

О.Г. Боков, Н.К. Сидоров

**ЭЛЕКТРООПТИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ МОЛЕКУЛ.  
ПОЛЯРИЗУЕМОСТИ ХИМИЧЕСКИХ СВЯЗЕЙ**

Дан обзор современного состояния решения обратной электрооптической задачи молекулярной оптики. Проанализированы причины неоднозначности полуэмпирического определения главных значений тензора поляризуемости молекул и необходимости в связи с этим решения обратной задачи на основе валентно-оптической (ВО) теории. На основе инвариантного выражения для анизотропии поляризуемости молекулы (Боков О. Г. // Оптика атмосферы. 1990. Т. 3. № 9. С. 899–914) получены инвариантные уравнения для вычисления электрооптических параметров (ЭОП) — поляризуемостей химических связей двух-, шести-атомных молекул. Рассчитаны ЭОП двадцати пяти молекул, входящих в состав атмосферы в качестве основных компонентов или загрязнителей.

**Введение**

Экспериментальное и теоретическое исследование процессов, происходящих в атмосфере, оптическими методами невозможно без использования надежной информации о структуре и электрооптических параметрах (ЭОП) молекул, входящих в состав атмосферы Земли.

Как было показано в [1] на примере простейших (по структуре) молекул метана и четыреххлористого углерода, информация об ЭОП становится тем менее однозначной, чем большее число авторов изучало данную молекулу в оптическом и спектроскопическом экспериментах.

Парадоксальность этой ситуации объясняется тем, что для наиболее «популярных» в экспериментальном изучении молекул обычно существует целый спектр опытных данных различных авторов (см., например, [2–4]) для одних и тех же измеряемых величин. В результате в литературе появляется некая «экспериментальная неопределенность» относительно величин, которые играют роль фундаментальных в данной области исследования [3, 4]. Такая неопределенность создает, очевидно, трудности и для теории как при попытках сравнения теоретических значений ЭОП с экспериментальными данными, так и при использовании этих параметров в полуэмпирической теории других, родственных явлений.

Из сказанного следует, что устранение неопределенности в выборе экспериментальных значений ЭОП молекул является важной задачей для всей науки о строении вещества и в академическом, и в прикладном аспектах.

Данная статья посвящена методам решения обратной электрооптической задачи молекулярной оптики, позволяющим выбрать непротиворечивые экспериментальные данные и установить надежные значения ЭОП — поляризуемости химических связей молекул, присутствующих в земной атмосфере.

**Обратная задача в молекулярной оптике**

Электрическое строение молекул и внутримолекулярные взаимодействия определяют такие важные физические характеристики, как поляризуемости и дипольные моменты молекул и их структурных единиц — химических связей. Вопрос о дипольных моментах был подробно рассмотрен в [5]. Здесь же мы остановимся на ситуации, сложившейся в современной молекулярной оптике в вопросе о поляризуемости молекул и связей.

Известно (см., например, [3, 6]), что полную информацию о поляризуемости анизотропной молекулы дают три главных (собственных) значения  $a_p$  ( $p = 1, 2, 3$ ) тензора  $a_{uv}$  поляризуемости молекулы, приведенного к своим главным осям, являющимся осями молекулярного эллипсоида поляризуемости. Инвариантные (относительно трансляций и вращений лабораторной системы координат) величины  $a_p$  находятся путем решения обратной электрооптической задачи на основе трех независимых экспериментов молекулярной оптики: измерения показателя преломления  $n$ , оптического эффекта Керра (либо анизотропной части рэлеевского рассеяния света) и статического эффекта Керра.

Существенно отметить, что в целях получения неискаженной межмолекулярными взаимодействиями информации о компонентах тензора поляризуемости  $a_{uv}$  все упомянутые измерения необходимо производить в не слишком плотных газах. Однако измерение интегральных характеристик оптических и спектроскопических эффектов в газах обычно производится с невысокой точностью. Поэтому экспериментаторы нередко прибегают к более точным измерениям этих характеристик в чистых жидкостях или растворах.

В последнем случае возникают известные сложности корректного учета влияния взаимодействия молекул в жидкостях на собственные характеристики молекул, в том числе и на молекулярную поля-

ризуемость. Многие авторы, интерпретирующие собственные измерения, не могут справиться с этими сложностями. Об этом весьма красноречиво свидетельствует хотя бы тот факт, что в справочнике [4] для анизотропии  $g^2$  тензора поляризуемости  $a_{uv}$  молекул приводится до двадцати пяти различных значений (например, для молекул сероуглерода), вычисленных на основе измерений, которые были сделаны главным образом в жидкой фазе.

Однако и в случае измерений перечисленных выше эффектов молекулярной оптики в газах имеются принципиальные трудности в определении поляризуемостей  $a_p$ . Дело в том, что измерения рефракции света дают информацию о шпуре  $b$  тензора  $a_{uv}$

$$b = \sum_{p=1}^3 a_p. \quad (1)$$

С помощью оптического эффекта Керра или анизотропного рассеяния света можно получить информацию об анизотропии этого тензора

$$g^2 = \frac{1}{2} [(a_1 - a_2)^2 + (a_2 - a_3)^2 + (a_3 - a_1)^2] \quad (2)$$

( $g^2$  в обозначениях, принятых в монографиях [3, 4]).

Ясно, что в случае молекул, не имеющих аксиальной симметрии, у которых  $a_1 \neq a_2 = a_3$ , необходимо третье соотношение, связывающее величины  $a_p$  с опытными данными. Это соотношение получают, измеряя постоянную статического эффекта Керра. Здесь и возникает первая принципиальная трудность. Как было показано еще Г. Стюартом [7], наиболее общий случай, доступный полному анализу для определения трех разных величин  $a_p$ , это случай, когда у молекулы собственный дипольный момент направлен вдоль одной из главных осей молекулярного эллипсоида поляризуемости.

Однако у молекул, обладающих симметрией не выше чем  $C_s$ , в общем случае довольно сложно определить направление главных осей эллипсоида поляризуемости. Кроме того, направление дипольного момента  $\mu_0$  может не совпадать ни с одной из главных осей тензора  $a_{uv}$ , и это направление может быть неизвестным в системе координат, связанной с главными осями молекулярного эллипсоида (которая в [1] была названа  $M$ -системой). В этом случае третье соотношение типа (1) и (2), связывающее величины  $a_p$  и  $\mu_0$  со статической константой Керра, оказывается бесполезным в качестве третьего уравнения для определения  $a_p$  ввиду того, что в него входят функции неизвестных по величине углов.

В тех же случаях (сравнительно немногочисленных), когда направление дипольного момента  $\mu_0$  в  $M$ -системе известно, появляется другая не менее принципиальная трудность в вычислении  $a_p$ , поскольку выражения для них содержат величину  $\mu_0$  как параметр. Выбрать же для данной молекулы единственное значение  $\mu_0$  из множества значений, приводимых в литературе (см., например, [2, 8]), практически невозможно, так как все они рекомендованы экспериментом.

Таким образом, из совокупности приведенных соображений следует, что вся описанная процедура решения обратной электрооптической задачи на основе экспериментов молекулярной оптики мало надежна. Достоверность результатов для главных значений  $a_p$  поляризуемостей молекул, полученных таким способом, может быть легко поставлена под сомнение.

