

ELEKTROOPTYCZNY EFEKT KERRA W CHEMII

ELECTROOPTIC KERR EFFECT IN CHEMISTRY

**Oleg Prezhdo¹, Karol Olan², Walentyna Zubkova²,
Wiktor Preżdo²**

¹ *Department of Chemistry, University of Rochester, Rochester, NY 14627-0216*

² *Instytut Chemii, Wydział Matematyczno-Przyrodniczy,*

Uniwersytet Humanistyczno-Przyrodniczy Jana Kochanowskiego w Kielcach,

ul. Świętokrzyska 15 G, 25-406 Kielce

Abstract

Wprowadzenie

1. Elektrooptyczny efekt Kerra
 - 1.1. Tensor polaryzowalności
 - 1.2. Stała Kerra
 - 1.3. Określanie stałych Kerra w roztworach
 - 1.4. Aparatura do pomiaru stałych Kerra w roztworach
2. Zastosowanie elektrooptycznego efektu Kerra
 - 2.1. Określenie tensora polaryzowalności cząsteczki
 - 2.2. Analiza konformacyjna
 - 2.3. Efekty oddziaływań wewnątrzcząsteczkowych
 - 2.4. Oddziaływania międzycząsteczkowe
 - 2.5. Nowe możliwości zastosowania efektów elektrooptycznych w chemii
 - 2.5.1. Nowe efekty elektrooptyczne
 - 2.5.2. Dynamiczny efekt Kerra w badaniach ciekłych kryształów, biomolekuł oraz dendrymerów

Piśmiennictwo cytowane



prof. dr Oleg Prezhdo urodził się w 1970 roku w Charkowie (Ukraina). W latach 1986–1991 studiował chemię na Wydziale Chemii Uniwersytetu Charkowskiego. Od 1993 roku prowadzi badania naukowe w Stanach Zjednoczonych – początkowo jako doktorant (w 1997 roku obronił pracę doktorską na Uniwersytecie w Teksasie), następnie jako Associate Professor of Chemistry, Professor of Chemistry, Senior Professor of Chemistry na uniwersytetach w Seattle i Rochester. Odbýwał staże naukowe w kilku uniwersytetach: Yale University 1998; Université d'Evry-Val-d'Essonne, Paris, France, 2004; Max-Planck Fellowship, Institute for the Physics of Complex System, Dresden, Germany, 2005–2006; Kyoto University 2007. Od roku 2008 jest redaktorem *Journal of Physical Chemistry* oraz członkiem Amerykańskiej Akademii Nauk Fizycznych.

Wypromował dziesięciu doktorów nauk chemicznych. Na stażu po doktorskim, pod jego opieką przebywało ośmiu doktorów. Jest autorem stu siedemdziesięciu artykułów, w tym dziesięciu prac przeglądowych oraz czterech rozdziałów w monografiach naukowych.

Dotychczas wygłosił 75 wykładów na zaproszenia uniwersytetów oraz 112 referatów na konferencjach naukowych jako zapraszany wykładowca.

Naukowe zainteresowania prof. O. Prezhdo to: nanomateriały (nanorurki węglowe, warstwy grafenowe, punkty kwantowe), elektryczne właściwości cząsteczek, alternatywne źródła energii, sekwencje aminokwasów w DNA, struktura i oddziaływania w białkach.



Karol Olan urodził się w 1988 roku w Kielcach. W latach 2007–2010 studiował Chemię na studiach licencjackich na Uniwersytecie Humanistyczno-Przyrodniczym Jana Kochanowskiego w Kielcach. W 2010 roku obronił z wyróżnieniem pracę licencjacką pt. Efekt Kerra w Chemii. Obecnie kontynuuję naukę oraz pracuje na rzecz koła naukowego w Instytucie Chemii UJK. Jego zainteresowania naukowe związane są z wykorzystaniem elektrooptycznego efektu Kerra w badaniach oddziaływań wewnątrzcząsteczkowych w układach heterocyklicznych.



dr inż. Walentyna Zubkova w roku 1975 ukończyła studia na Wydziale Fizyko-Technicznym Politechniki Charkowskiej o specjalności Fizyczne Metody Badań. W tym samym roku podjęła pracę w Instytucie Chemicznej Przeróbki Węgla (Charków, Ukraina) w zespole naukowym prof. Michała Skłara. W 1989 roku obroniła pracę doktorską, w której zastosowała metodę rentgenowską do badań procesu koksovania. Od 1996 roku pracuję w Instytucie Chemii Uniwersytetu Humanistyczno-Przyrodniczego Jana Kochanowskiego w Kielcach. Jest autorem i współautorem prac dotyczących zastosowania metod elektrooptycznych, optycznych, spektroskopowych, rentgenowskich i in. w chemii oraz technologii chemicznej.



prof. dr hab. Wiktor Preżdo w roku 1964 ukończył studia na Wydziale Technologii Chemicznej Politechniki Charkowskiej o specjalności Technologia Chemiczna Paliw. W tym samym roku podjął prace w Katedrze Chemii Fizycznej Politechniki Charkowskiej, gdzie w 1970 roku obronił pracę doktorską. W 1987 roku obronił pracę habilitacyjną, którą wykonywał w Instytucie Chemii Fizycznej AN w Moskwie. W roku 1988 otrzymał tytuł profesora. Od 1992 roku pracuje w Polsce – początkowo na Uniwersytecie Opolskim (1992–1996), a od roku 1996 na Uniwersytecie Humanistyczno-Przyrodniczego Jana Kochanowskiego w Kielcach. W roku 1997 Prezydent RP Aleksandr Kwaśniewski wręczył prof. W. Preżdo akt nadania tytułu profesora chemii. Od roku 2005 jest obywatelem RP. Autor dziesięciu monografii i podręczników,

w tym czterech w języku polskim oraz ponad dwustu pięćdziesięciu oryginalnych prac naukowych. Wypromował ośmiu doktorów nauk chemicznych.

ABSTRACT

The electro-optical Kerr effect finds wide application in conformational analysis of molecules and molecular aggregates [1–5], particularly in cases where the standard X-ray and NMR techniques cannot be used. For instance, NMR allows to establish conformations of linear and cyclic unsaturated organic compounds. However, it is less effective in an analysis of molecular complexes, particularly of those that have several rotational symmetry axes. In such cases a combination of techniques based on molecular dipole moments, electro-optical Kerr effect, optical Kerr effect, IR spectroscopy, and Rayleigh scattering can be applied [6]. The foundations of conformational analysis of molecular complexes using several complementary physical approaches are developed in Ref. [7].

The electro-optical methods are particularly useful for an investigation of intramolecular interactions [8–18]. The strength, direction and other details of intramolecular interactions can be determined by analyzing the deviations of the experimental molar Kerr constant (mK) from its value calculated according to the tensor-additive scheme that operates with polarizability tensors of molecular cores and functional groups [19, 20]. For instance, using this approach it has been shown that weakening of conjugation in an electron donor-acceptor chain can lead to flattening of the molecular structure [21].

The Kerr constant is also very sensitive to intermolecular interactions [22–29]. In order to assess quantitatively an extent of the solvent effect on the mK values, both molecular and continuum models of solution structure have been used [30, 31]. The mK values are greatly affected by the mutual orientation of solvent and solute molecules, which interact by dispersive, inductive and dipole-dipole forces [32]. Hydrogen and donor-acceptor bonding have an even stronger influence on the mK values [33]. The equimolar mixtures approach developed in Ref. [34] allows to determine the molar Kerr constant (mK), dipole moment (m), equilibrium constant (K) and, ultimately, structure of a molecular complex based on measurements of the Kerr constant (B), dielectric permittivity (ϵ), density (d) and refractive index (n) of a series of dilute solutions of the complex.

Future trends in the development of the electro-optical methods in chemistry are discussed. Theories that relate the electric-optic properties of molecules with their reactivity are particularly important. Such theories should be able to predict the changes in the polarizabilities and dipole moments of bonds, molecules and molecular aggregates during the course of chemical reactions.

Keywords: electro-optical Kerr effect, conformational analysis, intra-molecular interactions, intermolecular interactions, polarizability, dipole moment, Kerr constant
Słowa kluczowe: elektro-optyczny efekt Kerra, analiza konformacyjna, oddziaływania wewnątrzcząsteczkowe, oddziaływania międzycząsteczkowe, polaryzowalność, moment dipolowy, stała Kerra

WPROWADZENIE

Postęp w rozwoju współczesnej chemii wymaga doskonalenia istniejących oraz opracowania nowych metod badań, które nie niszczą by badanych materiałów. Cechy takie wykazują urządzenia oparte na wykorzystaniu zjawisk elektrooptycznych. Przyrządy elektrooptyczne są bardzo czułe na zmiany właściwości molekularnych analizowanego obiektu, co pozwala określić natężenie i rozkład pól elektrycznych, sterować strumieniem świetlnym, przeprowadzić defektoskopię powierzchni, ustalić odległość do przedmiotu, zidentyfikować substancje w ilościach śladowych w różnych środowiskach [1, 2].

Polaryzowalność elektryczna jest jedną z podstawowych wielkości charakteryzujących atom lub cząsteczkę. Odgrywa ona ważną rolę w modelowaniu właściwości substancji stanowiąc ważny czynnik, który decyduje o charakterze oddziaływań wewnątrz i międzycząsteczkowych oraz o zdolności reakcyjnej związków organicznych i ich przestrzennej budowie elektronowej [3]. Efekty Kerra (elektrooptyczny i optyczny) oraz rozpraszanie światła Rayleigha, których podstawą jest anizotropia polaryzowalności wraz z refrakcją molekularną są zjawiskami wykorzystywanymi do rozwiązywania wielu problemów chemii fizycznej i organicznej [3, 4].

1. ELEKTROOPTYCZNY EFEKT KERRA

1.1. TENSOR POLARYZOWALNOŚCI

Dowolna molekula stanowi układ dodatnich i ujemnych ładunków. Pole elektryczne może wywoływać zmiany rozkładu ładunków powodując utworzenie indukowanego momentu dipolowego (μ). Zdolność atomu lub molekuly do nabycia momentu dipolowego w polu elektrycznym, jak i ilościowa charakterystyka określająca zdolność ładunków do przemieszczania się nazywa się polaryzowalnością. Indukowany moment jest w przybliżeniu proporcjonalny do natężenia działającego pola elektrycznego (E): $\mu = b \cdot E$.

Polaryzowalność (b) określa stosunek wielkości i orientacji w przestrzeni dwóch wektorów – natężenia pola elektrycznego i indukowanego momentu dipolowego. Ponieważ każdy z nich w prostokątnym układzie współrzędnych opisany jest trzema składowymi, zależność między wektorami ogólnie opisuje się układem równań:

$$\mu_i = b_{ix}E_x + b_{iy}E_y + b_{iz}E_z, \quad i = x, y, z.$$

Rozkład współczynników b_{ij} jest prostokątnym tensorem drugiego rzędu [5], nazywanym tensorem polaryzowalności. Ma on postać macierzy:

$$b_{ij} = \begin{vmatrix} b_{xx} & b_{xy} & b_{xz} \\ b_{yx} & b_{yy} & b_{yz} \\ b_{zx} & b_{zy} & b_{zz} \end{vmatrix}.$$

Każda ze składowych tensora polaryzowalności stanowi moment dipolowy indukowany w kierunku osi i przy działaniu pola elektrycznego wzdłuż osi j . We wszystkich wypadkach, oprócz obrotu płaszczyzny polaryzacji światła, przekątne elementy macierzy są parzyste:

$$b_{ij} = b_{ji}.$$

1.2. STAŁA KERRA

Z anizotropią polaryzowalności cząsteczek związana jest dwójłomność optyczna w polu elektrycznym – elektrooptyczny efekt Kerra. Promień światła przechodzący pod kątem różnym od zera do linii siłowych pola elektrycznego, rozszczepia się na tzw. promień zwyczajny i nadzwyczajny.

