обзора кажется своевременным из-за большого «взрыва» интенсивных исследований, убедительно говорящего в пользу того, что дисперсия эффекта Фарадея внутри полос поглощения «должна стать важным средством спектрального анализа и исследования молекулярной структуры». Настоящая статья содержит обзор работ, выполненных после выхода упомянутого выше обзора.

Прежде чем излагать теорию эффекта Фарадея в молекулах, мы на некоторое время отклонимся и сравним эффект Фарадея с другими явлениями. Хотя вещество в магнитном поле проявляет оптическую активность, прямая аналогия с естественной оптической активностью неправоверна. При обоих явлениях измеряются одинаковые величины как функции частоты (длины волны), а именно разность показателей преломления между светом, поляризованным по правому и левому кругу (которая проявляется как угол поворота плоскости поляризации поляризованного света) или разность коэффициентов поглощения для света левой и правой

круговой поляризации. Первое — это дисперсия оптического вращения (ДОВ), а второе — круговой дихроизм (КД). В случае естественной оптической активности асимметрия молекулы заставляет электрон при возбуждении перемещаться по спиралеобразной траектории¹¹, и это проявляется в том, что право поляризованный свет поглощается больше или меньше, чем левополяризованный, в зависимости от направления спирали. В случае магнитной оптической активности право- и левополяризованные фотоны неодинаково взаимодействуют с поглощающей средой в присутствии магнитного поля. По этой причине, мы не должны ожидать

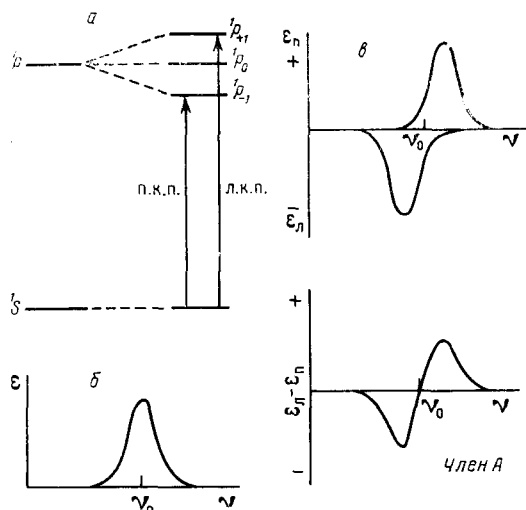


Рис. 3. а — Влияние магнитного поля на атомные состояния $1S$ и $1P$ и правила отбора для света, поляризованного по кругу, в случае перехода $1S \rightarrow 1P$, б — Величина поглощения в отсутствие поля, отложенная как функция частоты; ν — резонансная частота, в — Поглощение света л. к. п. (отложено $-ve$) и п. к. п. (отложено $+ve$) в случае, когда $1P$ возбужденное состояние расщеплено полем. Заметим, что оба перехода равновероятны, г — Суммарная кривая МКД, имеющая форму члена А эффекта Фарадея

той же простой зависимости между магнитной оптической активностью и пространственной структурой, какая наблюдается в случае естественной оптической активности.

Эффект Фарадея, однако, тесно связан с другим широко известным явлением, возникающим при взаимодействии магнитного поля с веществом — эффектом Зеемана. Как иллюстрацию рассмотрим эффект Зеемана для системы со сферически симметричным потенциалом, например, для атома¹². Угловой момент таких систем характеризуется квантовыми числами J и M_J , которые являются собственными значениями операторов углового момента и z -проекции углового момента. В отсутствие поля состояние, характеризуемое моментом J , является $2J+1$ раз вырожденным, вырождение определяется числом различных собственных значений $M_J = J, J-1, J-2, \dots, -J$. В магнитном поле вырождение снимается, относи-

тельные энергии определяются g -фактором Ланде.

Рассмотрим теперь правила отбора, определяющие поглощение электрического дипольного излучения при переходе из состояния с $J=0$ в состояние с $J=1$. Они схематически показаны на рис. 1. Отметим, что переход с $\Delta M_J = 0$ поляризован параллельно полю (z -направлению), в то время как при $\Delta M_J = \pm 1$ переход поляризован в плоскости xy . Таким образом, вместо одного $J=0 \rightarrow J=1$ перехода при наличии поля мы видим три линии, одна из которых поляризована параллельно (π), а две остальные — перпендикулярно внешнему полю. Эти правила отбора можно получить непосредственно, пользуясь стандартными квантовомеханическими методами. Подобным же способом мы можем получить правила отбора для света, поляризованного по кругу вправо и влево, они показаны на рис. 2. Мы можем также получить эти правила отбора, рассматривая угловой момент фотонов¹³. Можно показать, что свет левой и правой круговой поляризации соответствует электрическим дипольным фотонам, имеющим $J=1$ и $M_J = +1$ и -1 соответственно, и, следовательно, погло-

шение системой одного из фотонов вызовет изменение общего момента количества движения на $0, \pm 1$, а z -компоненты углового момента на $+1$ для левополяризованного и -1 для правополяризованного излучения.

Из этих правил отбора для света круговой поляризации в атомных системах мы можем построить наглядное описание основных свойств эффекта Фарадея. Более строгое описание для обобщенной молекулярной системы дано в разделе теории. Заметим, что по некоторым причинам как экспериментального, так и теоретического характера, приведенным ниже, мы будем обсуждать главным образом КД, а не ДОВ.

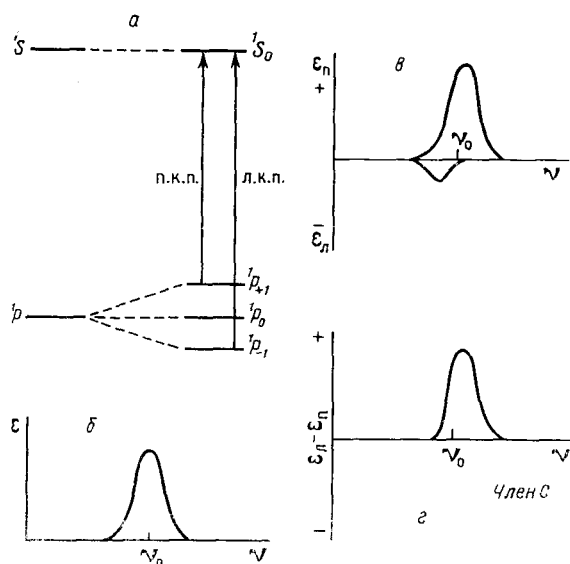
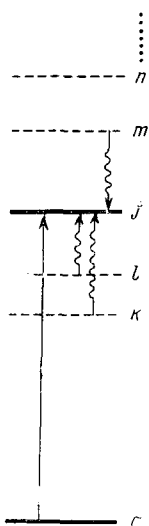


Рис. 4. а — Расщепление уровней в магнитном поле и поляризация света для переходов $^1P M_J \rightarrow ^1S$, б — Поглощение в отсутствие поля, в — Поглощение света л. к. п. (отложенного $-ve$) и света п. к. п. (отложенного $+ve$) в присутствии поля. Заметим, что относительные интенсивности их зависят от бoльцмановского фактора, равного отношению числа атомов, находящихся на подуровне $M_J = -1$, к числу атомов на подуровне $M_J = +1$, г — Суммарная кривая МКД, показывающая форму члена C эффекта Фарадея. Заметим, что в кривую входят также и член типа A , который обычно много меньше по сравнению с членом C и поэтому не показан на суммарной кривой МКД. Член B эффекта Фарадея имеет ту же форму, что и член C

Сначала рассмотрим переход из состояния $^1S (J=0)$ в $^1P (J=1)$ состояние. Это показано в виде диаграммы на рис. 3 вместе с соответствующими правилами отбора. Если мы измерим отдельно поглощение право- и левополяризованного света, мы увидим две полосы (по одной полосе на каждое направление поляризации), разделенные зеемановским расщеплением возбужденного уровня, как это показано на рис. 3, б; измерение КД, т. е. $(\epsilon_L - \epsilon_R)$ привело бы к форме линии, показанной на рис. 3, в, если зеемановское расщепление меньше ширины полосы. Кривая дисперсии такой формы называется членом A эффекта Фарадея¹⁴, он появляется если возбужденное состояние имеет $J > 0$. Заметим, что знак наблюдаемого члена A (т. е. является ли он положительным или отрицательным в коротковолновой части) зависит от знака зеемановского расщепления и правил отбора для света круговой поляризации; таким образом, зная

из эксперимента один из этих факторов, можно определить второй фактор.

Теперь рассмотрим обратную ситуацию — переход из состояния 1P в состояние 1S . Это показано на рис. 4, а. Характер расщепления и правила отбора те же. Опять мы должны ожидать появления члена A , который будет того же знака, что и в предыдущем случае. Однако теперь появляется новый фактор, определяемый тем, что в присутствии поля нижний



${}^1P_{-1}$ уровень будет более заселен в соответствии с распределением Больцмана, чем верхний ${}^1P_{+1}$ уровень. Переход из ${}^1P_{-1}$ состояния будет иметь большую интенсивность и ϵ_L будет больше, чем ϵ_H . Суммарная кривая КД показана на рис. 4, г. Кривая такого типа называется членом C эффекта Фарадея. Заметим, что знак члена C зависит от знака расщепления Зеемана и правил отбора; каждый из этих факторов можно определить из эксперимента, зная другой фактор. Амплитуда члена C зависит от величины расщепления и обратно пропорциональна абсолютной температуре.

Члены A и C появляются вследствие расщепления уровней магнитным полем. Третий член эффекта Фарадея, член B , появляется из-за смещения уровней в маг-

Рис. 5. Состояния $k, l, m...$ молекулы, которые могут быть смешаны магнитным полем с состоянием a или j . Заметим, что для того чтобы смешение произошло, состояния должны быть связаны магнитным дипольным переходным моментом (показанным в виде волнистой стрелки к состоянию j)

нитном поле. В случае, показанном на рис. 5, поле вызывает смешение состояний $k, l, m...$ с состоянием j (или a) вследствие наличия магнитного дипольного момента перехода между $k, l, m...$ и j ; степень смешения обратно пропорциональна разности энергии между уровнями. Член B является аналогом температурно-независимого парамагнитного члена в теории парамагнитной восприимчивости¹⁵. Как будет показано далее, этот эффект приводит к форме линий, идентичной с членом C , но не зависящей от температуры.

II. ТЕОРИЯ *

Эффект Фарадея в простейшем случае может быть выражен уравнением **:

$$\varphi = V \cdot H \cdot l \quad (1)$$

где φ — угол вращения плоскости поляризации линейно поляризованного пучка света при прохождении им образца толщиной l вдоль направления магнитного поля, напряженности H , V — константа Верде, характерная для вещества и зависящая от концентрации, температуры и длины волны. Хорошо известно, что уравнение (1) справедливо лишь вне полосы поглощения. В области поглощения вращение плоскости поляризации сопро-

* В основе этого раздела лежат работы^{8, 16}.

** Заметим, что это исследование касается «нормального» эффекта Фарадея и исключает квадратичный эффект, в котором угол вращения пропорционален квадрату напряженности поля, и который может возникать только у оптически активных молекул. Мы также исключаем оптический эффект Фарадея, в котором круговое двулучепреломление индуцируется интенсивным облучением циркулярнополяризованным светом. Эти два явления недавно детально рассмотрены Аткинсом и Миллером^{17, 18}.

