

MACIEJ KOZIEROWSKI, STANISŁAW KIELICH

DWUHARMONICZNE ROZPRASZANIE ŚWIATŁA PRZEZ STATYSTYCZNIE NIEJEDNORODNE MIESZANINY

WSTĘP

Mija już prawie dziesięć lat od przeprowadzenia przez Terhune'a i innych [1] pierwszego udanego eksperymentu, w którym odkryto dwuharmoniczne elastyczne rozpraszanie światła w ośrodkach izotropowych. W ciągu tych lat, szeroko rozwinięto badania powyższego zjawiska [2 - 5]. Ostatnio odkryto w kryształach diamentu proces trójharmonicznego rozpraszania światła [6], którego podstawy teoretyczne są już także opracowane [7].

Równoległe powstało wiele prac teoretycznych rozpatrujących dwuharmoniczne rozpraszanie światła zarówno w przybliżeniu elektryczno-dipolowym [7 - 15], jak również elektryczno-kwadropolowym [17] i magnetyczno-dipolowym [18]. Badano integralne natężenie rozproszonego światła [8 - 12] oraz kształt linii widmowej, określając jej rotacyjną strukturę dla rozpraszania światła w gazach o molekułach typu bąka symetrycznego [13]. Dla cieczy, przebadano poszerzenie linii stosując model dyfuzji rotacyjnej [2, 15], przy czym w pracy [15] rozszerzono wyniki Macker'a [2] na przypadek molekuł typu bąka asymetrycznego.

Niniejsza praca jest pierwszą próbą ujęcia elektryczno-dipolowego elastycznego rozpraszania światła z podwójną częstością w gęstych roztworach molekularnych. Badanie odchylenia od addytywności molekularnych czynników rozpraszania, może dostarczyć znaczących informacji o wielomolekularnych funkcjach rozkładu opisujących oddziaływania molekuł różnego i tego samego rodzaju. Wieloskładnikowość ośrodka obniża symetrię obszaru bliskiego uporządkowania, co w efekcie prowadzi do pojawienia się dyskutowanego procesu, np. w atomowych roztworach, już przy dwójkowych korelacjach. W ośrodkach monoatomowych, dopiero oddziaływania wyższych rzędów są źródłem kooperatywnego dwuharmonicznego rozpraszania światła. Spektralna analiza dwuharmonicznego rozpraszania światła, szczególnie czułego nie tylko na symetrię indywidualnych molekuł, lecz także na symetrię statystycznego ich rozkładu, wydaje się ciekawą metodą badania dynamicznej struktury mieszanin, chwilowych asocjatyw silnie położeniowo i orientacyjnie skorelowanych molekuł.

W pracy przedstawiamy statystyczno-molekularny opis procesu, dający szereg informacji o różnych fenomenologicznych wielkościach odpowiedzialnych za zjawisko polaryzowalności molekuł, molekularnych momentach multipolowych i parametrach oddziaływań. Pokazano przy tym znaczne korzyści eksperymentalne w wyłuskaniu informacji, jakie niesie ze sobą stosowanie kołowej polaryzacji padającego światła.

OGÓLNA TEORIA

Rozważania prowadzimy dla makroskopowej próbki sferycznej o objętości V i liczbie molekuł $N = \sum_i N_i$, przy czym N_i jest liczbą molekuł i -tego rodzaju. Zakładamy, że wymiary liniowe molekuł, jak i odległości międzymolekularne są mniejsze niż długość fali padającego światła. Na próbkę pada intensywna wiązka światła lasera o częstotliwości ω , której wektor pola elektrycznego przyjmujemy w postaci:

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}_{pi}) = E_0 \cos(\omega t - \mathbf{k}_\omega \cdot \mathbf{r}_{pi}),$$

gdzie \mathbf{r}_{pi} wyznacza położenie p -tej molekuły i -tego składnika w układzie laboratoryjnym związanym z centrum objętości rozpraszającej.

W strefie falowej hermitowski tensor różniczkowego przekroju czynnego na dwuharmoniczne elastyczne rozpraszanie, zdefiniowany jako stosunek natężenia drugiej harmoniki rozproszonej w kąt bryłowy $d\Omega$, do natężenia światła padającego na ośrodek I , w elektryczno-dipolowym przybliżeniu dany jest wzorem [7, 16]:

$$\frac{d\sigma_{\sigma\tau}^{2\omega}}{d\Omega} = \frac{n_{2\omega} c}{8\pi} I^{-1} \sum_{ij} \left\langle \sum_{p=1}^{N_i} \sum_{q=1}^{N_j} \frac{\partial^2 m_\sigma^{2\omega(p)}}{\partial t^2} \left(\frac{\partial^2 m_\tau^{2\omega(q)}}{\partial t^2} \right)^* \cos(\Delta\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{pq}) \right\rangle_E. \quad (1)$$

$\partial^2 \mathbf{m}^{2\omega(p)}/\partial t^2$ jest drugą pochodną po czasie dwuharmonicznej składowej momentu dipolowego indukowanego w p -tej molekułce i -tego rodzaju, c – prędkością światła w próżni, zaś $n_{2\omega}$ – współczynnikiem załamania próbki dla światła o częstotliwości 2ω . Nawias $\langle \rangle_E$ oznacza średniowanie statystyczne w obecności zewnętrznego zaburzenia E . $|\mathbf{r}_{pq}| = |\mathbf{r}_p - \mathbf{r}_q|$ jest odległością między p -tą i q -tą molekułą.

Wektor $\Delta\mathbf{k}$ stanowi różnicę między wektorem falowym światła rozproszonego $\mathbf{k}_{2\omega}$ i podwojonym wektorem falowym światła padającego \mathbf{k}_ω . Przy założeniu, że rozproszone światło obserwujemy pod kątem ϑ do kierunku padania, $\angle(\mathbf{k}_\omega, \mathbf{k}_{2\omega}) = \vartheta$, wartość wektora $\Delta\mathbf{k}$ wynosi [9, 16]:

$$|\Delta\mathbf{k}| = \frac{2\omega}{c} \left[4n_\omega n_{2\omega} \sin^2 \frac{\vartheta}{2} + (n_{2\omega} - n_\omega)^2 \right]^{\frac{1}{2}}. \quad (2)$$