Gdy promień światła monochromatycznego jest prostopadły do zewnętrznego pola elektrycznego wówczas tworzy się różnicę dróg optycznych (l) pomiędzy promieniami zwyczajnym i nadzwyczajnym, a odpowiadająca tej sytuacji wartość przesunięcia fazowego (Δ_λ) wyraża się następującym wzorem:

$$\Delta_\lambda = nl(n_p - n_s)/\lambda$$

gdzie, n oznacza współczynnik załamania promienia przy braku zewnętrznego pola elektrycznego; n_p współczynnik załamania promienia nadzwyczajnego, którego wektor pola drga równoległe do przyłożonego pola elektrycznego; n_s współczynnik załamania promienia zwyczajnego, którego wektor drga prostopadłe do tego pola.

Prawo Kerra wyraża się równaniem:

$$D = 2\pi l(n_p - n_s)/\lambda = 2\pi B l E^2 \quad (1.1)$$

gdzie: l – długość drogi światła w polu elektrycznym, dwójłomność optyczna wyrażana w radianach, B – stała Kerra charakteryzująca materiał.

Wartość stałej Kerra B , która nie zależy od długości fali lecz charakteryzuje daną substancję otrzymuje się po odpowiednim przekształceniu wzoru (1.2) stanowiącego inną postać stałej Kerra, tzw. stałą Kerra charakteryzująca dany ośrodek (K):

$$K = B\lambda / n = (n_p - n_s) / nE^2 \quad (1.2)$$

Uwzględniając średnią polaryzowalność według wzoru Lorentza-Lorenza, otrzymujemy:

$$B = \frac{\pi N_1 (n^2 + 2)^2 (\varepsilon + 2)}{27 n \lambda} (\Theta_1 + \Theta_2). \quad (1.3)$$

gdzie, N_1 – liczba cząsteczek w jednostce objętości; Θ_1 i Θ_2 – anizotropowy i dipolowy człon stałej Kerra K .

Niezależna od długości fali stała Kerra ma wówczas postać:

$$K = \frac{\pi N_1}{27} \left(\frac{n^2 + 2}{n} \right)^2 (\varepsilon + 2)^2 (\Theta_1 + \Theta_2) = K_1 + K_2, \quad (1.4)$$

gdzie, ε oznacza przenikalność dielektryczną badanego ośrodka.

Briegleb [6] wprowadził tzw. molową stałą Kerra (mK). Molowa stała Kerra wyraża różnicę pomiędzy refrakcjami molekularnymi ($MR_p - MR_s$) dla światła o wektorze elektrycznym zorientowanym równoległe i światła o wektorze elektrycznym zorientowanym prostopadłe w stosunku do przykładanego zewnętrznego pola elektrycznego, przypadającą na 1 cm drogi w jednostkowym polu:

$$MR_p - MR_s = \left[\frac{n_p^2 - 1}{n_p^2 + 2} - \frac{n_s^2 - 1}{n_s^2 + 2} \right] \frac{M}{d} = \frac{n_p - n_s}{n} \frac{6n^2}{(n^2 + 2)^2} \frac{M}{d}.$$

gdzie, M – masa molowa badanej substancji, d – jej gęstość.

Uwzględniając pole wewnętrzne oraz wykorzystując wzory (1.1) i (1.2) otrzymujemy:

$$mK = \frac{6B\lambda n}{(n^2 + 2)^2} \left(\frac{3}{\varepsilon + 2} \right)^2 \frac{M}{d} = \frac{6Kn^2}{(n^2 + 2)^2} \left(\frac{3}{\varepsilon + 2} \right)^2 \frac{M}{d}.$$

Podstawiając zamiast B i K ich wyrażenia (1.3) i (1.4) otrzymujemy proste równanie nie zawierające wielkości makroskopowych:

$$mK = 2\pi N (\Theta_1 + \Theta_2).$$

To równanie jest ściśle, jednak w takiej formie nie było wykorzystywane. Rozpowszechnił się natomiast jego wariant, różniący się współczynnikiem liczbowym:

$$mK = \frac{6B\lambda n}{(n^2 + 2)^2 (\varepsilon + 2)^2} \frac{M}{d} = \frac{2\pi}{9} N (\Theta_1 + \Theta_2). \quad (1.5)$$

Tak więc, Stała Kerra określana jest sumą dwóch członów:

$$\Theta_1 = (45kT)^{-1} [(a_1 - a_2)(b_1 - b_2) + (a_2 - a_3)(b_2 - b_3) + (a_3 - a_1)(b_3 - b_1)], \quad (1.6a)$$

$$\begin{aligned} \Theta_2 &= (45k^2T^2)^{-1}[(\mu_1^2 - \mu_2^2)(b_1 - b_2) + (\mu_2^2 - \mu_1^2)(b_2 - b_3) + (\mu_3^2 - \mu_1^2)(b_3 - b_1)] = \\ &= (45k^2T^2)^{-1}[\mu_1^2(2b_1 - b_2 - b_3) + \mu_2^2(2b_2 - b_3 - b_1) + \mu_3^2(2b_3 - b_1 - b_2)], \end{aligned} \quad (1.6b)$$

z których pierwszy nazywa się anizotropowym, drugi zaś dipolowym.

Dokładny przegląd teorii elektrooptycznego efektu Kerra można znaleźć w pracy [4].

1.3. OKREŚLANIE STAŁYCH KERRA W ROZTWORACH

Molowa stała Kerra układu wieloskładnikowego jest addytywna przy wyrażeniu stężeń w ułamkach molowych (f_i):

$$mK = \sum mK_i f_i$$

Stąd jej wielkość określona eksperymentalnie dla roztworu o znanym stężeniu:

$$mK_{12} = 6\lambda n_{12} B_{12} (M_1 f_1 + M_2 f_2) / (n_{12}^2 + 2)^2 (\varepsilon_{12} + 2)^2 d_{12}$$

pozwała obliczyć nieznaną molową stałą Kerra substancji rozpuszczonej [6] jako:

$$mK_2 = [mK_{12} - mK_1(1 - f_2)] / f_2.$$

Ponieważ w roztworach ma miejsce oddziaływanie między cząsteczkami substancji rozpuszczonej, konieczna jest ekstrapolacja wielkości mK_2 do stałej przy nieskończonym rozcieńczeniu ${}_{\infty}(mK_2)$.

W celu określenia molowej stałej Kerra (mK) mierzony jest cały szereg fizycznych parametrów roztworów: dwójłomność optyczna (B), przenikalności dielektryczne (ε), gęstości (d) oraz współczynniki załamania światła (n) – z tego powodu zaproponowana została ekstrapolacja każdej z tych wielkości fizycznej do zerowego stężenia; jednocześnie wprowadzono obliczanie właściwych stałych Kerra, addytywnych wg ułamków wagowych (w):

$$sK_{12} = sK_1(1 - w_2) + sK_2 w_2.$$

Zależności mierzonych parametrów od ułamków wagowych wyrażane są w postaci:

$$\varepsilon_{12} = \varepsilon_1(1 + \alpha w_2), \quad (1.7a)$$

$$d_{12} = d_1(1 + \beta w_2), \quad (1.7b)$$

$$n_{12} = n_1(1 + \gamma w_2), \quad (1.7c)$$

$$B_{12} = B_1(1 + \delta w_2). \quad (1.7d)$$

Ekstrapolacja dokonywana jest graficznie lub poprzez rozwiązanie równań typu:

$$\delta = \frac{\sum(B_{12} - B_1)}{B_1 \sum w_2}$$

Jeśli zależności są krzywoliniowe, to współczynniki równań (1.7) powinny pokazywać nachylenia stycznych w punkcie $w_2 = 0$. Właściwa stała Kerra substancji rozpuszczonej przy nieskończonym rozcieńczeniu jest równa:

$${}_{\infty}(sK_2) = sK_1 [{}_{\infty}(sK_{12}) / \partial w_2]_{w_2=0}.$$

Roboczo wzór dla obliczenia właściwej stałej Kerra wyprowadza się przez podstawienie (1.7) do równania:

$$sK_{12} = \frac{6\lambda n_{12} B_{12}}{(n_{12}^2 + 2)^2 (\varepsilon_{12} + 2)^2} \frac{1}{d_{12}}$$

i różniczkowanie przez w_2 :

$${}_{\infty}(sK_2) = sK_1(1 - \beta + \gamma + \delta - H\gamma - J\alpha\varepsilon_1),$$

gdzie: $H = 4n_1^2 / (n_1^2 + 2)$; $J = 2 / (\varepsilon_1 + 2)$.

Molowa stała otrzymywana jest poprzez pomnożenie powyższego wyrażenia przez masę cząsteczkową.

Przy ekstrapolacji parametrów roztworu, wyrażonych jako funkcje stężeń w częściach molowych:

$${}_{\infty}(mK_2) = mK_1 \left(\frac{M_2}{M_1} - \beta - \frac{2\varepsilon_1}{\varepsilon_1 + 2} \alpha - \frac{2n_1^2 - 4}{n_1^2 + 2} \gamma + \delta \right). \quad (1.8)$$

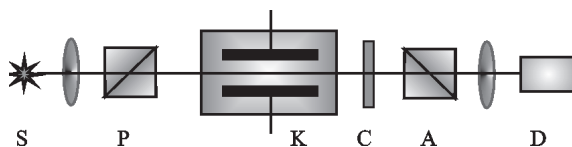
Określone w roztworach molowe stałe Kerra są systematycznie mniejsze od stałych Kerra substancji gazowych. W takiej sytuacji można starać się drogą doskonalenia teorii osiągnąć przybliżenie do rzeczywistych wielkości lub też budować cały układ pojęć o związku anizotropii polaryzowalności cząsteczek z elektryczną dwójłomnością optyczną na podstawie teorii gazowej oraz wyników doświadczalnych uzyskanych z badań rozcieńczonych roztworów. Szerokie zastosowanie znalazł tylko drugi wariant, choć starania o rozwinięcie bardziej ścisłej teorii efektu Kerra w cieczach podnoszone były wielokrotnie.

1.4. APARATURA DO POMIARU STAŁYCH KERRA W ROZTWORACH

Dla określenia molowych stałych Kerr'a niezbędnie należy dokonać następujących pomiarów: stałych Kerr'a B , przenikalności dielektrycznej ϵ , współczynnika załamania światła n oraz gęstości d roztworów badanej substancji; pomiary powinny być prowadzone w stałej temperaturze i przy kontrolowanym natężeniu zewnętrznego pola elektrycznego.

Nie mniej jednak głównym zadaniem w prowadzonych badaniach jest pomiar dwójłomności optycznej, warunkującej wielkości B .

Schemat aparatury pomiarowej przedstawiono na Rysunku 1. Promień światła z monochromatycznego źródła S przechodzi przez polaryzator P i pada na komórkę Kerr'a K (kondensator pomiarowy z płaskimi okładkami). Płaszczyzna polaryzacji światła wchodzącego do komórki K powinna stanowić kąt 45° z liniami siłowymi pola elektrycznego podawanego na komórkę. Po przejściu przez pole elektryczne, promień światła staje się eliptycznie spolaryzowany, w stopniu zależnym od wielkości dwójłomności optycznej. Do analizy światła wykorzystuje się kompensator C w połączeniu z analizatorem A oraz detektorem światła D .



Rysunek 1. Schemat optyczny aparatury do badań elektrooptycznego efektu Kerr'a. S oznacza źródło monochromatycznego światła, P – polaryzator, K – komórka Kerr'a, C – kompensator, A – analizator, D – detektor światła

Figure 1. The optical scheme of the apparatus to investigate the electro-optical Kerr effect. S stands for source of monochromatic light, P – polarizer, K – Kerr cell, C – compensator, A – analyzer, D – light detector

Do obliczeń stałej Kerr'a konieczna jest znajomość: długości okładek komórki l , wielkości dwójłomności optycznej Δn w radianach, natężenia pola elektrycznego E (wartość proporcjonalna do napięcia V podawanego na okładki kondensatora i odwrotnie proporcjonalną odległości G pomiędzy nimi):

$$B = \Delta n / 2\pi\lambda(V/G)^2.$$

Jeżeli kąt powrotu kompensatora φ mierzony jest w stopniach, a napięcie V w woltach, to [3]

$$B = \frac{\varphi}{360} \frac{1}{l(V/300G)^2}.$$

Dla każdej komórki wyrażenie $250G^2/l = C$ jest wielkością stałą, stąd

$$B = C\varphi/V^2.$$

Jako polaryzatory i analizatory mogą być wykorzystane pryzmaty polaryzacyjne lub polaroidy. Źródło światła, najczęściej stanowi lampa sodowa (589 nm) lub rtęciowa (546 nm). W przypadku stosowania lasera jako źródła światła, nie ma konieczności włączania polaryzatora do schematu optycznego.