вождается превращением линейно поляризованного света в эллиптически поляризованный. Феноменологически ситуация та же, что и в случае естественной оптической активности; она ясно объяснена в недавно вышедших работах^{11, 20}. Кратко обобщенное уравнение (1) можно записать в виде

$$\hat{\Phi} = \varphi - i\theta = \frac{\pi l}{\lambda} (\hat{n}_- - \hat{n}_+) = \hat{V} \int_0^l H(l) dl \quad (2)$$

где $\hat{\Phi}$ — комплексное (магнитное) вращение¹⁹, действительная часть которого (φ) — вращение, а мнимая часть (θ) — эллиптичность^{11, 19}, \hat{n}_- — комплексный показатель преломления для света левой круговой поляризации (л. к. п.), определяемый выражением $\hat{n}_- = n_- - iK_-$, где n_- — действительный показатель преломления для л. к. п. света, а K_- — соответствующий коэффициент поглощения¹⁹. Аналогично определяется \hat{n}_+ , где знак (+) означает правую круговую поляризацию (п. к. п.) света. Интеграл в уравнении (2) подчеркивает тот факт, что поле должно быть однородным в направлении пучка света. Из выражения (2) непосредственно следует, что φ пропорционально $(n_- - n_+)$, а эллиптичность (θ) пропорциональна $(K_- - K_+)$. Именно по этой причине эллиптичность в случае естественной оптической активности рассматривается в форме кругового дихроизма (КД). В работах по магнитному вращению для этой величины принято обозначение — магнитный круговой дихроизм (МКД). Наконец, отметим, что аналитически φ и θ связаны соотношениями Кронига — Крамерса²⁰. Подробно эта взаимосвязь рассмотрена Москвичем¹⁹. В принципе необходимо определить только одну величину (при всех длинах волн), чтобы знать обе.

Для того, чтобы извлечь ценную химическую информацию из эффекта Фарадея, необходимо отнести экспериментально наблюдаемые величины к молекулярным свойствам. Это можно сделать несколькими различными путями. Проще всего рассчитать $(K_- - K_+)$, пользуясь обычными методами теории возмущений, зависящих от времени, которые применяются для вычисления коэффициентов поглощения. Это аналогично методу, предложенному Кондоном, Уолтером и Эйрингом²¹ для расчета естественного КД, хотя в нашем случае мы не получим выражения для естественного КД.

Вектор напряженности электрического поля света круговой поляризации, распространяющегося в направлении z , может быть записан в виде

$$E_{\pm} = 1/\sqrt{2} (i \pm ij) E_0 \exp [2\pi i v (t - n_{\pm} z/\sqrt{c})] \quad (3)$$

где индексы + и — означают п.к.п. и л.к.п. соответственно, а i и j — единичные векторы осей x и y правой координатной системы, $i = \sqrt{-1}$, остальные символы имеют обычное значение. Далее следуя обычным путем²², получаем энергию взаимодействия между световой волной и молекулой в виде $-m \cdot E_{\pm}$, где $m = \sum_i e_i r_i$ оператор электрического дипольного момента. Следуя обычной процедуре*^{22, 23}, мы получим для коэффициентов

* Мы должны заметить, что в отличие от действительных величин m_x и т. п., для которых $|\langle a | m_x | j \rangle|^2 = |\langle j | m_x | a \rangle|^2$ для m_- и m_+ справедливо $|\langle a | m_- | j \rangle|^2 = |\langle j | m_+ | a \rangle|^2$ и $|\langle a | m_+ | j \rangle|^2 = |\langle j | m_- | a \rangle|^2$.

поглощения, связанных с переходом из состояния a на более высокий уровень j .

$$\alpha_{\pm} = \frac{4\pi^3}{hc} (N_a - N_j) f(\nu, \nu_0) |\langle a | m_{\pm} | j \rangle|^2 \quad (4)$$

где N_a и N_j — числа молекул в единице объема в состоянии a и j соответственно, $\nu_0 = \frac{E_j - E_a}{h}$, $f(\nu, \nu_0)$ функция частоты, определяющая форму кривой поглощения [$\int \left(\frac{f(\nu, \nu)}{\nu} \right) d\nu = 1$], $m_{\pm} = m_x \pm im_y$ — определяется обычным путем из закона Ламберта²⁰.

$$I = I_0 e^{-\alpha l} = I_0 e^{-4\pi \nu K l / c} \quad (5)$$

Поскольку мы имеем дело с электронными переходами, в большинстве случаев $N_j \approx 0$, и из уравнений (2), (4), (5) следует, что для перехода $a \rightarrow j$

$$\theta = \frac{1}{4} (\alpha_- - \alpha_+) = \frac{\pi^3}{ch} \sum_{a \rightarrow j} N_a f(\nu, \nu_0) [|\langle a | m_- | j \rangle|^2 - |\langle a | m_+ | j \rangle|^2] \quad (6)$$

где суммирование ведется по всем вырожденным компонентам перехода.

Если прилагать постоянное внешнее поле (H_z) вдоль оси z , волновые функции и энергетические уровни системы возмущаются, энергия возбуждения определяется выражением

$$-\mu_z H_z = \beta (L_z + 2S_z) H_z \quad (7)$$

где μ_z есть z -компонента оператора магнитного дипольного момента, β — магнетон Бора, а L_z и S_z — компоненты операторов общего орбитального и спинового моментов, соответственно, измеренные в единицах $\hbar/2\pi$.

При условии, что в случае вырождения, теория возмущения применяется осторожно с использованием волновых функций, приводящих μ_z к диагональному виду, могут быть получены простые выражения для энергии и волновых функций любого состояния $|k\rangle$, правильные в первом порядке по магнитному полю, а именно:

$$E_k = E_k^0 - \langle k^0 | \mu_z | k^0 \rangle H_z \quad (8)$$

$$|k\rangle = |k^0\rangle - \sum_{j \neq k} \frac{\langle j^0 | \mu_z | k^0 \rangle H_z}{E_k^0 - E_j^0} |j^0\rangle \quad (9)$$

где верхний нулевой индекс означает невозмущенное состояние. Предполагая бальмановское распределение, получаем уравнение:

$$N_a = N_a^0 \exp [-(E_a - E_a^0)/kT] \approx N_a^0 \left[1 + \langle a^0 | \mu_z | a^0 \rangle \frac{H_z}{kT} + \dots \right] \quad (10)$$

где в последнем выражении экспонента разложена в ряд и сохранены члены только первого порядка по H_z . Это выражение будет справедливо при условии $\langle a^0 | \mu_z | a^0 \rangle \frac{H_z}{kT} \ll 1$, — которое обычно выполняется, за исключением очень низких температур. Наконец, если требуется явное выражение для формы кривой поглощения, форма функции $f(\nu, \nu_0)$ должна быть задана, например, в виде:

$$f(\nu, \nu_0) = \left(\frac{2}{\pi} \right) \frac{\nu^3 \Gamma}{(\nu_0^2 - \nu^2)^2 + \nu^2 \Gamma^2} \quad (11)$$

Эта форма обычно получается для модели затухающего осциллятора²⁴. Коэффициент $\left(\frac{2}{\pi}\right)$ — нормирующий множитель, подбираемый из условия $\int_0^\infty \left(\frac{f(v, v_0)}{v}\right) dv = 1$; а Γ — ширина линии, отвечающая половинной интенсивности. Точная форма, выбираемая для $f(v, v_0)$ не очень важна. Ясно, что уравнение (11) имеет качественно правильную форму, его применение позволяет написать простые выражения как для θ , так и для ϕ , что невозможно при пользовании другими аналитическими выражениями, в частности, гауссового типа.

Вспомня, что $v_0 = \frac{E_i - E_a}{h}$, и пользуясь уравнением (8), получаем:

$$v_0 = v_0^0 - \frac{H_z}{h} [\langle j^0 | \mu_z | j^0 \rangle - \langle a^0 | \mu_z | a^0 \rangle] \equiv v_0^0 - H_z \cdot v_0' \quad (12)$$

где $v_0^0 = (E_i^0 - E_a^0)/h$. Теперь подставим уравнение (12) в уравнение (11) и разложим $f(v, v_0)$ по степеням H_z , опять сохраняя только члены первого порядка. В результате получим:

$$\frac{\pi}{2} f(v, v_0) = \frac{v^3 \Gamma}{(v_0^2 - v^2)^2 + v^2 \Gamma^2} + \frac{4v_0^0 v_0' H_z (v_0^2 - v^2) v^3 \Gamma}{[(v_0^2 - v^2)^2 + v^2 \Gamma^2]^2} + \dots \quad (13)$$

Можно показать⁸, что сохранение членов только первого порядка по H_z оправдано при условии $v_0' H_z \ll \Gamma/2$. Поскольку левая часть неравенства есть зеемановское расщепление, видно, что разложение до первого порядка справедливо только если зеемановское расщепление много меньше ширины линии.

Если мы теперь подставим выражения (9), (10) и (13) в уравнение (6), сохраняя только члены, линейные по H_z , то конечным результатом будет

$$\theta = - \frac{8\pi^2 H_z N}{3ch} [f_1 A + f_2 (B + C/kT)] \quad (14)$$

где $N (\equiv N_a d_a)$ — общее число молекул в единице объема, находящихся в состоянии a , d_a — соответствующая степень вырожденности и

$$A = 3/d_a \sum_{a \rightarrow j} [\langle j | \mu_z | j \rangle - \langle a | \mu_z | a \rangle] \text{Im} \{ \langle a | m_x | j \rangle \langle j | m_y | a \rangle \} \quad (15)$$

$$\begin{aligned} B = 3/d_a \sum_{a \rightarrow j} \text{Im} \left\{ \sum_{k \neq a} [\langle k | \mu_z | a \rangle / (E_k - E_a)] [\langle a | m_x | j \rangle \langle j | m_y | k \rangle - \right. \\ \left. - \langle a | m_y | j \rangle \langle j | m_x | k \rangle] + \sum_{k \neq j} [\langle j | \mu_z | k \rangle / (E_k - E_j)] [\langle a | m_x | j \rangle \right. \\ \left. \langle k | m_y | a \rangle - \langle a | m_y | j \rangle \langle k | m_x | a \rangle] \right\} \end{aligned} \quad (16)$$

$$C = 3/d_a \sum_{a \rightarrow j} \langle a | \mu_z | a \rangle \operatorname{Im} \{ \langle a | m_x | j \rangle \langle j | m_y | a \rangle \} \quad (17)$$

$$f_1 = \frac{4v_0 v^3 (v_0^2 - v^2) \cdot \Gamma}{h[(v_0^2 - v^2)^2 + v^2 \cdot \Gamma^2]^2} \quad (18)$$

$$f_2 = \frac{v^3 \Gamma}{(v_0^2 - v^2)^2 + v^2 \Gamma^2} \quad (19)$$

Необходимо заметить, что $\sum_{a \rightarrow j} \operatorname{Im} \{ \langle a | m_x | j \rangle \langle j | m_y | a \rangle \} = 0$, это прямо следует из того, что любые невозмущенные уровни и их комбинации принадлежат одному и тому же невырожденному состоянию. Теперь мы опустим верхний нулевой индекс, так что все величины в уравнениях (14—19) следует понимать как принадлежащие к невозмущенному (т. е. $H_z = 0$) состоянию. Im — означает мнимую часть. Этот результат теперь применим к отдельной изолированной линии поглощения ориентированной молекулы в магнитном поле, направленном вдоль z -оси (пространственная система координат). Для среды, изотропной в отсутствие поля (например раствора), можно определить среднюю ориентацию молекулы и получить выражения в молекулярной системе координат¹⁰.

В специальном случае изотропной молекулы (например, точечная группа O), уравнения (14—19) справедливы, так как они выведены для молекулярной системы координат. Наконец, если мы переведем молярную эллиптичность $[\theta]_m$ на единицу магнитного поля в обычные единицы^{11, 19} естественной оптической активности (град. децилитр. дециметр⁻¹ моль⁻¹) и выразим A в квадратных дебаях $\times \beta$, а $(B + C/kT)$ в квадратных дебаях $\times \beta \text{ см}^{-1}$ (β — магнетон Бора), то в результате получим:

$$[\theta]_m = -21,3458 \{ f_2 [B + C/kT] + f_1 \cdot A \} \quad (20)$$

Нужно сделать несколько замечаний в связи с этим рассмотрением. Во-первых, такой упрощенный вывод не дает (обычно) меньших по величине магнитных членов^{8, 10}, происходящих от взаимодействия переменного магнитного поля с молекулой. Во-вторых, соответствующее выражение для $[\phi]_m$ — дисперсии магнитного оптического вращения (ДМОВ) — может быть получено, если применить преобразование Кронига — Крамерса к уравнению (20). Выражение для $[\phi]_m$ дано в работах^{8, 10 и 25}. В-третьих, принятая здесь система знаков противоположна применявшейся в старой литературе по эффекту Фарадея. Так, если луч света движется в положительном направлении магнитного поля, то знак принимается таким же, как в естественной оптической активности. По этому соглашению, константа Верде для воды отрицательна. Этот выбор знака теперь принят почти всеми исследователями. В-четвертых, мы заметим, что если низколежащие возбужденные уровни достижимы для теплового возбуждения (например, уровни, происходящие от спин-орбитального расщепления основного состояния), приведенный выше вывод может быть также применен, если удалить ограничение $N_j = 0$.

