

STANISŁAW KIELICH

STATYSTYCZNA TEORIA DWÓJŁOMNOŚCI ELEKTRYCZNEJ UKŁADÓW WIELOSKŁADNIKOWYCH *

Molekularna stała Kerra K_m jest wielkością addytywną tylko w przypadku mieszaniny gazów doskonałych. W mieszaninach gazów rzeczywistych lub roztworach ciekłych, w wyniku korelacji zachodzących między drobinami tego samego rodzaju lub drobinami różnego rodzaju, stała K_m nie spełnia prawa addytywności. W oparciu o mechanikę statystyczną pokazano w niniejszej pracy, że w przypadku układu wieloskładnikowego stała K_m daje się wyrazić szeregiem potęgowym ułamków molowych, w którym pierwszy współczynnik rozwinięcia opisuje własności idealnej mieszaniny. Następne współczynniki tego szeregu odpowiedzialne są za odstępstwo od reguły addytywności i wyrażają się przez odpowiednie parametry charakteryzujące elektrooptyczne własności izolowanych drobin oraz przez funkcje korelacji opisujące kolejno dwójkowe, trójkowe i dalsze oddziaływania drobin układu. Przedstawiona teoria zastosowana została w szczególności do układów dwuskładnikowych oraz omówiono jej ścisły związek z opracowanymi poprzednio teoriami dwójłomności magnetycznej, molekularnego rozpraszania światła i polaryzacji molekularnej układów wieloskładnikowych.

1. WSTĘP

Pierwsze badania zmian własności optycznych ciał izotropowych umieszczonych w stałym polu elektrycznym o dużym natężeniu były przeprowadzone przez Kerra w latach 1875—1879 [1]. Wykazały one, że ciała izotropowe stają się w polu elektrycznym optycznie dwójłomne z osią symetrii optycznej równoległą do kierunku przyłożonego pola elektrycznego. Na cześć odkrywcy dwójłomność elektryczną nazwano zjawiskiem Kerra. Od czasów badań Kerra aż do ostatnich lat włącznie dwójłomność elektryczna jest przedmiotem ciągłych badań zarówno doświadczalnych, jak i teoretycznych. Stałe zainteresowanie zjawiskiem Kerra wiąże się z tym, że stanowi ono stosunkowo prostą metodę otrzymania cennych informacji o strukturze i własnościach optycznych i elektrycznych izolowanych atomów lub drobin oraz o siłach ich wzajemnego oddziaływania w ośrodkach zgęszczonych.

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

W ostatnich latach szczególnego znaczenia nabierają badania zjawiska Kerra w roztworach cieczy i to nie tylko dla małych stężeń, ale dla całego zakresu stężeń. Z badań tych można między innymi wnioskować o wzajemnych oddziaływaniach między drobinami różnego rodzaju, na przykład między drobiną niedipolową a drobiną dipolową lub kwadrupolową itp. W związku z aktualnością tego problemu zajmiemy się w niniejszej pracy teorią dwójłomności elektrycznej układów wieloskładnikowych, a w szczególności układów dwuskładnikowych.

Według zasady addytywności stała molekularna Kerra, K_m układu równa się sumie odpowiednich stałych molekularnych Kerra poszczególnych składników układu. W przypadku układu dwuskładnikowego zasada addytywności daje:

$$K_m = x_1 K_m^{(1)} + x_2 K_m^{(2)}, \quad (1.1)$$

gdzie x_1 i x_2 są ułamekami molowymi składników zaś $K_m^{(1)}$ jest stałą molekularną Kerra rozpuszczalnika i $K_m^{(2)}$ — substancji rozpuszczonej.

Aby stała molekularna Kerra K_m roztworu była wielkością ściśle addytywną potrzeba by stałe składników $K_m^{(1)}$ i $K_m^{(2)}$ nie zależały od stężenia. W rzeczywistości jednak badania eksperymentalne Briegleba [2], Stuarta i Volkmana [3], Otterbeina [4] oraz innych wykazały niezbitcie, że nawet w roztworach rozcieńczonych prawo addytywności (1.1) nie jest spełnione. Szczególnie duże odstępstwa od zasady (1.1), w całym zakresie stężeń, obserwuje się przy badaniach roztworów cieczy dipolowych w niedipolowych rozpuszczalnikach [5, 6, 7], natomiast w roztworach samych cieczy niedipolowych odstępstwa te są znacznie mniejsze [8].

Zacniemy najpierw od krótkiego omówienia teorii zjawiska Kerra w gazach. Jedną z pierwszych teorii wyjaśniających mechanizm dwójłomności elektrycznej gazów zawdzięczamy Voigtowi [9]. Według Voigta, zgodnie z elektronową teorią Lorentza [10], atom może być traktowany jako izotropowy oscylator, który w zewnętrznym polu elektrycznym staje się oscylatorem anizotropowym. Oznacza to, że częstość jego drgań wzdłuż kierunku przyłożonego pola elektrycznego jest różna od częstości drgań w kierunku prostopadłym do tego pola. Wywołane w ten sposób zmiany częstości drgań własnych oscylatora są proporcjonalne do kwadratu natężenia pola elektrycznego. Gaz, jako zbiór takich oscylatorów staje się anizotropowy i jego dwójłomność optyczna, zgodnie z doświadczeniem, zależy od kwadratu natężenia pola elektrycznego.

Teoria Voigta nie mogła jednak w żaden sposób wyjaśnić obserwowanej w doświadczeniu silnej zależności dwójłomności elektrycznej od temperatury. Dopiero Langevin [10], przyjmując, że drobinę wielu gazów już w stanie naturalnym są anizotropowe pod względem optycznym

i elektrycznym, przedstawił zasadniczy mechanizm zjawiska Kerra. Mia- nowicie anizotropowe drobiny gazu oddziaływując z zewnętrznym polem elektrycznym dążą do ustawienia się w ten sposób by ich energia poten- cjalna była minimalna. Tej tendencji drobin do ułożenia się swoimi osiami największej polaryzowalności wzdłuż kierunku pola elektrycznego prze- ciwdziałała bezładny ruch cieplny. W wyniku wzajemnej konkurencji tych dwóch przeciwstawnych sobie procesów ustala się równowaga staty- styczna, w której drobiny, zgodnie z prawem Maxwella-Boltzmana, wy- kazują pewien stopień uporządkowania wzdłuż kierunku pola elektrycz- nego. W ten sposób wyjaśnione zostały fakty doświadczalne, które mó- wią, że dwójłomność gazu rośnie ze wzrostem natężenia pola elektrycz- nego zaś maleje gdy temperatura wzrasta. BORN [11] uogólnił teorię Langevina na przypadek gazów złożonych z drobin anizotropowych posia- dających trwałe elektryczny moment dipolowy.

Omówiona wyżej teoria orientacji molekularnej Langevina-Borna po- zwala, w przypadku mieszaniny gazów dipolowych, wyrazić stałe $K_m^{(1)}$ i $K_m^{(2)}$ występujące w równaniu (1.1) następująco (w naszym przypadku $i=1$ lub $i=2$):

$$K_m^{(i)} = \frac{2\pi N}{45kT} \left\{ (\alpha_1^{(i)} - \alpha_2^{(i)})(\alpha_1^{(i)} - \alpha_2^{(i)}) + (\alpha_2^{(i)} - \alpha_3^{(i)})(\alpha_2^{(i)} - \alpha_3^{(i)}) + (\alpha_3^{(i)} - \alpha_1^{(i)})(\alpha_3^{(i)} - \alpha_1^{(i)}) + \right. \\ \left. + \frac{1}{kT} \left[(\alpha_1^{(i)} - \alpha_2^{(i)})(\mu_1^{(i)^2} - \mu_2^{(i)^2}) + (\alpha_2^{(i)} - \alpha_3^{(i)})(\mu_2^{(i)^2} - \mu_3^{(i)^2}) + (\alpha_3^{(i)} - \alpha_1^{(i)})(\mu_3^{(i)^2} - \mu_1^{(i)^2}) \right] \right\}, \quad (1.2)$$

gdzie $\alpha_1^{(i)}$, $\alpha_2^{(i)}$ i $\alpha_3^{(i)}$ są składowymi polaryzowalności optycznej w trzech kie- runkach głównych drobin rodzaju i , podobnie $\mu_1^{(i)}$, $\mu_2^{(i)}$, $\mu_3^{(i)}$ oraz $\alpha_1^{(i)}$, $\alpha_2^{(i)}$, $\alpha_3^{(i)}$ są składowymi momentu dipolowego i elektrycznej polaryzowalności dro- biny w tychże kierunkach. N jest liczbą Avogadro, k — stałą Boltzmana i T — temperaturą w skali bezwzględnej. Widzimy, że według równania (1.2) stałe $K_m^{(1)}$ i $K_m^{(2)}$ nie zależą od gęstości ani od stężenia roztworu, wobec czego w tym przypadku zasada addytywności (1.1) jest spełniona całkowicie.

Trudne na ogół pomiary efektu Kerra substancji w stanie gazowym lub pary można w wielu przypadkach zastąpić badaniami roztworów bar- dzo rozcieńczonych. Le FEVRE i Le FEVRE [12] przebadali wiele rozcieńczonych roztworów i opracowali dogodną metodę ekstrapolacji stałej $K_m^{(2)}$ do nieskończenia wielkiego rozcieńczenia. Otrzymane w ten sposób wartości $\{K_m^{(2)}\}_\infty$ można wykorzystać do określenia anizotropii pola- ryzowalności drobin ciała rozpuszczonego na podstawie równania (1.2) oraz równań na refrakcję molekularną i stopień depolaryzacji światła rozproszzonego [12, 13].

Badania efektu Kerra w roztworach, w całym zakresie stężeń, mogą dostarczyć cennych informacji o siłach międzydrobinowych działających

między drobinami ciała rozpuszczonego, jak również między drobinami rozpuszczalnika i ciała rozpuszczonego. Pierwsze usiłowania w tym kierunku uczynione zostały przez Friedricha [5] i Piekara [14]. Rozważali oni przypadek, kiedy drobinę rozpuszczalnika są kuliste zaś ciała rozpuszczonego posiadają symetrię osiową oraz moment dipolowy na tyle duży, że można w równaniu (1.2) zaniedbać pierwszy człon anizotropowo-anizotropowy w porównaniu z drugim członem anizotropowo-dipolowym. Przy tych założeniach $K_m^{(1)}=0$ i można napisać wobec (1.1) i (1.2) następujący wzór:

$$\frac{K_m}{x_2} = K_m^{(2)} = \frac{4\pi N}{45k^2T^2} (a_3^{(2)} - a_1^{(2)}) \mu_3^{(2)2} R_K^{(2)} = \text{gaz} K_m^{(2)} R_K^{(2)}, \quad (1.3)$$

w którym $R_K^{(2)}$ jest czynnikiem odpowiedzialnym za wzajemne oddziaływanie drobin dipolowych w roztworze. Czynniki $R_K^{(2)}$ dla stałej Kerra obliczył Friedrich na podstawie modelu Debye'a [15] stosowanego w teorii stałej dielektrycznej cieczy dipolowych. Według modelu Debye'a dipolowa drobina cieczy znajduje się w polu elektrycznym dużej gromady sąsiednich drobin, ułożonych niemal prawidłowo, jak w kryształach. Drobina nie posiada zatem swobody obrotu, lecz wykonuje mniejsze lub większe wahania, około osi wyznaczającej kierunek pola molekularnego. Podobny model był zaproponowany w tym samym czasie przez Fowlera [16]. Otrzymany przez Friedricha czynnik korelacji $R_K^{(2)}$ ma postać następującą:

$$R_K^{(2)} = 3 \frac{L}{y} \left(2 - \varepsilon \frac{L}{y} - 2L^2 \right), \quad (1.4)$$

gdzie $L=L(y)$ jest znaną funkcją Langevina od parametru y , który w teorii Debye'a stanowi miarę energii sprzężenia danego dipola z całym otoczeniem w jednostkach kT . Doświadczenie pokazuje, że w roztworach cieczy dipolowych $K_m^{(2)}$ zależy od stężenia, wobec czego czynnik $R_{(K)}^{(2)}$ musi być funkcją stężenia, ponieważ zgodnie z (1.3) $\text{gaz} K_m^{(2)}$ jest stałe. We wzorze Friedricha (1.4) zależność $R_K^{(2)}$ od stężenia jest uwikłana poprzez parametr $y=y(x)$.