Do obserwacji dwójłomności optycznej w polu elektrycznym niezbędne jest pole o natężeniu rzędu $50 \text{ kV} \cdot \text{cm}^{-1}$, co odpowiada stosowanemu napięciu 10–15 kV przy odstępnie 2–3 mm pomiędzy okładkami kondensatora.

Komórka Kerra do pomiarów stałej Kerra powinna spełniać kilka wymogów, z których najważniejszym jest jednorodność pola elektrycznego, a co za tym idzie doskonała jakość obróbki powierzchni okładek kondensatora [7].

2. ZASTOSOWANIE ELEKTROOPTYCZNEGO EFEKTU KERRA

2.1. OKREŚLENIE TENSORA POLARYZOWALNOŚCI CZĄSTECZKI

Elektrooptyczna stała Kerra B związana jest z osiami polaryzowalności cząsteczki b_1 , b_2 i b_3 zależnością

$$B = \frac{\pi N_1 (n^2 + 2)^2 (\varepsilon + 2)^2}{27n\lambda} (\Theta_1 + \Theta_2)$$

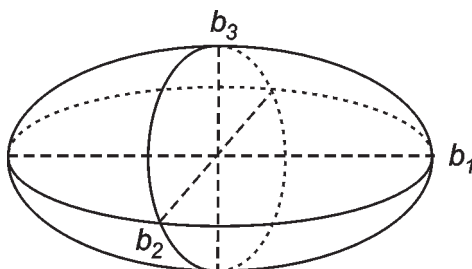
gdzie: n i ε oznaczają odpowiednio współczynnik załamania światła i przenikalność dielektryczną badanego ośrodka; N_1 – liczba cząsteczek w jednostce objętości; Θ_1 i Θ_2 – anizotropowy i dipolowy człon stałej Kerra:

$$\Theta_1 = \frac{1}{45kT} \frac{P_d}{P_e} [(b_1 - b_2)^2 + (b_2 - b_3)^2 + (b_3 - b_1)^2]$$

$$\Theta_2 = \frac{1}{45k^2T^2} [\mu_1^2 (2b_1 - b_2 - b_3) + \mu_2^2 (2b_2 - b_3 - b_1) + \mu_3^2 (2b_3 - b_2 - b_1)]$$

P_d i P_e – polaryzacja deformacyjna i elektronowa, k – stała Boltzmanna, T – temperatura K, μ_i – rzuty momentu dipolowego cząsteczki na wybrane osie współrzędnych.

Z reguły polaryzowalność cząsteczki jest anizotropowa i można ją scharakteryzować trzema wzajemnie prostopadłymi półosiami elipsoidy polaryzowalności: b_1 , b_2 i b_3 (Rys. 2).



Rysunek 2. Elipsoida polaryzowalności cząsteczki

Figure 2. Polarizability ellipsoid of molecule

Za pomocą metod fizycznych (refraktometrii, elektrooptycznego efektu Kerra i badań stopnia depolaryzacji rozproszonego światła lub optycznego efektu Kerra) można otrzymać wszystkie składowe elipsoidy polaryzowalności anizotropowych cząsteczek.

Otrzymano trzy fundamentalne zależności pomiędzy mierzonymi wielkościami a wielkościami półosi molekularnych elipsoid polaryzowalności:

- 1) dla refrakcji molekularnej MR

$$MR = \frac{4\pi N_A}{3} \frac{b_1 + b_2 + b_3}{3} \quad (2.1)$$

- 2) z pomiarów elektrooptycznego efektu Kerra

$$45kT\Theta_1 P_e / P_d = (b_1 - b_2)^2 + (b_2 - b_3)^2 + (b_3 - b_1)^2,$$

$$45k^2 T^2 \Theta_2 = \mu_1^2 (2b_1 - b_2 - b_3) + \mu_2^2 (2b_2 - b_3 - b_1) + \mu_3^2 (2b_3 - b_1 - b_2) \quad (2.2)$$

- 3) z pomiarów stopnia depolaryzacji rozpraszania światła Rayleigha lub optycznego efektu Kerra

$$\gamma^2 = [(b_1 - b_2)^2 + (b_2 - b_3)^2 + (b_3 - b_1)^2] / 2 \quad (2.3)$$

Mamy trzy równania, zawierające trzy nieznanne wielkości półosi b_1, b_2, b_3 :

$$b_1 + b_2 + b_3 \equiv A \quad (2.4)$$

$$(b_1 - b_2)^2 + (b_2 - b_3)^2 + (b_3 - b_1)^2 \equiv B \quad (2.5)$$

$$\sum \mu_i^2 (2b_i - b_j - b_k) \equiv C \quad (2.6)$$

Dla cząsteczek mających symetrię osiową ($b_2 = b_3$) z zastosowaniem równań (2.5) i (2.6) obliczamy wielkości $\gamma = b_1 - b_2$; kombinacja z równaniem (2.4) daje

b_1 i b_2 . Podczas wykorzystania równania kwadratowego (2.5) możliwe są dwa rozwiązania:

$$1) \gamma > 0, b_1 > b_2, b_1 = (A + 2\sqrt{B})/3, b_2 = (A - 2\sqrt{B})/3$$

$$2) \gamma < 0, b_1 < b_2, b_1 = (A - 2\sqrt{B})/3, b_2 = (A + 2\sqrt{B})/3.$$

Aby wybrać właściwe równanie potrzebne są dodatkowe dane.

Wspólna analiza danych otrzymanych z pomiarów stopnia depolaryzacji rozpraszania światła Rayleigha oraz elektrooptycznego efektu Kerra stosowana jest przede wszystkim do wyizolowania z mK jej członu dipolowego:

$$C = \frac{405k^2T^2mK}{2\pi N_A} - \frac{2kTP_d\gamma^2}{P_e}.$$

W rozpatrywanym przypadku osiowo-symetrycznej cząsteczki $C = 2\mu^2(b_1 - b_2)$. Uwzględniając (2.4), otrzymujemy $b_1 = A/3 + C/3\mu^2$, $b_2 = A/3 - C/3\mu^2$. Najbardziej ogólny przypadek, dostępny do pełnej analizy to cząsteczka z momentem dipolowym skierowanym wzdłuż jednej z osi (b_1). Kombinacja wszystkich trzech równań (2.4)–(2.6) prowadzi do układu:

$$b_1 = (A + C/\mu^2)/3,$$

$$b_2 = A/3 - C/6\mu^2 + (6B - 3C^2/\mu^4)^{1/2}/6,$$

$$b_3 = A/3 - C/6\mu^2 - (6B - 3C^2/\mu^4)^{1/2}/6.$$

Wyboru pomiędzy b_2 i b_3 dokonuje się na podstawie teoretycznych rozważań lub analizy pochodnych badanego związku.

Pojęcie **addytywności** przenoszone na anizotropię polaryzowalności oznacza, że molekularna elipsoida jest sumą tensorową polaryzowalności wiązań. Każdemu wiązaniu przypisuje się stałą w pierwszym przybliżeniu elipsoidę polaryzowalności. Zakłada się, że jedna z jej osi głównych jest zgodna z kierunkiem wiązania (podłużna polaryzowalność b_L). Dla wiązań o symetrii osiowej dwie inne są identyczne (poprzeczna polaryzowalność b_T). W przypadku wiązań podwójnych i potrójnych, nie mających symetrii σ , kierunek osi jednoznacznie określany jest elementami symetrii (poprzeczna polaryzowalność b_T w płaszczyźnie wiązania i pionowa polaryzowalność b_V prostopadła do niej).

Tensor polaryzowalności z wykorzystaniem głównych osi (b_L, b_T, b_V) opisywany jest za pomocą macierzy diagonalnej:

$$b = \begin{vmatrix} b_L & 0 & 0 \\ 0 & b_T & 0 \\ 0 & 0 & b_V \end{vmatrix}$$

Różnica podłużnej i poprzecznej składowej dla osiowo-symetrycznego wiązania nazywana jest **anizotropią polaryzowalności**:

$$\gamma = b_L - b_T \quad (2.7)$$

Dla podwójnych wiązań jej wielkość jest równa:

$$\gamma = [(b_L - b_T)^2 + (b_T - b_V)^2 + (b_L - b_V)^2]^{1/2}. \quad (2.8)$$

Jako charakterystykę anizotropii wiązania najczęściej wykorzystuje się średnią wielkość:

$$\gamma = [(b_L - b_T) + (b_L - b_V)] / 2. \quad (2.9)$$

Anizotropia to jedna z podstawowych charakterystyk polaryzowalności wiązań i cząsteczek [2, 4]. Dlatego sumowanie tensorów polaryzowalności wiązań rozpatrywane jest jako addytywny schemat anizotropii wiązań. Jeżeli **tensor polaryzowalności cząsteczki** przedstawimy w postaci sumy tensorów polaryzowalności wiązań

$$b_{ij} = \sum_n (b_{ij})_n$$

to zgodnie z regułami sumowania tensorowego należy wykonać dodawanie każdej jego składowej wg metody Smitha-Mortensena [8]. Największe zastosowanie ma addytywny schemat Le Fevra [9, 10], podstawą którego są pomiary stałych Kerra oraz współczynników depolaryzacji rozproszonego światła Rayleigha w roztworach.

Zaproponowano model obliczania anizotropii polaryzowalności i hiperpolaryzowalności na podstawie pomiarów: zależności elektrooptycznej stałej Kerra od temperatury, depolaryzacji Rayleigh'a, współczynnika załamania światła oraz modelu addytywności polaryzowalności [11].

2.2. ANALIZA KONFORMACYJNA

Największe zastosowanie elektrooptyczny efekt Kerra ma w **analizie konformacyjnej**. Klasyczne metody badania budowy cząsteczek i kompleksów w roztworach polegają na porównaniu określonych doświadczalnie molowych stałych Kerra (mK) z obliczanymi teoretycznie wg schematu tensorowo-addytywnego dla możliwych izomerów przestrzennych. Występująca zgodność porównywanych wyników jest podstawą do zaproponowania określonej struktury przestrzennej cząsteczki.

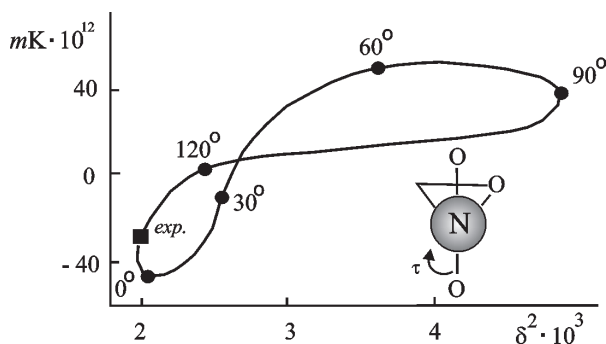
Podstawą metody jest zależność pomiędzy przestrzenną orientacją wiązań, a ich właściwościami tensorowymi. Zastosowanie **zasady addytywności anizotropii polaryzowalności** polega na uwzględnieniu założenia, że każdemu wiązaniu przypisuje się stałą, właściwą mu elipsoidę polaryzowalności. Operacja addytywnego sumowania tensorów polaryzowalności jest dokładnie opisana w literaturze [3]. W celu obliczenia mK dla określonych struktur przestrzennych należy znać parametry geometryczne cząsteczek i główne osie elipsoidy polaryzowalności wiązań. Pierwsze otrzymujemy z danych uzyskanych z badań struktur rozpatrywanych lub analo-

gicznych związków na podstawie ogólnych zasad o kątach walencyjnych, drugie powinny być określone w niezależnych eksperymentach.