Очень важной и тонкой проблемой является обобщение уравнений (14—19) на полосы поглощения. Подробно это рассмотрено Букингемом и Стефенсом¹⁰. Для отдельных разрешенных линий (как в случае газов и кристаллов при низких температурах) проблема относительно проста. Если ширина линии велика по сравнению с зеемановским расщеплением, применяется вышеприведенное уравнение. Если это условие не выполняется, то разложения, показанного в (13) делать нельзя, но можно при-

менить уравнение (6) для раздельного получения двух компонент¹⁰. Для отдельной вибронной колебательной полосы, ширина которой определяется вибрационным движением, можно воспользоваться уравнениями (14—19), но Γ будет интерпретирована как ширина полосы и в переходе будут участвовать матричные элементы, относящиеся к вибронным состояниям¹⁰. В этом случае модель затухающего осциллятора дает достаточно точное описание формы полосы, другие описания формы могут быть лучше, например, имеется указание, что гауссова форма часто предпочтительнее²⁶.

Полосы растворов, состоящие из многих неразрешенных вибронных полос являются наиболее трудным случаем, так как каждая колебательная компонента может иметь свою собственную характерную форму и матричные элементы. Однако для разрешенных электронных переходов (и даже для запрещенных переходов при определенных условиях) можно доказать, что A , B и C члены имеют одинаковую форму для всех колебательных компонент с одним Франк — Кондоновским фактором перекрывания, определяющим формы полос поглощения и МКД. Уравнения (14—19) опять оказываются справедливыми для суммарной полосы, и матричные элементы теперь относятся к чисто электронным состояниям. Эти доказательства проводятся в обычном приближении Франка — Кондона для разрешенных переходов, а именно: матричный элемент электрического дипольного перехода может быть записан как произведение электронной части и колебательного перекрывания. Если, например, электрический переходный момент сильно зависит от колебательного состояния, то доказательство не проходит.

Наиболее обещающим путем обхода этих многочисленных трудностей является метод моментов, впервые примененный к МКД Генри, Шнаттерли и Сликхером²⁷. В этом приближении, которое будет обсуждаться в следующем разделе, применяются различные интегралы от наблюдаемых экспериментально полос МКД. Эти интегральные величины, как установлено, не зависят от многих деталей колебательной структуры полос.

III. ЭКСПЕРИМЕНТ

Техника для измерения эффекта Фарадея внутри полосы поглощения в настоящее время хорошо развита, и эксперименты не встречают особых трудностей. Действительно, требуется только совместить магнит подходящих параметров с прибором, измеряющим оптическую активность. В случае естественной оптической активности можно измерять внутри полосы поглощения дисперсию либо оптического вращения, либо кругового дихроизма; в последние годы появились превосходные приборы для измерения каждой из этих характеристик. В принципе, при исследовании любой из этих величин получается одна и та же информация, однако каждая имеет свои практические преимущества^{28—30}. В магнитных приборах полным преимуществом обладает МКД. Это происходит из-за универсальности эффекта Фарадея. Так, при измерении ДМОВ, вращают не только интересующие нас растворенные молекулы, но также окошки кювет и растворитель, причем вклад последних в суммарное вращение часто много больше, чем вклад исследуемого вещества. Следовательно, необходима специальная техника, чтобы уменьшить или скомпенсировать этот эффект. Это затруднено еще больше тем, что компенсация при одной длине волны не приводит к полной компенсации при всех длинах волн, так как каждое вещество имеет свою специфическую кривую дисперсии, и эти кривые сильно расходятся в УФ-области. Таким образом, на кривую ДМОВ даже чистого вещества внутри полосы поглощения будет накла-

дываться более или менее быстрое изменение нулевой линии. Все эти проблемы отпадают при исследовании МКД, так как при использовании прозрачных окошек у кювет и прозрачного растворителя только растворенное вещество проявляет КД и только в пределах полосы поглощения. Таким образом, МКД раствора записывается сначала с растворенным веществом, а затем без него, в последнем случае записывается нулевая линия (обычно прямая) МКД. Если нет возможности записать чистый растворитель при тех же условиях, удовлетворительную нулевую линию часто получают, проводя запись при нулевом магнитном поле. Ввиду таких больших практических преимуществ, мы будем здесь в основном обсуждать МКД.

Техника исследования КД хорошо известна²⁹. Линейно поляризованный свет поочередно преобразуется в свет правой и левой круговой поляризации с помощью четвертьволновой пластинки, которая обеспечивает запаздывание на $\pi/2$ в широком интервале длин волн, как например, ромб Френеля или электрооптический модулятор (на основе эффекта Погкельса) или модулятор на основе механострикции³¹. Такой пучок света проходит затем через образец и разница в поглощении между светом л. к. п. и п. к. п. усиливается и записывается как функция длины волны.

Для измерения МКД необходимо лишь поместить образец, находящийся в дихрографе, в продольное магнитное поле. Для достижения этой цели очень удобно поместить образец в канал сверхпроводящего соленоида, установленного прямо в кюветном отделении дихрографа. Сверхпроводящие соленоиды очень удобны из-за большой компактности и высоких достигаемых полей. Подробное обсуждение таких систем (употребляемых в Университете шт. Виржиния) с описанием приспособлений как для ДМОВ, так и МКД можно найти в статье Шатца и др.³².

IV. ХАРАКТЕРИСТИКА ЭФФЕКТА ФАРАДЕЯ

На рис. 3 и 4 показаны формы кривых МКД отдельно для членов A , B и C . Количественное описание каждого из членов можно получить аналитически [уравнения (14—19)], подставив выражения (9), (10) и (13) в уравнение (6). Принципиально важно, что: а) член A меняет знак в максимуме поглощения в то время как члены B и C имеют максимум при этой длине волны; б) член C обратно пропорционален абсолютной температуре; в) появление члена A возможно лишь при наличии вырождения либо основного, либо возбужденного состояния; г) член C появляется лишь в случае вырожденного основного состояния (или точнее, достигнутого термически состояния); д) вне зависимости от коэффициента адсорбции указанные члены эффекта Фарадея могут иметь любой знак.

Как будет показано при рассмотрении примеров, эти качественные особенности часто служат мощным средством для выяснения спектроскопической интерпретации. Однако, чтобы получить максимум информации из эксперимента необходимо найти численные значения членов A , B и C . Одним очевидным методом служит метод подгонки параметров экспериментальной кривой с применением формулы (20) по методу наименьших квадратов, при этом необходимо задаться определенной формой кривой, например, типа (11), которая приводит к выражениям (18) и (19), или формой типа гауссовой²⁵. Этот способ был широко применен авторами настоящего обзора и их сотрудниками для исследования члена A и детально обсуждается в их работе³². Полученные таким путем результаты являются, по меньшей мере, полуколичественными в случае, если преобладает один из членов (A или $B+C/kT$). Таким образом, модель затв-

хающего осциллятора или гауссова модель дают обычно значения, совпадающие с точностью до множителя порядка двух. (Действительно, основываясь на сравнении с методом моментов, обсуждаемом ниже, и других данных, оказывается, что подгонка, основанная на гауссовой форме полосы, обычно очень хороша). Когда A и $(B+C/kT)$ члены сравнимы, результаты, полученные подгонкой, менее достоверны; если один из членов доминирует, то величина, полученная для меньшего члена путем подгонки, полностью бессмысленна. Тем не менее, во многих случаях с перекрытием, и конечно, в том случае, когда данные могут быть получены из полосы только частично, обработка методом подгонки является единственно практически возможной.

Значительно более мощным средством для определения параметров эффекта Фарадея является метод моментов, впервые примененный к эффекту Фарадея Генри, Шнаттерли и Сликхером²⁷. В этом методе моменты рассчитываются путем численного интегрирования кривых МКД и кривых поглощения в соответствии с формулами³³:

$$\langle \epsilon \rangle_n \equiv \int_{\text{полоса}} (\epsilon/\nu) \nu^n d\nu; \quad \langle \theta \rangle_n \equiv \int_{\text{полоса}} ([\theta]_m/\nu) \nu^n d\nu \quad (21)$$

которые дают соответственно n -ные моменты в поглощении и в МКД. Как иллюстрацию этого метода рассмотрим нулевой момент МКД, который дает выражение

$$\int_{\text{полоса}} ([\theta]_m/\nu) d\nu = -33,53(B + C/kT) \quad (22)$$

здесь мы предположили, что полоса образована переходами, связанными с одним электронным переходом. Матричные элементы в A , B и C членах — чисто электронные. (В общем случае, полоса состоит из многих переходов, и то же самое выражение приводит к появлению в правой части уравнения (22) суммы по всем переходам). Это соотношение получено Стефенсом^{8,13} и широко применялось как им самим, так и авторами обзора. Большая польза этого соотношения заключается в следующем: во-первых, значения параметров эффекта Фарадея получаются вне зависимости от любых предположений о форме полосы и, следовательно, от способа ее подгонки; во-вторых, вклад члена A дает нулевой интеграл. Таким образом, есть возможность выделить $(B+C/kT)$ в присутствии значительного члена A , то есть в тех условиях, когда процедура подгонки наименее действенна. Опубликованы также результаты для разрешенных электронных переходов из невырожденного основного состояния в вырожденное возбужденное. В хорошем приближении результаты таковы³³:

$$\langle \theta \rangle_0 = -33,53 \cdot B; \quad \langle \theta \rangle_1 = 33,53(A - B\bar{\nu}); \quad \bar{\nu} = \langle \epsilon \rangle_1 / \langle \epsilon \rangle_0 \quad (23)$$

Таким образом, как член A , так и член B могут быть получены простым численным интегрированием экспериментальной кривой. Более того, результаты не зависят от колебательной структуры возбужденного состояния, например, от эффекта Яна — Теллера или взаимодействий с растворителем. Дополнительная информация получается с помощью высших моментов²⁷. Метод, естественно, неприменим, если нет полных данных внутри всей полосы, и выражение будет включать сумму параметров Фарадея, если присутствуют несколько перекрывающихся полос. Однако ясно, что в случае применимости этот метод мощен и полезен.

V. ПРИМЕРЫ

Сначала сделаем несколько общих замечаний, а затем обсудим отдельно примеры применения членов A , B и C . В выражении для членов A , B и C [уравнения (15—17)] встречаются матричные элементы типа

$$\langle a | m_x | j \rangle \langle j | m_y | a \rangle$$

Это произведение обычно, пропорционально дипольной силе D , определяемой как:

$$D = \frac{1}{d_{a \rightarrow j}} \sum |\langle a | \vec{m} | j \rangle|^2 \quad (24)$$

а D , в свою очередь определяется через параметр интенсивности перехода

$$D = \frac{9,1834 \cdot 10^{-3}}{\nu_0} \int \epsilon \, d\nu \quad (25)$$

где D — квадратные Дебаи, ν_0 — резонансная частота, а ϵ — коэффициент молярной экстинкции³⁴. Таким образом, мы часто имеем возможность заменить выражения электрических — дипольных матричных элементов на D , умноженное на известный коэффициент пропорциональности, и следовательно, мы можем вести наше теоретическое обсуждение, употребляя отношения параметров Фарадея к дипольной силе (A/D , B/D и C/D). Далее, D может быть легко экспериментально определено из (25). Эта операция имеет два крайне важных преимущества. Первое, она исключает необходимость точно вычислять интегралы электрического-дипольного момента — проблема, известная своей трудностью. Второе, она исключает необходимость вводить коррекцию на растворитель (по крайней мере в первом приближении), так как она входит в A , B , C и D одинаковым образом⁸ и, следовательно, исключается при пользовании относительными величинами. Так, величина C/D определяется магнитным моментом основного состояния, величиной, которая очень часто либо известна экспериментально, либо легко вычисляется, причем знак ее определяется общей симметрией перехода. Это делает наблюдение члена C мощным методом в определении симметрии переходов, поскольку даже один знак часто позволяет сделать выбор из нескольких возможностей. Кроме того, член C чувствителен к взаимодействиям, возмущающим угловой момент основного состояния, таким как: Ян — Теллеровское возмущение, обменные взаимодействия и низкосимметричные кристаллические возмущения, — МКД может быть использован для исследования этих эффектов, особенно, если для исследования доступен большой диапазон температур. Аналогично, A/D определяется двумя параметрами: магнитными моментами основного и возбужденного состояний, знак определяется общей симметрией перехода и факторами Ланде основного и возбужденного состояний в уравнении (15). Качественно, появление члена A является недвусмысленным указанием на то, что по крайней мере одно из двух состояний, участвующих в переходе, вырождено. Это особенно полезно для выявления вырождения возбужденного состояния, когда известно, что основное состояние невырождено. Провести такую идентификацию другими способами трудно, так как приходится или исследовать спектры монокристаллов, или прибегать к механооптическому эффекту, или эффектам Штарка, или Зеемана, которые наблюдаются только для узких спектральных линий. Количественное определение члена A позволяет экспериментально определить магнитный момент возбужденного состояния, величину, трудно находимую другим путем и очень ценную для проверки волновых функций. Для запрещенных переходов применяются те же

основные методы рассмотрения, но для проведения анализа необходимо учитывать детали механизма интенсивности. Стефенс³⁵ рассмотрел колебательно разрешенный $d \rightarrow d$ -переход в $d^6 \text{Co}^{\text{III}}$ комплексе и показал, что колебательная симметрия возбужденного состояния разрешенной колебательной полосы может быть определена, если известна симметрия электронного возбужденного состояния и наоборот.