Aby zadowalająco wyjaśnić dane eksperymentalne Piekara [11] pokazał, że nie wystarcza w niektórych przypadkach uwzględnienie tylko sprzężenia Debye'a-Fowlera, ale należy wyróżnić specjalnie sprzężenie danego dipola z najbliższym dipolem sąsiednim lub z następnymi dipolami najbliższego otoczenia. W tym przypadku czynnik $R_K^{(2)}$ jest funkcją dwóch lub trzech parametrów sprzężenia dipoli. W obu teoriach, zarówno Friedricha jak i Piekary, zależność parametrów sprzężenia drobin od stężenia roztworów, wyznacza się eksperymentalnie na podstawie innych zjawisk (np. polaryzacji elektrycznej, zjawiska Cottona-Moutona lub nasycenia elektrycznego).

W szczególnym przypadku sprzężenia danego dipola z najbliższym dipolem z otoczenia Piekara otrzymał następujący wzór [14]

$$R_K^{(2)} = 2 - 3 \frac{L}{y} \pm 2L, \quad (1.5)$$

w którym znak dodatni lub ujemny przed ostatnim członem stosuje się zależnie od tego czy dipole mają tendencję do sprzężenia równoległego (+), czy też antyrównoległego (—).

Buckingham [17] opracował ogólną teorię zjawiska Kerra w ośrodkach gęstych i zastosował ją następnie do roztworów rozcieńczonych [18].

W niniejszej pracy przedstawiona jest statystyczno-molekularna teoria efektu Kerra dla układów wieloskładnikowych. Teoria ta pozwala przedstawić stałą molekularną Kerra K_m układu wieloskładnikowego w następującej postaci:

$$K_m = \sum_i x_i K_m^{(i)} + \sum_{ij} x_i x_j K_m^{(ij)} + \sum_{ijk} x_i x_j x_k K_m^{(ijk)} + \dots \quad (1.6)$$

Stałe $K_m^{(i)}$ wyrażają się tylko przez odpowiednie parametry molekularne określające elektrooptyczne własności izolowanych drobin i -tego składnika układu. Ponieważ stałe $K_m^{(i)}$ nie zależą od stężenia ani gęstości układu przeto pierwszy wyraz równania (1.6) określa zasadę addytywności stałej molekularnej Kerra układu wieloskładnikowego. Pozostałe wielkości $K_m^{(ij)}$ oraz $K_m^{(ijk)}$ wyrażają się odpowiednio przez dwudrobinowe i trójdrobinowe funkcje korelacji $g_{ij}^{(2)}$ i $g_{ijk}^{(3)}$ i są różne od zera tylko wtedy, gdy istnieją w danym układzie niezerowe oddziaływania międzydrobinowe. W ten sposób drugi i trzeci, jak również i dalsze wyrazy równania (1.6), dają miarę odstępstwa od zasady addytywności stałej molekularnej Kerra K_m . Otrzymane wyrażenia na $K_m^{(i)}$, $K_m^{(ij)}$ i $K_m^{(ijk)}$ słuszne są dla drobin o dowolnej symetrii przy czym wielkości $K_m^{(ij)}$ i $K_m^{(ijk)}$ stosują się do każdego przypadku, bez względu na rodzaj i naturę sił międzydrobinowych występujących w danym układzie.

Równanie (1.6) zastosowano w szczególności do układu dwuskładnikowego i przedyskutowano na paru przypadkach szczególnych, dla których podano możliwość prostego zastosowania teorii do wyjaśnienia wyników eksperymentalnych. Pokazano również, że pewne całkowite parametry korelacji kątowych zawarte w $K_m^{(ij)}$ występują w teorii zjawiska Cottona-Moutona, molekularnego rozpraszania światła i polaryzacji molekularnej układów wieloskładnikowych.

2. MOLEKULARNA STAŁA KERRA DLA UKŁADU WIELOSZKŁADNIKOWEGO

Weźmy pod uwagę izotropowy ośrodek w postaci dużej kulistej próbki o współczynniku załamania światła n i przenikalności elektrycznej ϵ . W środku tej próbki rozważać będziemy małą kulę o rozmiarach makro-

skopowych i objętości V (objętość molowa). Niech nasza próbka znajduje się w stałym i jednorodnym polu elektrycznym o natężeniu E . Jeśli natężenie pola elektrycznego jest bardzo duże wówczas współczynnik załamania światła próbki będzie funkcją tego pola i wyrazi się następującym równaniem:

$$\frac{n^2-1}{n^2+2} = \frac{4\pi}{3} \left\langle \frac{1}{V} \frac{\partial \tilde{M}_\sigma}{\partial \tilde{E}_\tau} \tilde{e}_\sigma \tilde{e}_\tau \right\rangle_E, \quad (2.1)$$

w którym \tilde{M}_σ oznacza σ — składową oscylującego momentu dipolowego, który indukowany jest w kuli o objętości V przez elektryczne pole \tilde{E} związane z falą świetlną padającą na próbkę w kierunku prostopadłym do wektora stałego pola elektrycznego E . Kierunki wektorów \tilde{E} i E określone są odpowiednio wektorami jednostkowymi \tilde{e} i e . Do wskaźników σ i τ numerujących składowe stosujemy einsteinowską konwencję sumowania po powtarzających się dwukrotnie wskaźnikach. Symbolem $\langle \Phi \rangle_E$ oznaczyliśmy w równaniu (2.1) średniowanie statystyczne w obecności zewnętrznego pola elektrycznego E określone wzorem:

$$\langle \Phi \rangle_E = \frac{\int \Phi(\tau, E) e^{-\frac{U(\tau, E)}{kT}} d\tau}{\int e^{-\frac{U(\tau, E)}{kT}} d\tau}, \quad (2.2)$$

gdzie $U(\tau, E)$ jest całkowitą energią potencjalną układu znajdującego się w konfiguracji τ i polu E .

Jeśli prawą stronę równania (2.1) rozwinieśmy na szereg według potęg natężenia pola E i uśrednimy następnie na wszystkie możliwe kierunki wektorów jednostkowych \tilde{e} i e to otrzymamy (porównaj [19]):

$$\begin{aligned} \frac{n^2-1}{n^2+2} = \frac{4\pi}{9V} \left\langle \frac{\partial \tilde{M}_\sigma}{\partial \tilde{E}_\sigma} \right\rangle \left\{ 1 - \frac{1}{2V} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial E^2} \right)_0 E^2 + \frac{E^2}{6kT} \left\langle \frac{\partial^2 U}{\partial E_\tau \partial E_\tau} - \frac{1}{kT} \frac{\partial U}{\partial E_\tau} \frac{\partial U}{\partial E_\tau} \right\rangle \right\} + \\ + \frac{\pi}{135V} \{ 10 \delta_{\sigma\tau} \delta_{\nu\varrho} + [3(\tilde{e} \cdot e)^2 - 1] \varepsilon_{\sigma\tau\nu\varrho} \} \left\langle \frac{\partial^3 \tilde{M}_\sigma}{\partial \tilde{E}_\tau \partial E_\nu \partial E_\varrho} \right\rangle - \\ - \frac{1}{kT} \left\langle 2 \frac{\partial^2 \tilde{M}_\sigma}{\partial \tilde{E}_\tau \partial E_\nu} \frac{\partial U}{\partial E_\varrho} + \frac{\partial \tilde{M}_\sigma}{\partial \tilde{E}_\tau} \frac{\partial^2 U}{\partial E_\nu \partial E_\varrho} \right\rangle + \frac{1}{k^2 T^2} \left\langle \frac{\partial \tilde{M}_\sigma}{\partial \tilde{E}_\tau} \frac{\partial U}{\partial E_\nu} \frac{\partial U}{\partial E_\varrho} \right\rangle E^2 + \dots, \quad (2.3) \end{aligned}$$

gdzie symbol $\langle \rangle$ oznacza średniowanie dla $E=0$, zaś

$$\varepsilon_{\sigma\tau\nu\varrho} = -2\delta_{\sigma\tau}\delta_{\nu\varrho} + 3\delta_{\sigma\nu}\delta_{\tau\varrho} + 3\delta_{\sigma\varrho}\delta_{\tau\nu}. \quad (2.4)$$

Występujący w równaniu (2.3) człon

$$\frac{E^2}{2} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial E^2} \right)_{E=0} = -\frac{1}{8\pi} \left\{ \frac{\partial}{\partial p} [(c-1)V] \right\}_T E^2 = -\frac{V}{8\pi} \left\{ \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial p} \right)_T - (c-1)\beta_T \right\} E^2 \quad (2.5)$$

pochodzi od zmiany objętości kulistej próbki wywołanej elektrostrykcją (p jest ciśnieniem zaś β_T — współczynnikiem ściśliwości izotermicznej).

Równanie (2.3) stanowi podstawę ogólnej, statystycznej teorii dwójłomności elektrycznej dowolnego izotropowego ośrodka.

W rozważanym tutaj przypadku molekularna stała Kerra jest określona następująco:

$$K_m = \left\{ \frac{n_{\parallel}^2 - 1}{n_{\parallel}^2 + 2} - \frac{n_{\perp}^2 - 1}{n_{\perp}^2 + 2} \right\} \frac{V}{E^2}, \quad (2.6)$$

gdzie n_{\parallel} i n_{\perp} są wartościami współczynnika załamania światła dla drgań wektora elektrycznego $\tilde{\mathbf{E}}$ równoległych i odpowiednio prostopadłych do kierunku wektora \mathbf{E} stałego pola elektrycznego. Korzystając z równania (2.3) i definicji (2.6) otrzymujemy ogólne równanie na molekularną stałą Kerra:

$$K_m = \frac{\pi}{45} \varepsilon_{\sigma\tau\nu\varrho} \left\langle \frac{\partial^3 \tilde{M}_{\sigma}}{\partial \tilde{E}_{\tau} \partial E_{\nu} \partial E_{\varrho}} + \frac{1}{kT} \left(2 \frac{\partial^2 \tilde{M}_{\sigma}}{\partial \tilde{E}_{\tau} \partial E_{\nu}} M_{\varrho} + \frac{\partial M_{\sigma}}{\partial \tilde{E}_{\tau}} \frac{\partial \tilde{M}_{\nu}}{\partial E_{\varrho}} \right) + \frac{1}{k^2 T^2} \frac{\partial \tilde{M}_{\sigma}}{\partial E_{\tau}} M_{\nu} M_{\varrho} \right\rangle, \quad (2.7)$$

w którym

$$M_{\sigma} = - \frac{\partial}{\partial E_{\sigma}} \{ U(\tau, \mathbf{E}) \} \quad (2.8)$$

jest σ — składową elektrycznego momentu dipolowego całej próbki w obecności pola elektrycznego \mathbf{E} .

