

STANISŁAW KIELICH

WPŁYW ODDZIAŁYWAŃ MIĘDZYDROBINOWYCH NA ROZPRASZANIE ŚWIATŁA W MIESZANINACH GAZÓW RZECZYWISTYCH *

Opracowano teorię współczynników wirialnych rozpraszania światła w gazach rzeczywistych i ich mieszaninach. Konkretne obliczenia ograniczono do pierwszych dwóch współczynników wirialnych, które rozdzielono na część izotropową i część anizotropową. Drugi współczynnik wirialny wynikający z oddziaływań między parami drobin dyskutowany jest dla przypadku drobin kulistych oraz drobin anizotropowych, posiadających trwały elektryczny moment dipolowy lub kwadrupolowy. Otrzymane dla tych przypadków wyniki wskazują, że rozpraszanie światła w gazach rzeczywistych zależy nie tylko od międzydrobinowych sił centralnych, ale w dużej mierze od sił niecentralnych, jakie występują między drobinami dipolowymi lub kwadrupolowymi. W ten sposób doświadczalne i teoretyczne badania drugiego współczynnika wirialnego rozpraszania światła dostarczą nam nowych informacji o siłach wzajemnego oddziaływania między drobinami. Przedyskutowano również klasyczną teorię sił tensorowych występujących przy wzajemnym oddziaływaniu między dwoma różnymi układami elektrycznymi, które posiadają w ogólności momenty multipolowe (monopol, dipol, kwadrupol itp.) i anizotropową polaryzowalność. Wyprowadzone w tym przypadku ogólne wyrażenia na elektrostatyczną i indukcyjną energię tensorowego oddziaływania zastosowano w szczególności do układów elektrycznych osiowo-symetrycznych.

1. WSTĘP

Jedną z najważniejszych metod badania sił międzydrobinowych jest pomiar w doświadczeniu odstępstw gazów rzeczywistych od równania stanu gazu doskonałego. W 1873 roku Van der Waals wyprowadził następujące równanie stanu gazów rzeczywistych

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT, \quad (1.1)$$

* Praca referowana na posiedzeniu Komisji Matematyczno-Przyrodniczej PTPN w dniu 30 X 1962.

w którym ciśnienie p , objętość molowa V i temperatura w skali bezwzględnej T są parametrami stanu, R jest stałą gazową, natomiast a i b są pewnymi stałymi charakteryzującymi indywidualne własności gazów.

Do opisu stanu gazu rzeczywistego stosuje się najczęściej równanie

$$pV = A^* + \frac{B^*}{V} + \frac{C^*}{V^2} + \dots, \quad (1.2)$$

które jest rozwinięciem funkcji pV według odwrotnych potęg objętości molowej V . Powyższe równanie zaproponował Kamerlingh Onnes [1] nazywając współczynniki jego rozwinięcia A^* , B^* , C^* , ..., współczynnikami wirialnymi (lub wirialu), A^* — pierwszym, B^* — drugim, C^* — trzecim itd. Współczynniki wirialne zależą od temperatury i wartości ich wyznacza się za pomocą doświadczenia.

Pierwszy współczynnik wirialny spełnia następujący warunek graniczny:

$$A^* = \lim_{V \rightarrow \infty} (pV) = RT, \quad (1.3)$$

a więc, jak widzimy, określa równanie stanu gazu doskonałego. Pozostałe współczynniki wirialne stanowią miarę odstępstwa gazów rzeczywistych od równania stanu gazu doskonałego. W obszarze umiarkowanych ciśnień drugi współczynnik wirialny B^* określa najbardziej istotne odstępstwo od (1.3); dalsze współczynniki wirialne mają małe znaczenie i odgrywają poważniejszą rolę tylko w przypadkach gazów poddanych wysokim ciśnieniom.

Wobec (1.3) możemy równanie Kamerlingh Onnesa napisać w postaci

$$pV = RT \left(1 + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2} + \dots \right), \quad (1.4)$$

gdzie

$$B^* = RTB, \quad C^* = RTC, \dots$$

Z porównania równań (1.1) i (1.4) otrzymujemy związek

$$B(T) = b - \frac{a}{RT},$$

między drugim współczynnikiem wirialnym $B(T)$ a stałymi a i b z równania Van der Waalsa. W oparciu o kinetyczną teorię gazów Van der Waals wykazał, że stała b równa się czterokrotnej objętości własnej drobin jednoatomowych natomiast stała a związana jest z siłami wzajemnego oddziaływania między drobinami gazu.

Równanie stanu gazu rzeczywistego w postaci (1.4) stosuje się również do mieszaniny gazów, jednak w tym przypadku współczynniki wirialne B i C wyrażają się następująco:

$$B_m = \sum_{ij} x_i x_j B^{(ij)}, \quad (1.5)$$

$$C_m = \sum_{ijk} x_i x_j x_k C^{(ijk)}, \quad (1.6)$$

gdzie x_i jest ułamkiem molowym i -tego składnika zaś sumowanie rozciąga się po wszystkich składnikach mieszaniny. $B^{(ij)}$ i $C^{(ijk)}$ są oczywiście współczynnikami wirialnymi czystych składników.

W klasycznej mechanice statystycznej współczynniki wirialne mają następujący sens fizyczny: pierwszy współczynnik wirialny odpowiada niewystępowaniu oddziaływań między drobinami gazu (drobiny swobodne), drugi — uwzględnia oddziaływanie drobin parami (dwójkowe oddziaływanie), pozostałe — zawierają trójkowe, czwórkowe, itd. oddziaływania drobin. A więc odchylenia w zachowaniu się gazu rzeczywistego od zachowania się gazu doskonałego są przede wszystkim wynikiem oddziaływań międzydrobinowych. Wielkość tych oddziaływań można obliczyć za pomocą metod mechaniki statystycznej i odpowiednio dobranego modelu molekularnego. W obszarze umiarkowanych ciśnień wystarcza uwzględnienie tylko oddziaływania pomiędzy parami drobin zawartego w drugim współczynniku wirialnym [2]:

$$B^{(ij)} = -\frac{N}{2\Omega^2} \iiint \left\{ e^{-\frac{u_{ij}(r_{pq}, \omega_p, \omega_q)}{kT}} - 1 \right\} dr_{pq} d\omega_p d\omega_q, \quad (1.7)$$

gdzie $u_{ij}(r_{pq}, \omega_p, \omega_q)$ oznacza całkowitą energię potencjalną wzajemnego oddziaływania między p -tą drobiną rodzaju i a q -tą drobiną rodzaju j , r_{pq} — odległość między ich środkami, $\Omega = \int d\omega_p$ — całkowanie po zmiennych ω_p określających orientację drobin p .

W ogólności całkowita energia potencjalna u_{ij} składa się z części zależnej tylko od wzajemnej odległości między drobinami oraz części zależnej ponadto od orientacji drobin, jeśli są one niekuliste. Mamy więc

$$u_{ij} = u_{ij}(r_{pq}) + v_{ij}(r_{pq}, \omega_p, \omega_q), \quad (1.8)$$

gdzie $u_{ij}(r_{pq})$ jest energią związaną z istnieniem samych sił centralnych, zaś $v_{ij}(r_{pq}, \omega_p, \omega_q)$ jest energią wywołaną przez siły niecentralne (tensorowe).

Jeśli w szczególności, między drobinami gazu występują tylko siły centralne, co ma miejsce w przypadku drobin kulistych, wówczas (1.7) redukuje się do postaci [3]:

$$B_{\text{centr}}^{(ij)} = -2\pi N \int_0^\infty \left\{ e^{-\frac{u_{ij}(r_{pq})}{kT}} - 1 \right\} r_{pq}^2 dr_{pq}. \quad (1.9)$$

Konkretne obliczenie $B_{\text{centr}}^{(ij)}$ może być wykonane tylko wtedy gdy znamy prawo, według którego siły przyciągania i odpychania się drobin

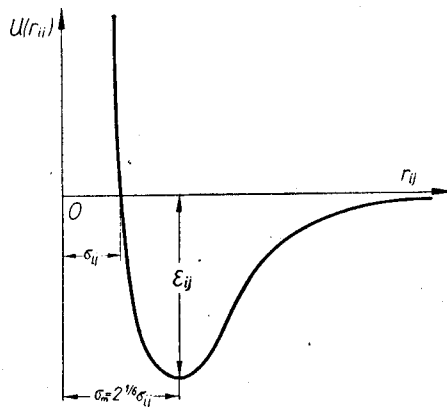
zależą od ich wzajemnej odległości. W przypadku drobin kulistych prawo takie wyraża się następującym wzorem Lennarda-Jonesa [3]:

$$u_{ij}(r_{pq}) = -\frac{\lambda_{ij}^n}{r_{pq}^n} + \frac{\lambda_{ij}^m}{r_{pq}^m}, \quad m > n, \quad (1.10)$$

w którym pierwszy człon jest energią przyciągania zaś drugi — energią odpychania się drobin. Stałe λ_{ij}^n i λ_{ij}^m oraz wykładniki potęgowe n i m winny mieć takie wartości, aby drugi współczynnik wirialny obliczony na podstawie wzorów (1.5) i (1.9) znajdował się w dobrej zgodności z wartościami $B(T)$ wyznaczonymi doświadczalnie. Okazuje się, że dla wielu gazów wystarcza przyjąć $n=6$ i $m=12$. W tym przypadku potencjał Lennarda-Jonesa (1.10) można sprowadzić do prostej i wygodnej w stosowaniu postaci [2]:

$$u_{ij}(r_{pq}) = 4\varepsilon_{ij} \left\{ \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{pq}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{pq}} \right)^6 \right\}. \quad (1.11)$$

Parametry ε_{ij} i σ_{ij} mają wymiar energii i długości i są stałymi zależnymi od rodzaju oddziałujących ze sobą drobin. Nazywa się je stałymi sił



Rys. 1. Przebieg energii potencjalnej w zależności od odległości r_{ij} między drobinami rodzaju i oraz j . ε_{ij} i σ_{ij} są stałymi sił równania Lennarda-Jonesa (1.11). Gdy $r_{ij} > \sigma_{ij}$, przeważają siły przyciągania, zaś gdy $r_{ij} < \sigma_{ij}$, dominują siły odpychania się drobin. Przy $r_{ij} = \sigma_{ij}$ energia potencjalna równa się zero, wobec czego σ_{ij} jest odległością największego zbliżenia się dwóch drobin

Lennarda-Jonesa. Stała σ_{ij} jest odległością między drobinami, przy której $u_{ij}(r_{pq}) = 0$, to znaczy, gdy siły przyciągania i odpychania się drobin równoważą się (patrz rys. 1). Stała ε_{ij} oznacza minimalną wartość energii potencjalnej jaką otrzymuje się dla odległości między drobinami równej $\sigma_{ij} \sqrt[6]{2}$.

Stałe sił σ_{ij} i ε_{ij} dla dwóch drobin różnego rodzaju można wyrazić przez stałe sił drobin jednego rodzaju następującymi związkami empirycznymi [2]

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{2}(\sigma_{ii} + \sigma_{jj}), \quad \varepsilon_{ij} = \sqrt{\varepsilon_{ii} \varepsilon_{jj}}, \quad (1.12)$$

gdzie indeksy ii oraz jj odnoszą się do dwóch drobin rodzaju i lub j .

Z powyższych rozważań widzimy, że istotnie obserwowane w doświadczeniu odstępstwa gazów rzeczywistych od prawa gazu doskonałego, stanowią ważną metodę badania rodzaju i wielkości sił międzydrobinowych. Metoda ta jest jednak stosunkowo prosta tylko w przypadku, gdy badane gazy złożone są z drobin kulistych, to znaczy kiedy wystarczy stosować potencjał Lennarda-Jonesa. Zagadnienie komplikuje się znacznie gdy drobinę gazu nie są kuliste i posiadają złożoną budowę. W takich przypadkach zamiast (1.9) należy obliczyć drugi współczynnik wirialny określony przez (1.7). Obliczenia te wymagają stosowania energii potencjalnej (1.8) zawierającej oprócz $u_{ij}(r_{pq})$ dodatkowy składnik odpowiadający siłom przyciągania, które w ogólności są złożonymi funkcjami kątów opisujących wzajemną orientację drobin.

Rozróżniamy trzy rodzaje sił wzajemnego przyciągania się drobin, zwanych siłami Van der Waalsa; elektrostatyczne (orientacyjne), indukcyjne i dyspersyjne. Według Keesoma [4] siły elektrostatyczne działają pomiędzy trwałymi dipolami lub kwadrupolami drobinowymi, przy czym wartość ich zależy między innymi od wzajemnej orientacji osi przyciągających się drobin. Debye [5] oraz Falkenhagen [6] zwrócili uwagę na istnienie indukcyjnego oddziaływania drobin, jakie ma miejsce w przypadku, gdy trwały dipol lub kwadrupol jednej drobinę indukuje dipol elektryczny w drugiej drobinie. Oprócz powyższych sił elektrostatycznych i indukcyjnych, które można opisać ilościowo za pomocą klasycznej elektrodynamiki, mechanika falowa przewiduje ponadto występowanie oddziaływań przy silnym zbliżeniu się drobin. Jak wykazały prace Londona [7] i innych [8] teoria tych sił związana jest z kwantową teorią dyspersji, wobec czego nazwano je siłami dyspersyjnymi. Ponieważ mechanizm dyspersyjnego oddziaływania polega na wzajemnym indukowaniu się szybko zmiennych dipoli lub kwadrupoli elektrycznych, przeto siły dyspersyjne mają charakter powszechny i działają w większym lub mniejszym stopniu pomiędzy wszelkimi układami mikroskopowymi (atomy, niedipolowe drobinę, dipolowe lub kwadrupolowe drobinę itp.).

Obliczenia drugiego współczynnika wirialnego dla jednakowych drobin, z uwzględnieniem niecentralnych oddziaływań międzydrobinowych, wykonane zostały przez Stockmayera [9], Rowlinsona [10], Pople'a [11], Buckingham'a i Pople'a [12] oraz innych.

W ostatnich latach wykorzystano metodę wirialnego rozwinięcia do obliczenia również innych wielkości mierzalnych opisujących własności fizyczne gazu rzeczywistego. Mianowicie Harris i Alder [13], Buckingham i Pople [14] oraz inni obliczyli drugi współczynnik wirialny dla molekularnej polaryzacji elektrycznej. Buckingham opracował również teorię drugiego współczynnika wirialnego dla refrakcji molekularnej [15] oraz dla molekularnej stałej Kerr'a [16].

Podobnie z badań odchylenia rozpraszania światła w gazach sprężonych od rozpraszania gazu doskonałego, można wyciągnąć wnioski o naturze i wielkości sił międzydrobinowych. W tym celu przedstawiono w niniejszej pracy teorię współczynników wirialnych molekularnego rozpraszania światła w gazach rzeczywistych i ich mieszaninach. W szczególności wykonano konkretne obliczenia drugiego współczynnika wirialnego rozpraszania światła dla kilku modeli utworzonych z drobin kulistych, dipolowych lub kwadrupolowych anizotropowo polaryzowalnych. Otrzymane dla tych modeli wyniki zawierają, obok udziału pochodzącego od sił centralnego oddziaływania, dalsze przyczynki wynikające z niecentralnych oddziaływań międzydrobinowych typu dipolowego, kwadrupolowego lub dyspersyjnego. Teoria nasza obejmuje równocześnie dyskusję drugiego współczynnika wirialnego $B^{(ij)}$ równania stanu gazów rzeczywistych, ponieważ jest on bezpośrednio związany z izotropową częścią drugiego współczynnika wirialnego rozpraszania światła następującym wzorem:

$$B_{iz}^{(ij)} = -18 a_i a_j B^{(ij)}, \quad (1.13)$$

gdzie a_i jest średnią polaryzowalnością drobinę rodzaju i . Na podstawie powyższego związku można będzie porównać dane molekularne uzyskane z obserwacji przemian gazu rzeczywistego z informacjami, jakie dostarczyć mogą badania rozpraszania światła w gazach rzeczywistych.

2. WSPÓŁCZYNNIKI WIRIALNE ROZPRASZANIA ŚWIATŁA

Weźmy pod uwagę dowolny izotropowy ośrodek o objętości V , na który pada wiązka liniowo spolaryzowanego światła o natężeniu I_0 . Niech kierunek drgań wektora elektrycznego \mathbf{E} w padającej fali o długości λ określony jest wektorem jednostkowym \mathbf{e} , zaś w świetle rozproszonym wektorem jednostkowym \mathbf{n} , który jest prostopadły do wektora obserwacji \mathbf{R}_0 ($\mathbf{R}_0 \cdot \mathbf{n} = 0$). Natężenie światła rozproszonego, obserwowane w punkcie odległym o $R_0 \gg \lambda$ od środka układu rozpraszającego, dane jest następującym równaniem [17]

$$I_n = \frac{I_0}{45R_0} \left(\frac{2\pi}{\lambda} \right)^4 \{ 5(\mathbf{e} \cdot \mathbf{n})^2 F_{iz} + [3 + (\mathbf{e} \cdot \mathbf{n})^2] F_{aniz} \}, \quad (2.1)$$

w którym wielkości F_{iz} i F_{aniz} charakteryzują izotropowe i anizotropowe rozpraszanie światła i określone są wyrażeniami:

$$F_{iz} = \left\langle \frac{\partial M_\alpha}{\partial E_\alpha} \left(\frac{\partial M_\beta}{\partial E_\beta} \right)^* \right\rangle, \quad (2.2)$$

$$F_{aniz} = \frac{1}{2} \left\langle 3 \frac{\partial M_\alpha}{\partial E_\beta} \left(\frac{\partial M_\alpha}{\partial E_\beta} \right)^* - \frac{\partial M_\alpha}{\partial E_\alpha} \left(\frac{\partial M_\beta}{\partial E_\beta} \right)^* \right\rangle. \quad (2.3)$$

W wyrażeniach tych M_α jest α — składową momentu dipolowego, który zostaje indukowany w objętości V przez pole elektryczne \mathbf{E} padającej fali świetlnej zaś symbol $\langle \rangle$ oznacza średnią statystyczną wartość.