Anizotropia optycznej polaryzowalności wynika z anizotropii kształtu cząsteczki i typu wiązań w cząsteczce. Przy czym, polaryzowalność zwiększa się w szeregu: wiązanie $\sigma <$ wiązanie $\pi <$ sprzężone wiązanie π . Anizotropia polaryzowalności wzrasta także wskutek wydłużenia się łańcucha i odpowiednio zwiększa się również mK związków.

W wielu przypadkach badanie anizotropii polaryzowalności cząsteczek ma istotną przewagę nad innymi metodami. Prowadzone tu rozważania w pierwszej kolejności dotyczą analizy orientacji przestrzennej niepolarnych grup, takich jak rodniki alkilowe oraz wewnątrzcząsteczkowego ruchu obrotowego, który nie wpływa na polarność cząsteczki i na jej charakterystyki spektroskopowe [12]. I tak np. metoda NMR, skuteczna do określenia konformacji cząsteczki o budowie cyklicznej lub konfiguracji geometrycznej związków nienasyconych, jest mało przydatna do analizy złożonych cząsteczek z kilkoma osiami ruchu obrotowego. W tym przypadku warto zastosować inne metody takie jak: metodę wyznaczania momentów dipolowych za pomocą elektrooptycznego efektu Kerra, metodę spektroskopii w podczerwieni i rozpraszania światła Rayleigha [12]. Zastosowanie takiego kompleksowego podejścia do rozwiązania zadań konformacyjnych jest bardzo skuteczne [13]. Zasady badania konformacji złożonych cząsteczek z zastosowaniem kilku metod fizycznych opracowano w [14].

Uniwersalną szeroko stosowaną metodą rozwiązywania zadań konformacyjnych jest metoda polegająca na porównaniu danych z pomiarów kilku innych właściwości fizycznych dla tej samej cząsteczki. **Analiza graficzna** danych oparta jest na ogólnych zasadach zestawiania obliczonych i eksperymentalnych wielkości w układach współrzędnych właściwość–właściwość. Metoda analizy graficznej dwóch liniowo niezależnych elektrycznych charakterystyk cząsteczek – kwadratów momentów dipolowych (μ^2) i molowej stałej Kerra (mK) po raz pierwszy zaproponowana została w pracy [10]. Dla przypadków, kiedy polarność związku nie zależy od charakteru izomerów rotacyjnych wykorzystywana może być kombinacja wyników badań efektu Kerra i rozpraszania światła Rayleigha [11]. W ten sposób np. określony został kąt obrotu grupy nitrowej w nitrooksiranach (Rys. 3).



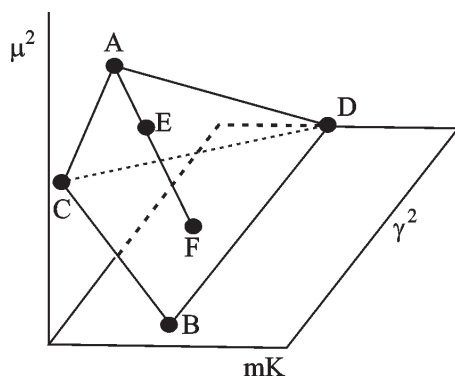
Rysunek 3. Zależność molowej stałej Kerr (mK) oraz optycznej anizotropii (δ^2) od konformacji cząsteczki 1-nitro-2-trichlorometylooksiranu

Figure 3. Dependence of molar Kerr constant (mK) and optical anisotropy (δ^2) on molecule conformation by 1-nitro-2-trichloromethylloxirane

Tymczasem, dane otrzymane przy pomocy dwóch metod fizycznych nie zawsze dostarczają pełnej informacji, dlatego następnym krokiem w rozwoju analizy graficznej było jednoczesne wykorzystanie danych otrzymanych przy pomocy trzech metod ze stworzeniem trójwymiarowego wykresu w układzie współrzędnych: stała Kerr (mK) – kwadrat momentu dipolowego (μ^2) – molekularna anizotropia polaryzowalności (γ^2). Przy analizie równowagi dyskretnych konformacji teoretyczne punkty (A, B, C, D) przedstawiają w przestrzeni pewien wielościan, krawędzie którego odpowiadają równowagom podwójnym, a ściany – potrójnym. Na Rysunku 4 przedstawiono najprostszy przypadek czterech konformerów. Jeżeli punkt eksperymentalny (E) znajduje się wewnątrz określonego konformerami czworościanu, ułamki molowe każdego konformera (n_i) oblicza się, stosując prawo dźwigni. Na przykład, jak przedstawiono na Rysunku 4, $n_A : n_{B+C+D} = EF : AE$. Względną zawartość konformerów B, C i D określa się w sposób analogiczny.

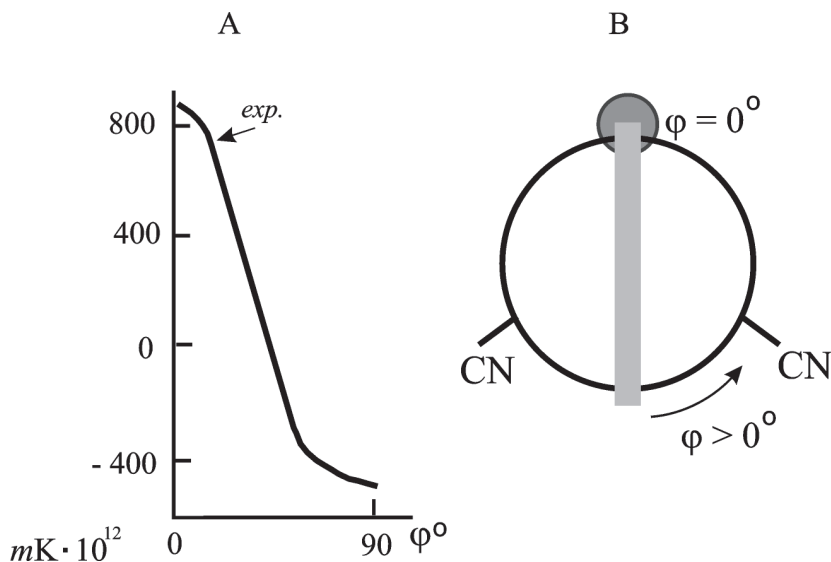
Natomiast, jeżeli budowa przestrzenna cząsteczki charakteryzuje się dwoma kątami obrotu wewnętrznego (φ_1, φ_2) dokładne rozwiązanie zadania konformacyjnego jest możliwe tylko za pomocą graficznego porównania na kartach (**metoda ułożenia kartogramu**) [3].

Elektrooptyczny efekt Kerr jest skuteczny w badaniach konformacji rodników arylowych w związkach fosforoorganicznych. Zbadano szereg związków zarówno z trój-, jak i tetra-koordynacyjnym fosforem. Z reguły molowa stała Kerr tych związków zależy mocno od kąta obrotu grupy fenylowej, co pozwala precyzyjnie określić kąt jej obrotu. Jako przykład takiej zależności na Rysunku 5 przedstawiono zależność molowych stałych Kerr mK fenylodicyjanofosfiny.



Rysunek 4. Graficzne określenie położenia równowagi konformacyjnej przy badaniu danych trzech fizycznych metod (objaśnienie w tekście)

Figure 4. Graphical determination of conformational equilibrium location at investigation of the data of the three physical methods (explanation in the text)



Rysunek 5. Zależność obliczonej molowej stałej Kerra mK fenylodicianofosfiny od kąta powrotu pierścienia aromatycznego φ (A) i konformacja cząsteczki fenylodicianofosfiny (B)

Figure 5. Dependence of the calculated molar Kerr constant mK of phenyl-dicyanophosphine on the angle of aromatic ring bend φ (A) and conformation of phenyl-dicyanophosphine molecule (B)

W $C_6H_5P(CN)_2$ realizuje się konformacja, w której płaszczyzna pierścienia benzenowego jest praktycznie równoległa do wolnej pary elektronowej atomu fosforu, co decyduje o braku możliwości oddziaływania $n-\pi$ w tej cząsteczce.

Mimo że metoda spektroskopii NMR ma szerokie zastosowanie w analizie konformacyjnej, to w niektórych przypadkach konieczne jest stosowanie kompleksowych metod badających właściwości elektryczne cząsteczek, gdyż ich stosowanie

jest bardziej skuteczne w rozwiązaniu tych zadań. W taki sposób z sukcesem była przeprowadzona analiza konformacyjna 1,4-heterofosfinatów [15], 2-podstawionych 1-nitro- i 1-bromo-1-nitroetenów [16], ośmioczłonowych cyklicznych związków krzemoorganicznych z grupami płaskimi [17], mono- i bis(di-metoksyfosforylo)-benzenów [18], podstawionych 1,3,6,2-dwuhydroksyaza-fosfocinów [19], 1,3,5-tris-(difenylfosfinitlenekmetylen)benzenu [20]. W wymienionych przypadkach zastosowanie wyłącznie metody NMR nie pozwoliłoby na rozwiązania zadań konformacyjnych.

2.3. EFEKTY ODDZIAŁYWAŃ WEWNĄTRZCZĄSTECzkOWYCH

W ramach modelu teoretycznego dla molowej stałej Kerra, odchylenia wartości wyznaczonych doświadczalnie od obliczonych zgodnie ze schematem tensorowo-addytywnym, potwierdzają obecność oddziaływań wewnątrzcząsteczkowych.

Podstawą współczesnej teorii wzajemnego oddziaływania atomów w cząsteczce jest pojęcie polaryzacji elektronowej [21], która jest rezultatem przesunięcia się pod wpływem pola elektrycznego, ujemnie naładowanych chmur elektronowych względem dodatnich jąder. Wyróżniamy polaryzację statyczną i dynamiczną, przy czym ta ostatnia zwykle związana jest z polaryzowalnością, a także procesy zachodzące z zachowaniem lokalizacji par elektronowych (I – oddziaływania indukcyjne) i z delokalizacją (M – efekt sprzężenia lub koniugacji).

Efekt indukcyjny (I) scala szereg różnych zjawisk takich jak: realna zmiana charakteru rozkładu chmury elektronowej wiązania; zmiana energii układu spowodowana oddziaływaniami ładunków i dipoli; efektywna zmiana właściwości cząsteczki pod wpływem pola elektrycznego.

Jego mechanizm opisuje się przy pomocy dwóch metod: 1) przekazywanie efektu indukcyjnego poprzez łańcuch wiązań z ich kolejną polaryzacją I_σ (mechanizm indukcyjny σ); 2) oddziaływanie elektrostatyczne przez przestrzeń (efekt pola). W wyniku tego efekt indukcyjny został scharakteryzowany jako kompleks oddziaływań wewnątrzcząsteczkowych o charakterze elektrostatycznym. Według pierwszej metody wpływ wielkości efektu na zdolność reakcyjną cząsteczki zależy od właściwości podstawnika σ_p , jak również od atomów które rozdzielają oddziałujące grupy tzn. ich liczby atomów n i ich natury.

$$I = \rho z^n \sigma_p$$

gdzie z – współczynnik przekazywania efektu przez atom rozdzielającego mostka, σ_p – indukcyjna stała reakcyjna grupy funkcyjnej, ρ – stała dla szeregu rozpatrywanych związków.

W teorii przekazywania efektu przez przestrzeń działa elektryczne pole podstawnika (\mathbf{E}), posiadającego moment dipolowy \mathbf{m} , oddziałujący na odległości r z badanym wiązaniem:

$$E = 3(mr)rr^{-5} - mr^{-3}.$$

Oznacza to, że efekt zależy od wzajemnej orientacji dipola i wiązania. Dane eksperymentalne charakteryzujące zdolność reakcyjną [22] oraz właściwości fizyczne związków organicznych świadczą o decydującej roli efektu pola [23].

W pracy [24] przeprowadzono ilościową ocenę indukcyjnych oddziaływań grup funkcyjnych w cząsteczkach związków organicznych. Opracowany przez autorów model pozwala na obliczenie indukcyjnych stałych różnych podstawników przy centrach reakcyjnych związków metaloorganicznych, fosforoorganicznych, organicznych związków zawierających atomy azotu i siarki.