Z drugiej strony molekularną stałą Kerra określoną przez (2.6) możemy przedstawić w postaci

$$K_m = \frac{6n^2}{(n^2 + 2)^2} \left(\frac{E_m}{E} \right)^2 VK, \quad (2.9)$$

gdzie

$$K = \frac{n_{\parallel} - n_{\perp}}{n} \frac{1}{E_m^2}, \quad (2.10)$$

jest stałą Kerra określoną z doświadczenia.

Jeśli E jest natężeniem stałego pola elektrycznego w nieobecności próbki, wówczas natężenie średniego makroskopowego pola elektrycznego panującego w kuli wyraża się wzorem

$$E_m = \frac{3}{\varepsilon + 2} E, \quad (2.11)$$

wynikającym z klasycznej elektrostatyki. Podstawiając (2.11) do (2.9) otrzymujemy związek,

$$K_m = \frac{54n^2}{(n^2 + 2)^2 (\varepsilon + 2)^2} VK, \quad (2.12)$$

pozwalający obliczyć wartość stałej molekularnej Kerra, gdy znamy z doświadczenia wielkości n , ε , V i K .

Ogólne równanie (2.7) jest słuszne dla dowolnego izotropowego ośrodka, a zatem stosuje się również do układu wieloskładnikowego. Jeśli w kuli o objętości V znajduje się $N = \sum_i N_i$ drobin różnego rodzaju (N_i jest liczbą drobin i -tego rodzaju) wówczas możemy napisać:

$$\tilde{M}_\sigma = \sum_i \sum_{p=i}^{N_i} \tilde{m}_\sigma^{(pi)}, \quad (2.13)$$

gdzie $m_\sigma^{(pi)}$ jest σ — składową oscylującego (optycznego) momentu dipolowego jaki indukowany zostaje przez pole elektryczne $\tilde{\mathbf{E}}$ fali świetlnej w p -tej drobinie rodzaju i , przy $\mathbf{E} \neq 0$.

Jeśli rozważamy kulę o objętości V nie w otoczeniu dużej kulistej próbki, ale w próżni, wówczas możemy napisać analogicznie do (2.13):

$$M_\nu = \sum_j \sum_{q=1}^{N_j} m_\nu^{(qj)}, \quad (2.14)$$

przy czym tutaj $m_\nu^{(qj)}$ jest ν — tą składową całkowitego elektrycznego momentu dipolowego q -tej drobinie rodzaju j zanurzonej w kuli poddanej działaniu pola elektrycznego \mathbf{E} .

Podstawiając (2.13) i (2.14) do ogólnego równania (2.7) otrzymujemy na stałą molekularną Kerra układu wieloskładnikowego:

$$K_m = \frac{\pi}{45} \epsilon_{\sigma\tau;\nu\varrho} \left\langle \sum_i \sum_{p=1}^{N_i} \frac{\partial^3 \tilde{m}_\sigma^{(pi)}}{\partial \tilde{E}_\tau \partial E_\nu \partial E_\varrho} + \frac{1}{kT} \sum_{ij} \sum_{p=1}^{N_i} \sum_{q=1}^{N_j} \left(2 \frac{\partial^2 \tilde{m}_\sigma^{(pi)}}{\partial \tilde{E}_\tau \partial E_\nu} m_e^{(qj)} + \right. \right. \\ \left. \left. + \frac{\partial \tilde{m}_\sigma^{(pi)}}{\partial \tilde{E}_\tau} \frac{\partial m_\nu^{(qj)}}{\partial E_\varrho} + \frac{1}{k^2 T^2} \sum_{ijk} \sum_{p=1}^{N_i} \sum_{q=1}^{N_j} \sum_{r=1}^{N_k} \frac{\partial \tilde{m}_\sigma^{(pi)}}{\partial \tilde{E}_\tau} m_\nu^{(qj)} m_e^{(rk)} \right) \right\rangle. \quad (2.15)$$

3. STAŁA MOLEKULARNA KERRA WYRAŻONA PRZEZ FUNKCJE KORELACJI

Przyjmujemy, że drobinę zawartą w rozważanej kuli są dipolowe oraz anizotropowo polaryzowalne i hiperpolaryzowalne. W tym przypadku składowe momentów dipolowych $\tilde{m}_\sigma^{(pi)}$ i $m_\sigma^{(pi)}$ mogą być przedstawione rozwinięciami:

$$\tilde{m}_\sigma^{(pi)} = \left\{ a_{\sigma\tau}^{(pi)} + \beta_{\sigma\tau;\nu}^{(pi)} E_\nu + \frac{1}{2} \gamma_{\sigma\tau;\nu\varrho}^{(pi)} E_\nu E_\varrho + \dots \right\} \tilde{E}_\tau, \quad (3.1)$$

$$m_\sigma^{(pi)} = \mu_\sigma^{(pi)} + a_{\sigma\tau}^{(pi)} E_\tau + \dots, \quad (3.2)$$

gdzie $\mu_\sigma^{(pi)}$ jest σ — składową trwałego elektrycznego momentu dipolowego p -tej izolowanej drobinie rodzaju i zaś $a_{\sigma\tau}^{(pi)}$ i $a_{\sigma\tau}^{(pi)}$ są składowymi tensorów jej polaryzowalności odpowiednio optycznej i elektrycznej. Ten-

sory $\beta_{\sigma\tau;\nu}^{(pi)}$ i $\gamma_{\sigma\tau;\nu}^{(pi)}$ określają zmianę polaryzowalności optycznej drobiny wywołaną przez zewnętrzne pole elektryczne \mathbf{E} i nazywamy je tensorami hiperpolaryzowalności [20].

Uwzględniając rozwinięcia (3.1) i (3.2) otrzymujemy z (2.15) stałą molekularną Kerra wyrażoną przez parametry molekularne:

$$K_m = \frac{\pi}{45} \varepsilon_{\sigma\tau;\nu} \left\langle \sum_i \sum_{p=1}^{N_i} \gamma_{\sigma\tau;\nu}^{(pi)} + \frac{1}{kT} \sum_{ij} \sum_{p=1}^{N_i} \sum_{q=1}^{N_j} (2\beta_{\sigma\tau;\nu}^{(pi)} \mu_\nu^{(qj)} + \alpha_{\sigma\tau}^{(pi)} \alpha_{\nu}^{(qj)}) + \frac{1}{k^2 T^2} \sum_{ijk} \sum_{p=1}^{N_i} \sum_{q=1}^{N_j} \sum_{r=1}^{N_k} \alpha_{\sigma\tau}^{(pi)} \mu_\nu^{(qj)} \mu_\nu^{(rk)} \right\rangle. \quad (3.3)$$

W oparciu o metody klasycznej mechaniki statystycznej [21] możemy kolejne człony równania (3.3) przedstawić następująco:

$$\begin{aligned} \sum_i \left\langle \sum_{p=1}^{N_i} \gamma_{\sigma\tau;\nu}^{(pi)} \right\rangle &= \varrho \sum_i x_i \int \gamma_{\sigma\tau;\nu}^{(pi)} g_i^{(1)}(\tau_p) d\tau_p, \\ \sum_{ij} \left\langle \sum_{p=1}^{N_i} \sum_{q=1}^{N_j} (2\beta_{\sigma\tau;\nu}^{(pi)} \mu_\nu^{(qj)} + \alpha_{\sigma\tau}^{(pi)} \alpha_{\nu}^{(qj)}) \right\rangle &= \\ &= \varrho \sum_i x_i \int (2\beta_{\sigma\tau;\nu}^{(pi)} \mu_\nu^{(pi)} + \alpha_{\sigma\tau}^{(pi)} \alpha_{\nu}^{(pi)}) g_i^{(1)}(\tau_p) d\tau_p + \\ &+ \varrho^2 \sum_{ij} x_i x_j \iint (2\beta_{\sigma\tau;\nu}^{(pi)} \mu_\nu^{(qj)} + \alpha_{\sigma\tau}^{(pi)} \alpha_{\nu}^{(qj)}) g_{ij}^{(2)}(\tau_p, \tau_q) d\tau_p d\tau_q, \\ \sum_{ijk} \left\langle \sum_{p=1}^{N_i} \sum_{q=1}^{N_j} \sum_{r=1}^{N_k} \alpha_{\sigma\tau}^{(pi)} \mu_\nu^{(qj)} \mu_\nu^{(rk)} \right\rangle &= \varrho \sum_i x_i \int \alpha_{\sigma\tau}^{(pi)} \mu_\nu^{(pi)} \mu_\nu^{(pi)} g_i^{(1)}(\tau_p) d\tau_p + \\ &+ \varrho^2 \sum_{ij} x_i x_j \iint (2\alpha_{\sigma\tau}^{(pi)} \mu_\nu^{(pi)} \mu_\nu^{(qj)} + \alpha_{\sigma\tau}^{(pi)} \mu_\nu^{(qj)} \mu_\nu^{(qj)}) g_{ij}^{(2)}(\tau_p, \tau_q) d\tau_p d\tau_q + \\ &+ \varrho^3 \sum_{ijk} x_i x_j x_k \iiint \alpha_{\sigma\tau}^{(pi)} \mu_\nu^{(qj)} \mu_\nu^{(rk)} g_{ijk}^{(3)}(\tau_p, \tau_q, \tau_r) d\tau_p d\tau_q d\tau_r, \end{aligned} \quad (3.4)$$

gdzie $x_i = N_i/N$ jest ułamkiem molowym i -tego składnika układu, oraz $\varrho = N/V$ — liczbą gęstości drobin. W powyższych wyrażeniach $g_i^{(1)}(\tau_p)$ jest funkcją korelacji dla drobin rodzaju i , $g_{ij}^{(2)}(\tau_p, \tau_q)$ — binarną funkcją korelacji dla drobin rodzaju i oraz j , $g_{ijk}^{(3)}(\tau_p, \tau_q, \tau_r)$ — trinaryną funkcją dla drobin rodzaju i , j oraz k , etc. Zmienne konfiguracji τ_p składają się ze zmiennych \mathbf{r}_p oraz ω_p określających odpowiednio położenie i orientacje p -tej drobiny. W ten sposób,

$$d\tau_p = d\mathbf{r}_p d\omega_p = V\Omega$$

jest całką rozciągniętą na wszystkie możliwe konfiguracje p -tej drobiny.