Z uwagi na hermitowskość tensora (1), jego część symetryczną i antysymetryczną możemy zapisać następująco:

$$\begin{aligned} \frac{d\sigma_{(\sigma\tau)}^{2\omega}}{d\Omega} &= \frac{1}{2} \left\{ \frac{d\sigma_{\sigma\tau}^{2\omega}}{d\Omega} + \left(\frac{d\sigma_{\sigma\tau}^{2\omega}}{d\Omega} \right)^* \right\}, \\ \frac{d\sigma_{[\sigma\tau]}^{2\omega}}{d\Omega} &= \frac{1}{2} \left\{ \frac{d\sigma_{\sigma\tau}^{2\omega}}{d\Omega} - \left(\frac{d\sigma_{\sigma\tau}^{2\omega}}{d\Omega} \right)^* \right\}. \end{aligned} \quad (3)$$

Wskaźniki $\sigma\tau$ w nawiasie $(\sigma\tau)$ oznaczają symetryzację tensora, zaś w nawiasie $[\sigma\tau]$ antysymetryzację. Gwiazdka we wzorach (1) - (3) oznacza wartość zespoloną sprzężoną. Antysymetryczna część tensora różniczkowego przekroju czynnego różna jest w ogólności od zera w przypadku padającego światła kołowo lub eliptycznie spolaryzowanego.

Przekrój czynny na rozproszenie składowej natężenia o polaryzacji wyznaczonej przez zespolony wersor \mathbf{n} ($\mathbf{n} \cdot \mathbf{n}^* = 1$), dany jest wzorem:

$$\frac{d\sigma_{nm}^{2\omega}}{d\Omega} = \frac{d\sigma_{\sigma\tau}^{2\omega}}{d\Omega} n_{\sigma}^* n_{\tau}, \quad (4)$$

przy czym wskaźniki mn nie oznaczają tutaj sumowania.

Korzystając z postaci momentu dipolowego indukowanego przy częstotliwości 2ω w p -tej molekułce zanurzonej w gęstym ośrodku [11, 14], z (3) wobec definicji (4) otrzymujemy:

$$\begin{aligned} \frac{d\sigma_{(nm)}^{2\omega}}{d\Omega} &= L_{2\omega} \sum_{ij} \left\langle \sum_{p=1}^{N_i} \sum_{q=1}^{N_j} \left(\frac{\partial^2 m_{\sigma}^{2\omega(pi)}}{\partial E_{\nu} \partial E_{\rho}} \right)_0 \left(\frac{\partial^2 m_{\tau}^{2\omega(qj)}}{\partial E_{\mu} \partial E_{\chi}} \right)_0^* \cos(\Delta \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{pq}) \times \right. \\ &\quad \left. \times n_{\sigma}^* n_{\tau} (e_{\nu} e_{\rho} e_{\mu}^* e_{\chi}^* + e_{\nu}^* e_{\rho}^* e_{\mu} e_{\chi}) \right\rangle_E, \\ \frac{d\sigma_{[nm]}^{2\omega}}{d\Omega} &= L_{2\omega} \sum_{ij} \left\langle \sum_{p=1}^{N_i} \sum_{q=1}^{N_j} \left(\frac{\partial^2 m_{\sigma}^{2\omega(pi)}}{\partial E_{\nu} \partial E_{\rho}} \right)_0 \left(\frac{\partial^2 m_{\tau}^{2\omega(qj)}}{\partial E_{\mu} \partial E_{\chi}} \right)_0^* \cos(\Delta \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{pq}) \times \right. \\ &\quad \left. \times n_{\sigma}^* n_{\tau} (e_{\nu} e_{\rho} e_{\mu}^* e_{\chi}^* - e_{\nu}^* e_{\rho}^* e_{\mu} e_{\chi}) \right\rangle_E. \quad (5) \end{aligned}$$

\mathbf{e} jest w ogólności zespolonym wersorem wyznaczającym polaryzację padającego światła: $\mathbf{E}_0 = E_0 \mathbf{e}$, $\mathbf{e} \cdot \mathbf{e}^* = 1$.

Przez

$$L_{2\omega} = \frac{n_{2\omega} n_{\omega}^{-2} \pi}{4c} \left(\frac{n_{2\omega}^2 + 2}{3} \right)^2 \left(\frac{n_{\omega}^2 + 2}{3} \right)^4 \left(\frac{2\omega}{c} \right)^4 I \quad (6)$$

oznaczono makroskopowy parametr, przy czym czynnik $[(n_{\omega}^2 + 2)/3]^4$ wynika z faktu, że amplituda makroskopowego pola elektrycznego próbki E_0^M różni się od amplitudy pola zewnętrznego, zaś $[(n_{2\omega}^2 + 2)/3]^2$, zgodnie z teorią Armstronga i innych [19], z nieliniowości źródła. $I = \frac{n_{\omega} c}{8\pi} (E_0^M)^2$ jest natężeniem padającego światła w ośrodku.

Wyrażenie

$$\left(\frac{\partial^2 m_{\sigma}^{2\omega(pi)}}{\partial E_{\nu} \partial E_{\rho}} \right)_0$$

przedstawia tensor różniczkowej, efektywnej hyperpolaryzowalności optycznej pierwszego rzędu p -tej molekułki i -tego rodzaju, zanurzonej w ośrodku. W ośrodkach gęstych na molekułkę działają, oprócz pola zewnętrznego, pola molekularne pochodzące w ogólności od pozostałych $\sum_i N_i - 1$ molekuł ośrodka. Są one sumą pól $\mathbf{F}_0^{(pi)}$ i $\mathbf{F}^{(pi)}$, gdzie $\mathbf{F}_0^{(pi)}$ jest polem molekularnym działającym na p -tą molekułkę nawet w nieobecności zewnętrznego

pola, zaś $F^{(pi)}$ – polem molekularnym pojawiającym się dodatkowo wraz z przyłożeniem zewnętrznego. Pole $F_0^{(pi)}$ pochodzi od trwałych momentów multipolowych, bądź jest polem dyspersyjnym Londona. Natomiast $F^{(pi)}$ to pole oddziaływań między indukowanymi w drobinach multipolami, przede wszystkim dipolami. Fluktuujące pola molekularne $F_0^{(pi)}$ są jednym źródłem parzystoharmonicznego elektrycznego rozpraszania dipolowego w cieczach składających się z centrosymetrycznych molekuł [5,20]. Jest to wtedy kooperatywne rozpraszanie na orientacyjnie i położeniowo skorelowanych molekułach.

