

STANISŁAW KIELICH

ZJAWISKA MAGNETOOPTYCZNE W GAZACH, CIECZACH ORAZ ICH MIESZANINACH*

Przedmiotem pracy jest półmakroskopowa teoria zjawisk magnetooptycznych gęstych ciał izotropowych i jej mikroskopowa interpretacja na bazie klasycznych metod statystycznych. Pokazano, że nieliniowa zmiana tensora przenikalności optycznej wywołana silnym stałym polem magnetycznym o natężeniu H wyraża się równaniem

$$\varepsilon_{\sigma\tau} - n^2 \delta_{\sigma\tau} = F \varepsilon_{\sigma\tau\nu} H_\nu + A \delta_{\sigma\tau} H^2 + C (3H_\sigma H_\tau - H^2 \delta_{\sigma\tau}),$$

w którym F jest stałą Faradaya, C stałą Cottona-Moutona, zaś A pewną stałą zależną między innymi od magnetostrykcji. Przedyskutowano również inne procesy nieliniowe jak: anizotropia magnetyczna indukowana w ośrodku izotropowym silnym światłem np. laserowym, magnetoelektryczny efekt krzyżowy oraz podobne efekty magnetooptyczne. Za pomocą klasycznych metod statystycznych pokazano, że w przypadku układu wieloskładnikowego stała Faradaya F , stała Cottona-Moutona C oraz inne stałe magnetooptyczne dają się wyrazić szeregiem potęgowym ułamków molowych, w którym pierwszy współczynnik rozwinięcia opisuje addytywne własności idealnej mieszaniny, zaś następne współczynniki tego szeregu odpowiedzialne są za odstępstwo od reguły addytywności wynikające z istnienia korelacji molekularnych radialnych i kątowych. W ramach molekularnej teorii procesów relaksacyjnych obliczono również zmiany zespolonego współczynnika załamania w silnym oscylującym polu magnetycznym oraz zmiany przenikalności magnetycznej w silnym oscylującym polu elektrycznym.

1. WSTĘP

Substancje nie mające naturalnej zdolności skręcania płaszczyzny polaryzacji nabierają takiej zdolności pod wpływem zewnętrznego pola magnetycznego. Jest to zjawisko Faradaya, które występuje, kiedy światło rozchodzi się w ośrodku wzdłuż linii sił pola magnetycznego. Zjawisko Faradaya jest ściśle związane z zjawiskiem Zeemana, które polega na zmianie częstości światła wypromieniowanego przez atomy umieszczone w polu magnetycznym. Podstawy teorii obu tych zjawisk, zarówno elektronowej, jak i kwantowo-mecha-

* Praca referowana dnia 20 I 1965 na posiedzeniu Komisji Matematyczno-Przyrodniczej PTPN.

nicznej, opracowane zostały już dość dawno przez szereg autorów [1] i obecnie są rozwijane w dalszym ciągu w zastosowaniu do rozmaitych materiałów [2 - 6]. Wpływ pola magnetycznego na optyczne lub elektryczne własności ciał przejawia się również w innych zjawiskach, np. paramagnetoelektrycznym efekcie [7] lub efektach optycznie indukowanej magnetyzacji [8] oraz odwróconego efektu Faradaya [9].

Innym ważnym efektem magnetooptycznym jest dwójłomność wywołana w ciałach izotropowych silnym polem magnetycznym, czyli zjawisko Cottona-Moutona. Również i w tym przypadku pierwotna teoria Voigta i Langevina rozwinięta została przez szereg autorów na bazie klasycznej mechaniki statystycznej [10 - 14]. Obecnie dzięki istnieniu laserów możliwe jest zaobserwowanie odwróconego zjawiska Cottona-Moutona, które polega na tym, że za pomocą silnego pola optycznego można indukować w izotropowych ciałach anizotropię magnetyczną [15]. Rozwijająca się stale technika laserowa stwarza realne warunki do eksperymentalnego badania jeszcze innych procesów magnetooptycznych, jak np. generowanie drugiej harmonicznej indukowane stałym polem magnetycznym, wpływ pola magnetycznego na aktywność optyczną itp. [16].

Oczywiście teoria wszelakich procesów magnetooptycznych winna być teorią kwantowo-mechaniczną. Jednakże sformułowanie i rozpracowanie kwantowo-mechanicznej teorii dla układów skondensowanych napotyka duże trudności. Aby uniknąć tych trudności wygodnie jest rozwinąć najpierw teorię klasyczną, która w wielu wypadkach (z wyjątkiem procesów paramagnetycznych) daje zadowalającą zgodność z danymi doświadczalnymi i potrafi trafnie przewidzieć, jakie czynniki mikroskopowe należy wziąć pod uwagę. Tą intencją kierujemy się w niniejszej pracy, w której przedstawimy klasyczną statystyczną teorię zjawisk magnetooptycznych ciał gęstych opartą na wcześniejszych pracach [15, 17] dotyczących nieliniowych zjawisk elektrycznych, magnetycznych i optycznych w gazach i cieczech.

Aby uzyskać dostateczną ogólność formułowanej teorii posługujemy się najpierw metodą półmakroskopową rozwiniętą w teorii dielektryków [18, 19], a następnie przechodzimy do obrazu mikroskopowego, który ujawnia określone mechanizmy omawianych zjawisk magnetooptycznych. Przed sformułowaniem teorii półmakroskopowej rozwijamy najpierw formalną molekularną teorię zjawisk magnetooptycznych w gazach zainicjowaną przez Borną [10, 11]. Rozważania teoretyczne rozpoczniemy od zastosowania teorii relaksacyjnej Debye'a oraz Peterlina i Stuarta [20] do obliczenia wpływu silnego oscylującego pola elektrycznego na przenikalność magnetyczną oraz wpływu silnego oscylującego pola magnetycznego na współczynnik załamania światła gazu.

2. MOLEKULARNO-RELAKSACYJNA TEORIA

Weźmy pod uwagę izotropowy ośrodek o objętości V , w której znajduje się N jednakowych molekuł anizotropowych pod względem własności elektrycznych i magnetycznych. Interesują nas zmiany magnetycznych własności ośrodka wywołane działaniem silnego pola elektrycznego $\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 \cos \omega t$ oscylującego z częstotliwością ω . Jeśli gęstość ośrodka $\rho = N/V$ nie jest zbyt wielka wtedy przenikalność magnetyczna ośrodka diamagnetycznego

określona jest następującym wzorem wyjściowym

$$\mu_E - 1 = 4\pi\rho \int \frac{\partial m_\sigma^m}{\partial H_\tau} h_\sigma h_\tau f(\Omega, \mathbf{E}) d\Omega, \quad (2.1)$$

w którym m_σ^m jest σ -składową magnetycznego momentu dipolowego indukowanego w molekule przez słabe mierzące pole magnetyczne \mathbf{H} , którego kierunek określony jest wektorem jednostkowym \mathbf{h} . W równaniu (2.1) $f(\Omega, \mathbf{H})$ jest funkcją rozkładu statystycznego molekuł posiadających orientację Ω względem kierunku silnego oscylującego pola \mathbf{E} .

Jeśli przyjmiemy dla prostoty, że diamagnetyczne molekuly są liniowo polaryzowalne oraz posiadają symetrię osiową względem osi 3 określonej wektorem jednostkowym \mathbf{k} , wtedy możemy napisać

$$m_\sigma^m = a_{\sigma\tau}^{mm} H_\tau = a_m H_\sigma + (a_{33}^{mm} - a_{11}^{mm})(k_\sigma k_\tau - \frac{1}{3}\delta_{\sigma\tau}) H_\tau, \quad (2.2)$$

gdzie $a_m = a_{\sigma\sigma}/3$ jest średnią polaryzowalnością diamagnetyczną, zaś $a_{11}^{mm} = a_{22}^{mm}$ i a_{33}^{mm} są składowymi tensora polaryzowalności diamagnetycznej $a_{\sigma\tau}^{mm}$.

Funkcję rozkładu statystycznego znaleźć możemy metodą Debye'a rozwiniętą przez Peterlina i Stuarta [20], która dla molekuł osiowosymetrycznych posiadających elektryczny moment dipolowy μ_e i polaryzowalności elektryczne $a_{11}^{ee} = a_{22}^{ee}$ i a_{33}^{ee} daje z dokładnością do kwadratu pola elektrycznego (patrz dodatek A lub [21]):

$$f(\Omega, \mathbf{E}) = f(\Omega, 0) \left\{ 1 + \beta \frac{\mu_e k_\sigma E_{0\sigma} e^{i\omega t}}{1 + i\omega\tau_D} + \frac{\beta}{12} \left(a_{33}^{ee} - a_{11}^{ee} + \frac{\beta\mu_e^2}{1 + i\omega\tau_D} \right) \left(1 + \frac{e^{i2\omega t}}{1 + i2\omega\tau_R} \right) (3k_\sigma k_\tau - \delta_{\sigma\tau}) E_{0\sigma} E_{0\tau} + \dots \right\}, \quad (2.3)$$

gdzie $f(\Omega, 0) = 1/\Omega$ jest funkcją rozkładu statystycznego w nieobecności zewnętrznego pola elektrycznego, a $\tau_D = \beta W/2$ i $\tau_R = \beta W/6$ są odpowiednimi czasami relaksacji; $\beta = 1/kT$.

Podstawiając (2.2) do równania (2.1) mamy

$$\mu_E - 1 = \frac{4\pi}{3} \rho \iint \{ 3a_m + (a_{33}^{mm} - a_{11}^{mm})(3k_\sigma k_\tau - \delta_{\sigma\tau}) h_\sigma h_\tau \} f(\Omega, \mathbf{E}) d\Omega, \quad (2.4)$$

a stąd wobec (2.3) oraz następujących średnich, obliczonych z funkcją rozkładu $f(\Omega, 0)$ w nieobecności pola elektrycznego,

$$\frac{1}{\Omega} \int k_\sigma k_\tau d\Omega = \frac{1}{3} \delta_{\sigma\tau}, \quad (2.5)$$

$$\frac{1}{\Omega} \int k_\sigma k_\tau k_\nu k_\rho d\Omega = \frac{1}{15} (\delta_{\sigma\tau} \delta_{\nu\rho} + \delta_{\sigma\nu} \delta_{\tau\rho} + \delta_{\sigma\rho} \delta_{\tau\nu}),$$

otrzymujemy ostatecznie:

$$\mu_E - \mu_0 = \frac{2\pi\rho}{45} \beta (a_{33}^{mm} - a_{11}^{mm}) \left(a_{33}^{ee} - a_{11}^{ee} + \frac{\beta\mu_e^2}{1 + i\omega\tau_D} \right) \left(1 + \frac{e^{i2\omega t}}{1 + i2\omega\tau_R} \right) \{ 3(\mathbf{h} \cdot \mathbf{e})^2 - 1 \} E_0^2, \quad (2.6)$$

gdzie μ_0 jest przenikalnością magnetyczną przy $\mathbf{E} = 0$ oraz \mathbf{e} jest wektorem jednostkowym w kierunku pola elektrycznego \mathbf{E} .

Wyrażenie to określa zmianę przenikalności magnetycznej wywołaną kwadratem silnego oscylującego pola elektrycznego. Jeśli w szczególności częstość drgań pola elektrycznego jest zerowa ($\omega=0$) wtedy (2.6) daje wyrażenie [15]:

$$\mu_E - \mu_0 = \frac{4\pi}{45} \rho\beta (a_{33}^{mm} - a_{11}^{mm})(a_{33}^{ee} - a_{11}^{ee} + \beta\mu_e^2) \{3(\mathbf{h} \cdot \mathbf{e})^2 - 1\} E^2 \quad (2.7)$$

określające nieliniową zmianę przenikalności magnetycznej wywołaną silnym stałym polem elektrycznym \mathbf{E} .

Jeśli na odwrót, częstość drgań pola elektrycznego jest na tyle duża, że $\omega\tau_D \rightarrow \infty$ i $\omega\tau_R \rightarrow \infty$ wówczas (2.6) redukuje się do postaci prostej

$$\mu_E - \mu_0 = \frac{2\pi}{45} \rho\beta (a_{33}^{mm} - a_{11}^{mm})(a_{33}^{ee} - a_{11}^{ee}) \{3(\mathbf{h} \cdot \mathbf{e})^2 - 1\} E_0^2. \quad (2.8)$$

Obliczając z tego równania wartości przenikalności magnetycznej dla przypadku, gdy wektory \mathbf{e} i \mathbf{h} są równoległe oraz wzajemnie prostopadłe otrzymujemy na ich różnicę

$$\mu_{||} - \mu_{\perp} = \frac{2\pi}{15} \rho\beta (a_{33}^{mm} - a_{11}^{mm})(a_{33}^{ee} - a_{11}^{ee}) E_0^2. \quad (2.9)$$

Otrzymane w ten sposób wyrażenie określa anizotropię magnetyczną indukowaną w ośrodku przez silne pole optyczne (pole elektryczne dla częstości optycznej).

Obecnie przejdziemy do przedyskutowania zmiany współczynnika załamania światła wywołanej silnym oscylującym polem magnetycznym, którą możemy obliczyć z następującego równania podstawowego

$$n_H^2 - 1 = 4\pi\rho \int \frac{\partial m_\sigma^e}{\partial E_\tau} e_\sigma e_\tau f(\Omega, \mathbf{H}) d\Omega, \quad (2.10)$$

gdzie m_σ^e jest składową elektrycznego momentu dipolowego, który indukowany jest w molekule przez pole elektryczne \mathbf{E} padającej fali świetlnej. W przybliżeniu liniowym otrzymujemy z (2.10) dla molekuł osiowo symetrycznych

$$n_H^2 - 1 = \frac{4\pi}{3} \rho \int \{3a_e + (a_{33}^{ee} - a_{11}^{ee})(3k_\sigma k_\tau - \delta_{\sigma\tau}) e_\sigma e_\tau\} f(\Omega, \mathbf{H}) d\Omega, \quad (2.11)$$

gdzie $a_e = a_{\sigma\sigma}^{ee}/3$ jest średnią polaryzowalnością elektryczną oraz $a_{11}^{ee} = a_{22}^{ee}$ i a_{33}^{ee} są polaryzowalnościami elektrycznymi wzdłuż osi głównych 1, 2 i 3.

W rozważanym teraz przypadku funkcja rozkładu statystycznego $f(\Omega, \mathbf{H})$ w obecności oscylującego pola magnetycznego \mathbf{H} ma znowu postać (2.3) jeśli elektryczny moment dipolowy μ_e zastąpimy przez magnetyczny μ_m , zaś polaryzowalności elektryczne a_{11}^{ee} i a_{33}^{ee} przez magnetyczne a_{11}^{mm} i a_{33}^{mm} oraz pole elektryczne \mathbf{E} przez magnetyczne \mathbf{H} . W ten sposób otrzymujemy z równania (2.11) wyrażenie

$$n_H^2 - n_0^2 = \frac{2\pi}{45} \rho\beta (a_{33}^{ee} - a_{11}^{ee}) \left(a_{33}^{mm} - a_{11}^{mm} + \frac{\beta\mu_m^2}{1 + i\omega\tau_D} \right) \left(1 + \frac{e^{i2\omega t}}{1 + i2\omega\tau_R} \right) \{3(\mathbf{e} \cdot \mathbf{h})^2 - 1\} H_0^2, \quad (2.12)$$

które określa wpływ silnego oscylującego pola magnetycznego na współczynnik załamania światła; n_0 jest współczynnikiem załamania dla $H=0$.

Z równania (2.12) otrzymujemy na dwójłomność magnetyczną

$$n_{||}^2 - n_{\perp}^2 = \frac{2\pi}{15} \rho\beta (a_{33}^{ee} - a_{11}^{ee}) \left(a_{33}^{mm} - a_{11}^{mm} + \frac{\beta\mu_m^2}{1 + i\omega\tau_D} \right) \left(1 + \frac{e^{i2\omega t}}{1 + i2\omega\tau_R} \right) H_0^2. \quad (2.13)$$

W przypadku stałego pola magnetycznego ($\omega=0$) otrzymujemy z (2.13) znany wzór Langevina-Borna [10]

$$n_{||}^2 - n_{\perp}^2 = \frac{4\pi}{15} \rho\beta (a_{33}^{ee} - a_{11}^{ee}) (a_{33}^{mm} - a_{11}^{mm} + \beta\mu_m^2) H^2. \quad (2.14)$$

Z wyrażen (2.12) i (2.13) widzimy, że w przypadku oscylującego pola magnetycznego współczynnik załamania jest wielkością zespoloną i może być w znany sposób rozdzielony na część rzeczywistą i urojoną.

Dla substancji diamagnetycznych otrzymujemy na podstawie (2.12) na część rzeczywistą i urojoną:

$$Re(n_H^2 - n_0^2) = \frac{2\pi}{45} \rho\beta (a_{33}^{ee} - a_{11}^{ee}) (a_{33}^{mm} - a_{11}^{mm}) \left\{ 1 + \frac{\cos 2\omega t + 2\omega\tau_R \sin 2\omega t}{1 + 4\omega^2\tau_R^2} \right\} \{3(\mathbf{e} \cdot \mathbf{h})^2 - 1\} H_0^2, \quad (2.15)$$

$$Im(n_H^2 - n_0^2) = \frac{2\pi}{45} \rho\beta (a_{33}^{ee} - a_{11}^{ee}) (a_{33}^{mm} - a_{11}^{mm}) \cdot \frac{2\omega\tau_R \cos 2\omega t - \sin 2\omega t}{1 + 4\omega^2\tau_R^2} \{3(\mathbf{e} \cdot \mathbf{h})^2 - 1\} H_0^2. \quad (2.16)$$

W analogiczny sposób możemy rozdzielić na część rzeczywistą i urojoną przenikalność magnetyczną (2.6) i otrzymamy:

$$Re(\mu_E - \mu_0) = \frac{2\pi}{45} \rho\beta (a_{33}^{mm} - a_{11}^{mm}) \left\{ (a_{33}^{ee} - a_{11}^{ee}) \left[1 + \frac{\cos 2\omega t + 2\omega\tau_R \sin 2\omega t}{1 + 4\omega^2\tau_R^2} \right] + \frac{\beta\mu_e^2}{1 + \omega^2\tau_D^2} \left[1 + \frac{(1 - 2\omega^2\tau_D\tau_R) \cos 2\omega t + \omega(\tau_D + 2\tau_R) \sin 2\omega t}{1 + 4\omega^2\tau_R^2} \right] \right\} \{3(\mathbf{h} \cdot \mathbf{e})^2 - 1\} E_0^2, \quad (2.17)$$

$$Im(\mu_E - \mu_0) = \frac{2\pi}{45} \rho\beta (a_{33}^{mm} - a_{11}^{mm}) \left\{ \frac{a_{33}^{ee} - a_{11}^{ee}}{1 + 4\omega^2\tau_R^2} (2\omega\tau_R \cos 2\omega t - \sin 2\omega t) + \frac{\beta\mu_e^2}{1 + \omega^2\tau_D^2} \left[\omega\tau_D + \frac{\omega(\tau_D + 2\tau_R) \cos 2\omega t - (1 - 2\omega^2\tau_D\tau_R) \sin 2\omega t}{1 + 4\omega^2\tau_R^2} \right] \right\} \{3(\mathbf{h} \cdot \mathbf{e})^2 - 1\} E_0^2. \quad (2.18)$$

Wzory (2.15) - (2.18) określają nam dyspersję i absorpcję dipolową współczynnika załamania i przenikalności magnetycznej.