Сделанный вывод подтверждается следующим. Если у Стюарта сомнений в достоверности вычисленных им значений  $a_p$  сначала для более чем тридцати молекул [7], а затем почти для пятидесяти молекул [9] не было, и в его таблицах приведены единственные значения  $a_p$ , то в более современной монографии Верещагина [3], где собраны данные уже почти по ста семидесяти молекулам, для отдельных молекул приводится от двух-трех до одиннадцати (бензол) альтернативных значений  $a_p$ . Шесть-семь значений  $a_p$  приводится в [3] для хлороформа и сероуглерода, и мы снова убеждаемся в том, что чем чаще изучалась молекула экспериментаторами, тем более велик разброс рекомендованных ими значений для величин  $a_p$ . На ошибки эксперимента разных авторов (которые, вообще говоря, могут быть и невелики) накладываются гораздо большие ошибки, допускаемые авторами при извлечении информации из собственных измерений о молекулярном инварианте  $g^2$ .

Конечно, разброс экспериментальных данных, полученных разными авторами в разных условиях эксперимента и на основе разных методик измерения, является общей проблемой в любой области исследований. Поэтому при решении обратной задачи необходимо выработать не менее общую процедуру отбора тех рекомендуемых экспериментаторами данных для инварианта  $g^2$ , которые были бы взаимно непротиворечивыми и обеспечивали бы тем самым однозначность решения обратной задачи.

Это можно сделать только в том случае, если электрооптическая задача сформулирована в терминах фундаментальных величин, остающихся практически неизменными для ряда гомологически родственных молекул. Как отмечалось в [1], такими фундаментальными величинами могут быть лишь ЭОП молекул — поляризуемости химических связей в рассматриваемом случае. Главные же значения поляризуемостей молекул  $a_p$  несмотря на их инвариантность (в результате чего они и могут быть измерены) фундаментальными быть не могут, так как для каждой молекулы разные авторы приводят различные их значения.

В заключение этого пункта следует еще раз подчеркнуть, что одна из главных причин, по которой процедура определения из эксперимента молекулярных поляризуемостей становится мало надежной, состоит в необходимости выражать величины  $a_p$  через дипольный момент молекулы  $\mu_0$ . Как отмечалось выше, поляризуемость и дипольный момент молекулы имеют единую электрическую природу, но они являются независимыми характеристиками молекулы при феноменологическом рассмотрении. Поэтому при построении полуэмпирической теории желательно получить соотношения, в которых поляризуемости не будут выражаться через величину  $\mu_0$  как параметр.

### Аддитивная схема молекулярной оптики

Сделанный в предыдущем пункте анализ возможностей решения обратной электрооптической задачи в молекулярной оптике показывает, что трудности ее решения в большой степени связаны с нефундаментальным характером молекулярных поляризуемостей  $a_p$  ( $p = 1, 2, 3$ ), которые по этой причине не могут претендовать на роль ЭОП молекул. В качестве последних в молекулярной оптике могут выступать лишь поляризуемости химических связей, существенным свойством которых является переносимость этих параметров для молекул, обладающих данным типом связей [1, 6].

Свойство переносимости ЭОП связей обеспечивается приближенной, но хорошо работающей в молекулярной оптике аддитивной схемой, названной Волькенштейном [6] валентно-оптической теорией. В основе аддитивной схемы лежит выражение для тензора поляризуемости молекулы  $a_{uv}$ , записанное в произвольной лабораторной системе координат ( $\mathcal{L}$ -системе):

$$a_{uv} = \sum_m \sum_{a=1}^3 \alpha_a^{(m)} R_{au}^{(m)} R_{av}^{(m)} \quad (u, v = x, y, z), \quad (3)$$

где  $m$  — номер связи в молекуле;  $\alpha_a^{(m)}$  ( $a = 1, 2, 3$ ) — главные значения тензора поляризуемости  $m$ -й связи;  $R_{au}^{(m)}$  — направляющие косинусы (в обозначениях работы [1]) главных осей эллипсоида поляризуемости  $m$ -й связи в  $\mathcal{L}$ -системе.

Соотношение (3) выражает не что иное, как аддитивность эллипсоидов поляризуемостей связей внутри молекулы, которую можно назвать микроаддитивностью в молекулярной оптике. Микроаддитивность существует в рамках приближения, в котором пренебрегают внутримолекулярным взаимодействием химических связей, что вполне оправдано до тех пор, пока мы пользуемся самой концепцией химической связи как структурной единицы молекулы [1]. Именно микроаддитивность обеспечивает условия переносимости ЭОП от одной родственной молекулы к другой.

Микроаддитивность (3) является теоретической концепцией в рамках валентной схемы в химии [6]. В эксперименте же наблюдается макроаддитивность, которая выражается, главным образом, в аддитивности молярных рефракций растворов и жидких смесей [3, 6, 7, 10]. Начиная с работы Стюарта и Фолькмана [11], в литературе по молекулярной оптике делалось предположение, что в основе наблюдаемой макроаддитивности лежит соотношение (3), которое служит ее теоретическим обоснованием.

В действительности это не совсем так. Аддитивность молярных рефракций газовых смесей означает, что в газах можно складывать средние поляризуемости  $\bar{a}$  не взаимодействующих молекул. Поэтому в предположении (3) в газах малой плотности аддитивны также средние поляризуемости  $\bar{a}^{(m)}$  отдельных не взаимодействующих химических связей.

В конденсированной фазе (плотных газах, чистых жидкостях и растворах), вследствие взаимодействия молекул, их средние поляризуемости  $\bar{a}$  перестают быть аддитивными. Здесь можно говорить только об аддитивности средних эффективных поляризуемостей  $\bar{a}_{эфф}$ , которые характеризуют не взаимодействующие «квазимолекулы», т.е. молекулы, «одетые взаимодействием» со своим ближайшим окружением [12–14].

Поэтому из наблюдения приближенной аддитивности рефракций растворов и жидких смесей, вообще говоря, не следует заключение об аддитивности средних поляризуемостей связей и атомных групп, которое обычно делают, решая обратную задачу в молекулярной оптике (см., например, [3, 15] и цитируемую там многочисленную литературу). Такое заключение можно делать, только пренебрегая и внутримолекулярными, и межмолекулярными взаимодействиями.

Тем не менее, понимая отчетливо приближенность аддитивной схемы, мы не видим сейчас другого экспериментального и теоретического базиса для решения обратной электрооптической задачи в молекулярной оптике и расчета ЭОП молекул. К изложению нового подхода в решении этой задачи мы и переходим в следующем пункте.

### Инварианты молекулярной оптики и уравнения для электрооптических параметров молекул

В рамках аддитивной схемы (3) лишь два инварианта тензора поляризуемости молекулы  $a_{uv}$  — шпур  $b$  и анизотропия  $g^2$ , определяемые соотношениями (1) и (2), — могут быть использованы для решения обратной задачи, поскольку третий инвариант  $\det(a_{uv})$  не связан с экспериментом непосредственно.

Выражение для инварианта  $b$ , получаемое в аддитивной схеме (3), хорошо известно [3, 6, 7]:

$$b = \sum_{u \in x, y, z} a_{uu} = \sum_{p=1}^3 a_p = \sum_m \sum_{a=1}^3 \alpha_a^{(m)}. \quad (4)$$

В это выражение не входят неинвариантные при преобразованиях систем координат величины направляющих косинусов  $R_{au}^{(m)}$ ; поэтому правую часть (4) мы называем инвариантным выражением для  $b$ .