Na podstawie wyrażeń (3.4) przedstawiamy równanie (3.3) w postaci równania (1.6)

$$K_m = \sum_i x_i K_m^{(i)} + \sum_{ij} x_i x_j K_m^{(ij)} + \sum_{ijk} x_i x_j x_k K_m^{(ijk)} + \dots,$$

w którym wielkości $K_m^{(i)}$, $K_m^{(ij)}$ i $K_m^{(ijk)}$ określone są następująco:

$$K_m^{(i)} = \frac{\pi \rho}{45} \varepsilon_{\sigma\tau\nu\varrho} \int \left\{ \gamma_{\sigma\tau\nu\varrho}^{(pi)} + \frac{1}{kT} (2\beta_{\sigma\tau\nu\varrho}^{(pi)} \mu_\varrho^{(pi)} + \alpha_{\sigma\tau}^{(pi)} a_{\nu\varrho}^{(pi)}) + \right. \\ \left. + \frac{1}{k^2 T^2} \alpha_{\sigma\tau}^{(pi)} \mu_\nu^{(pi)} \mu_\varrho^{(pi)} \right\} g_i^{(1)}(\tau_p) d\tau_p, \quad (3.5)$$

$$K_m^{(ij)} = \frac{\pi \rho^2}{90 kT} \varepsilon_{\sigma\tau\nu\varrho} \int \int \left\{ 2\beta_{\sigma\tau\nu\varrho}^{(pi)} \mu_\varrho^{(qj)} + 2\beta_{\sigma\tau\nu\varrho}^{(qj)} \mu_\varrho^{(pi)} + \alpha_{\sigma\tau}^{(pi)} a_{\nu\varrho}^{(qj)} + \right. \\ \left. + \alpha_{\sigma\tau}^{(qj)} a_{\nu\varrho}^{(pi)} + \frac{1}{kT} (2\alpha_{\sigma\tau}^{(pi)} \mu_\nu^{(pi)} \mu_\varrho^{(qj)} + 2\alpha_{\sigma\tau}^{(qj)} \mu_\nu^{(qj)} \mu_\varrho^{(pi)} + \right. \\ \left. + \alpha_{\sigma\tau}^{(pi)} \mu_\nu^{(qj)} \mu_\varrho^{(qj)} + \alpha_{\sigma\tau}^{(qj)} \mu_\nu^{(pi)} \mu_\varrho^{(pi)}) \right\} g_{ij}^{(2)}(\tau_p, \tau_q) d\tau_p d\tau_q, \quad (3.6)$$

$$K_m^{(ijk)} = \frac{\pi \rho^3}{135 k^2 T^2} \varepsilon_{\sigma\tau\nu\varrho} \int \int \int \left\{ \alpha_{\sigma\tau}^{(pi)} \mu_\nu^{(qj)} \mu_\varrho^{(rk)} + \alpha_{\sigma\tau}^{(qj)} \mu_\nu^{(rk)} \mu_\varrho^{(pi)} + \right. \\ \left. + \alpha_{\sigma\tau}^{(rk)} \mu_\nu^{(pi)} \mu_\varrho^{(qj)} \right\} g_{ijk}^{(3)}(\tau_p, \tau_q, \tau_r) d\tau_p d\tau_q d\tau_r. \quad (3.7)$$

Jeśli w szczególności w układzie nie występują wzajemne oddziaływania drobin, wówczas przyjmują one w objętości V wszystkie możliwe konfiguracje z jednakowym prawdopodobieństwem, to znaczy funkcje korelacji spełniają warunek:

$$\Omega g_i^{(1)}(\tau_p) = \Omega^2 g_{ij}^{(2)}(\tau_p, \tau_q) = \Omega^3 g_{ijk}^{(3)}(\tau_p, \tau_q, \tau_r) = \dots = 1. \quad (3.8)$$

Łatwo się przekonać, że powyższy warunek pociąga zawsze za sobą znikanie wielkości $K_m^{(ij)}$ i $K_m^{(ijk)}$ określonych przez (3.6) i (3.7), wobec czego równanie (1.6) redukuje się do postaci prostej

$$K_m = \sum_i x_i K_m^{(i)}, \quad (3.9)$$

gdzie

$$K_m^{(i)} = \frac{2\pi}{45} \cdot N \left\{ 3\gamma_{\alpha\beta\alpha\beta}^{(i)} - \gamma_{\alpha\alpha\beta\beta}^{(i)} + \frac{2}{kT} (3\beta_{\alpha\beta\alpha}^{(i)} \mu_\beta^{(i)} - \beta_{\alpha\alpha\beta}^{(i)} \mu_\beta^{(i)}) + \right. \\ \left. + \frac{1}{kT} (3\alpha_{\alpha\beta}^{(i)} \alpha_{\alpha\beta}^{(i)} - \alpha_{\alpha\alpha}^{(i)} \alpha_{\beta\beta}^{(i)}) + \frac{1}{k^2 T^2} (3\alpha_{\alpha\beta}^{(i)} \mu_\alpha^{(i)} \mu_\beta^{(i)} - \alpha_{\alpha\alpha}^{(i)} \mu_\beta^{(i)} \mu_\beta^{(i)}) \right\} \quad (3.10)$$

jest stałą molekularną Kerra i -tego składnika idealnej mieszaniny. Równanie (3.10) bez wskaźnika i jest analogiczne do równania otrzymanego

przez Borna [11], Wolkensteina [22] oraz Buckinghama i Poplea [20] dla gazu doskonałego złożonego z drobin jednego rodzaju. W przypadku drobin nie podlegających hiperpolaryzowalności redukuje się ono do wzoru (1.2) wynikającego z teorii Langevina-Borna.

Z powyższego widzimy, że stała K_m jest wielkością ściśle addytywną tylko i wyłącznie w przypadku mieszaniny gazów doskonałych, to znaczy wtedy, gdy konfiguracja jednej drobin jest statystycznie niezależna od konfiguracji pozostałych drobin układu. Z równania (3.10) widzimy, że stała molekularna Kerra składa się w przypadku gazu z czterech członów, które kolejno przedyskutujemy.

Pierwszy człon, $3\gamma_{a\beta:a\beta}^{(i)} - \gamma_{aa;\beta\beta}^{(i)}$ określa efekt niezależny od temperatury, który wynika z bezpośredniego wpływu kwadratu natężenia pola elektrycznego na polaryzowalność optyczną drobin. Efekt ten jest niezmiernie mały i odgrywa istotną rolę tylko w gazach atomowych lub gazach złożonych z drobin kulistych, w których jest jedynym czynnikiem wywołującym dwójłomność. W przypadku drobin o symetrii kuli-
stej składowe tensorów nieparzystego rzędu znikają $\mu_a = \beta_{a\beta;\gamma} = 0$, natomiast składowe tensorów parzystego rzędu wyrażają się następująco

$$\alpha_{a\beta} = a\delta_{a\beta}, \quad a_{a\beta} = a\delta_{a\beta},$$

$$\gamma_{a\beta:a\beta} = \gamma_{\perp} \delta_{a\beta} \delta_{\gamma\delta} + \frac{1}{2} (\gamma_{\parallel} - \gamma_{\perp}) (\delta_{a\gamma} \delta_{\beta\delta} + \delta_{a\delta} \delta_{\beta\gamma}), \quad (3.11)$$

gdzie $a = \frac{1}{3} \alpha_{aa}$ i $a = \frac{1}{3} a_{aa}$ są średnimi wartościami polaryzowalności optycznej i odpowiednio elektrycznej drobin, zaś γ_{\parallel} i γ_{\perp} oznaczają hiperpolaryzowalności w kierunku równoległym i odpowiednio prostopadłym do wektora pola elektrycznego działającego na drobinę. Uwzględniając (3.11) sprowadzamy równanie (3.10) do postaci

$$K_m^{(i)} = \frac{2\pi}{3} N (\gamma_{\parallel}^{(i)} - \gamma_{\perp}^{(i)}). \quad (3.12)$$

A więc widzimy, że gaz staje się w polu elektrycznym optycznie dwójłomny nawet wtedy gdy jego drobin są kuliste. Jest to właśnie wspomniany we wstępie efekt Voigta polegający na tym, że wymuszona w drobinach kulistych silnym polem elektrycznym anizotropia, powoduje dwójłomność optyczną gazu.

Drugi człon równania (3.10), $(3\alpha_{a\beta} a_{a\beta} - \alpha_{aa} a_{\beta\beta}) (kT)^{-1}$ opisuje omówiony już we wstępie efekt orientacji molekularnej Langevina, jaki zachodzi w gazach niedipolowych. W istocie rzeczy w gazie niedipolowym występują jednocześnie oba efekty Voigta i Langevina; wobec czego molekularna stała Kerra dana jest wzorem:

$$K_m^{(i)} = \frac{2\pi}{45} N \left\{ 3\gamma_{\alpha\beta;\alpha\beta}^{(i)} - \gamma_{\alpha\alpha;\beta\beta}^{(i)} + \frac{1}{kT} (3a_{\alpha\beta}^{(i)} a_{\alpha\beta}^{(i)} - a_{\alpha\alpha}^{(i)} a_{\beta\beta}^{(i)}) \right\}. \quad (3.13)$$

W przypadku gazów złożonych z drobin silnie anizotropowych znajdujących się w niezbyt wysokich temperaturach, możemy w tym równaniu zaniedbać człon niezależny od temperatury, ponieważ jego wartość liczbową jest znikoma w porównaniu z członem anizotropowo-anizotropowym zależnym od temperatury.

Pozostałe dwa człony równania (3.10) określają dodatkowe efekty występujące tylko w gazach dipolowych. Obliczone one zostały przez Borna. Jeśli drobiny gazu posiadają momenty dipolowe znacznej wartości, wówczas wystarcza ograniczyć się w równaniu (3.10) do członów anizotropowo-anizotropowego i anizotropowo-dipolowego. Gdy jeszcze założymy ponadto, że drobiny te posiadają symetrię względem osi wzdłuż której leżą momenty dipolowe μ , wówczas (3.10) redukuje się do następującej postaci:

$$K_m^{(i)} = \frac{4\pi N}{15kT} a_i \kappa_{ai} \left(3a_i \kappa_{ai} + \frac{\mu_i^2}{kT} \right), \quad (3.14)$$

gdzie wielkości bezwymiarowe

$$\kappa_{ai} = \frac{a_{33}^{(i)} - a_{11}^{(i)}}{3a_i}, \quad \kappa_{ai} = \frac{a_{33}^{(i)} - a_{11}^{(i)}}{3a_i} \quad (3.15)$$

określają anizotropię polaryzowalności optycznej i elektrycznej izolowanej drobiny i -tego rodzaju.

W skondensowanych układach wieloskładnikowych, w wyniku istnienia korelacji między drobinami danego składnika lub różnych składników układu, wielkości $K_m^{(ij)}$ i $K_m^{(ijk)}$ są różne od zera, wobec czego stała K_m nie spełnia prawa addytywności. W przypadku układów umiarkowanie zgęszczonych możemy binarną i trinną funkcję korelacji wyrazić następująco [21]:

$$\begin{aligned} \Omega^2 g_{ij}^{(2)}(\tau_p, \tau_q) &= e^{-\frac{u_{ij}(\tau_p, \tau_q)}{kT}} \left\{ 1 + \varrho \sum_k x_k \int \left(e^{-\frac{u_{ik}(\tau_p, \tau_r)}{kT}} - 1 \right) \times \right. \\ &\quad \left. \times \left(e^{-\frac{u_{jk}(\tau_q, \tau_r)}{kT}} - 1 \right) d\tau_r + O(\varrho) \right\}, \\ \Omega^3 g_{ijk}^{(3)}(\tau_p, \tau_q, \tau_r) &= e^{-\frac{u_{ijk}(\tau_p, \tau_q, \tau_r)}{kT}} \{ 1 + O(\varrho) \}, \end{aligned} \quad (3.16)$$

gdzie u_{ij} jest całkowitą energią potencjalną wzajemnego oddziaływania dwóch drobin rodzaju i oraz j , podobnie u_{ijk} jest energią potencjalną wzajemnego oddziaływania trzech drobin rodzaju i , j oraz k .

Na podstawie wyrażeń (3.16) widzimy, że wielkości $K_m^{(ij)}$ oraz $K_m^{(ijk)}$ mogą być na ogół pewnymi funkcjami ułamków molowych.