3. ZJAWISKA MAGNETOPTYCZNE W GAZACH

Weźmy pod uwagę ośrodek gazowy, w którym nie występują wzajemne oddziaływania mikroukładów (atomy lub molekuly) i przyjmijmy, że poddany on jest jednoczesnemu działaniu pól elektrycznego \mathbf{E} i magnetycznego \mathbf{H} . Przyjmijmy ponadto, że pola \mathbf{E} i \mathbf{H} są jednorodne co pozwoli nam brać pod uwagę polaryzacje tylko typu dipolowego. Założymy

jednakże, że natężenie tych pól \mathbf{E} i \mathbf{H} są na tyle znaczne iż może być wywołana polaryzacja nie tylko liniowa, ale również nieliniowa. Przy powyższych założeniach energia potencjalna dowolnego mikroukładu znajdującego się w konfiguracji τ może być rozwinięta na następujący szereg według potęg \mathbf{E} i \mathbf{H} :

$$\begin{aligned}
 U(\tau, \mathbf{E}, \mathbf{H}) = & U(\tau, 0) - \mu_\sigma^e E_\sigma - \mu_\sigma^m H_\tau - \frac{1}{2}(a_{\sigma\tau}^{ee} E_\sigma E_\tau + \\
 & + 2a_{\sigma\tau}^{em} E_\sigma H_\tau + a_{\sigma\tau}^{mm} H_\sigma H_\tau) - \frac{1}{6}(b_{\sigma\tau\nu}^{eee} E_\sigma E_\tau E_\nu + \\
 & + 3b_{\sigma\tau\nu}^{eem} E_\sigma E_\tau H_\nu + 3b_{\sigma\tau\nu}^{emm} E_\sigma H_\tau H_\nu + b_{\sigma\tau\nu}^{mmm} H_\sigma H_\tau H_\nu) - \\
 & - \frac{1}{24}(c_{\sigma\tau\nu\rho}^{eeee} E_\sigma E_\tau E_\nu E_\rho + 4c_{\sigma\tau\nu\rho}^{eem} E_\sigma E_\tau E_\nu H_\rho + 6c_{\sigma\tau\nu\rho}^{emm} E_\sigma E_\tau H_\nu H_\rho + \\
 & + 4c_{\sigma\tau\nu\rho}^{emmm} E_\sigma H_\tau H_\nu H_\rho + c_{\sigma\tau\nu\rho}^{mmmm} H_\sigma H_\tau H_\nu H_\rho) - \dots, \quad (3.1)
 \end{aligned}$$

gdzie sens fizyczny współczynników rozwinięcia określony będzie niżej.

Rozwinięcie (3.1) daje podstawę do obliczenia składowej elektrycznego momentu dipolowego mikroukładu poddanego działaniu pól \mathbf{E} i \mathbf{H} :

$$\begin{aligned}
 m_\sigma^e = - \frac{\partial U}{\partial E_\sigma} = & \mu_\sigma^e + a_{\sigma\tau}^{ee} E_\tau + \frac{1}{2} b_{\sigma\tau\nu}^{eee} E_\tau E_\nu + \frac{1}{6} c_{\sigma\tau\nu\rho}^{eeee} E_\tau E_\nu E_\rho + \dots \\
 & + a_{\sigma\tau}^{em} H_\tau + \frac{1}{2} b_{\sigma\tau\nu}^{emm} H_\tau H_\nu + c_{\sigma\tau\nu\rho}^{emmm} H_\tau H_\nu H_\rho + \dots \\
 & + b_{\sigma\tau\nu}^{eem} E_\tau H_\nu + \frac{1}{2} c_{\sigma\tau\nu\rho}^{eem} E_\tau E_\nu H_\rho + \frac{1}{2} c_{\sigma\tau\nu\rho}^{emm} E_\tau H_\nu H_\rho + \dots, \quad (3.2)
 \end{aligned}$$

gdzie μ_σ^e jest składową trwałego elektrycznego momentu dipolowego zaś $a_{\sigma\tau}^{ee}$ są składowymi tensora liniowej polaryzowalności elektrycznej mikroukładu. Człon $a_{\sigma\tau}^{em} H_\tau$ określa tutaj moment elektryczny indukowany przez pole magnetyczne [22, 23].

Różniczkując rozwinięcie (3.2) względem pola elektrycznego otrzymujemy na tensor polaryzowalności różniczkowej w obecności pól \mathbf{E} i \mathbf{H} :

$$\frac{\partial m_\sigma^e}{\partial E_\tau} = a_{\sigma\tau}^{ee} + b_{\sigma\tau\nu}^{eee} E_\nu + \frac{1}{2} c_{\sigma\tau\nu\rho}^{eeee} E_\nu E_\rho + \dots + b_{\sigma\tau\nu}^{eem} H_\nu + c_{\sigma\tau\nu\rho}^{eem} E_\nu H_\rho + \frac{1}{2} c_{\sigma\tau\nu\rho}^{emm} H_\nu H_\rho + \dots \quad (3.3)$$

Widzimy teraz, że tensory $b_{\sigma\tau\nu}^{eee}$ i $c_{\sigma\tau\nu\rho}^{eeee}$ określają nieliniową zmianę tensora różniczkowej polaryzowalności elektrycznej wywołaną silnym polem elektrycznym zaś pozostałe tensory (3.3) – analogiczną zmianę wywołaną silnym polem magnetycznym.

Pod wpływem silnych pól zewnętrznych elektrycznego i magnetycznego rozważany gaz staje się anizotropowy z tensorem przenikalności elektrycznej

$$\varepsilon_{\sigma\tau} - \delta_{\sigma\tau} = 4\pi \frac{\partial P_{e\sigma}}{\partial E_\tau}, \quad (3.4)$$

gdzie $P_{e\sigma} = \rho \langle m_\sigma^e \rangle_{E,H}$ jest składową wektora polaryzacji elektrycznej.

Ponieważ nas interesuje w niniejszej pracy przenikalność elektryczna gazu, dla częstości optycznych przeto możemy równanie (3.4) przepisać następująco:

$$\varepsilon_{\sigma\tau} - \delta_{\sigma\tau} = 4\pi\rho \left\langle \frac{\partial m_\sigma^e}{\partial E_\tau} \right\rangle_{E,H}, \quad (3.5)$$

gdzie w przypadku klasycznym mechaniki statystycznej średnia statystyczna w obecności \mathbf{E} i \mathbf{H} jest:

$$\left\langle \frac{\partial m_{\sigma}^e}{\partial E_{\tau}} \right\rangle_{\mathbf{E}, \mathbf{H}} = \frac{\int \frac{\partial m_{\sigma}^e}{\partial E_{\tau}} \exp \{-\beta U(\tau, \mathbf{E}, \mathbf{H})\} d\tau}{\int \exp \{-\beta U(\tau, \mathbf{E}, \mathbf{H})\} d\tau}. \quad (3.6)$$

Równanie (3.5) wraz z wyrażeniami (3.1), (3.3) i (3.6) daje podstawę do formalnego opisu rozmaitych zjawisk magnetoptycznych w gazach, które omówimy kolejno.

a. EFEKT FARADAYA I COTTONA-MOUTONA

Rozważmy najpierw wpływ silnego pola magnetycznego na tensor przenikalności optycznej, który wobec (3.3) i (3.5) określony jest rozwinięciem:

$$\varepsilon_{\sigma\tau} - \delta_{\sigma\tau} = 4\pi\rho \langle a_{\sigma\tau}^{ee} + b_{\sigma\tau\nu}^{eem} H_{\nu} + \frac{1}{2} c_{\sigma\tau\nu\rho}^{eemm} H_{\nu} H_{\rho} + \dots \rangle_{\mathbf{H}}. \quad (3.7)$$

Uwzględniając rozwinięcie (3.1) i definicję (3.6) dla $\mathbf{E}=0$, otrzymujemy z dokładnością do kwadratu pola magnetycznego (patrz dodatek B):

$$\varepsilon_{\sigma\tau} - n_0^2 \delta_{\sigma\tau} = F_{ee}^m \varepsilon_{\sigma\tau\nu} H_{\nu} + A_{ee}^{mm} H^2 \delta_{\sigma\tau} + B_{ee}^{mm} (3H_{\sigma} H_{\tau} - H^2 \delta_{\sigma\tau}), \quad (3.8)$$

gdzie n_0 jest współczynnikiem załamania światła w nieobecności pola magnetycznego,

$$F_{ee}^m = \frac{2\pi}{3} \rho \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} (b_{\alpha\beta\gamma}^{eem} + \beta a_{\alpha\beta}^{ee} \mu_{\gamma}^m) \quad (3.9)$$

jest stałą Faradaya,

$$A_{ee}^{mm} = \frac{2\pi}{9} \rho (c_{\alpha\alpha\beta\beta}^{eemm} + 2\beta b_{\alpha\beta}^{eem} \mu_{\beta}^m) \quad (3.10)$$

jest stałą określającą nieliniowe zmiany przenikalności optycznej typu izotropowego oraz

$$B_{ee}^{mm} = \frac{\pi}{45} \rho \chi_{\alpha\beta\gamma\delta} (c_{\alpha\beta\gamma\delta}^{eemm} + \beta a_{\alpha\beta}^{ee} a_{\gamma\delta}^{mm} + 2\beta b_{\alpha\beta\gamma}^{eem} \mu_{\delta}^m + \beta^2 a_{\alpha\beta}^{ee} \mu_{\gamma}^m \mu_{\delta}^m) \quad (3.11)$$

jest stałą opisującą anizotropię indukowaną w gazie silnym polem magnetycznym, zwaną stałą Cottona-Moutona.

W równaniach (3.8) i (3.9) $\varepsilon_{\alpha\beta\gamma}$ i $\varepsilon_{\sigma\tau\nu}$ są extensorami Levi-Civita zaś występujący w (3.11) tensor $\chi_{\alpha\beta\gamma\delta}$ ma postać

$$\chi_{\alpha\beta\gamma\delta} = 3\delta_{\alpha\gamma} \delta_{\beta\delta} + 3\delta_{\alpha\delta} \delta_{\beta\gamma} - 2\delta_{\alpha\beta} \delta_{\gamma\delta}. \quad (3.12)$$

W równaniu (3.9) określającym stałą Faradaya, pierwszy człon niezależny bezpośrednio od temperatury, określa diamagnetyczny efekt Faradaya polegający na optycznych zmianach mikroukładów wywołanych bezpośrednio przez liniowe pole magnetyczne, zaś drugi człon zależny od temperatury opisuje paramagnetyczny efekt Faradaya związany z orientacją dipoli magnetycznych w polu magnetycznym. W przypadku substancji diamagnetycznych otrzymujemy z (3.9) znany wynik Borna [10, 11]:

$$F_{ee}^m = \frac{2\pi}{3} \rho \{ b_{123}^{eem} - b_{213}^{eem} + b_{231}^{eem} - b_{321}^{eem} + b_{312}^{eem} - b_{132}^{eem} \}. \quad (3.13)$$

Podobnie równanie (3.11) składa się z części diamagnetycznej i paramagnetycznej. Część diamagnetyczna składa się z efektu nieliniowej deformacji (efekt Voigta opisany pierwszym członem (3.11)) oraz efektu orientacji molekularnej (efekt Langevina opisany przez drugi człon (3.11)).

W przypadku mikroukładów o symetrii sferycznej mamy

$$\begin{aligned} \mu_\alpha^m &= 0, & a_{\alpha\beta}^{ee} &= a_e \delta_{\alpha\beta}, & a_{\alpha\beta}^{mm} &= a_m \delta_{\alpha\beta}, \\ c_{\alpha\beta\gamma\delta}^{eemm} &= c_{1133}^{eemm} \delta_{\alpha\beta} \delta_{\gamma\delta} + \frac{1}{2} (c_{3333}^{eemm} - c_{1133}^{eemm}) (\delta_{\alpha\gamma} \delta_{\beta\delta} + \delta_{\alpha\delta} \delta_{\beta\gamma}), \end{aligned} \quad (3.14)$$

wobec czego wyrażenia (3.10) i (3.11) redukują się do postaci prostej:

$$\begin{aligned} A_{ee}^{mm} &= \frac{2\pi}{3} \rho (c_{3333}^{eemm} + 2c_{1133}^{eemm}), \\ B_{ee}^{mm} &= \frac{2\pi}{3} \rho (c_{3333}^{eemm} - c_{1133}^{eemm}). \end{aligned} \quad (3.15)$$

Widzimy więc, że w substancjach złożonych z mikroukładów sferycznych występuje dwójłomność magnetyczna wywołana tylko anizotropią jaka zostaje indukowana w mikroukładach przez kwadrat pola magnetycznego (efekt Voigta [10 - 15]). Analogicznie można zastosować wyrażenia (3.9) - (3.11) do mikroukładów o innych symetriach.

Jeśli przyjmiemy, że światło padające rozchodzi się wzdłuż osi Y prostopadle do płaszczyzny XZ , w której działa silne pole magnetyczne wówczas otrzymamy na podstawie równania (3.8) na dwójłomność magnetyczną

$$\varepsilon_{zz} - \varepsilon_{xx} = 3B_{ee}^{mm} (H_z^2 - H_x^2). \quad (3.16)$$

Jeśli natomiast światło padające rozchodzi się wzdłuż kierunku działania pola magnetycznego, np. wzdłuż osi Z , wtedy równanie (3.8) daje na składowe tensora przenikalności optycznej charakteryzujące efekt Faradaya:

$$\varepsilon_{xy} = -\varepsilon_{yx} = F_{ee}^m H_z. \quad (3.17)$$

b. KRZYŻOWY EFEKT ELEKTROMAGNETYCZNY

Jeżeli w rozwinięciu (3.3) pominiemy człony z E^2 i H^2 wtedy otrzymamy po wstawieniu do (3.5)

$$\varepsilon_{\sigma\tau} - \delta_{\sigma\tau} = 4\pi\rho \langle a_{\sigma\tau}^{ee} + b_{\sigma\tau\nu}^{eee} E_\nu + b_{\sigma\tau\nu}^{eem} H_\nu + c_{\sigma\tau\nu\rho}^{eemm} E_\nu H_\rho + \dots \rangle_{E, H}, \quad (3.18)$$

a stąd po uśrednieniu z zachowaniem członów EH :

$$\varepsilon_{\sigma\tau} - n_0^2 \delta_{\sigma\tau} = 2A_{ee}^{em} (\mathbf{E} \cdot \mathbf{H}) \delta_{\sigma\tau} + B_{ee}^{em} [3E_\sigma H_\tau + 3E_\tau H_\sigma - 2(\mathbf{E} \cdot \mathbf{H}) \delta_{\sigma\tau}]. \quad (3.19)$$

Równanie to określa krzyżowy efekt polegający na nieliniowej zmianie tensora przenikalności optycznej wywołanej jednoczesnym działaniem na gaz pola elektrycznego \mathbf{E} i magnetycznego \mathbf{H} .

Występujące w równaniu (3.19) stałe mają postać następującą:

$$A_{ee}^{em} = \frac{2\pi}{9} \rho \{c_{\alpha\beta\beta}^{eeem} + \beta(b_{\alpha\alpha\beta}^{eee} \mu_\beta^m + \mu_\alpha^e b_{\alpha\beta\beta}^{eem})\}, \quad (3.20)$$

$$B_{ee}^{em} = \frac{\pi\rho}{45} \chi_{\alpha\beta\gamma\delta} \{c_{\alpha\beta\gamma\delta}^{eeem} + \beta a_{\alpha\beta}^{ee} a_{\gamma\delta}^{em} + \beta(b_{\alpha\beta\gamma}^{eee} \mu_\delta^m + \mu_\alpha^e b_{\beta\gamma\delta}^{eem}) + \beta^2 a_{\alpha\beta}^{ee} \mu_\gamma^e \mu_\delta^m\}. \quad (3.21)$$

Jeśli oba pola \mathbf{E} i \mathbf{H} są statyczne i kierunki ich działania są wzajemnie prostopadłe ($\mathbf{E} \cdot \mathbf{H} = 0$) wówczas (3.19) redukuje się do postaci

$$\varepsilon_{\sigma\tau} - n_0^2 \delta_{\sigma\tau} = 3B_{ee}^{em} (E_\sigma H_\tau + E_\tau H_\sigma) \quad (3.22)$$

co oznacza, że w tym przypadku indukowana jest w ośrodku anizotropia elektromagnetyczna.