Что касается анизотропии  $g^2$ , то до недавнего времени для расчета этого инварианта на основе его определения в  $\mathcal{L}$ -системе

$$g^2 = \frac{3}{2} \sum_{u,v} a_{uv}^2 - \frac{1}{2} b^2 \quad (5)$$

и аддитивной схемы (3) пользовались неинвариантными выражениями, в которые входили направляющие косинусы главных осей эллипсоидов поляризуемостей связей в той системе координат, которую выбирали из соображений удобства для каждого типа молекул. Как отмечено в монографии [3, с. 73], для расчета  $g^2$  «необходимы углы между главными осями тензоров связей и осями лабораторной системы координат ... Задача сводится к операции преобразования тензора поляризуемости связи из системы координат собственных главных осей в определенным образом заданную лабораторную систему».

Таким путем вычисляются компоненты тензора поляризуемости каждой связи, а затем производится суммирование этих компонент по всем связям в молекуле. Метод суммирования, предложенный Смитом и Мортенсенем [16], назван в [3, с. 73] общим; однако ниже говорится, что в действительности «конкретные способы вычисления проекций главных векторов и вкладов связей в составляющие тензоров поляризуемости молекул при проведении структурных исследований практически ограничены небольшим числом случаев» [3, с. 75]. Это и неудивительно, ибо, как было отмечено в [11], при любом неинвариантном методе вычислений  $g^2$  для молекулы, имеющей достаточно сложное пространственное строение, невозможно определить все необходимые углы между осями эллипсоидов поляризуемостей связей и осями выбранной  $\mathcal{L}$ -системы.

Инвариантное выражение для  $g^2$ , справедливое для молекулы любой пространственной структуры, было получено в [1]:

$$g^2 = \frac{3}{2} \sum_m \sum_{a=1}^3 [\alpha_a^{(m)^2} + \sum_{n \neq m} \sum_{b=1}^3 \alpha_a^{(m)} (R_{ab}^{(m,n)}(\varphi_{mn}))^2 \alpha_b^{(n)}] - \frac{1}{2} \left[ \sum_m \sum_{a=1}^3 \alpha_a^{(m)} \right]^2, \quad (6)$$

где матрица

$$\hat{R}^{(m,n)}(\varphi_{mn}) = \begin{pmatrix} \cos \varphi_{mn} & \sin \varphi_{mn} & 0 \\ \sin \varphi_{mn} & -\cos \varphi_{mn} & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} (m \neq n) \quad (7)$$

зависит только от угла  $\varphi_{mn}$  между связями  $m$  и  $n$  в молекуле.

Таким образом, для молекулы каждого типа имеются два уравнения (4) и (6), в левые части которых входят измеряемые величины  $b$  и  $g^2$ , а правые части содержат ЭОП  $\alpha_a^{(m)}$ . Эти уравнения и составляют основу для решения обратной электрооптической задачи в аддитивной схеме молекулярной оптики. В общем случае вычисляемых параметров  $\alpha_a^{(m)}$  оказывается больше, чем измеряемых величин  $b$  и  $g^2$  для данной молекулы. Однако свойство переносимости ЭОП среди родственных молекул позволяет увеличивать число уравнений обратной задачи, если использовать пары уравнений (4) и (6) для молекул разных типов, содержащих химические связи одной природы, и соответствующие измерения величин  $b$  и  $g^2$  для молекулы каждого типа из рассматриваемого ряда родственных молекул.

Прежде чем перейти к конкретным примерам, отметим, что для двойных химических связей ( $\pi$ -связей) все три ЭОП  $\alpha_a^{(m)}$  ( $a = 1, 2, 3$ ) являются различными, поскольку такие связи не обладают аксиальной симметрией. Поэтому число уравнений обратной задачи для вычисления параметров таких связей должно быть существенно увеличено. Ниже мы ограничимся, в основном, рассмотрением молекул, имеющих одинарные связи ( $\sigma$ -связи), для которых  $\alpha_1^{(m)} \neq \alpha_2^{(m)} = \alpha_3^{(m)}$ , ибо нашей целью является изложение и демонстрация на простых примерах нового метода решения электрооптической задачи в молекулярной оптике, а не расчет ЭОП для возможно большего числа молекул.

Отметим также, что необходимо учитывать дисперсию поляризуемости молекул и ЭОП. В приводимых ниже примерах мы, по возможности, используем для  $b$  и  $g^2$  данные, полученные в оптическом диапазоне частот, где дисперсия не превышает 1,5–2% [17].

Ниже мы рассмотрим некоторые простые типы молекул, имеющих не более пяти химических связей. Ввиду простоты строения таких молекул, содержащих небольшое число атомов, соответствующие вещества достаточно летучи, и поэтому они представляют наибольший интерес при изучении земной атмосферы.

Полученные из общей формулы (6) и приводимые ниже выражения для  $g^2$  отдельных типов молекул в большинстве случаев публикуются впервые. В эти формулы не входят инвариантные величины направляющих косинусов главных осей эллипсоидов поляризуемостей связей; они содержат только тригонометрические функции структурных углов между связями молекулы, инвариантные при преобразованиях координат. В этом состоит основная новизна предлагаемого здесь метода составления уравнений для электрооптической задачи молекулярной оптики (об электрооптической задаче в спектроскопии комбинационного рассеяния света см. в [1]). О новом подходе в решении обратной задачи и вычислении ЭОП  $\alpha_a^{(m)}$  будет сказано ниже.

### Двухатомные молекулы

Молекулы типа  $X_2$  или  $XY$  имеют одну химическую связь, поэтому выражения для инвариантов  $b$  и  $g^2$  выглядят для этих молекул тривиально:

$$b(X_2; XY) = a_1 + 2a_2, \quad (8)$$

$$g^2(X_2, XY) = (a_1 - a_2)^2. \quad (9)$$

Здесь учтено то обстоятельство, что «электронное облако отдельной связи — двухатомной молекулы — всегда обладает аксиальной симметрией независимо от природы связи» [18, с. 92]. Поэтому для таких молекул  $\alpha_2 = \alpha_3$  (в эллипсоиде поляризуемости связи  $\alpha_1$  выбирается всегда вдоль связи).