Jeśli w rozwinięciach (3.1) i (3.2) uwzględnimy, obok zewnętrznych pól $\tilde{\mathbf{E}}$ i \mathbf{E} , wpływ natężenia elektrycznego pola molekularnego \mathbf{F} pochodzącego od drobin otaczających, wówczas w wyrażeniach (3.6) i (3.7) określających wielkości $K_m^{(ij)}$ i $K_m^{(ijk)}$ pojawiają się dodatkowe człony, a ponadto w samym równaniu (1.6) dojdą dalsze człony z wyższymi potęgami ułamków molowych. Nie będziemy rozważali tutaj tego przypadku ponieważ rezultaty jakie się wtedy otrzymuje są bardzo uwikłane i zawierają człony z wyższymi potęgami polaryzowalności α . Efekt ten obliczony został przez Mazurą i Postmę [23] dla przypadku płynów złożonych z drobin niedipolowych jednego rodzaju. Wspomnimy jeszcze o jednym upraszczającym założeniu, które milcząco uczyniliśmy przy przejściu od ogólnego równania (2.7) do szczególnych równań (2.15) i (3.3). Chodzi mianowicie o dipolowe korelacje długiego zasięgu uwzględnione metodą elektrostatyczną przez Onsagera [24] i Kirkwooda [25] w teorii stałej dielektrycznej cieczy dipolowych oraz przez Buckinghamama i Raaba [26] przy obliczaniu molekularnej stałej Kerra czystych cieczy polarnych. Zaniedbanie tych korelacji jest zupełnie uzasadnione tylko w przypadku, gdy statyczna przenikalność elektryczna danej substancji jest niewiele większa od „optycznej” przenikalności elektrycznej, co ma miejsce w substancjach niedipolowych lub słabo dipolowych.

Jeśli do rozważanego układu wchodzi tylko składniki niedipolowe, wówczas w rozważanym tutaj przybliżeniu teorii wielkości $K_m^{(ijk)}$ znikają, zaś $K_m^{(i)}$ i $K_m^{(ij)}$ możemy napisać następująco:

$$K_m^{(i)} = \frac{2\pi N}{45} \left\{ 3\gamma_{\alpha\beta;\alpha\beta}^{(i)} - \gamma_{\alpha\alpha;\beta\beta}^{(i)} + \frac{1}{kT} \sum_{s,t=1}^3 \alpha_s^{(i)} \alpha_t^{(i)} (3\delta_{st} - 1) \right\}, \quad (3.17)$$

$$K_m^{(ij)} = \frac{\pi q^2}{45kT} \sum_{s,t=1}^3 (\alpha_s^{(i)} \alpha_t^{(j)} + \alpha_s^{(j)} \alpha_t^{(i)}) \int \int (3 \cos^2 \theta_{st}^{(pq)} - 1) g_{ij}^{(2)}(\tau_p, \tau_q) d\tau_p d\tau_q, \quad (3.18)$$

gdzie $\theta_{st}^{(pq)}$ jest kątem między s -tą osią główną p -tej drobiną a osią główną t drobiną q -tej, przy czym α_s i α_t są polaryzowalnościami w kierunku tych osi.

W przypadku gdy drobinę wszystkich składników układu są na ogół dipolowe, przy czym jeśli w szczególności posiadają symetrię względem osi głównej 3, wówczas wyrażenia (3.6), (3.7) i (3.10) redukują się do postaci:

$$K_m^{(i)} = \frac{4\pi N}{45} \left\{ 5\gamma_i + \frac{6}{kT} \beta_i \chi_{\beta_i} \mu_i + \frac{3}{kT} \alpha_i \chi_{\alpha_i} \left(3\alpha_i \chi_{\alpha_i} + \frac{\mu_i^2}{kT} \right) \right\}, \quad (3.19)$$

$$K_m^{(ij)} = \frac{4\pi N}{15kT} \left\{ \left[\beta_i \kappa_{\beta i} \mu_j + \beta_j \kappa_{\beta j} \mu_i + \frac{1}{kT} (a_i \kappa_{\alpha i} + a_j \kappa_{\alpha j}) \mu_i \mu_j \right] J_{ij}^I + \right. \\ \left. + \frac{1}{2} \left[a_i \kappa_{\alpha i} \left(3a_j \kappa_{\alpha j} + \frac{\mu_j^2}{kT} \right) + a_j \kappa_{\alpha j} \left(3a_i \kappa_{\alpha i} + \frac{\mu_i^2}{kT} \right) \right] J_{ij}^{II} \right\}, \quad (3.20)$$

$$K_m^{(ijk)} = \frac{5\pi N}{45k^2T^2} (a_i \kappa_{\alpha i} \mu_j \mu_k + a_j \kappa_{\alpha j} \mu_k \mu_i + a_k \kappa_{\alpha k} \mu_i \mu_j) J_{ijk}^{III}. \quad (3.21)$$

Wprowadziliśmy tutaj parametry całkowe:

$$J_{ij}^I = \frac{e}{V} \iint \cos \theta_{pq} g_{ij}^{(2)}(\tau_p, \tau_q) d\tau_p d\tau_q, \quad (3.22)$$

$$J_{ij}^{II} = \frac{e}{2V} \iint (3 \cos^2 \theta_{pq} - 1) g_{ij}^{(2)}(\tau_p, \tau_q) d\tau_p d\tau_q, \quad (3.23)$$

$$J_{ijk}^{III} = \frac{e^2}{2V} \iiint (3 \cos \theta_{pq} \cos \theta_{pr} - \cos \theta_{qr}) g_{ijk}^{(3)}(\tau_p, \tau_q, \tau_r) d\tau_p d\tau_q d\tau_r, \quad (3.24)$$

które opisują kątowe korelacje drobin; przy czym θ_{pq} jest kątem między osiami symetrii p -tej i q -tej drobin odpowiednich składników układu. Jeśli w układzie nie występują wzajemne oddziaływania między drobinami wtedy funkcje korelacji dane są przez (3.8) i parametry kątowych korelacji (3.22) i (3.23) znikają. Wielkości

$$\beta_i = \frac{1}{3} (\beta_{33:3}^{(i)} + 2\beta_{11:3}^{(i)}), \quad \gamma_i = \frac{1}{10} (3\gamma_{\alpha\beta:aa}^{(i)} - \gamma_{\alpha\alpha:\beta\beta}^{(i)}) \cong \frac{1}{5} \gamma_{\alpha\alpha\beta\beta}^{(i)} \quad (3.25)$$

określają średnie hiperpolaryzowalności drobin rodzaju i zaś

$$\kappa_{\beta i} = \frac{\beta_{33:3}^{(i)} - \beta_{11:3}^{(i)}}{3\beta_i} \quad (3.26)$$

określa anizotropię jej hiperpolaryzowalności.

Jeśli (3.3) zastosujemy do ośrodka złożonego z drobin jednego rodzaju otrzymamy:

$$K_m = \frac{\pi}{45} \varepsilon_{\sigma\tau\nu\varrho} \left\langle \sum_{p=1}^N \gamma_{\sigma\tau;\nu\varrho}^{(p)} + \frac{1}{kT} \sum_{p=1}^N \sum_{q=1}^N (2\beta_{\sigma\tau;\nu\mu\varrho}^{(p)} \mu_q^{(q)} + \right. \\ \left. + a_{\sigma\tau}^{(p)} a_{\nu\varrho}^{(q)}) + \frac{1}{k^2T^2} \sum_{p=1}^N \sum_{q=1}^N \sum_{r=1}^N a_{\sigma\tau}^{(p)} \mu_\nu^{(q)} \mu_\varrho^{(r)} \right\rangle. \quad (3.27)$$

Równanie to można już prosto sprowadzić do postaci otrzymanej przez Piekarę i Kielicha [27, 28]:

$$\begin{aligned}
K_m = & \frac{\pi N}{45} \left\{ 3\gamma_{\alpha\beta;\alpha\beta} + 3\gamma_{\alpha\beta;\beta\alpha} - 2\gamma_{\alpha\alpha;\beta\beta} + \right. \\
& + \frac{2}{kT} \beta_{\alpha\beta;\gamma\mu\delta} \left\langle \sum_{q=1}^N (3\delta_{\alpha\gamma}\omega_{\beta\delta}^{(pq)} + 3\omega_{\alpha\delta}^{(pq)}\delta_{\beta\gamma} - 2\delta_{\alpha\beta}\omega_{\gamma\delta}^{(pq)}) \right\rangle + \\
& + \frac{1}{kT} \alpha_{\alpha\beta}\alpha_{\gamma\delta} \left\langle \sum_{q=1}^N (3\omega_{\alpha\gamma}^{(pq)}\omega_{\beta\delta}^{(pq)} + 3\omega_{\alpha\delta}^{(pq)}\omega_{\beta\gamma}^{(pq)} - 2\delta_{\alpha\beta}\delta_{\gamma\delta}) \right\rangle + \\
& \left. + \frac{1}{k^2 T^2} \alpha_{\alpha\beta}\mu_{\gamma\mu\delta} \left\langle \sum_{q=1}^N \sum_{q=1}^N (3\omega_{\alpha\gamma}^{(pq)}\omega_{\beta\delta}^{(pr)} + 3\omega_{\alpha\delta}^{(pr)}\omega_{\beta\gamma}^{(pq)} - 2\delta_{\alpha\beta}\omega_{\gamma\delta}^{(qr)}) \right\rangle \right\}, \quad (3.28)
\end{aligned}$$

gdzie $\omega_{\alpha\gamma}^{(pq)}$ jest cosinusem kąta między osiami α i γ układów molekularnych związanych z p -tą i q -tą drobiną.

4. ZASTOSOWANIE DO UKŁADU DWUSKŁADNIKOWEGO

W przypadku układu dwuskładnikowego równanie (1.6) przyjmuje postać

$$\begin{aligned}
K_m = & x_1 K_m^{(1)} + x_2 K_m^{(2)} + x_1^2 K_m^{(11)} + 2x_1 x_2 K_m^{(12)} + x_2^2 K_m^{(22)} + \\
& + x_1^3 K_m^{(111)} + 3x_1^2 x_2 K_m^{(112)} + 3x_1 x_2^2 K_m^{(122)} + x_2^3 K_m^{(222)} + \dots \quad (4.1)
\end{aligned}$$

Weźmy pod uwagę mieszaninę złożoną z dwóch składników niedipolowych, przy czym drobinę składnika 1 niech będą kuliste zaś składnika 2 — anizotropowe. Dla tego przypadku równanie (4.1) przyjmuje postać prostszą:

$$K_m = x_1 K_m^{(1)} + x_2 K_m^{(2)} + x_2^2 K_m^{(22)}, \quad (4.2)$$

gdzie na podstawie wyrażeń (3.17) i (3.18) mamy:

$$K_m^{(1)} = \frac{4\pi}{45} N \gamma_{\alpha\alpha\beta\beta}^{(1)} = \frac{4\pi}{9} N \gamma_1, \quad (4.3)$$

$$K_m^{(2)} = \frac{2\pi N}{45} \left\{ 2\gamma_{\alpha\alpha\beta\beta}^{(2)} + \frac{1}{kT} \sum_{s,t=1}^3 \alpha_s^{(2)} \alpha_t^{(2)} (3\delta_{st} - 1) \right\}, \quad (4.4)$$

$$K_m^{(22)} = \frac{2\pi\theta^2}{45kT} \sum_{s,t=1}^3 \alpha_s^{(2)} \alpha_t^{(2)} \int \int (3 \cos^2 \theta_{st}^{(pq)} - 1) g_{22}^{(2)}(\tau_p, \tau_q) d\tau_p d\tau_q. \quad (4.5)$$

Jeśli w szczególności drobinę składnika 2 posiadają symetrię osiową, wtedy wyrażenia (4.4) i (4.5) redukują się do postaci:

$$K_m^{(2)} = \frac{4\pi N}{45} \left\{ 5\gamma_2 + \frac{9}{kT} \alpha_2 \kappa_{\alpha_2} \alpha_2 \kappa_{\alpha_2} \right\}, \quad (4.6)$$

$$K_m^{(22)} = \frac{4\pi N}{5kT} a_2 \kappa_{o2} a_2 \kappa_{a2} J_{22}^{II}, \quad (4.7)$$

gdzie parametr korelacji kątowych J_{22}^{II} dany jest przez (3.23) dla $i=j=2$.