Aby wyznaczyć wpływ *sprzężenia* na anizotropię polaryzowalności zbadano stałe Kerra i stopień depolaryzacji rozproszonego światła Rayleigha w szeregu *para*-podstawionych pochodnych benzenu [3], zawierających elektronodonorowe i elektroakceptorowe podstawniki. Analiza trójwymiarowa polaryzowalności takich układów w *para*-podstawionych nitrobenzenach $p\text{-XC}_6\text{H}_4\text{NO}_2$ została dokonana w pracy [3]. Pokazano, że egzaltacja polaryzowalności pojawia się wzdłuż kierunku 1,4. Oprócz tego dokonuje się ponowny podział osi elipsoidy polaryzowalności prostopadłych do kierunku przeniesienia elektronów: polaryzowalność w płaszczyźnie b_2 zwiększa się, a prostopadła do niej b_3 zmniejsza się. Przy tym relacje wartości odpowiedniej osi elipsoidy polaryzowalności b_1 do sumy osi dobrze korelują z momentami oddziaływań, zmianami energii przejść długofalowych w widmach ultrafioletowych i stałymi σ^* podstawników, które charakteryzują oddziaływanie polarne. Ponieważ we wszystkich zbadanych przypadkach zmiany b_i są większe, niż dla polaryzowalności średniej, nie można powiedzieć, że egzaltacje skierowane są wzdłuż wiązań C – X. Ma tutaj miejsce przebudowa całej elipsoidy polaryzowalności cząsteczek.

Wpływ sprzężenia został zbadany w układach aromatycznych, mających grupy elektronodonorowe i akceptorowe (*para*-podstawione nitrobenzenu, N,N-dimetyloaniliny [25], N-metylo-N-fenylonitraminy [26–28], pirydiny oraz N-tlenku pirydiny [29, 30], pochodne 1,4-naftochinonu [31]). Wykazano, że w cząsteczkach z prostą polarną koniugacją przebudowa elipsoid polaryzowalności ma charakter ściśle określony.

Związki, w których przeniesienie ładunku (ang. *charge transfer*) (CT) odbywa się pomiędzy donorowym (D) i akceptorowym (A) fragmentami tej samej cząsteczki, rozdzielonych izolującymi mostkami typu $-(\text{CH}_2)_n-$ nazwane były *autokompleksami* [32]. Wyniki badań momentów dipolowych i molowych stałych Kerra autokompleksów pochodnych 1,4-naftochinonu przedstawione zostały w pracy [33]. Analiza teoretycznych i doświadczalnych danych wskazała na to, że cząsteczki związków tego typu istnieją w postaci układów z przeniesieniem CT typu $n-\pi^*$.

Wykryte zostały liczne przypadki wywoływania *wewnątrzcząsteczkowych oddziaływań* typu CT w układach formalnie niesprzężonych. Istotne zmiany parametrów polaryzowalności wiązań i grup obserwuje się dla cząsteczek zawierających w geminalnym położeniu dwa różne heteroatomowe podstawniki, np. dla α -chloroeterów. Zjawisko to otrzymało nazwę *α -efektu* lub *geminalnego oddziaływania*.

α -Efekt (n - σ^* -oddziaływania wolnej pary elektronowej atomu azotu z orbitalem antywiążącym wiązania C–Cl) [33–36] został zbadany w szeregu α -podstawionych amin, amidów oraz ich analogów [13]. Ustalono, że aminy z polarnymi α -podstawnikami posiadają z reguły konformację *trans* w stosunku do wolnej pary elektronowej atomu azotu, która pozwala na realizację oddziaływania n - σ^* .

Systematyczne badanie polarności i polaryzowalności wiązań z udziałem atomu P(III) i P(V) w związkach fosforoorganicznych wykazało decydujący wpływ na budowę przestrzenną tych związków różnego rodzaju specyficznych oddziaływań wewnątrzcząsteczkowych (tj. innych niż efekty indukcyjny i mezomeryczny), w tym dużą rolę **efektu hiperkoniugacji** (oddziaływanie n - σ^*). Efekt ten ma miejsce we wszystkich związkach fosforoorganicznych, zawierających obok atomu P heteroatom z wolną parą elektronową, który występuje jako elektronodonor [13].

Na podstawie badań momentów dipolowych i molowych stałych Kerra [20, 60] wykazano, że *N*-metylo-*N*-nitroanilina i jej pochodne są związkami wysokopolarnymi. Kąt obrotu płaszczyzny, w której leżą atomy grupy $N(CH_3)NO_2$ zależy od natury i miejsca podstawników (R) przy pierścieniu aromatycznym. Okazało się, że elektrony atomu azotu grupy amidowej zajmujące orbital typu n biorą udział w koniugacji z π -elektronami NNO_2 grupy, a nie z π -elektronami pierścienia aromatycznego. NNO_2 tworzy charakterystyczną grupę funkcyjną, która zachowuje swoje właściwości w różnych układach molekularnych [37].

Elektryczne właściwości cząsteczek odgrywają ważną rolę w stabilizacji **wewnątrzcząsteczkowych wiązań wodorowych** (WWW) [38]. Istnienie równowagi między konformerami z WWW i bez dla tlenku difenylu-(2-hydroksy-penten-3-ylo)-fosfinu, ustalono na podstawie porównania doświadczalnych i obliczonych wielkości momentów dipolowych i molowych stałych Kerra [39].

Analiza doświadczalnych wartości objętości molowych pokazała, że chelatowanie w trakcie oddziaływania wewnątrzcząsteczkowego zawsze prowadzi do ich zmniejszenia w porównaniu z wartościami obliczonymi za pomocą schematu addytywnego. Świadczy to o entropowej stabilizacji związków chelatowych w roztworach kosztem uwolnienia cząsteczek rozpuszczalnika z powłoki solwatacyjnej cząsteczek [40].

2.4. ODDZIAŁYWANIA MIĘDZYCZĄSTECZKOWE

Elektrooptyczny efekt Kerra szczególnie zaznacza się w **oddziaływaniach międzycząsteczkowych**. Podstawą do wnioskowania o charakterze i intensywności oddziaływań są w pierwszej kolejności odchylenia wartości efektywnych parametrów molekularnych (PM_{ef}) od wartości zmierzonych w fazie gazowej (PM_{gaz}): $\Delta PM = PM_{ef} - PM_{gaz}$, zaś dla roztworów – nieliniowe zależności PM_{ef} od stężenia roztworu. W niektórych przypadkach wielkości ΔPM mogą osiągać duże wartości. Dla stałych Kerra aniliny i alkoholu benzyloвого obserwowano nawet zmianę znaku ΔPM w zależności od stężenia [6, 41]. Opracowanie ogólnej teorii właściwości optycznych

układów oddziałujących cząsteczek dokonał w swoich pracach Kielich [42–44]. Dla jednoskładnikowych cieczy wprowadził on funkcję korelacji orientacji cząsteczek L . Na przykład, zgodnie z przedstawianymi w pracy [42]

$$\langle \gamma^2 \rangle = \gamma^2 (1 + 3L / 2).$$

Do ilościowej oceny wpływu rozpuszczalnika na stałą Kerra wykorzystuje się zarówno zależności na podstawie ciągłego jak i dyskretnego modelu budowy roztworu [45, 46]. Istotną rolę w określeniu stałej Kerra odgrywa wzajemna orientacja cząsteczek rozpuszczalnika i substancji rozpuszczonej pod wpływem dyspersyjnego oraz indukcyjnego oddziaływania dipol-dipol [47].

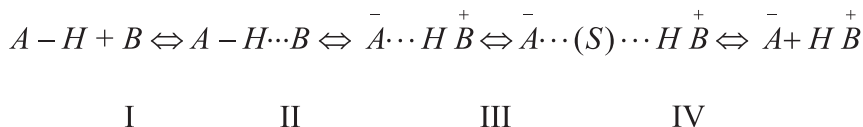
Specyficznym przypadkiem układu binarnego jest roztwór, w którym rozpuszczalnik jest niepolarny. Jeżeli wielkości γ_2^2 i mK_2 określone są zwykłymi metodami ekstrapolacji, ich zależność od rozpuszczalnika, której nie uwzględnia się teorią pola wewnętrznego, wskazuje na specyficzną solwatację. Efekty takie zostały zaobserwowane dla rozpuszczalników zdolnych do utworzenia **wiązania wodorowego** [48]. Najbardziej charakterystyczne zmiany obserwowane są podczas asocjacji polarnych cząsteczek substancji rozpuszczonej i anizotropowych cząsteczek benzenu [49–51] oraz heksafluorobenzenu [49] jako rozpuszczalników.

Wyniki obliczeń [52] wykazały, że średnia wielkość polaryzowalności praktycznie nie zależy od formy wiązania wodorowego, natomiast obserwowano wzrost pierwszej i drugiej hiperpolaryzowalności dzięki przeniesieniu protonu w badanych kompleksach. Wyniki te świadczą o tym, że do badań kompleksów z wiązaniem wodorowym musi być używana anizotropia polaryzowalności i hiperpolaryzowalność.

Znaczny wzrost obserwowany jest dla hiperpolaryzowalności kompleksów z wiązaniem wodorowym między nitropochodnymi fenolu a trimetyloaminą [53] oraz między nitropochodnymi fenolu a pirydyną lub 4-aminopirydyną [54].

W pracy [55] elektrooptyczny parametr $\partial\mu / \partial q$ (pochodna momentu dipolowego m odnośnie długości wiązania N-H) zastosowano do badań wiązania wodorowego. Wykazano, że parametr ten w kompleksach z międzycząsteczkowym wiązaniem wodorowym, rośnie ze wzrostem siły wiązania wodorowego.

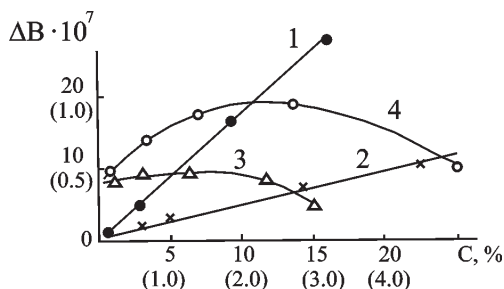
Utworzenie wiązań wodorowych i **kompleksów donorowo-akceptorowych** istotnie wpływa na stałą Kerra [24, 56]. Ogólny schemat oddziaływania pomiędzy kwasem ($A - H$) i zasadą (B) można przedstawić w sposób następujący:



gdzie: etap I – opisuje nieoddziałujące składniki; etap II – przedstawia powstawanie międzycząsteczkowego wiązania wodorowego (MWW); etap III – pokazuje kompleks z przeniesieniem protonu w postaci pary jonowej; etap IV – opisuje solwatoroz-

dzielona para jonowa; etap V – przedstawia zdysocjowaną parę jonową tworzącą rozdzielone jony.

Każdy z tych etapów oddziaływania może być zbadany za pomocą elektrooptycznego efektu Kerr. Liniowy przyrost stałej Kerr B (ΔB) ze zwiększeniem stężenia C charakteryzuje uniwersalne oddziaływanie cząsteczek w roztworze (Rys. 6, proste 1 i 2). Dla związków tworzących MWW (fenol, krezole, p -nitrofenol, p -chlorofenol, chloroform, anilina, toluidyny i in.) obserwuje się odchylenie od liniowej zależności $\Delta B - C$ (Rys. 6, krzywe 3 i 4).