Рассчитанные значения поляризуемостей химических связей некоторых молекул

| Молекула                      | $b_{\text{эксп}}, \text{Å}^3$ | $g^2_{\text{эксп}}, \text{Å}^6$ | Поляризуемости связей, $\text{Å}^3$   |
|-------------------------------|-------------------------------|---------------------------------|---|
| H <sub>2</sub>                | 2,301 [19]                    | 0,098 [4]                       | $\alpha_1(\text{H—H}) = 0,976$ ; $\alpha_2(\text{H—H}) = 0,663$                       |
| D <sub>2</sub>                | 2,40 [19]                     | 0,09 [4]                        | $\alpha_1(\text{D—D}) = 1,00$ ; $\alpha_2(\text{D—D}) = 0,70$                         |
| N <sub>2</sub>                | 5,220 [19]                    | 0,48 [4]                        | $\alpha_1(\text{N}\equiv\text{N}) = 2,20$ ; $\alpha_2(\text{N}\equiv\text{N}) = 1,51$ |
| O <sub>2</sub>                | 4,713 [19]                    | 0,712 [4]                       | $\alpha_1(\text{O=O}) = 2,134$ ; $\alpha_2(\text{O=O}) = 1,290$                       |
| Cl <sub>2</sub>               | 13,83 [19]                    | 6,75 [4]                        | $\alpha_1(\text{Cl—Cl}) = 6,34$ ; $\alpha_2(\text{Cl—Cl}) = 3,74$                     |
| CO                            | 5,85 [19]                     | 0,28 [4]                        | $\alpha_1(\text{C=O}) = 2,30$ ; $\alpha_2(\text{C=O}) = 1,77$                         |
| NO                            | 5,10 [19]                     | 0,712 [4]                       | $\alpha_1(\text{N=O}) = 2,26$ ; $\alpha_2(\text{N=O}) = 1,42$                         |
| HCl                           | 7,74 [19]                     | 0,55 [3]                        | $\alpha_1(\text{H—Cl}) = 3,07$ ; $\alpha_2(\text{H—Cl}) = 2,33$                       |
| HBr                           | 10,56 [19]                    | 0,83 [3]                        | $\alpha_1(\text{H—Br}) = 4,13$ ; $\alpha_2(\text{H—Br}) = 3,22$                       |
| HI                            | 15,69 [19]                    | 2,82 [3]                        | $\alpha_1(\text{H—I}) = 6,35$ ; $\alpha_2(\text{H—I}) = 4,67$                         |
| H <sub>2</sub> O              | 4,365 [19]                    | 0,14 [4]                        | $\alpha_1(\text{O—H}) = 0,965$ ; $\alpha_2(\text{O—H}) = 0,622$                       |
| H <sub>2</sub> S              | 11,01 [19]                    | 0,144 [4]                       | $\alpha_1(\text{S—H}) = 2,09$ ; $\alpha_2(\text{S—H}) = 2,51$                         |
| NH <sub>3</sub>               | 6,78 [3]                      | 0,058 [3]                       | $\alpha_1(\text{N—H}) = 0,94$ ; $\alpha_2(\text{N—H}) = 0,66$                         |
| PCl <sub>3</sub>              | 30,12 [3]                     | 1,82 [3]                        | $\alpha_1(\text{P—Cl}) = 5,06$ ; $\alpha_2(\text{P—Cl}) = 2,49$                       |
| AsCl <sub>3</sub>             | 32,44 [3]                     | 0,689 [3]                       | $\alpha_1(\text{As—Cl}) = 4,42$ ; $\alpha_2(\text{As—Cl}) = 3,19$                     |
| BCl <sub>3</sub>              | 23,97 [3]                     | 9,00 [3]                        | $\alpha_1(\text{B—Cl}) = 4,00$ ; $\alpha_2(\text{B—Cl}) = 2,00$                       |
| BBr <sub>3</sub>              | 34,14 [3]                     | 26,01 [3]                       | $\alpha_1(\text{B—Br}) = 6,06$ ; $\alpha_2(\text{B—Br}) = 2,66$                       |
| NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>  | 11,90 [3]                     | 5,954 [3]                       | $\alpha_1(\text{N=O}) = 2,41$ ; $\alpha_2(\text{N=O}) = 0,78$                         |
| CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> | 12,02 [3]                     | 2,372 [3]                       | $\alpha_1(\text{C=O}) = 2,02$ ; $\alpha_2(\text{C=O}) = 0,99$                         |
| CHF <sub>3</sub>              | 8,31 [3]                      | 0,084 [4]                       | $\alpha_1(\text{C—F}) = 0,74$ ; $\alpha_2(\text{C—F}) = 0,70$                         |
| CH <sub>3</sub> F             | 7,80 [3]                      | 0,09 [4]                        | $\alpha_1(\text{C—H}) = 0,80$ ; $\alpha_2(\text{C—H}) = 0,54$                         |
| CHCl <sub>3</sub>             | 25,30 [3]                     | 2,89 [3]                        | $\alpha_1(\text{C—Cl}) = 3,82$ ; $\alpha_2(\text{C—Cl}) = 1,98$                       |
| CH <sub>3</sub> Cl            | 13,70 [3]                     | 2,56 [4]                        | $\alpha_1(\text{C—H}) = 0,81$ ; $\alpha_2(\text{C—H}) = 0,58$                         |
| CHI <sub>3</sub>              | 51,60 [3]                     | 3,80 [3]                        | $\alpha_1(\text{C—I}) = 6,19$ ; $\alpha_2(\text{C—I}) = 5,20$                         |
| CH <sub>3</sub> I             | 22,0 [3]                      | 3,72 [3]                        | $\alpha_1(\text{C—H}) = 1,16$ ; $\alpha_2(\text{C—H}) = 0,32$                         |

Решая уравнения (8) и (9) относительно  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$ , находим:

$$\alpha_1 = \frac{1}{3}(b + 2g), \quad \alpha_2 = \alpha_3 = \frac{1}{3}(b - g). \quad (10)$$

В таблице приведены ЭОП для некоторых двухатомных молекул, входящих в состав атмосферных газов.

### Трехатомные молекулы

При рассмотрении молекул типа  $YXZ$  ограничимся случаем аксиально симметричных связей  $XY$  и  $XZ$ . Для нелинейной молекулы  $YXZ$  из (4) и (6) находим:

$$b(YXZ) = \alpha_1(XY) + 2\alpha_2(XY) + \alpha_1(XZ) + 2\alpha_2(XZ); \quad (11)$$

$$g^2(YXZ)_{\text{нелин}} = [g(XY) + g(XZ)]^2 - 3g(XY)g(XZ)(1 - \cos^2\varphi), \quad (12)$$

где  $\varphi$  структурный угол молекулы. Здесь введены обозначения

$$g(XY) = \alpha_1(XY) - \alpha_2(XY), \quad g(XZ) = \alpha_1(XZ) - \alpha_2(XZ) \quad (13)$$

для анизотропии поляризуемости связей молекулы.

К нелинейным трехатомным молекулам типа  $YXZ$ , имеющим симметрию  $C_s$ , относятся молекулы  $HNO$  и  $FNO$  [19, с. 214]. В случае линейных молекул  $YXZ$  ( $HCN$ ,  $FCN$ ,  $CICN$ ,  $OCS$ )  $\varphi = 180^\circ$  и выражение (12) принимает вид

$$g^2(YXZ)_{\text{лин}} = [g(XY) + g(XZ)]^2, \quad (14)$$

то есть анизотропия линейных трехатомных молекул, имеющих симметрию  $C_s$ , складывается из анизотропий связей.

Частным случаем трехатомных молекул являются молекулы типа  $XY_2$ , причем для нелинейных молекул ( $H_2O$ ,  $Cl_2O$ ,  $H_2S$ )

$$b(XY_2) = 2(\alpha_1 + 2\alpha_2); \quad (15)$$

$$g^2(XY_2)_{\text{нелин}} = (\alpha_1 - \alpha_2)^2(1 + 3\cos^2\varphi), \quad (16)$$

а для линейных ( $CO_2$ ,  $CS_2$ ,  $CN_2$ )

$$g^2(XY_2)_{\text{лин}} = 4(\alpha_1 - \alpha_2)^2. \quad (17)$$

Здесь  $\alpha_1 - \alpha_2 = g(XY)$  — анизотропия поляризуемости одной из эквивалентных связей молекулы. Формулы (15)–(17) справедливы для случая, когда  $\alpha_3 = \alpha_2$ .

Молекула закиси азота  $N_2O$  является линейной, анизотропия ее поляризуемости описывается модифицированной формулой (14)

Некоторые примеры расчетов ЭОП для трехатомных молекул приведены в таблице.

