

строением молекулы, не имеющей ни центра, ни плоскостей симметрии, т. е. хиральной. В этом случае ОА вещества проявляется во всех агрегатных состояниях и растворах. Ко второй группе относятся вещества, ОА к-рых связана с асимметричной структурой самого вещества.

Примером О. а. в. первой группы является гексагелицен, молекула к-рого состоит из цепочки бензольных колец, расположенных по спирали (рис. 1). Процессы, приводящие к возникновению ОА, в этом случае охватывают всю молекулу в целом, рассеяние фотонов происходит в асимметричном облаке полностью делокализов. электронов. В др. случаях ОА может быть связана с наличием в молекуле асимметричного центра (хирофора). Пример — известный в стереохимии асимметричный атом углерода, окружённый четырьмя разными заместителями; такова аспарагиновая к-та (рис. 2). Хирофоров в молекуле может быть несколько, тогда сказывается их взаимное влияние. Известен ряд функциональных групп (напр., карбонильная), в свободном состоянии симметричных и не имеющих ОА, но легко деформируемых асимметричными возмущениями со стороны др. частей молекулы. О. а. в. могут быть положительными (правовращающими при наблюдении навстречу волне) и отрицательными (левовращающими). При этом знак оптич. вращения в общем случае не совпадает со знаком структуры молекулы. Хиральные молекулы, обладающие энантиоморфизмом, могут существовать в двух зеркально симметричных формах — правой и левой (см. *Изомерия молекул*). Эти две изомерные формы молекул наз. э н а н т и о м е р а м и или а н т и п о д а м и: они могут переходить одна в другую, будучи разделены потенциальным барьером, высота к-рого определяется внутримолекулярными взаимодействиями и может быть очень различной (время перехода от 10^{-3} с до неск. лет). Физ. и хим. свойства антиподов одинаковы. Смесь антиподов в равных количествах наз. р а ц е м а т о м, она не обладает оптич. активностью. Оптически активные антиподы обозначаются в соответствии со знаком их структуры буквами *D* и *L* (лат. *Dextro*, *Laevo* — правый и левый); примером могут служить аминокислоты аланин и серин (рис. 3 и 4, «+» означает правое вращение, «-» — левое).

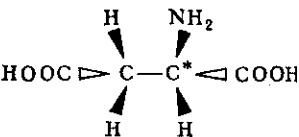


Рис. 2.

формированных асимметричными возмущениями со стороны др. частей молекулы. О. а. в. могут быть положительными (правовращающими при наблюдении навстречу волне) и отрицательными (левовращающими). При этом знак оптич. вращения в общем случае не совпадает со знаком структуры молекулы. Хиральные молекулы, обладающие энантиоморфизмом, могут существовать в двух зеркально симметричных формах — правой и левой (см. *Изомерия молекул*). Эти две изомерные формы молекул наз. э н а н т и о м е р а м и или а н т и п о д а м и: они могут переходить одна в другую, будучи разделены потенциальным барьером, высота к-рого определяется внутримолекулярными взаимодействиями и может быть очень различной (время перехода от 10^{-3} с до неск. лет). Физ. и хим. свойства антиподов одинаковы. Смесь антиподов в равных количествах наз. р а ц е м а т о м, она не обладает оптич. активностью. Оптически активные антиподы обозначаются в соответствии со знаком их структуры буквами *D* и *L* (лат. *Dextro*, *Laevo* — правый и левый); примером могут служить аминокислоты аланин и серин (рис. 3 и 4, «+» означает правое вращение, «-» — левое).

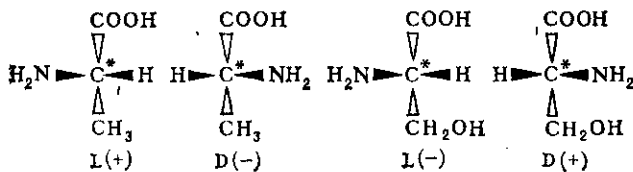
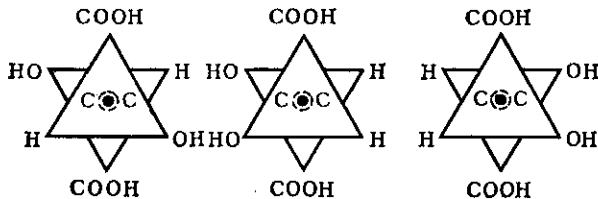


Рис. 3.