Теоретический анализ членов B гораздо менее обещающий по простой причине — в эти члены входят суммы по всем возбужденным состояниям, включая континуум [уравнение (16)]. Действительно, если неизвестно, что одно или лишь несколько состояний преобладают в процессе смещения [уравнение (9)] из-за их энергетической близости, то теоретический анализ исключительно сложен, и даже принципиально невозможно получить какое-либо простое выражение для B/D . Пример анализа члена B для случая CoCl_4^{2-} дан Стефенсом³⁶; рассмотрению этого специального случая помог тот факт, что члены C , появляющиеся из-за спин-орбитального взаимодействия, не играют решающей роли и ими можно пренебречь.

Кажется весьма вероятным, что для анализа члена B потребуются более эмпирические приближения, чем в случае членов A и C и очень неприятен тот факт, что член B обычно присутствует во всех переходах и, следовательно, может примешиваться к членам C и A .

1. Применение члена C ✓

Замечательной иллюстрацией применения члена C являются спектры переноса заряда октаэдрических d^5 сложных ионов. Сначала рассмотрим $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ в воде^{32, 37}. Видимые и УФ-спектры поглощения и МКД приведены на рис. 6. Подробное обоснование дано в оригинальной работе³²,

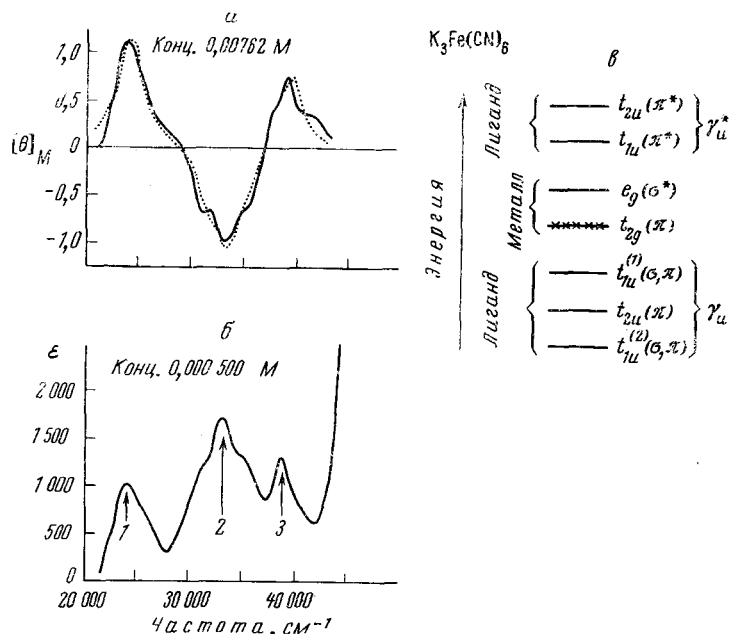


Рис. 6. $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$: a — Молекулярная эллиптичность на единицу магнитного поля. Сплошной линией нанесена экспериментальная кривая, а пунктирной — результат расчета, b — Молярный коэффициент экстинкции, c — Диаграмма энергий орбиталей для $\text{M}(\text{CN})_6^{n-}$. Крестиками обозначены электроны на высшем занятом уровне $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$. Порядок между γ_u и γ_u^* выбран произвольно

однако ясно, что три полосы поглощения отвечают разрешенным переходам с переносом заряда, включающим перенос электрона с t_u орбиты лиганда на пустую $t_{2g}d$ орбиту металла (рис. 6, в). Таким образом, три полосы поглощения соответствуют трем переходам ${}^2T_{2g} \rightarrow {}^2T_{2u}$, ${}^2T_{1u}(\pi + \sigma)$, ${}^2T_{1u}(\sigma + \pi)$. Которая из трех полос соответствует ${}^2T_{2g} \rightarrow {}^2T_{2u}$ переходу нельзя решить, исходя из спектров поглощения. Анализ спектра МКД с легкостью дает ответ. Заметим, что три полосы МКД оказываются типа С, так как их МКД имеет температурную зависимость, пропорциональную $1/T$ вплоть до гелиевых температур³⁸. Теперь необходимо лишь подсчитать (C/D) для каждого перехода. Результат (дан в приложении работы³²) таков: $C/D = -0,5\beta$ для ${}^2T_{2g} \rightarrow {}^2T_{1u}$ и $C/D = +0,5\beta$ для

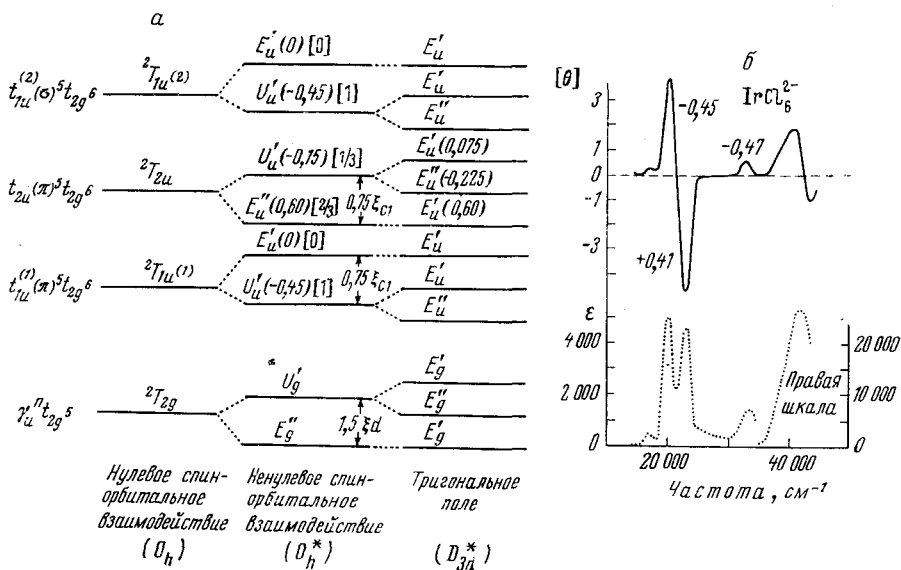


Рис. 7. IrCl_6^{2-} : а — Состояние конфигураций $\gamma_u^n t_{2g}^5$ и $\gamma_u^{n-1} t_{2g}^6$. Числа в круглых скобках — теоретически полученные величины C , соответствующие величины D приведены в квадратных скобках. C и D выражены через приведенные матричные элементы⁴², C/D измерены в единицах магнетона Бора, б — Спектр поглощения и МКД IrCl_6^{2-} в дихлорэтано. $[\theta]_M$ — молярная эллиптичность (определяемая как k в естественной оптической активности в град·децилитр·дециметр⁻¹·моль⁻¹) на один гаусс поля в направлении распространения луча света. ϵ — молярный коэффициент экстинкции. Экспериментальная величина C/D показана для каждой полосы

${}^2T_{2g} \rightarrow {}^2T_{2u}$ (β -магнетон Бора). Замечая, что положительный член C соответствует отрицательному МКД и наоборот [см. уравнение (21)], из рис. 6, а устанавливаем, что полоса 2 должна соответствовать ${}^2T_{2g} \rightarrow {}^2T_{2u}$ переходу. Мы подчеркиваем, что этот результат определяется лишь соображениями симметрии, за исключением расчета магнитного момента основного состояния. Этот расчет, в свою очередь, проводится без труда (естественно, без всякой неопределенности в знаке), в предположении, что t_{2g} -орбиты металла являются чистыми d -орбитами. Величина C/D , полученная экспериментально, находится в разумном согласии с предсказанной теоретически³².

В качестве примера d^5 системы рассмотрим ион IrCl_6^{2-} . Первые три интенсивные полосы опять соответствуют переносу заряда с t_u -орбиты

лиганда на t_{2g} -орбиту металла³⁹. Важным отличием от случая $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ является наличие сильного спин-орбитального взаимодействия, которое должно быть рассмотрено подробнее. Рис. 7, а схематически изображает ситуацию, причем применены обозначения Грифита⁴⁰ для двойных групп (E' и E'' — двумерное, U' — четырехмерное неприводимое представление). Спин-орбитальное расщепление основного состояния равно примерно 3000 см^{-1} и, поэтому, только основной уровень E_g'' заселен при комнатной температуре. Опять-таки, член C преобладает, вычисленные величины C и D приведены на рис. 7, а. Заметим, что эти параметры рассчитаны точно так же, как в последнем примере. Необходимо лишь воспользоваться соответствующей таблицей расщепления для случая двойных групп, приведенной в работе Грифита⁴⁰. На рис. 7, б приведены экспериментальные кривые МКД и спектры поглощения вместе с экспериментальными величинами C/D , указанными под каждой полосой. Сравнение с рис. 7, а сразу показывает, что первая полоса при $20\,200 \text{ см}^{-1}$ отвечает переходу $E_g'' \rightarrow U_u' [{}^2T_{1u}(\pi)]$, а вторая при $22\,700 \text{ см}^{-1}$ отвечает $E_g'' \rightarrow (E_u'' + U_u') ({}^2T_{2u})$. Малое спин-орбитальное расщепление возбужденного состояния не наблюдается в растворе, а третья полоса — $32\,300 \text{ см}^{-1}$, по всей вероятности, отвечает $E_g'' \rightarrow U_u' [{}^2T_{1u}(\sigma)]$.