Równanie (3.22) zachowuje formalnie swoją postać również i wtedy gdy pola \mathbf{E} i \mathbf{H} są prostopadłymi wektorami jednej fali świetlnej, z tym tylko, że wtedy natężenia \mathbf{E} i \mathbf{H} należy zastąpić przez amplitudy $\mathbf{E}_0/\sqrt{2}$ i $\mathbf{H}_0/\sqrt{2}$, zaś stałą (3.21) przez

$$\mathbf{B}_{ee}^{em} = \frac{\pi\rho}{45} \chi_{\alpha\beta\gamma\delta} (c_{\alpha\beta\gamma\delta}^{eeem} + \beta a_{\alpha\beta}^{ee} a_{\gamma\delta}^{em}). \quad (3.23)$$

c. OPTYCZNIE INDUKOWANA ANIZOTROPIA MAGNETYCZNA

Podobnie do równania (3.4) tensor przenikalności magnetycznej gazu znajdującego się pod działaniem pól \mathbf{E} i \mathbf{H} określony jest następująco:

$$\mu_{\sigma\tau} - \delta_{\sigma\tau} = 4\pi \frac{\partial P_{m\sigma}}{\partial H_\tau}. \quad (3.24)$$

Jeśli ograniczymy nasze dalsze rozważania do gazu diamagnetycznego znajdującego się w silnym polu elektrycznym wówczas możemy równanie (3.24) przepisać następująco:

$$\mu_{\sigma\tau} - \delta_{\sigma\tau} = 4\pi\rho \left\langle \frac{\partial m_\sigma^m}{\partial H_\tau} \right\rangle_H. \quad (3.25)$$

Biorąc pod uwagę, że tensor różniczkowej polaryzowalności magnetycznej zdefiniowany jest przez

$$\frac{\partial m_\sigma^m}{\partial H_\tau} = - \frac{\partial^2 U(\tau, \mathbf{E}, \mathbf{H})}{\partial H_\sigma \partial H_\tau}, \quad (3.26)$$

otrzymujemy na podstawie rozwinięcia (3.1) przy zachowaniu wyrazów zależnych tylko od pola elektrycznego

$$\frac{\partial m_\sigma^m}{\partial H_\tau} = a_{\sigma\tau}^{mn} + b_{\sigma\tau\nu}^{mne} E_\nu + \frac{1}{2} c_{\sigma\tau\nu\rho}^{mnee} E_\nu E_\rho + \dots \quad (3.27)$$

Podstawiając (3.27) do równania (3.25) i uwzględniając (3.1) otrzymujemy po wykonaniu uśrednienia

$$\mu_{\sigma\tau} - \mu_0 \delta_{\sigma\tau} = A_{mm}^{ee} E^2 \delta_{\sigma\tau} + B_{mm}^{ee} (3E_\sigma E_\tau - E^2 \delta_{\sigma\tau}), \quad (3.28)$$

gdzie μ_0 określa przenikalność magnetyczną w nieobecności silnego pola elektrycznego. Stałe A_{mm}^{ee} i B_{mm}^{ee} określone są wyrażeniami (3.10) i (3.11) jeśli zamienimy w nich wskaźniki ee przez mm , zaś mm przez ee .

Ciekawy jest przypadek gdy pole \mathbf{E} jest wektorem świetlnym silnej wiązki padającej na gaz, wtedy otrzymujemy znowu równanie (3.28), w którym \mathbf{E} jest zastąpione przez $\mathbf{E}_0/\sqrt{2}$, zaś stałe A_{mm}^{ee} i B_{mm}^{ee} mają postać następującą [15]:

$$A_{mm}^{ee} = \frac{2\pi}{9} \rho c_{\alpha\alpha\beta\beta}^{mnee}, \quad (3.29)$$

$$B_{mm}^{ee} = \frac{\pi\rho}{45} \chi_{\alpha\beta\gamma\delta} (c_{\alpha\beta\gamma\delta}^{mnee} + \beta a_{\alpha\beta}^{mm} a_{\gamma\delta}^{ee}). \quad (3.30)$$

W rozważanym przypadku otrzymujemy na podstawie równania (3.28) na anizotropię magnetyczną indukowaną w gazie przez silną wiązkę światła o natężeniu I

$$\mu_{zz} - \mu_{xx} = 3B_{mm}^{ee}(I_z - I_x). \quad (3.31)$$

Również i w tym przypadku można obliczyć krzyżowy efekt magnetoelektryczny, który będzie opisany równaniem analogicznym do (3.19) jeśli zastąpimy w nim wielkości elektryczne przez magnetyczne i vice versa.

4. ZJAWISKA MAGNETOPTYCZNE W OŚRODKACH GĘSTYCH

Przebieg zjawisk magnetoptycznych w środowiskach gęstych zależy nie tylko od optycznych i magnetycznych własności mikroukładów izolowanych, ale również od ich elektrycznych własności (trwałe i indukowane momenty dipolowe, kwadrupolowe itp.) oraz przede wszystkim od wzajemnego oddziaływania ze sobą mikroukładów i istniejących pól molekularnych. Aby można było uwzględnić wpływ rozmaitych czynników natury mikroskopowej na zjawiska magnetoptyczne w ośrodkach zgęszczonych wygodnie jest posłużyć się najpierw półmakroskopowym ujęciem teorii zaś następnie przejść do jej statystyczno-molekularnej interpretacji. Takie podejście daje nam szerokie możliwości wydedukowania, z tak ogólnie sformułowanej teorii rozmaitych przypadków szczególnych, w których przejawia się wyraźnie rola różnorodnych czynników statystyczno-molekularnych. W ten sposób wyjaśnić możemy mikroskopowy mechanizm procesów magnetoptycznych, których występowanie uwarunkowane jest w istocie rzeczy wieloma różnorodnymi czynnikami.

a. PÓLMAKROSKOPOWA TEORIA

Weźmy pod uwagę gęsty jednorodny ośrodek, który w nieobecności zewnętrznych pól jest izotropowy i ma kształt kulistej próbki. W środku tej próbki o stałej dielektrycznej ϵ_e rozważać będziemy mniejszą kulę, ale o rozmiarach makroskopowych, której objętość V i stała dielektryczna ϵ . Jeśli na nasz ośrodek działa zewnętrzne pole elektryczne \mathbf{E} o małym natężeniu, wówczas średnie makroskopowe pole elektryczne panujące w kuli

o objętości V jest [24]

$$\mathbf{E}^M = \frac{3\epsilon_e}{\epsilon + 2\epsilon_e} \mathbf{E}. \quad (4.1)$$

Przyjmujemy teraz, że nasz izotropowy ośrodek poddany jest dodatkowemu działaniu silnego pola magnetycznego \mathbf{H} , pod którego wpływem staje się ośrodkiem anizotropowym z tensorem przenikalności elektrycznej zależnej od natężenia \mathbf{H} ,

$$\epsilon_{\sigma\tau} - \delta_{\sigma\tau} = 4\pi \left\{ \left(\frac{\partial P_{e\sigma}}{\partial E_\tau^M} \right)_0 + \left(\frac{\partial^2 P_{e\sigma}}{\partial E_\tau^M \partial H_\nu} \right)_0 H_\nu + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^3 P_{e\sigma}}{\partial E_\tau^M \partial H_\nu \partial H_\rho} \right)_0 H_\nu H_\rho + \dots \right\}. \quad (4.2)$$

Jeśli założymy teraz, że pole \mathbf{E} jest wektorem elektrycznym związanym z falą świetlną padającą na ośrodek wówczas możemy napisać

$$\frac{\partial P_{e\sigma}}{\partial E_\tau^M} = \frac{1}{V} \left\langle \frac{\partial M_{e\sigma}}{\partial E_\tau^M} \right\rangle_H, \quad (4.3)$$

ponieważ w tym przypadku dipolowy moment elektryczny \mathbf{M}_e indukowany w kuli o objętości V jest liniową funkcją pola \mathbf{E} i objętość kuli V nie ulega zmianie pod wpływem słabego pola \mathbf{E} . Dalej zakładamy będziemy również, że długość fali świetlnej λ jest znacznie większa w porównaniu z rozmiarami molekularnymi i że częstość drgań pola \mathbf{E} leży poza pasmami absorpcji elektronowej ośrodka.

Obecnie zgodnie z klasyczną mechaniką statystyczną średnią statystyczną wartość (4.3) w obecności pola \mathbf{H} określamy

$$\left\langle \frac{\partial M_{e\sigma}}{\partial E_\tau^M} \right\rangle_H = \frac{\int \frac{\partial M_{e\sigma}}{\partial E_\tau^M} \exp\{-\beta U(\tau, \mathbf{H})\} d\tau}{\int \exp\{-\beta U(\tau, \mathbf{H})\} d\tau}, \quad (4.4)$$

gdzie $U(\tau, \mathbf{H})$ oznacza całkowitą energię potencjalną ośrodka, gdy jego mikroukłady są w konfiguracji τ i działa pole magnetyczne \mathbf{H} .

Wobec (4.3) pierwszy wyraz rozwinięcia (4.2) niezależny od pól zewnętrznych jest

$$\left(\frac{\partial P_{e\sigma}}{\partial E_\tau^M} \right)_0 = \frac{1}{V} \left\langle \frac{\partial M_{e\sigma}}{\partial E_\tau^M} \right\rangle, \quad (4.5)$$

gdzie symbol $\langle \rangle$ oznacza średniowanie w nieobecności zewnętrznego pola określone przez (4.4) dla $H=0$.

Przy obliczaniu następnych współczynników rozwinięcia (4.2) należy pamiętać, że objętość kuli V jest na ogół funkcją pola \mathbf{H} w wyniku magnetostrykcji. Dla prostoty założymy, że pod wpływem silnego pola magnetycznego kulista próbka zmienia swoją całkowitą objętość V izotropowo bez zmiany kształtu, przy czym zmiana ta jest kwadratową funkcją H [14, 24]

$$V(H) - V = -\frac{3}{8\pi} \left\{ \frac{\partial}{\partial p} \left[\frac{\mu-1}{\mu+2} V \right] \right\}_T H^2 = -\frac{V}{8\pi} \left\{ \left(\frac{3}{\mu+2} \right)^2 \left(\frac{\partial \mu}{\partial p} \right)_T - 3 \left(\frac{\mu-1}{\mu+2} \right) \beta_T \right\} H^2, \quad (4.6)$$

gdzie μ jest przenikalnością magnetyczną ośrodka, p - ciśnieniem i β_T - współczynnikiem

ściślności izotermicznej ośrodka. Uwzględniając zatem (4.3), (4.4) i (4.6) otrzymujemy:

$$\left(\frac{\partial^2 P_{e\sigma}}{\partial E_\tau^M \partial H_\nu} \right)_0 = \frac{1}{V} \left\langle \frac{\partial^2 M_{e\sigma}}{\partial E_\tau^M \partial H_\nu} - \beta \frac{\partial M_{e\sigma}}{\partial E_\tau^M} \frac{\partial U}{\partial H_\nu} \right\rangle, \quad (4.7)$$

$$\left(\frac{\partial^3 P_{e\sigma}}{\partial E_\tau^M \partial H_\nu \partial H_\rho} \right)_0 = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial^2}{\partial H_\nu \partial H_\rho} \left\langle \frac{\partial M_{e\sigma}}{\partial E_\tau^M} \right\rangle_H \right)_0 - \frac{1}{V^2} \left\langle \frac{\partial M_{e\sigma}}{\partial E_\tau^M} \right\rangle \left(\frac{\partial^2 V}{\partial H^2} \right)_0. \quad (4.8)$$

Widzimy zatem, że współczynnik (4.8) związany jest ze zmianą objętości kuli oraz jej polaryzowalności elektrycznej wywołaną silnym kwadratem pola magnetycznego:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial^2}{\partial H_\nu \partial H_\rho} \left\langle \frac{\partial M_{e\sigma}}{\partial E_\tau^M} \right\rangle_H \right)_0 &= \left\langle \frac{\partial^3 M_{e\sigma}}{\partial E_\tau^M \partial H_\nu \partial H_\rho} - 2\beta \frac{\partial^2 M_{e\sigma}}{\partial E_\tau^M \partial H_\nu} \frac{\partial U}{\partial H_\rho} + \beta \frac{\partial M_{e\sigma}}{\partial E_\tau^M} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial H_\nu \partial H_\rho} - \right. \right. \\ &\quad \left. \left. - \beta \frac{\partial U}{\partial H_\nu} \frac{\partial U}{\partial H_\rho} \right) \right\rangle + \beta \left\langle \frac{\partial M_{e\sigma}}{\partial E_\tau^M} \right\rangle \left\langle \frac{\partial^2 U}{\partial H_\nu \partial H_\rho} - \beta \frac{\partial U}{\partial H_\nu} \frac{\partial U}{\partial H_\rho} \right\rangle. \end{aligned} \quad (4.9)$$

Uśredniając wyrażenia (4.5) i (4.7) - (4.9) na wszystkie możliwe kierunki \mathbf{E} i \mathbf{H} względem osi współrzędnych układu laboratoryjnego i podstawiając otrzymane rezultaty do (4.2) otrzymamy następujące ogólne równanie:

$$\begin{aligned} \varepsilon_{\sigma\tau} - n_{0\sigma\tau}^2 &= F_{ee}^m \varepsilon_{\sigma\rho\nu} \left(\frac{\partial E_\rho}{\partial E_\tau^M} \right)_0 H_\nu + A_{ee}^{mm} \left(\frac{\partial E_\sigma}{\partial E_\tau^M} \right) H^2 + \\ &\quad + B_{ee}^{mm} \left\{ 3 \left(\frac{\partial E_\nu}{\partial E_\tau^M} \right)_0 H_\sigma H_\nu - \left(\frac{\partial E_\sigma}{\partial E_\tau^M} \right)_0 H^2 \right\}, \end{aligned} \quad (4.10)$$

gdzie

$$n_{0\sigma\tau}^2 - \delta_{\sigma\tau} = \frac{4\pi}{3V} \left\langle \frac{\partial M_{e\alpha}}{\partial E_\alpha} \right\rangle \left(\frac{\partial E_\sigma}{\partial E_\tau^M} \right)_0 \quad (4.11)$$

jest tensorem przenikalności optycznej w nieobecności pola magnetycznego,

$$F_{ee}^m = \frac{2\pi}{3V} \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} \left\langle \frac{\partial^2 M_{e\alpha}}{\partial E_\beta \partial H_\gamma} - \beta \frac{\partial M_{e\alpha}}{\partial E_\beta} \frac{\partial U}{\partial H_\gamma} \right\rangle \quad (4.12)$$

jest stałą Faradaya oraz

$$\begin{aligned} A_{ee}^{mm} &= \frac{2\pi}{9V} \left\langle \frac{\partial^3 M_{e\alpha}}{\partial E_\alpha \partial H^2} \right\rangle - \frac{2\pi}{3V^2} \left\langle \frac{\partial M_{e\alpha}}{\partial E_\alpha} \right\rangle \left(\frac{\partial^2 V}{\partial H^2} \right)_0 - \frac{4\pi\beta}{9V} \left\langle \frac{\partial^2 M_{e\alpha}}{\partial E_\alpha \partial H_\beta} \frac{\partial U}{\partial H_\beta} \right\rangle - \\ &\quad - \frac{2\pi\beta}{9V} \left[\left\langle \frac{\partial M_{e\alpha}}{\partial E_\alpha} \frac{\partial^2 U}{\partial H^2} \right\rangle - \left\langle \frac{\partial M_{e\alpha}}{\partial E_\alpha} \right\rangle \left\langle \frac{\partial^2 U}{\partial H^2} \right\rangle \right] + \\ &\quad + \frac{2\pi\beta^2}{9V} \left[\left\langle \frac{\partial M_{e\alpha}}{\partial E_\alpha} \frac{\partial U}{\partial H_\beta} \frac{\partial U}{\partial H_\beta} \right\rangle - \left\langle \frac{\partial M_{e\alpha}}{\partial E_\alpha} \right\rangle \left\langle \frac{\partial U}{\partial H_\beta} \frac{\partial U}{\partial H_\beta} \right\rangle \right], \end{aligned} \quad (4.13)$$

$$\begin{aligned} B_{ee}^{mm} &= \frac{\pi}{45V} \chi_{\alpha\beta\gamma\delta} \left\langle \frac{\partial^3 M_{e\alpha}}{\partial E_\beta \partial H_\gamma \partial H_\delta} - 2\beta \frac{\partial^2 M_{e\alpha}}{\partial E_\beta \partial H_\gamma} \frac{\partial U}{\partial H_\delta} - \right. \\ &\quad \left. - \beta \frac{\partial M_{e\alpha}}{\partial E_\beta} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial H_\gamma \partial H_\delta} - \beta \frac{\partial U}{\partial H_\gamma} \frac{\partial U}{\partial H_\delta} \right) \right\rangle \end{aligned} \quad (4.14)$$

są stałymi określającymi nieliniowe zmiany tensora przenikalności optycznej typu izotropowego i typu anizotropowego.

Równanie (4.10) daje ogólny, półmakroskopowy opis wpływu silnego jednorodnego pola magnetycznego na tensor przenikalności optycznej dowolnego izotropowego ośrodka. Widzimy, że ośrodek izotropowy staje się w silnym polu ośrodkiem optycznie anizotropowym charakteryzującym się różnymi wartościami współczynnika załamania dla różnych kierunków drgań elektrycznego wektora świetlnego \mathbf{E} względem przyłożonego pola magnetycznego \mathbf{H} . Przy czym mamy tutaj w ogólności do czynienia z anizotropią liniową względem pola magnetycznego (magnetyczna rotacja) oraz anizotropią kwadratową (dwójłomność magnetyczna). Pierwsza anizotropia opisana jest stałą Faradaya (4.13), zaś druga – stałą Cottona-Moutona (4.14). Stałe te zależą od uśrednionych optycznych i magnetycznych własności ośrodka i jego stanu termodynamicznego. Wymienionym efektom towarzyszy równocześnie magnetostrykcja zawarta w stałej (4.13) i określona przez (4.6).

Przyjmijmy dalej, że zarówno w słabym polu elektrycznym, jak i w obecności silnego pola magnetycznego spełniony jest liniowy i izotropowy związek (4.1). Niech teraz rozważana przez nas kula o objętości V znajduje się w próżni $\epsilon_e = 1$ (a nie w ośrodku o stałej dielektrycznej ϵ_e), wtedy mamy w przypadku optycznym ($\epsilon = n^2$)

$$\frac{\partial E_\sigma}{\partial E_\tau^M} = \frac{n^2 + 2}{3} \delta_{\sigma\tau} \quad (4.15)$$

Przy tych założeniach, definicja

$$M_{m\gamma} = - \frac{\partial U}{\partial H_\gamma} \quad (4.16)$$

określa całkowity moment magnetyczny kuli o objętości V poddanej działaniu silnego pola magnetycznego.

Za pomocą (4.15) możemy podstawowe równanie (4.10) wraz (4.11) napisać w postaci

$$\epsilon_{\sigma\tau} - n_0^2 \delta_{\sigma\tau} = \frac{n_0^2 + 2}{3} \{ F_{ee}^m \epsilon_{\sigma\tau\nu} H_\nu + A_{ee}^{mm} H^2 \delta_{\sigma\tau} + B_{ee}^{mm} (3H_\sigma H_\tau - \delta_{\sigma\tau} H^2) \}, \quad (4.17)$$

gdzie

$$\frac{n_0^2 - 1}{n_0^2 + 2} = \frac{4\pi}{9V} \left\langle \frac{\partial M_{e\alpha}}{\partial E_\alpha} \right\rangle \quad (4.18)$$

jest współczynnikiem załamania izotropowego ośrodka w nieobecności silnego pola.