### Молекулы типа $XY_3$

Две модификации молекул этого типа: пирамидальные ( $NH_3$ ,  $PF_3$ ,  $PCl_3$ ,  $AsCl_3$ ) и плоские ( $BCl_3$ ,  $BBr_3$ ,  $NO_3^-$ ,  $CO_3^{2-}$ ) — описываются формулами

$$b(XY_3) = 3(\alpha_1 + 2\alpha_2), \quad (19)$$

$$g^2(XY_3) = 9(\alpha_1 - \alpha_2)^2 \cos^2\varphi, \quad (20)$$

где в плоском случае ( $\varphi = 120^\circ$ ) последнее выражение принимает вид

$$g^2(XY_3)_{\text{плоск}} = \frac{9}{4}(\alpha_1 - \alpha_2)^2. \quad (21)$$

### Молекулы типа $XY_4$

Соотношения для инвариантов молекул этого типа

$$b(XY_4) = 4(\alpha_1 + 2\alpha_2), \quad (22)$$

$$g^2(XY_4) = 2(\alpha_1 - \alpha_2)^2(9\cos^2\varphi - 1) \quad (23)$$

не позволяют вычислить оба параметра  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$ , так как для тетраэдрического угла  $\cos^2\varphi = 1/9$   $g^2(XY_4) = 0$ , что соответствует известному факту равенства нулю анизотропии поляризуемости молекул, имеющих симметрию  $T_d$ . Поэтому для вычисления ЭОП таких  $\sigma$ -связей, как, например, C—H или C—Cl, необходимо привлекать опытные данные как исходных тетраэдрических молекул  $CH_4$  и  $CCl_4$ , так и пирамидальных молекул  $CHCl_3$  и  $CH_3Cl$ , имеющих симметрию  $C_{3v}$ . К рассмотрению этих молекул мы и переходим.

### Молекулы типа $XYZ_3$

Молекулы данного типа получаются путем замещения в молекуле  $XY_4$  трех атомов  $Y$ , находящихся в вершинах тетраэдра, атомами  $Z$ , в результате чего пирамидальная структура молекулы сохраняется, но происходит понижение симметрии, и анизотропия поляризуемости такой молекулы  $g^2(XYZ_3) \neq 0$ .

Все связи молекул этого типа являются  $\sigma$ -связями, и в решении обратной электрооптической задачи появляется возможность рассматривать одновременно пары гомологически родственных молекул ( $CHF_3$  и  $CH_3F$ ;  $CHCl_3$  и  $CH_3Cl$ ;  $CHBr_3$  и  $CH_3Br$ ;  $CHI_3$  и  $CH_3I$ ), имеющих связи двух одинаковых типов:  $X—Y$  и  $X—Z$ . При этом для каждой из молекул в данной паре имеются две измеряемые величины:  $b_1$ ,  $g_1^2$  и  $b_2$ ,  $g_2^2$  соответственно. Поэтому мы можем составить четыре уравнения обратной задачи и вычислить четыре ЭОП:  $\alpha_1(X—Y)$ ,  $\alpha_2(X—Y)$ ,  $\alpha_1(X—Z)$ ,  $\alpha_2(X—Z)$ , то есть решить обратную задачу для данного типа молекул полностью, при условии, конечно, что постулат переносимости параметров одних родственных молекул в другие, лежащий в основе аддитивной схемы молекулярной оптики, выполняется.

На примере перечисленных молекул мы не только проверим выполнимость данного постулата, но и разовьем новый подход в решении обратной задачи, обеспечивающий надежность и достоверность получаемых в результате решения значений ЭОП. Предварительно введем некоторые обозначения ради удобства записи уравнений обратной задачи.

Для всех рассматриваемых молекул  $XYZ_3$  атом  $X$  есть атом углерода  $C$ , находящийся внутри пирамиды. Для молекулы  $CHHal_3$  атом  $Y$  есть атом водорода  $H$ , атом  $Z$  — галоида. Для молекулы  $CHalH_3$ , наоборот,  $Y$  совпадает с атомом галоида, а  $Z$  есть атом  $H$ . Структурные углы в молекулах обозначим так:

$$\begin{aligned}\varphi(HalCHal) &= \varphi_1^{(1)}, \quad \varphi(HalCH) = \varphi_2^{(1)}, \\ \varphi(HCH) &= \varphi_1^{(2)}, \quad \varphi(HCHal) = \varphi_2^{(2)}.\end{aligned}$$

Поляризуемости связей:

$$\begin{aligned}\alpha_1(C—Hal) &= \alpha_1, \quad \alpha_2(C—Hal) = \alpha_2, \\ \alpha_1(C—H) &= \beta_1, \quad \alpha_2(C—H) = \beta_2.\end{aligned}$$

Для молекулы  $CHHal_3$  инварианты обозначим  $b_1$  и  $g_1^2$ , для молекулы  $CHalH_3$  — соответственно  $b_2$  и  $g_2^2$ .

В этих обозначениях получаем следующие четыре уравнения:

$$b_1 = 3(\alpha_1 + 2\alpha_2) + \beta_1 + 2\beta_2, \quad (24)$$

$$b_2 = 3(\beta_1 + 2\beta_2) + \alpha_1 + 2\alpha_2, \quad (25)$$

$$g_1^2 = (\beta_1 - \beta_2)^2 + 9(\alpha_1 - \alpha_2)^2 \cos^2 \varphi_1^{(1)} + 3(\alpha_1 - \alpha_2)(\beta_1 - \beta_2)(3\cos^2 \varphi_2^{(1)} - 1), \quad (26)$$

$$g_2^2 = (\alpha_1 - \alpha_2)^2 + 9(\beta_1 - \beta_2)^2 \cos^2 \varphi_1^{(2)} + 3(\beta_1 - \beta_2)(\alpha_1 - \alpha_2)(3\cos^2 \varphi_2^{(2)} - 1), \quad (27)$$

которых, в принципе, достаточно для вычисления четырех неизвестных параметров  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$ ,  $\beta_1$ ,  $\beta_2$ .

Учитывая нелинейность двух последних уравнений, их необходимо предварительно несколько упростить для того, чтобы можно было полученную систему уравнений решить аналитически. В связи с этим следует иметь в виду, что все структурные углы, входящие в (26), (27), «ведут свое происхождение» от тетраэдрического угла и поэтому они довольно близки по величине между собой во всех рассматриваемых молекулах [20–22]. Например, в молекуле хлороформа  $CHCl_3$  угол  $\varphi_1^{(1)} = \varphi(CClCl) = 110,4^\circ$ , а в молекуле метилхлорида  $CClH_3$  угол  $\varphi_1^{(2)} = \varphi(HCH) = 110,5^\circ$ . Аналогичная картина наблюдается и для других молекул. Поэтому с хорошей степенью точности можно положить:

$$\varphi_1^{(1)} = \varphi_1^{(2)} = \varphi_1; \quad \varphi_2^{(1)} = \varphi_2^{(2)} = \varphi_2. \quad (28)$$

Используя приближение (28), из уравнений (26) и (27) нетрудно получить следующие соотношения:

$$(A + 1) [(\alpha_1 - \alpha_2)^2 + (\beta_1 - \beta_2)^2] + 2B (\alpha_1 - \alpha_2) (\beta_1 - \beta_2) = g_1^2 + g_2^2, \quad (29)$$

$$(A - 1) [(\alpha_1 - \alpha_2)^2 - (\beta_1 - \beta_2)^2] = g_1^2 - g_2^2, \quad (30)$$