Załóżmy teraz, że drobinę składnika 1 są tak jak poprzednio kuliste, natomiast drobinę składnika 2 — dipolowe i anizotropowo-polaryzowalne. W tym przypadku równanie (4.1) sprowadza się do postaci

$$K_m = x_1 K_m^{(1)} + x_2 K_m^{(2)} + x_2^2 K_m^{(22)} + x_2^3 K_m^{(222)} + \dots, \quad (4.8)$$

gdzie stała $K_m^{(1)}$ określona jest wyrażeniem (4.3). Wielkości $K_m^{(2)}$, $K_m^{(22)}$ i $K_m^{(222)}$ dla składnika dipolowego zgodnie z wyrażeniami (3.19) — (3.21) słusznymi dla drobin osiowo-symetrycznych, przyjmują postać następującą:

$$K_m^{(2)} = \frac{4\pi N}{45} \left\{ 5\gamma_2 + \frac{6}{kT} \beta_2 \kappa_{\beta 2} \mu_2 + \frac{3}{kT} a_2 \kappa_{a2} \left(3a_2 \kappa_{a2} + \frac{\mu_2^2}{kT} \right) \right\}, \quad (4.9)$$

$$K_m^{(22)} = \frac{4\pi N}{15kT} \left\{ 2 \left(\beta_2 \kappa_{\beta 2} \mu_2 + \frac{1}{kT} a_2 \kappa_{a2} \mu_2^2 \right) J_{22}^I + a_2 \kappa_{a2} \left(3a_2 \kappa_{a2} + \frac{\mu_2^2}{kT} \right) J_{22}^{II} \right\}, \quad (4.10)$$

$$K_m^{(222)} = \frac{4\pi N}{15k^2 T^2} a_2 \kappa_{a2} \mu_2^2 J_{222}^{III}. \quad (4.11)$$

W przypadku mieszaniny złożonej ze składnika niedipolowego z drobinami anizotropowymi i składnika dipolowego równanie (4.1) daje:

$$K_m = x_1 K_m^{(1)} + x_2 K_m^{(2)} + x_1^2 K_m^{(11)} + 2x_1 x_2 K_m^{(12)} + x_2^2 K_m^{(22)} + 3x_1 x_2^2 K_m^{(122)} + x_2^3 K_m^{(222)} + \dots \quad (4.12)$$

Jeśli drobinę obu składników posiadają symetrię osiową, wówczas otrzymujemy na podstawie wyrażen (3.19) — (3.21):

$$K_m^{(1)} = \frac{4\pi N}{45} \left\{ 5\gamma_1 + \frac{9}{kT} a_1 \kappa_{a1} a_1 \kappa_{a1} \right\}, \quad (4.13)$$

$$K_m^{(11)} = \frac{4\pi N}{5kT} a_1 \kappa_{a1} a_1 \kappa_{a1} J_{11}^{II}, \quad (4.14)$$

$$K_m^{(12)} = \frac{2\pi N}{15kT} \left\{ a_1 \kappa_{a1} \left(3a_2 \kappa_{a2} + \frac{\mu_2^2}{kT} \right) + 3a_2 \kappa_{a2} a_1 \kappa_{a1} \right\} J_{12}^{II}, \quad (4.15)$$

$$K_m^{(122)} = \frac{4\pi N}{45k^2 T^2} a_1 \kappa_{a1} \mu_2^2 J_{122}^{III}, \quad (4.16)$$

przy czym wielkości $K_m^{(2)}$, $K_m^{(22)}$ i $K_m^{(222)}$ dane są wyrażeniami (4.9) — (4.11).

Z drugiej strony możemy stałą molekularną Kerra K_m mieszaniny dwuskładnikowej rozwinąć na szereg względem potęg $x (=x_2 - \text{ułamek molowy ciała rozpuszczonego})$

$$K_m = A_0 + A_1x + A_2x^2 + A_3x^3 + \dots = A_nx^n, \quad (4.17)$$

gdzie współczynniki rozwinięcia

$$A_n = \frac{1}{n!} \left(\frac{\partial^n K_m}{\partial x^n} \right)_{x=0} \quad (4.18)$$

można określić bezpośrednio na podstawie danych doświadczalnych. Współczynnik A_0 określa tylko własności rozpuszczalnika, zaś pozostałe współczynniki $A_1, A_2, A_3 \dots$ — własności badanego roztworu.

Korzystając z równania (4.1) możemy fenomenologiczne współczynniki (4.18) wyrazić następująco:

$$\begin{aligned} A_0 &= (f_0)_{x=0}, \\ A_1 &= \left(\frac{\partial f_0}{\partial x} + f_1 \right)_{x=0}, \\ A_2 &= \left(\frac{1}{2} \frac{\partial^2 f_0}{\partial x^2} + \frac{\partial f_1}{\partial x} + f_2 \right)_{x=0}, \\ A_3 &= \left(\frac{1}{6} \frac{\partial^3 f_0}{\partial x^3} + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 f_1}{\partial x^2} + \frac{\partial f_2}{\partial x} + f_3 \right)_{x=0}, \dots, \end{aligned} \quad (4.19)$$

gdzie wielkości

$$\begin{aligned} f_0 &= K_m^{(1)} + K_m^{(11)} + K_m^{(111)} + \dots, \\ f_1 &= K_m^{(2)} - K_m^{(1)} + 2 \{ K_m^{(12)} - K_m^{(11)} \} + 3 \{ K_m^{(112)} - K_m^{(111)} \} + \dots, \\ f_2 &= K_m^{(11)} - 2K_m^{(12)} + K_m^{(22)} + 3 \{ K_m^{(111)} - 2K_m^{(112)} + K_m^{(122)} \} + \dots, \\ f_3 &= K_m^{(222)} - 3K_m^{(122)} + 3K_m^{(112)} - K_m^{(111)} + \dots, \end{aligned} \quad (4.20)$$

są na ogół pewnymi funkcjami ułamka molowego x .

Dla roztworu substancji dipolowej (składnik 2) rozpuszczonej w nie-dipolowym rozpuszczalniku (składnik 1) współczynniki (4.19) wyrażają się następująco:

$$\begin{aligned} A_0 &= K_m^{(1)} - \{ K_m^{(11)} \}_{x=0}, \\ A_1 &= K_m^{(2)} - K_m^{(1)} + \left\{ \frac{\partial K_m^{(11)}}{\partial x} + 2 [K_m^{(12)} - K_m^{(11)}] \right\}_{x=0}, \\ A_2 &= \left\{ \frac{1}{2} \frac{\partial^2 K_m^{(11)}}{\partial x^2} + 2 \frac{\partial}{\partial x} [K_m^{(12)} - K_m^{(11)}] + K_m^{(11)} - 2K_m^{(12)} + K_m^{(22)} + 3K_m^{(122)} \right\}_{x=0}, \end{aligned}$$

$$A_3 = \left\{ \frac{1}{6} \frac{\partial^3 K_m^{(11)}}{\partial x^3} + \frac{\partial^2}{\partial x^2} [K_m^{(12)} - K_m^{(11)}] + \frac{\partial}{\partial x} [K_m^{(11)} - 2K_m^{(12)} + K_m^{(22)} + 3K_m^{(122)}] + K_m^{(22)} + 3K_m^{(222)} \right\}_{x=0}, \quad (4.21)$$

gdzie w przypadku, gdy drobiny obu składników posiadają symetrię osiową, wielkości $K_m^{(1)}$, $K_m^{(12)}$, ... $K_m^{(222)}$ określone są wyrażeniami (4.9) — (4.16).

Jeśli dla prostoty przyjmijemy, że drobiny niedipolowego rozpuszczalnika są kuliste, wtedy $K_m^{(11)} = K_m^{(12)} = K_m^{(122)} = 0$, wobec czego współczynniki (4.21) redukują się do postaci:

$$A_0 = K_m^{(1)}, \quad A_1 = K_m^{(2)} - K_m^{(1)},$$

$$A_2 = \{K_m^{(22)}\}_{x=0}, \quad A_3 = \left\{ \frac{\partial K_m^{(22)}}{\partial x} + K_m^{(222)} \right\}_{x=0}. \quad (4.22)$$

Widzimy, że w tym szczególnym przypadku współczynnik A_0 wyraża się wprost przez stałą $K_m^{(1)}$ daną przez (4.3) i określającą tylko hiperpolaryzowalność izolowanej drobinie rozpuszczalnika. Współczynnik A_1 wyraża się różnicą stałych $K_m^{(2)}$ i $K_m^{(1)}$ określających optyczne i elektryczne własności izolowanych drobin ciała rozpuszczonego i odpowiednio rozpuszczalnika. Dopiero współczynniki A_2 , A_3 i dalsze wyrażają się przez wielkości $K_m^{(22)}$ i $K_m^{(222)}$ odpowiedzialne za kątowe korelacje drobin dipolowych substancji rozpuszczonej. W przypadku drobin dipolowych o symetrii osiowej wielkości $K_m^{(22)}$ i $K_m^{(222)}$ określone są wzorami (4.10) i (4.11).

Z powyższego widzimy, że można zawsze wyrazić fenomenologiczne współczynniki A_0 , A_1 , A_2 , A_3 , ... przez obliczone teoretycznie wielkości $K_m^{(i)}$, $K_m^{(ij)}$ i $K_m^{(ijk)}$, i tym samym nadać im określony sens fizyczny.

5. ZWIĄZEK DWÓJŁOMNOŚCI ELEKTRYCZNEJ Z INNMI ZJAWISKAMI

W tych przypadkach, kiedy funkcje korelacji $g_{ij}^{(2)}$ i $g_{ijk}^{(3)}$ dają się wyrazić przez (3.16), można na drodze stosunkowo łatwych ale żmudnych obliczeń sprowadzić wielkości $K_m^{(ij)}$ i $K_m^{(ijk)}$ do postaci nadającej się do numerycznych oszacowań. Powyższe można wykonać między innymi metodą rozwinięcia wielkości $K_m^{(ij)}$ i $K_m^{(ijk)}$ na szeregi współczynników wirialnych. I tak np. w oparciu o (3.16) możemy wielkość $K_m^{(ij)}$ określoną równaniem (3.6) wyrazić następująco:

$$K_m^{(ij)} = \rho \{B_K^{(ij)} + O(\rho)\}, \quad (5.1)$$

gdzie

$$\begin{aligned}
 B_K^{(ij)} = & \frac{\pi N}{90kT\Omega^2} \int \int \int \varepsilon_{\sigma\tau\nu\varrho} \left\{ 2(\beta_{\sigma\tau\nu\mu\varrho}^{(pi)(qj)} + \beta_{\sigma\tau\nu\mu\varrho}^{(qj)(pi)}) + \right. \\
 & + a_{\sigma\tau}^{(pi)} a_{\nu\varrho}^{(qj)} + a_{\sigma\tau}^{(qj)} a_{\nu\varrho}^{(pi)} + \frac{1}{kT} (2a_{\sigma\tau}^{(pi)} \mu_{\nu}^{(pi)} \mu_{\varrho}^{(qj)} + 2a_{\sigma\tau}^{(qj)} \mu_{\nu}^{(qj)} \mu_{\varrho}^{(pi)} + \\
 & \left. + a_{\sigma\tau}^{(pi)} \mu_{\nu}^{(qj)} \mu_{\varrho}^{(qj)} + a_{\sigma\tau}^{(qj)} \mu_{\nu}^{(pi)} \mu_{\varrho}^{(pi)}) \right\} e^{-\frac{u_{ij}(\tau_{pq}, \omega_p, \omega_q)}{kT}} d\mathbf{r}_{pq} d\omega_p d\omega_q \quad (5.2)
 \end{aligned}$$

jest drugim współczynnikiem wirialnym stałej molekularnej Kerra dla drobin rodzaju i oraz j . Konkretnie obliczenia (5.2) mogą być wykonane dla rozmaitych modeli drobinowych za pomocą metody stosowanej przez autora w innych pracach [29]. Dla gazu rzeczywistego jednoskładnikowego złożonego z drobin osiowo-symetrycznych i nie hiperpolaryzowalnych, obliczenia takie wykonał Buckingham [17].