Рис. 8 иллюстрирует увеличение количества получаемой информации при изучении кристаллического состояния в условиях низких температур. Проявляется колебательная структура и полосы становятся острее. Подробное обсуждение этих спектров дано в работе⁴¹, но в основных чертах оно таково. Полоса $20\,000 \text{ см}^{-1}$ имеет отрицательный член C и соответствует переходу $E_g'' \rightarrow U_u' [{}^2T_{1u}(\pi)]$. У второй основной полосы ($23\,000$ — $25\,000 \text{ см}^{-1}$) мы замечаем, однако, поразительное отличие от растворов и кристаллов при комнатной температуре, заключающееся в том, что МКД проявляет значительное расщепление, которое не коррелирует ни с какими явными характеристиками спектра поглощения. Так как полоса состоит из двух рядом расположенных спин-орбитальных компонентов, имеющих члены C разного знака⁴¹, кажется естественным, что провал является более острой компонентой $E_g'' \rightarrow U_u'$, рассекающей широкую $E_g'' \rightarrow E_u''$ полосу. Дальнейшее обсуждение этого феномена и детальное обсуждение колебательной структуры полос могут быть найдены в работе⁴¹. Существенно, что параметры эффекта Фарадея (член C в настоящем примере) могут проявляться с любым знаком и, следовательно, могут давать больше информации, чем соответствующие спектры поглощения. МКД $(\text{MeNH}_3)_2\text{SnCl}_6 : \text{Ir}^{4+}$, как найдено

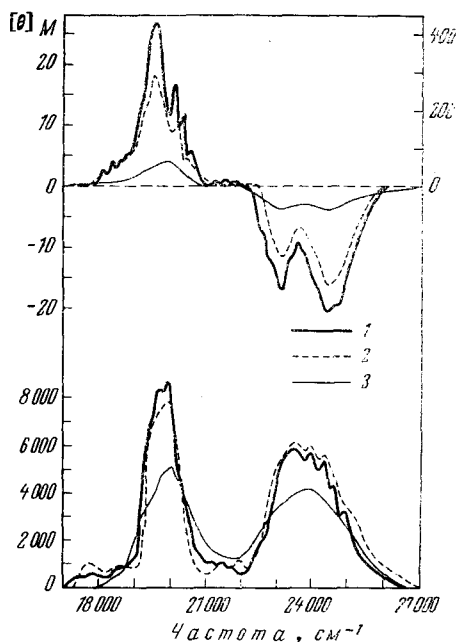


Рис. 8. $(\text{MeNH}_3)_2\text{SnCl}_6 : \text{Ir}^{4+}$. МКД и спектры поглощения при 300°K и 88°K (эллиптичность отложена на левой шкале) и $6,0^\circ \text{K}$ (эллиптичность на правой шкале). 1 — левая шкала, 2 — правая шкала, 3 — комнатная температура, левая шкала

экспериментально, имеет температурную зависимость типа $1/T$ в пределах 300—6° К, характерную для члена C . Это указывает на отсутствие магнитных обменных взаимодействий в этой системе, так как они привели бы к отклонению температурного хода от $1/T$.

2. Применение члена A

Приведенные выше примеры указали несколько типичных случаев применения члена C . Рассмотрим теперь случаи, в которых возбужденное состояние в переходах вырождено.

Как первый пример рассмотрим d^{10} системы SbCl_6^- и SnCl_6^{2-} обе имеющие поглощение средней интенсивности в УФ-области спектра⁴². Два наиболее вероятных одноэлектронных возбуждения (рис. 9, а) $t_{1u}(\pi) \rightarrow a_{1g}$ и $e_g \rightarrow t_{1u}^*$, каждое из них дает переход в возбужденное состояние

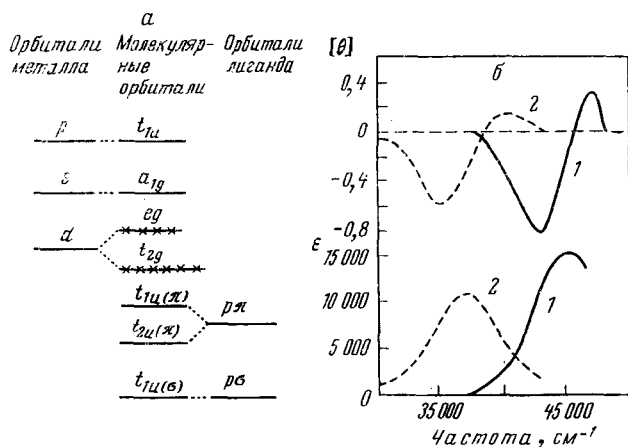


Рис. 9. а — Схематические диаграммы МО для октаэдрических d^{10} металлических гексахлоридных комплексов, б — Спектры поглощения и МКД SnCl_6^{2-} в 12 N HCl (1) и SbCl_6^- в 12 N HCl (2)

T_{1u} из основного состояния A_{1g} . Исходя из этого находим, пользуясь только теорией групп, что

$$A/D = -i \langle T_{1ux} | \mu_z | T_{1uy} \rangle$$

и, делая определенные упрощающие допущения⁴³, находим, что $A/D = +\beta/2$ и $-\beta/2$ соответственно для двух случаев. Экспериментальная кривая МКД приведена на рис. 9, б, и мы сразу замечаем, что A/D положительно. Следовательно, можно выбрать отнесение $t_{1u}(\pi) \rightarrow a_{1g}$ простым качественным наблюдением (знак члена A). Наша уверенность в этом отнесении подкрепляется тем, что наблюдаемая величина A/D и количественно согласуется с теорией⁴².

Вторым примером является коронен: его высшая заполненная и нижняя свободная π -орбиты показаны на рис. 10 вместе со спектроскопически установленными возбужденными состояниями, получающимися при первом одноэлектронном возбуждении. Обычно принимаемая последовательность состояний ${}^1B_{2u}$, ${}^1B_{1u}$, ${}^1E_{1u}$, совершенно аналогична последовательности состояний молекулы бензола, большая часть спектра которого

лежит вне достижимого в настоящее время диапазона измерений МКД. Однако эта последовательность не является общепринятой, некоторые расчеты показывают, что ${}^1E_{2g}$ уровень ниже ${}^1B_{1u}$, а другие, что ${}^1E_{1u}$ уровень сильно расщеплен возмущением Яна—Теллера. Этот вопрос детально рассмотрен в работе⁴³. Экспериментальные кривые поглощения и МКД приведены на рис. 10, МКД, как оказывается, подтверждает общепринятое описание. Так, первая полоса (${}^1B_{2u}$) имеет сложную колебательную структуру как в спектре поглощения, так и в спектре МКД, что отражает вклад в интенсивность либо вырожденных колебательных состояний, либо перекрывающихся колебательных полос, имеющих разный знак МКД. Вторая полоса имеет также хорошо выраженную коле-

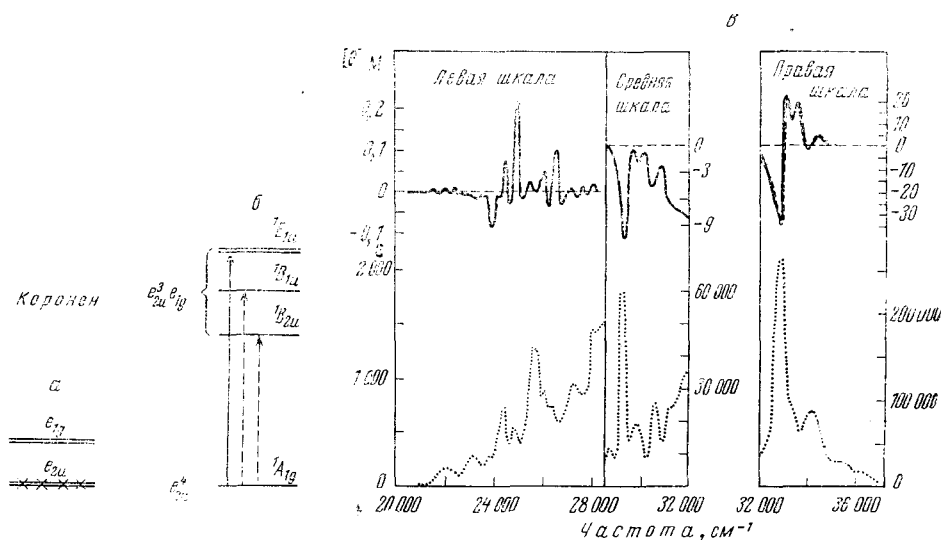


Рис. 10. а — Высшая заполненная и низшая незаполненная МО коронена. Крестиками отмечены электроны в основном состоянии, б — Низшее синглетное состояние коронена. Сплошные и пунктирные линии обозначают разрешенные и запрещенные переходы, соответственно, в — МКД и спектры поглощения коронена. Пунктирная кривая приводит результаты лучшего теоретического расчета для полосы 32,000—36,000 см^{-1}

бательную структуру, но нет никаких признаков общего члена А, которого надо ожидать, если переход типа ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1E_{2g}$. Мы, однако, должны подчеркнуть, что отсутствие члена А не компрометирует это описание, так как он может быть мал и может потеряться на фоне всегда присутствующего члена В. Интенсивная полоса (33 000 см^{-1}) проявляет четкий эффект типа А, согласующийся с отнесением ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1E_{1u}$ и противоречащий предполагаемому расщеплению Яна—Теллера. В работе⁴² получена экспериментальная величина магнитного момента состояния ${}^1E_{1u}$ коронена и исследована применимость различных квантовохимических моделей для предсказания этой величины. Модели молекулярных орбит разной сложности, применяющие слейтеровские орбитали, оказались полностью неудовлетворительными, хотя применение базисного набора ортогональных орбиталей дает, по крайней мере, верный знак. Интересно, что модель свободного электрона дает хороший результат как для коронена, так и для трифенилена, хотя не работает в случае неальтернативного иона тропилина⁴⁴ и модели молекулярных орбит, применяющей ортогональные и неортогональные орбитали.

3. Применение члена B

Правила отбора для члена B могут быть получены из уравнения (16) и из аналогичных выражений для неанизотропного случая¹⁰. Рассмотрим смещение состояния k с состоянием j , чтобы получить член B в МКД перехода $a \rightarrow j$ на рис. 5. Для того чтобы член B был ненулевым, состояния j и k должны быть связаны с магнитным дипольным оператором, то есть прямое произведение неприводимых представлений j и k должно содержать компоненты магнитного дипольного оператора (μ). Далее, состояния a и j , j и k должны быть связаны компонентами оператора электрического дипольного момента, которые взаимно перпендикулярны, и векторное произведение содержит компоненту, параллельную $\langle j | \mu | k \rangle$. Таким образом, если прямое произведение j и k содержит только n -компоненты углового момента, произведение a и j должно содержать z -компоненту, а k и a должны содержать только y -компоненты электрического момента и наоборот. Чем ближе энергетически состояния k и j , тем больше смещение и, следовательно, больше вклад члена B [уравнения (9)–(16)].

Фосс и Мак-Карвилл⁴⁵ исследовали МКД серий ката-конденсированных углеводородов и сообщили результаты для двух наиболее длинноволновых переходов ($^1A_{1g} \rightarrow ^1B_{2u}$ и $^1A_{1g} \rightarrow ^1B_{1u}$). Авторы предположили, что основной вклад в МКД дает вызванное полем смещение двух возбужденных состояний и можно легко убедиться, что они удовлетворяют требованиям симметрии, упомянутым выше. В этой работе величина МКД соответствует разделению возбужденных состояний $^1B_{1u}$ и $^1B_{2u}$ и значительно возрастает при сближении полос. Знак МКД зависит от поляризации перехода $a \rightarrow j$: он положителен, когда переход поперечно поляризован. Подобное рассмотрение симметрии члена B дали Бриа и сотр.⁴⁶ в исследовании МКД производных [10]-анулена. В более поздней работе Фосс и Мак-Карвилл⁴⁷ продолжили эти исследования на полосе $^1A_{1g} \rightarrow ^1B_{2u}$ замещенных бензолов и нашли корреляцию между природой заместителя и знаком МКД. σ , p -ориентирующие группы дают положительный МКД, а мета-ориентирующие группы — отрицательный; зависимость МКД от σ пара-величин Гамметта для 17 монозамещенных бензолов линейная. В двузамещенных бензолах знак МКД определяет основной заместитель. Так как существует лишь ограниченное число стабильных высокосимметричных молекул, кажется весьма вероятным, что в дальнейшем значительные усилия будут направлены на изучение факторов, влияющих на знак и величину члена B в переходах молекул, имеющих низкую симметрию. Успех Фосса и Мак-Карвила показывает, что потенциально этот метод очень полезен для химии.

VI. ОБЗОР ПОСЛЕДНИХ РАБОТ

Заключительный раздел этого обзора посвящен последним экспериментам по МКД. Это представляется полезным, так как появилось много важных работ после выхода Букингема и Стефенса.

Мы условно разделили изученные системы на пять основных (иногда перекрывающихся) категорий, зависящих от: а) симметрии молекулы, то есть включают ли они члены A , B и C или только B ; б) природы соединений, то есть органические и неорганические; в) условий эксперимента, то есть кристаллы при низких температурах, растворы при комнатной температуре, газы при высоком разрешении. Эти системы сведены в таблицу в конце обзора.

1. Твердые вещества

Вероятно, наиболее важными работами являются новые работы, проведенные на твердых телах при низких температурах. В этом случае ориентация молекул известна, а из-за низкой температуры полосы становятся уже, и колебательная структура спектра может быть разрешена, что имеет большую потенциальную ценность, так как мы можем применить известные методы анализа к отдельной колебательной полосе и имеем возможность определить магнитные моменты и симметрию отдельного колебательного состояния. Это должно быть мощным средством изучения эффекта Яна — Теллера и других колебательных взаимодействий.