Zastosujemy wyrażenia (2.2) i (2.3) do przypadku, kiedy ośrodek rozpraszający składa się z drobin różnego rodzaju posiadających stałą i anizotropową polaryzowalność optyczną określoną tensorem $\alpha_{\alpha\beta}$. Jeśli ponadto rozmiary liniowe drobin są małe w porównaniu z długością fali świetlnej λ , wówczas możemy napisać w pierwszym przybliżeniu

$$M_\alpha = \sum_i \sum_{p=1}^{N_i} \alpha_{\alpha\beta}^{(pi)} E_\beta, \quad (2.4)$$

gdzie N_i oznacza liczbę drobin i -tego składnika układu.

Podstawiając (2.4) do wyrażeń (2.2) i (2.3) otrzymujemy:

$$F_{iz} = 9 \sum_{ij} \left\langle \sum_{p=1}^{N_i} \sum_{q=1}^{N_j} \alpha^{(pi)} \alpha^{(qj)} \right\rangle, \quad (2.5)$$

$$F_{aniz} = \frac{1}{2} \sum_{ij} \left\langle \sum_{p=1}^{N_i} \sum_{q=1}^{N_j} (3\alpha_{\alpha\beta}^{(pi)} \alpha_{\alpha\beta}^{(qj)} - \alpha_{\alpha\alpha}^{(pi)} \alpha_{\beta\beta}^{(qj)}) \right\rangle. \quad (2.6)$$

gdzie $\alpha^{(pi)} = \frac{1}{3} \alpha_{\alpha\alpha}^{(pi)}$ oznacza średnią polaryzowalność optyczną p -tej drobin i -tego składnika układu.

Posługując się metodami klasycznej mechaniki statystycznej, możemy powyższe wyrażenia sprowadzić do postaci następującej:

$$F_{iz} = 9 \sum_{ij} \alpha_i \alpha_j \{ x_i \delta_{ij} N + x_i x_j \varrho^2 \iint [g_{ij}^{(2)}(\tau_p, \tau_q) - g_i^{(1)}(\tau_p) g_j^{(1)}(\tau_q)] d\tau_p d\tau_q \}, \quad (2.7)$$

$$F_{aniz} = \frac{1}{2} \left\{ \sum_i x_i (3\alpha_{\alpha\beta}^{(i)} \alpha_{\alpha\beta}^{(i)} - \alpha_{\alpha\alpha}^{(i)} \alpha_{\beta\beta}^{(i)}) N + \right. \\ \left. + \varrho^2 \sum_{ij} x_i x_j \iint (3\alpha_{\alpha\beta}^{(pi)} \alpha_{\alpha\beta}^{(qj)} - \alpha_{\alpha\alpha}^{(pi)} \alpha_{\beta\beta}^{(qj)}) [g_{ij}^{(2)}(\tau_p, \tau_q) - g_i^{(1)}(\tau_p) g_j^{(1)}(\tau_q)] d\tau_p d\tau_q \right\}, \quad (2.8)$$

gdzie $x_i = N_i/N$ jest ułamkiem molowym i -tego składnika układu, N — całkowitą liczbą drobin układu oraz $\varrho = N/V$ — gęstością układu. Wielkości $g_i^{(1)}(\tau_p)$ i $g_{ij}^{(2)}(\tau_p, \tau_q)$ są funkcjami korelacji drobinowych, przy czym τ_p i τ_q są zmiennymi określającymi konfigurację p -tej i q -tej drobin układu.

W przypadku gazu rzeczywistego funkcje korelacji $g_i^{(1)}(\tau_p)$ i $g_{ij}^{(2)}(\tau_p, \tau_q)$ można przedstawić następująco [2]:

$$\Omega g_i^{(1)}(\tau_p) = 1,$$

$$\Omega^2 g_{ij}^{(2)}(\tau_p, \tau_q) = e^{-\frac{u_{ij}(r_{pq}, \omega_p, \omega_q)}{kT}} \{1 + O(\rho)\}, \quad (2.9)$$

wobec czego wyrażenia (2.7) i (2.8) przyjmują postać wirialnego rozwinięcia:

$$F_{iz} = \sum_i x_i A_{iz}^{(i)} + \rho \sum_{ij} x_i x_j B_{iz}^{(ij)} + \dots, \quad (2.10)$$

$$F_{aniz} = \sum_i x_i A_{aniz}^{(i)} + \rho \sum_{ij} x_i x_j B_{aniz}^{(ij)} + \dots, \quad (2.11)$$

gdzie

$$A_{iz}^{(i)} = 9N\alpha_i^2, \quad (2.12)$$

$$A_{aniz}^{(i)} = \frac{1}{2}N(3\alpha_{\alpha\beta}^{(i)}\alpha_{\alpha\beta}^{(i)} - \alpha_{\alpha\alpha}^{(i)}\alpha_{\beta\beta}^{(i)}), \quad (2.13)$$

są pierwszymi współczynnikami wirialnymi odpowiednio izotropowego i anizotropowego rozpraszania światła. Charakteryzują one rozpraszanie światła w gazie, którego drobiny nie oddziałują między sobą (gaz doskonały).

Drugie współczynniki wirialne izotropowego i anizotropowego rozpraszania światła określają następujące wyrażenia:

$$B_{iz}^{(ij)} = \alpha_i \alpha_j \frac{9N}{\Omega^2} \iiint \left\{ e^{-\frac{u_{ij}(r_{pq}, \omega_p, \omega_q)}{kT}} - 1 \right\} d\mathbf{r}_{pq} d\omega_p d\omega_q, \quad (2.14)$$

$$B_{aniz}^{(ij)} = \frac{N}{2\Omega^2} \iiint (3\alpha_{\alpha\beta}^{(pi)}\alpha_{\alpha\beta}^{(qj)} - \alpha_{\alpha\alpha}^{(pi)}\alpha_{\beta\beta}^{(qj)}) \left\{ e^{-\frac{u_{ij}(r_{pq}, \omega_p, \omega_q)}{kT}} - 1 \right\} d\mathbf{r}_{pq} d\omega_p d\omega_q. \quad (2.15)$$

Powyższe współczynniki wirialne opisują oddziaływanie drobin parami i stanowią miarę pierwszego i najważniejszego odstępstwa rozpraszania światła w gazie rzeczywistym od rozpraszania w gazie doskonałym, określonego wyrażeniami (2.12) i (2.13).

Porównując (2.14) z wyrażeniem (1.7) określającym drugi współczynnik wirialny równania stanu gazu rzeczywistego, otrzymujemy związek:

$$B_{iz}^{(ij)} = -18\alpha_i \alpha_j B^{(ij)}. \quad (2.16)$$

Powyższy związek oznacza, że w rozważanym tutaj przybliżeniu teorii (stała polaryzowalność drobin) drugi współczynnik wirialny izotropowego rozpraszania światła wyraża się wprost przez $B^{(ij)}$ z równania stanu gazów rzeczywistych (1.4).

W przypadku gdy drobiny mieszaniny gazów posiadają symetrię kulistą, wówczas $\alpha_{\alpha\beta}^{(p)} = \alpha_i \delta_{\alpha\beta}$, i drugi współczynnik wirialny anizotropowego rozpraszania światła znika, $B_{\text{aniz}}^{(ij)} = 0$.

Jeżeli wszystkie drobiny mieszaniny gazów posiadają symetrię osiową, wówczas tensor ich polaryzowalności wyraża się następująco:

$$\alpha_{\alpha\beta}^{(pi)} = \alpha_i \{ (1 - \kappa_{\alpha i}) \delta_{\alpha\beta} + 3\kappa_{\alpha} s_{\alpha}^{(p)} s_{\beta}^{(p)} \}, \quad (2.17)$$

gdzie

$$\kappa_{\alpha i} = \frac{\alpha_{33}^{(i)} - \alpha_{11}^{(i)}}{3\alpha_i}$$

oznacza anizotropię polaryzowalności drobiny i -tego rodzaju zaś $s^{(p)}$ jest wektorem jednostkowym w kierunku osi symetrii drobiny p . Wobec (2.17) możemy (2.13) i (2.15) sprowadzić do postaci

$$A_{\text{aniz}}^{(i)} = 9N\alpha_i^2 \kappa_{\alpha i}^2, \quad (2.18)$$

$$B_{\text{aniz}}^{(ij)} = \alpha_i \kappa_{\alpha i} \alpha_j \kappa_{\alpha j} \frac{9N}{2\Omega^2} \int \int \int (3 \cos^2 \theta_{pq} - 1) e^{-\frac{u_{ij}(r_{pq}, \omega_p, \omega_q)}{kT}} d\mathbf{r}_{pq} d\omega_p d\omega_q, \quad (2.19)$$

gdzie θ_{pq} jest kątem między osią symetrii p -tej drobiny a osią symetrii q -tej drobiny.

Jeśli w równaniu (1.8) energię v_{ij} traktować będziemy jako zaburzenie do energii $u_{ij}(r_{pq})$ centralnego oddziaływania, wtedy (2.14) można przedstawić rozwinięciem

$$B_{\text{iz}}^{(ij)} = -18\alpha_i \alpha_j \left\{ B_{\text{centr}}^{(ij)} - \frac{N}{2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n!} \left(-\frac{1}{kT} \right)^n \int \overline{v_{ij}^n} e^{-\frac{u_{ij}(r_{pq})}{kT}} d\mathbf{r}_{pq} \right\}, \quad (2.20)$$

gdzie $B_{\text{centr}}^{(ij)}$ jest drugim współczynnikiem wirialnym dla sił centralnych określonym przez (1.9), zaś

$$\overline{v_{ij}^n} = \frac{1}{\Omega^2} \int \int v_{ij}^n d\omega_p d\omega_q \quad (2.21)$$

określa n -tą potęgę v_{ij} uśrednioną na wszystkie możliwe orientacje oddziałującej ze sobą pary drobin.

W tym samym przybliżeniu przedstawiamy (2.19) następująco

$$B_{\text{aniz}}^{(ij)} = \frac{9}{2} \alpha_i \kappa_{\alpha i} \alpha_j \kappa_{\alpha j} N \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n!} \left(-\frac{1}{kT} \right)^n \int (3 \cos^2 \theta_{pq} \overline{v_{ij}^n} - \overline{v_{ij}^n}) e^{-\frac{u_{ij}(r_{pq})}{kT}} d\mathbf{r}_{pq}, \quad (2.22)$$

ponieważ mamy zawsze:

$$3 \cos^2 \theta_{pq} - 1 = \frac{1}{\Omega^2} \int \int (3 \cos^2 \theta_{pq} - 1) d\omega_p d\omega_q = 0.$$

Jeśli między parą drobin gazu występują tylko oddziaływania centralne ($v_{ij} = 0$), wówczas $B_{\text{aniz}}^{(ij)} = 0$, zaś (2.20) redukuje się do postaci

$$B_{iz}^{(ij)} = -18a_i a_j B_{\text{centr}}^{(ij)} = 36a_i a_j \pi N \int_0^\infty \left\{ e^{-\frac{u_{ij}(r_{pq})}{kT}} - 1 \right\} r_{pq}^2 dr_{pq}. \quad (2.23)$$

Jeśli w szczególności $u_{ij}(r_{pq})$ ma postać potencjału Lennarda-Jonesa (1.11), wówczas otrzymujemy z (2.23):

$$B_{iz}^{(ij)} = -18a_i a_j B_{\text{centr}}^{(ij)} = \frac{18\pi a_i a_j \sigma_{ij}^3 N}{3y_{ij}^2} \left\{ H_6(y_{ij}) - 2H_{12}(y_{ij}) \right\}, \quad (2.24)$$

gdzie

$$B_{\text{centr}}^{(ij)} = b_{ij} y_{ij}^{-2} \left\{ H_{12}(y_{ij}) - \frac{1}{2} H_6(y_{ij}) \right\}, \quad b_{ij} = \frac{2}{3} \pi N \sigma_{ij}^3, \quad (2.25)$$

oraz

$$H_n(y_{ij}) = 12y_{ij}^4 \sigma_{ij}^{n-3} \int_0^\infty r_{pq}^{2-n} e^{-\frac{u_{ij}(r_{pq})}{kT}} dr_{pq} = y_{ij}^{\frac{27-n}{6}} \sum_{m=0}^\infty \Gamma\left(\frac{fm+n-3}{12}\right) \frac{y_{ij}^m}{m!} \quad (2.26)$$

są funkcjami wprowadzonymi przez Pople'a [11] i stabelaryzowanymi przez Buckingham'a i Pople'a [12], przy czym $y_{ij} = 2(\epsilon_{ij}/kT)^{1/2}$.

Dalsze przyczynki do $B_{iz}^{(ij)}$ uzyskamy tylko wtedy gdy uwzględnimy energię niecentralnego oddziaływania drobin v_{ij} . W przypadku drobin anizotropowo polaryzowalnych i gdy $v_{ij} \neq 0$, różny od zera jest również drugi współczynnik wirialny anizotropowego rozpraszania światła $B_{\text{aniz}}^{(ij)}$. Zanim przystąpimy do konkretnych obliczeń $B_{iz}^{(ij)}$ i $B_{\text{aniz}}^{(ij)}$ omówimy najpierw w następnym punkcie klasyczną teorię rozmaitych oddziaływań niecentralnych jakie pojawiają się w przypadku drobin niekulistych posiadających trwały dipol lub kwadrupol elektryczny.

3. ENERGIA TENSOROWEGO ODDZIAŁYWANIA DROBIN

Weźmy pod uwagę dwa dowolne układy ładunków elektrycznych (rys. 2). Potencjał pola elektrycznego wytworzonego w środku j -tego układu przez ładunki elektryczne i -tego układu, równy jest

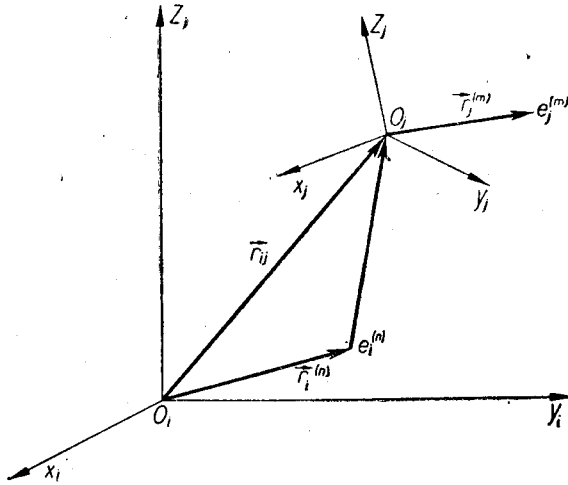
$$\varphi_j(\mathbf{r}_{ij}) = \sum_n \frac{e_i^{(n)}}{|\mathbf{r}_{ij} - \mathbf{r}_i^{(n)}|}, \quad (3.1)$$

gdzie $e_i^{(n)}$ jest n -tym ładunkiem elektrycznym i -tego układu zaś $\mathbf{r}_i^{(n)}$ — jego promieniem wodzącym. Sumowanie w (3.1) rozciąga się na wszystkie ładunki elektryczne w układzie i .

Jeśli odległość r_{ij} między układami jest duża w porównaniu z ich liniowymi rozmiarami, $r_{ij} \gg r_i$, $r_{ij} \gg r_j$, wówczas możemy napisać następujące rozwinięcie potencjału (3.1):

$$\varphi_j(\mathbf{r}_{ij}) = \sum_n e_i^{(n)} \left\{ \frac{1}{r_{ij}} - r_{ia}^{(n)} \nabla_a \left(\frac{1}{r_{ij}} \right) + \frac{1}{2} r_{ia}^{(n)} r_{i\beta}^{(n)} \nabla_a \nabla_\beta \left(\frac{1}{r_{ij}} \right) - \dots \right\}, \quad (3.2)$$

w którym $\nabla_a = \frac{\partial}{\partial r_{ija}}$ jest różniczkowym operatorem Hamiltona.