Tensor efektywnej hyperpolaryzowalności, oznaczony dalej jako $\beta_{\sigma\tau}^{(pi)}$, dany jest wobec powyższego rozwinięciem:

$$\beta_{\sigma\tau}^{(pi)} = \{b_{\sigma\rho\mu}^{(pi)} + c_{\sigma\rho\mu\chi}^{(pi)} F_{0\chi}^{(pi)} + \dots\} \left(\delta_{\rho\tau} + \frac{\partial F_{\rho}^{(pi)}}{\partial E_{\tau}} \right) \left(\delta_{\mu\nu} + \frac{\partial F_{\mu}^{(pi)}}{\partial E_{\nu}} \right). \quad (7)$$

$b_{\sigma\tau}^{(pi)}$, $c_{\sigma\tau\nu\rho}^{(pi)}$ są tensorami hyperpolaryzowalności, odpowiednio rzędu pierwszego i drugiego, izolowanej molekuły. Poza pasmami absorpcji, tzn. gdy ośrodek jest przezroczysty zarówno dla światła o częstotliwości ω , jak i 2ω , dla molekuł optycznie nieaktywnych są one rzeczywiste i całkowicie symetryczne. Taki uproszczony przypadek będziemy w dalszym ciągu rozważali. Tensor efektywnej hyperpolaryzowalności jest jednak, z uwagi na dwa ostatnie czynniki we wzorze (7), symetryczny ma tylko parę wskaźników $\tau\nu$.

Pola molekularne mogą być obliczone metodą Yvon [21] – Kirkwooda [22] i dla układów wieloskładnikowych dane są wzorami [23]:

$$F_{\sigma}^{(pi)} = - \sum_j \sum_{q=1}^{N_j} a_{\sigma\tau}^{(qj)} T_{\tau\nu}^{(pq)} E_{\nu} + \sum_{jk} \sum_{q=1}^{N_j} \sum_{s=1}^{N_k} a_{\sigma\tau}^{(qj)} T_{\tau\nu}^{(pq)} a_{\nu\rho}^{(sk)} T_{\sigma\mu}^{(sq)} E_{\mu} - \dots, \quad (8)$$

$$F_{0\sigma}^{(pi)} = - \sum_j \sum_{q=1}^{N_j} \left\{ T_{\sigma\tau}^{(pq)} \mu_{\tau}^{(qj)} - \frac{1}{3} T_{\sigma\tau\nu}^{(pq)} \Theta_{\tau\nu}^{(qj)} + \frac{1}{15} T_{\sigma\tau\nu\rho}^{(pq)} \Omega_{\tau\nu\rho}^{(qj)} - \dots \right\}. \quad (9)$$

$a^{(pi)}$ oznacza tensor liniowej polaryzowalności optycznej izolowanej molekuły, a $\mu^{(pi)}$ jest trwałym, elektrycznym momentem dipolowym drobiny, $\Theta_{\sigma\tau}^{(pi)}$ tensorem momentu kwadrupolowego, zaś $\Omega_{\sigma\tau\nu}^{(pi)}$ – oktopolowego. Tensory $T_{\sigma\tau}^{(pq)}$, $T_{\sigma\tau\nu}^{(pq)}$ i $T_{\sigma\tau\nu\rho}^{(pq)}$ są tensorami dwójkowego oddziaływania molekuł p i q odpowiednio typu dipol–dipol, dipol–kwadrupol, kwadrupol–kwadrupol [24].

Powróćmy obecnie, po tych ogólnych uwagach, do wyrażen (5). Pierwszym krokiem, który musimy wykonać dla ośrodków izotropowych to przeprowadzenie średniowania z wagą statystyczną równą zeru po wszystkich możliwych orientacjach molekuł, lub równoważnego średniowania izotropowego po kierunkach pól elektrycznych działających na ośrodek. W efekcie otrzymujemy [14]:

$$\begin{aligned} \frac{d\sigma_{[nn]}^{2\omega}}{d\Omega} &= \frac{1}{105} L_{2\omega} \{ A^{2\omega} + B^{2\omega} |\mathbf{e} \cdot \mathbf{e}|^2 + C^{2\omega} [(\mathbf{n}^* \cdot \mathbf{e})(\mathbf{n} \cdot \mathbf{e}^*) + |\mathbf{n} \cdot \mathbf{e}|^2] + \\ &\quad + D^{2\omega} [(\mathbf{n}^* \cdot \mathbf{e})(\mathbf{n} \cdot \mathbf{e})(\mathbf{e} \cdot \mathbf{e})^* + (\mathbf{n} \cdot \mathbf{e})^*(\mathbf{n} \cdot \mathbf{e}^*)(\mathbf{e} \cdot \mathbf{e})] \}, \\ \frac{d\sigma_{[nn]}^{2\omega}}{d\Omega} &= \frac{1}{105} L_{2\omega} E^{2\omega} [(\mathbf{n}^* \cdot \mathbf{e})(\mathbf{n} \cdot \mathbf{e}^*) - |\mathbf{n} \cdot \mathbf{e}|^2]. \end{aligned} \quad (10)$$

$A^{2\omega} - E^{2\omega}$ określają molekularne czynniki rozpraszania odzwierciedlające naturalną symetrię molekuł poszczególnych składników, oraz w następnych, nieaddytywnych przybliżeniach, stan termodynamiczny mieszaniny. W przypadku całkowitej symetrii tensora efektywnej hyperpolaryzowalności $\beta_{\alpha\beta\gamma}^{(pi)}$, postać tych czynników jest następująca:

$$\begin{aligned}
 A_S^{2\omega} &= \sum_{ij} \left\langle \sum_{p=1}^{N_i} \sum_{q=1}^{N_j} \{5\beta_{\alpha\beta\gamma}^{(pi)} \beta_{\alpha\beta\gamma}^{(qj)} - 3\beta_{\alpha\beta\beta}^{(pi)} \beta_{\alpha\gamma\gamma}^{(qj)}\} \cos(\Delta\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{pq}) \right\rangle, \\
 B_S^{2\omega} &= \frac{1}{2} D_S^{2\omega} = \sum_{ij} \left\langle \sum_{p=1}^{N_i} \sum_{q=1}^{N_j} \{-\beta_{\alpha\beta\gamma}^{(pi)} \beta_{\alpha\beta\gamma}^{(qj)} + 2\beta_{\alpha\beta\beta}^{(pi)} \beta_{\alpha\gamma\gamma}^{(qj)}\} \cos(\Delta\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{pq}) \right\rangle, \\
 C_S^{2\omega} &= A_S^{2\omega} + 2B_S^{2\omega}, \\
 E_S^{2\omega} &= -A_S^{2\omega} + 2B_S^{2\omega}.
 \end{aligned} \tag{11}$$

Nawias $\langle \rangle$ oznacza teraz średniowanie statystyczne po oddziaływaniach molekuł.