Rysunek 6. Zależność różnicy pomiędzy eksperymentalnie zmierzoną w benzenie i teoretyczną wielkością stałą Kerr (ΔB) od stężenia ($C\%$) dla: 1 – p -nitrobenzenu; 2 – p -chlorotoluenu; 3 – p -krezolu; i 4 – p -chlorofenolu

Figure 6. Dependence of difference between the theoretical value of Kerr constant and that measured in benzene (ΔB) on concentration ($C\%$) for: 1 – p -nitrobenzene; 2 – p -chlorotoluene; 3 – p -cresol; i 4 – p -chlorophenol

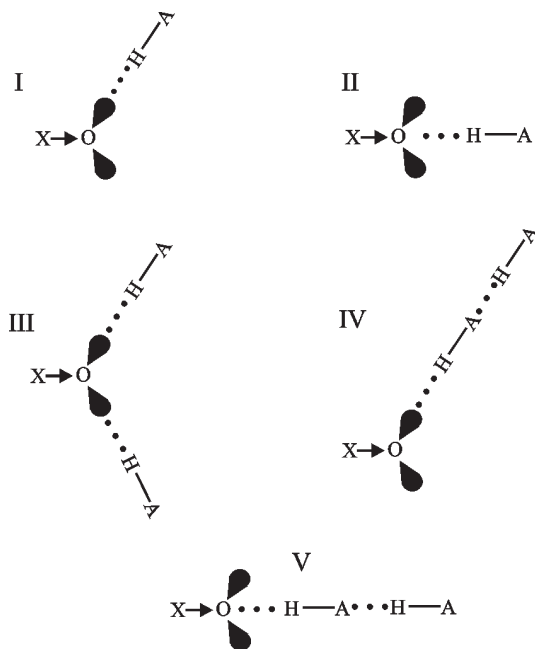
Problem analizy stałych Kerr w układach oddziałujących został rozwiązany najpierw za pomocą metody miareczkowania. Jednak metoda ta może doprowadzić do nieprawidłowych wyników z powodu asocjacji składników, utworzenia kompleksów o bardziej złożonym składzie.

Braków tych nie wykazuje *metoda równomolowych mieszanin* (MRM) [57]. Metoda ta pozwala jednocześnie określić molową stałą Kerr (mK), moment dipolowy (μ), stałą trwałości (K) oraz budowę molekularnego kompleksu uzyskaną z pomiaru stałej Kerr (B), przenikalności dielektrycznej (ϵ), gęstości (d) i współczynnika załamania światła (n) jego rozcieńczonych roztworów.

Ważną charakterystyką kompleksu jest przyrost molowej stałej Kerr mK_{exp} w porównaniu z mK_s – sumą stałych Kerr składników z uwzględnieniem budowy kompleksów (strukturalna molowa stała Kerr [46]): $\Delta mK_s = mK_{exp} - mK_s$. W licznych przypadkach ΔmK_s ilościowo opisuje oddziaływanie pomiędzy komponentami kompleksu, co potwierdza istnienie np. korelacji między ΔmK_s i stałymi zasadowości amin w ich kompleksach z fenolami [46].

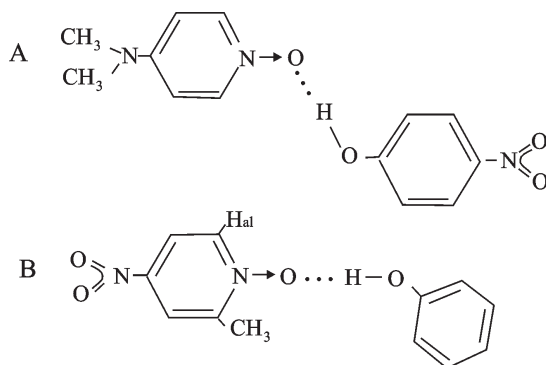
Stosując MRM zbadano szereg kompleksów o ogólnym wzorze $R_1R_2R_3P=O \cdots HOPh$ [58]. Zasady zawierające atom tlenu wykazują zdolność do tworzenia kompleksów z MWW o różnym składzie [59, 60].

Skład kompleksu zależy nie tylko od stężenia składników (AH i B), ale również od elektronowej i przestrzennej budowy cząsteczek donora (AH) i akceptora ($B = X \rightarrow O$) protonów. W większości przypadków, w szczególności, kiedy nadmiar donora protonów AH nie jest wielki, a kwasy karboksylowe nie są używane jako donory protonów, można założyć, że $n = 1$ lub 2 w kompleksach $(AH)_nB$. Dla kompleksów z $n = 1$ większość możliwości opisuje się za pomocą konfiguracji, gdzie protonodonorowa grupa ułożona jest współosiowo z wolną parą elektronową (struktura I), chociaż nie wykluczono istnienia mostków wodorowych ze strukturą II. Podczas rozpatrywania kompleksów typu $(AH)_2B$ nie wykluczono, wg danych literaturowych [61], tworzenie kompleksów typu III–V (Rys. 7).



Rysunek 7. Schemat powstawania kompleksów z wiązaniem wodorowym typu $X \rightarrow O \cdots H-A$ o różnym składzie
 Figure 7. Scheme of formation of complexes with hydrogen bond of $X \rightarrow O \cdots H-A$ type having different composition

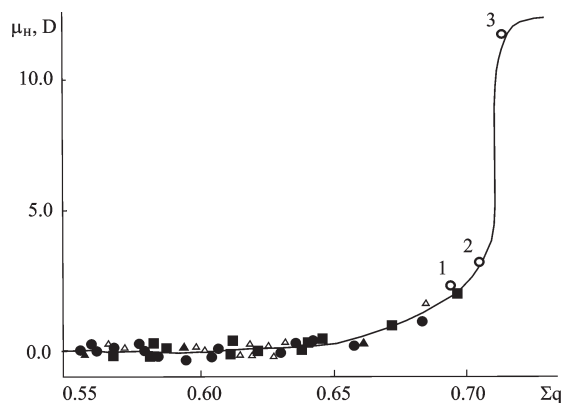
Przeniesienie protonu (PT) oraz gęstości elektronowej od donora elektronów do akceptora stabilizuje MWW. Moment dipolowy wiązania wodorowego (μ_H) oraz zmiana molowej stałej Kerra podczas tworzenia MWW ($\Delta m K_s$) są bezpośrednio związane ze zmianą w ponownym podziale gęstości elektronowej układu. Pokazano, że dla tego samego donora protonów decydującą rolę w tych zmianach odgrywa wielkość q_O ładunku na atomie tlenu grupy $N \rightarrow O$ akceptora protonów – N-tlenku pirydyny [62]. W szeregu różnych donorów i akceptorów tworzących MWW typu $O \cdots H-O$ (Rys. 8) również ładunek na atomie H odgrywa ważną rolę w procesie powstawania MWW.



Rysunek 8. Budowa kompleksów pochodnych N-tlenku pirydyny z fenolami: (A) kąt $N \rightarrow O \cdots H$ stanowi ok. 120° ; (B) kąt $N \rightarrow O \cdots H$ stanowi ok. 180°

Figure 8. Structure of complexes of pyridine *N*-oxide derivatives with phenols: (A) angle $N \rightarrow O \cdots H$ amounts to about 120° ; (B) angle $N \rightarrow O \cdots H$ amounts to about 180°

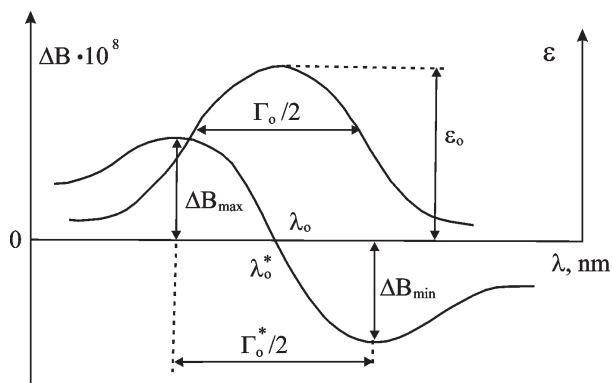
Zaproponowano parametr $\sum q = |q_O| + |q_H|$, który charakteryzuje właściwości układu donorowo-akceptorowego podczas tworzenia MWW [76]. Im większa jest $\sum q$, tym mocniejsze jest oddziaływanie. Dla badanych układów wartości wielkości $\sum q$ z przedziału 0,55–0,60 wskazują na bardzo słabe oddziaływanie, zaś dla wartości z przedziału 0,60–0,65 tworzą się MWW. Struktura z PT była realizowana przy $\sum q > 0,65$ i dominuje dla $\sum q > 0,70$ kiedy to występuje anomalnie wysoka wartość wielkość μ_H (Rys. 9).



Rysunek 9. Zależność momentu dipolowego wiązania wodorowego (μ_H , D) w kompleksach *N*-tlenku pirydyny z *p*-krezolem (•), fenolem (+) i *p*-nitrofenolem (■) od $\sum q$, gdzie $\sum q = |q_O| + |q_H|$. Punkty 1, 2 i 3 dotyczą kompleksów *N*-tlenku 2,6-dimetylopirydyny z kwasami mono-, di- i trichlorooctowym, odpowiednio

Figure 9. Dependence of the dipole moment of hydrogen bond (μ_H , D) in complexes of pyridine *N*-oxide with *p*-cresol (•), phenol (+) and *p*-nitrophenol (■) on $\sum q$, where $\sum q = |q_O| + |q_H|$. Points 1, 2, and 3 relate to the complexes of 2,6-dimethylpyridine *N*-oxide with mono-, di- and trichloroacetic acids respectively

Ponieważ **kompleksy z przeniesieniem ładunku** (CT) odróżniają się od innych układów z donorowo-akceptorowym oddziaływaniem obecnością dostatecznie intensywnego pasma CT w widmie elektronowym, łatwo są one wykrywane na podstawie zależności $\Delta B = f(\lambda)$. W obszarze pasma CT zależność ta ma charakter anomalny (zjawisko **dypersji efektu Kerra**). Charakter anomalii (dodatni lub ujemny) pozwala sądzić o kierunku CT, a więc o strukturze kompleksu. Tak dla wszystkich kompleksów z chloranilem w obszarze pasma CT obserwuje się ujemne widmo Kerra (Rys. 10), co wskazuje na kierunek momentu przejścia prostopadłego do osi największej polaryzowalności kompleksu [46].



Rysunek 10. Zależność zmiany stałej Kerra B (ΔB) od długości fali stosowanego promieniowania (λ) w obszarze pasma CT kompleksu naftalenu z chloranilem

Figure 10. Dependence of change of Kerr constant B (ΔB) on the wave length of the radiation applied (λ) in the area of CT band of the complex of naphthalene with chloranil

Duża czułość mK w określeniu oddziaływań międzycząsteczkowych pozwala z sukcesem wykorzystać je w **analizie fizykochemicznej** układów wieloskładnikowych. W zgodzie ze statystyczną teorią elektrooptycznego efektu Kerra, opracowanej przez Kielicha metody [63] dla wieloskładnikowych układów, molową stałą Kerra mK można przedstawić za pomocą równania:

$$mK = \sum_i x_i mK_i + \sum_{ij} x_i x_j mK_{ij} + \sum_{ijk} x_i x_j x_k mK_{ijk} + \dots \quad (2.10)$$

gdzie: $x_i, x_j, x_k \dots$ – ułamki molowe poszczególnych składników w układzie.

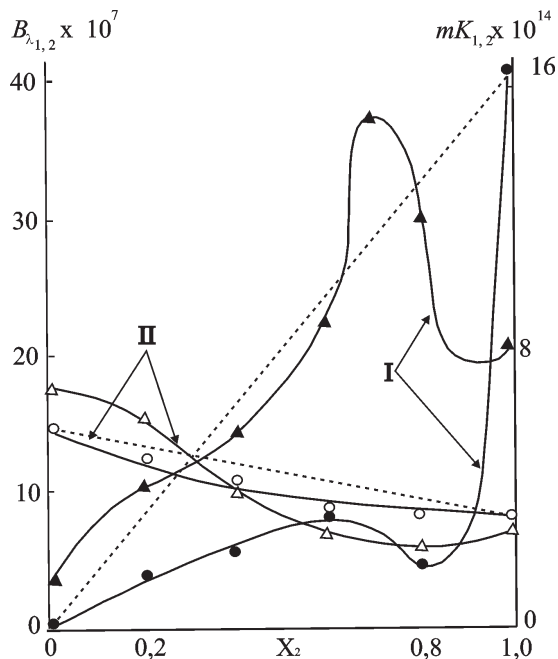
W układzie idealnym, w którym cząsteczki statystycznie są niezależne i mogą być orientowane na wszystkie możliwe sposoby, stałe Kerra mK_{ij}, mK_{ijk} znikają a równanie (2.10) przyjmuje postać

$$mK = \sum_i x_i mK_i \quad (2.11)$$

Równanie (2.11) opisuje zasadę addytywności molowej stałej Kerra w idealnych układach. W gazach rzeczywistych, roztworach, gdzie istnieją określone molekularne

korelacje stałe mK_{ij} , mK_{ijk} nie są równe zero lecz stanowią miarę odchylenia od zasady addytywności. Ponieważ stałe Kerra mK_i zależą wyłącznie od właściwości izolowanych atomów lub cząsteczek, zaś stałe mK_{ij} , mK_{ijk} dodatkowo od dwu- i wielocząsteczkowych funkcji korelacyjnych $g_{ij}^{(2)}$, $g_{ijk}^{(3)}$, itd., badając przyczyny odchylenia od równania (2.11) można otrzymać informację o molekularnej strukturze układu oraz o oddziaływaniach między molekułami różnych jego składników.