Rys. 2. Dwa dowolne układy ładunków elektrycznych oddziałujące ze sobą elektrostatycznie. Odległość między środkami układów O_i i O_j wynosi r_{ij} i jest bardzo duża w porównaniu z promieniami wodzącymi $r_i^{(n)}$ i $r_j^{(m)}$ ładunków elektrycznych $e_i^{(n)}$ i $e_j^{(m)}$ obu układów

Ponieważ potencjał $\varphi_{ij} = 1/r_{ij}$ musi spełniać równanie Laplace'a

$$\delta_{\alpha\beta} \nabla_\alpha \nabla_\beta \left(\frac{1}{r_{ij}} \right) = \nabla_\alpha \nabla_\alpha \left(\frac{1}{r_{ij}} \right) = 0 \quad (3.3)$$

przeto możemy rozwinięcie (3.2) napisać w postaci

$$\varphi_j(\mathbf{r}_{ij}) = \frac{e_i}{r_{ij}} - \mu_a^{(i)} \nabla_a \left(\frac{1}{r_{ij}} \right) + \frac{1}{3} \Theta_{\alpha\beta}^{(i)} \nabla_\alpha \nabla_\beta \left(\frac{1}{r_{ij}} \right) - \dots, \quad (3.4)$$

gdzie

$$e_i = \sum_n e_i^{(n)} \quad (3.5)$$

oznacza całkowity ładunek elektryczny, albo monopolowy moment, i -tego układu,

$$\mu_a^{(i)} = \sum_n e_i^{(n)} r_{ia}^{(n)} \quad (3.6)$$

jest a — składową elektrycznego momentu dipolowego i -tego układu oraz

$$\Theta_{\alpha\beta}^{(i)} = \frac{1}{2} \sum_n e_i^{(n)} (3r_{ia}^{(n)} r_{i\beta}^{(n)} - r_{in}^2 \delta_{\alpha\beta}) \quad (3.7)$$

są $\alpha\beta$ — składowymi symetrycznego tensora momentu kwadrupolowego i -tego układu. Suma diagonalnych składowych tensora $\Theta_{\alpha\beta}^{(i)}$ równa się zeru:

$$\delta_{\alpha\beta}\Theta_{\alpha\beta}^{(i)} = \Theta_{\alpha\alpha}^{(i)} \equiv \Theta_{11}^{(i)} + \Theta_{22}^{(i)} + \Theta_{33}^{(i)} = 0.$$

Elektrostatyczna energia. Energia potencjalna wzajemnego oddziaływania układu i z układem j określona jest następująco

$$v_{ij} = \sum_m e_j^{(m)} \varphi_j(\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{r}_j^{(m)}), \quad (3.8)$$

gdzie $e_j^{(m)}$ jest m -tym ładunkiem elektrycznym układu j zaś $\mathbf{r}_j^{(m)}$ — jego promieniem wodzącym. Inaczej mówiąc, równanie (3.8) określa nam energię elektrostatyczną jaką będzie miał układ j , gdy umieścimy go w polu elektrycznym wytworzonym przez ładunki układu i . Rozwijając (3.8) na szereg

$$v_{ij} = \sum_m e_j^{(m)} \left\{ \varphi_j(\mathbf{r}_{ij}) + r_{ja}^{(m)} \nabla_a \varphi_j(\mathbf{r}_{ij}) + \frac{1}{6} (3r_{ja}^{(m)} r_{j\beta}^{(m)} - r_{jm}^2 \delta_{\alpha\beta}) \nabla_a \nabla_\beta \varphi_j(\mathbf{r}_{ij}) + \dots \right\}, \quad (3.9)$$

oraz biorąc pod uwagę definicje e_j , $\mu_a^{(j)}$ i $\Theta_{\alpha\beta}^{(j)}$, analogiczne do (3.5) — (3.7), otrzymujemy:

$$v_{ij} = e_j \varphi_j(\mathbf{r}_{ij}) - \mu_a^{(j)} F_a^{(j)} - \frac{1}{3} \Theta_{\alpha\beta}^{(j)} F_{\alpha\beta}^{(j)} - \dots, \quad (3.10)$$

gdzie

$$F_a^{(j)} = -\nabla_a \varphi_j(\mathbf{r}_{ij}), \quad (3.11)$$

$$F_{\alpha\beta}^{(j)} = -\nabla_a \nabla_\beta \varphi_j(\mathbf{r}_{ij}). \quad (3.12)$$

Na podstawie rozwinięcia (3.4), otrzymujemy na pole elektryczne wytworzone przez rozkład ładunków i -tego układu w środku j -tego układu ładunków

$$F_a^{(j)} = T_a^{(ij)} e_i - T_{\alpha\beta}^{(ij)} \mu_\beta^{(i)} + \frac{1}{3} T_{\alpha\beta\gamma}^{(ij)} \Theta_{\beta\gamma}^{(i)} - \dots, \quad (3.13)$$

oraz dla gradientu pola elektrycznego

$$F_{\alpha\beta}^{(j)} = T_{\alpha\beta}^{(ij)} e_i - T_{\alpha\beta\gamma}^{(ij)} \mu_\gamma^{(i)} + \frac{1}{3} T_{\alpha\beta\gamma\delta}^{(ij)} \Theta_{\gamma\delta}^{(i)}, \quad (3.14)$$

gdzie

$$T_a^{(ij)} = -\nabla_a \left(\frac{1}{r_{ij}} \right) = r_{ij}^{-3} r_{ija},$$

$$T_{\alpha\beta}^{(ij)} = -\nabla_a \nabla_\beta \left(\frac{1}{r_{ij}} \right) = -r_{ij}^{-5} (3r_{ija} r_{ij\beta} - r_{ij}^2 \delta_{\alpha\beta}),$$

$$T_{\alpha\beta\gamma}^{(ij)} = -\nabla_a \nabla_\beta \nabla_\gamma \left(\frac{1}{r_{ij}} \right) = 3r_{ij}^{-7} \{ 5r_{ija} r_{ij\beta} r_{ij\gamma} - r_{ij}^2 (r_{ija} \delta_{\beta\gamma} + r_{ij\beta} \delta_{\gamma\alpha} + r_{ij\gamma} \delta_{\alpha\beta}) \},$$

$$T_{\alpha\beta\gamma\delta}^{(ij)} = -\nabla_\alpha \nabla_\beta \nabla_\gamma \nabla_\delta \left(\frac{1}{r_{ij}} \right) = -3r_{ij}^{-9} \{ 35r_{ija}r_{ij\beta}r_{ij\gamma}r_{ij\delta} - \\ - 5r_{ij}^2 (r_{ija}r_{ij\beta}\delta_{\gamma\delta} + r_{ija}r_{ij\gamma}\delta_{\beta\delta} + r_{ija}r_{ij\delta}\delta_{\beta\gamma} + r_{ij\beta}r_{ij\gamma}\delta_{\alpha\delta} + \\ + r_{ij\beta}r_{ij\delta}\delta_{\alpha\gamma} + r_{ij\gamma}r_{ij\delta}\delta_{\alpha\beta}) + r_{ij}^4 (\delta_{\alpha\beta}\delta_{\gamma\delta} + \delta_{\alpha\gamma}\delta_{\beta\delta} + \delta_{\alpha\delta}\delta_{\beta\gamma}) \}. \quad (3.15)$$

Powyższe tensory charakteryzują kolejno oddziaływanie monopola (ładunku) z dipolem, dipola z dipolem, dipola z kwadrupolem i kwadrupola z kwadrupolem. Są one tensorami symetrycznymi i przy zwięzaniu (kontrakcji) względem dowolnej pary wskaźników zerują się.

Biorąc pod uwagę definicje tensorów (3.15) możemy potencjał (3.4) napisać w postaci

$$\varphi_j(\mathbf{r}_{ij}) = \frac{e_i}{r_{ij}} + T_a^{(ij)} \mu_a^{(i)} - \frac{1}{3} T_{\alpha\beta}^{(ij)} \Theta_{\alpha\beta}^{(i)} + \dots \quad (3.16)$$

Podstawiając (3.13), (3.14) i (3.16) do (3.10) otrzymujemy ogólne wyrażenie na tensorowe oddziaływanie dwóch układów ładunków elektrycznych:

$$v_{ij} = \frac{e_i e_j}{r_{ij}} - (e_i \mu_a^{(j)} - \mu_a^{(i)} e_j) T_a^{(ij)} + \mu_a^{(i)} T_{\alpha\beta}^{(ij)} \mu_\beta^{(j)} - \\ - \frac{1}{3} (\Theta_{\alpha\beta}^{(i)} e_j + e_i \Theta_{\alpha\beta}^{(j)}) T_{\alpha\beta}^{(ij)} + \frac{1}{3} (\mu_a^{(i)} \Theta_{\beta\gamma}^{(j)} - \Theta_{\alpha\beta}^{(i)} \mu_\gamma^{(j)}) T_{\alpha\beta\gamma}^{(ij)} - \frac{1}{9} \Theta_{\alpha\beta}^{(i)} T_{\alpha\beta\gamma\delta}^{(ij)} \Theta_{\gamma\delta}^{(j)} + \dots \quad (3.17)$$

Jeśli oba układy ładunków elektrycznych posiadają symetrię względem osi 3, wtedy składowe momentów dipolowego i kwadrupolowego wyrażają się następująco:

$$\mu_a^{(i)} = \mu_i s_a^{(i)}, \\ \Theta_{\alpha\beta}^{(i)} = \frac{1}{2} \Theta_i (3s_\alpha^{(i)} s_\beta^{(i)} - \delta_{\alpha\beta}), \quad (3.18)$$

gdzie μ_i oraz Θ_i są momentami dipolowym i kwadrupolowym i -tego układu osiowo-symetrycznego.

Podstawiając (3.18) do (3.17) i uwzględniając definicje (3.15) otrzymujemy na energię wzajemnego oddziaływania dwóch układów elektrycznych osiowo-symetrycznych (porównaj [18], [19]):

$$v_{ij} = e_i e_j r_{ij}^{-1} - (e_i \mu_j \cos \theta_j + e_j \mu_i \cos \theta_i) r_{ij}^{-2} - \\ - \mu_i \mu_j (3 \cos \theta_i \cos \theta_j - \cos \theta_{ij}) r_{ij}^{-3} + \frac{1}{2} \{ e_i \Theta_j (3 \cos^2 \theta_j - 1) + \\ + e_j \Theta_i (3 \cos^2 \theta_i - 1) \} r_{ij}^{-3} + \frac{3}{2} \{ \mu_i \Theta_j (5 \cos \theta_i \cos^2 \theta_j - \\ - 2 \cos \theta_{ij} \cos \theta_j - \cos \theta_i) - \mu_j \Theta_i (5 \cos^2 \theta_i \cos \theta_j -$$

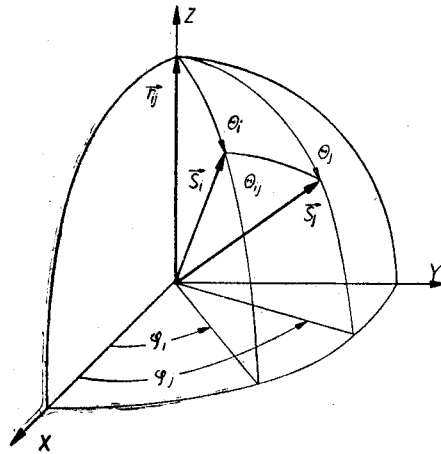
$$-2 \cos \theta_{ij} \cos \theta_i - \cos \theta_j) \} r_{ij}^{-4} + \frac{3}{4} \theta_i \theta_j \{ 1 - 5(\cos^2 \theta_i +$$

$$+ 3 \cos^2 \theta_i \cos^2 \theta_j + \cos^2 \theta_j) + 2(5 \cos \theta_i \cos \theta_j - \cos \theta_{ij}^2) \} r_{ij}^{-5} - \dots, \quad (3.19)$$

gdzie

$$s_a^{(i)} s_a^{(j)} = \cos \theta_{ij} = \cos \theta_i \cos \theta_j + \sin \theta_i \sin \theta_j \cos(\varphi_j - \varphi_i), \quad (3.20)$$

przy czym θ_i i θ_j są kątami między osiami symetrii układów a wektorem r_{ij} łączącym ich środki zaś φ_i i φ_j są azymutami osi symetrii tych układów (patrz rys. 3).



Rys. 3. Wzajemna orientacja wektorów s_i i s_j osi symetrii układów elektrycznych rodzaju i oraz j względem wektora r_{ij} łączącego środki tych układów. Kąty θ_{ij} , θ_i oraz θ_j określają iloczyny skalarne $s_i \cdot s_j = \cos \theta_{ij}$, $s_i \cdot r_{ij} = r_{ij} \cos \theta_i$ oraz $s_j \cdot r_{ij} = r_{ij} \cos \theta_j$

Indukcyjna energia. W ogólności należy również uwzględnić dodatkową energię pochodzącą od wzajemnego oddziaływania między trwałym rozkładem ładunków jednego układu a momentami elektrycznymi, indukowanymi w drugim układzie. Na przykład pole elektryczne monopola, dipola lub kwadrupola jednego układu może indukować w drugim układzie dipol lub kwadrupol elektryczny. Ograniczamy się tutaj tylko do energii wynikającej z wzajemnego indukowania dipoli elektrycznych określonej równaniem:

$$v_{ij}^{\text{ind}} = -\frac{1}{2} (a_{\alpha\beta}^{(i)} F_\alpha^{(i)} F_\beta^{(i)} + a_{\alpha\beta}^{(j)} F_\alpha^{(j)} F_\beta^{(j)}), \quad (3.21)$$

gdzie $a_{\alpha\beta}^{(i)}$ jest tensorem elektrycznej polaryzowalności układu i .

Podstawiając tutaj pole elektryczne w postaci (3.13) otrzymujemy [20]:

$$\begin{aligned}
 v_{ij}^{\text{ind}} = & -\frac{1}{2} (a_{\alpha\beta}^{(i)} e_j^2 + e_i^2 a_{\alpha\beta}^{(j)}) T_{\alpha}^{(ij)} T_{\beta}^{(ij)} + (a_{\alpha\beta}^{(i)} \mu_{\gamma}^{(j)} e_j + a_{\alpha\beta}^{(j)} \mu_{\delta}^{(i)} e_i) T_{\alpha}^{(ij)} T_{\beta\gamma}^{(ij)} - \\
 & -\frac{1}{2} (a_{\alpha\beta}^{(i)} \mu_{\gamma}^{(j)} \mu_{\delta}^{(i)} + a_{\alpha\beta}^{(j)} \mu_{\gamma}^{(i)} \mu_{\delta}^{(j)}) T_{\alpha\gamma}^{(ij)} T_{\beta\delta}^{(ij)} - \frac{1}{3} (a_{\alpha\beta}^{(i)} \Theta_{\gamma\delta}^{(j)} e_j + a_{\alpha\beta}^{(j)} \Theta_{\gamma\delta}^{(i)} e_i) T_{\alpha}^{(ij)} T_{\beta\gamma\delta}^{(ij)} + \\
 & + \frac{1}{3} (a_{\alpha\beta}^{(i)} \mu_{\gamma}^{(j)} \Theta_{\delta\epsilon}^{(j)} + a_{\alpha\beta}^{(j)} \mu_{\gamma}^{(i)} \Theta_{\delta\epsilon}^{(i)}) T_{\alpha\gamma}^{(ij)} T_{\beta\delta\epsilon}^{(ij)} - \frac{1}{18} (a_{\alpha\beta}^{(i)} \Theta_{\gamma\delta}^{(j)} \Theta_{\epsilon\eta}^{(j)} + a_{\alpha\beta}^{(j)} \Theta_{\gamma\delta}^{(i)} \Theta_{\epsilon\eta}^{(i)}) T_{\alpha\gamma\delta}^{(ij)} T_{\beta\epsilon\eta}^{(ij)} + \dots \quad (3.22)
 \end{aligned}$$

W przypadku układów osiowo-symetrycznych otrzymujemy stąd wobec (2.17), (3.15) i (3.18):

$$\begin{aligned}
 v_{ij}^{\text{ind}} = & -\frac{1}{2} \{ a_i e_j^2 + e_i^2 a_j + a_i \kappa_{ai} e_j^2 (3 \cos^2 \theta_i - 1) + \\
 & + a_j \kappa_{aj} e_i^2 (3 \cos^2 \theta_j - 1) \} r_{ij}^{-4} - \{ 2a_i (1 - \kappa_{ai}) e_j \mu_j \cos \theta_j + \\
 & + 2a_j (1 - \kappa_{aj}) e_i \mu_i \cos \theta_i + 3(a_i \kappa_{ai} e_j \mu_j \cos \theta_i + \\
 & + a_j \kappa_{aj} e_i \mu_i \cos \theta_j) (3 \cos \theta_i \cos \theta_j - \cos \theta_{ij}) \} r_{ij}^{-5} - \\
 & - \frac{1}{2} \{ a_i (1 - \kappa_{ai}) \mu_j^2 (3 \cos^2 \theta_j + 1) + a_j (1 - \kappa_{aj}) \mu_i^2 (3 \cos^2 \theta_i + 1) + \\
 & + 3(a_i \kappa_{ai} \mu_j^2 + \mu_i^2 a_j \kappa_{aj}) (3 \cos \theta_i \cos \theta_j - \cos \theta_{ij})^2 \} r_{ij}^{-6} - \\
 & - \frac{3}{2} \{ a_i (1 - \kappa_{ai}) e_j \Theta_j (3 \cos^2 \theta_j - 1) + a_j (1 - \kappa_{aj}) e_i \Theta_i (3 \cos^2 \theta_i - 1) + \\
 & + 3a_i \kappa_{ai} e_j \Theta_j (5 \cos \theta_i \cos^2 \theta_j - 2 \cos \theta_{ij} \cos \theta_j - \cos \theta_i) \cos \theta_i + \\
 & + 3a_j \kappa_{aj} e_i \Theta_i (5 \cos^2 \theta_i \cos \theta_j - 2 \cos \theta_{ij} \cos \theta_i - \cos \theta_j) \cos \theta_j \} r_{ij}^{-6} - \\
 & - \frac{3}{2} \{ 4a_i (1 - \kappa_{ai}) \mu_j \Theta_j \cos^3 \theta_j + 4a_j (1 - \kappa_{aj}) \mu_i \Theta_i \cos^3 \theta_i + \\
 & + 3[a_i \kappa_{ai} \mu_j \Theta_j (5 \cos \theta_i \cos^2 \theta_j - 2 \cos \theta_{ij} \cos \theta_j - \cos \theta_i) + \\
 & + a_j \kappa_{aj} \mu_i \Theta_i (5 \cos^2 \theta_i \cos \theta_j - 2 \cos \theta_{ij} \cos \theta_i - \cos \theta_j)] \times \\
 & \times (3 \cos \theta_i \cos \theta_j - \cos \theta_{ij}) \} r_{ij}^{-7} - \\
 & - \frac{9}{8} \{ a_i (1 - \kappa_{ai}) \Theta_j^2 (1 - 2 \cos^2 \theta_j + 5 \cos^4 \theta_j) + a_j (1 - \kappa_{aj}) \Theta_i^2 (1 - 2 \cos^2 \theta_i + 5 \cos^4 \theta_i) + \\
 & + 3a_i \kappa_{ai} \Theta_j^2 (5 \cos \theta_i \cos^2 \theta_j - 2 \cos \theta_{ij} \cos \theta_j - \cos \theta_i)^2 + \\
 & + 3a_j \kappa_{aj} \Theta_i^2 (5 \cos^2 \theta_i \cos \theta_j - 2 \cos \theta_{ij} \cos \theta_i - \cos \theta_j)^2 \} r_{ij}^{-8} - \dots \quad (3.23)
 \end{aligned}$$