В этой группе наиболее интенсивно исследованы полосы поглощения окрашенных центров в кристаллах галидов щелочных металлов эти системы очень интересны с теоретической точки зрения из-за их относительной простоты. F -центры, например, состоят из электрона, сидящего в отрицательной ионной дырке, например, в KF или KCl они имеют широкий спектр поглощения в видимой области. Основное и возбужденное состояние есть 2S и 2P соответственно, последнее расщеплено спин-орбитальным взаимодействием на $^2P_{3/2}$ и $^2P_{1/2}$. Переход в это состояние дает характерный спектр F -центра. МКД F -центров в KBr впервые изучен Марджери и сотр.⁴⁸, затем были исследованы $NaCl$, $NaBr$, KCl и галиды цезия⁴⁹. Люти и сотр.^{50, 51} измерили ДМОВ F -центров в KCl , $NaCl$, KBr , KI , $RbBr$, $CsBr$ и выделили вклады, вносимые основным и возбужденным состояниями. Они показали, что спин-орбитальное расщепление уровня 2P в F -центре противоположно по знаку расщеплению в свободном атоме щелочного металла и что величина расщепления вполне определена как для металла, так и для галоидных ионов.

Эти результаты были проанализированы в наиболее важной работе Генри, Шнаттерли и Сликтера²⁷, которая касалась правомочности допущения о необходимости рассмотрения только электронных состояний, несмотря на то, что полосы поглощения, как известно, расширяются, в основном, из-за колебательных взаимодействий, которые по величине могут быть на один или два порядка больше, чем расщепление, вызванное магнитным полем. Примененные методы вычисления являются развитием разработанного Ван-Флеком⁵² метода моментов, который он применял для определения формы линий магнитного резонанса (см. также выше раздел III и IV). Расчеты очень сложны по той причине, что форма линий электронного перехода является суммой большого числа компонент. Ван-Флек показал, однако, что моменты ширины линий могут быть получены строго, так как они выражаются через сумму диагональных элементов, которая может быть получена для любой квантовой системы. Случай оптического перехода из невырожденного состояния в вырожденное возбужденное состояние, расщепленное спин-орбитальным и электрон-решеточным взаимодействием, исследовали Генри и др.²⁷. Эти авторы вывели строгие формулы для моментов поглощения линейно-поляризованного и циркулярно-поляризованного света в случае внешнего возмущения, вызванного деформацией или электрическим полем. Изменение первого момента поглощения лево- и правополяризованного света при включении магнитного поля может быть выражено через параметр Δ так же как и для изменения второго момента. Это дает два независимых способа определения Δ . Из второго момента поглощения и из изменения третьего момента поглощения Генри и др. смогли определить вклады кубических и некубических типов колебаний в расширение полосы F -центра. Для этого они воспользовались экспериментальными данными Роменштейна и Марджери^{48, 49}.

Тот же метод анализа применил Шеферд⁵³ в исследовании МКД R -центра в KCl и KF. R -центр — это треугольная система из трех равноудаленных F -центров, расположенных в кристаллической плоскости (III) таким образом, что по электронной структуре он подобен гипотетической трехатомной молекуле водорода, его основное состояние 2E с переходами в ${}^2A_2(R_2)$ и ${}^2E(R_1)$. Шеферд показал, что нулевой момент (площадь полосы) и нулевая колебательная кривая МКД сильно подвержены влиянию внешнего напряжения в образце, а первый момент не зависит от напруги. Первый момент был измерен как функция температуры, были вычислены изменения углового момента, спин-орбитального момента и спин-орбитального взаимодействия из-за взаимодействия Яна—Теллера. Одновременно Берк⁵⁴ провел такие же измерения и анализ R -центров, включая широкие R_1R_2 полосы; его результаты подтвердили результаты Шеферда. Такую систему исследовали Мерль Д'Обинь и Дюваль⁵⁵. Как можно ожидать, наблюдается быстрый рост числа экспериментов по окрашенным центрам. Ингель и Жакоб⁵⁶ получили спектры МКД и поглощения U_2 -центров в KCl, KBr, KI и нашли из них величины спин-орбитального расщепления возбужденных состояний. Химически это очень интересная система, так как она представляет собой атом водорода, находящийся внутри тетраэдрической молекулы NH_4^{4-} . Другие исследования включали: изучение F -центров в CaO (Кемп и др.⁵⁷); авторы⁵⁷ определили величину уменьшения магнитного момента основного состояния из-за эффекта Яна — Теллера, пользуясь методом моментов; исследования Z_2 -центров в кристаллах KCl с добавкой Sr⁵⁸; исследование A -полос в кристаллах галлидов калия⁵⁹ с добавкой Tl^+ и Pb^{2+} . Эти последние системы похожи на $d^{10}s^2$ гексагаллиды постпереходных металлов, авторы получили величину g -фактора и первую основную полосу поглощения как переход ${}^1S_0 \rightarrow {}^3P_1$.

Опубликовано относительно мало других работ, касающихся твердых веществ при низких температурах. Писарев и сотр.⁶⁰ показали, как МКД может быть использован для исследования обменных взаимодействий в гексагональных ферромагнетиках $RbNiF_3:Co^{2+}$. Денинг⁶¹ измерил МКД (+) — $Co\ en_3^{3+}$ в $[Rh\ en_3Cl_3]_2NaCl, 6H_2O$ при 5° K и обнаружил, что магнитный момент возбужденного состояния уменьшен до 0,05 от ожидаемой величины, что вызвано динамическим возмущением Яна—Теллера у возбужденного состояния. Монокристалл K_2PtCl_4 при 5° K исследовали Мак-Каффи, Стефенс и Шатц⁶², обнаружившие, что член A , наблюдаемый в МКД раствора K_2PtCl_4 при 30 000 cm^{-1} и вызванный $d_{xz}, d_{yz} \rightarrow d_{x^2-y^2}$ -переходом, является в основном плоскополяризованным, так как он почти не изменяется при измерении МКД вдоль оси. Однако колебательная структура в МКД не разрешается и дальнейшая информация о положении d_{z^2} -орбитали в схеме молекулярных орбит не могла быть получена. Марджери⁶³ наблюдал МКД редкоземельного иона Sm^{2+} , введенного в кубическую решетку CaF_2 , вплоть до температуры 1,87° K и получил магнитные моменты возбужденных состояний для переходов $4f^6 \rightarrow 4f^55d$, что помогло в интерпретации спектров.

Работа на $IrCl_6^{2-}$ в $(MeNH_3)_2SnCl_6$ описана в разделе (V, 1). В этой работе авторы⁴¹ определили спин-орбитальное расщепление компонент возбужденных состояний из спектров МКД и смогли установить температурную зависимость $(1/T)$ члена C в интервале температур 300—6° K и показать, что значительного обменного взаимодействия в этой «решетке-хозяине» нет. Имеются также результаты для $IrBr_6^{2-}$ как в $(EtNH_3)_2SnBr_6$, так и в K_2SnBr_6 ⁶⁴; и здесь спин-орбитальное расщепление много больше, так как в d^5 -конфигурации оно вызвано почти полностью лигандами. Кроме того, МКД, по-видимому, чувствителен к силь-

ному тригональному возмущению кристалла этиламмония, которое отсутствует в случае калиевой соли. Уикли и сотр.⁶⁵ исследовали спектры МКД добавок тулия в кристалле CaF_2 при $2,0^\circ \text{K}$ и установили, что $4f \rightarrow 5d$ -полоса имеет в основном характер $G_{3/2}$. Опубликовано предварительное сообщение Уиклима и сотр.⁶⁶ о дальнейших исследованиях МКД двухвалентных редких земель в CaF_2 , и также несколько работ со спектрами МКД двух- и трехвалентных редкоземельных ионов в CaF_2 и SrF_2 ⁶⁷⁻⁷⁰.

2. Газы

Весьма важен также эксперимент с газовой фазой с применением высокого разрешения, так как он позволяет проверить теорию в тех случаях, когда разрешаются узкие линии, имеющие ширину такую же или меньшую, чем зеемановское расщепление. Сталдер и Эберхард⁷¹ провели тщательное исследование ДМОВ и МКД вращательной тонкой структуры $^1\Sigma^+ \rightarrow ^3\Pi$ электронного поглощения ICl и рассчитали ожидаемый эффект МКД и ДМОВ, исследуя зеемановские компоненты каждой линии в отдельности. Были получены члены типа A , возникающие из-за вырождения возбужденных колебательных уровней, и члены типа B , получающиеся из-за смешения соседних уровней полем. Данные теории сопоставлены с экспериментальными спектрами. Авторы пришли к заключению, что хорошее согласие между рассчитанным и экспериментальным МКД подтверждает справедливость уравнений Букингема — Стефенса для дисперсии эффекта Фарадея внутри полосы поглощения, при условии, что в случае разрешенных узких линий, каждая зеемановская компонента каждой исходной линии исследуется отдельно.

Спектры магнитного вращения и эффект Зеемана дают сходную информацию в случае газов, однако ограниченный объем нашей работы не дает возможности касаться этого вопроса.

3. Высокосимметричные неорганические соединения

Большая часть работ в этой области выполнена Шатцем и сотр. в Университете Вирджинии; они показали, что это наиболее плодотворная область для применения МКД, так как имеется много высокосимметричных систем со спектрами, успешно интерпретированными на основе теории поля лигандов. Первые исследования этих авторов³² касались переходов с переносом заряда в MnO_4^- , CrO_4^{2-} и $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$. Для двух d^0 окси-ионов, магнитные моменты, полученные из анализа членов A разрешенных переходов, были сравнены с моментами, вычисленными с применением волновых функций, которые соответствовали различным условиям связывания. Подтверждение отнесения первой полосы ($t_1 \rightarrow e$) было получено, но невозможно было отнести остальные полосы, хотя $t_2 \rightarrow e$ -переход мог быть исключен. Результаты, полученные на $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$, обсуждались ранее. Другие работы с разрешенными переходами этой группы включают уже обсуждавшиеся спектры IrCl_6^{2-} и родственных ему соединений IrBr_6^{2-} и RuBr_6^{3-} ³⁹; гексагалиды d^6 : PtCl_6^{2-} ; PdCl_6^{2-} ; RhCl_6^{3-} ; PtBr_6^{2-} ; IrCl_6^{3-} ; IrBr_6^{3-} и PtI_6^{2-} ^{26, 72} и d^{10} гексагалиды SnCl_6^{2-} , SbCl_6^{2-} ^{26, 42}. Исходя из знака и величины члена A в d^6 гексагалидах главные полосы поглощения были приписаны переходам $t_{1u}(\pi) \rightarrow e_g(d)$ и $t_{1u}(\sigma) \rightarrow e_g(d)$ в хлоридах. Гексагалиды имеют более сложный спектр МКД, вызванный возросшим спин-орбитальным взаимодействием; d^{10} галиды обсуждались в разделе V, 3.

Работа с $d \rightarrow d$ -переходами, по-видимому, не дала столь убедительной информации, как в случае разрешенных переходов. Мак-Каффри, Стефенс

и Шатц⁷³ исследовали комплексы Co^{3+} с различными лигандами и разной симметрией; они обнаружили, что магнитный момент возбужденного состояния сильно уменьшен. Однако некоторые запрещенные по спину переходы дают различимый МКД, особенно интеркомбинационное кватер-дуплетное возбуждение Cr^{3+} , которое в ряде случаев уменьшает разрешенный по спину МКД. $\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ также проявляет большой МКД, запрещенный по спину. Значительный успех достигнут с квадратными плоскими гексагалидами d^8 . Мартин и др.⁷⁴ первыми продемонстрировали вырождение ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1E_g$ перехода в PtCl_4^{2-} с помощью МКД и это было распространено на другие члены той же группы работой Мак-Кафри и сотр.⁶² Последние авторы показали, кроме того, что две сильные полосы в УФ-спектре этих соединений являются, вероятно, переходами с переносом заряда ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1A_{2u} + {}^1E_u(\pi)$ и ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1E_u(\sigma)$, исключение для PtCl_4^{2-} , где имеется доказательство наличия перехода из $5d$ в $6p_z$ металла.