которые дополняются уравнениями (24) и (25), взятыми без изменений. Система уравнений (24), (25) и (29), (30) решается точно, без дальнейших приближений:

$$\begin{aligned} \alpha_1 &= \frac{1}{24} (3b_1 - b_2 + 16C_1), \\ \alpha_2 &= \frac{1}{24} (3b_1 - b_2 - 8C_1), \\ \beta_1 &= \frac{1}{24} (3b_2 - b_1 + 16C_2), \\ \beta_2 &= \frac{1}{24} (3b_2 - b_1 - 8C_2). \end{aligned} \quad (31)$$

Здесь введены следующие обозначения:

$$\begin{aligned} A &= 9\cos^2 \varphi_1, \quad B = 3(\cos^2 \varphi_2 - 1), \quad D = \frac{2B}{A + 1}, \\ C_1 &= \sqrt{C_2^2 + Q}, \quad C_2 = \sqrt{\frac{P}{2} - \sqrt{\left(\frac{P}{2}\right)^2 - Q}}, \\ P &= \frac{4(P - Q) + D^2 Q}{4 - D^2}, \quad q = \frac{(P - Q)^2}{4 - D^2}, \\ P &= \frac{g_1^2 + g_2^2}{A + 1}, \quad Q = \frac{g_1^2 - g_2^2}{A - 1}. \end{aligned} \quad (32)$$

В полученных соотношениях (31)–(32) нами опущены лишние корни, появляющиеся при решении биквадратного уравнения относительно разности  $\beta_1 - \beta_2$ . Эти корни дают при расчетах физически бессмысленные результаты для ЭОП – мнимые и отрицательные значения для поляризуемостей связей.

Однако, как показывают конкретные расчеты, и в оставленных в (31) корнях могут появиться не имеющие физического смысла результаты. Это связано с тем, что используемые при расчетах ЭОП в качестве опытных данных значения инвариантов  $g_1^2$  для молекулы  $\text{CHHal}_3$  и  $g_2^2$  для молекулы  $\text{CHalH}_3$  могут оказаться противоречащими друг другу.

В качестве примера, подтверждающего это не совсем обычное утверждение, рассмотрим пару молекул  $\text{CHCl}_3$  и  $\text{CH}_3\text{Cl}$ . Экспериментальные значения  $b_1(\text{CHCl}_3) = 25,30 \text{ \AA}^3$ ;  $b_2(\text{CH}_3\text{Cl}) = 13,70 \text{ \AA}^3$  [3, с. 49]. Значения структурных углов [22]:  $\varphi_1(\text{CHCl}_3) = 110,4^\circ$ ;  $\varphi_2(\text{CHCl}_3) = 108,6^\circ$ ;  $\varphi_1(\text{CH}_3\text{Cl}) = 110,5^\circ$ ;  $\varphi_2(\text{CH}_3\text{Cl}) = 108^\circ$ . Определяя величины  $A$  и  $B$ , входящие в (32), в виде средних

$$\begin{aligned} A &= \frac{1}{2} [A(\text{CHHal}_3) + A(\text{CHalH}_3)]; \\ B &= \frac{1}{2} [B(\text{CHHal}_3) + B(\text{CHalH}_3)], \end{aligned}$$

находим по указанным данным:  $A = 1,0994$ ;  $B = -2,0859$ . Что касается величин  $g_1^2$  и  $g_2^2$ , то для молекул  $\text{CHCl}_3$  в справочнике [4] приводится полтора десятка различных значений, а для молекулы  $\text{CH}_3\text{Cl}$  – девять. Кроме того, целый ряд значений инвариантов  $g_1^2$  и  $g_2^2$  может быть получен по формуле (2) на основании экспериментальных значений [3] главных поляризуемостей этих молекул.

Казалось бы, в такой ситуации у нас имеется почти неограниченный выбор пары значений  $g_1^2$  и  $g_2^2$  для расчета по формулам (31)–(32). В действительности это не так.

Возьмем, скажем, значения  $g_1^2(\text{CHCl}_3) = 7,585$ ;  $g_2^2(\text{CH}_3\text{Cl}) = 2,427 \text{ \AA}^6$ , которые приведены в [4, с. 30, 34] по данным работы [23] для измерений на длине волны 514 нм для обеих молекул. В этом



случае величина  $\sqrt{\left(\frac{p}{2}\right)^2 - q}$  в (32) становится мнимой, а вследствие этого теряют физический смысл и поляризуемости связей в (31). Если же использовать значения  $g_1^2 = 5,43$  и  $g_2^2 = 2,43 \text{ \AA}^6$ , которые получаются по формуле (2) на основе данных [3, табл. 2.2] для молекулярных поляризуемостей  $a_p$ , то мнимые величины исчезают, но становятся отрицательными поляризуемостями связей  $\alpha_2$  и  $\beta_2$  что тоже не имеет физического смысла.

В чем причина этих обескураживающих, на первый взгляд, результатов? Причина заключается в том, что использованные значения  $g_1^2$  и  $g_2^2$  являются взаимно исключаящими. Действительно, высказанные выше соображения по поводу углов, входящих в уравнения (26), (27), показывают, что если бы все структурные углы в рассматриваемых пирамидальных молекулах были точно тетраэдрическими, то инварианты  $g_1^2$  и  $g_2^2$  в этих уравнениях были бы равны между собой:

$$g_{1T}^2 = g_{2T}^2 = [(\alpha_1 - \alpha_2) - (\beta_1 - \beta_2)]^2 \quad (33)$$

(поскольку  $\cos^2 \varphi_T = 1/9$ ). Однако вследствие малых отклонений структурных углов от тетраэдрического значения  $109^\circ 28'$  в действительности  $g_1^2$  и  $g_2^2$  отличаются друг от друга, но это отличие должно быть весьма незначительным.

В рассмотренном примере величины  $g_1^2$  и  $g_2^2$  отличаются значительно, поэтому уравнения (26) и (27) либо перестают быть совместными (мнимые решения), либо дают физически неприемлемые (отрицательные) результаты. Таким образом, при решении обратной задачи для пирамидальных молекул типа  $XYZ_3$  среди приводимых в литературе данных для  $g_1^2$  и  $g_2^2$  необходимо выбрать очень близкие друг к другу значения этих величин. В такой процедуре выбора уже сформулирован критерий оценки достоверности экспериментальных данных для инварианта  $g^2$  молекул этого типа.

Заметим, что подобной проблемы выбора не возникает для инварианта  $b$ . Это связано с тем, что он определяется по рефракции вещества, которая, во-первых, и в газовой, и в жидкой фазах измеряется с очень высокой точностью, а во-вторых, при фазовом переходе рефракция практически всех веществ изменяется незначительно.

Почему же в литературе нет однозначных данных для инварианта  $g^2$ ? Как уже отмечалось, измерить непосредственно молекулярную анизотропию  $g^2$  невозможно. Измеряют степень деполяризации рэлеевского рассеяния света Дили константу Керра  $K$ . Последние выражаются через инвариант  $g^2$ , но строгая зависимость между  $\Delta$  и  $g^2$  или  $K$  и  $g^2$  известна только для газов. Причем в случае полярных молекул, как говорилось выше, константа статического эффекта Керра  $K_{\text{стат}}$  зависит не только от  $g^2$ , но и от дипольного момента молекулы  $\mu_0$ . Поэтому ошибки в измерении  $\mu_0$  вносят существенные ошибки в расчетные значения  $g^2$  уже в газах. Тем более ненадежными становятся данные по расчету  $g^2$ , когда значения  $\Delta$  и  $K$  измеряются в жидкостях или растворах, как это делается для большинства веществ.