W pierwszym przybliżeniu można zaniedbać anizotropię układów i wówczas powyższe równanie redukuje się do postaci prostej [2]:

$$\begin{aligned}
 v_{ij}^{\text{ind}} = & -\frac{1}{2}(a_i e_j^2 + e_i^2 a_j) r_{ij}^{-4} - 2(a_i e_j \mu_j \cos \theta_j + a_j e_i \mu_i \cos \theta_i) r_{ij}^{-5} - \\
 & -\frac{1}{2}\{a_i \mu_j^2(3 \cos^2 \theta_j + 1) + a_j \mu_i^2(3 \cos^2 \theta_i + 1)\} r_{ij}^{-6} - \\
 & -\frac{3}{2}\{a_i e_j \Theta_j(3 \cos^2 \theta_j - 1) + a_j e_i \Theta_i(3 \cos^2 \theta_i - 1)\} r_{ij}^{-6} - \\
 & -6\{a_i \mu_j \Theta_j \cos^3 \theta_j + a_j \mu_i \Theta_i \cos^3 \theta_i\} r_{ij}^{-7} - \\
 & -\frac{9}{8}\{a_i \Theta_j^2(1 - 2 \cos^2 \theta_j + 5 \cos^4 \theta_j) + a_j \Theta_i^2(1 - 2 \cos^2 \theta_i + 5 \cos^4 \theta_i)\} r_{ij}^{-8} - \dots \quad (3.24)
 \end{aligned}$$

Dyspersyjna energia. Na zakończenie omówimy jeszcze energię wzajemnego oddziaływania między indukowanymi rozkładami ładunków elektrycznych. Oddziaływania takie występują nawet wtedy, gdy układy nie posiadają trwałych dipoli. Nie mogą one być traktowane na poziomie czysto klasycznym i z uwagi na ich związek z kwantową teorią dyspersji nazywamy je siłami dyspersyjnymi. Dla przypadku oscylatorów anizotropowych siły dyspersyjne były dyskutowane przez Londona [21], De Boera i Hellera [22] oraz De Boera [23]. Otrzymana przez Londona [21] energia dyspersyjnego oddziaływania dwóch oscylatorów anizotropowych o symetrii osiowej ma postać, z dokładnością do dipolowego przybliżenia:

$$\begin{aligned}
 u_{ij}^{\text{dysp}} = & -\{(A - B_1 - B_2 - C)(3 \cos \theta_i \cos \theta_j - \cos \theta_{ij})^2 + \\
 & + 3(B_1 - C) \cos^2 \theta_i + 3(B_2 - C) \cos^2 \theta_j + B_1 + B_2 + 4C\} r_{ij}^{-6}, \quad (3.25)
 \end{aligned}$$

gdzie

$$\begin{aligned}
 A = & \frac{h}{4} a_{33}^{(i)} a_{33}^{(j)} \frac{\nu_3^{(i)} \nu_3^{(j)}}{\nu_3^{(i)} + \nu_3^{(j)}}, & B_1 = & \frac{h}{4} a_{33}^{(i)} a_{11}^{(j)} \frac{\nu_3^{(i)} \nu_1^{(j)}}{\nu_3^{(i)} + \nu_1^{(j)}}, \\
 B_2 = & \frac{h}{4} a_{11}^{(i)} a_{33}^{(j)} \frac{\nu_1^{(i)} \nu_3^{(j)}}{\nu_1^{(i)} + \nu_3^{(j)}}, & C = & \frac{h}{4} a_{11}^{(i)} a_{11}^{(j)} \frac{\nu_1^{(i)} \nu_1^{(j)}}{\nu_1^{(i)} + \nu_1^{(j)}}, \quad (3.26)
 \end{aligned}$$

przy czym $\nu_3^{(i)}$ i $\nu_1^{(i)}$ są częstościami drgań elektronowych oscylatorów w kierunku równoległym i odpowiednio prostopadłym do osi symetrii i -tej drobiny zaś h jest stałą Plancka.

Przyjmując w przybliżeniu $\nu_3 = \nu_1 = \nu$ możemy wyrażenie (3.25) przedstawić w postaci:

$$\begin{aligned}
 u_{ij}^{\text{dysp}} = & -\frac{3}{4} h \frac{\nu_i \nu_j}{\nu_i + \nu_j} \frac{a_i a_j}{r_{ij}^6} \{2 - \kappa_{ai} - \kappa_{aj} + 3\kappa_{ai}(1 - \kappa_{aj}) \cos^2 \theta_i + \\
 & + 3\kappa_{aj}(1 - \kappa_{ai}) \cos^2 \theta_j + 3\kappa_{ai} \kappa_{aj} (3 \cos \theta_i \cos \theta_j - \cos \theta_{ij})^2\}. \quad (3.27)
 \end{aligned}$$

Dla dwóch jednakowych drobin wyrażenie to staje się identyczne z wyrażeniem wyprowadzonym przez De Boera [23].

Jeśli wyrażenie (3.27) rozdzielimy na część centralną sił dyspersyjnych,

$$-\frac{3}{2}h \frac{\nu_i \nu_j}{\nu_i + \nu_j} \frac{a_i a_j}{r_{ij}^6} = -4\varepsilon_{ij} \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6, \quad (3.28)$$

i na część niecentralnych oddziaływań dyspersyjnych,

$$v_{ij}^{\text{dysp}} = 2\varepsilon_{ij} \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \left\{ \kappa_{ai} + \kappa_{aj} - 3\kappa_{ai}(1 - \kappa_{aj}) \cos^2 \theta_i - \right. \\ \left. - 3\kappa_{aj}(1 - \kappa_{ai}) \cos^2 \theta_j - 3\kappa_{ai}\kappa_{aj}(3 \cos \theta_i \cos \theta_j - \cos \theta_{ij})^2 \right\}, \quad (3.29)$$

oraz uwzględniając centralne siły odpychania, otrzymujemy dla całkowitego potencjału:

$$u_{ij} = 4\varepsilon_{ij} \left\{ \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right\} + v_{ij}^{\text{dysp}}. \quad (3.30)$$

W przypadku drobin jednego rodzaju wyrażenia (3.29) i (3.30) stają się identyczne z potencjałem stosowanym przez Poplea [11] i Buckingham'a [24].

W przypadku niepolarnych drobin o dowolnej symetrii otrzymuje się w miejsce wyrażenia (3.27) następujące [20]:

$$u_{ij}^{\text{dysp}} = -\frac{h}{4} \frac{\nu_i \nu_j}{\nu_i + \nu_j} a_{\alpha\beta}^{(i)} a_{\gamma\delta}^{(j)} T_{\alpha\gamma}^{(ij)} T_{\beta\delta}^{(ij)}. \quad (3.31)$$

Dla drobin izotropowo polaryzowalnych mamy $a_{\alpha\beta} = a\delta_{\alpha\beta}$ wobec czego otrzymujemy z (3.31) pierwotne wyrażenie Londona [25]:

$$u_{ij}^{\text{dysp}} = -\frac{h}{4} \frac{\nu_i \nu_j}{\nu_i + \nu_j} a_i a_j T_{\alpha\beta}^{(ij)} T_{\alpha\beta}^{(ij)} = -\frac{3}{2} h \frac{\nu_i \nu_j}{\nu_i + \nu_j} \frac{a_i a_j}{r_{ij}^6}. \quad (3.32)$$

Oczywistym jest, że (3.32) otrzymuje się również wtedy, gdy wyrażenie (3.31) uśrednimy na wszystkie możliwe orientacje obu drobin anizotropowych. Odejmując zatem (3.32) od (3.31) otrzymujemy na energię wynikającą z samej anizotropii sił dyspersyjnych:

$$v_{ij}^{\text{dysp}} = -\frac{h}{4} \frac{\nu_i \nu_j}{\nu_i + \nu_j} (a_{\alpha\beta}^{(i)} a_{\gamma\delta}^{(j)} - a_i a_j \delta_{\alpha\beta} \delta_{\gamma\delta}) T_{\alpha\gamma}^{(ij)} T_{\beta\delta}^{(ij)}. \quad (3.33)$$

Korzystając z (3.28) nadajemy wyrażeniu (3.33) postać następującą:

$$v_{ij}^{\text{dysp}} = -\frac{2}{3} \frac{\varepsilon_{ij} \sigma_{ij}^6}{a_i a_j} (a_{\alpha\beta}^{(i)} a_{\gamma\delta}^{(j)} - a_i a_j \delta_{\alpha\beta} \delta_{\gamma\delta}) T_{\alpha\gamma}^{(ij)} T_{\beta\delta}^{(ij)}. \quad (3.34)$$

W przypadku drobin o symetrii osiowej otrzymujemy stąd na podstawie (2.17) znowu wyrażenie (3.29).

Wyrażenie (3.29) napiszemy teraz w postaci

$$v_{ij}^{\text{dysp}} = -\psi_{ij} \{ -(\kappa_{ai} + \kappa_{aj}) + 3\kappa_{ai}(1 - \kappa_{aj}) \cos^2 \theta_i + \\ + 3\kappa_{aj}(1 - \kappa_{ai}) \cos^2 \theta_j + 3\kappa_{ai}\kappa_{aj}(3 \cos \theta_i \cos \theta_j - \cos \theta_{ij})^2 \} r_{ij}^{-6}, \quad (3.35)$$

gdzie wobec (3.28) oznaczyliśmy:

$$\psi_{ij} = \frac{3}{4} \hbar \frac{v_i v_j}{v_i + v_j} a_i a_j = 2 \varepsilon_{ij} \sigma_{ij}^6.$$

Srednia energia. Średnią statystyczną wartość energii niecentralnego oddziaływania dwóch drobin określamy za Keesomem [4] następująco:

$$\langle v_{ij} \rangle = \frac{\iint v_{ij} e^{-\frac{v_{ij}}{kT}} d\omega_i d\omega_j}{\iint e^{-\frac{v_{ij}}{kT}} d\omega_i d\omega_j}, \quad (3.36)$$

Rozwijając prawą stronę na szereg według potęg v_{ij}/kT otrzymujemy w wystarczającym przybliżeniu:

$$\langle v_{ij} \rangle = \overline{v_{ij}} - \frac{1}{kT} \left(\overline{v_{ij}^2} - \overline{v_{ij}}^2 \right) + \dots, \quad (3.37)$$

gdzie izotropowe średnie wartości $\overline{v_{ij}^n}$ określone są przez (2.21).

Jeśli energia elektrostatycznego oddziaływania dwóch układów (drobin) dana jest równaniem (3.19), wówczas otrzymujemy:

$$\overline{v_{ij}} = e_i e_j r_{ij}^{-1}, \\ \overline{v_{ij}^2} = e_i^2 e_j^2 r_{ij}^{-2} + \frac{1}{3} (e_i^2 \mu_j^2 + \mu_i^2 e_j^2) r_{ij}^{-4} + \frac{2}{3} \mu_i^2 \mu_j^2 r_{ij}^{-6} + \\ + \frac{1}{5} (e_i^2 \Theta_j^2 + \Theta_i^2 e_j^2) r_{ij}^{-8} + (\mu_i^2 \Theta_j^2 + \Theta_i^2 \mu_j^2) r_{ij}^{-8} + \frac{14}{5} \Theta_i^2 \Theta_j^2 r_{ij}^{-10}. \quad (3.38)$$

W przypadku dwóch drobin neutralnych rozwinięcie (3.37) i wyrażenie (3.38) dają wynik Keesoma [4]:

$$\langle v_{ij} \rangle = -\frac{1}{kT} \left\{ \frac{2}{3} \mu_i^2 \mu_j^2 r_{ij}^{-6} + (\mu_i^2 \Theta_j^2 + \Theta_i^2 \mu_j^2) r_{ij}^{-8} + \frac{14}{5} \Theta_i^2 \Theta_j^2 r_{ij}^{-10} \right\}. \quad (3.39)$$

Pierwszy człon określa tutaj dipolowo-dipolowy efekt orientacyjny, drugi — dipolowo-kwadrupolowy i trzeci — kwadrupolowo-kwadrupolowy. Wszystkie te efekty zależą od temperatury, a mianowicie maleją ze wzrostem temperatury w wyniku tego, że wzajemne konfiguracje drobin są stale niszczone przez zderzenia wywołane ruchem cieplnym. W przypadku, gdy wszystkie konfiguracje sprzyjające przyciąganiu i odpychaniu się drobin są jednakowo prawdopodobne, średnia izotropowa

wartość ich energii potencjalnej wzajemnego oddziaływania jest zerem ($\overline{v_{ij}}=0$). Jednak, jak widzimy z (3.39), statystycznie wyróżnionymi są konfiguracje sprzyjające przyciąganiu się drobin, bowiem w tym przypadku v_{ij} ma wartość minimalną.

Jeśli energię potencjalną indukcyjnego oddziaływania układów, określoną przez (3.23), uśrednimy izotropowo, wówczas otrzymamy wynik Debye'a - Falkenhagena:

$$\overline{v_{ij}^{\text{ind}}} = -\frac{1}{2}(a_i e_j^2 + e_i^2 a_j) r_{ij}^{-4} - (a_i \mu_j^2 + \mu_i^2 a_j) r_{ij}^{-6} - \frac{3}{2}(a_i \Theta_j^2 + \Theta_i^2 a_j) r_{ij}^{-8} - \dots \quad (3.40)$$

Widzimy stąd, że efekt indukcyjnego oddziaływania drobin nie zależy od temperatury ani od anizotropii układów.

Jeśli zamiast izotropowego uśrednienia wykonamy statystyczne uśrednienie v_{ij} dane wyrażeniem (3.36), wówczas wynik (3.40) będzie tylko pierwszym przybliżeniem do którego, zgodnie z rozwinięciem (3.37), dojdą dalsze wyrazy zależne od temperatury i anizotropii polaryzowalności drobin.

4. OBLICZENIA DRUGICH WSPÓŁCZYNNIKÓW WIRIALNYCH ROZPRASZANIA ŚWIATŁA

Przystąpimy teraz do konkretnych obliczeń $B_{iz}^{(ij)}$ i $B_{aniz}^{(ij)}$ dla kilku modeli molekularnych. Dla prostoty przyjmiemy, że wszystkie drobinę danej mieszaniny gazów posiadają symetrię osiową.

Gazy niepolarne. Rozważymy najpierw rozpraszanie światła przez mieszaninę gazów złożonych z niepolarnych drobin anizotropowo polaryzowalnych. W tym przypadku, obok energii potencjalnej centralnego oddziaływania drobin, mamy dodatkową energię (patrz wzór (3.35)),

$$v_{ij}^{\text{dysp}} = -\psi_{ij} \{ -(\kappa_{ai} + \kappa_{aj}) + 3\kappa_{aj}(1 - \kappa_{aj}) \cos^2 \theta_p + \\ + 3\kappa_{aj}(1 - \kappa_{aj}) \cos^2 \theta_q + 3\kappa_{ai}\kappa_{aj}(3 \cos \theta_p \cos \theta_q - \cos \theta_{pq})^2 \} r_{pq}^{-6} \quad (4.1)$$

wynikającą z anizotropii sił dyspersyjnych, czyli z wzajemnego oddziaływania indukowanego dipola jednej drobinę z indukowanym dipolem drugiej drobinę.

Na podstawie definicji (2.21) i wyrażenia (4.1) otrzymujemy po izotropowym uśrednieniu (patrz dodatek A):

$$\overline{v_{ij}^{\text{dysp}}} = 0, \\ (\overline{v_{ij}^{\text{dysp}}})^2 = \frac{4}{25} \psi_{ij}^2 (5\kappa_{ai}^2 + 5\kappa_{aj}^2 + 19\kappa_{ai}^2 \kappa_{aj}^2) r_{pq}^{-12}, \quad (4.2)$$

wobec czego drugi współczynnik wirialny izotropowego rozpraszania (2.20) przyjmuje postać następującą:

$$B_{iz}^{(ij)} = -18a_i a_j \{ B_{\text{centr}}^{(ij)} + B_{\text{dysp}}^{(ij)} \}, \quad (4.3)$$

gdzie [26]

$$B_{\text{dysp}}^{(ij)} = -\frac{\psi_{ij}^2 N}{25k^2 T^2} (5\kappa_{ai}^2 + 5\kappa_{aj}^2 + 19\kappa_{ai}^2 \kappa_{aj}^2) \langle r_{pq}^{-12} \rangle_{ij} \quad (4.4)$$

określa przyczynę do drugiego współczynnika wirialnego równania stanu gazu, pochodzący od anizotropii sił dyspersyjnych. W wyrażeniu (4.4) wprowadziliśmy następujące oznaczenie:

$$\langle r_{pq}^{-n} \rangle_{ij} = \int r_{pq}^{-n} e^{-\frac{u_{ij}(r_{pq})}{kT}} dr_{pq}. \quad (4.5)$$

W celu obliczenia drugiego współczynnika wirialnego anizotropowego rozpraszania światła w postaci (2.22) należy oprócz (4.2) uwzględnić jeszcze następujące średnie izotropowe:

$$\begin{aligned} \overline{\cos^2 \theta_{pq} v_{ij}^{\text{dysp}}} &= -\frac{4}{75} \psi_{ij} \kappa_{ai} \kappa_{aj} r_{pq}^{-6}, \\ (\overline{\cos \theta_{pq} v_{ij}^{\text{dysp}}})^2 &= \frac{4\psi_{ij}^2}{3675} \kappa_{ai} \kappa_{aj} \{ 49(5\kappa_{ai}^2 + 5\kappa_{aj}^2 + 4\kappa_{ai} \kappa_{aj}) - \\ &\quad - 56\kappa_{ai} \kappa_{aj} (\kappa_{ai} + \kappa_{aj}) + 1083\kappa_{ai}^2 \kappa_{aj}^2 \} r_{pq}^{-12}, \end{aligned} \quad (4.6)$$

i otrzymamy:

$$\begin{aligned} B_{\text{aniz-dysp}}^{(ij)} &= \frac{18\psi_{ij} N}{25kT} a_i \kappa_{ai} a_j \kappa_{aj} \kappa_{ai} \kappa_{aj} \langle r_{pq}^{-6} \rangle_{ij} + \\ &\quad + \frac{2\psi_{ij}}{49kT} [49 - 14(\kappa_{ai} + \kappa_{aj}) + 38\kappa_{ai} \kappa_{aj}] \langle r_{pq}^{-12} \rangle_{ij} + \dots \end{aligned} \quad (4.7)$$

Gazy dipolowe. Rozważmy obecnie mieszaninę gazów, której wszystkie drobiny posiadają trwały elektryczny moment dipolowy. Energia potencjalna niecentralnego oddziaływania dwóch drobin dipolowych, anizotropowo polaryzowalnych, dana jest na podstawie wyrażeń (3.19), (3.23) i (4.1) następująco:

$$\begin{aligned} v_{ij} &= v_{ij}^{\text{dysp}} - \mu_i \mu_j (3 \cos \theta_p \cos \theta_q - \cos \theta_{pq}) r_{pq}^{-3} - \\ &\quad - \frac{1}{2} \{ a_i (1 - \kappa_{ai}) \mu_j^2 (3 \cos^2 \theta_q + 1) + a_j (1 - \kappa_{aj}) \mu_i^2 (3 \cos^2 \theta_p + 1) + \\ &\quad + 3(a_i \kappa_{ai} \mu_j^2 + \mu_i^2 a_j \kappa_{aj}) (3 \cos \theta_p \cos \theta_q - \cos \theta_{pq}) \} r_{pq}^{-6} - \dots \end{aligned} \quad (4.8)$$

W wyrażeniu tym oprócz energii anizotropii sił dyspersyjnych występuje człon określający oddziaływanie dwóch trwałych dipoli drobinowych oraz człon określający wzajemne oddziaływanie trwałego dipola jednej drobinie z indukowanym dipolem drugiej drobinie.