Obecnie otrzymujemy z równania (4.17) zamiast (3.15)

$$\epsilon_{xy} - \epsilon_{yx} = 2 \left(\frac{n_0^2 + 2}{3} \right) F_{ee}^m H_z, \quad (4.19)$$

gdzie wobec (4.12) i definicji (4.16) stała Faradaya ma postać

$$F_{ee}^m = \frac{2\pi}{3V} \epsilon_{\alpha\beta\gamma} \left\langle \frac{\partial^2 M_{e\alpha}}{\partial E_\beta \partial H_\gamma} + \beta \frac{\partial M_{e\alpha}}{\partial E_\beta} M_{m\gamma} \right\rangle. \quad (4.20)$$

Podobnie równanie (4.17) daje na dwójłomność magnetyczną

$$\varepsilon_{zz} - \varepsilon_{xx} = 3 \left(\frac{n_0^2 + 2}{3} \right)^2 B_{ee}^{mm} (H_z^2 - H_x^2) \quad (4.21)$$

ze stałą Cottona-Moutona następującej postaci:

$$B_{ee}^{mm} = \frac{\pi}{45V} \chi_{\alpha\beta\gamma\delta} \left\langle \frac{\partial^3 M_{\alpha\alpha}}{\partial E_\beta \partial H_\gamma \partial H_\delta} + 2\beta \frac{\partial^2 M_{\alpha\alpha}}{\partial E_\beta \partial H_\gamma} M_{m\delta}^m + \beta \frac{\partial M_{\alpha\alpha}}{\partial E_\beta} \left(\frac{\partial M_{m\gamma}}{\partial H_\delta} + \beta M_{m\gamma} M_{m\delta} \right) \right\rangle. \quad (4.22)$$

W ośrodku diamagnetycznym w nieobecności zewnętrznego pola magnetycznego możemy położyć w przybliżeniu $M^m = 0$, wobec czego równania (4.20) i (4.22) przyjmują postać następującą:

$$F_{ee}^m = \frac{2\pi}{3V} \left\langle \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} \frac{\partial^2 M_{\alpha\alpha}}{\partial E_\beta \partial H_\gamma} \right\rangle, \quad (4.23)$$

$$B_{ee}^{mm} = \frac{\pi}{45V} \chi_{\alpha\beta\gamma\delta} \left\langle \frac{\partial^3 M_{\alpha\alpha}}{\partial E_\beta \partial H_\gamma \partial H_\delta} + \beta \frac{\partial M_{\alpha\alpha}}{\partial E_\beta} \frac{\partial M_{m\gamma}}{\partial H_\delta} \right\rangle. \quad (4.24)$$

Przy dowolnym kierunku pola magnetycznego względem osi X, Y, Z układu laboratoryjnego równanie (4.17) daje na diagonalne składowe tensora przenikalności optycznej

$$\begin{aligned} \varepsilon_{xx} - n_0^2 &= \left(\frac{n^2 + 2}{3} \right) \{ A_{ee}^{mm} H^2 + B_{ee}^{mm} (3H_x^2 - H^2) \}, \\ \varepsilon_{yy} - n_0^2 &= \left(\frac{n^2 + 2}{3} \right) \{ A_{ee}^{mm} H^2 + B_{ee}^{mm} (3H_y^2 - H^2) \}, \\ \varepsilon_{zz} - n_0^2 &= \left(\frac{n^2 + 2}{3} \right) \{ A_{ee}^{mm} H^2 + B_{ee}^{mm} (3H_z^2 - H^2) \}, \end{aligned} \quad (4.25)$$

oraz na niediagonalne składowe

$$\begin{aligned} \varepsilon_{xy} &= \left(\frac{n^2 + 2}{3} \right) (F_{ee}^m H_z + 3B_{ee}^{mm} H_x H_y), & \varepsilon_{yx} &= \left(\frac{n^2 + 2}{3} \right) (-F_{ee}^m H_z + 3B_{ee}^{mm} H_y H_x), \\ \varepsilon_{yz} &= \left(\frac{n^2 + 2}{3} \right) (F_{ee}^m H_x + 3B_{ee}^{mm} H_y H_z), & \varepsilon_{zy} &= \left(\frac{n^2 + 2}{3} \right) (-F_{ee}^m H_x + 3B_{ee}^{mm} H_z H_y), \\ \varepsilon_{zx} &= \left(\frac{n^2 + 2}{3} \right) (F_{ee}^m H_y + 3B_{ee}^{mm} H_z H_x), & \varepsilon_{xz} &= \left(\frac{n^2 + 2}{3} \right) (-F_{ee}^m H_y + 3B_{ee}^{mm} H_x H_z), \end{aligned} \quad (4.26)$$

b. MOLEKULARNO-STATYSTYCZNA TEORIA

Przejdziemy teraz do przedstawionej wyżej ogólnej teorii molekularno-statystycznej pozwalającej na wniknięcie w mikroskopowy mechanizm omawianych zjawisk. W tym celu założymy dla ogólności, że w rozważanej kuli makroskopowej znajduje się $N = \sum_i N_i$ mikroukładów różnych rodzajów (N_i jest liczbą mikroukładów i -tego rodzaju) wobec

czego możemy makroskopowe momenty dipolowe \mathbf{M}_e i \mathbf{M}_m wyrazić następująco

$$\mathbf{M}_e = \sum_i \sum_{p=1}^{N_i} \mathbf{m}_e^{(pi)}, \quad \mathbf{M}_m = \sum_j \sum_{q=1}^{N_j} \mathbf{m}_m^{(qj)}, \quad (4.27)$$

gdzie $\mathbf{m}_e^{(pi)}$ i $\mathbf{m}_m^{(qj)}$ są odpowiednio elektrycznym i magnetycznym momentem dipolowym p -tego i q -tego mikroukładu rodzaju i oraz j .

Jeśli podstawimy momenty (4.27) do wyrażeń ogólnych (4.20) i (4.22) otrzymamy na stałe Faradaya i Cottona-Moutona w postaci molekularnej:

$$F_{ee}^m = \frac{2\pi}{3V} \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} \left\{ \sum_i \left\langle \sum_{p=1}^{N_i} \frac{\partial^2 m_{ea}^{(pi)}}{\partial E_\beta \partial H_\gamma} \right\rangle + \beta \sum_{ij} \left\langle \sum_{p=1}^{N_i} \sum_{q=1}^{N_j} \frac{\partial m_{ea}^{(pi)}}{\partial E_\beta} m_{m\gamma}^{(qj)} \right\rangle \right\}, \quad (4.28)$$

$$B_{ee}^{mm} = \frac{\pi}{45V} \chi_{\alpha\beta\gamma\delta} \left\{ \sum_i \left\langle \sum_{p=1}^{N_i} \frac{\partial^3 m_{ea}^{(pi)}}{\partial E_\beta \partial H_\gamma \partial H_\delta} \right\rangle + \beta \sum_{ij} \left\langle \sum_{p=1}^{N_i} \sum_{q=1}^{N_j} \left(2 \frac{\partial^2 m_{ea}^{(pi)}}{\partial E_\beta \partial H_\gamma} m_{m\delta}^{(qj)} + \frac{\partial m_{ea}^{(pi)}}{\partial E_\beta} \frac{\partial m_{m\gamma}^{(qj)}}{\partial H_\delta} \right) \right\rangle + \beta^2 \sum_{ijk} \left\langle \sum_{p=1}^{N_i} \sum_{q=1}^{N_j} \sum_{r=1}^{N_k} \frac{\partial m_{ea}^{(pi)}}{\partial E_\beta} m_{m\gamma}^{(qj)} m_{m\delta}^{(rk)} \right\rangle \right\}, \quad (4.29)$$

słusznej dla dowolnego układu wieloskładnikowego.

Stosowane poprzednio rozwinięcia (3.2), (3.3) i (3.35) słuszne są ściśle tylko wtedy, gdy polaryzacji w zewnętrznych polach \mathbf{E} lub \mathbf{H} podlega molekula izolowana, tak jak to ma miejsce w przypadku gazu rozrzedzonego. W ośrodku skondensowanym, takim jak gazy silnie sprężone ciecze i ich mieszaniny, nawet w nieobecności zewnętrznych pól \mathbf{E} i \mathbf{H} istnieją pola molekularne, elektryczne \mathbf{F}_{oe} i magnetyczne \mathbf{F}_{om} wytworzone przez trwałe lub indukowane momenty dipolowe, kwadrupolowe itd. mikroukładów. W obecności zewnętrznych pól \mathbf{E} i \mathbf{H} w wyniku polaryzacji mikroukładów i ośrodka jako całości pola \mathbf{F}_{oe} i \mathbf{F}_{om} ulegają zmianie i należy je zastąpić polami \mathbf{F}_e i \mathbf{F}_m , które na ogół są funkcjami \mathbf{E} i \mathbf{H} . W ten sposób na każdy mikroukład ośrodka oprócz zewnętrznych pól \mathbf{E} i \mathbf{H} działają również dodatkowe pola molekularne \mathbf{F}_e i \mathbf{F}_m , wobec czego momenty \mathbf{m}_e i \mathbf{m}_m będą teraz funkcjami pól lokalnych $\mathbf{E} + \mathbf{F}_e$ i $\mathbf{H} + \mathbf{F}_m$. Mamy więc teraz zamiast (3.2) następujące rozwinięcie (wypisujemy człony nas interesujące)

$$\begin{aligned} m_{ea}^{(pi)} = & \mu_{ea}^{(pi)} + \{a_{\alpha\beta}^{ee(pi)} + b_{\alpha\beta\gamma}^{eee(pi)} F_{oe\gamma}^{(pi)} + \dots\} (E_\beta + F_{e\beta}^{(pi)}) + \\ & + b_{\alpha\beta\gamma}^{eem(pi)} (E_\beta + F_{e\beta}^{(pi)}) (H_\gamma + F_{m\gamma}^{(pi)}) + \\ & + \frac{1}{2} c_{\alpha\beta\gamma\delta}^{eemm(pi)} (E_\beta + F_{e\beta}^{(pi)}) (H_\gamma + F_{m\gamma}^{(pi)}) (H_\delta + F_{m\delta}^{(pi)}) + \dots, \end{aligned} \quad (4.30)$$

gdzie poszczególne tensory polaryzowalności mają poprzedni sens fizyczny z tym tylko, że teraz odnoszą się do p -tego mikroukładu rodzaju i .

Podobnie możemy napisać rozwinięcie na dipolowy moment magnetyczny q -tej molekuly rodzaju j :

$$m_{m\alpha}^{(qj)} = \mu_{m\alpha}^{(qj)} + \{a_{\alpha\beta}^{mm(qj)} + b_{\alpha\beta\gamma}^{mme(qj)} F_{oe\gamma}^{(qj)} + \dots\} (H_\beta + F_{m\beta}^{(qj)}). \quad (4.31)$$

W przypadku ośrodków niezbyt zgęszczonych możemy w pierwszym przybliżeniu zaniedbać bezpośredni wpływ pól molekularnych i otrzymamy z (4.28) i (4.29) wobec (4.30) i (4.31):

$$F_{ee}^m = \frac{2\pi}{3V} \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} \left\{ \sum_i \left\langle \sum_{p=1}^{N_i} b_{\alpha\beta\gamma}^{eem(pi)} \right\rangle + \beta \sum_{ij} \left\langle \sum_{p=1}^{N_i} \sum_{q=1}^{N_j} a_{\alpha\beta}^{ee(pi)} m_{m\gamma}^{(qj)} \right\rangle \right\}, \quad (4.32)$$

$$B_{ee}^{mm} = \frac{\pi}{45V} \chi_{\alpha\beta\gamma\delta} \left\{ \sum_i \left\langle \sum_{p=1}^{N_i} c_{\alpha\beta\gamma\delta}^{eemm(pi)} \right\rangle + \beta \sum_{ij} \left\langle \sum_{p=1}^{N_i} \sum_{q=1}^{N_j} (2b_{\alpha\beta\gamma}^{eem(pi)} m_{m\delta}^{(qj)} + a_{\alpha\beta}^{ee(pi)} a_{\gamma\delta}^{mm(qj)}) \right\rangle + \beta^2 \sum_{ijk} \left\langle \sum_{p=1}^{N_i} \sum_{q=1}^{N_j} \sum_{r=1}^{N_k} a_{\alpha\beta}^{ee(pi)} m_{m\gamma}^{(qj)} m_{m\delta}^{(rk)} \right\rangle \right\}. \quad (4.33)$$

Przedyskutujemy najpierw nieco dokładniej stałą Faradaya (4.32), którą za pomocą metod statystycznych możemy w sposób formalny przedstawić w postaci następującego rozwinięcia według potęg ułamków molowych

$$F_{ee}^m \equiv F = \sum_i x_i F_i + \sum_{ij} x_i x_j F_{ij} + \dots, \quad (4.34)$$

gdzie stałe rozwinięcia F_i, F_{ij}, \dots mają postać

$$F_i = \frac{2\pi}{3} \rho \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} (b_{\alpha\beta\gamma}^{eem(i)} + \beta a_{\alpha\beta}^{ee(i)} \mu_{m\gamma}^{(i)}), \quad (4.35)$$

$$F_{ij} = \frac{2\pi\rho^2\beta}{3V} \iint \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} a_{\alpha\beta}^{ee(pi)} \mu_{m\gamma}^{(qj)} g_{ij}^{(2)}(\tau_p, \tau_q) d\tau_p d\tau_q, \quad (4.36)$$

gdzie $x_i = N_i/N$ jest ułamkiem molowym i -tego składnika mieszaniny, zaś $g_{ij}^{(2)}(\tau_p, \tau_q)$ jest binarną funkcją korelacji molekuł p i q rodzaju i oraz j posiadających konfiguracje odpowiednio τ_p i τ_q . Zmienne konfiguracji τ_p składają się ze zmiennych \mathbf{r}_p i ω_p określających odpowiednio położenie i orientację p -tej molekuly.

Jeśli w szczególności w układzie nie występują wzajemne oddziaływania molekuł, wówczas przyjmują one w objętości V wszystkie możliwe konfiguracje z jednakowym prawdopodobieństwem i wtedy

$$g_{ij}^{(2)}(\tau_p, \tau_q) = \frac{1}{\Omega^2}, \quad (4.37)$$

gdzie $\Omega = \int d\omega_p$ jest całką rozciągniętą na wszystkie możliwe orientacje p -tej molekuly.

Łatwo się przekonać, że wobec (4.37) stała korelacji dwumolekularnej (4.36) znika i rozwinięcie (4.34) przyjmuje postać zasady addytywności stałej Faradaya

$$F = \sum_i x_i F_i, \quad (4.38)$$

która spełniona jest tylko w przypadku mieszaniny idealnej, w której nie występują żadne korelacje molekularne.

Jeśli wyrażenia (4.35) i (4.36) zastosujemy do molekuł diamagnetycznych ($\mu_m = 0$) wtedy $F_{ij} = 0$ i widzimy, że w przyjętym tam przybliżeniu teorii spełniona jest również addytywność stałej Faradaya (4.38), przy czym mamy teraz

$$F_i = \frac{2\pi}{3} \rho \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} b_{\alpha\beta\gamma}^{eem(i)}. \quad (4.39)$$

Jeśli jednak uwzględnimy dalsze przybliżenia naszej teorii to okaże się, że stała Faradaya nie jest wielkością addytywną nawet w przypadku molekuł diamagnetycznych. Aby to pokazać należy wrócić do ogólnego równania (4.28) i uwzględnić w rozwinięciach (4.30) i (4.31) pola molekularne, które zostały zaniedbane przy przejściu do równania (4.32). W ten sposób otrzymujemy dla substancji diamagnetycznych wyrażenie

$$F = \frac{2\pi}{3V} \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} \left\langle \sum_{p=1}^{N_i} b_{\alpha\beta\gamma}^{eem(p_i)} \left(\delta_{\varepsilon\beta} + \frac{\partial F_{ee}^{(p_i)}}{\partial E_\beta} \right) \left(\delta_{\eta\gamma} + \frac{\partial F_{\eta\eta}^{(p_i)}}{\partial H_\gamma} \right) \right\rangle, \quad (4.40)$$

które zawiera wpływ elektrycznego i magnetycznego pola molekularnego na stałą Faradaya. Na ogół wpływ magnetycznego pola molekularnego jest znacznie mniejszy od wpływu elektrycznego pola molekularnego i może być zaniedbany w dalszych rachunkach, wobec czego możemy (4.40) przepisać następująco:

$$F = \frac{2\pi}{3V} \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} \left\langle \sum_{p=1}^{N_i} b_{\alpha\beta\gamma}^{eem(p_i)} \left(\delta_{\varepsilon\beta} + \frac{\partial F_{ee}^{(p_i)}}{\partial E_\beta} \right) \right\rangle. \quad (4.41)$$

Dalsze nasze obliczenia ograniczymy do elektrycznego pola molekularnego związanego z oddziaływaniami typu dipolowego określonego przez [14]:

$$F_{ea}^{(p_i)} = - \sum_j \sum_{q=1}^{N_j} T_{\alpha\beta}^{(pq)} m_\beta^{e(qj)}, \quad (4.42)$$

albo w przybliżeniu liniowym

$$F_{ea}^{(p_i)} = - \sum_j \sum_{q=1}^{N_j} T_{\alpha\beta}^{(pq)} \{ \mu_\alpha^{(qj)} + a_{\alpha\beta}^{(qj)} (E_\beta + F_{e\beta}^{(qj)}) \} \quad (4.43)$$

gdzie tensor

$$T_{\alpha\beta}^{(pq)} = -r_{pq}^{-5} (3r_{pq\alpha} r_{pq\beta} - r_{pq}^2 \delta_{\alpha\beta}), \quad p \neq q, \quad (4.44)$$

charakteryzuje oddziaływanie typu dipolowego między molekułami p i q odległymi od siebie o r_{pq} .