Symetryczne czynniki rozpraszania, w świetle powyższych spostrzeżeń, dają pełny opis procesu w przypadku kiedy efekt rozpraszania na fluktuacjach pól molekularnych indukowanych dipoli jest zaniedbywalny. Jest to dokładnie spełnione dla silnie rozrzedzonych mieszanin gazowych. W mieszaninach cieczy, których molekuly charakteryzują się szczególnie dużymi wartościami stosunku hyperpolaryzowalności $c_{\alpha\beta\gamma\sigma}^{(pi)}/b_{\alpha\beta\gamma}^{(pi)}$ oraz znacznymi trwałymi momentami multipolowymi, fluktuacje te mogą być także z powodzeniem zaniedbane. W przeciwnym razie, tensor efektywnej hyperpolaryzowalności jest symetryczny na parę ostatnich wskaźników i do wyrażeń (11) musimy dodać jeszcze niesymetryczne składowe czynniki rozpraszania $A_{NS}^{2\omega} - E_{NS}^{2\omega}$, mianowicie:

$$\begin{aligned}
 A_{NS}^{2\omega} &= -\frac{2}{3} C_{NS}^{2\omega} = \sum_{ij} \left\langle \sum_{p=1}^{N_i} \sum_{q=1}^{N_j} \{6\beta_{\alpha\beta\gamma}^{(pi)} (\beta_{\alpha\beta\gamma}^{(qj)} - \beta_{\beta\alpha\gamma}^{(qj)}) + (3\beta_{\beta\beta\alpha}^{(pi)} - \beta_{\alpha\beta\beta}^{(pi)}) (\beta_{\alpha\gamma\gamma}^{(qj)} - \beta_{\gamma\gamma\alpha}^{(qj)}) + \right. \\
 &\quad \left. + (\beta_{\alpha\beta\beta}^{(pi)} - \beta_{\beta\beta\alpha}^{(pi)}) (3\beta_{\gamma\gamma\alpha}^{(qj)} - \beta_{\alpha\gamma\gamma}^{(qj)})\} \cos(\Delta\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{pq}) \right\rangle, \\
 B_{NS}^{2\omega} &= -\frac{2}{3} D_{NS}^{2\omega} = -\sum_{ij} \left\langle \sum_{p=1}^{N_i} \sum_{q=1}^{N_j} \{4\beta_{\alpha\beta\gamma}^{(pi)} (\beta_{\alpha\beta\gamma}^{(qj)} - \beta_{\beta\alpha\gamma}^{(qj)}) + (2\beta_{\beta\beta\alpha}^{(pi)} - 3\beta_{\alpha\beta\beta}^{(pi)}) (\beta_{\alpha\gamma\gamma}^{(qj)} - \beta_{\gamma\gamma\alpha}^{(qj)}) + \right. \\
 &\quad \left. + (\beta_{\alpha\beta\beta}^{(pi)} - \beta_{\beta\beta\alpha}^{(pi)}) (2\beta_{\gamma\gamma\alpha}^{(qj)} - 3\beta_{\alpha\gamma\gamma}^{(qj)})\} \cos(\Delta\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{pq}) \right\rangle, \\
 E_{NS}^{2\omega} &= 7 \sum_{ij} \left\langle \sum_{p=1}^{N_i} \sum_{q=1}^{N_j} \{\beta_{\alpha\beta\gamma}^{(pi)} (\beta_{\alpha\beta\gamma}^{(qj)} - \beta_{\beta\alpha\gamma}^{(qj)}) - \beta_{\alpha\beta\beta}^{(pi)} \beta_{\alpha\gamma\gamma}^{(qj)} + \beta_{\beta\beta\alpha}^{(pi)} \beta_{\gamma\gamma\alpha}^{(qj)}\} \cos(\Delta\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{pq}) \right\rangle.
 \end{aligned} \tag{12}$$

STOPIEŃ DEPOLARYZACJI I STOPIEŃ ODWRÓCENIA

Światło rozproszone badamy w płaszczyźnie yz , zwanej płaszczyzną obserwacji. Padające światło rozchodzi się wzdłuż osi z , a rozproszone pod kątem ϑ do tej osi. Niech dalej ψ i φ oznaczają odpowiednio kąty, jakie tworzą wektory pól elektrycznych światła padającego i rozproszonego z płaszczyzną obserwacji, zaś Δ i δ przesunięcie fazowe składowych horyzontalnych tych pól.

Wtedy, najogólniej możemy zapisać [14]:

$$\mathbf{e} = \mathbf{x} \sin \psi + \mathbf{y} \cos \psi e^{i\Delta}, \quad (13)$$

$$\mathbf{n} = \mathbf{x} \sin \varphi + (\mathbf{y} \cos \varphi \cos \vartheta - \mathbf{z} \cos \varphi \sin \vartheta) e^{i\delta}. \quad (14)$$

Padające światło będzie liniowo spolaryzowane, dowolnie w stosunku do płaszczyzny obserwacji, np. przy $\Delta = 0$. Polaryzację kołową tego światła mamy przy $\psi = \pi/4$ i $\Delta = \pm \pi/2$, przy czym wybieramy znak (+) dla światła spolaryzowanego kołowo w prawo, znak (-) - w lewo. Polaryzację eliptyczną otrzymujemy przy $\Delta = \pm \pi/2$ oraz wartościach ψ różnych od zera i $\pi/4$, a osie elipsy będą pokrywały się z osiami x i y .