Wobec (4.8), otrzymujemy z dokładnością do liniowych wyrazów względem a :

$$\begin{aligned}
 \overline{v_{ij}} &= -(a_i \mu_j^2 + \mu_i^2 a_j) r_{pq}^{-6}, \\
 \overline{v_{ij}^2} &= \frac{2}{3} \mu_i^2 \mu_j^2 r_{pq}^{-6} + \frac{4}{25} \psi_{ij}^2 (5\kappa_{ai}^2 + 5\kappa_{aj}^2 + 19\kappa_{ai}^2 \kappa_{aj}^2) r_{pq}^{-12} + \\
 &\quad + \frac{4\psi_{ij}}{25} \{ a_i \mu_j^2 (5\kappa_{aj} + 5\kappa_{ai}^2 + 19\kappa_{ai}^2 \kappa_{aj}) + \\
 &\quad + a_j \mu_i^2 (5\kappa_{ai} + 5\kappa_{aj}^2 + 19\kappa_{ai} \kappa_{aj}^2) \} r_{pq}^{-12}, \\
 \overline{v_{ij}^3} &= -\frac{12}{25} \mu_i^2 \mu_j^2 \{ 5(a_i \mu_j^2 + \mu_i^2 a_j) + 4(a_i \kappa_{ai} \mu_j^2 + \mu_i^2 a_j \kappa_{aj}) \} r_{pq}^{-12} - \\
 &\quad - \frac{4}{25} \mu_i^2 \mu_j^2 \psi_{ij} (5\kappa_{ai} + 5\kappa_{aj} + 19\kappa_{ai} \kappa_{aj}) r_{pq}^{-12}, \\
 \overline{v_{ij}^4} &= \frac{24}{25} \mu_i^4 \mu_j^4 r_{pq}^{-12}, \\
 \overline{v_{ij}^5} &= -\frac{128}{245} \mu_i^4 \mu_j^4 \psi_{ij} (7\kappa_{ai} + 7\kappa_{aj} + 22\kappa_{ai} \kappa_{aj}) r_{pq}^{-18} - \\
 &\quad - \frac{232}{245} \mu_i^4 \mu_j^4 \{ 7(a_i \mu_j^2 + \mu_i^2 a_j) + 8(a_i \kappa_{ai} \mu_j^2 + \mu_i^2 a_j \kappa_{aj}) \} r_{pq}^{-18}, \\
 \overline{v_{ij}^6} &= \frac{464}{245} \mu_i^6 \mu_j^6 r_{pq}^{-18}. \tag{4.9}
 \end{aligned}$$

Podstawiając powyższe wyrażenia do (2.20) otrzymujemy

$$B_{iz}^{(ij)} = -18a_i a_j \{ B_{\text{centr}}^{(ij)} + B_{\text{dysp}}^{(ij)} + B_{\text{dip-dip}}^{(ij)} + B_{\text{dip-ind. dip}}^{(ij)} \}. \tag{4.10}$$

W porównaniu z (4.3) pojawiły się tutaj dwa dodatkowe przyczynki wynikające z oddziaływania trwałego dipola z trwałym dipolem i indukcyjnego oddziaływania tych dipoli [27]:

$$B_{\text{dip-dip}}^{(ij)} = -\frac{\mu_i^2 \mu_j^2 N}{6k^2 T^2} \left\{ \langle r_{pq}^{-6} \rangle_{ij} + \frac{3\mu_i^2 \mu_j^2}{25k^2 T^2} \langle r_{pq}^{-12} \rangle_{ij} + \frac{29\mu_i^4 \mu_j^4}{3675k^4 T^4} \langle r_{pq}^{-18} \rangle_{ij} + \dots \right\}, \tag{4.11}$$

$$\begin{aligned}
 B_{\text{dip-ind. dip}}^{(ij)} &= -\frac{N}{2kT} \left\{ (a_i \mu_j^2 + \mu_i^2 a_j) \langle r_{pq}^{-6} \rangle_{ij} + \frac{2\mu_i^2 \mu_j^2}{25k^2 T^2} [a_i \mu_j^2 (5 + 4\kappa_{ai}) + \right. \\
 &\quad \left. + a_j \mu_i^2 (5 + 4\kappa_{aj}) \right] \langle r_{pq}^{-12} \rangle_{ij} + \frac{29\mu_i^4 \mu_j^4}{3675k^4 T^4} [a_i \mu_j^2 (7 + 8\kappa_{ai}) + \\
 &\quad \left. + a_j \mu_i^2 (7 + 8\kappa_{aj}) \right] \langle r_{pq}^{-18} \rangle_{ij} + \dots \left\} - \frac{\psi_{ij} N}{25k^2 T^2} \left\{ [a_i \mu_j^2 (5\kappa_{aj} + 5\kappa_{ai}^2 + 19\kappa_{ai}^2 \kappa_{aj}) + \right. \\
 &\quad \left. + a_j \mu_i^2 (5\kappa_{ai} + 5\kappa_{aj}^2 + 19\kappa_{ai} \kappa_{aj}^2)] \langle r_{pq}^{-12} \rangle_{ij} + \frac{\mu_i^2 \mu_j^2}{3kT} (5\kappa_{ai} + 5\kappa_{aj} + 19\kappa_{ai} \kappa_{aj}) \langle r_{pq}^{-12} \rangle_{ij} + \right. \\
 &\quad \left. + \frac{8\mu_i^4 \mu_j^4}{147k^3 T^3} (7\kappa_{ai} + 7\kappa_{aj} + 22\kappa_{ai} \kappa_{aj}) \langle r_{pq}^{-18} \rangle_{ij} + \dots \right\}. \tag{4.12}
 \end{aligned}$$

W wyrażeniu (4.12) tylko pierwszy człon przy $\langle r_{pq}^{-6} \rangle_{ij}$ pochodzi od samego oddziaływania trwałego dipola z indukowanym dipolem, pozostałe człony wynikają z jednoczesnego istnienia wszystkich trzech oddziaływań zawartych w energii (4.8).

Stosując to samo przybliżenie, co przy obliczeniu wyrażen (4.9), otrzymujemy dodatkowo:

$$\begin{aligned} \overline{\cos^2 \theta_{pq} v_{ij}} &= -\frac{1}{75} \{a_i \mu_j^2 (25 + 2\kappa_{ai}) + a_j \mu_i^2 (25 + 2\kappa_{aj})\} r_{pq}^{-6} - \frac{4}{75} \psi_{ij} \kappa_{ai} \kappa_{aj} r_{pq}^{-6}, \\ \overline{\cos^2 \theta_{pq} v_{ij}^2} &= \frac{6}{25} \mu_i^2 \mu_j^2 r_{pq}^{-6} + \frac{4\psi_{ij}^2}{3675} \{49(5\kappa_{ai}^2 + 5\kappa_{aj}^2 + 4\kappa_{ai}\kappa_{aj}) - \\ &\quad - 56\kappa_{ai}\kappa_{aj}(\kappa_{ai} + \kappa_{aj}) + 1083\kappa_{ai}^2 \kappa_{aj}^2\} r_{pq}^{-12}, \\ \overline{\cos^2 \theta_{pq} v_{ij}^3} &= -\frac{12\mu_i^2 \mu_j^2}{1225} \{a_i \mu_j^2 (91 + 80\kappa_{ai}) + a_j \mu_i^2 (91 + 80\kappa_{aj})\} r_{pq}^{-12} - \\ &\quad - \frac{12\mu_i^2 \mu_j^2}{245} \psi_{ij} \{7(\kappa_{ai} + \kappa_{aj}) + 25\kappa_{ai}\kappa_{aj}\} r_{pq}^{-12}, \\ \overline{\cos^2 \theta_{pq} v_{ij}^4} &= \frac{456}{1225} \mu_i^4 \mu_j^4 r_{pq}^{-12}, \\ \overline{\cos^2 \theta_{pq} v_{ij}^6} &= \frac{1808}{2205} \mu_i^6 \mu_j^6 r_{pq}^{-18}. \end{aligned} \quad (4.13)$$

Wstawiając powyższe wyrażenia do (2.22) otrzymujemy na drugi współczynnik wirialny anizotropowego rozpraszania światła:

$$\begin{aligned} B_{\text{aniz}}^{(ij)} &= B_{\text{aniz-dysp}}^{(ij)} + \frac{3\mu_i^2 \mu_j^2 N}{25k^2 T^2} a_i \kappa_{ai} a_j \kappa_{aj} \{ \langle r_{pq}^{-6} \rangle_{ij} + \\ &\quad + \frac{12\mu_i^2 \mu_j^2}{49k^2 T^2} \langle r_{pq}^{-12} \rangle_{ij} + \frac{13\mu_i^4 \mu_j^4}{441k^4 T^4} \langle r_{pq}^{-18} \rangle_{ij} + \dots \} + \\ &\quad + \frac{9N}{25kT} a_i \kappa_{ai} a_j \kappa_{aj} \{ (a_i \kappa_{ai} \mu_j^2 + a_j \kappa_{aj} \mu_i^2) \langle r_{pq}^{-6} \rangle_{ij} + \\ &\quad + \frac{4\mu_i^2 \mu_j^2}{49k^2 T^2} [a_i \mu_j^2 (7 + 11\kappa_{ai}) + a_j \mu_i^2 (7 + 11\kappa_{aj})] \langle r_{pq}^{-12} \rangle_{ij} + \\ &\quad + \frac{2\mu_i^2 \mu_j^2 \psi_{ij}}{147k^2 T^2} [35(\kappa_{ai} + \kappa_{aj}) + 97\kappa_{ai}\kappa_{aj}] \langle r_{pq}^{-12} \rangle_{ij} + \dots \}, \end{aligned} \quad (4.14)$$

gdzie $B_{\text{aniz-dysp}}^{(ij)}$ określone jest przez (4.7).

Gazy kwadrupolowe. Na podstawie wyrażeń (3.19), (3.23) i (4.1) energia potencjalna niecentralnego oddziaływania dwóch drobin kwadrupolowych ma postać następującą:

$$\begin{aligned}
 v_{ij} = & v_{ij}^{\text{dysp}} + \frac{3}{4} \Theta_i \Theta_j \{ 1 - 5(\cos^2 \theta_p + 3 \cos^2 \theta_p \cos^2 \theta_q + \cos^2 \theta_q) + \\
 & + 2(5 \cos \theta_p \cos \theta_q - \cos \theta_{pq})^2 \} r_{pq}^{-5} - \\
 & - \frac{9}{8} \{ a_i(1 - \kappa_{ai}) \Theta_j^2 (1 - 2 \cos^2 \theta_q + 5 \cos^4 \theta_q) + \\
 & + a_j(1 - \kappa_{aj}) \Theta_i^2 (1 - 2 \cos^2 \theta_p + 5 \cos^4 \theta_p) + \\
 & + 3a_i \kappa_{ai} \Theta_j^2 (5 \cos \theta_p \cos^2 \theta_q - 2 \cos \theta_{pq} \cos \theta_q - \cos \theta_p)^2 + \\
 & + 3a_j \kappa_{aj} \Theta_i^2 (5 \cos^2 \theta_p \cos \theta_q - 2 \cos \theta_{pq} \cos \theta_p - \cos \theta_q)^2 \} r_{pq}^{-8} - \dots, \quad (4.15)
 \end{aligned}$$

gdzie drugi człon (r_{pq}^{-5}) określa energię oddziaływania kwadrupola z kwadrupolem zaś ostatni człon (r_{pq}^{-8}) stanowi energię oddziaływania kwadrupola z indukowanym dipolem.

Zgodnie z definicją (2.21), otrzymujemy na podstawie (4.15):

$$\begin{aligned}
 \overline{v_{ij}} = & -\frac{3}{2} (a_i \Theta_j^2 + \Theta_i^2 a_j) r_{pq}^{-8}, \\
 \overline{v_{ij}^2} = & \overline{(v_{ij}^{\text{dysp}})^2} + \frac{14}{5} \Theta_i^2 \Theta_j^2 r_{pq}^{-10} - \frac{144}{25} \kappa_{ai} \kappa_{aj} \Theta_i \Theta_j \psi_{ij} r_{pq}^{-11} - \\
 & - \frac{72}{35} \Theta_i \Theta_j (a_i \kappa_{ai} \Theta_j^2 + a_j \kappa_{aj} \Theta_i^2) r_{pq}^{-13} + \frac{12 \psi_{ij}}{175} \{ a_i \Theta_j^2 (20 \kappa_{aj} + \\
 & + 14 \kappa_{ai}^2 + 33 \kappa_{ai}^2 \kappa_{aj}) + a_j \Theta_i^2 (20 \kappa_{ai} + 14 \kappa_{aj}^2 + 33 \kappa_{aj}^2 \kappa_{ai}) \} r_{pq}^{-14}, \\
 \overline{v_{ij}^3} = & \frac{432}{245} \Theta_i^3 \Theta_j^3 r_{pq}^{-15}, \quad (4.16)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \overline{\cos^2 \theta_{pq} v_{ij}} = & -\frac{4 \psi_{ij}}{75} \kappa_{ai} \kappa_{aj} r_{pq}^{-6} - \frac{1}{70} \{ a_i \Theta_j^2 (35 + 4 \kappa_{ai}) + a_j \Theta_i^2 (35 + 4 \kappa_{aj}) \} r_{pq}^{-8}, \\
 \overline{\cos^2 \theta_{pq} v_{ij}^2} = & \overline{(\cos \theta_{pq} v_{ij}^{\text{dysp}})^2} + \frac{38}{35} \Theta_i^2 \Theta_j^2 r_{pq}^{-10} - \frac{2736}{1225} \psi_{ij} \kappa_{ai} \kappa_{aj} \Theta_i \Theta_j r_{pq}^{-11} - \\
 & - \frac{8}{245} \Theta_i \Theta_j \{ a_i \Theta_j^2 (7 + 23 \kappa_{ai}) + a_j \Theta_i^2 (7 + 23 \kappa_{aj}) \} r_{pq}^{-13}. \quad (4.17)
 \end{aligned}$$

Podstawiając do (2.20) wyrażenie (4.16) otrzymujemy:

$$B_{iz}^{(ij)} = -18 a_i a_j \{ B_{\text{centr}}^{(ij)} + B_{\text{dysp}}^{(ij)} + B_{\text{kw-kw}}^{(ij)} + B_{\text{kw-ind. dip}}^{(ij)} \}, \quad (4.18)$$

gdzie przyczynki pochodzące od oddziaływania kwadrupola z kwadrupolem i kwadrupola z dipolem indukowanym mają postać:

$$B_{\text{kw-kw}}^{(ij)} = -\frac{7\Theta_i^2\Theta_j^2N}{10k^2T^2} \left\{ \langle r_{pq}^{-10} \rangle_{ij} - \frac{72\Theta_i\Theta_j}{343kT} \langle r_{pq}^{-15} \rangle_{ij} + \dots \right\}, \quad (4.19)$$

$$\begin{aligned} B_{\text{kw-Ind. dip}}^{(ij)} = & -\frac{3N}{4kT} \left\{ (a_i\Theta_j^2 + \Theta_i^2a_j) \langle r_{pq}^{-8} \rangle_{ij} - \right. \\ & \left. - \frac{24}{35kT} \Theta_i\Theta_j (a_i\kappa_{ai}\Theta_j^2 + \Theta_i^2a_j\kappa_{aj}) \langle r_{pq}^{-13} \rangle_{ij} + \dots \right\} + \\ & + \frac{36\psi_{ij}N}{25k^2T^2} \left\{ \kappa_{ai}\kappa_{aj}\Theta_i\Theta_j \langle r_{pq}^{-11} \rangle_{ij} - \frac{1}{84} [a_i\Theta_j^2 (20\kappa_{aj} + 14\kappa_{ai}^2 + 33\kappa_{ai}^2\kappa_{aj}) + \right. \\ & \left. + a_j\Theta_i^2 (20\kappa_{ai} + 14\kappa_{aj}^2 + 33\kappa_{ai}\kappa_{aj}^2)] \langle r_{pq}^{-14} \rangle_{ij} + \dots \right\}. \quad (4.20) \end{aligned}$$

W tym samym przypadku drugi współczynnik wirialny anizotropowego rozpraszania światła wyraża się na podstawie (2.22), (4.16) i (4.17) następująco:

$$\begin{aligned} B_{\text{aniz}}^{(ij)} = & B_{\text{aniz-dysp}}^{(ij)} + \frac{9N}{35kT} a_i\kappa_{ai}a_j\kappa_{aj} \left\{ 3(a_i\kappa_{ai}\Theta_j^2 + \right. \\ & \left. + a_j\kappa_{aj}\Theta_i^2) \langle r_{pq}^{-8} \rangle_{ij} + \frac{4\Theta_i\Theta_j}{kT} \left[\Theta_i\Theta_j \langle r_{pq}^{-10} \rangle_{ij} - \right. \right. \\ & \left. \left. - \frac{72}{35} \psi_{ij} \kappa_{ai}\kappa_{aj} \langle r_{pq}^{-11} \rangle_{ij} \right] - \frac{6}{7kT} \Theta_i\Theta_j [a_i\Theta_j^2 (7 + 2\kappa_{aj}) + \right. \\ & \left. + a_j\Theta_i^2 (7 + 2\kappa_{aj})] \langle r_{pq}^{-13} \rangle_{ij} + \dots \right\}. \quad (4.21) \end{aligned}$$

Mieszanka gazu dipolowego i kwadrupolowego. Rozważmy teraz przypadek kiedy drobin *i*-tego składnika mieszaniny są dipolowe zaś *j*-tego składnika kwadrupolowe. Energia potencjalna niecentralnego oddziaływania między dipolową i kwadrupolową drobiną określona jest wobec (3.19), (3.23) i (4.1) następująco:

$$\begin{aligned} v_{ij} = & v_{ij}^{\text{dysp}} + \frac{3}{2} \mu_i \Theta_j (5 \cos \theta_p \cos^2 \theta_q - 2 \cos \theta_{pq} \cos \theta_q - \cos \theta_p) r_{pq}^{-4} - \\ & - \frac{1}{2} a_j \mu_i^2 \{ (1 - \kappa_{aj}) (3 \cos^2 \theta_p + 1) + 3\kappa_{aj} (3 \cos \theta_p \cos \theta_q - \cos \theta_{pq})^2 \} r_{pq}^{-6} - \\ & - \frac{9}{8} a_i \Theta_j^2 \{ (1 - \kappa_{ai}) (1 - 2 \cos^2 \theta_q + 5 \cos^4 \theta_q) + \\ & + 3\kappa_{ai} (5 \cos \theta_p \cos^2 \theta_q - 2 \cos \theta_{pq} \cos \theta_q - \cos \theta_p)^2 \} r_{pq}^{-8} - \dots \quad (4.22) \end{aligned}$$

W wyrażeniu tym obok v_{ij}^{dysp} występuje energia oddziaływania dipola z kwadrupolem (r_{pq}^{-4}), dipola z indukowanym dipolem (r_{pq}^{-6}) oraz kwadrupola z indukowanym dipolem (r_{pq}^{-8}).