Podstawiając rozwinięcie (4.30) do (4.42) otrzymujemy zatrzymując wyrazy liniowe względem E [25]:

$$F_{ea}^{(p_i)} = F_{0ea}^{(p_i)} - \sum_j \sum_{q=1}^{N_j} T_{\alpha\beta}^{(pq)} a_{\beta\gamma}^{ee(qj)} E_\gamma + \sum_{jk} \sum_{q=1}^{N_j} \sum_{r=1}^{N_k} T_{\alpha\beta}^{(pq)} a_{\beta\gamma}^{ee(qj)} T_{\gamma\delta}^{(qr)} a_{\delta\varepsilon}^{ee(rk)} E_\varepsilon - \dots, \quad (4.45)$$

gdzie

$$F_{0ea}^{(p_i)} = - \sum_j \sum_{q=1}^{N_j} T_{\alpha\beta}^{(pq)} \mu_{e\beta}^{(qj)} + \sum_{jk} \sum_{q=1}^{N_j} \sum_{r=1}^{N_k} T_{\alpha\beta}^{(pq)} a_{\beta\gamma}^{ee(qj)} T_{\gamma\delta}^{(qr)} \mu_\delta^{(rk)} - \dots \quad (4.46)$$

jest elektrycznym polem molekularnym w nieobecności zewnętrznych pól.

Uwzględniając rozwinięcie (4.45) możemy równanie (4.41) rozpisac następująco:

$$F = \frac{2\pi}{3V} \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} \left\{ \sum_i \left\langle \sum_{p=1}^{N_i} b_{\alpha\beta\gamma}^{eem(p_i)} \right\rangle - \sum_{ij} \left\langle \sum_{p=1}^{N_i} \sum_{q=1}^{N_j} b_{\alpha\delta\gamma}^{eem(p_i)} T_{\delta\varepsilon}^{(pq)} a_{e\beta}^{ee(qj)} \right\rangle + \right. \\ \left. + \sum_{ijk} \left\langle \sum_{p=1}^{N_i} \sum_{q=1}^{N_j} \sum_{r=1}^{N_k} b_{\alpha\delta\gamma}^{eem(p_i)} T_{\delta\varepsilon}^{(pq)} a_{e\eta}^{(qj)} T_{\eta\theta}^{(qr)} a_{\theta\beta}^{ee(rk)} \right\rangle - \dots \right\}. \quad (4.47)$$

Powyższe wyrażenie może być formalnie rozwinięte na szereg potęgowej ułamek molowych

$$F = \sum_i x_i F_i + \sum_{ij} x_i x_j F_{ij} + \sum_{ijk} x_i x_j x_k F_{ijk} + \dots, \quad (4.48)$$

gdzie stała F_i jest określona przez (4.39), zaś pozostałe stałe mają postać następującą:

$$F_{ij} = -\frac{2\pi\rho^2}{3V} \iint \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} \{ b_{\alpha\delta\gamma}^{eem(pi)} T_{\delta e}^{(pq)} a_{e\beta}^{ee(qj)} - b_{\alpha\delta\gamma}^{eem(pi)} T_{\delta e}^{(pq)} a_{e\eta}^{(qj)} T_{\eta\delta}^{(qp)} a_{\beta\delta}^{(pi)} + \dots \} g_{ij}^{(2)}(\tau_p, \tau_q) d\tau_p d\tau_q, \quad (4.49)$$

$$F_{ijk} = \frac{2\pi\rho^3}{3V} \iiint \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} b_{\alpha\delta\gamma}^{eem(pi)} T_{\delta e}^{(pq)} a_{e\eta}^{(qj)} T_{\eta\delta}^{(qr)} a_{\beta\delta}^{(rk)} g_{ijk}^{(3)}(\tau_p, \tau_q, \tau_r) d\tau_p d\tau_q d\tau_r, \quad (4.50)$$

gdzie $g_{ij}^{(3)}(\tau_p, \tau_q, \tau_r)$ jest trójmolekularną funkcją korelacji molekuł p , q i r rodzaju i , j oraz k .

Widzimy więc, że istotnie w układach silnie zgęszczonych dzięki wzajemnemu oddziaływaniu między indukowanymi dipolami elektrycznymi stała Faradaya nie jest wielkością addytywną również w przypadku substancji diamagnetycznych.

Analogicznie do rozwinięcia stałej Faradaya (4.48) możemy z równania (4.33) otrzymać następujące rozwinięcie dla stałej Cottona-Moutona (którą oznaczamy teraz przez C)

$$C = \sum_i x_i C_i + \sum_{ij} x_i x_j C_{ij} + \sum_{ijk} x_i x_j x_k C_{ijk} + \dots, \quad (4.51)$$

gdzie stałe rozwinięcia mają postać w przypadku substancji diamagnetycznych:

$$C_i = \frac{\pi\rho}{45} \chi_{\alpha\beta\gamma\delta} (c_{\alpha\beta\gamma\delta}^{eemm(i)} + \beta a_{\alpha\beta}^{ee(i)} a_{\gamma\delta}^{mm(i)}), \quad (4.52)$$

$$C_{ij} = \frac{\pi\rho^2\beta}{45V} \chi_{\alpha\beta\gamma\delta} \iint a_{\alpha\beta}^{ee(pi)} a_{\gamma\delta}^{mm(qj)} g_{ij}^{(2)}(\tau_p, \tau_q) d\tau_p d\tau_q. \quad (4.53)$$

Pierwszy wyraz rozwinięcia (4.51) określa addytywność stałej Cottona-Moutona, zaś pozostałe wyrazy dają miarę odstępstwa od zasady addytywności związanego z korelacjami molekularnymi. Stałe (4.52) i (4.53) mogą być już łatwo zastosowane do rozmaitych przypadków szczególnych zakładających określoną symetrię molekuł oraz rodzaje ich wzajemnego oddziaływania [14]. Analogiczną dyskusję można przeprowadzić w przypadku ogólnego równania (4.33).

5. OPTYCZNIE INDUKOWANA ANIZOTROPIA MAGNETYCZNA

W bardzo silnym polu optycznym zmieniają się również własności magnetyczne ciał izotropowych, jak gazy i ciecze [15]. Chodzi tutaj o nieliniowe zmiany przenikalności magnetycznej, które w sposób formalny mogą być przedstawione następującym szeregiem potęgowym

$$\Delta\mu = \mu_1 I + \mu_2 I^2 + \mu_3 I^3 + \dots \quad (5.1)$$

Podobnie jak w przypadku zmian współczynnika załamania i przenikalności elektrycznej, również i teraz nieliniowe zmiany (5.1) objawiają się anizotropią magnetyczną indukowaną w ośrodku izotropowym przez silne światło o natężeniu I .

a. TEORIA PÓLMAKROSKOPOWA

Tensor przenikalności magnetycznej określony jest równaniem

$$\mu_{\sigma\tau} - \delta_{\sigma\tau} = 4\pi \frac{\partial P_{m\sigma}}{\partial H_{\tau}^M}, \quad (5.2)$$

w którym \mathbf{P}_m jest wektorem polaryzacji magnetycznej ośrodka.

Ponieważ interesują nas rzeczywiste zmiany tensora w nieobecności dyspersji i absorpcji przeto możemy napisać:

$$\mathbf{P}_m = \frac{1}{V} \int \mathbf{M}_m(\tau, \mathbf{H}, \mathbf{I}) f(\tau, \mathbf{H}, \mathbf{I}) d\tau, \quad (5.3)$$

gdzie \mathbf{M}_m jest dipolowym momentem magnetycznym objętości V , zaś $f(\tau, \mathbf{H}, \mathbf{I})$ – funkcją rozkładu statystycznego

$$f(\tau, \mathbf{H}, \mathbf{I}) = \frac{\exp\{-\beta U(\tau, \mathbf{H}, \mathbf{I})\}}{\int \exp\{-\beta U(\tau, \mathbf{H}, \mathbf{I})\} d\tau}. \quad (5.4)$$

W powyższej definicji $U(\tau, \mathbf{H}, \mathbf{I})$ oznacza całkowitą energię potencjalną jaką układ materialny posiada w obecności pola magnetycznego \mathbf{H} i światła o natężeniu \mathbf{I} , którą w interesującym nas przybliżeniu możemy napisać następująco:

$$U(\tau, H, \mathbf{I}) = U(\tau, 0) - M_{m\sigma} H_{\sigma} - \frac{1}{2} \left(\frac{\partial M_{m\sigma}}{\partial H_{\tau}} \right)_0 H_{\sigma} H_{\tau} - \\ - \frac{1}{2} \left(\frac{\partial M_{e\sigma}}{\partial E_{\tau}} \right)_0 I_{\sigma\tau} - \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 M_{m\sigma}}{\partial E_{\tau} \partial E_{\nu}} \right)_0 H_{\sigma} I_{\tau\nu} - \frac{1}{4} \left(\frac{\partial^3 M_{m\sigma}}{\partial H_{\tau} \partial E_{\nu} \partial E_{\rho}} \right)_0 H_{\sigma} H_{\tau} I_{\nu\rho} - \dots \quad (5.5)$$

Podstawiając (5.5) do (5.4) otrzymujemy z dokładnością do członów liniowych względem H i I :

$$f(\tau, H, I) = f(\tau, 0) \left\{ 1 + \beta M_{m\sigma} H_{\sigma} + \frac{1}{2} \beta \left[\frac{\partial M_{e\sigma}}{\partial E_{\tau}} - \left\langle \frac{\partial M_{e\sigma}}{\partial E_{\tau}} \right\rangle_0 \right] I_{\sigma\tau} + \frac{1}{2} \beta \left[\frac{\partial^2 M_{m\sigma}}{\partial E_{\tau} \partial E_{\nu}} - \left\langle \frac{\partial^2 M_{m\sigma}}{\partial E_{\tau} \partial E_{\nu}} \right\rangle_0 \right] H_{\sigma} I_{\tau\nu} + \right. \\ \left. + \frac{1}{2} \beta^2 \left[M_{m\sigma} \left(\frac{\partial M_{e\tau}}{\partial E_{\nu}} - \left\langle \frac{\partial M_{e\tau}}{\partial E_{\nu}} \right\rangle_0 \right) \right] H_{\sigma} I_{\tau\nu} + \dots \right\}. \quad (5.6)$$

Na podstawie definicji (4.16) i rozwinięcia (5.5) otrzymujemy następujące rozwinięcie na składową całkowitego momentu magnetycznego:

$$M_{m\sigma} = M_{m\sigma}(0) + \left(\frac{\partial M_{m\sigma}}{\partial E_{\tau}} \right)_0 H_{\tau} + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 M_{m\sigma}}{\partial E_{\tau} \partial E_{\nu}} \right)_0 I_{\tau\nu} + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^3 M_{m\sigma}}{\partial H_{\tau} \partial E_{\nu} \partial E_{\rho}} \right)_0 H_{\tau} I_{\nu\rho} + \dots \quad (5.7)$$

Podstawiając rozwinięcia (5.6) i (5.7) do (5.3) możemy napisać składową wektora polaryzacji magnetycznej w postaci:

$$P_{m\sigma} = \frac{1}{V} \left\{ \left\langle \frac{\partial M_{m\sigma}}{\partial H_\tau} + \beta M_{m\sigma} M_{m\tau} \right\rangle H_\tau + \frac{1}{2} \left\langle \frac{\partial^2 M_{m\sigma}}{\partial E_\tau \partial E_\nu} + \beta M_{m\sigma} \frac{\partial M_{e\tau}}{\partial E_\nu} \right\rangle I_{\tau\nu} + \right. \\ \left. + \frac{1}{2} \left[\left\langle \frac{\partial^3 M_{m\sigma}}{\partial H_\tau \partial E_\nu \partial E_\rho} + 2\beta M_{m\sigma} \frac{\partial M_{m\tau}}{\partial E_\nu \partial E_\rho} \right\rangle + \beta \left(\left\langle \frac{\partial M_{m\sigma}}{\partial H_\tau} \frac{\partial M_{e\nu}}{\partial E_\rho} \right\rangle - \left\langle \frac{\partial M_{m\sigma}}{\partial H_\tau} \right\rangle \left\langle \frac{\partial M_{e\nu}}{\partial E_\rho} \right\rangle \right) + \right. \right. \\ \left. \left. + \beta^2 \left(\left\langle M_{m\sigma} M_{m\tau} \frac{\partial M_{e\nu}}{\partial E_\rho} \right\rangle - \left\langle M_{m\sigma} M_{m\tau} \right\rangle \left\langle \frac{\partial M_{e\nu}}{\partial E_\rho} \right\rangle \right) \right] H_\tau I_{\nu\rho} + \dots \right\}. \quad (5.8)$$

W powyższym rozwinięciu pierwszy człon proporcjonalny do \mathbf{H} określa liniową polaryzację magnetyczną ośrodka. Następny człon proporcjonalny do natężenia I opisuje dyskutowane niedawno przez Pershana [9] namagnetyzowanie ośrodka silnym światłem, które prowadzi do odwróconego zjawiska Faradaya. Wreszcie trzeci człon proporcjonalny do HI określa indukowaną optycznie nieliniowość magnetyczną ośrodka. Z formalnego punktu widzenia rozwinięcie (3.8) jest termodynamiczno-statystycznym odpowiednikiem fenomenologicznego wyniku Pershana [9] stosującego się do dowolnego ciała, w tym również anizotropowego.

W przypadku ciała izotropowego należy po prawej stronie rozwinięcia (5.8) przeprowadzić uśrednienie na wszystkie możliwe kierunki pól zewnętrznych, co doprowadzi nas wobec (5.2) do następującej zmiany tensora przenikalności magnetycznej wywołanej silnym światłem o natężeniu I :

$$\Delta\mu_{\sigma\tau} = A_{mm}^{ee} \frac{\partial H_\sigma}{\partial H_\tau^M} + B_{mm}^{ee} \left(3 \frac{\partial H_\nu}{\partial H_\tau^M} I_{\sigma\nu} - \frac{\partial H_\sigma}{\partial H_\tau^M} I \right). \quad (5.9)$$

Występujące tutaj stałe A_{mm}^{ee} i B_{mm}^{ee} określają odpowiednio izotropowe zmiany tensora $\mu_{\sigma\tau}$ i wyrażają się przez:

$$A_{mm}^{ee} = \frac{2\pi}{9V} \left\langle \frac{\partial^3 M_{m\alpha}}{\partial H_\alpha \partial E_\beta \partial E_\beta} + 2\beta M_{m\alpha} \frac{\partial^2 M_{m\alpha}}{\partial E_\beta \partial E_\beta} + \beta \left(\frac{\partial M_{m\alpha}}{\partial H_\alpha} + \beta M_{m\alpha} M_{m\alpha} \right) \times \right. \\ \left. \times \left(\frac{\partial M_{e\beta}}{\partial E_\beta} - \left\langle \frac{\partial M_{e\beta}}{\partial E_\beta} \right\rangle \right) \right\rangle, \quad (5.10)$$

$$B_{mm}^{ee} = \frac{\pi}{45V} \chi_{\alpha\beta\gamma\delta} \left\langle \frac{\partial^3 M_{m\alpha}}{\partial H_\beta \partial E_\gamma \partial E_\delta} + 2\beta M_{m\alpha} \frac{\partial M_{m\beta}}{\partial E_\gamma \partial E_\delta} + \beta \frac{\partial M_{m\alpha}}{\partial H_\beta} \left[\frac{\partial M_{e\gamma}}{\partial E_\delta} + \right. \right. \\ \left. \left. + \beta^2 M_{m\alpha} M_{m\beta} \frac{\partial M_{e\gamma}}{\partial E_\delta} \right] \right\rangle. \quad (5.11)$$

Jeśli między wektorami \mathbf{H} i \mathbf{H}^M przyjmiemy liniowy i izotropowy związek [24]

$$\mathbf{H}^M = \frac{3}{\mu+2} \mathbf{H}, \quad (5.12)$$

wówczas możemy równanie (5.9) przekształcić do postaci

$$\mu_{\sigma\tau} - \mu_0 \delta_{\sigma\tau} = \left(\frac{\mu+2}{3} \right) \{ A_{mm}^{ee} I \delta_{\sigma\tau} + B_{mm}^{ee} (3I_{\sigma\tau} - I \delta_{\sigma\tau}) \}. \quad (5.13)$$

b. TEORIA MOLEKULARNO-STATYSTYCZNA

Przystąpimy teraz do molekularno-statystycznej dyskusji stałej anizotropii magnetycznej (5.11) jaka zostaje indukowana w izotropowym ośrodku przez silne światło. Jednakże naszą dyskusję ograniczymy do przypadku kiedy można położyć $M_m(0)=0$ co właściwie jest spełnione dla ciał czysto diamagnetycznych. Podstawiając momenty (4.27) do (5.11) otrzymujemy statystyczno-molekularną postać stałej anizotropii magnetycznej:

$$B_{mm}^{ee} = \frac{\pi}{45V} \chi_{\alpha\beta\gamma\delta} \left\{ \sum_i \left\langle \sum_{p=1}^{N_i} \frac{\partial^3 m_{m\alpha}^{(pi)}}{\partial H_\beta \partial E_\gamma \partial E_\delta} \right\rangle + \beta \sum_{ij} \left\langle \sum_{p=1}^{N_i} \sum_{q=1}^{N_j} \frac{\partial m_{m\alpha}^{(pi)}}{\partial H_\beta} \frac{\partial m_{e\gamma}^{(qj)}}{\partial E_\delta} \right\rangle \right\}. \quad (5.14)$$

Dla molekuł diamagnetycznych mamy w wystarczającym przybliżeniu:

$$m_{m\alpha}^{(pi)} = \left\{ a_{\alpha\beta}^{mm(pi)} + \frac{1}{2} c_{\alpha\beta\gamma\delta}^{mmee(pi)} (E_\gamma + F_{e\gamma}^{(pi)}) (E_\delta + F_{e\delta}^{(pi)}) + \dots \right\} (H_\beta + F_{m\beta}^{(pi)}), \quad (5.15)$$

$$m_{e\alpha}^{(pi)} = a_{\alpha\beta}^{ee(pi)} (E_\beta + F_{e\beta}^{(pi)}) + \dots, \quad (5.16)$$

wobec czego wyrażenie (5.14) przyjmie postać

$$B_{mm}^{ee} = \frac{\pi}{45V} \chi_{\alpha\beta\gamma\delta} \left\{ \sum_i \left\langle \sum_{p=1}^{N_i} c_{\alpha\beta\gamma\delta}^{mmee(pi)} \right\rangle + \beta \sum_{ij} \left\langle \sum_{p=1}^{N_i} \sum_{q=1}^{N_j} a_{\alpha\beta}^{mm(pi)} a_{\gamma\delta}^{ee(qj)} \right\rangle \right\}, \quad (5.17)$$

jeśli zaniedbamy przyczynki związane z polami molekularnymi F_e i F_m .