Z (4), przy (13) - (14) oraz (11) - (12) mamy:

$$\begin{aligned} \frac{d\sigma_{(m)}^{2\omega}}{d\Omega} = & \frac{1}{105} L_{2\omega} \{ A_S^{2\omega} + A_{NS}^{2\omega} + (B_S^{2\omega} + B_{NS}^{2\omega}) (\sin^4 \psi + \cos^4 \psi + 2 \sin^2 \psi \cos^2 \psi \cos 2\Delta + \\ & + (A_S^{2\omega} + 2B_S^{2\omega} - \frac{3}{2}A_{NS}^{2\omega}) (2 \sin^2 \psi \sin^2 \varphi + 2 \cos^2 \psi \cos^2 \varphi \cos^2 \vartheta + \\ & + \sin 2\psi \sin 2\varphi \cos \vartheta \cos \Delta \cos \delta) + (2B_S^{2\omega} - \frac{3}{2}B_{NS}^{2\omega}) [2 \sin^2 \psi \sin^2 \varphi (\sin^2 \psi + \\ & + \cos^2 \psi \cos 2\Delta) + 2 \cos^2 \psi \cos^2 \varphi \cos^2 \vartheta (\cos^2 \psi + \sin^2 \psi \cos 2\Delta) + \\ & + \sin 2\psi \sin 2\varphi \cos \vartheta \cos \Delta \cos \delta] \}, \end{aligned} \quad (15)$$

$$\frac{d\sigma_{[m]}^{2\omega}}{d\Omega} = \frac{1}{105} L_{2\omega} \{ -A_S^{2\omega} + 2B_S^{2\omega} + E_{NS}^{2\omega} \} \sin 2\psi \sin 2\varphi \cos \vartheta \sin \Delta \sin \delta. \quad (16)$$

Stopień depolaryzacji dany jest stosunkiem mniejszej do większej z wartości głównych tensora przekroju czynnego. Przy wybranej konfiguracji, jedna z osi głównych leży w płaszczyźnie $yz - \varphi = 0$, druga jest do niej prostopadła $-\varphi = \pi/2$. Przy tym, światło padające spolaryzowane liniowo, musi być horyzontalnie spolaryzowane $\psi = 0$ lub wertykalnie $\psi = \pi/2$. Wiąże się to z faktem, że jedna z osi głównych tensora przekroju czynnego leży wtedy w płaszczyźnie wyznaczonej przez \mathbf{k}_ω i \mathbf{e} , druga jest do tej płaszczyzny prostopadła. Wartości główne antysymetrycznego tensora (16) oczywiście znikają. Z (15) otrzymujemy więc:

(I) dla światła liniowo spolaryzowanego:

$$\frac{d\sigma^{2\omega}}{d\Omega} (\psi = \pi/2, \varphi = \pi/2) = \frac{1}{105} L_{2\omega} \{ 3A_S^{2\omega} + 9B_S^{2\omega} - 2A_{NS}^{2\omega} - 2B_{NS}^{2\omega} \},$$

$$\begin{aligned} \frac{d\sigma^{2\omega}}{d\Omega} (\psi = 0, \varphi = 0) = & \frac{1}{105} L_{2\omega} \{ A_S^{2\omega} + B_S^{2\omega} + A_{NS}^{2\omega} + B_{NS}^{2\omega} + (2A_S^{2\omega} + 6B_S^{2\omega} - 3A_{NS}^{2\omega} + \\ & - 3B_{NS}^{2\omega}) \cos^2 \vartheta \}, \end{aligned}$$

$$\frac{d\sigma^{2\omega}}{d\Omega} (\psi = 0, \varphi = \pi/2) = \frac{d\sigma^{2\omega}}{d\Omega} (\psi = \pi/2, \varphi = 0) = \frac{d\sigma^{2\omega}}{d\Omega} (\psi = 0, \varphi = 0, \vartheta = \pi/2), \quad (17)$$

gdzie w ostatnim wzorze (17) założyliśmy, że natężenie światła padającego $I(\psi = 0) = I(\psi = \pi/2)$.

Depolaryzacja rozproszonego światła wynosi:

$$D_v^{2\omega} = \frac{\frac{d\sigma^{2\omega}}{d\Omega}(\psi=\pi/2, \varphi=0)}{\frac{d\sigma^{2\omega}}{d\Omega}(\psi=\pi/2, \varphi=\pi/2)} = \frac{A_S^{2\omega} + B_S^{2\omega} + A_{NS}^{2\omega} + B_{NS}^{2\omega}}{3A_S^{2\omega} + 9B_S^{2\omega} - 2A_{NS}^{2\omega} - 2B_{NS}^{2\omega}},$$

$$D_h^{2\omega}(\vartheta) = \frac{\frac{d\sigma^{2\omega}}{d\Omega}(\psi=0, \varphi=\pi/2)}{\frac{d\sigma^{2\omega}}{d\Omega}(\psi=0, \varphi=0)} =$$

$$= \frac{A_S^{2\omega} + B_S^{2\omega} + A_{NS}^{2\omega} + B_{NS}^{2\omega}}{A_S^{2\omega} + B_S^{2\omega} + A_{NS}^{2\omega} + B_{NS}^{2\omega} + (2A_S^{2\omega} + 6B_S^{2\omega} - 3A_{NS}^{2\omega} - 3B_{NS}^{2\omega}) \cos^2 \vartheta}. \quad (18)$$

Znaki v i h oznaczają, że padające światło spolaryzowane jest wertykalnie lub horyzontalnie w stosunku do płaszczyzny obserwacji. Przy horyzontalnie spolaryzowanym świetle padającym, światło rozproszone w płaszczyźnie obserwacji pod kątem $\vartheta = \pi/2$ jest naturalne: $D_h^{2\omega}(\pi/2) = 1$. Z równań (18) wynika następująca relacja między stopniami depolaryzacji [14]:

$$D_h^{2\omega}(\vartheta) = \frac{D_v^{2\omega}}{D_v^{2\omega} + (1 - D_v^{2\omega}) \cos^2 \vartheta}, \quad (19)$$

która jest niezależna od rodzaju mieszaniny i stopnia jej zagęszczenia. Badanie tego związku może więc służyć jedynie weryfikacji proponowanego modelu rozpraszania światła w mieszaninach.

(II) dla światła padającego kołowo spolaryzowanego:

$$\frac{d\sigma^{2\omega}}{d\Omega}(\psi=\pi/4, \Delta = \pm\pi/2, \varphi=0) = \frac{1}{105} L_{2\omega} \{ A_S^{2\omega} + A_{NS}^{2\omega} + (A_S^{2\omega} + 2B_S^{2\omega} - \frac{3}{2}A_{NS}^{2\omega}) \cos^2 \vartheta \}$$

$$\frac{d\sigma^{2\omega}}{d\Omega}(\psi=\pi/4, \Delta = \pm\pi/2, \varphi=\pi/2) = \frac{d\sigma^{2\omega}}{d\Omega}(\psi=\pi/4, \Delta = \pm\pi/2, \varphi=0, \vartheta=0). \quad (20)$$