Energia w postaci (4.22) prowadzi do następujących średnich izotropowych wartości:

$$\begin{aligned} \overline{v_{ij}} &= -a_j \mu_i^2 r_{pq}^{-6} - \frac{3}{2} a_i \Theta_j^2 r_{pq}^{-8}, \\ \overline{v_{ij}^2} &= \overline{(v_{ij}^{\text{dysp}})^2} + \mu_i^2 \Theta_j^2 r_{pq}^{-8} + \frac{4\psi_{ij}}{25} a_j \mu_i^2 (5\kappa_{ai} + 5\kappa_{aj}^2 + 19\kappa_{ai}\kappa_{aj}^2) r_{pq}^{-12} + \\ &+ \frac{12\psi_{ij}}{175} a_i \Theta_j^2 (20\kappa_{aj} + 14\kappa_{ai}^2 + 33\kappa_{ai}\kappa_{aj}) r_{pq}^{-14} + \\ &+ \frac{3}{175} a_i a_j \mu_i^2 \Theta_j^2 [5(35 + 8\kappa_{aj}) + 2\kappa_{ai}(14 + 33\kappa_{aj})] r_{pq}^{-14}, \\ \overline{v_{ij}^3} &= -\frac{12\psi_{ij}}{175} \mu_i^2 \Theta_j^2 (20\kappa_{aj} + 14\kappa_{ai} + 33\kappa_{ai}\kappa_{aj}) r_{pq}^{-14} - \\ &- \frac{3}{175} a_j \mu_i^4 \Theta_j^2 (203 + 106\kappa_{aj}) r_{pq}^{-14}, \end{aligned} \quad (4.23)$$

$$\begin{aligned} \overline{\cos^2 \theta_{pq} v_{ij}} &= -\frac{4\psi_{ij}}{75} \kappa_{ai}\kappa_{aj} r_{pq}^{-6} - \frac{1}{75} a_j \mu_i^2 (25 + 2\kappa_{aj}) r_{pq}^{-6} - \\ &- \frac{1}{70} a_i \Theta_j^2 (35 + 4\kappa_{aj}) r_{pq}^{-8}, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \overline{\cos^2 \theta_{pq} v_{ij}^2} &= \overline{(\cos \theta_{pq} v_{ij}^{\text{dysp}})^2} + \frac{13}{35} \mu_i^2 \Theta_j^2 r_{pq}^{-8} + \\ &+ \frac{4\psi_{ij}}{3675} a_j \mu_i^2 (98\kappa_{aj} + 245\kappa_{ai} + 140\kappa_{ai}\kappa_{aj} + 217\kappa_{aj}^2 + 1055\kappa_{ai}\kappa_{aj}^2) r_{pq}^{-12}. \end{aligned} \quad (4.24)$$

Uwzględniając powyższe wyrażenia znajdujemy z (2.20) i (2.22):

$$\begin{aligned} B_{iz}^{(ij)} &= -18a_i a_j \left\{ B_{\text{centr}}^{(ij)} + B_{\text{dysp}}^{(ij)} - \frac{N}{2kT} \left[a_j \mu_i^2 \langle r_{pq}^{-6} \rangle_{ij} + \frac{3}{2} a_i \Theta_j^2 \langle r_{pq}^{-8} \rangle_{ij} + \right. \right. \\ &+ \frac{1}{2kT} \mu_i^2 \Theta_j^2 \langle r_{pq}^{-8} \rangle_{ij} + \frac{2\psi_{ij}}{25kT} a_j \mu_i^2 (5\kappa_{ai} + 5\kappa_{aj}^2 + 19\kappa_{ai}\kappa_{aj}^2) \langle r_{pq}^{-12} \rangle_{ij} + \\ &+ \frac{6\psi_{ij}}{175kT} a_i \Theta_j^2 (20\kappa_{aj} + 14\kappa_{ai}^2 + 33\kappa_{ai}\kappa_{aj}) \langle r_{pq}^{-14} \rangle_{ij} + \frac{3a_i a_j}{350kT} \mu_i^2 \Theta_j^2 (175 + \\ &+ 40a_{aj} + 28\kappa_{ai} + 66\kappa_{ai}\kappa_{aj}) \langle r_{pq}^{-14} \rangle_{ij} + \frac{2\psi_{ij} \mu_i^2}{175k^2 T^2} \Theta_j^2 (20\kappa_{aj} + 14\kappa_{ai} + \\ &\left. + 33\kappa_{ai}\kappa_{aj}) \langle r_{pq}^{-14} \rangle_{ij} + \frac{a_j \mu_i^4}{350} \Theta_j^2 (203 + 106\kappa_{aj}) \langle r_{pq}^{-14} \rangle_{ij} + \dots \right\}, \end{aligned} \quad (4.25)$$

$$\begin{aligned}
 B_{\text{aniz}}^{(ij)} = & B_{\text{aniz-dysp}}^{(ij)} + \frac{9N}{25kT} a_i \kappa_{ai} \sigma_j \kappa_{aj} \{ a_j \kappa_{aj} \mu_i^2 \langle r_{pq}^{-6} \rangle_{ij} + \\
 & + \frac{15}{7} a_i \kappa_{ai} \theta_j^2 \langle r_{pq}^{-8} \rangle_{ij} + \frac{5}{7kT} \mu_i^2 \theta_j^2 \langle r_{pq}^{-8} \rangle_{ij} + \frac{2\psi_{ij}}{49kT} a_j \kappa_{aj} \mu_i^2 (49 - \\
 & - 14\kappa_{ai} + 70\kappa_{aj} + 62\kappa_{ai}\kappa_{aj}) \langle r_{pq}^{-12} \rangle_{ij} + \dots \}. \quad (4.26)
 \end{aligned}$$

5. ZASTOSOWANIA I Dyskusja

Zastosujemy teraz otrzymane w poprzednim punkcie wyniki do kilku przypadków szczególnych.

Gazy jednoskładnikowe. W przypadku gazu złożonego z drobin jednego rodzaju związek (2.16) przyjmuje postać następującą

$$B_{iz} = -18a^2B(T). \quad (5.1)$$

Jeśli w szczególności drobinę gazu posiadają symetrię kulistą, wtedy drugi współczynnik wirialny równania stanu wyraża się wobec (2.24) wzorem [2, 11, 12]:

$$B_{\text{centr}} = \frac{2}{3} \pi N \sigma^3 F(y) = bF(y), \quad (5.2)$$

gdzie

$$F(y) = \frac{1}{y^2} \left\{ H_{12}(y) - \frac{1}{2} H_6(y) \right\} \quad (5.3)$$

jest funkcją stabelaryzowaną przez Hirschfeldera, Curtissa i Birda [2] zaś

$$b = \frac{2}{3} \pi N \sigma^3. \quad (5.4)$$

W przypadku gazu kwadrupolowego drugi współczynnik wirialny $B(T)$ zawiera, prócz podstawowego przyczynku B_{centr} pochodzącego od samych sił centralnych, dalsze przyczynki wynikające z istnienia anizotropii sił dyspersyjnych, oddziaływania kwadrupola z kwadrupolem oraz kwadrupola z indukowanym dipolem (patrz (4.18)). Wymienione przyczynki określone są w ogólności wyrażeniami (4.3), (4.19) i (4.20). Jeśli dla prostoty $u_{ij}(r_{pq})$ zastąpimy potencjałem Lennarda-Jonesa w postaci (1.11), wówczas możemy (4.5) wyrazić bezpośrednio przez funkcje $H_n(y_{ij})$ określone przez (2.26), a mianowicie [12]:

$$\langle r_{pq}^{-n} \rangle_{ij} = 4\pi \int_0^\infty r_{pq}^{2-n} e^{-\frac{u_{ij}(r_{pq})}{kT}} dr_{pq} = \frac{\pi \sigma_{ij}^{3-n}}{3y_{ij}^4} H_n(y_{ij}). \quad (5.5)$$

Wobec (5.5) przyczynki (4.3), (4.19) i (4.20) redukują się w przypadku gazu jednoskładnikowego do postaci:

$$B_{\text{dysp}} = -b\kappa_a^2 (0,05 + 0,095\kappa_a^2) H_{12}(y), \quad (5.6)$$

$$B_{\text{kw-kw}} = -\frac{7bq^2}{320} \left\{ H_{10}(y) - \frac{18qy^2}{343} H_{15}(y) \right\}, \quad (5.7)$$

$$B_{\text{kw-ind. dip}} = -\frac{3bq}{16} \left\{ \frac{p}{y^2} H_8(y) - \frac{12}{25} \kappa_a^2 H_{11}(y) - \right. \\ \left. - \frac{6}{35} pq\kappa_a H_{13}(y) + \frac{8p\kappa_a}{35} \left(1 + \frac{7}{10} \kappa_a + \frac{33}{20} \kappa_a^2 \right) H_{14}(y) \right\}, \quad (5.8)$$

gdzie wprowadziliśmy bezwymiarowe parametry molekularne:

$$p = \frac{a}{\sigma^3}, \quad q = \frac{\Theta^2}{\sigma^5 \epsilon}.$$

Wzory (5.2) i (5.6) wyprowadzone zostały przez Pople'a [11]. Wzór (5.7) określający oddziaływanie kwadrupolowo-kwadrupolowe różni się od wzoru Pople'a [11] dodatkowym wyrazem proporcjonalnym do H_{15} .

Powyższe wzory nadają się do bezpośrednich oszacowań liczbowych jeśli znamy wartości ϵ , σ , κ , a i Θ dla danego gazu. Wartości tych wielkości molekularnych dla kilku gazów zestawione są w tabeli I.

Tabela I

Dane liczbowe parametrów molekularnych kilku gazów kwadrupolowych i dipolowych*

Gaz	$\epsilon/k^\circ\text{K}$	$\sigma \text{ \AA}$	$\alpha \cdot 10^{24} \text{ cm}^3$	κ	$\Theta \cdot 10^{26} \text{ jES}$	$\mu \cdot 10^{18} \text{ jES}$
H ₂	33,3	2,968	0,79	0,09	0,95	—
N ₂	91,5	3,681	1,76	0,18	1,80	—
O ₂	113,0	3,433	1,60	0,24	1,90	—
CO ₂	190,0	3,996	2,92	0,27	5,00	—
CHCl ₃	327,0	5,430	8,23	-0,09	—	1,05
CH ₃ F	196,0	3,370	2,60	0,11	—	1,82

* Wartości parametrów ϵ i σ są zaczerpnięte z monografii Hirschfeldera i współpracowników [2] zaś wartości α , κ i μ z tablic Landolta-Börnsteina (tom I/3, 1951). Wartości momentów kwadrupolowych drobin przyjęto takie, aby uzyskać zadowalającą zgodność między obliczonymi i doświadczalnymi wartościami drugiego współczynnika wiralnego [26].

Ostatnio ukazała się praca Orcutta (J. Chem. Phys., 39, 605, 1963), w której metoda pośredniego wyznaczenia momentów kwadrupolowych zaproponowana przez autora niniejszego artykułu [26] rozszerzona została na przypadek całego zakresu temperatur dostępnych w doświadczalnym badaniu drugiego współczynnika wiralnego $B(T)$. Wyznaczone w ten sposób przez Orcutta wartości momentów kwadrupolowych dla kilku drobin osiowo symetrycznych należy uznać za zupełnie rozsądne, przy czym dla N₂ i CO₂ wynoszą one odpowiednio, $1,9 \cdot 10^{-26}$ j.ES i $4,59 \cdot 10^{-26}$ j.ES, a więc jak widzimy różnią się nieznacznie od wartości przyjętych w 6-tej kolumnie tabeli I.

Tabela II

Obliczone i doświadczalne wartości $B(T)$ w cm^3/mol dla gazów kwadrupolowych ($T=298,2^\circ\text{K}$)

Gaz	B_{centr}	B_{dysp}	$B_{\text{kw-kw}}$	$B_{\text{kw-ind. dip}}$	$B_{\text{obliczone}}$	B_{eksper}
H ₂	14,52	-0,01	-0,46	-0,33	13,72	13,70 [28]
N ₂	-3,0	-0,5	-0,8	-0,4	-4,7	-4,71 [28]
O ₂	-12,8	-1,0	-1,8	-0,1	-15,7	-15,0 [29]
CO ₂	-88,6	-6,0	-29,7	1,7	-122,6	-123,6 [28]

Tabela III

Wartości B w cm^3/mol dla gazów dipolowych ($T=298,2^\circ\text{K}$)

Gaz	B_{centr}	B_{dysp}	$B_{\text{dip-dip}}$	$B_{\text{dip-ind. dip}}$	$B_{\text{obliczone}}$	B_{eksper}
CHCl ₃	-610,0	-4,0	-3,0	-7,00	-624,0	
CH ₃ F	-58,0	-0,7	-132,5	-32,3	-223,5	

Ponieważ dotychczas nie wykonano odpowiednich pomiarów umożliwiających wyznaczenie doświadczalnych wartości drugich współczynników wirialnych izotropowego i anizotropowego rozpraszania światła, przeto oszacowania liczbowe przeprowadzimy tylko dla $B(T)$ znanego z pomiarów dla wielu gazów. W tabeli II zestawione są wartości poszczególnych przyczynków do drugiego współczynnika wirialnego równania stanu gazów obliczone na podstawie wzorów (5.2) i (5.6) — (5.8) i danych liczbowych zestawionych w tabeli I. Druga kolumna tabeli II zawiera wartości B_{centr} , które wskazują, że przyczynek do $B(T)$ pochodzący od sił centralnych jest przeważający dla wszystkich czterech gazów. Przyczynki wynikające z indukcyjnych oddziaływań (trzecia i piąta kolumna tabeli II) są na ogół znikome i można je w niektórych przypadkach pominąć w porównaniu z wartościami B_{centr} . Poważniejszą rolę odgrywiają oddziaływania kwadrupolowo-kwadrupolowe, które w przypadku CO₂ dają przyczynek do $B(T)$ wynoszący przeszło 30% wartości B_{centr} . Jak widzimy z tabeli II uwzględnienie wszystkich przyczynków daje w sumie wartości $B(T)$ znajdujące się w dobrej zgodności z wartościami mierzonymi doświadczalnie.

W przypadku gazów dipolowych oprócz przyczynków (5.2) i (5.6) mamy jeszcze następujące przyczynki:

$$B_{\text{dip-dip}} = -\frac{bd^2}{192} \left\{ H_6(y) + \frac{3d^2y^4}{400} H_{12}(y) + \frac{29d^4y^8}{940800} H_{18}(y) + \dots \right\}, \quad (5.9)$$

$$\begin{aligned}
 B_{\text{dip-ind. dip}} = & -\frac{bd}{8y^2} \left\{ p \left[H_6(y) + \frac{d^2 y^4}{40} \left(1 + \frac{4}{5} \kappa_a \right) H_{12}(y) + \right. \right. \\
 & + \frac{29d^4 y^8}{134400} \left(1 + \frac{8}{7} \kappa_a \right) H_{18}(y) + \dots \left. \right] + \frac{1}{5} \kappa_a y^2 \left[p \left(1 + \kappa_a + \frac{19}{5} \kappa_a^2 \right) H_{12}(y) + \right. \\
 & \left. \left. + \frac{dy^2}{12} \left(1 + \frac{19}{10} \kappa_a \right) H_{12}(y) + \frac{d^3 y^6}{840} \left(1 + \frac{11}{7} \kappa_a \right) H_{18}(y) + \dots \right] \right\}, \quad (5.10)
 \end{aligned}$$

które wynikają z wyrażen (4.11), (4.12) i (5.5), przy czym $d = \mu^2 / \sigma^3 \epsilon$. Jak widać z tabeli III w przypadku CHCl_3 udział pochodzący od sił centralnych przeważa decydująco nad przyczynkami wynikającymi z istnienia sił niecentralnych. Na odwrót, w przypadku CH_3F przeważającą rolę odgrywają oddziaływania dipolowo-dipolowe.