Рис. 4.

О. а. в. могут обладать и неактивными изомерами — мезоформами; такова винная к-та (рис. 5).



Мезо

Антиподы

Рис. 5.

К О. а. в. первой группы относится большое количество органич. соединений (ряд к-т и эфиров, сахара, стероидные соединения, сульфиды, селениды и др.). Оптич. активностью обладают мн. комплексные соединения металлов (в особенности переходных Ni, Co), металлоорганические соединения, а также хиральные и холестерические жидкие кристаллы. Особо важна роль О. а. в. в биосфере. Оказывается, что все наиб. важные для живых систем вещества хиральны, причём с определённым для каждого знаком во всей биосфере. Таковы *L*-аминокислоты, *D*-сахара и т. д. Различны и усвояемость и физиологич. действие антиподов: напр., *L*-сахара не усваиваются, *L*-фенилаланин вызывает психич. заболевания в отличие от безвредного *D*. Оптич. активностью обладают белки, нуклеиновые к-ты ДНК и РНК, хлорофилл, гемоглобин и т. д. Поэтому проблемы изучения О. а. в. играют огромную роль в биофизике, биохимии, медицине и фармакологии.

Во второй группе О. а. в. оптич. активность возникает лишь в кристаллич. состоянии и обуславливается хиральной структурой самого кристалла в целом. Примером О. а. в. с активностью экситонного происхождения является валентный кристалл кварца. Оптически активным ионным кристаллом является $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, где структурный октаэдрич. элемент $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ испытывает асимметричное возмущение со стороны ионов SO_4 и кристалла RbNO_3 , где оптич. активность связана с деформиров. группой NO_3 . При этом ОА наблюдается и на полосах ионов металлов. Примером оптически активного кристалла может быть кристалл Те, где атомы Те расположены по спирали и вклад в ОА дают как асимметричные движения свободных носителей, так и асимметрия экситонных зон. Примером возникновения ОА на вакансиях является кристалл силленита $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{40}$ (вакансии по Si).

Получение О. а. в. в «оптически чистом виде», т. е. в виде одного из антиподов, вообще говоря, нетривиально. Синтезирование О. а. в. первой группы в хим. реакциях из простых исходных неактивных обычно сложно, т. к. с равной вероятностью образуются оба изомера и получающийся продукт является рацематом. Для выделения одного из антиподов необходим т. н. асимметрический синтез с применением к-л. хирального реактива или агента (катализатора, примеси, растворителя, «затравки» одного из антиподов), благодаря чему образуется преим. один из антиподов. Известны вещества первой группы, кристаллизующиеся в энантиомерных формах (см. *Энантиомеры*), — винная к-та, бензил, комплексы никеля; однако многие из них образуют рацемич. кристаллы, конгломераты правых и левых кристаллитов, смешанные твёрдые растворы и эвтектики.

О. а. в. второй группы, как правило, — кристаллы (кварц, киноварь, теллур); однако и здесь часто нужны спец. приёмы для получения одного из энантиоморфов.

О. а. в. имеют своеобразные спектры комбинац. рассеяния, рэлеевского рассеяния, дают циркулярно поляризов. люминесценцию, что позволяет исследовать и возбуждённые состояния. О. а. в. в виде кристаллов применяют в оптич. приборах и устройствах для поворота плоскости поляризации, в качестве фазосдвигающих пластинок, в полупроводниковых устройствах, модулирующих устройствах. В геологии О. а. в. позволяют определить минералы, компоненты нефтей.

Лит. см. при ст. *Оптическая активность*. В. А. Кизель.

ОПТИЧЕСКИЕ ГАРМОНИКИ — оптич. излучение с частотой ω_n , кратной основной частоте излучения ω : $\omega_n = n\omega$ ($n = 1, 2, 3, \dots$). Возможность генерации О. г. связана с нелинейной зависимостью поляризации среды от напряжённости электрич. поля распространяющейся в ней световой волны (см. *Нелинейная поляризация*). О. г. получаются как при непосредств. преобразовании $\omega \rightarrow \omega_n$ на нелинейностях n -го порядка, так и