Z powyższego otrzymujemy:

$$D_k^{2\omega}(\vartheta) = \frac{\frac{d\sigma^{2\omega}}{d\Omega}(\psi=\pi/4, \Delta = \pm\pi/2, \varphi=0)}{\frac{d\sigma^{2\omega}}{d\Omega}(\psi=\pi/4, \Delta = \pm\pi/2, \varphi=\pi/2)} =$$

$$= \frac{2A_S^{2\omega} + 2A_{NS}^{2\omega} + (2A_S^{2\omega} + 4B_S^{2\omega} - 3A_{NS}^{2\omega}) \cos^2 \vartheta}{4A_S^{2\omega} + 4B_S^{2\omega} - A_{NS}^{2\omega}}, \quad (21)$$

gdzie k oznacza, że padające światło jest kołowo spolaryzowane. Z (21) mamy dalej, że $D_k^{2\omega}(0) = 1$ co oznacza, że światło rozproszone pod kątem $\vartheta = 0$ jest naturalne. W szcze-

gólności z (21) wynika także

$$D_k^{2\omega}(\vartheta=\pi/2)=2\frac{A_S^{2\omega}+A_{NS}^{2\omega}}{4A_S^{2\omega}+4B_S^{2\omega}-A_{NS}^{2\omega}} \quad (22)$$

Innym parametrem, którym możemy w tym przypadku charakteryzować rozproszone światło, jest stopień odwrócenia [25]. Zdefiniowany jest on jako stosunek przekroju czynnego na rozproszenie światła o polaryzacji kołowej przeciwnej do światła padającego, do przekroju czynnego na rozproszenie światła o polaryzacji zgodnej z polaryzacją światła padającego:

$$R^{2\omega}(\vartheta)=\frac{\frac{d\sigma^{2\omega}}{d\Omega}(\psi=\pi/4, \Delta=\pm\pi/2, \varphi=\pi/4, \delta=\mp\pi/2)}{\frac{d\sigma^{2\omega}}{d\Omega}(\psi=\pi/4, \Delta=\pm\pi/2, \varphi=\pi/4, \delta=\pm\pi/2)} \quad (23)$$

Nie znika przy tym część antysymetryczna przekroju czynnego (16).

Z (23) oraz (15) - (16) obliczamy:

$$R^{2\omega}(\vartheta)=\frac{6A_S^{2\omega}+4B_S^{2\omega}+A_{NS}^{2\omega}-4(-A_S^{2\omega}+2B_S^{2\omega}+E_{NS}^{2\omega})\cos\vartheta+(2A_S^{2\omega}+4B_S^{2\omega}-3A_{NS}^{2\omega})\cos^2\vartheta}{6A_S^{2\omega}+4B_S^{2\omega}+A_{NS}^{2\omega}+4(-A_S^{2\omega}+2B_S^{2\omega}+E_{NS}^{2\omega})\cos\vartheta+(2A_S^{2\omega}+4B_S^{2\omega}-3A_{NS}^{2\omega})\cos^2\vartheta} \quad (24)$$

i niezależnie od mieszaniny $R^{2\omega}(\pi/2)=1$.

Z kolei dla kąta rozproszenia $\vartheta=0$, z (24) mamy:

$$R^{2\omega}(0)=\frac{6A_S^{2\omega}-A_{NS}^{2\omega}-2E_{NS}^{2\omega}}{2A_S^{2\omega}+8B_S^{2\omega}-A_{NS}^{2\omega}+2E_{NS}^{2\omega}} \quad (25)$$

Ze wzorów (18), (22) oraz (25) (przy niesymetrycznych czynnikach równych zero) znajdujemy następujące proste relacje, mianowicie [14]:

$${}_S D_k^{2\omega}\left(\frac{\pi}{2}\right)=\frac{9{}_S D_v^{2\omega}-1}{12{}_S D_v^{2\omega}}, \quad (26)$$

$${}_S R^{2\omega}(0)=\frac{9{}_S D_v^{2\omega}-1}{1-{}_S D_v^{2\omega}}, \quad (27)$$

$${}_S R^{2\omega}(0)=\frac{3{}_S D_k^{2\omega}\left(\frac{\pi}{2}\right)}{2-3{}_S D_k^{2\omega}\left(\frac{\pi}{2}\right)}. \quad (28)$$

Powinny być one ściśle spełnione dla mieszanin o nieoddziaływających molekułach, ewentualnie także dla gęstych mieszanin, dla których rozpraszanie na fluktuacjach pól molekularnych indukowanych dipoli nie odgrywa roli. W przeciwnym przypadku, z eksperymentalnych wartości stopni depolaryzacji i stopnia odwrócenia oraz wzorów (21) - (25) można prosto oszacować parametry oddziaływań molekuł zarówno tego samego, jak i różnego rodzaju.

Tak więc stosowanie kołowej polaryzacji światła padającego, przy badaniu dwuharmonicznego rozpraszania, pozwala wyciągnąć natychmiastowe wnioski co do roli fluktuacji pól indukowanych dipoli w dyskutowanym zjawisku.

Zakres zmienności wartości stopni depolaryzacji i stopnia odwrócenia jest następujący:

$$\begin{aligned} \frac{1}{9} &\leq {}_S D_v^{2\omega} \leq \frac{2}{3}, \\ 0 &\leq {}_S D_k^{2\omega}(\pi/2) \leq \frac{5}{8}, \\ 0 &\leq {}_S R^{2\omega}(0) \leq 15. \end{aligned} \quad (29)$$

Dolne granice obowiązują dla dwuharmonicznego kooperatywnego rozpraszania światła w układach atomowych. Majoranty tych wielkości otrzymuje się dla rozpraszania w mieszaninach silnie rozrzedzonych gazów o molekułach tetraedrycznych, bowiem $\beta_{\alpha\beta\beta}^{(pi)} = 0$ i $A_S^{2\omega} = -5B_S^{2\omega}$. Przedziały zmienności (29) pokrywają się z wcześniej wyprowadzonymi [14, 16] dla jednoskładnikowych ośrodków.