Dyskusja drugiego współczynnika wirialnego anizotropowego rozpraszania światła przeprowadzona jest w innej pracy autora [30].

Gazy dwuskładnikowe. W przypadku mieszaniny dwóch gazów wyrażenia (2.10) i (2.11) przyjmują postać:

$$F_{1z} = x_1 A_{1z}^{(1)} + x_2 A_{1z}^{(2)} + \rho (x_1^2 B_{1z}^{(11)} + 2x_1 x_2 B_{1z}^{(12)} + x_2^2 B_{1z}^{(22)}) + \dots, \quad (5.11)$$

$$F_{\text{aniz}} = x_1 A_{\text{aniz}}^{(1)} + x_2 A_{\text{aniz}}^{(2)} + \rho (x_1^2 B_{\text{aniz}}^{(11)} + 2x_1 x_2 B_{\text{aniz}}^{(12)} + x_2^2 B_{\text{aniz}}^{(22)}) + \dots, \quad (5.12)$$

gdzie $x_1 + x_2 = 1$.

Niech w szczególności drobiny składnika 1 mieszaniny będą kuliste zaś drobiny składnika 2 — kwadrupolowe, wówczas otrzymujemy na podstawie wyrażen (2.12), (2.18), (2.24), (4.4), (4.7), (4.19), (4.20) i (4.21):

$$A_{1z}^{(1)} = 9a_1^2 N, \quad A_{1z}^{(2)} = 9a_2^2 N, \quad (5.13)$$

$$B_{1z}^{(11)} = -18a_1^2 b_{11} F(y_{11}), \quad (5.14)$$

$$\begin{aligned}
 B_{1z}^{(12)} = & -18a_1 a_2 b_{12} \left\{ F(y_{12}) - 0,025 \kappa_{a2}^2 H_{12}(y_{12}) - \right. \\
 & \left. - \frac{3}{32y_{12}^2} \left(\frac{a_1}{\sigma_{12}^3} \right) \left(\frac{\Theta_2^2}{\sigma_{12}^5 \epsilon_{12}} \right) \left[H_8(y_{12}) + \frac{8}{35} \kappa_{a2} y_{12}^2 H_{14}(y_{12}) \right] \right\}, \quad (5.15)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 B_{1z}^{(22)} = & -18a_2^2 b_{22} \left\{ F(y_{22}) - \kappa_{a2}^2 (0,05 + 0,095 \kappa_{a2}^2) H_{12}(y_{22}) - \right. \\
 & - \frac{7}{320} \left(\frac{\Theta_2^2}{\sigma_{22}^5 \epsilon_{22}} \right)^2 \left[H_{10}(y_{22}) - \frac{18y_{22}^2}{343} \left(\frac{\Theta_2^2}{\sigma_{22}^5 \epsilon_{22}} \right) H_{15}(y_{22}) \right] - \\
 & - \frac{3}{16} \left(\frac{\Theta_2^2}{\sigma_{22}^5 \epsilon_{22}} \right) \left[\frac{1}{y_{22}^2} \left(\frac{a_2}{\sigma_{22}^3} \right) H_8(y_{22}) - \frac{12}{25} \kappa_{a2}^2 H_{11}(y_{22}) - \right. \\
 & \left. - \frac{6}{35} \kappa_{a2} \left(\frac{a_2}{\sigma_{22}^3} \right) \left(\frac{\Theta_2^2}{\sigma_{22}^5 \epsilon_{22}} \right) H_{13}(y_{22}) + \frac{8}{35} \kappa_{a2} \left(1 + \frac{7}{10} \kappa_{a2} + \frac{33}{20} \kappa_{a2}^2 \right) H_{14}(y_{22}) \right] \right\}, \quad (5.16)
 \end{aligned}$$

$$A_{\text{aniz}}^{(1)} = 0, \quad A_{\text{aniz}}^{(2)} = 9a_2^2 \kappa_{a2}^2 N, \quad (5.17)$$

$$B_{\text{aniz}}^{(11)} = 0, \quad B_{\text{aniz}}^{(12)} = 0, \quad (5.18)$$

$$B_{\text{aniz}}^{(22)} = B_{\text{aniz-dysp}}^{(22)} + \frac{27b_{22}}{140y_{22}^2} a_2^2 \kappa_{a2}^2 \left(\frac{\Theta_2^2}{\sigma_{22}^5 \epsilon_{22}} \right) \left\{ \kappa_{a2} \left(\frac{a_2}{\sigma_{22}^3} \right) H_8(y_{22}) + \right. \\ \left. + \frac{y_{22}^2}{6} \left[\left(\frac{\Theta_2^2}{\sigma_{22}^5 \epsilon_{22}} \right) H_{10}(y_{22}) - \frac{144}{35} \kappa_{a2}^2 H_{11}(y_{22}) - 3 \left(1 + \frac{2}{7} \kappa_{a2} \right) \left(\frac{a_2}{\sigma_{22}^3} \right) \left(\frac{\Theta_2^2}{\sigma_{22}^5 \epsilon_{22}} \right) H_{13}(y_{12}) \right] \right\}, \quad (5.19)$$

gdzie wobec (4.7) i (5.5) mamy:

$$B_{\text{aniz-dysp}}^{(22)} = \frac{9b_{22}}{50y_{22}^2} a_2^2 \kappa_{a2}^2 \kappa_{a2}^2 \left\{ H_6(y_{22}) + y_{22}^2 \left(1 - \frac{4}{7} \kappa_{a2} + \frac{38}{49} \kappa_{a2}^2 \right) H_{12}(y_{22}) \right\}.$$

W przypadku mieszaniny gazu złożonego z drobin kulistych i gazu dipolowego (składnik 2), otrzymujemy dla $A_{iz}^{(1)}$, $A_{iz}^{(2)}$, $B_{iz}^{(11)}$, $A_{\text{aniz}}^{(1)}$, $A_{\text{aniz}}^{(2)}$, $B_{\text{aniz}}^{(11)}$ i $B_{\text{aniz}}^{(12)}$ znowu wyrażenia (5.13), (5.14), (5.17) i (5.18), zaś wielkości $B_{iz}^{(12)}$, $B_{iz}^{(22)}$ i $B_{\text{aniz}}^{(12)}$ wyrażają się następująco:

$$B_{iz}^{(12)} = -18a_1 a_2 b_{12} \left\{ F(y_{12}) - 0,025 \kappa_{a2}^2 H_{12}(y_{12}) - \right. \\ \left. - \frac{1}{16y_{12}^2} \left(\frac{a_1}{\sigma_{12}^3} \right) \left(\frac{\mu_2^2}{\sigma_{12}^3 \epsilon_{12}} \right) \left[H_6(y_{12}) + \frac{1}{5} \kappa_{a2} y_{12}^2 H_{12}(y_{12}) \right] \right\}, \quad (5.20)$$

$$B_{iz}^{(22)} = -18a_2^2 b_{22} \left\{ F(y_{22}) - \kappa_{a2}^2 (0,05 + 0,095 \kappa_{a2}^2) H_{12}(y_{22}) - \right. \\ \left. - \frac{1}{192} \left(\frac{\mu_2^2}{\sigma_{22}^3 \epsilon_{22}} \right)^2 \left[H_6(y_{22}) + \frac{3y_{22}^4}{400} \left(\frac{\mu_2^2}{\sigma_{22}^3 \epsilon_{22}} \right)^2 H_{12}(y_{22}) + \frac{29y_{22}^8}{940800} \left(\frac{\mu_2^2}{\sigma_{22}^3 \epsilon_{22}} \right)^4 H_{18}(y_{22}) \right] - \right. \\ \left. - \frac{1}{8y_{22}^2} \left(\frac{a_2}{\sigma_{22}^3} \right) \left(\frac{\mu_2^2}{\sigma_{22}^3 \epsilon_{22}} \right) \left[H_6(y_{22}) + \frac{y_{22}^4}{40} \left(1 + \frac{4}{5} \kappa_{a2}^2 \right) \left(\frac{\mu_2^2}{\sigma_{22}^3 \epsilon_{22}} \right)^2 H_{12}(y_{22}) \right] - \right. \\ \left. - \frac{\kappa_{a2}}{40} \left(\frac{\mu_2^2}{\sigma_{22}^3 \epsilon_{22}} \right) \left[\left(\frac{a_2}{\sigma_{22}^3} \right) \left(1 + \kappa_{a2} + \frac{19}{5} \kappa_{a2}^2 \right) + \frac{y_{22}^2}{12} \left(1 + \frac{19}{10} \kappa_{a2} \right) \left(\frac{\mu_2^2}{\sigma_{22}^3 \epsilon_{22}} \right) \right] H_{12}(y_{22}) \right\}, \quad (5.21)$$

$$B_{\text{aniz}}^{(22)} = B_{\text{aniz-dysp}}^{(22)} + \frac{3b_{22} a_2^2 \kappa_{a2}^2}{800} \left(\frac{\mu_2^2}{\sigma_{22}^3 \epsilon_{22}} \right)^2 \left\{ H_6(y_{22}) + \right. \\ \left. + \frac{3y_{22}^4}{196} \left(\frac{\mu_2^2}{\sigma_{22}^3 \epsilon_{22}} \right)^2 H_{12}(y_{22}) + \frac{13y_{22}^8}{82896} \left(\frac{\mu_2^2}{\sigma_{22}^3 \epsilon_{22}} \right)^4 H_{18}(y_{22}) \dots \right\} + \\ + \frac{9b_{22} a_2^2 \kappa_{a2}^2}{100y_{22}^2} \left(\frac{\mu_2^2}{\sigma_{22}^3 \epsilon_{22}} \right) \left\{ \left(\frac{a_2}{\sigma_{22}^3} \right) \left[\kappa_{a2} + H_6(y_{22}) + \frac{y^4}{28} \left(\frac{\mu_2^2}{\sigma_{22}^3 \epsilon_{22}} \right)^2 \left(1 + \frac{11}{7} \kappa_{a2} \right) H_{12}(y_{22}) \right] + \right. \\ \left. + \frac{5y_{22}^4}{168} \kappa_{a2} \left(\frac{\mu_2^2}{\sigma_{22}^3 \epsilon_{22}} \right) \left(1 + \frac{97}{70} \kappa_{a2} \right) H_{12}(y_{22}) + \dots \right\}. \quad (5.22)$$

W analogiczny sposób można przeprowadzić dyskusję wyrażeń (5.11) i (5.12) dla bardziej złożonych mieszanin gazów, na przykład mieszaniny gazu kwadrupolowego i dipolowego itp.

Z powyższych rozważań widzimy, że jednoczesne doświadczalne i teoretyczne badania rozpraszania światła w gazach rzeczywistych dostarczą nam nowych informacji o charakterze i wielkości sił międzydrobinowych, jakie występują zarówno w gazach składających się z jednego rodzaju drobin, jak i w mieszaninach gazów zawierających różnego rodzaju drobinę niepolarną oraz polarną.

Panu Profesorowi dr W. Kołosoowi, Panu Profesorowi dr A. Piekarze oraz Panu Profesorowi dr S. Szczeniowskiemu składam serdeczne podziękowanie za cenne uwagi i pomocną dyskusję.

Zakład Dielektryków Instytutu Fizyki
Polskiej Akademii Nauk, Poznań

Dodatek A

Srednie izotropowe wartości funkcji trygonometrycznych

Biorąc pod uwagę następujące całki oznaczone,

$$\frac{1}{2} \int_0^{\pi} \cos^n \theta \sin \theta d\theta = \begin{cases} \frac{1}{2k+1} & \text{dla } n=2k, \\ 0 & \text{dla } n=2k+1, \end{cases} \quad (\text{A.1})$$

$$\frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \cos^n \varphi d\varphi = \begin{cases} \frac{(2k-1)!!}{2^k \cdot k!} & \text{dla } n=2k, \\ 0 & \text{dla } n=2k+1, \end{cases} \quad (\text{A.2})$$

gdzie $k = 0, 1, 2, 3 \dots$, oraz korzystając z definicji (2.21) i związku (3.20), otrzymujemy następujące średnie izotropowe wartości odpowiednich funkcji trygonometrycznych:

$$\overline{\cos^2 \theta_{pq}} = \frac{1}{3},$$

$$\overline{\cos \theta_{pq} \cos \theta_p \cos \theta_q} = \frac{1}{9},$$

$$\overline{\cos^4 \theta_{pq}} = \frac{1}{5},$$

$$\overline{\cos \theta_{pq} \cos^3 \theta_p \cos \theta_q} = \frac{1}{15},$$

$$\overline{\cos^6 \theta_{pq}} = \frac{1}{7},$$

$$\overline{\cos \theta_{pq} \cos^5 \theta_p \cos^3 \theta_q} = \frac{1}{25},$$

$$\overline{\cos^8 \theta_{pq}} = \frac{1}{9},$$

$$\overline{\cos \theta_{pq} \cos^7 \theta_p \cos^5 \theta_q} = \frac{1}{21},$$

$$\overline{\cos^2 \theta_{pq} \cos^2 \theta_p} = \frac{1}{9},$$

$$\overline{\cos \theta_{pq} \cos^5 \theta_p \cos^3 \theta_q} = \frac{1}{35},$$

$$\begin{array}{ll}
 \overline{\cos^2 \theta_{pq} \cos^4 \theta_p} = \frac{1}{15}, & \overline{\cos \theta_{pq} \cos^3 \theta_p \cos^5 \theta_q} = \frac{1}{49}, \\
 \overline{\cos^2 \theta_{pq} \cos^6 \theta_p} = \frac{1}{21}, & \overline{\cos \theta_{pq} \cos^5 \theta_p \cos \theta_q} = \frac{1}{27}, \\
 \overline{\cos^4 \theta_{pq} \cos^2 \theta_p} = \frac{1}{15}, & \overline{\cos \theta_{pq} \cos^7 \theta_p \cos^3 \theta_q} = \frac{1}{45}, \\
 \overline{\cos^4 \theta_{pq} \cos^4 \theta_p} = \frac{1}{25}, & \overline{\cos \theta_{pq} \cos^7 \theta_p \cos^5 \theta_q} = \frac{1}{63}, \\
 \overline{\cos^6 \theta_{pq} \cos^2 \theta_p} = \frac{1}{21}, & \overline{\cos \theta_{pq} \cos^7 \theta_p \cos^7 \theta_q} = \frac{1}{81}, \\
 \overline{\cos^2 \theta_{pq} \cos^2 \theta_p \cos^2 \theta_q} = \frac{11}{225}, & \overline{\cos^3 \theta_{pq} \cos \theta_p \cos \theta_q} = \frac{1}{15}, \\
 \overline{\cos^2 \theta_{pq} \cos^4 \theta_p \cos^2 \theta_q} = \frac{17}{525}, & \overline{\cos^3 \theta_{pq} \cos^3 \theta_p \cos \theta_q} = \frac{1}{25}, \\
 \overline{\cos^2 \theta_{pq} \cos^4 \theta_p \cos^4 \theta_q} = \frac{27}{1225}, & \overline{\cos^3 \theta_{pq} \cos^3 \theta_p \cos^3 \theta_q} = \frac{31}{1225}, \\
 \overline{\cos^2 \theta_{pq} \cos^6 \theta_p \cos^2 \theta_q} = \frac{23}{945}, & \overline{\cos^3 \theta_{pq} \cos^5 \theta_p \cos \theta_q} = \frac{1}{35}, \\
 \overline{\cos^2 \theta_{pq} \cos^6 \theta_p \cos^4 \theta_q} = \frac{37}{2205}, & \overline{\cos^3 \theta_{pq} \cos^5 \theta_p \cos^3 \theta_q} = \frac{41}{2205}, \\
 \overline{\cos^2 \theta_{pq} \cos^6 \theta_p \cos^6 \theta_q} = \frac{17}{1323}, & \overline{\cos^3 \theta_{pq} \cos^5 \theta_p \cos^5 \theta_q} = \frac{55}{3969}, \\
 \overline{\cos^4 \theta_{pq} \cos^2 \theta_p \cos^2 \theta_q} = \frac{17}{525}, & \overline{\cos^5 \theta_{pq} \cos \theta_p \cos \theta_q} = \frac{1}{21}, \\
 \overline{\cos^4 \theta_{pq} \cos^4 \theta_p \cos^2 \theta_q} = \frac{27}{1225}, & \overline{\cos^5 \theta_{pq} \cos^3 \theta_p \cos \theta_q} = \frac{1}{35}, \\
 \overline{\cos^4 \theta_{pq} \cos^4 \theta_p \cos^4 \theta_q} = \frac{1549}{99225}, & \overline{\cos^5 \theta_{pq} \cos^3 \theta_p \cos^3 \theta_q} = \frac{41}{2205}, \\
 \overline{\cos^6 \theta_{pq} \cos^2 \theta_p \cos^2 \theta_q} = \frac{23}{945}, & \overline{\cos^7 \theta_{pq} \cos \theta_p \cos \theta_q} = \frac{1}{27}. \quad (\text{A.3})
 \end{array}$$

Z pomocą powyższych średnich obliczamy już łatwo $\overline{v_{ij}^n}$ oraz $\overline{\cos^2 \theta_{pq} v_{ij}^n}$ dla poszczególnych modeli molekularnych.