Na podstawie analizy pełnych izoterm stałych Kerra układów dwuskładnikowych opisano możliwe typy eksperymentalnych zależności $mK_{12} = f(x_2)$ [64]. Kształt krzywych $B_\lambda(x_2)$ i $mK(x_2)$ na diagramach charakteryzuje oddziaływanie międzycząsteczkowe w badanym układzie. Obecność maksimum lub minimum na krzywej (Rys. 11) świadczy o tworzeniu kompleksów. W przypadku układów dwuskładnikowych, utworzonych np. z dipolowymi cieczami (α -pikolina i β -pikolina) w niepolarnych rozpuszczalnikach (benzen, *p*-ksylen, dioksan) nie obserwowano na krzywych $mK = f(x_2)$ maksimum czy minimum [65], to znaczy, że oddziaływanie między cząsteczkami w tych układach ma charakter uniwersalny.



Rysunek 11. Zależność B_{12} i mK_{12} od ułamku molowego drugiego składnika w układach dwuskładnikowych: I – woda–pirydyna; II – aceton–kwas octowy. Δ i \circ zaznaczono eksperymentalne wielkości B_{12} i mK_{12} , odpowiednio

Figure 11. Dependence of B_{12} and mK_{12} on molar fraction of the second component in two-component systems: I – water–pyridine; II – acetone–acetic acid. The values B_{12} and mK_{12} , are marked with Δ and \circ respectively for the needs of the experiment

Bardzo ciekawe jest pytanie o wpływ zmiany rozkładu gęstości elektronowej na polaryzowalność cząsteczek w układzie donor–akceptor elektronów, podczas tworzenia kompleksów. Danych zarówno doświadczalnych, jak i teoretycznych na ten temat otrzymano bardzo mało. Dotyczą one głównie wpływu solwatacji [66] lub wiązania wodorowego [67] na refrakcję molową (MR). Wykazano, że MWW powiększa MR. Porównanie eksperymentalnych i obliczonych na podstawie schematu addytywnego wielkości MR pozwoliło wydzielić przyrosty MR dla wiązań różnego typu, które nie przekraczały $0,5 \text{ cm}^3$, oprócz wiązania typu $\text{N-H}\cdots\text{N}$ ($0,96 \text{ cm}^3$) [68]. We wszystkich innych przypadkach polaryzowalności składników kompleksów uważane są za stałe [3]. Dla kompleksów z przeniesieniem ładunku (CT) obserwowany wzrost polaryzowalności można wyjaśnić uwzględniając polaryzowalności cząsteczek donora i akceptora w stanach podstawowym i zjonizowanym [69].

Podczas tworzenia kompleksów CT następuje znaczny wzrost hiperpolaryzowalności, czego nie można wyjaśnić na podstawie teorii zaburzeń [70]. Badając to zjawisko można otrzymać ważną informację o wzajemnym związku oddziaływań międzycząsteczkowych i elektrycznych właściwościach cząsteczek [71].

2.5. NOWE MOŻLIWOŚCI ZASTOSOWANIA EFEKTÓW ELEKTROOPTYCZNYCH W CHEMII

2.5.1. Nowe efekty elektrooptyczne

– *Elektrooptyczne efekty w kryształach bez inwersji symetrii* [72]

Podczas badania materiałów bez inwersji symetrii jednocześnie mogą być obserwowane efekty Pockelsa i Kerra, z dominacją dokładnie znanego efektu Kerra. Teoretyczne podstawy odkrycia dostarcza fizyka kryształów, pokazując, że możliwe jest w zasadzie obejście udziału liniowych efektów i otrzymanie bezpośredniej informacji o prawidłowym (podobnym do efektu Kerra) efekcie kwadratowym w 90% nie mających centrum symetrii grupach punktowych.

– *Elektrostatyczny efekt Kerra na potencjostatycznie kontrolowanej granicy podziału faz* [73]

Dokonano próby eksperymentalnych pomiarów elektrostatycznego efektu Kerra niemieszanych roztworów czterofenyloboranu tetrabutylamonowego w wodzie i nitrobenzenie na granicy podziału faz nitrobenzen/woda. Zanotowano zmianę pojemności elektrycznej układu dwufazowego podczas zmiany różnicy potencjałów na granicy podziału faz. Wyników badań prezentowanych w pracy [73] nie da się traktować jednoznacznie.

2.5.2. Dynamiczny efekt Kerra w badaniach ciekłych kryształów, biomolekul oraz dendrymerów

W cienkich warstwach w kilku temperaturach zbadano dynamiczny efekt Kerra wywołany orientacją cząsteczek niektórych cyjanobifenylowych ciekłych kryształów i innych nematogenów w fazie nematycznej oraz w fazie wygaszania [74, 75]. Z badań wynika, że zmiana czasu wygaszania relaksacji ze zmianą temperatury jest niewielka i obliczone wielkości energii aktywacji zespolowej orientacji wszystkich zbadanych próbek są również małe. Na podstawie badań otrzymano wielkości statystycznych stałych Kerra.

Właściwości elektrooptyczne ciekłokrystalicznych fulerenów zawierających dendrymery zbadano w roztworach i przedstawiono w pracy [76]. Obserwowano tam wpływ wiązań kowalencyjnych fulerenu C_{60} na: polarność, elektrooptyczne i hydrodynamiczne właściwości oraz na zmianę molekularnej formy asymetrii związków dendrycznych zawierających fuleren.

Na podstawie wyników badań liniowych i nieliniowych optycznych właściwości wodnych roztworów L-glutationu oraz albuminy obliczone zostały: stałe Kerra, nieliniowe polaryzowalności, anizotropie polaryzowalności, współczynnik rozpraszania oraz funkcje orientacji [77].

Podatność nieliniowa trzeciego rzędu $\chi^{(3)}(-\omega, \omega, 0, 0)$ w fazie izotropowej dwóch nematycznych ciekłych kryształów *p*-(etoksy-benzyliden)-*p*-butyloaniliny oraz *p*-(metoksybenzyliden)-*p*-butyloaniliny była obliczona z pomiarów elektrooptycznego efektu Kerra. Największe wielkości otrzymano w temperaturze przejścia nematyczno-izotropowego [78].

2.5.3. Elektrooptyczny efekt w układach polidispersyjnych

Chociaż badania elektrooptyczne układów dyspersyjnych rozpoczęto w latach 50. XX stulecia, to dopiero w latach 80. pojawienie się teorii układów polidispersyjnych pozwoliło na osiągnięcie dobrej zgodności teorii z eksperymentem [79].

Wyjaśniono, że efekt optyczny, obserwowany w komórce Kerra po wypełnieniu jej roztworem koloidalnym, spowodowany jest głównie dichroizmem, a dwójłomność elektryczna jest tylko słabym efektem ubocznym. Wniosek ten określił dalsze badania, które pozwoliły ustalić posiadanie przez cząstki koloidalne stałego momentu dipolowego.

Obecnie najważniejszymi są badania elektrooptyczne związane z orientacją cząstek w zmiennych jednorodnych polach oraz z relaksacją orientacji. Badania te pozwalają określić anizotropię polaryzowalności cząstek fazy dyspersyjnej w polidispersyjnych koloidach oraz mechanizm orientacji cząstek pod wpływem pola elektrycznego.

Badania efektu Kerra roztworów frakcji dwupodstawionych poliacyetylenów, poli(1-trójmetylosilil-1-propynu) i poli(1-trójmetylo-germyl-1-propynu) wykazały,

że istnieje korelacja pomiędzy stałą Kerra i regularną strukturą makromolekuł tej klasy polimerów otrzymanych z udziałem różnych katalizatorów [80].

Elektrooptyczny efekt i polaryzację dielektryczną roztworów poli-*N*-winylopirolidonu w chloroformie oraz mieszanym rozpuszczalniku chloroform-CCl₄, zbadano w porównaniu z analogicznymi właściwościami dla monomerycznych jednostek poli-*N*-winylopirolidonu, czyli *N*-metylopirolidonu [81].

Badania wpływu stałego zewnętrznego pola o wysokim napięciu (do 30 kV/cm) na polaryzowalność i polaryzację cząsteczek w roztworach niewodnych doprowadziły do obserwacji nowego zjawiska – wpływu pola na natężenie absorpcyjnych widm elektronowych [82].

UWAGI KOŃCOWE

Możliwości wykorzystania elektrooptycznych metod w chemii są bardzo różnorodne. W pełni opracowane są teoretyczne i praktyczne metody badania przestrzennej budowy cząsteczek, opracowana jest także teoria oddziaływań międzycząsteczkowych. Natomiast w dziedzinie badania efektów wewnątrzcząsteczkowych opracowana jest tylko teoria pola wewnętrznego oraz niektóre obserwacje empiryczne dotyczące anizotropii polaryzowalności, indukcji i koniugacji.

Bez wątpliwości ważną dla chemii byłaby teoria wiążąca elektryczne właściwości cząsteczek z ich zdolnością reakcyjną. Taka teoria powinna uwzględniać zmiany polaryzowalności oraz momentów dipolowych wiązań, molekuł i układu oddziałujących cząsteczek, zachodzące podczas reakcji. Obecnie tylko jakościowe wyobrażenie o tym, że polaryzowalność jest ważniejszym czynnikiem, decydującym o zdolności reakcyjnej, jest ***podstawą współczesnej teorii elektronowej***.

Niewątpliwie niezbędne jest kontynuowanie obliczeń elipsoidy polaryzowalności cząsteczek i wiązań oraz badanie prawidłowości ich zmiany na podstawie danych eksperymentalnych. Dla pełnego zrozumienia mechanizmów reakcji chemicznych bardzo ważne są teoretyczne i eksperymentalne badania elektrycznych właściwości cząsteczek, jonów, wolnych rodników w stanach wzbudzonych.