ANALIZA MOLEKULARNYCH CZYNNIKÓW ROZPRASZANIA

Przeanalizujemy najpierw sytuację gdy działanie pól molekularnych $F^{(pi)}$ (8) i $F_0^{(pi)}$ (9) można pominąć. W grę wchodzi więc gazowe mieszaniny o niecentrosymetrycznych molekułach. Wtedy z (7)

$$\beta_{\alpha\beta\gamma}^{(pi)} = b_{\alpha\beta\gamma}^{(pi)}, \quad (30)$$

tj. tensor efektywnej hyperpolaryzowalności pokrywa się z tensorem hyperpolaryzowalności izolowanej molekuly, który ma różne od zera składowe właśnie dla niecentrosymetrycznych molekuł. Mamy przy tym

$$A_{NS}^{2\omega} = B_{NS}^{2\omega} = C_{NS}^{2\omega} = D_{NS}^{2\omega} = E_{NS}^{2\omega} = 0.$$

Z (11) przy (30), przez standardowe metody mechaniki statystycznej [26, 27] otrzymujemy:

$$\begin{aligned} A_S^{2\omega} &= N \sum_{ij} (5b_{\alpha\beta\gamma}^{(i)} b_{\alpha\beta\gamma}^{(j)} - 3b_{\alpha\beta\beta}^{(i)} b_{\alpha\gamma\gamma}^{(j)}) \{x_i \delta_{ij} + x_i x_j J_{A1}^{(ij)}\}, \\ B_S^{2\omega} &= N \sum_{ij} (-b_{\alpha\beta\gamma}^{(i)} b_{\alpha\beta\gamma}^{(j)} + 2b_{\alpha\beta\beta}^{(i)} b_{\alpha\gamma\gamma}^{(j)}) \{x_i \delta_{ij} + x_i x_j J_{A2}^{(ij)}\}, \end{aligned} \quad (31)$$

gdzie x_i jest ułamkiem molowym, $J_{A1}^{(ij)}$ oraz $J_{A2}^{(ij)}$ są parametrami kątowych korelacji molekuł i mają postać:

$$\begin{aligned} J_{A1}^{(ij)} &= \frac{\rho}{V} \frac{\iint \{5b_{\alpha\beta\gamma}^{(pi)} b_{\alpha\beta\gamma}^{(aj)} - 3b_{\alpha\beta\beta}^{(pi)} b_{\alpha\gamma\gamma}^{(aj)}\} \cos(\Delta \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{pq}) g_{ij}^{(2)}(\tau_p, \tau_q) d\tau_p d\tau_q}{5b_{\alpha\beta\gamma}^{(i)} b_{\alpha\beta\gamma}^{(j)} - 3b_{\alpha\beta\beta}^{(i)} b_{\alpha\gamma\gamma}^{(j)}}, \\ J_{A2}^{(ij)} &= \frac{\rho}{V} \frac{\iint \{-b_{\alpha\beta\gamma}^{(pi)} b_{\alpha\beta\gamma}^{(aj)} + 2b_{\alpha\beta\beta}^{(pi)} b_{\alpha\gamma\gamma}^{(aj)}\} \cos(\Delta \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{pq}) g_{ij}^{(2)}(\tau_p, \tau_q) d\tau_p d\tau_q}{-b_{\alpha\beta\gamma}^{(i)} b_{\alpha\beta\gamma}^{(j)} + 2b_{\alpha\beta\beta}^{(i)} b_{\alpha\gamma\gamma}^{(j)}}. \end{aligned} \quad (32)$$

ρ oznacza liczbę gęstości molekuł $\rho = N/V$, zaś $g_{ij}^{(2)}(\tau_p, \tau_q)$ jest dwójkową funkcją korelacji p -tej molekuly i -tego składnika i q -tej - j -ego składnika, znajdujących się w kon-

figuracji τ_p i τ_q . Wyrażenie $\rho^2 g_{ij}^{(2)}(\tau_p, \tau_q) d\tau_p d\tau_q$ określa prawdopodobieństwo znalezienia molekuł p i q w elementach $dr_p dr_q$ i $d\omega_p d\omega_q$ przy położeniach r_p i r_q oraz orientacjach ω_p i ω_q . Dla cieczy, funkcja ta zależy tylko od wzajemnej konfiguracji molekuł.

Wyrażenia (31) możemy również formalnie zapisać w formie:

$$\begin{aligned} A_S^{2\omega} &= \sum_i x_i A_S^{2\omega(i)} + \sum_{ij} x_i x_j A_S^{2\omega(ij)}, \\ B_S^{2\omega} &= \sum_i x_i B_S^{2\omega(i)} + \sum_{ij} x_i x_j B_S^{2\omega(ij)}, \end{aligned} \quad (33)$$

gdzie czynniki

$$\begin{aligned} A_S^{2\omega(i)} &= N(5b_{\alpha\beta\gamma}^{(i)} b_{\alpha\beta\gamma}^{(i)} - 3b_{\alpha\beta\beta}^{(i)} b_{\alpha\gamma\gamma}^{(i)}), \\ B_S^{2\omega(i)} &= N(-b_{\alpha\beta\gamma}^{(i)} b_{\alpha\beta\gamma}^{(i)} + 2b_{\alpha\beta\beta}^{(i)} b_{\alpha\gamma\gamma}^{(i)}). \end{aligned} \quad (34)$$

odzwierciedlają tylko naturalną symetrię molekuł mieszaniny, czyli własności idealnej mieszaniny o nieoddziałujących molekułach. Czynniki te opisują addytywne, niezależne rozpraszanie różnych składników mieszaniny. Natomiast

$$\begin{aligned} A_S^{2\omega(ij)} &= N(5b_{\alpha\beta\gamma}^{(i)} b_{\alpha\beta\gamma}^{(j)} - 3b_{\alpha\beta\beta}^{(i)} b_{\alpha\gamma\gamma}^{(j)}) J_{A1}^{(ij)}, \\ B_S^{2\omega(ij)} &= N(-b_{\alpha\beta\gamma}^{(i)} b_{\alpha\beta\gamma}^{(j)} + 2b_{\alpha\beta\beta}^{(i)} b_{\alpha\gamma\gamma}^{(j)}) J_{A2}^{(ij)}, \end{aligned} \quad (35)$$

opisują rozpraszanie w rzeczywistych gazowych mieszaninach, i stanowią pierwsze odstępstwo od addytywności.