Wyrażenie (5.17) możemy przedstawić w postaci rozwinięcia według potęg ułamków molowych:

$$B_{mm}^{ee} = \sum_i x_i B_{mm,i}^{ee} + \sum_{ij} x_i x_j B_{mm,ij}^{ee} + \dots, \quad (5.18)$$

gdzie współczynniki rozwinięcia mają postać

$$B_{mm,i}^{ee} = \frac{\pi\rho}{45} \chi_{\alpha\beta\gamma\delta} (c_{\alpha\beta\gamma\delta}^{mmee(i)} + \beta a_{\alpha\beta}^{mm(i)} a_{\gamma\delta}^{ee(i)}), \quad (5.19)$$

$$B_{mm,ij}^{ee} = \frac{\pi\rho\beta}{45V} \chi_{\alpha\beta\gamma\delta} \iint \alpha_{\alpha\beta}^{mm(pi)} \alpha_{\gamma\delta}^{ee(qj)} g_{ij}^{(2)}(\tau_p, \tau_q) d\tau_p d\tau_q. \quad (5.20)$$

Widzimy, że stała (5.20) różni się od zera tylko wtedy, gdy w ośrodku istnieją dwójkowe korelacje molekularne typu orientacyjnego. W nieobecności takich korelacji stała $B_{mm,ij}^{ee}$ znika, wobec czego w tym przybliżeniu teorii zjawisko indukowanej optycznie anizotropii magnetycznej jest addytywne

$$B_{mm}^{ee} = \sum_i x_i B_{mm,i}^{ee}, \quad (5.21)$$

gdzie stała (5.19) składa się w ogólności z części niezależnej od temperatury (efekt Voigta) oraz części zależnej od temperatury wynikającej z efektu orientacji molekularnej Langevina.

W szczególności dla molekuł o symetrii osiowej wyrażenia (5.19) i (5.20) redukują się do postaci

$$B_{mm,i}^{ee} = \frac{4\pi\rho}{45} \beta \delta_{mi} \delta_{ei}, \quad (5.22)$$

$$B_{mm,ij}^{ee} = \frac{4\pi\rho}{45} \beta \delta_{mi} \delta_{ei} J_{ij}, \quad (5.23)$$

gdzie przez

$$\delta_{mi} = a_{33}^{mm(i)} - a_{11}^{*mm(i)}, \quad \delta_{ei} = a_{33}^{ee(i)} - a_{11}^{ee(i)} \quad (5.24)$$

oznaczyliśmy magnetyczną i optyczną anizotropię drobiny, przy czym

$$J_{ij} = \frac{\rho}{2V} \iint (3 \cos^2 \theta_{pq}^{(ij)} - 1) g_{ij}^{(2)}(\tau_p, \tau_q) d\tau_p d\tau_q \quad (5.25)$$

jest parametrem korelacji kątowych między drobinami p i q , których osie symetrii tworzą kąt $\theta_{pq}^{(ij)}$.

Rozważmy obecnie przypadek drobin izotropowych, liniowo polaryzowanych, dla których równania (5.15) i (5.16) upraszczają się do postaci

$$m_{ma}^{(pi)} = a_m^{(pi)}(H_a + F_{ma}^{(pi)}), \quad (5.26)$$

$$m_{ea}^{(qj)} = a_e^{(qj)}(E_a + F_{ea}^{(qj)}). \quad (5.27)$$

Wobec powyższych równań otrzymujemy z (5.14)

$$B_{mm}^{ee} = \frac{2\pi\beta}{45V} \sum_{ij} \left\langle \sum_{p=1}^{N_i} \sum_{q=1}^{N_j} a_m^{(pi)} a_e^{(qj)} \left(3 \frac{\partial F_{ma}^{(pi)}}{\partial H_\beta} \frac{\partial F_{ea}^{(qj)}}{\partial E_\beta} - \frac{\partial F_{ma}^{(pi)}}{\partial H_a} \frac{\partial F_{e\beta}^{(qj)}}{\partial E_\beta} \right) \right\rangle. \quad (5.28)$$

Jeśli rozwinięcie (4.45) zastosujemy do molekuł izotropowo polaryzowalnych wtedy otrzymamy

$$\frac{\partial F_{ea}^{(pi)}}{\partial E_\beta} = - \sum_j \sum_{q=1}^{N_j} a_e^{(qj)} T_{\alpha\beta}^{(pr)} + \sum_{jk} \sum_{q=1}^{N_j} \sum_{r=1}^{N_k} a_e^{(qj)} a_e^{(rk)} T_{\alpha\gamma}^{(pq)} T_{\gamma\beta}^{(qr)} - \dots \quad (5.29)$$

i podobnie dla magnetycznego pola molekularnego

$$\frac{\partial F_{ma}^{(pi)}}{\partial H_\beta} = - \sum_j \sum_{q=1}^{N_j} a_m^{(qj)} T_{\alpha\beta}^{(pr)} + \sum_{jk} \sum_{q=1}^{N_j} \sum_{r=1}^{N_k} a_m^{(qj)} a_m^{(rk)} T_{\alpha\gamma}^{(pq)} T_{\gamma\beta}^{(qr)} - \dots \quad (5.30)$$

Podstawiając (5.29) i (5.30) do (5.28) znajdujemy z wystarczającą dokładnością

$$B_{mm}^{ee} = \frac{2\pi\beta}{15V} \sum_{ij} \left\langle \sum_{p=1}^{N_i} \sum_{q=1}^{N_j} \sum_{r=1}^{N_k} \sum_{s=1}^{N_l} a_m^{(pi)} a_e^{(qj)} a_m^{(rk)} a_e^{(sl)} T_{\alpha\beta}^{(pr)} T_{\alpha\beta}^{(qs)} \right\rangle. \quad (5.31)$$

Ograniczając się dalej do dwójkowych korelacji otrzymujemy stąd na stałą

$$B_{mm}^{ee} = \frac{8\pi}{5} \beta \rho a_m^{(i)} a_e^{(i)} a_m^{(j)} a_e^{(j)} R_6^{(ij)}, \quad (5.32)$$

gdzie

$$R_6^{(ij)} = \rho \int r_{pq}^{-6} g_{ij}^{(2)}(r_{pq}) dr_{pq} \quad (5.33)$$

jest parametrem molekularnych korelacji radialnych.

A więc w cieczach atomowych lub złożonych z molekuł izotropowo polaryzowalnych dzięki istnieniu pól molekularnych wywołanych radialnymi korelacjami może powstać anizotropia magnetyczna zależna od temperatury.

6. DYSKUSJA I WNIOSKI

Na podstawie wyrażeń (4.26) otrzymujemy na różnicę składowych niediagonalnych

$$\frac{\varepsilon_{xy} - \varepsilon_{yx}}{2n} = n_R - n_L = \left(\frac{n^2 + 2}{3n} \right) F_{ee}^m H_Z^3 \quad (6.1)$$

charakteryzujących magnetyczne skrócenie płaszczyzny polaryzacji, które jest liniową funkcją pola magnetycznego i nie zależy od stałej dwójłomności magnetycznej ani od stałej A_{ee}^{mm} zawierającej magnetostrykcję.

Pokazaliśmy, że w przypadku układu wieloskładnikowego zarówno stała Faradaya F jak i stała Cottona-Moutona $C \equiv B_{ee}^{mm}$ są wielkościami addytywnymi tylko w przypadku mieszanin idealnych, w których nie występują korelacje drobinowe. W mieszaninach skondensowanych (gazy rzeczywiste, roztwory ciekłe itp.), w wyniku korelacji zachodzących między mikroukładami stałe F i C nie są wielkościami addytywnymi. W ten sposób badania odstępstw stałych F i C od addytywności mogą dostarczyć informacji o naturze i wielkości sił międzymolekularnych i strukturze badanych układów. Uzyskanie tych informacji ułatwia ta okoliczność, że analogiczne dane można uzyskać z badań podobnych zjawisk, np. molekularnego rozpraszania światła [25] i dwójłomności elektrycznej [26] i optycznej [27], gdzie również na ogół nie jest spełniona reguła addytywności. Dla przykładu rozważmy tutaj przypadek układu dwuskładnikowego dla którego otrzymujemy na stałą Cottona-Moutona wobec (4.51):

$$C = x_1 C_1 + x_2 C_2 + x_1^2 C_{11} + x_1^3 x_2 (C_{12} + C_{21}) + x_2^2 C_{22} + \dots \quad (6.2)$$

Szczególnie ciekawy jest przypadek mieszaniny, w której molekuly składnika 1 są kuliste, zaś molekuly składnika 2 są anizotropowe ale o symetrii osiowej i liniowo polaryzowalne. W tym przypadku otrzymujemy na podstawie (4.52) i (4.53):

$$C_1 = \frac{2\pi}{3} \rho (c_{3333}^{eemm(1)} - c_{1133}^{eemm(1)}), \quad (6.3)$$

$$C_2 = \frac{4\pi}{45} \rho \beta (a_{33}^{ee(2)} - a_{11}^{ee(2)}) (a_{33}^{mm(2)} - a_{11}^{mm(2)}), \quad (6.4)$$

$$C_{11} = 0, \quad C_{12} = C_{21} = 0, \quad C_{22} = C_2 J_{22}, \quad (6.5)$$

gdzie [14, 26]

$$J_{22} = \frac{\rho}{2V} \iint (3 \cos^2 \theta_{pq} - 1) g_{22}^{(2)}(\tau_p, \tau_q) d\tau_p d\tau_q \quad (6.6)$$

jest całkowym parametrem opisującym korelację między molekułami p i q , których osie symetrii tworzą kąt θ_{pq} . Na ogół efekt nieliniowej deformacji jest mały i można go zaniedbać, tj. $C_1 = 0$ i wtedy wobec (6.3) – (6.6) stałą Cottona-Moutona (6.2) możemy zapisać w postaci:

$$C = x_2 C_2 + x_2^2 C_{22} = x_2 C_2 (1 + x_2 J_{22}). \quad (6.7)$$

Otrzymana w ten sposób teoretyczna zależność stałej Cottona-Moutona od stężenia roztworu [28], zgadza się dobrze z danymi doświadczalnymi Surmy [29] otrzymanymi dla kilku roztworów cieczy dipolowych w czterochlorku węgla. Analogiczną dyskusję równania (6.2) można przeprowadzić również dla takich roztworów, w których zarówno molekuly rozpuszczalnika jak i ciała rozpuszczanego są anizotropowe, np. roztwory cieczy dipolowych w benzenie, dla których również otrzymuje się zadowalającą zgodność między przedstawioną tutaj teorią i danymi doświadczalnymi [28, 29]

Badania zjawiska Faradaya, Cottona-Moutona oraz innych zjawisk magnetoptycznych i optycznomagnetycznych w gazach pozwalają na uzyskanie danych o własnościach optycznych i magnetycznych izolowanych atomów lub molekuł, a szczególnie o ich nieliniowych własnościach w silnych polach optycznych lub magnetycznych.

Jeśli w szczególności światło padające na ośrodek rozchodzi się wzdłuż osi Y , wtedy $I_{yy}=0$ i $I=I_{xx}+I_{zz}$, wobec czego otrzymujemy z równania (5.13) na diagonalne składowe tensora przenikalności magnetycznej

$$\begin{aligned}\mu_{xx}-\mu_0 &= A_{mm}^{ee}(I_{xx}+I_{zz})+B_{mm}^{ee}(2I_{xx}-I_{zz}), \\ \mu_{yy}-\mu_0 &= (A_{mm}^{ee}-B_{mm}^{ee})(I_{xx}+I_{zz}), \\ \mu_{zz}-\mu_0 &= A_{mm}^{ee}(I_{xx}+I_{zz})+B_{mm}^{ee}(2I_{zz}-I_{xx}),\end{aligned}\quad (6.8)$$

oraz na składowe niediagonalne

$$\begin{aligned}\mu_{xy}=\mu_{yx}=\mu_{yz}=\mu_{zy} &= 0, \\ \mu_{zx} &= 3B_{mm}^{ee}I_{zx}, \quad \mu_{xz} = 3B_{mm}^{ee}I_{xz}.\end{aligned}\quad (6.9)$$

Na podstawie wyrażeń (6.8) otrzymujemy na względną różnicę między diagonalnymi składowymi tensora przenikalności magnetycznej

$$\mu_{zz}-\mu_{xx} = 3B_{mm}^{ee}(I_{zz}-I_{xx}) \quad (6.10)$$

określającą anizotropię magnetyczną indukowaną przez silne światło o natężeniu I rozchodzące się wzdłuż osi Y .

Jeśli w wyrażeniu (5.11) zaniedbamy pierwszy człon niezależny od temperatury oraz człony zawierające trwały moment magnetyczny M_m , wtedy możemy napisać

$$B_{mm}^{ee} \equiv C = \frac{2\pi\beta}{45V} \chi_{\alpha\beta\gamma\delta} \left\langle \frac{\partial M_{mz}}{\partial H_\beta} \frac{\partial M_{e\gamma}}{\partial E_\delta} \right\rangle, \quad (6.11)$$

gdzie C jest stałą Cottona-Moutona, która związana jest ze stałą C_λ mierzoną w doświadczeniu wzorem

$$C = \frac{6n\lambda}{(n^2+2)^2} C_\lambda. \quad (6.12)$$

Biorąc pod uwagę (6.10) – (6.12) otrzymujemy wyrażenie

$$\mu_{zz}-\mu_{xx} = 2n\lambda C_\lambda (I_{zz}^M - I_{xx}^M) \quad (6.13)$$

stanowiące podstawę do obliczenia indukowanej optycznie anizotropii magnetycznej z dostępnych danych doświadczalnych stałej Cottona-Moutona C_λ [29, 30].

W przypadku układu jednoskładnikowego wyrażenia (5.22) - (5.25) dają

$$B_{mm}^{ee} = \frac{4\pi\rho}{45kT} (a_{33}^{mm} - a_{11}^{mm})(a_{33}^{ee} - a_{11}^{ee})(1 + J_A), \quad (6.14)$$

gdzie [14]

$$J_A = \frac{\rho}{2V} \iint (3 \cos^2 \theta_{pq} - 1) g^{(2)}(\tau_p, \tau_q) d\tau_p d\tau_q. \quad (6.15)$$

Parametr korelacji kątowych (6.15) występuje również we wzorze na stopień depolaryzacji światła rozproszonego [25]

$$D = \frac{6(a_{33}^{ee} - a_{11}^{ee})^2(1 + J_A)}{45a_e^2 \rho k T \beta_T + 7(a_{33}^{ee} - a_{11}^{ee})^2(1 + J_A)}, \quad (6.16)$$

wobec czego możemy (6.14) przekształcić do postaci

$$B_{mm}^{ee} = 4\pi\rho^2 \beta_T a_e^2 \frac{(a_{33}^{mm} - a_{11}^{mm})}{(a_{33}^{ee} - a_{11}^{ee})} \frac{D}{6 - 7D}. \quad (6.17)$$

Eliminując z tego wzoru polaryzowalność a_e występującą w znanym wzorze Lorentza-Lorenza, otrzymujemy związek

$$B_{mm}^{ee} = 4\pi\beta_T \left(\frac{n^2 - 1}{4\pi}\right)^2 \left(\frac{3}{n^2 + 2}\right)^2 \frac{(a_{33}^{mm} - a_{11}^{mm})}{(a_{33}^{ee} - a_{11}^{ee})} \frac{D}{6 - 7D}, \quad (6.18)$$

który podstawiony do (6.10) daje wzór

$$\mu_{zz} - \mu_{xx} = 12\pi\beta_T \left(\frac{n^2 - 1}{4\pi}\right)^2 \frac{(a_{33}^{mm} - a_{11}^{mm})}{(a_{33}^{ee} - a_{11}^{ee})} \frac{D}{6 - 7D} (I_{zz}^M - I_{xx}^M) \quad (6.19)$$

nadający się do doświadczalnego sprawdzenia, ponieważ znamy wartości n i D wielu substancji oraz anizotropie magnetyczne drobin diamagnetycznych [30].

Na zakończenie wspomniemy jeszcze, że niedawno Le Fevre i współpracownicy [30, 31] opracowali metodę badania zjawiska Cottona-Moutona w roztworach nieskończenie rozcieńczonych. Badania te pozwoliły na określenie anizotropii polaryzowalności magnetycznej całego szeregu molekuł. W ostatnim czasie Buckinghamowi i współpracownikom [32] udało się przeprowadzić pomiary dwójłomności magnetycznej gazów diamagnetycznych, które pozwoliły na określenie anizotropii magnetycznej zarówno liniowej, jak i nieliniowej polaryzowalności molekularnej. Wymienione badania doświadczalne mają olbrzymie znaczenie dla uzyskania pełnych informacji o magnetycznych i optycznych własnościach atomów i molekuł. Równie ważne mogą okazać się badania nieliniowych zmian przenikalności elektrycznej wywołane silnym polem magnetycznym, zarówno statycznym [13-15, 33] jak i zmiennym w czasie [34]. Pierwsze pomiary nasycenia magnetycznego w cieczach przeprowadzili niedawno Piekara i Chełkowski [35].

Jeśli zjawisko magnetoptycznej rotacji będziemy badali w obecności silnego światła laserowego, wówczas różnica między współczynnikami załamania dla promieni spolaryzowanych kołowo w prawo i w lewo jest [36]

$$n_R - n_L = \left(\frac{n^2 + 2}{3n}\right) (F + F_1 I_L^1 + F_2 I_L^2 + \dots) H_z, \quad (6.20)$$

gdzie F jest stałą Faradaya w nieobecności światła laserowego, natomiast stałe F_1, F_2, \dots określają nieliniowe zmiany zjawiska Faradaya wywołane wiązką laserową o natężeniu I_L . W gazach i cieczach molekularnych zależność stałej Faradaya od natężenia światła jest nieznacząca, chociaż możliwa do obserwacji przy użyciu zogniskowanej wiązki gigantycznego lasera rubinowego. W roztworach makromolekuł lub cząstek koloidalnych nieliniowe zmiany stałej Faradaya są o kilka rzędów wielkości większe i możliwe do eksperymentalnego wykrycia przy użyciu niezogniskowanej wiązki lasera rubinowego.