В условиях, когда данные для  $g^2$ , приводимые многими авторами, недостоверны, решение обратной электрооптической задачи на основе уравнений, представленных в настоящей статье, может служить единственным критерием выбора достоверных данных этого инварианта. Такой критерий состоит в получении расчетных значений ЭОП, не противоречащих физическому смыслу этих параметров.

В таблице приведены результаты расчета ЭОП для пирамидальных молекул  $\text{CHF}_3 - \text{CH}_3\text{F}$ ;  $\text{CHCl}_3 - \text{CHCl}$ ;  $\text{CHI}_3 - \text{CH}_3\text{I}$ . Что касается пары молекул  $\text{CHBr}_3 - \text{CH}_3\text{Br}$ , входящих в рассматриваемый ряд, то для них, видимо, недостаточно точно определены структурные углы  $\varphi_1$  и  $\varphi_2$  [22]. Дело в том, что параметр  $D$  в (32) для этой пары молекул по величине выпадает из ряда значений этого параметра для указанных пар молекул. Поскольку результаты расчета ЭОП очень чувствительны к этому параметру, они в такой ситуации становятся для бромсодержащих молекул мало надежными, и мы их не приводим.

При выводе уравнений (24)–(27) мы считали, что поляризуемости С–Н связи (то есть  $\beta_1$  и  $\beta_2 = \beta_3$ ), а также связи С–Hal (то есть  $\alpha_1$  и  $\alpha_2 = \alpha_3$ ) остаются одинаковыми в обеих молекулах каждой рассматриваемой пары  $\text{CHHal}_3 - \text{CH}_3\text{Hal}$ . Вместе с тем, как видно из таблицы, поляризуемости С–Н связи сравнительно плавно изменяются в рассматриваемом гомологическом ряду молекул, то есть при переходе от фторзамещенных к йодозамещенным метана. Этот результат становится понятным, если учесть, что внутримолекулярные взаимодействия деформируют С–Н связь по-разному, в зависимости от окружения этой связи в данной молекуле.

### Молекулы типа $XYZ_3V$

Для расчета по общим формулам (4) и (6) инвариантов  $b$  и  $g^2$  примем следующую нумерацию связей: три эквивалентные связи  $X-Z$  будем нумеровать индексом  $m = 1, 2, 3$ ; связи  $X-Y$  припишем номер  $m = 4$ ; связи  $Y-V$  – номер  $m = 5$ . Для поляризуемостей связей удобно ввести следующие обозначения:

$$\alpha_1^{(1)} = \alpha_1^{(2)} = \alpha_1^{(3)} = \alpha_1; \quad \alpha_2^{(1)} = \alpha_2^{(2)} = \alpha_2^{(3)} = \alpha_2; \\ \alpha_1^{(4)} = \beta_1; \quad \alpha_2^{(4)} = \alpha_3^{(4)} = \beta_2; \quad \alpha_1^{(5)} = \gamma_1; \quad \alpha_2^{(5)} = \alpha_3^{(5)} = \gamma_2. \quad (34)$$

Углы обозначим соответственно

$$\varphi^{(1,2)} = \varphi^{(1,3)} = \varphi^{(2,3)} = \varphi_1; \quad \varphi^{(1,4)} = \varphi^{(2,4)} = \varphi^{(3,4)} = \varphi_2; \\ \varphi^{(4,5)} = \varphi_3; \quad \varphi^{(1,5)} = \varphi^{(2,5)} = \varphi_4; \quad \varphi^{(3,5)} = \varphi_5. \quad (35)$$

В этих обозначениях находим

$$b(XYZ_3V) = 3(\alpha_1 + 2\alpha_2) + (\beta_1 + 2\beta_2) + (\gamma_1 + 2\gamma_2), \quad (36)$$

$$g^2(XYZ_3V) = 9(\alpha_1 - \alpha_2)^2 \cos^2 \varphi_1 + 3(\alpha_1 - \alpha_2)(\beta_1 - \beta_2)(3\cos^2 \varphi_2 - 1) + \\ + 3(\alpha_1 - \alpha_2)(\gamma_1 - \gamma_2)(2\cos^2 \varphi_4 + \cos^2 \varphi_5 - 1) + \\ + (\beta_1 - \beta_2)(\gamma_1 - \gamma_2)(3\cos^2 \varphi_3 - 1) + (\beta_1 - \beta_2)^2 + (\gamma_1 - \gamma_2)^2. \quad (37)$$

В качестве примера молекул симметрии  $C_s$  рассмотрим молекулу метилового спирта  $CH_3OH$ . Плоскость симметрии проходит через связи  $C-O$  ( $m = 4$ ),  $O-H$  ( $m = 5$ ) и одну из эквивалентных связей  $C-H$  ( $m = 3$ ). Структурные углы [21, с. 426]:  $\varphi_1 = \varphi(HCH) = 109,3^\circ$ ;  $\varphi_2 = \varphi(HCO) = 111^\circ 52'$ ;  $\varphi_3 = \varphi(COH) = 108^\circ 52'$ . Следовательно, с точностью до трех градусов можно считать связи  $O-H$  и  $C-H$  ( $m = 3$ ) параллельными, то есть  $\varphi_5 = 0$ . Угол между связью  $O-H$  и одной из связей  $C-H$  ( $m = 1, 2$ ) находим как угол между скрещивающимися прямыми:  $\varphi_4 = 180^\circ - \varphi_1 = 70,7^\circ$ .

При этих условиях уравнение (37) несколько упрощается и его можно рассматривать как квадратное уравнение для параметра  $\beta_1 - \beta_2 = \alpha_1(C-O) - \alpha_2(C-O)$ :

$$(\beta_1 - \beta_2)^2 + [3(\alpha_1 - \alpha_2)(3\cos^2 \varphi_2 - 1) + (\gamma_1 - \gamma_2)(3\cos^2 \varphi_3 - 1)](\beta_1 - \beta_2) + \\ + [9(\alpha_1 - \alpha_2)^2 + 6(\alpha_1 - \alpha_2)(\gamma_1 - \gamma_2)]\cos^2 \varphi_1 + (\gamma_1 - \gamma_2)^2 - g_{\text{экср}}^2 = 0, \quad (38)$$

которое совместно с уравнением (36) позволяет найти поляризуемости  $C-O$  связи, если поляризуемости  $C-H$  и  $O-H$  связей считать известными. Для связи  $C-H$  примем значения ЭОП из так называемой схемы Ботореля [3, с. 89]:  $\alpha_1 = \alpha_1(C-H) = 0,81$ ;  $\alpha_2 = \alpha_2(C-H) = 0,59 \text{ \AA}^3$ , которые практически совпадают как со значениями схемы Вукса [15], так и с вычисленными нами значениями (см. таблицу) этих поляризуемостей для пары молекул  $CHCl_3-CH_3Cl$  (металльная группа  $CH_3$  входит и в молекулу метилхлорида  $CH_3Cl$ , и в молекулу метанола  $CH_3OH$ ). Поляризуемости  $O-H$  связи были определены Ле Февром [3, с. 97] непосредственно для метанола:  $\gamma_1 = \alpha_1(O-H) = 0,95$ ;  $\gamma_2 = \alpha_2(O-H) = 0,49 \text{ \AA}^3$ .