4. Высокосимметричные органические соединения

Эта группа содержит соединения типа металлопорфиринов, которые можно рассматривать так же как комплексы металлов. Для простоты расчетов, однако, металл обычно не учитывают и получают удовлетворительное описание электронных свойств. Несколько групп авторов исследовали оптическую активность порфиринов, фталоцианинов и родственных соединений; наиболее исчерпывающее описание дали Стефенс, Суэтки и Шатц⁷⁵. Эти авторы проанализировали данные по ДМОВ Шашуа⁷⁶ и смогли подтвердить, что видимые полосы Q_0 и Q_1 в цинк-гематопорфирине и фталоцианине магния действительно отвечают колебательным компонентам одного ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1E_u$ -перехода и что полоса Соре отвечает другому ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1E_u$ -переходу. В свободном основном копропорфирине II и фталоцианине вырожденные полосы Q_0 и Q_1 расщеплены вдоль их x и y поляризованных компонент, что можно определить по знаку МКД. Стефенс и др. сравнили также магнитные моменты, найденные экспериментально с моментами, вычисленными на основе принятых сейчас теоретических моделей, и нашли, что трехэлектронная модель Симпсона⁷⁷ и волновые функции молекулярных орбит Гуттермана и сотр.⁷⁸, в которых учитываются протяженные конфигурационные взаимодействия, дают результаты, находящиеся в хорошем согласии с экспериментом. Простое исследование с помощью метода молекулярных орбит Лонгет-Хиггинса⁷⁹ и др. не согласуется с экспериментом.

Несколько отличный экспериментальный подход применили Малли и сотр.⁸⁰, которые измеряли поглощение света л. к. п., а затем поглощение света п. к. п. в присутствии поля 100 кэс. Затем находили разность максимумов поглощения этих двух типов, чтобы прямо получить энергию расщепления возбужденного состояния. Как указывают авторы, это позволяет избежать допущений, необходимых при использовании старой «подгоночной» техники³², хотя они также не нужны и при пользовании методом моментов^{27, 33}. Однако эта техника требует других предположений, касающихся обоснования измерения разности энергий между электронными состояниями, когда переходы с температурно заселенных колебательных уровней дают вклад в общую форму полосы. Спектры, полученные Малли и сотр., показывают потерю интенсивности в красной части полосы при охлаждении до 77° К. Поэтому, низкотемпературные данные по величине расщепления Зеемана были бы более надежными; наблюдалось очень хорошее согласие между магнитным моментом по Малли (77° К) и магнитным моментом, определенным Стефенсом и др. с использованием методов «подгонки»²⁵.

ТАБЛИЦА

Соединение	Ссылки на литературу
1. Твердые тела	
<i>F</i> -центры в NaCl, KBr, KCl, KI, RbBr, CsBr	48, 51, 53, 54
<i>R</i> -центры в KCl, KF	53, 54, 55
<i>R</i> -центры в MgO	88
[Rh·en ₃ Cl ₃] ₂ NaCl, 6H ₂ O:Co ³⁺	61
K ₂ PtCl ₄	62
(MeNH ₃) ₂ SnCl ₆ :Ir ⁴⁺	41
(EtNH ₃) ₂ SnBr ₆ :Ir ⁴⁺	64
Al ₂ O ₃ :Cr ³⁺	44, 89—92
CaF ₂ :Sm ²⁺	63
CaF ₂ :Tm ²⁺	65
CaF ₂ :Ho ²⁺ , Eu ²⁺ , Pr ²⁺ , Er ²⁺ , Dy ²⁺ , Sm ²⁺ , Nd ²⁺	66
Al ₂ O ₃ :Mn ²⁺ , MgO:Mn ²⁺	93
CaF ₂ :U ⁴⁺ , Ho ³⁺ в стекле	94
<i>U</i> ₂ -центры в KCl, KBr, KI	56
<i>F</i> -центры в MgO	57, 95
<i>F</i> -центры в CsF	96
<i>Z</i> ₂ -центры в KCl:Sr ²⁺	58
<i>A</i> -полоса в KCl:Pb ²⁺ , KBr:Pb ²⁺ , KBr:Tl ⁺ , KI:Tl ⁺	59
RbNiF ₃ :Co ²⁺	60
CaF ₂ :Tm ²⁺ , Ho ²⁺ , Dy ²⁺ , SrF ₂ :Tm ²⁺	67, 69
CaF ₂ :Ce ³⁺	68
CaF ₂ :Ho ²⁺ , Ho ³⁺	70
2. Газы	
ICI	11
Пиразин	97
3. Жидкости и растворы	
а. Неорганические	
MnO ₄ [—] , CrO ₄ ^{2—} , Fe(CN) ₆ ^{3—}	32, 37
IrCl ₆ ^{2—} , IrBr ₆ ^{2—} , RuBr ₆ ^{3—}	39
SnCl ₆ ^{2—} , SbCl ₆ [—]	2
PtCl ₆ ^{2—} , PdCl ₆ ^{2—} , RhCl ₆ ^{3—} , IrCl ₆ ^{3—} , PtBr ₆ ^{2—} , IrBr ₆ ^{3—} , PtI ₆ ^{2—} , Co(H ₂ O) ₆ ²⁺ , Ni(H ₂ O) ₆ ²⁺ , Cr(NH ₃) ₆ ³⁺ , Cr(H ₂ O) ₆ ³⁺ , Co(NH ₃) ₆ ³⁺ , Co(CN) ₆ ^{3—} , Mn(H ₂ O) ₆ ²⁺ , Co(NH ₃) ₅ Cl ²⁺	26, 72
транс-Co en ₂ Cl ₂ ⁺ , цис-Co en ₂ Cl ₂ ⁺ , цис-Co(NH ₃) ₄ (H ₂ O) ₂ ⁺	73
PtCl ₄ ^{2—} , PdCl ₄ ^{2—} , PdBr ₄ ^{2—} , AuCl ₄ [—] , AuBr ₄ [—] , Pd(NH ₃) ₄ ²⁺	62, 74, 93
CoCl ₄ ^{2—} , CoBr ₄ ^{2—} , CoI ₄ ^{2—}	99
EuCl ₃ , ErCl ₃ , HoCl ₃ , SmCl ₃ , TbCl ₃ , GdCl ₃ , TmCl ₃ , CeCl ₃	100
ErCl ₃ , TmCl ₃ , EuCl ₃	94
б. Органические	
Копропорфирин-II тетраметилловый эфир, гематопорфирин, цинк гематопорфирин, фталоцианин, магний-, медь-, цинк-фталоцианин.	75, 76
Цинк копропорфирин-I тетраметилловый эфир.	80
Метилфеофорбид <i>a</i> , пирометилфеофорбид <i>a</i> , мезо- пирометилфеофорбид <i>a</i> , 9-дезоксиметилфеофорбид <i>a</i> хлорин <i>e</i> ₆ триметилловый эфир, родохлорин диметилловый эфир, изохлаорин <i>e</i> ₅ диметилловый эфир.	81
Цитохром С.	101
1,7,13-Тридегидро [18]-аннулен, [18]-аннулен, [18]-аннулен триоксид, [18]-аннулен диоксид сульфид, [18]-аннулен дисульфид оксид, [18]-аннулен, трисульфид, монодегидро [14]-аннулен, 1,8-бис-дегидро-[14]-аннулен, транс-15,16-диметил гидропирен, 1,9-бис-дегидро-[16]-аннулен, [16]-аннулен, [8]-аннулен	82

ТАБЛИЦА (продолжение)

Соединение	Ссылки на литературу
1,6-Иминоциклодекапентаен (ЦДП), 1,6-окси-ЦДП. N-метил-1,6-имино-ЦДП, 1,6-метано-ЦДП, 11-бромо-16-метано-ЦДП, 2,7-дибромо-1,6-метано-ЦДП	46
N-ацетил-1,6-имино-ЦДП	
1,6-Метаноциклодекапентаенилфлюоборат.	43
Бензол, коронен, трифенилен	
Ксантозин, ксантин, гуанозин, гуанин, инозин, гипоксантин, аденозин, аденин, уридин, урацил, тимидин, тимин, α - и β -2'-дезоксид-5 (трифлюорометил) уридин, цитидин, цитозин.	45
Толиен, нафтаден, антрацен, тетрацен; NN-диметиламино-, амино-, гидроксид-, метокси-, метил-, этил-, хлорид-, броми-, йоди-, карбоксикарбонилидиано-, сульфонид, сульфонилалихлорид-, монозамещенный бензол; σ -аминогидроксид-, <i>m</i> -аминохлорид-, <i>m</i> -аминоброми-, <i>m</i> -гидроксид-метил-, <i>p</i> -гидроксидметил-, σ - <i>p</i> - и <i>m</i> -диметил-, <i>p</i> -нитрокарбонил-, <i>p</i> -хлорсульфонид-, <i>p</i> -метил ацетил-, замещенные бензолы	47
Пентаметил- и гексахлорбензол. Бензол, анилин и σ - и <i>m</i> -метилидо-, <i>m</i> -бромфлюорид-, σ -карбоксидгидроксид; 1,3,5-триметил-, гексаэтил- и <i>p</i> -карбоаминобензол. Ацетон, этил метил-, изопропил метил-, изобутилметилкетон, циклобутанон, 2-бромциклобутанон циклопентанон, циклогексанон, 2-метил-, 4-метилциклогексанон, циклодеканон, тетраметилциклобутан-1, 3-дион, изофорон, дициклопропил-, дициклобутил кетон, <i>цис</i> -2-декалон, норкамфора, ацетофенон; <i>p</i> -метил-, <i>p</i> -метокси-, <i>p</i> -хлорид-, <i>p</i> -бромоацетофенон, бензофенон, тиобензофенон	85, 102
Нафталин; 1,4,5,8-тетрахлорнафталин, антрацен, фенантрен, 1-метилфенантрен, бензо (с) фенантрен, 1-метилбензо (с) фенантрен, 1-флюоро-12-метилбензо (с) фенантрен, флюорен, трифенилен, флюорантрен, перилен	103
Редкоземельные примеси	104
$d^{10}S^{2-}$ -ионы в щелочных галлидах	105

Бриа с сотруд. собрали большое количество данных по системам, родственным порфиринам, включая некоторые оптически активные хлорины⁸¹ и циклические полиены, родственные [18]-аннулену⁸² и [10]-аннулену⁴⁶. Ценность МКД как оптического аналитического метода увеличилась, так как при поле 50 кГс МКД больше по величине и имеет больше дегалей, чем естественный КД хлоринов. Он также достаточно хорошо подтверждает отнесение спектра хлорина, данное Гуттерманом⁸³. Спектры аннулена имеют некоторые интересные свойства и появление теоретических работ по их МКД было бы очень желательно. Например, знак члена A в переходе $^1A_{1g} \rightarrow ^1E_u$ в [18]-аннулене противоположен знаку, наблюдаемому в коронене⁴³ и металлопорфиринах⁷⁶. Требуется также и дальнейшая экспериментальная работа. Гуттерман и Вагнер⁸⁴ получили много информации из спектров поглощения при 77° К, которые позволили им разрешить B_{2u} и B_{1u} полосы. Низкотемпературные исследования могли бы пролить свет на неясный вопрос о чередовании связей в циклических полиенах.

Исчерпывающее описание МКД бензола, трифенилена и коронена, данное Стефенсом и др.⁴³, обсуждалось выше. Авторы использовали экспериментально определенные величины магнитных моментов возбужденного состояния для проверки существующих моделей ароматических углеводов.

5. Органические соединения с низкой симметрией

Работы Фосса^{45, 47} по выяснению химических факторов, влияющих на знак члена B , упоминались выше. Мак-Кафри и др.⁸⁵ не смогли найти никакой корреляции, аналогичной правилу октантов в естественной

оптической активности, исследуя $n \rightarrow \pi^*$ МКД серии кетонов; эффекты в большинстве случаев были очень малы. Вольтер и др.⁸⁶ обнаружили, что МКД более чувствителен как аналитический метод чем естественная оптическая активность в случае пуринов, пиримидинов и нуклеозидов. Фосс и Мак-Карвил⁸⁷ в последней работе предложили объяснение для резкого изменения знака МКД перехода ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{2u}$ замещенных бензолов, исходя из электронодонорных и электроноакцепторных свойств заместителей. В этой работе переход ${}^1B_{1u}$ приписывается поглощению с переносом заряда либо из ароматического кольца, либо на него, в зависимости от того является ли заместитель донором или акцептором. Изменение знака знаменателя энергии в выражении члена B приводит, таким образом, к общему изменению знака.