Dodatek A

FUNKCJA STATYSTYCZNEGO ROZKŁADU MOLEKUŁ W STAŁYM I PRZEMIENNYM POLU ELEKTRYCZNYM

Weźmy pod uwagę ośrodek o objętości V , który w nieobecności zewnętrznych pól jest makroskopowo izotropowy. Niech w objętości V znajduje się N fizycznie jednakowych molekuł o geometrii kulistej, ale anizotropowych własnościach elektrycznych. Interesuje nas określenie rozkładu molekuł po przestrzennych orientacjach względem wyróżnionego kierunku. Rozkład taki ma charakter statystyczny i zależy wyraźnie od mechanizmu oddziaływania pomiędzy molekułami ośrodka oraz od oddziaływania molekuł z zewnętrznymi polami, jeśli takie działają na dany ośrodek. W przypadku, gdy na ośrodek działa stałe pole elektryczne o natężeniu \mathbf{E} , rozkład orientacji Ω poszczególnych molekuł względem kierunku \mathbf{E} opisany jest funkcją $f(\Omega, \mathbf{E})$. Zgodnie z klasyczną statystyką Boltzmana dla układu znajdującego się w równowadze termicznej przy temperaturze T mamy:

$$f(\Omega, \mathbf{E}) = \frac{\exp\{-\beta u(\Omega, \mathbf{E})\}}{\int \exp\{-\beta u(\Omega, \mathbf{E})\} d\Omega}, \quad (\text{A.1})$$

gdzie $u(\Omega, \mathbf{E})$ jest energią potencjalną jaką molekuła posiada w zewnętrznym polu elektrycznym \mathbf{E} , przy czym $\beta = 1/kT$.

Ponieważ w tej chwili nie uwzględniamy wzajemnego oddziaływania molekuł przeto przy $\mathbf{E}=0$ również $u(\Omega, 0)=0$ i funkcja rozkładu statycznego (A. 1) redukuje się do postaci

$$f(\Omega, 0) = \frac{1}{\int d\Omega} = \frac{1}{\Omega}. \quad (\text{A.2})$$

A więc w nieobecności zewnętrznego pola elektrycznego molekuły rozrzucone są bezładnie, nie ma wyróżnionego kierunku, wszystkie orientacje molekuł są równouprawnione, a więc równie prawdopodobne. Zatem funkcja (A.2) opisuje jednakowo prawdopodobny rozkład drobin we wszystkich kierunkach lub inaczej, izotropowy rozkład przestrzenny

W przypadkach nas interesujących wartość energii potencjalnej $u(\Omega, \mathbf{E})$ jest mała w porównaniu z wartością ich energii cieplnej kT , wobec czego możemy czynnik Boltzmannowski w (A.1) rozwinąć w szereg potęgowy

$$\exp\{-\beta u(\Omega, \mathbf{E})\} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\beta^n}{n!} \{-u(\Omega, \mathbf{E})\}^n, \quad (\text{A.3})$$

wobec czego funkcja rozkładu (A.1) może być z wystarczającą dokładnością zastąpiona następującym rozwinięciem

$$f(\Omega, \mathbf{E}) = f_0 + f_1 + f_2 + f_3 + \dots, \quad (\text{A.4})$$

gdzie $f_0 = f(\Omega, 0)$ jest funkcją rozkładu zerowego przybliżenia daną przez (A.2), zaś funkcje pierwszego, drugiego, trzeciego, itd. przybliżenia określone są następująco:

$$\begin{aligned} f_1 &= -\beta f_0(u - \langle u \rangle), \\ f_2 &= \frac{1}{2}\beta^2 f_0\{u^2 - \langle u^2 \rangle - 2(u - \langle u \rangle)\langle u \rangle\}, \\ f_3 &= -\frac{1}{6}\beta^3 f_0\{u^3 - \langle u^3 \rangle - 3(u^2 \langle u \rangle + u \langle u^2 \rangle) + 6(\langle u^2 \rangle + u \langle u \rangle - \langle u \rangle^2)\langle u \rangle\}, \dots, \end{aligned} \quad (\text{A.5})$$

gdzie przez

$$\langle u^n \rangle = \int u^n f_0 d\Omega = \frac{1}{\Omega} \int u^n d\Omega \quad (\text{A.6})$$

oznaczyliśmy uśrednienie na wszystkie możliwe orientacje molekuly z jednakowym prawdopodobieństwem, czyli z funkcją izotropowego rozkładu (A.2). Uśrednienie (A.6) będziemy dalej krótko nazywać uśrednieniem izotropowym.

Dalsze obliczenia ograniczymy do wyrazów kwadratowych względem \mathbf{E} ; w tym przybliżeniu energia potencjalna molekuly może być przedstawiona rozwinięciem

$$u(\Omega, \mathbf{E}) = -\mu_\alpha E_\alpha - \frac{1}{2}a_{\alpha\beta} E_\alpha E_\beta - \dots, \quad (\text{A.7})$$

w którym μ_α oznacza α -składową trwałego elektrycznego momentu dipolowego molekuly oraz $a_{\alpha\beta}$ – składowe tensora jej liniowej polaryzowalności elektrycznej.

Na podstawie (A.6) i (A.7) mamy

$$\begin{aligned} \langle u \rangle &= -\frac{1}{2}a_{\alpha\beta} E_\alpha E_\beta = -\frac{1}{2}a E^2, \\ \langle u^2 \rangle &= \frac{1}{3}\mu^2 \delta_{\alpha\beta} E_\alpha E_\beta = -\frac{1}{3}\mu^2 E^2, \end{aligned} \quad (\text{A.8})$$

wobec czego funkcje rozkładu pierwszego i drugiego przybliżenia (A.5) przyjmują postać ostateczną

$$\begin{aligned} f_1 &= \beta f_0 \left\{ \mu_\alpha E_\alpha + \frac{1}{2}(a_{\alpha\beta} - a \delta_{\alpha\beta}) E_\alpha E_\beta \right\}, \\ f_2 &= \frac{1}{6}\beta^2 f_0 (3\mu_\alpha \mu_\beta - \mu^2 \delta_{\alpha\beta}) E_\alpha E_\beta, \end{aligned} \quad (\text{A.9})$$

gdzie $\delta_{\alpha\beta}$ jest tensorem jednostkowym, którego składowe równe są 1 dla $\alpha = \beta$ i zero dla $\alpha \neq \beta$, przy czym

$$a = \frac{1}{3}a_{\alpha\alpha} = \frac{1}{3}(a_{11} + a_{22} + a_{33}) \quad (\text{A.10})$$

oznacza średnią polaryzowalność elektryczną.

Jeśli w szczególności rozkład ładunków elektrycznych molekuly posiada symetrię kulistą, wtedy

$$\mu_\alpha = 0, \quad a_{\alpha\beta} = a \delta_{\alpha\beta} \quad (\text{A.11})$$

i funkcje pierwszego oraz drugiego przybliżenia (A.9) znikają, co jest oczywiste, ponieważ sztywne molekuly kuliste nie doznają orientacji w zewnętrznym polu elektrycznym.

Często mamy do czynienia z molekułami posiadającymi symetrię względem jednej z osi głównych 1, 2, 3 elipsoidy polaryzowalności. Jeśli przyjmiemy, że molekula jest symetryczna względem osi głównej 3 określonej wektorem jednostkowym \mathbf{k} , wówczas mamy

$$\mu_\alpha = \mu k_\alpha, \quad a_{\alpha\beta} = a\delta_{\alpha\beta} + \frac{1}{3}(a_{33} - a_{11})(3k_\alpha k_\beta - \delta_{\alpha\beta}) \quad (\text{A.12})$$

i możemy funkcje rozkładu (A.9) sprowadzić do postaci:

$$\begin{aligned} f_1 &= \beta f_0 \left\{ \mu k_\alpha E_\alpha + \frac{1}{6}(a_{33} - a_{11})(3k_\alpha k_\beta - \delta_{\alpha\beta}) E_\alpha E_\beta \right\}, \\ f_2 &= \frac{1}{6}\beta^2 \mu^2 f_0 (3k_\alpha k_\beta - \delta_{\alpha\beta}) E_\alpha E_\beta. \end{aligned} \quad (\text{A.13})$$

Podany wyżej sposób wyznaczania zaburzonych funkcji rozkładu stosuje się tylko wtedy, gdy na molekule ośrodka działa stałe pole elektryczne i mamy w układzie określone warunki równowagi termodynamicznej. Jeśli na rozważany układ działa pole elektryczne

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 \cos \omega t = \frac{1}{2}\mathbf{E}_0(e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}) \quad (\text{A.14})$$

zmieniające się w czasie t z częstością kołową ω , wówczas orientacja molekuł związana jest z określonymi czasami relaksacji, które zależą od lepkości ośrodka, jego temperatury i kształtu geometrycznego molekuł. W tym przypadku funkcja rozkładu musi opisać kinetyczne własności układu zależne od odpowiednich czasów relaksacji i może być wyznaczona z kinetycznego równania dyfuzji [20]

$$\nabla^2 f + \beta \{ (\nabla f) \cdot (\nabla u) + f \nabla^2 u \} = \beta W_1 \frac{\partial f}{\partial t}, \quad (\text{A.15})$$

w którym W jest stałą tarcia wewnętrznego oraz ∇ – operatorem różniczkowania przestrzennego.

Według Debye'a [20], który pierwszy sformułował molekularną teorię relaksacji dipolowej, molekule dipolowe miały kształt kulisty o promieniu r_0 i z chwilą przyłożenia przemiennego pola elektrycznego orientowały się wewnątrz ośrodka ciągłego o lepkości η doznając siły tarcia

$$W = 8\pi r_0^3 \eta. \quad (\text{A.16})$$

Określony rozkład orientacji przestrzennej dipoli w przemiennym polu elektrycznym uwarunkowany jest przeciwdziałającymi ruchami Browna, które dążą do przywrócenia pierwotnego bezładu. Oczywiście usunięcie zewnętrznego pola powoduje zanik stanu uporządkowania z powodu chaotycznych ruchów Browna. Molekule o geometrii kulistej charakteryzują się jednym czasem relaksacji, natomiast molekule elipsoidalne posiadają sześć czasów relaksacji [20].

W niniejszej pracy przyjmiemy dla prostoty za Debye'em, że molekule mimo iż są dipolowe (chodzi tutaj o dipol punktowy) mają kształt kulisty. Jeśli założymy dodatkowo, że molekule posiadają oś symetrii wzdłuż kierunku momentu dipolowego, wówczas możemy wyrażenia (A.7) i (A.13) zapisać następująco

$$u(\Omega, \mathbf{E}) = -\mu F \cos \vartheta - \frac{1}{2} [a + \frac{1}{2}(a_{33} - a_{11})(3 \cos^2 \vartheta - 1)] F^2, \quad (\text{A.17})$$

$$f_1 = \beta f_0 \{ \mu F \cos \vartheta + \frac{1}{6}(a_{33} - a_{11})(3 \cos^2 \vartheta - 1) F^2 \}, \quad (\text{A.18})$$

$$f_2 = \frac{1}{6} \beta^2 \mu^2 f_0 (3 \cos^2 \vartheta - 1) F^2, \quad (\text{A.19})$$

gdzie ϑ jest kątem między osią symetrii molekuly \mathbf{k} a kierunkiem lokalnego pola elektrycznego \mathbf{F} .

Z powyższych wyrażeń widzimy, że zarówno energia u jak funkcje rozkładu f_1 i f_2 zależą tylko od jednego kąta ϑ , wobec czego możemy równanie kinetyczne (A. 15) napisać w postaci [11, 20]

$$\frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{\partial f}{\partial \vartheta} \right) + \beta \left\{ \frac{\partial u}{\partial \vartheta} \frac{\partial f}{\partial \vartheta} + \frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{\partial u}{\partial \vartheta} \right) f \right\} = \beta W \frac{\partial f}{\partial t}. \quad (\text{A.20})$$

Na podstawie (A.14), (A.18) i (A.19) należy się spodziewać, że rozwiązaniem równania (A.20) w pierwszym i drugim przybliżeniu będą funkcje

$$f_1^\pm = \frac{1}{2} \beta f_0 \{ (\mu F_0 \cos \vartheta) A^\pm e^{\pm i \omega t} + \frac{1}{12} (a_{33} - a_{11}) (3 \cos^2 \vartheta - 1) (B_1^\pm + B_2^\pm e^{\pm i 2 \omega t}) F_0^2 \}, \quad (\text{A.21})$$

$$f_2^\pm = \frac{1}{24} \beta^2 \mu^2 f_0 (3 \cos^2 \vartheta - 1) (C_1^\pm + C_2^\pm e^{\pm i 2 \omega t}) F_0^2. \quad (\text{A.22})$$

Podstawiając do równania (A.20) wyrażenie (A.17) wraz z (A.14) oraz funkcje (A.21) i (A.22) otrzymujemy

$$A^\pm = \frac{1}{1 \pm i \omega \tau_D}, \quad B_1^\pm = 1, \quad B_2^\pm = \frac{1}{1 \pm 2 \omega \tau_R}, \quad (\text{A.23})$$

$$C_1^\pm = \frac{1}{1 \pm i \omega \tau_D}, \quad C_2^\pm = \frac{1}{(1 \pm i \omega \tau_D)(1 \pm i 2 \omega \tau_R)},$$

gdzie

$$\tau_D = \frac{1}{2} \beta W = \frac{4 \pi r_0^3 \eta}{kT} \quad (\text{A.24})$$

jest czasem relaksacji Debye'a, zaś

$$\tau_R = \frac{1}{6} \beta W = \frac{4 \pi r_0^3 \eta}{3kT} = \tau_D / 3 \quad (\text{A.25})$$

jest czasem reorientacji molekularnej wywołanej silnym polem elektrycznym [11].

Zbierając razem otrzymane tutaj wyniki możemy napisać ostatecznie wyrażenie opisujące funkcję rozkładu molekularnego w obecności przemiennego pola elektrycznego o dużym natężeniu:

$$f(\Omega, \mathbf{E}) = f_0 \left\{ 1 + \frac{\mu k_\alpha F_{0\alpha} e^{i \omega t}}{1 + i \omega \tau_D} + \frac{1}{12} \beta \left(a_{33}^\omega - a_{11}^\omega + \frac{\beta \mu^2}{1 + i \omega \tau_D} \right) \left(1 + \frac{e^{i 2 \omega t}}{1 + i 2 \omega \tau_R} \right) (3 k_\alpha k_\beta - \delta_{\alpha\beta}) F_{0\alpha} F_{0\beta} + \dots \right\}, \quad (\text{A.26})$$

która jak widzimy jest w ogólności funkcją zespoloną.

Jeśli w rozwinięciu (A.26) położymy $\omega=0$, wtedy otrzymamy wynik

$$f(\Omega, \mathbf{E}) = f_0 \left\{ 1 + \beta \mu k_\alpha F_\alpha + \frac{1}{6} \beta (a_{33} - a_{11} + \beta \mu^2) (3k_\alpha k_\beta - \delta_{\alpha\beta}) F_\alpha F_\beta + \dots \right\} \quad (\text{A.27})$$

słuszny dla przypadku orientacji molekuł dipolowych w stałym polu elektrycznym. Łatwo sprawdzić, że wyrażenie (A.27) wynika bezpośrednio z wyrażen (A.9), przy założeniu symetrii osiowej molekuł.

W drugim krańcowym przypadku, gdy $\omega\tau_D \rightarrow \infty$ i $\omega\tau_R \rightarrow \infty$ wyrażenie (A.26) upraszcza się do postaci

$$f(\Omega, \mathbf{E}) = f_0 \left\{ 1 + \frac{\beta}{12} (a_{33} - a_{11}) (3k_\alpha k_\beta - \delta_{\alpha\beta}) \right\} F_{0\alpha} F_{0\beta} + \dots \quad (\text{A.28})$$

Widzimy, że w polu elektrycznym o wysokich częstotliwościach optycznych trwałe dipole elektryczne nie doznają orientacji.

Układ poddany działaniu pola elektrycznego przemiennego w czasie nie jest w równowadze termicznej i w takim przypadku funkcję rozkładu statystycznego należy wyznaczyć z równania kinetycznego (A.15). Jak widzieliśmy dla molekuł o kształcie kulistym i posiadających pod względem własności elektrycznych symetrię osiową funkcja rozkładu daje się przedstawić w wyraźnej postaci (A.26). Funkcja rozkładu (A.26) opisuje ewolucję układu w czasie od chwili włączenia pola zaburzającego (A.14).

W ośrodkach bezstratnych nie interesują nas zmiany układu w czasie ale pewien stan równowagi termicznej, jaki ustala się po pewnym czasie od chwili włączenia zaburzenia. Taka sytuacja upoważnia nas do stosowania funkcji rozkładu postaci (A.1) z energią potencjalną zaburzenia uśrednioną w czasie [15]:

$$f(\Omega, \mathbf{E}) = \frac{\exp \{ -\beta \langle U(\Omega, \mathbf{E}) \rangle_t \}}{\int \exp \{ -\beta \langle U(\Omega, \mathbf{E}) \rangle_t \} d\Omega} \quad (\text{A.29})$$

Tutaj średnia czasowa oznaczona symbolem $\langle \rangle_t$, zdefiniowana jest następująco

$$\langle G \rangle_t = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{2T} \int_{-T}^T G(t) dt, \quad (\text{A.30})$$

gdzie T jest okresem pewnej funkcji $G(t)$.

Podstawiając (A.14) do rozwinięcia (A.7) oraz pamiętając, że zgodnie z (A.30) człony zawierające szybkozmienne czynniki $e^{\pm i\omega t}$, $e^{\pm i2\omega t}$ itd. przy uśrednianiu po czasie dają zero, otrzymamy

$$\langle U(\Omega, \mathbf{E}) \rangle_t = -\frac{1}{4} a_{\alpha\beta} F_{0\alpha} F_{0\beta}. \quad (\text{A.31})$$

Wynik ten oznacza, że pole optyczne oddziałuje tylko z elipsoidą polaryzowalności molekuły nadążającą za zmianami pola oscylującego.