Экспериментальные значения инвариантов  $b_{\text{экср}}$  равны  $9,68 \text{ \AA}^3$  [6, с. 52] (по измерению рефракции в газовой фазе) и  $g_{\text{экср}}^2 = 0,38 \text{ \AA}^6$  (по лазерным измерениям оптической константы Керра [24] и степени деполаризации рэлеевского рассеяния света в газовой фазе [15]). По этим данным находим  $\beta_1 = \alpha_1(C-O) = 1,108$ ;  $\beta_2 = \alpha_2(C-O) = 0,336 \text{ \AA}^3$ . Полученные нами значения ЭОП для  $C-O$  связи в молекуле метанола сравнительно близки к значениям, приведенным в монографии Вукса [15, с. 52], рассчитанным для этой же молекулы:  $\beta_1 = 1,31$ ;  $\beta_2 = 0,21 \text{ \AA}^3$ .

Следует отметить, что молекула метанола  $CH_3OH$  дает прекрасную иллюстрацию сделанному выше утверждению о том, что получаемые при решении обратной задачи молекулярной оптики значения  $a_p$  главных поляризуемостей полярных молекул нередко оказываются мало надежными. Действительно, рассчитанные Стюартом [7] значения  $a_1 = 4,0$ ;  $a_2 = 2,56$ ;  $a_3 = 3,14 \text{ \AA}^3$  дают по формулам (1)–(2) хорошее согласие с экспериментом для инварианта  $b(b_{\text{расч}} = 9,70 \text{ \AA}^3)$ , но явно противоречащее опыту значение  $g_{\text{расч}}^2 = 1,575 \text{ \AA}^6$ , которое почти в пять раз превышает приведенное выше экспериментальное значение [15, 24]. Это противоречие известно в литературе: стюартовские значения поляризуемостей молекулы метанола не приведены ни в обзоре Ле Февра [17], ни в монографии Верещагина [3], где собраны наиболее полные данные по эллипсоидам молекулярных поляризуемостей. Характерно, что Вукс [15], делая предположение об аксиальной симметрии тензора  $a_{uv}$ :  $a_1 = 3,69$ ;  $a_2 = a_3 = 3,06 \text{ \AA}^3$ , получает значение  $g^2 = 0,397 \text{ \AA}^6$ , близкое к экспериментальному значению. Однако это противоречит типу симметрии  $C_s$ , при которой все три поляризуемости молекулы должны быть различными.

Главные значения  $a_p$  тензора поляризуемости молекулы  $a_{uv}$  могут быть рассчитаны на основе валентно-оптической теории, если известны все ЭОП химических связей молекул. Но для этого необходимо предварительно определить систему координат, в которой диагонализуется тензор  $a_{uv}$ , а затем

вычислить все направляющие косинусы углов между осями этой системы координат и осями эллипсоидов поляризуемостей всех связей молекулы.

В заключение отметим, что аналитический расчет ЭОП в рамках валентно-оптической теории ограничен небольшим числом случаев  $\sigma$ -связей достаточно простых молекул. Однако практически неограниченными являются возможности машинной обработки системы уравнений (4) и (6), содержащих в качестве неизвестных параметров вычисляемые ЭОП. Большой опыт в этом плане накоплен в решении задач квантовой химии с помощью ЭВМ, когда варьируются неизвестные коэффициенты при базисных орбитах, определяющих вид волновой функции рассматриваемой квантовой системы. В принципе таким же путем может вестись и машинный расчет неизвестных ЭОП, которые являются фундаментальными характеристиками электрического строения молекул и электрооптических явлений в оптике и спектроскопии.

1. Боков О. Г. // Оптика атмосферы. 1990. Т. 3. № 9. С. 899–914.
2. Осипов О. А., Минкин В. И., Гарновский А. Д. Справочник по дипольным моментам. М.: Высшая школа. 1971. 414 с.
3. Верещагин А. Н. Поляризуемость молекул. М.: Наука, 1980. 177 с.
4. Верещагин А. Н. Характеристики анизотропии поляризуемости молекул. М.: Наука, 1982. 308 с.
5. Боков О. Г. // Оптика атмосферы. 1989. Т. 2. № 12. С. 1235–1247.
6. Волькенштейн М. В. Молекулярная оптика. М.–Л.: ГИТТЛ, 1951. 744 с.
7. Стюарт Г. Структура молекул. Харьков: Гостехиздат, 1937. 392 с.
8. Stogryn D. E., Stogryn A. P. // Molec. Phys. 1966. V. 11. № 11. P. 371–393.
9. Stuart H. A. Die Structure des freien Moleküls. Berlin–Göttingen–Heidelberg: Springer Verlag, 1952. 600 s.
10. Иоффе Б. В. Рефрактометрические методы химии. Л.: Химия, 1974. 400 с.
11. Stuart H., Volkmann H. // Zs. f. phys. Chem. 1931. B. 17. S. 429.
12. Боков О. Г. // Оптика и спектроскопия. 1980. Т. 49. № 1. С. 133–140.
13. Боков О. Г. // Журн. физич. химии. 1982. Т. 56. № 10. С. 2544–2547.
14. Боков О. Г., Сидоров Н. К. // Физика жидкого состояния. 1986. Вып. 14. С. 32–40. 1987. Вып. 15. С. 67–75.
15. Вукс М. Ф. Рассеяние света в газах, жидкостях и растворах. Л.: Изд. ЛГУ, 1977. 320 с.
16. Smith R. P., Mortensen E. M. // J. Chem. Phys. 1960. V. 32. № 2. P. 502–511.
17. Le Fèvre R. J. W. // Adv. Phys. Org. Chem. 1965. V. 3. P. 1–90.
18. Волькенштейн М. В., Ельяшевич М. А., Степанов Б. И. Колебания молекул. М.–Л.: ГИТТЛ, 1949. Т. 2. 440 с.
19. Радциг А. А., Смирнов Б. М. Справочник по атомной и молекулярной физике. М.: Атомиздат, 1980. 240 с.
20. Волькенштейн М. В. Строение и физические свойства молекул. М.–Л.: Изд. АН СССР, 1955. 638 с.
21. Свердлов Л. М., Ковнер М. А., Крайнов Е. П. Колебательные спектры многоатомных молекул. М.: Наука, 1970. 560 с.
22. Гиллеспи Р. Геометрия молекул. М.: Мир, 1975. 278 с.
23. Bogaard M. P., Buckingham A. D., Pierens R. K., White A. H. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. Pt. I. 1978. V. 74. № 12. P. 3008–3015.
24. Bridge N. J., Buckingham A. D. // Proc. Roy. Soc. (London) A. 1966. V. 295. № 1442. P. 334–349.

Саратовский сельхозинститут им. Н.И. Вавилова  
Саратовский госуниверситет им. Н.Г. Чернышевского

Поступила в редакцию  
15 апреля 1991 г.

#### O. G. Bokov, N. K. Sidorov. **Electrooptical Parameters of Molecules: Chemical Bonds Polarizabilities.**

A review of the methods for solving the inverse electrooptical problem of the molecular optics is presented. The nature of the ambiguity in the semiempirical determination of the main values of the molecular polarizability tensor are analyzed and the necessity of solving the inverse problem based on the use of the valence-optical (VO) theory is shown. Based on the invariant expression for the molecular polarizability anisotropy (Bokov O. G. // Atmospheric Optics, 1990, v. 3, № 9, pp. 899–914) invariant equations are derived for calculating the electrooptical parameters (EOP), i. e., of the chemical bonds polarizabilities of two to six-atomic molecules. EOP of twenty five molecules occurring in the atmosphere as its main components or pollutants have been calculated.