Dodatek B

Ogólna postać energii tensorowego oddziaływania dwóch układów elektrycznych

W ogólnym przypadku dany układ elektryczny posiada oprócz momentów dipolowego i kwadrupolowego, określonych przez (3.6) i (3.7), również momenty elektryczne wyższych rzędów, a mianowicie momenty oktopolowy i heksadekapolowy określone tensorami [20],

$$\Omega_{\alpha\beta\gamma}^{(i)} = \frac{1}{2} \sum_n e_i^{(n)} \left\{ 5r_{n\alpha} r_{n\beta} r_{n\gamma} - r_n^2 \sum_3 r_{n\alpha} \delta_{\beta\gamma} \right\}, \quad (\text{B.1})$$

$$\Phi_{\alpha\beta\gamma\delta}^{(i)} = \frac{1}{8} \sum_n e_i^{(n)} \left\{ 35r_{n\alpha} r_{n\beta} r_{n\gamma} r_{n\delta} - 5r_n^2 \sum_6 r_{n\alpha} r_{n\beta} \delta_{\gamma\delta} + r_n^4 \sum_3 \delta_{\alpha\beta} \delta_{\gamma\delta} \right\}, \quad (\text{B.2})$$

gdzie $\sum_3 r_{n\alpha} \delta_{\beta\gamma}$ oznacza sumę trzech wyrazów $r_{n\alpha} \delta_{\beta\gamma} + r_{n\beta} \delta_{\gamma\alpha} + r_{n\gamma} \delta_{\alpha\beta}$; analogiczny sens mają pozostałe sumy.

W tym przypadku do rozwinięcia (3.10) na v_{ij} dojdą dwa człony,

$$v_{ij} = e_i \varphi_i(\mathbf{r}_{ij}) - \mu_\alpha^{(i)} F_\alpha^{(i)} - \frac{1}{3} \Theta_{\alpha\beta}^{(i)} F_{\alpha\beta}^{(i)} - \frac{1}{15} \Omega_{\alpha\beta\gamma}^{(i)} F_{\alpha\beta\gamma}^{(i)} - \frac{1}{105} \Phi_{\alpha\beta\gamma\delta}^{(i)} F_{\alpha\beta\gamma\delta}^{(i)} - \dots, \quad (\text{B.3})$$

gdzie

$$\varphi_i(\mathbf{r}_{ij}) = \frac{e_j}{r_{ij}} + T_\alpha^{(ij)} \mu_\alpha^{(j)} - \frac{1}{3} T_{\alpha\beta}^{(ij)} \Theta_{\alpha\beta}^{(j)} + \frac{1}{15} T_{\alpha\beta\gamma}^{(ij)} \Omega_{\alpha\beta\gamma}^{(j)} - \frac{1}{105} T_{\alpha\beta\gamma\delta}^{(ij)} \Phi_{\alpha\beta\gamma\delta}^{(j)} + \dots \quad (\text{B.4})$$

jest potencjałem panującym w środku układu, i pochodzącym od ładunków elektrycznych układu j .

Na podstawie rozwinięcia (B.4) otrzymujemy na pole elektryczne, gradient pola elektrycznego, itp.:

$$F_\alpha^{(i)} = T_\alpha^{(ij)} e_j - T_{\alpha\beta}^{(ij)} \mu_\beta^{(j)} + \frac{1}{3} T_{\alpha\beta\gamma}^{(ij)} \Theta_{\beta\gamma}^{(j)} - \frac{1}{15} T_{\alpha\beta\gamma\delta}^{(ij)} \Omega_{\beta\gamma\delta}^{(j)} + \frac{1}{105} T_{\alpha\beta\gamma\delta\epsilon}^{(ij)} \Phi_{\beta\gamma\delta\epsilon}^{(j)} - \dots, \quad (\text{B.5})$$

$$F_{\alpha\beta}^{(i)} = T_{\alpha\beta}^{(ij)} e_j - T_{\alpha\beta\gamma}^{(ij)} \mu_\gamma^{(j)} + \frac{1}{3} T_{\alpha\beta\gamma\delta}^{(ij)} \Theta_{\gamma\delta}^{(j)} - \frac{1}{15} T_{\alpha\beta\gamma\delta\epsilon}^{(ij)} \Omega_{\gamma\delta\epsilon}^{(j)} + \frac{1}{105} T_{\alpha\beta\gamma\delta\epsilon\eta}^{(ij)} \Phi_{\gamma\delta\epsilon\eta}^{(j)} - \dots, \quad (\text{B.6})$$

$$F_{\alpha\beta\gamma}^{(i)} = T_{\alpha\beta\gamma}^{(ij)} e_j - T_{\alpha\beta\gamma\delta}^{(ij)} \mu_\delta^{(j)} + \frac{1}{3} T_{\alpha\beta\gamma\delta\epsilon}^{(ij)} \Theta_{\delta\epsilon}^{(j)} - \frac{1}{15} T_{\alpha\beta\gamma\delta\epsilon\eta}^{(ij)} \Omega_{\delta\epsilon\eta}^{(j)} + \frac{1}{105} T_{\alpha\beta\gamma\delta\epsilon\eta\theta}^{(ij)} \Phi_{\delta\epsilon\eta\theta}^{(j)} - \dots, \quad (\text{B.7})$$

$$F_{\alpha\beta\gamma\delta}^{(i)} = T_{\alpha\beta\gamma\delta}^{(ij)} e_j - T_{\alpha\beta\gamma\delta\epsilon}^{(ij)} \mu_\epsilon^{(j)} + \frac{1}{3} T_{\alpha\beta\gamma\delta\epsilon\eta}^{(ij)} \Theta_{\epsilon\eta}^{(j)} - \frac{1}{15} T_{\alpha\beta\gamma\delta\epsilon\eta\theta}^{(ij)} \Omega_{\epsilon\eta\theta}^{(j)} + \frac{1}{105} T_{\alpha\beta\gamma\delta\epsilon\eta\theta\chi}^{(ij)} \Phi_{\epsilon\eta\theta\chi}^{(j)} - \dots \quad (\text{B.8})$$

Oprócz tensorów $T_\alpha^{(ij)}$, $T_{\alpha\beta}^{(ij)}$, $T_{\alpha\beta\gamma}^{(ij)}$ i $T_{\alpha\beta\gamma\delta}^{(ij)}$ określonych wyrażeniami (3.15) mamy tutaj jeszcze następujące tensory (dla prostoty kładziemy $r_{ij} \equiv r$):

$$T_{\alpha\beta\gamma\delta\epsilon} = 15r^{-11} \left\{ 63r_\alpha r_\beta r_\gamma r_\delta r_\epsilon - 7r^2 \sum_{10} r_\alpha r_\beta r_\gamma \delta_{\delta\epsilon} + r^4 \sum_{15} r_\alpha \delta_{\beta\gamma} \delta_{\delta\epsilon} \right\}.$$

$$T_{\alpha\beta\gamma\delta\epsilon\eta} = -15r^{-13} \left\{ 693r_\alpha r_\beta r_\gamma r_\delta r_\epsilon r_\eta - 63r^2 \sum_{15} r_\alpha r_\beta r_\gamma r_\delta \delta_{\epsilon\eta} + \right. \\ \left. + 7r^4 \sum_{45} r_\alpha r_\beta \delta_{\gamma\delta} \delta_{\epsilon\eta} - r^6 \sum_{15} \delta_{\alpha\beta} \delta_{\gamma\delta} \delta_{\epsilon\eta} \right\},$$

$$T_{\alpha\beta\gamma\delta\epsilon\eta\theta} = 105r^{-15} \left\{ 1287r_\alpha r_\beta r_\gamma r_\delta r_\epsilon r_\eta r_\theta - 99r^2 \sum_{21} r_\alpha r_\beta r_\gamma r_\delta r_\epsilon \delta_{\eta\theta} + \right. \\ \left. + 9r^4 \sum_{105} r_\alpha r_\beta r_\gamma \delta_{\delta\epsilon} \delta_{\eta\theta} - r^6 \sum_{105} r_\alpha \delta_{\beta\gamma} \delta_{\delta\epsilon} \delta_{\eta\theta} \right\},$$

$$T_{\alpha\beta\gamma\delta\epsilon\eta\theta\chi} = -105r^{-17} \left\{ 19305r_\alpha r_\beta r_\gamma r_\delta r_\epsilon r_\eta r_\theta r_\chi - \right.$$

$$\left. - 1287r^2 \sum_{28} r_\alpha r_\beta r_\gamma r_\delta r_\epsilon r_\eta \delta_{\theta\chi} + 99r^4 \sum_{210} r_\alpha r_\beta r_\gamma r_\delta \delta_{\epsilon\eta} \delta_{\theta\chi} - \right.$$

$$\left. - 9r^6 \sum_{420} r_\alpha r_\beta \delta_{\gamma\delta} \delta_{\epsilon\eta} \delta_{\theta\chi} + r^8 \sum_{105} \delta_{\alpha\beta} \delta_{\gamma\delta} \delta_{\epsilon\eta} \delta_{\theta\chi} \right\}. \quad (\text{B.9})$$

Podstawiając wyrażenia (B.4) — (B.8) do rozwinięcia (B.3), otrzymujemy ogólne wyrażenie na elektrostatyczną energię tensorowego oddziaływania dwóch układów elektrycznych:

$$\begin{aligned}
 v_{ij} = & \frac{e_i e_j}{r_{ij}} - \left(\mu_a^{(i)} e_j - e_i \mu_a^{(j)} \right) T_a^{(ij)} + \mu_a^{(i)} T_{a\beta}^{(ij)} \mu_\beta^{(j)} - \\
 & - \frac{1}{3} \left(\Theta_{a\beta}^{(i)} e_j - e_i \Theta_{a\beta}^{(j)} \right) T_{a\beta}^{(ij)} + \frac{1}{3} \left(\Theta_{a\beta}^{(i)} \mu_\gamma^{(j)} - \mu_a^{(i)} \Theta_{\beta\gamma}^{(j)} \right) T_{a\beta\gamma}^{(ij)} - \\
 & - \frac{1}{15} \left(\Omega_{a\beta\gamma}^{(i)} e_j - e_i \Omega_{a\beta\gamma}^{(j)} \right) T_{a\beta\gamma}^{(ij)} + \frac{1}{15} \left(\Omega_{a\beta\gamma}^{(i)} \mu_\delta^{(j)} + \mu_a^{(i)} \Omega_{\beta\gamma\delta}^{(j)} \right) T_{a\beta\gamma\delta}^{(ij)} - \\
 & - \frac{1}{9} \Theta_{a\beta}^{(i)} T_{a\beta\gamma\delta}^{(ij)} \Theta_{\gamma\delta}^{(j)} + \frac{1}{45} \left(\Theta_{a\beta}^{(i)} \Omega_{\gamma\delta\epsilon}^{(j)} - \Omega_{a\beta\gamma}^{(i)} \Theta_{\delta\epsilon}^{(j)} \right) T_{a\beta\gamma\delta\epsilon}^{(ij)} - \\
 & - \frac{1}{105} \left(\Phi_{a\beta\gamma\delta}^{(i)} e_j + e_i \Phi_{a\beta\gamma\delta}^{(j)} \right) T_{a\beta\gamma\delta}^{(ij)} + \frac{1}{105} \left(\Phi_{a\beta\gamma\delta}^{(i)} \mu_\epsilon^{(j)} - \mu_a^{(i)} \Phi_{\beta\gamma\delta\epsilon}^{(j)} \right) T_{a\beta\gamma\delta\epsilon}^{(ij)} - \\
 & - \frac{1}{315} \left(\Theta_{a\beta}^{(i)} \Phi_{\gamma\delta\epsilon\eta}^{(j)} + \Phi_{a\beta\gamma\delta}^{(i)} \Theta_{\epsilon\eta}^{(j)} \right) T_{a\beta\gamma\delta\epsilon\eta}^{(ij)} + \frac{1}{225} \Omega_{a\beta\gamma}^{(i)} T_{a\beta\gamma\delta\epsilon\eta}^{(ij)} \Omega_{\delta\epsilon\eta}^{(j)} - \\
 & - \frac{1}{1575} \left(\Omega_{a\beta\gamma}^{(i)} \Phi_{\delta\epsilon\eta\theta}^{(j)} - \Phi_{a\beta\gamma\delta}^{(i)} \Omega_{\epsilon\eta\theta}^{(j)} \right) T_{a\beta\gamma\delta\epsilon\eta\theta}^{(ij)} - \frac{1}{11025} \Phi_{a\beta\gamma\delta}^{(i)} T_{a\beta\gamma\delta\epsilon\eta\theta\chi}^{(ij)} \Phi_{\epsilon\eta\theta\chi}^{(j)} + \dots \quad (\text{B.10})
 \end{aligned}$$

LITERATURA

1. Kamerlingh Onnes H., *Comm. Phys. Lab. Leiden*, **71** (1901); *Proc. Acad. Sci. Amsterdam* **4**, 125 (1902).
2. Hirschfelder J.O., Curtiss, Ch.F., Bird R.B., *Molecular Theory of Gases and Liquids*, New York 1954.
3. Lennard-Jones I.E., *Proc. Roy. Soc.*, **A106**, 463 (1924).
4. Keesom W. H., *Physik. Z.*, **22**, 129, 643 (1921); **23**, 225 (1922).
5. Debye P., *Physik. Z.*, **21**, 178 (1920); **22**, 302 (1921).
6. Falkenhagen H., *Physik. Z.*, **23**, 87 (1922).
7. London F., *Z. phys. Chem.*, **B11**, 220 (1930); *Z. Phys.*, **63**, 245 (1930); London F., Eisenschitz R., *ZS. Physik*, **60**, 520 (1930).
8. Slater C., Kirkwood J.G., *Phys. Rev.*, **37**, 682 (1931).
9. Stockmayer, W.H., *J. Chem. Phys.*, **9**, 398 (1941).
10. Rowlinson J.S., *Trans. Faraday Soc.*, **45**, 984 (1949).
11. Pople J.A., *Proc. Roy. Soc.*, **A 221**, 498, 508 (1954).
12. Buckingham A.D., Pople J.A., *Trans. Faraday Soc.*, **51**, 1173 (1955).
13. Harris F.E., Alder B.J., *J. Chem. Phys.* **21**, 1351 (1953).
14. Buckingham A.D., Pople J.A., *Trans. Faraday Soc.*, **51**, 1029, 1179 (1955).
15. Buckingham A.D., *Trans. Faraday Soc.*, **52**, 747 (1956).
16. Buckingham A.D., *Proc. Phys. Soc.*, **A 68**, 910 (1955).
17. Kielich S., *Acta Phys. Polon.*, **19**, 149, 573 (1960); *PTPN, Prace Kom. Mat.-Przr.*, **11**, No. 2, 3 (1964).
18. Margenau H., *Rev. Mod. Phys.*, **11**, 1 (1939).
19. Buckingham A.D., *Quarterly Reviews*, **13**, 183 (1959).
20. Kielich S., *Acta Phys. Polon.*, **22**, 65 (1962).

21. London F., J. Phys. Chem., **46**, 305 (1942).
22. De Boer J.H., Heller G., Physica, **4**, 1045 (1937).
23. De Boer J., Physica, **9**, 363 (1942).
24. Buckingham A.D., Proc. Phys. Soc., A **68**, 910 (1955).
25. London F., Trans. Faraday Soc., **33**, 8 (1937).
26. Kielich S., Physica, **28**, 511 (1962).
27. Kielich S., Acta Phys. Polon., **20**, 433 (1961).
28. Lunbeck R.J., Boerboom J.H., Physica, **17**, 76 (1951).
29. Holborn L., Otto J., Z. f. Phys., **10**, 367 (1922).
30. Kielich S., Acta Phys. Polon. **19**, 711 (1960).

EFFET DES INTERACTIONS MOLÉCULAIRES SUR LA DIFFUSION DE LA LUMIÈRE DANS LES MÉLANGES DE GAZ RÉELS

par

S. KIELICH

Résumé

La diffusion de la lumière dans les gaz réels, dans la mesure où elle se distingue de la diffusion dans les gaz parfaits, peut conduire à des conclusions intéressantes sur la nature et la grandeur des forces qui agissent entre les molécules. C'est dans ce but que nous donnons une théorie des coefficients viriaux de la diffusion moléculaire de la lumière dans les gaz réels et dans leurs mélanges. Les calculs ont été limités au premier et deuxième coefficient virial, présentés comme consistant d'une partie caractérisant la diffusion isotrope et d'une partie caractérisant la diffusion anisotrope de la lumière. Les deuxièmes coefficients viriaux, qui résultent des interactions entre des paires de molécules, ont été discutés pour quelques modèles consistant de molécules sphériques, dipolaires et quadrupolaires anisotropement polarisables. Dans le cas des gaz consistant de molécules anisotropes on a tenu compte, en outre des forces centrales (p. ex. de celles de Lennard-Jones), des forces d'interaction moléculaire non-centrale. Afin d'y parvenir, on a donné une discussion de la théorie classique des forces tensorielles agissant lors de l'interaction entre deux systèmes électriques différents présentant, en général, les moments multipolaires nécessaires (unipôle, dipôle, quadrupôle etc.) ainsi qu'une polarisabilité électrique anisotrope. En outre des interactions électrostatiques de différentes espèces, on a considéré les interactions inductionnelles et dispersionnelles. Plus spécialement,

on s'est préoccupé à calculer les différentes contributions au deuxième coefficient virial de la diffusion isotrope de la lumière, B_{is} , puisque celui-ci est directement lié au deuxième coefficient virial B de l'équation d'état des gaz réels de Kamerlingh-Onnes. Dans ce dernier cas on a obtenu un accord satisfaisant entre les valeurs calculées à partir de la théorie et les valeurs de B expérimentales.

Il résulte des évaluations que la diffusion de la lumière dans les gaz réels dépend fortement, en outre des forces intermoléculaires centrales, des forces non-centrales qui agissent entre les molécules quadrupolaires ou dipolaires. Ainsi, les recherches expérimentales et théoriques sur le deuxième coefficient virial de la diffusion de la lumière dans les gaz réels serviront à enrichir nos connaissances concernant les forces d'interaction moléculaire et, dans le cas des gaz quadrupolaires, les valeurs des moments quadrupolaires des molécules en interaction.