Podstawiając (A.31) do (A.5) otrzymujemy z dokładnością do kwadratu amplitudy E_0 :

$$f(\Omega, \mathbf{E}_0) = f_0 \left\{ 1 + \frac{1}{4} \beta (a_{\alpha\beta} - a \delta_{\alpha\beta}) F_{0\alpha} F_{0\beta} + \dots \right\}. \quad (\text{A.32})$$

Jeśli w rozwinięciu (A.26) zaniedbamy człony z kwadratem pola elektrycznego, wówczas otrzymamy znany wynik Debye'a [20]

$$f(\Omega, \mathbf{E}) = f_0 \left\{ 1 + \frac{\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{F}_0 e^{i\omega t}}{1 + i\omega\tau_D} \right\}. \quad (\text{A.33})$$

Całkowity moment dipolowy molekuly składa się z trwałego momentu dipolowego $\boldsymbol{\mu}$ oraz indukowanego momentu $a\mathbf{F}$, czyli

$$\mathbf{m} = \boldsymbol{\mu} + a\mathbf{F}, \quad (\text{A.34})$$

zatem biorąc pod uwagę definicję wektora polaryzacji elektrycznej ośrodka o gęstości

$$\mathbf{P} = \rho \int \mathbf{m} f(\Omega, \mathbf{E}) d\Omega, \quad (\text{A.35})$$

otrzymujemy wobec (A.23):

$$\mathbf{P} = \rho \left\{ a + \frac{\beta\mu^2}{3(1 + i\omega\tau_D)} \right\} \mathbf{F}_0 e^{i\omega t}. \quad (\text{A.36})$$

Powyższe wyniki pokazują, że jeśli molekula dipolowa znajdzie się w zmiennym polu elektrycznym (A.14), to w zależności od wartości jego częstości drgań ω mogą wystąpić dwa procesy krańcowe; mianowicie, przy ω znacznie mniejszej od częstości drgań własnych molekuly ω_0 pole wpływa na orientację molekuly powodując obok polaryzacji indukowanej również dipolową polaryzację, natomiast przy ω znacznie większym od ω_0 nie może ustalić się orientacja molekuly, wobec czego pole nie wywołuje polaryzacji typu dipolowego, a tylko polaryzację indukowaną. Debye pokazał, zatem że polaryzacja dipolowa ośrodka składa się z części zgodnej z fazą przyłożonego pola elektrycznego i części przesuniętej w fazie odpowiedzialnej za zjawisko absorpcji dielektrycznej substancji polarnych.

Dodatek B

KLASYCZNY STATYSTYCZNY RACHUNEK ZABURZEŃ

Przedstawimy teraz wyprowadzenie równania (3.8), które wynika z rozwinięcia (3.7) przy uwzględnieniu definicji (3.6).

Weźmy pod uwagę dowolną funkcję $\Phi(\tau, \mathbf{E}, \mathbf{H})$ opisującą stan fizyczny układu znajdującego się w konfiguracji pod działaniem zewnętrznych pól \mathbf{E} i \mathbf{H} . W przypadku gdy układ znajduje się w równowadze termodynamicznej średnia statystyczna wartość funkcji w obecności \mathbf{E} i \mathbf{H} określona jest w klasycznej mechanice statystycznej następująco

$$\langle \Phi \rangle_{\mathbf{E}, \mathbf{H}} = \int \Phi(\tau, \mathbf{E}, \mathbf{H}) f(\tau, \mathbf{E}, \mathbf{H}) d\tau. \quad (\text{B.1})$$

Całkowitą energię potencjalną układu $u(\tau, \mathbf{E}, \mathbf{H})$ można rozdzielić na część $u(\tau, 0)$ niezależną od pól \mathbf{E} i \mathbf{H} oraz na część $w(\tau, \mathbf{E}, \mathbf{H})$ zależną od \mathbf{E} i \mathbf{H} . W tych przypadkach kiedy energię $w(\tau, \mathbf{E}, \mathbf{H})$ można traktować jako zaburzenie do energii $u(\tau, 0)$ możemy

w definicji (A. 1) czynniki Boltzmanowskie rozwinąć na szereg według potęg βw i otrzymamy z dokładności do β^2 :

$$f(\tau, \mathbf{E}, \mathbf{H}) = f(\tau, 0) \{ 1 - \beta(w - \langle w \rangle) + \frac{1}{2} \beta^2 [w^2 - \langle w^2 \rangle - 2(w - \langle w \rangle) \langle w \rangle] - \dots \}, \quad (\text{B.2})$$

gdzie symbole $\langle \rangle$ oznaczają średniowanie statystyczne z czynnikiem Boltzmanowskim $\exp \{ -\beta u(\tau, 0) \}$.

Rozwinięcie (B.2) stanowi wyraz klasycznego statystycznego rachunku, który zastosujemy teraz do obliczenia średnich statystycznych (3.7):

Ponieważ w tym przypadku interesują nas tylko człony zależne od pola magnetycznego otrzymujemy z ogólnego rozwinięcia (3.1) z dokładnością do kwadratu pola magnetycznego

$$w(\tau, \mathbf{H}) = -\mu_\sigma^m H_\sigma - \frac{1}{2} a_{\sigma\tau}^{mm} H_\sigma H_\tau, \quad (\text{B.3})$$

wobec czego mamy w tym samym przybliżeniu dla kolejnych członów rozwinięcia (3.7) przy uwzględnieniu (B.2)

$$\begin{aligned} \langle a_{\sigma\tau}^{ee} \rangle_H &= \langle a_{\sigma\tau}^{ee} \rangle + \beta (\langle a_{\sigma\tau}^{ee} \mu_\nu^m \rangle - \langle a_{\sigma\tau}^{ee} \rangle \langle \mu_\nu^m \rangle) H_\nu + \\ &+ \frac{1}{2} \beta \{ \langle a_{\sigma\tau}^{ee} a_{\nu\rho}^{mm} \rangle - \langle a_{\sigma\tau}^{ee} \rangle \langle a_{\nu\rho}^{mm} \rangle + \beta [\langle a_{\sigma\tau}^{ee} \mu_\nu^m \mu_\rho^m \rangle - \\ &- \langle a_{\sigma\tau}^{ee} \rangle \langle \mu_\nu^m \mu_\rho^m \rangle - 2 (\langle a_{\sigma\tau}^{ee} \mu_\nu^m \rangle - \langle a_{\sigma\tau}^{ee} \rangle \langle \mu_\nu^m \rangle) \langle \mu_\rho^m \rangle] \} H_\nu H_\rho, \\ \langle b_{\sigma\tau\nu}^{eem} \rangle_H H_\nu &= \langle b_{\sigma\tau\nu}^{eem} \rangle H_\nu + \beta (\langle b_{\sigma\tau\nu}^{eem} \mu_\rho^m \rangle - \langle b_{\sigma\tau\nu}^{eem} \rangle \langle \mu_\rho^m \rangle) H_\nu H_\rho, \\ \langle c_{\sigma\tau\nu\rho}^{eemm} \rangle_H H_\nu H_\rho &= \langle c_{\sigma\tau\nu\rho}^{eemm} \rangle H_\nu H_\rho. \end{aligned} \quad (\text{B.4})$$

Występujące tu tensory μ_σ^m , $a_{\sigma\tau}^{ee}$, ..., które zadane są w układzie laboratoryjnym X, Y, Z , wygodnie jest odnieść do molekularnego układu współrzędnych 1, 2, 3 związanego z drobiną według następujących wzorów transformacyjnych

$$\mu_\sigma = \omega_{\sigma\alpha} \mu_\alpha, \quad a_{\sigma\tau} = \omega_{\sigma\alpha} \omega_{\tau\beta} a_{\alpha\beta}, \quad b_{\sigma\tau\nu} = \omega_{\sigma\alpha} \omega_{\tau\beta} \omega_{\nu\gamma} b_{\alpha\beta\gamma}, \dots, \quad (\text{B.5})$$

gdzie współczynniki transformacji $\omega_{\sigma\alpha}$, ... w przypadku kiedy układy współrzędnych są prostokątne mają znaczenie kosinusów kątów między osiami σ i α odpowiednio układu laboratoryjnego i molekularnego. Cosinusy kierunkowe $\omega_{\sigma\alpha}$ i $\omega_{\tau\beta}$ spełniają warunki normalizacji i ortogonalności:

$$\omega_{\sigma\alpha} \omega_{\tau\beta} \delta_{\alpha\beta} = \delta_{\sigma\tau}, \quad \omega_{\sigma\alpha} \omega_{\tau\beta} \delta_{\sigma\tau} = \delta_{\alpha\beta}. \quad (\text{B.6})$$

W przypadku gazu uśrednienia statystyczne w nieobecności pola ($\mathbf{H}=0$) sprowadzają się do uśrednienia na wszystkie możliwe orientacje drobin względem osi układu laboratoryjnego i otrzymujemy wobec (B.6) [37]:

$$\begin{aligned} \langle \omega_{\sigma\alpha} \rangle &= 0, \quad \langle \omega_{\sigma\alpha} \omega_{\tau\beta} \rangle = \frac{1}{3} \delta_{\alpha\beta} \delta_{\sigma\tau}, \\ \langle \omega_{\sigma\alpha} \omega_{\tau\beta} \omega_{\nu\gamma} \rangle &= \frac{1}{6} \epsilon_{\alpha\beta\gamma} \epsilon_{\sigma\tau\nu}, \end{aligned} \quad (\text{B.7})$$

$$\begin{aligned} \langle \omega_{\sigma\alpha} \omega_{\tau\beta} \omega_{\nu\gamma} \omega_{\rho\delta} \rangle &= \frac{1}{30} \{ (4\delta_{\alpha\beta} \delta_{\gamma\delta} - \delta_{\alpha\gamma} \delta_{\beta\delta} - \delta_{\alpha\delta} \delta_{\beta\gamma}) \delta_{\sigma\tau} \delta_{\nu\rho} + \\ &+ (4\delta_{\alpha\gamma} \delta_{\beta\delta} - \delta_{\alpha\delta} \delta_{\beta\gamma} - \delta_{\alpha\beta} \delta_{\gamma\delta}) \delta_{\sigma\nu} \delta_{\tau\rho} + (4\delta_{\alpha\delta} \delta_{\beta\gamma} - \delta_{\alpha\beta} \delta_{\gamma\delta} - \delta_{\alpha\gamma} \delta_{\beta\delta}) \delta_{\sigma\rho} \delta_{\tau\nu} \}, \end{aligned}$$

gdzie $\delta_{\alpha\beta}$ jest tensorem jednostkowym Kroneckera ze składowymi równymi jedności dla $\alpha=\beta$, i równymi zeru dla $\alpha\neq\beta$, zaś $\varepsilon_{\alpha\beta\gamma}$ jest tensorem Levi-Civita (ekstensor), którego składowe równają się ± 1 , jeśli wszystkie wskaźniki α, β, γ są różne, a ich permutacja jest parzysta (znak +), nieparzysta (znak -) lub równe 0, gdy przynajmniej dwa ze wskaźników są sobie równe.

Uwzględniając transformacje (B.5) i średnie (B.7) nadajemy współczynnikom rozwinięcia (B.4) postać ostateczną:

$$\begin{aligned} \langle a_{\sigma\tau}^{ee} \rangle_H &= a_e \delta_{\sigma\tau} + \frac{1}{6} \beta \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} a_{\alpha\beta}^{ee} \mu_\gamma^m \varepsilon_{\sigma\tau\nu} H_\nu + \\ &+ \frac{\beta}{180} \chi_{\alpha\beta\gamma\delta} a_{\alpha\beta}^{ee} (a_{\gamma\delta}^{mm} + \beta \mu_\gamma^m \mu_\delta^m) (3H_\sigma H_\tau - H^2 \delta_{\sigma\tau}), \\ \langle b_{\sigma\tau\nu}^{eem} \rangle_H H_\nu &= \frac{1}{6} \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} b_{\alpha\beta\gamma}^{eem} \varepsilon_{\sigma\tau\nu} H_\nu + \frac{\beta}{9} b_{\alpha\alpha\beta}^{eem} \mu_\beta^m H^2 \delta_{\sigma\tau} + \\ &+ \frac{\beta}{90} \chi_{\alpha\beta\gamma\delta} b_{\alpha\beta\gamma}^{eem} \mu_\delta^m (3H_\sigma H_\tau - H^2 \delta_{\sigma\tau}), \\ \langle c_{\sigma\tau\nu\rho}^{eemm} \rangle_H H_\nu H_\rho &= \frac{1}{9} c_{\alpha\alpha\beta\beta}^{eemm} H^2 \delta_{\sigma\tau} + \frac{1}{90} \chi_{\alpha\beta\gamma\delta} c_{\alpha\beta\gamma\delta}^{eemm} (3H_\sigma H_\tau - H^2 \delta_{\sigma\tau}), \end{aligned} \quad (\text{B.8})$$

gdzie tensor $\chi_{\alpha\beta\gamma\delta}$ jest określony przez (3.12).

Podstawiając wyrażenia (B. 8) do rozwinięcia (3.7) otrzymujemy po uporządkowaniu według potęg pola \mathbf{H} równanie (3.8).

Instytut Fizyki
Uniwersytetu im. A. Mickiewicza
w Poznaniu

LITERATURA

1. Serber R., Phys. Rev., **41**, 489 (1932)
Groenewege M. P., Molecular Physics, **5**, 541 (1962)
Buckingham A. D., Stephens P. J., Ann. Rev. Phys. Chem., **17**, 399 (1966).
2. Bloembergen N., Pershan P. S., Wilcox L. R., Phys. Rev., **120**, 2014 (1960);
Pershan P. S., Phys. Rev., **130**, 919 (1963).
3. Shen Y. R., Phys. Rev., **133**, A511 (1964).
Roth L. M., Phys. Rev., **133**, A542 (1964).
Halpern J., Lax B., Nishina Y., Phys. Rev., **134**, A140 (1964).
4. Culshaw W., Kanneland J., Phys. Rev., **133**, A691 (1964); **145**, 257 (1966).
Anderson C. H., Weakliem H. A., Sabisky E. S., J. Chem. Phys., **143**, 223 (1966).
5. Stephen M. J., Molecular Physics, **1**, 301 (1958);
Stephens P. J., J. Chem. Phys., **43**, 4444 (1965);
Lin S. H., Bershon R., J. Chem. Phys., **44**, 3768 (1966).
6. Adler E., Phys. Rev., **134**, A728 (1964);
Nedoluha A., Phys. Rev., **139**, A1489 (1965);
Heer C. V., Graft R. D., Phys. Rev., **140**, A1088 (1965).

7. Hou S. L., Bloembergen N., Phys. Rev., **138**, A1218 (1965).
8. Van der Ziel J. P., Bloembergen N., Phys. Rev., **138**, A1287 (1965).
9. Van der Ziel J. P., Pershan P. S., Malmstrom L. D., Phys. Rev. Letters, **15**, 190 (1965); Pershan P. S., Van der Ziel J. P., Malmstrom L. D. Phys. Rev., **143**, 574 (1966).
10. Born M., *Optik*, J. Springer, Berlin, 1933.
11. Volkenshteyn M., *Molekularnaya Optika*, Moskva 1951.
12. Buckingham A. D., Pople J. A., Proc. Phys. Soc., **B69**, 1133 (1956).
13. Piekara A., Kielich S., J. Phys. Radium, **18**, 490 (1957); J. Chem. Phys. **20**, 1297 (1958).
14. Kielich S., Acta Phys. Polon., **22**, 65, 299 (1962); Fiz. Diel., **1**, 65 (1962).
15. Kielich S., Piekara A., Acta Phys. Polon., **18**, 439 (1959).
16. Kielich S., Proc. Phys. Soc., **86**, 709 (1965); Acta Phys. Polon., **29**, 875 (1966).
17. Kielich S., Acta Phys. Polon., **17**, 239 (1958).
18. Kirkwood J., J. Chem. Phys., **7**, 911 (1939).
19. Fröhlich H., *Theory of Dielectrics*, Oxford 1949.
20. Debye P., *Polare Molekeln*, Leipzig 1929.
Peterlin A., Stuart H., *Doppelbrechung Insbesondere Künstliche Doppelbrechung*, Leipzig 1943.
21. Kielich S., Acta Phys. Polon., **31**, 689 (1967).
22. Huber A., E. Physik Z., **27**, 619 (1926).
23. Van Vleck J. H., *The Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities*, Oxford University Press 1932.
24. Landau L. D., Lifshitz E. M., *Electrodynamics of Continuous Media*, New York 1960.
25. Kielich S., Acta Phys. Polon., **19**, 149, 573 (1960); Fiz. Diel., **2**, 3 (1964).
26. Kielich S., Molecular Physics, **6**, 49 (1963).
27. Kielich S., Acta Phys. Polon., **30**, 683 (1966).
28. Kielich S., Surma M., Fiz. Diel., **1**, 153 (1962).
29. Surma M., Acta Phys. Polon., **25**, 85 (1964).
30. Le Fèvre R. J. W., Murthy D. S. N., Australian J. Chem., **19**, 179 (1966).
31. Le Fèvre R. J. W., Williams P. H., Eckert J. M., Australian J. Chem. **18**, 1133 (1965).
32. Buckingham A. D., Prichard W. H., Whiffen D. H., Trans. Faraday Soc. **63**, 1057 (1967).
33. Buckingham A. A., Proc. Phys. Soc. **B70**, 753 (1957).
34. Kielich S., Physics Letters, **24A**, 435 (1967).
35. Piekara A., Chełkowski A., J. Physique, **26**, 97 (1965).
36. Kielich S., Physics Letters, **25A**, 517 (1967).
37. Kielich S., Acta Phys. Polon., **20**, 433 (1961).

S. KIELICH

LES EFFETS MAGNÉTO-OPTIQUES DANS LES GAZ, LES LIQUIDES ET LEURS MÉLANGES

Résumé

L'auteur donne une théorie semi-macroscopique des effets magnéto-optiques dans les systèmes isotropes denses ainsi que son interprétation microscopique en ayant recours aux méthodes statistiques classiques. On trouve que la variation non-linéaire du tenseur de perméabilité optique due à un champ magnétique intense constant H est donnée par l'équation:

$$\varepsilon_{\sigma\tau} - n^2 \delta_{\sigma\tau} = F \varepsilon_{\sigma\tau\nu} H_\nu + A \delta_{\sigma\tau} H^2 + C(3 H_\sigma H_\tau - \delta_{\sigma\tau} H^2),$$

où F est la constante de Faraday (4.20), C celle de Cotton-Mouton (4.22), et A une constante qui dépend, entre autres, de la magnétostriction. On considère, en plus, d'autres processus non-linéaires, comme l'anisotropie magnétique induite dans un milieu isotrope par un faisceau lumineux intense

(de laser), l'effet mixte magnéto-électrique, et des effets pareils magnéto-optiques. Par des méthodes statistiques classiques, on démontre que dans le cas de systèmes à plusieurs composants la constante de Faraday; la constante de Cotton-Mouton et les autres constantes magnéto-optiques peuvent être représentées sous la forme de séries de puissances par rapport aux fractions molaires où le premier coefficient du développement rend compte des propriétés additives du système parfait tandis que les autres coefficients correspondent aux déviations de la loi d'additivité dues à la présence de corrélations moléculaires radiales et angulaires. Dans le cadre de la théorie moléculaire des processus relaxationnels, on calcule aussi les variations de l'indice complexe de réfraction dans un champ magnétique oscillant intense ainsi que les variations de la perméabilité magnétique dans un champ électrique oscillant intense.

Institut de Physique
de l'Université A. Mickiewicz
Poznań, Pologne