W przypadku układów gęstych nie stosuje się rozwinięcie typu wirialnego (5.1) i wtedy bez znajomości funkcji $g_{ij}^{(2)}$ i $g_{ijk}^{(3)}$ nie możemy wykonać konkretnych obliczeń parametrów (3.22) — (3.24). Trudności tych można uniknąć w niektórych przypadkach korzystając z dodatkowych informacji uzyskanych na podstawie innych zjawisk, które pozwalają określić wartości liczbowe parametrów J_{ij}^I , J_{ij}^{II} oraz J_{ijk}^{III} bez ich teoretycznego obliczenia. Jednym z nich, jest zjawisko dwójłomności magnetycznej, dla którego stała molekularna Cottona—Moutona określona jest następująco [19]:

$$C_m = \sum_i x_i C_m^{(i)} + \sum_{ij} x_i x_j C_m^{(ij)} + \dots, \quad (5.3)$$

gdzie

$$C_m^{(i)} = \frac{2\pi N}{45} \left\{ 3\eta_{\alpha\beta:\alpha\beta}^{(i)} - \eta_{\alpha\alpha:\beta\beta}^{(i)} + \frac{1}{kT} (3\alpha_{\alpha\beta}\chi_{\alpha\beta}^{(i)} - \alpha_{\alpha\alpha}\chi_{\beta\beta}^{(i)}) \right\} \quad (5.4)$$

jest stałą określającą izolowane własności i -tego składnika układu, przy czym $\chi_{\alpha\beta}^{(i)}$ jest tensorem magnetycznej polaryzowalności drobin i -tego rodzaju oraz $\eta_{\alpha\beta:\gamma\delta}^{(i)}$ — tensorem jej optyczno-magnetycznej hiperpolaryzowalności. Buckingham i Pople [30] wyprowadzili analogiczne do (5.4) równanie dla jednoskładnikowego gazu doskonałego.

Wielkość $C_m^{(ij)}$ w równaniu (5.3) określona jest następująco:

$$C_m^{(ij)} = \frac{\pi\varrho^2}{45kT} \sum_{s,t=1}^3 (a_s^{(i)} \chi_t^{(j)} + a_s^{(j)} \chi_t^{(i)}) \int \int (3 \cos^2 \theta_{st}^{(pq)} - 1) g_{ij}^{(2)}(\tau_p, \tau_q) d\tau_p d\tau_q. \quad (5.5)$$

Z porównania równań (3.18) i (5.5) widzimy, że zawierają one identyczne parametry całkowe

$$J_{st}^{(ij)} = \frac{\varrho}{2V} \int \int (3 \cos^2 \theta_{st}^{(pq)} - 1) g_{ij}^{(2)}(\tau_p, \tau_q) d\tau_p d\tau_q, \quad (5.6)$$

które odpowiedzialne są za kątowe oddziaływanie drobin w układzie.

Drugim zjawiskiem, którego stałe zawierają parametry (5.6) jest zjawisko molekularnego rozpraszania światła. W tym przypadku tak zwana molekularna stała anizotropowego rozpraszania światła F_{aniz} , która związana jest z wielkościami mierzalnymi (D — stopniem depolaryzacji światła rozproszonego i R — współczynnikiem Rayleigha) wzorem,

$$F_{\text{aniz}} = \frac{135\lambda^4 V}{16\pi^4 (n^2 + 2)^2} \frac{RD}{1 + D}, \quad (5.7)$$

wyraża się następująco [31]:

$$F_{\text{aniz}} = \sum x_i F_{\text{aniz}}^{(i)} + \sum x_i x_j F_{\text{aniz}}^{(ij)} + \dots, \quad (5.8)$$

gdzie

$$F_{\text{aniz}}^{(i)} = \frac{1}{2} N (3\alpha_{\alpha\beta}^{(i)} \alpha_{\alpha\beta}^{(i)} - \alpha_{\alpha\alpha}^{(i)} \alpha_{\beta\beta}^{(i)}) = \frac{1}{2} N \sum_{s,t=1}^3 \alpha_s^{(i)} \alpha_t^{(i)} (3\delta_{st} - 1), \quad (5.9)$$

$$F_{\text{aniz}}^{(ij)} = \frac{1}{2} \rho^2 \sum_{s,t=1}^3 \alpha_s^{(i)} \alpha_t^{(j)} \int \int (3 \cos^2 \theta_{st}^{(pq)} - 1) g_{ij}^{(2)}(\tau_p, \tau_q) d\tau_p d\tau_q. \quad (5.10)$$

Z równań (3.18), (5.5) i (5.10) widzimy, że możemy w zasadzie określić na podstawie danych eksperymentalnych parametry całkowite (5.6).

W przypadku układów dipolowych wielkości $K_m^{(ij)}$, jak to widać z równania (3.20), zawierają prócz parametru (3.23), który jest szczególnym przypadkiem (5.6) dla drobin osiowo-symetrycznych, jeszcze parametr (3.22). Parametr J_{ij}^I , nie występuje ani w teorii zjawiska Cottona-Moutona ani molekularnego rozpraszania światła, występuje natomiast w teorii polaryzacji elektrycznej układów dipolowych. W stosowanym w tej pracy przybliżeniu teorii, polaryzacja molekularna układu wieloskładnikowego wyraża się następująco [32]:

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} V \equiv P_m = \sum_i x_i P_m^{(i)} + \sum_{ij} x_i x_j P_m^{(ij)} + \dots, \quad (5.11)$$

gdzie

$$P_m^{(i)} = \frac{4\pi}{3} N \left(a_i + \frac{\mu_i^2}{3kT} \right) \quad (5.12)$$

jest polaryzacją molekularną i -tego składnika idealnej mieszaniny dipolowej wynikającą z teorii Debye'a [33], zaś wielkości

$$P_m^{(ij)} = \frac{4\pi \rho^2}{9kT} \mu_i \mu_j \int \int \cos \theta_{pq} g_{ij}^{(2)}(\tau_p, \tau_q) d\tau_p d\tau_q = \frac{4\pi N}{9kT} \mu_i \mu_j J_{ij}^I \quad (5.13)$$

określają pierwsze odstępstwo od addytywności P_m wywołane przez kątowe korelacje drobin dipolowych układu. Zauważamy, że jeśli (3.22) albo (5.13) zastosujemy do cieczy dipolowej jednoskładnikowej to otrzymamy wprost parametr występujący w teorii stałej dielektrycznej Kirkwooda [25]. Podobnie możemy z (3.23) otrzymać parametr wprowadzony przez Anselma [34] w teorii zjawiska Kerr'a dla cieczy niedipolowej i molekularnego rozpraszania światła w czystych cieczach.

6. DYSKUSJA I WNIOSKI

Rozważmy jeszcze raz roztwór dwu ciał niedipolowych, przy czym założymy tak jak poprzednio, że drobiny rozpuszczalnika są kuliste zaś ciała rozpuszczonego anizotropowe i posiadają symetrię osiową. W tym przypadku słuszne jest równanie (4.2) wraz z wyrażeniami (4.3), (4.6) i (4.7). Jeśli dla prostoty zaniedbamy hiperpolaryzowalność drobin ciała rozpuszczonego (składnik 2), wtedy możemy równanie (4.2) napisać w postaci

$$K_m = x_1 K_m^{(1)} + x_2 K_{m,\text{aniz}}^{(2)} R_{CM}^{(2)}, \quad (6.1)$$

gdzie

$$K_{m,\text{aniz}}^{(2)} = \frac{4\pi N}{5kT} \alpha_2 \chi_{\alpha_2} \alpha_2 \chi_{\alpha_2} \quad (6.2)$$

jest stałą molekularną Kerra opisującą idealne własności niedipolowego ciała rozpuszczonego zaś

$$R_{CM}^{(2)} = 1 + x_2 J_{22}^{\text{II}} \quad (6.3)$$

jest czynnikiem odpowiedzialnym za kątowe korelacje niedipolowych drobin osiowo-symetrycznych. Zupełnie identyczny czynnik korelacji kątowych otrzymany został dla stałej molekularnej Cottona-Moutona w pracy Kielicha i Surmy [35].

Jeśli przyjąć, że parametr całkowity

$$J_{22}^{\text{II}} = \frac{\rho}{2V} \int \int (3 \cos^2 \theta_{pq} - 1) g_{22}^{(2)}(\tau_p, \tau_q) d\tau_p d\tau_q \quad (6.4)$$

nie zależy od stężenia roztworu, wówczas w rozważanym tutaj przybliżeniu teorii, czynnik korelacji kątowych (6.3) jest liniową funkcją ułamka molowego ciała rozpuszczonego. Wniosek ten zgodny jest całkowicie z pomiarami zjawiska Cottona-Moutona wykonanymi przez Surmę [36] dla kilku roztworów cieczy. Okazuje się przy tym, że wartość liczbowa parametru J_{22}^{II} określonego przez (6.4) waha się w całym zakresie stężeń (z wyjątkiem obszaru bardzo małych stężeń) dokoła stałej wartości, jaką otrzymuje się dla czystej substancji [35].

W analogiczny sposób możemy równanie (4.8) przedstawić w postaci

$$K_m = x_1 K_m^{(1)} + x_2 \{ K_{m,\text{aniz}}^{(2)} R_{CM}^{(2)} + K_{m,\text{dip}}^{(2)} R_K^{(2)} \}, \quad (6.5)$$

gdzie stałe $K_m^{(1)}$ i $K_{m,\text{aniz}}^{(2)}$ dane są odpowiednio wyrażeniami (4.3) i (6.2), $R_{CM}^{(2)}$ wyrażeniem (6.3), zaś

$$K_{m,\text{dip}}^{(2)} = \frac{4\pi N}{5k^2 T^2} \alpha_2 \chi_{\alpha_2} \mu_2^2, \quad (6.6)$$

$$R_K^{(2)} = 1 + x_2 (2J_{22}^{\text{I}} + J_{22}^{\text{II}}) + x_2^2 J_{222}^{\text{III}} + \dots \quad (6.7)$$

Z powyższego widzimy, że w przypadku roztworu cieczy dipolowej w niedipolowym rozpuszczalniku z drobinami kulistymi, mamy na ogół do czynienia z dwoma czynnikami korelacji kątowych. Pierwszy z nich $R_{CM}^{(2)}$, określony przez (6.3), jest taki sam jak dla drobin niedipolowych osiowo-symetrycznych, natomiast drugi $R_K^{(2)}$ — ma postać bardziej złożoną określoną przez (6.7). Czynniki $R_K^{(2)}$ dla anizotropowo-dipolowej części stałej molekularnej Kerra zależy w sposób wyraźny od wyższych potęg ułamka molowego i co się z tym wiąże od korelacji międzydrobinowych wyższego rzędu (trójkowe, czwórkowe itp.). Jeśli w szczególności ograniczymy się tylko do dwójkowych korelacji drobinowych, wtedy możemy wyrażenie (6.7) przedstawić następująco

$$R_K^{(2)} = R_{CM}^{(2)} + 2 \{R_P^{(2)} - 1\}, \quad (6.8)$$

gdzie $R_{CM}^{(2)}$ dane jest przez (6.3), zaś

$$R_P^{(2)} = 1 + x_2 J_{22}^I = 1 + x_2 \frac{\rho}{V} \int \int \cos \theta_{pq} g_{22}^{(2)}(\tau_p, \tau_q) d\tau_p d\tau_q, \quad (6.9)$$

jest czynnikiem korelacji kątowych jaki otrzymuje się dla polaryzacji molekularnej cieczy dipolowej rozpuszczonej w niedipolowym rozpuszczalniku. Polaryzacja ta wyraża się wzorem:

$$P_m^{(2)} = \frac{4\pi N}{3} \left(a_2 + \frac{\mu_2^2}{3kT} R_P^{(2)} \right) = \frac{P_m - x_1 P_m^{(1)}}{x_2}, \quad (6.10)$$

w którym P_m jest polaryzacją molekularną roztworu zaś $P_m^{(1)}$ — niedipolowego rozpuszczalnika.