Szerokie perspektywy zastosowania ma dynamiczny efekt Kerra, który pozwala na badania makromolekuł, układów polidispersyjnych, cząsteczek biologicznych w roztworach wodnych. Wykorzystanie komórek pomiarowych o różnych konstrukcjach pozwala na obserwację nowych zjawisk elektrooptycznych, które dostarczają nowych informacji o budowie badanych układów i oddziaływaniach międzycząsteczkowych w układach biologicznie ważnych.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] W. Preżdo, *Zastosowanie Efektów Elektrooptycznych w Chemii i Technice*, WSP, Kielce, 1999, 78.
- [2] V.V. Prezhdo, M.V. Khashchina, S.A. Tyurin, *Efekty Elektrooptyczne w Technice*, Osnowa, Charków, 1989, 160 (Ros.).
- [3] A.N. Vereshchagin, *Polaryzowalność Cząsteczek*, Nauka, Moskwa, 1980, 177 (Ros.).
- [4] Z. Błaszczak, *Elektrooptyczny efekt Kerra* [w]: *Metody Elektrooptyczne i Magnetoptyczne*, Sobczyk L., Ed., PWN, Warszawa, 1983, 72.
- [5] J.C. Kolecki, *An Introduction to Tensors for Students of Physics and Engineering*, NASA, Glenn Research Center, 2002.
- [6] G. Briegleb, [w:] *Light scattering from dilute polymer solutions*, Eds. D. McIntyre, F. Gornick, New York; London, Gordon and Breach, 1964, 318.
- [7] S. Hahn, *Teoria modulacji i detekcji*, Wyd. Politechniki Warszawskiej, Warszawa, 1990.
- [8] R.P. Smith, E.M. Mortensen, *J. Chem. Phys.*, 1961, **32**, 502.
- [9] R.J.W. Le Fevre, *Adv. Phys. Org. Chem.*, 1965, **3**, 1.
- [10] C.G. Le Fevre, R.J.W. Le Fevre, *Rev. Pure and Appl. Chem.*, 1955, **5**, 261.
- [11] G.L.D. Ritchie, E.W. Blanch, *J. Phys. Chem. A*, 2003, **107**, 2093.
- [12] A.N. Wereszczagin, W.E. Kataew, A.A. Bredichin, A.P. Timoszewa, E.N. Kozakova, *Analiza konformacyjna węglowodorów i ich pochodnych*, Nauka, Moskwa, 1990, 296 (Ros.).
- [13] E.A. Ishmaeva, A.P. Timosheva, *Russian J. General Chem.*, 1998, **68**, 1763.
- [14] A.N. Wereszczagin, S.G. Wylfson, *Analiza konformacyjna związków element organicznych*, Nauka, Moskwa, 1983, 252 (Ros.).
- [15] Ya.A. Vereshchagina, E.A. Ishmaeva, A.A. Gazizowa, *Rus. J. Gen. Chem.*, 2008, **77**(1), 41.
- [16] E.A. Ishmaeva, E.A. Gazizowa, Ya.A. Vereshchagina, *Rus. J. Gen. Chem.*, 2008, **77**(5), 798.
- [17] Ya.A. Vereshchagina, A.A. Gazizowa, E.A. Ishmaeva, *Rus. J. Gen. Chem.*, 2009, **79**(6), 918.
- [18] Ya.A. Vereshchagina, E.A. Ishmaeva, A.A. Gazizowa, *Rus. J. Gen. Chem.*, 2007, **76**(3), 477.
- [19] N.V. Timosheva, A.P. Timosheva, R.P. Arshinova, J.P. Dumasta, *Rus. J. Gen. Chem.*, 1998, **68**(11), 1793.
- [20] K.M. Pietrusievich, V.E. Kataev, I.I. Patsanovskyi, L.V. Ermolaeva, E.A. Ishmaeva, A.V. Kataev, W. Wieczorek, K. Zygo, *Rus. J. Gen. Chem.*, 1998, **68**(9), 1510.
- [21] C.K. Ingold, *Structure and Mechanism in Organic Chemistry*, Cornell University Press, Ithace, 1969, 1266.
- [22] L.M. Stock, *J. Chem. Educ.*, 1972, **49**, 400.
- [23] C.J.P. Botcher, *Theory of Electric Polarization*, Vol. 2. Elsevier Sci. Publ. Company, Amsterdam, Oxford, New York, 1978, 560.
- [24] A.R. Czerkasow, W.I. Galkin, R.A. Czerkasow, *Usp. Khimii*, 1996, **65**, 695.
- [25] A. Caristan, P. Bothorel, H. Bodot, *J. Chim. Phys.*, 1969, **66**, 1009.
- [26] Z. Daszkiewicz, J.B. Kyzioł, W.W. Preżdo, J. Zaleski, *J. Mol. Str.*, 2000, **553**, 9.
- [27] V.V. Prezhdo, A.S. Bykova, T. Glowiak, O.V. Prezhdo, Z. Daszkiewicz, J.B. Kyzioł, *Polish J. Chem.*, 2001, **75**, 707.
- [28] V.V. Prezhdo, A.S. Bykova, O.V. Prezhdo, J.B. Kyzioł, Z. Daszkiewicz, *Russian J. General Chem.*, 2006, **76**, 64.
- [29] V.V. Prezhdo, E.V. Vaschenko, O.V. Prezhdo, A. Puszko, *J. Mol. Str.*, 1998, **471**, 127.
- [30] V.V. Prezhdo, E.V. Vaschenko, O.V. Prezhdo, A. Puszko, *J. Mol. Str.*, 1999, **510**, 69.
- [31] V.V. Prezhdo, E.V. Ovsiankina, O.V. Prezhdo, *J. Mol. Str.*, 2000, **522**, 71.
- [32] J.F. Freimanis, *Organic Compounds with Intramolecular Charge Transfer*, Zinatne, Riga, 1985, 374 (Ros.).

- [33] V.V. Prezhdo, E.V. Ovsyankina, O.V. Prezhdo, Polish I. Chem., 2001, **75**, 1521.
- [34] V.A. Palm, *Podstawy Ilościowej Teorii Reakcji Organicznych*, Chemia, Leningrad, 1977, 359 (Ros.).
- [35] M.J.S. Dewar, R.C. Dougherty, *The PMO Theory of Organic Chemistry*, Plenum Pub. Corp., New York, 1975, 576.
- [36] E.A.C. Lucken, J. Chem. Soc., 1959, 2954.
- [37] O.V. Prezhdo, A.S. Bykova, V.V. Prezhdo, A. Koll, Z. Daszkiewicz, J. Mol. Str., 2001, **559**, 321.
- [38] Z. Latajka, G. Galewski, A.J. Barnes, H. Ratajczak, J. Mol. Struct. 2007, **844–845**, 340.
- [39] O.V. Prezhdo, B. Gawdzik, V.V. Zubkova, V.V. Prezhdo, J. Mol. Struct., 2009, **919**, 146.
- [40] S.B. Bulgarevich, T.V. Burdastykh, E.S. Selezniowa, E.E. Akimova, Rus. J. Gen. Chem., 2007, **77** (7), 1155.
- [41] M.J. Aroney, R.J.W. Le Fevre, J. Chem. Soc., 1956, 2775.
- [42] S. Kielich, Chem. Phys. Lett., 1971, **10**, 516.
- [43] S. Kielich, J. Phys. (France), 1968, **29**, 619.
- [44] S. Kielich, J. Chem. Phys., 1967, **46**, 4090.
- [45] V.V. Prezhdo, I.P. Krainov, *Oddziaływania międzycząsteczkowe i elektryczne właściwości cząsteczek*, Osnova, Charków, 1994, 240 (Ros.).
- [46] V.V. Prezhdo, M.V. Khashchina, V.A. Zamkov, *Badania elektrooptyczne w fizyce i chemii*, Wyższa Szkoła, Charków, 1982, 182 (Ros.).
- [47] O.V. Prezhdo, L. Świtek, V.V. Zubkova, V.V. Prezhdo, Acta Phys. Polonica, 2005, **108**, 429.
- [48] R.J.W. Le Fevre, G.L.D. Ritche, P.J. Stiles, J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1966, 326.
- [49] R.S. Armstrong, M.J. Aroney, R.K. Duffin, J. Chem. Soc. Perkin Trans. II, 1973, 1362.
- [50] R.J.W. Le Fevre, D.V. Radford, G.L.D. Ritche, P.J. Stiles, J. Chem. Soc. B, 1968, 148.
- [51] P.A. Hopkins, R.J.W. Le Fevre, G.L.D. Ritche, J. Chem. Soc. B, 1971, 574.
- [52] P. Dopieralski, J. Panek, K. Mierzwicki, Z. Latajka, H. Ratajczak, A. Barnes, J. Mol. Struct. Theochem, 2009, **916**, 72.
- [53] Z. Latajka, G. Gajewski, A.J. Barnes, D. Xue, H. Ratajczak, J. Mol. Struct., 2009, **928**, 121.
- [54] Z. Latajka, G. Gajewski, A.J. Barnes, H. Ratajczak, J. Mol. Struct., 2007, **844–845**, 340.
- [55] E. Borisenko, A.V. Morev, A. Koll, J. Mol. Struct. Theochem., 1998, **444** (1–3), 183.
- [56] E.N. Gurjanova, I.P. Goldshtein, I.P. Romm, *Wiązanie Donorowo-Akceptorowe*, Khimiya, Moskwa, 1993, 398.
- [57] V.V. Prezhdo, E.V. Vaschenko, O.V. Prezhdo, Russian J. General Chem., 2000, **70**, 128.
- [58] V.V. Prezhdo, O.V. Prezhdo, E.V. Vaschenko, J. Mol. Str., 1996, **385**, 137.
- [59] R. Wolny, A. Koll, L. Sobczyk, J. Phys. Chem., 1985, **89**, 2053.
- [60] R. Wolny, A. Koll, L. Sobczyk, Bull. Soc. Chim. Belg., 1984, **93**, 88.
- [61] S. Detoni, D. Hadzi, R.S. Merkolij, J. Hawranek, L. Sobczyk, J. Chem. Soc., 1970, 2851.
- [62] V.V. Prezhdo, E.V. Vaschenko, O.V. Prezhdo, A. Puszko, J. Mol. Str., 1999, **510**, 69.
- [63] S. Kielich, Mol. Phys., 1963, **6**, 49.
- [64] O.V. Prezhdo, S.A. Tyurin, M. Pisarczyk, A. Odziemek, V.V. Prezhdo, Acta Phys. Polonica, 2002, **101**, 477.
- [65] Z. Woźniak, M.S. Kaczmarek, J. Mol. Liq., 2007, **130**, 108.
- [66] S.S. Batsanov, *Refraktometria Strukturalna*, Wyższa Szkoła, Moskwa, 1976, 304 (Ros.).
- [67] G. Zundel, *Hydrogen Bonds with Large Proton Polarizability and Proton Transfer Processes in Electrochemistry and Biology*, [w:] *Advances in Chemical Physics*, V. 111, Eds. I. Prigogine and S.A. Rice, J. Wiley & Sons, New York, 2000, 217.
- [68] G.C. Pimental, A.L. McClellan, *The Hydrogen Bond*, Reinhold Pab. Comp., New York, San Francisco, 1960, 475.
- [69] *Molecular electronics: properties, dynamic, and applications*, Eds. G. Mahler, V. May, M. Schreiber, Marcel Dekker, New York, 1996, 396.

- [70] B.F. Levine, C.G. Bethea, J. Chem. Phys., 1976, **65**, 2429; 1977, **66**, 1070.
- [71] V.V. Prezhdo, G.V. Tarasowa, O.V. Prezhdo, S.A. Tyurin, O.N. Akulova, T.N. Kurskaya, Acta Phys. Polonica, 1994, **85**, 327, 797; 1996, **89**, 47.
- [72] M. Melnichuk, L.T. Wood, Phys. Rev. A, 2010, **82**, 01382.
- [73] S. Nakabayashi, K. Matumoto, K. Uosaki, J. Electroanalytical Chem., 1995, **396**, 397.
- [74] S.-W. Choi, S.-I. Yamamoto, Y. Haseba, H. Kikuchi, Optical Materials, 2009, **32**, 190.
- [75] A. Ghanadzadeh, M.S. Beevers. J. Mol. Liq., 2001, **92**, 217; 2003, **107**, 77.
- [76] N. Yevlampieva, B. Dardel, P. Lavrenko, R. Deschenaux, Chem. Phys. Lett., 2003, **382** (1–2) 32.
- [77] D. Scanu, N.P. Yevlampieva, R. Deschenaux, Macromolecules, 2007, **40**(4), 1133.
- [78] J. Philip, T.A.P. Rao, Optical and Quantum Electronic, 1992, **24**, 825.
- [79] V.V. Voitylov, A.A. Trusov, *Elektrooptyka i konduktometria układów polidispersyjnych*, Wyd. Leningrad, Uniwersytetu, Leningrad, 1989.
- [80] N.P. Evlampieva, G.M. Pavlov, I.I. Zaitseva, M.V. Chirkova, E.G. Litvinova, V.S. Khotimskii, E.I. Ryumtsev, Russian J. General Chem., 2003, **73**(3) 344.
- [81] N.P. Evlampieva, T.A. Dmitrieva, E.I. Ryumtsev, Russian J. Appl. Chem., 2003, **76**(10), 1637.
- [82] O.V. Prezhdo, W. Boszczyk, V.V. Zubkova, V.V. Prezhdo, J. Phys. Chem. C, 2008, **112**, 13263.

Praca wpłynęła do Redakcji 18 października 2010