ЛИТЕРАТУРА

1. Faraday's Diary, v. IV, G. Bell and Sons Ltd., London, 1933.
2. Р. Вуд, Физическая оптика ОНТИ Глав. ред. общетех. лит., Л.—М., 1936.
3. W. Schütz, Magnetooptik (Handbuch der Experimental physik), Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig, 1936, v. 16.
4. J. R. Partington, An Advanced Treatise on Physical Chemistry; Longmans Green, London, 1953, т. 4, стр. 592—632.
5. T. M. Lowry, Optical Rotatory Power, Dover Publications, N. Y., 1964, гл. 12.
6. A. M. Glogston, J. Phys. Radium, **20**, 151 (1959).
7. M. L. Sage, J. Chem. Phys., **35**, 969 (1961).
8. P. J. Stephens, Theoretical Studies on Magneto-Optical Phenomena, Doctoral Thesis, Oxford University, 1964.
9. Y. R. Shen, Phys. Rev., **133**, A511 (1964).
10. A. D. Buckingham, P. J. Stephens, Ann. Rev. Phys. Chem., **17**, 399 (1966).
11. S. F. Mason, Quart. Rev., **17**, 20 (1963).
12. Г. Герцберг, Атомные спектры и строение атомов, ИЛ, М., 1948.
13. А. С. Давыдов, Квантовая механика, Физматгиз, М., 1963.
14. R. Serber, Phys. Rev., **41**, 489 (1932).
15. J. H. Van Vleck, The theory of Electric and Magnetic Susceptibilities, Oxford University Press, 1932.
16. П. Стефенс, лекции прочитанные в Вирджинском университете, июль 1966 г.; см.⁸.
17. P. W. Atkins, M. H. Miller, Mol. Phys., **15**, 503 (1968).
18. P. W. Atkins, M. H. Miller, Там же, **15**, 491 (1968).
19. A. Moscowitz, Adv. Chem. Phys., **4**, 67 (1962).
20. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. Электродинамика сплошных сред, Физматгиз, М., 1959.
21. E. U. Condon, W. Altar, H. Eyring, J. Chem. Phys., **5**, 753 (1937).
22. L. Pauling, E. B. Wilson мл., Introduction to Quantum Mechanics, McGraw-Hill, N. Y., 1935, sect. 40b.
23. E. B. Wilson мл., J. C. Decius, P. C. Cross, Molecular Vibrations, McGraw-Hill, N. Y., 1955, sect. 7—9.
24. В. Гайтлер, Квантовая теория излучения, ИЛ, М., 1956.
25. P. J. Stephens, W. Suëtaka, F. N. Schatz, J. Chem. Phys., **44**, 4592 (1966).
26. G. N. Henning, The Faraday Effect of Charge-Transfer Transitions in Transition Metal Hexahalides, Ph. D. Dissertation, University of Virginia, 1968.
27. C. H. Henry, S. E. Schnatterly, C. P. Slichter, Phys. Rev., **137**, A583 (1965).
28. К. Джерасси, Дисперсия оптического вращения, ИЛ, М., 1962.
29. Л. Веллюз, М. Легран, М. Грожан, Оптический круговой дихроизм, «Мир», М., 1967.
30. Дисперсия оптического вращения и круговой дихроизм в органической химии, «Мир», М., 1970.
31. M. Billardon, J. Badoz, C. r., **263**, 139 (1966).
32. P. N. Schatz, A. J. McCaffery, W. Suëtaka, G. N. Henning, A. B. Ritchie, P. J. Stephens, J. Chem. Phys., **45**, 722 (1966).
33. P. J. Stephens, Chem. Phys. Letters, **2**, 241 (1968).
34. J. N. Murrel, The Theory of the Electronic Spectra of Organic Molecules, Methuen, London, 1963, гл. 1.
35. P. J. Stephens, J. Chem. Phys., **44**, 4060 (1966).
36. P. J. Stephens, Там же, **43**, 4444 (1965).

37. P. J. Stephens, *Inorg. Chem.*, **4**, 1690 (1965).
38. A. J. McCaffery (в печати).
39. G. N. Henning, A. J. McCaffery, P. N. Schatz, P. J. Stephens, *J. Chem. Phys.*, **48**, 5656 (1968).
40. J. S. Griffith, *The Theory of Transition-Metal Ions*, Cambridge Univ. Press, Cambridge, 1964.
41. A. J. McCaffery, P. N. Schatz, T. E. Lester, *J. Chem. Phys.*, **50**, 379 (1969).
42. P. N. Schatz, P. J. Stephens, G. N. Henning, A. J. McCaffery, *Inorg. Chem.*, **7**, 1246 (1968).
43. P. J. Stephens, P. N. Schatz, A. B. Ritchie, A. J. McCaffery, *J. Chem. Phys.*, **48**, 132 (1968).
44. A. B. Ritchie, Ph. D. Dissertation, University of Virginia, 1968.
45. J. G. Foss, M. E. McCarville, *J. Chem. Phys.*, **44**, 4350 (1966).
46. B. Briat, D. A. Schooley, R. Records, E. Bunnenberg, C. Djerassi, F. Vogel, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 4691 (1968).
47. J. G. Foss, M. E. McCarville, Там же, **89**, 30 (1967).
48. N. V. Karlov, J. Margerie, Y. Merle d'Aubigne, *J. Phys. Radium*, **24**, 717 (1963).
49. R. Romestain, J. Margerie, *C. r.*, **258**, 2525, 4490 (1964).
50. F. Lüty, J. Mort, *Phys. Rev. Letters*, **12**, 45 (1964).
51. F. Lüty, J. Mort, F. C. Brown, *Phys. Rev.*, **137**, A, 566 (1965).
52. J. H. Van Vleck, Там же, **74**, 1168 (1948).
53. I. W. Shepherd, Там же, **165**, 985 (1968).
54. W. Burke, Там же, **172**, 866 (1968).
55. Y. Merle d'Aubigne, P. Duval, *J. Phys. Radium*, **29**, 896 (1968).
56. J. Ingels, G. Jacob, *Physica status solidi*, **30**, 163 (1968).
57. J. C. Kemp, W. M. Zinkiker, J. A. Glaze, *Phys. Letters*, **22**, 37 (1966).
58. G. Gehrер, W. Bock, E. Lüscher, *Physica status solidi*, **31**, K13 (1969).
59. R. Onaka, T. Mabuchi, A. Yochikawa, *J. Phys. Soc. Japan*, **23**, 1036 (1967).
60. R. V. Pisarev, I. G. Siny, N. N. Nestarova, G. A. Smolensky, P. P. Syrnikov, *Physica status solidi*, **30**, 367 (1968).
61. R. G. Denning, *Chem. Comm.*, **1967**, 120.
62. A. J. McCaffery, P. J. Stephens, P. N. Schatz, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 5730 (1968).
63. J. Margerie, *Physica*, **33**, 238 (1967).
64. T. E. Lester, A. J. McCaffery, J. R. Dickinson, P. N. Schatz (в печати).
65. C. H. Anderson, H. A. Weakliem, E. S. Sabisky, *Phys. Rev.*, **143**, 223, (1966).
66. C. H. Anderson, H. A. Weakliem, в кн. *Optical Properties of Ions in Crystals*, ed H. M. Crosswhite and H. W. Moos, Interscience, N. Y., 1966.
67. Л. А. Алексеева, П. П. Феофилов, *Оптика и спектроск.*, **22**, 996 (1967).
68. Л. А. Алексеева, Н. В. Старостин, Там же, **24**, 145 (1968).
69. Л. А. Алексеева, Н. В. Старостин, П. П. Феофилов, Там же, **23**, 281 (1967).
70. T. Inary, *J. Phys. Soc. Japan*, **25**, 639 (1968).
71. A. F. Stalder, W. H. Eberhardt, *J. Chem. Phys.*, **47**, 1445 (1967).
72. G. N. Henning, P. N. Schatz, A. J. McCaffery (готовится к печати).
73. A. J. McCaffery, P. J. Stephens, P. N. Schatz, *Inorg. Chem.*, **6**, 1614 (1967).
74. D. S. Martin, мл., J. G. Foss, M. E. McCarville, M. A. Tucker, A. J. Kassman, *Inorg. Chem.*, **5**, 491 (1966).
75. P. J. Stephens, W. Suétaka, P. N. Schatz, *J. Chem. Phys.*, **44**, 4592 (1966).
76. V. E. Schashoua, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 4044 (1965).
77. W. T. Simpson *J. Chem. Phys.*, **17**, 1218 (1949).
78. C. Weiss, H. Kobayashi, M. Gouterman, *J. Mol. Spectrosc.*, **16**, 415 (1965).
79. H. C. Longue-Higgins, C. W. Rector, J. R. Platt, *J. Chem. Phys.*, **18**, 1174 (1950).
80. M. Malley, G. Feher, D. Mauzerall, *J. Mol. Spectrosc.*, **26**, 320 (1968).
81. B. Briat, D. A. Schooley, R. Records, E. Bunnenberg, C. Djerassi, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 6170 (1967).
82. B. Briat, D. A. Schooley, R. Records, E. Bunnenberg, C. Djerassi, Там же, **89**, 7062 (1967).
83. M. Gouterman, *J. Mol. Spectrosc.*, **6**, 138 (1961).
84. M. Gouterman, G. Wagniere, *J. Chem. Phys.*, **36**, 1188 (1962).
85. A. J. McCaffery, G. N. Henning, P. N. Schatz, A. B. Ritchie, H. P. Perzanowski, O. R. Rodig, A. W. Norvelle, мл., P. J. Stephens, *Chem. Comm.*, **1966**, 520.
86. W. Voelter, R. Records, E. Bunnenberg, C. Djerassi, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 6191 (1968).

87. J. G. Foss, M. E. McCarville (неопубликованные данные).
88. J. A. Glaze, J. C. Kemp, Phys. Rev., **178**, 1502, 1507 (1969).
89. A. Konma, Science of Light, **16**, 212 (1969).
- 89a. J. Brossel, J. Margerie, в кн. Paramagnetic Resonance, ed. W. Low, Academic Press, N. Y., 1963.
90. J. Margerie, C. r., **257**, 2634 (1963); **255**, 1598 (1962).
91. K. Aoyagi, M. Kajiura, M. Uesugi, J. Phys. Soc. Japan, **25**, 1387 (1968).
92. J. A. Spencer, Ph. D. Dissertation, University of Illinois, 1969.
93. M. Rousseau, Thesis, Paris, 1965.
94. B. Briat, M. Billardon, J. Badoz, Physica, **33**, 230 (1967).
95. J. V. Kemp, J. C. Chang, E. H. Izen, F. A. Modine, Phys. Rev., **179**, 813 (1969).
96. T. A. Fulton, D. B. Fitchen, Phys. Rev., **179**, 846 (1969).
97. B. S. Snowden, мл., W. H. Eberhart, J. Mol. Spectrosc., **18**, 372 (1965).
98. S. B. Piepho, A. J. McCaffry, P. N. Schatz, J. Am. Chem. Soc., **91**, 5934 (1969).
99. R. G. Denning, J. Chem. Phys., **45**, 1307 (1966).
100. B. Briat, C. r., **260**, 3335 (1965).
101. V. E. Shashoua, Arch. Biochem. Biophys., **111**, 550 (1965).
102. J. Winkler, Chem. Comm., **1968**, 648.
103. D. A. Schooley, E. Bunnenberg, C. Djerassi, Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A., **56**, 1377 (1966).
104. W. A. Crossley, R. W. Cooper, J. L. Page, R. P. Van Stapel, Phys. Rev., **181**, 896 (1969).
105. A. Yoshikawa, T. Mabuchi, J. Phys. Soc. Japan, **24**, 1405 (1968).

Университет шт. Виргиния, Шарлотесвилль, Виргиния, США
Университет Сасекса, Фалмер, Сасекс, Англия