Z powyższych równań widzimy, że również w przypadku roztworów ciał dipolowych w niedipolowym rozpuszczalniku możemy w oparciu o inne zjawiska (polaryzacje, rozpraszanie światła, zjawisko Cottona-Moutona) uniknąć trudnych na ogół numerycznych obliczeń czynników korelacji kątowych $R_{CM}^{(2)}$ i $R_K^{(2)}$. Podkreślić należy przy tym fakt, że czynnik $R_K^{(2)}$ określony wyrażeniem (6.7), zależy od stężenia roztworu dwójako. Po pierwsze, mamy wyraźną zależność $R_K^{(2)}$ od x_2 , liniową, kwadratową itp., zależnie od tego czy uwzględnimy tylko dwójkowe korelacje, czy też trójkowe lub wyższego rzędu korelacje drobinowe. Po drugie, $R_K^{(2)}$ może zależeć w sposób uwikłany od x_2 poprzez parametry J^I , J^{II} i J^{III} wyrażające się przez funkcje korelacji $g_{ij}^{(2)}$, $g_{ijk}^{(3)}$..., przy czym o wielkości tej zależności sądzić możemy na podstawie doświadczenia. W ten sposób mogliśmybyśmy uzyskać pewne informacje o analitycznej postaci funkcji korelacji dla ośrodków bardzo zgęszczonych.

W pracy tej pokazaliśmy zatem, że stała molekularna Kerra K_m jest wielkością ściśle addytywną tylko i wyłącznie w przypadku mieszaniny gazów idealnych. W skondensowanych układach wieloskładni-

kowych (np. roztworach cieczy lub gazach rzeczywistych), gdzie w grę wchodzi obok korelacji drobin tego samego rodzaju, również korelacje drobin różnych składników układu, stała K_m nie spełnia prawa addytywności. W ten sposób badania odstępstw stałej K_m od zasady addytywności mogą nam dać bezpośrednie informacje o naturze i wielkości sił międzydrobinowych działających między drobinami różnych składników i strukturze badanych układów. Uzyskanie tych informacji ułatwia ta okoliczność, że analogiczne dane można uzyskać z badań molekularnego rozpraszania światła, dwójłomności magnetycznej i polaryzacji molekularnej, gdzie również na ogół nie jest spełniona reguła addytywności.

Zaletą proponowanej teorii jest między innymi to, że oddziaływania międzydrobinowe opisane zostały za pomocą odpowiednich funkcji korelacji, bez założenia jakiegokolwiek szczegółowego modelu molekularnego. Ponadto teoria ta jest stosunkowo prosta a zarazem ogólna i przy odpowiednich założeniach można ją stosować do każdego konkretnego przypadku. Uzyskać możemy również z tej teorii informacje o funkcjach korelacji, które odgrywają tak dużą rolę w statystycznej teorii gazów rzeczywistych i cieczy oraz ich mieszaninach.

Panu Profesorowi dr Arkadiuszowi Piekarze składam podziękowanie za życzliwe zainteresowanie się niniejszą pracą. Pragnę również wyrazić podziękowanie Panu Profesorowi dr Szczepanowi Szczeniowskiemu za przeczytanie maszynopisu i pomocną dyskusję.

Zakład Dielektryków Instytutu Fizyki
Polskiej Akademii Nauk, Poznań

LITERATURA

1. Kerr J., *Phil. Mag.*, **50**, 337, 446 (1875); **8**, 85, 229 (1879).
2. Briegleb G., *Z. Physik. Chem.*, **B**, **14**, 97 (1931).
3. Stuart H. A., Volkman H., *Z. Physik*, **83**, 444 (1933).
4. Otterbein G., *Physik. Z.*, **35**, 249 (1934).
5. Friedrich H., *Physik Z.*, **38**, 318 (1937).
6. Kozłowski L., *Prace Matematyczno-Fizyczne*, Warszawa, **46**, 31 (1938).
7. Konopka R., *Bulletin de la Soc. des Amis des Sciences et des Lettres de Poznań*, **B** **16**, 115 (1960/61).
8. Küster R., *Z. Naturforsch.*, **16a**, 366 (1961).
9. Voigt W., *Lehrb. der Magneto und Elektrooptik*, Leipzig 1908.
10. Langevin P., *Radium*, **7**, 249 (1910).
11. Born M., *Ann. Physik.*, Leipzig, **55**, 177 (1918); *Optik*, Berlin 1933.
12. de Fevre C. G., Le Fevre J. W., *Revs. Pure and Appl. Chem.* **5**, 261 (1955).
13. Le Fevre R. J. W., Rao B. P., *J. Chem. Soc.* (721), 3644 (1957).
14. Piekara A., *Proc. Roy. Soc., A*, **172**, 360 (1939); *Acta Phys. Polonica*, **10**, 37, 107 (1950).

15. Debye P., *Physik Z.*, **36**, 100 (1935).
16. Fowler R.H., *Proc. Roy. Soc.*, **A 149**, 1 (1935).
17. Buckingham A.D., *Proc. Phys. Soc. London*, **A 68**, 910 (1955).
18. Buckingham A.D., *Trans. Faraday Soc.*, **52**, 611 (1956).
19. Kielich S., *PTPN, Prace Kom. Mat.-Przyr.*, **11**, 65 (1962).
20. Buckingham A.D., Pople J.A., *Proc. Phys. Soc. London*, **A 68**, 905 (1955).
21. Hill T.L., *Statistical Mechanics*, New York 1956.
22. Wolkenstein M., *Molekularnaja Optika*, Moskwa 1951.
23. Mazur P., Postma B.J., *Physica*, **25**, 251 (1959).
24. Onsager L., *J. Amer. Chem. Soc.*, **58**, 1486 (1936).
25. Kirkwood J., *J. Chem. Phys.*, **7**, 911 (1939).
26. Buckingham A.D., Raab R.E., *J. Chem. Soc.*, **449**, 2341 (1957).
27. Piekara A., Kielich S., *J. Chem. Phys.*, **29**, 1297 (1958).
28. Kielich S., *Acta Phys. Polonica*, **17**, 239 (1958).
29. Kielich S., *Acta Phys. Polonica*, **20**, 433 (1961); **22**, 65 (1962).
30. Buckingham A.D., Pople J.A., *Proc. Phys. Soc.*, **B, 69**, 1133 (1956).
31. Kielich S., *Acta Phys. Polonica*, **19**, 573 (1960); **20**, 83 (1961).
32. Kielich S., *Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. math., astr. et phys.*, **10**, 485, 493, 657 (1962).
33. Debye P., *Polare Molekeln*, Leipzig 1929.
34. Anselm A.J., *J. Exp. Teor. Fiz.*, **17**, 489 (1947).
35. Kielich S., Surma M., *PTPN, Prace Kom. Mat.-Przyr.*, **11**, 153 (1962).
36. Surma M., *PTPN, Prace Kom. Mat.-Przyr.*, **11**, 113, 131 (1962).

THÉORIE STATISTIQUE DE LA BIRÉFRINGENCE ÉLECTRIQUE DES SYSTÈMES MULTIPLES

par

S. KIELICH

Résumé

Ce travail a pour but de présenter une théorie statistique de la biréfringence électrique des systèmes à plusieurs composants, permettant d'exprimer la constante moléculaire de Kerr K_m sous la forme

$$K_m = \sum_i x_i K_m^{(i)} + \sum_{ij} x_i x_j K_m^{(ij)} + \sum_{ijk} x_i x_j x_k K_m^{(ijk)} + \dots$$

où x_i est la fraction molaire du i -ième composant. Les grandeurs $K_m^{(i)}$ s'expriment par les paramètres moléculaires déterminant les propriétés électro-optiques de la molécule du i -ième composant à l'état isolé. Du fait que les $K_m^{(i)}$ ne dépendent ni de la concentration ni de la densité, le premier terme de l'expression précédente détermine la loi d'additivité

de la constante moléculaire de Kerr d'un système multiplié. Les grandeurs $K_m^{(ij)}$ et $K_m^{(ijk)}$ s'expriment, respectivement, par les fonctions de corrélation $g_{ij}^{(2)}$ et $g_{ijk}^{(3)}$ décrivant les interactions des molécules par paires et à trois, et ne sont différentes de zéro que si le système présente des interactions moléculaires non-nulles. Ainsi, le deuxième et troisième termes constituent une mesure de la manière dont la constante moléculaire de Kerr K_m s'écarte de la loi d'additivité.

En particulier, l'équation obtenue par l'auteur pour K_m a été appliquée au cas d'un système binaire et discutée pour quelques exemples spéciaux pour lesquels on a montré comment la théorie peut servir à expliquer les résultats expérimentaux d'une manière simple. Entre autres, sont considérés des cas de solutions où les molécules du solvant sont sphériques et celles de la substance dissoute anisotropes ou dipolaires. En outre, l'auteur démontre que certains paramètres intégraux de corrélation angulaire faisant partie des constantes $K_m^{(ij)}$ apparaissent dans la théorie de l'effet Cotton-Mouton, de la diffusion moléculaire de la lumière et de la polarisation moléculaire des systèmes multiples. Par conséquence, les recherches sur l'écart de la constante K_m (ainsi que des constantes des autres effets moléculaires) de l'additivité, portant sur tout l'intervalle des concentrations, peuvent fournir des informations concernant la grandeur et la nature des interactions entre les molécules des différentes composantes du système.

Comme conclusion, on constate que la constante moléculaire de Kerr K_m n'est strictement additive que dans le cas d'un mélange de gaz idéaux tandis que, dans les systèmes denses où en outre des corrélations entre des molécules de la même espèce on doit tenir compte des corrélations entre les molécules de différentes composantes, K_m s'écarte de la loi d'additivité. Les grandeurs $K_m^{(ij)}$ et $K_m^{(ijk)}$ décrivant cet écart sont valables, de manière générale, pour des molécules de symétrie arbitraire et pour des interactions moléculaires arbitraires décrites par les fonctions de corrélation $g_{ij}^{(2)}$ et $g_{ijk}^{(3)}$; avec des hypothèses appropriées, elles peuvent être appliquées dans chaque cas spécial.