GAZOWE MIESZANINY O MOLEKUŁACH TETRAEDRYCZNYCH

Dla molekuł tetraedrycznych tensor $b_{\alpha\beta\gamma}^{(pi)}$ ma postać [11]:

$$\begin{aligned} b_{\alpha\beta\gamma}^{(pi)} &= b_{123}^{(pi)} [i_{\alpha}^{(pi)} (j_{\beta}^{(pi)} k_{\gamma}^{(pi)} + k_{\beta}^{(pi)} j_{\gamma}^{(pi)}) + j_{\alpha}^{(pi)} (i_{\beta}^{(pi)} k_{\gamma}^{(pi)} + k_{\beta}^{(pi)} i_{\gamma}^{(pi)}) + \\ &+ k_{\alpha}^{(pi)} (i_{\beta}^{(pi)} j_{\gamma}^{(pi)} + j_{\beta}^{(pi)} i_{\gamma}^{(pi)})], \end{aligned} \quad (36)$$

gdzie i, j, k są wersorami wzdłuż osi 1, 2, 3 molekularnego układu współrzędnych związanego z p -tą molekułą. Z (36) wynika natychmiast $b_{\alpha\beta\beta}^{(pi)} = 0$. Z (32) przy (34) - (36) mamy:

$$A_S^{2\omega} = -5B_S^{2\omega} = 30N \left\{ \sum_i x_i b_{123}^{2(i)} + \sum_{ij} x_i x_j b_{123}^{(i)} b_{123}^{(j)} J_A^{(ij)} \right\}, \quad (37)$$

gdzie $J_{A1}^{(ij)} = J_{A2}^{(ij)} = J_A^{(ij)}$ [14].

Przykładowo, z (18) otrzymujemy wcześniej wspomnianą wartość $D_v^{2\omega} = \frac{2}{3}$. Tak więc nieaddytywność molekularnych czynników rozpraszania, wynikająca tutaj z rozpraszania na fluktuacjach orientacji molekuł, nie zmienia wartości stopnia depolaryzacji $D_v^{2\omega}$, jak również $D_k^{2\omega}(\vartheta)$ i $R^{2\omega}(\vartheta)$ otrzymanych dla czystych składników o tetraedrycznych molekułach [28].

CIĘKŁE MIESZANINY O MOLEKUŁACH TETRAEDRYCZNYCH

Wcześniejsze obliczenia [14, 16] pokazały, że fluktuacje pól molekularnych indukowanych dipoli zachodzące w takich czystych cieczach, nie odgrywają większej roli w procesie dwuharmonicznego rozpraszania światła. Z tego też względu możemy ograniczyć

się do rozważenia tylko symetrycznych czynników rozpraszania $A_S^{2\omega}$ i $B_S^{2\omega}$, w których także zaniedbujemy efekty redystrybucji, a które całkowicie opisują rozpraszanie na fluktuacjach pól molekularnych trwałych multipoli. Molekuły tetraedryczne posiadają najniższy moment oktopolowy, i z (9)

$$F_{0\alpha}^{(pi)} = -\frac{1}{15} \sum_j \sum_{q \neq p}^{N_j} T_{\alpha\beta\gamma\delta}^{(pq)} \Omega_{\beta\gamma\delta}^{(qj)}. \quad (38)$$

Pole dyspersyjne Londona może tu być zaniedbane.

W ten sposób z (7), przy pominięciu pierwszego członu już uwzględnianego w wyrażeniach (37), mamy:

$$\beta_{\alpha\beta\gamma}^{(pi)} = -\frac{1}{15} c_{\alpha\beta\gamma\delta}^{(pi)} \sum_j \sum_{q \neq p}^{N_j} T_{\delta\epsilon\eta\lambda}^{(pq)} \Omega_{\epsilon\eta\lambda}^{(qj)}. \quad (39)$$

W przybliżeniu tensor $c_{\alpha\beta\gamma\delta}^{(pi)}$ możemy przyjąć jako izotropowy

$$c_{\alpha\beta\gamma\delta}^{(pi)} = \frac{1}{3} c_{pi} \sigma_{\alpha\beta\gamma\delta}, \quad (40)$$

gdzie $\sigma_{\alpha\beta\gamma\delta} = \delta_{\alpha\beta} \delta_{\gamma\delta} + \delta_{\alpha\gamma} \delta_{\beta\delta} + \delta_{\alpha\delta} \delta_{\beta\gamma}$, a $\delta_{\alpha\beta}$ jest deltą Kroneckera. Z (39) otrzymujemy tensor $\beta_{\alpha\beta\beta}^{(pi)}$ różny od zera, mianowicie:

$$\beta_{\alpha\beta\beta}^{(pi)} = -\frac{1}{9} c_{pi} \sum_j \sum_{q \neq p}^{N_j} T_{\alpha\epsilon\eta\lambda}^{(pq)} \Omega_{\epsilon\eta\lambda}^{(qj)}. \quad (41)$$

Podstawiając (39) i (41) do wzorów (11), przy ograniczeniu się do dwójkowych oddziaływań i po uśrednieniu na wszystkie możliwe orientacje molekuł, otrzymujemy w tym przybliżeniu:

$$A_S^{2\omega(ij)} = 0, \quad B_S^{2\omega(ij)} = \frac{56}{3} N (c_i^2 \Omega_{123}^{2(j)} + c_j^2 \Omega_{123}^{2(i)}) R_{10}^{(ij)}, \quad (42)$$

przy czym skorzystano tu z postaci momentu oktopolowego analogicznej do wzoru (36), zaś parametr $R_{10}^{(ij)}$ dany jest z ogólnego wzoru dla $R_n^{(ij)}$, przy $n=10$:

$$R_n^{(ij)} = 4\pi\rho \int r_{pq}^{-n+2} g_{ij}^{(2)}(r_{pq}) dr_{pq}. \quad (43)$$

Założenie, że korelacje orientacji molekuł są słabe, jest pewnym przybliżeniem. Aproksymacja taka jest jednak o tyle uzasadniona, że kształt tych molekuł jest na tyle symetryczny, że w zasadzie każda ich orientacja jest jednakowo prawdopodobna.

Kładąc więc w (37) również $J_A^{(ij)} = 0$, z (37) i (42) otrzymujemy:

$$\left. \begin{aligned} A_S^{2\omega} &= 30N \sum_i x_i b_{123}^{2(i)}, \\ B_S^{2\omega} &= 2N \left\{ -3 \sum_i x_i b_{123}^{2(i)} + \frac{28}{3} \sum_{ij} x_i x_j (c_i^2 \Omega_{123}^{2(j)} + c_j^2 \Omega_{123}^{2(i)}) R_{10}^{(ij)} \right\}. \end{aligned} \right\} \quad (44)$$

Z (44), (18) obliczamy:

$${}_s D_v^{2\omega} = \frac{2}{3} \frac{1 + \frac{7}{9} \frac{\sum_{ij} x_i x_j (c_i^2 \Omega_{123}^{2(j)} + c_j^2 \Omega_{123}^{2(i)}) R_{10}^{(ij)}}{\sum_i x_i b_{123}^{2(i)}}}{1 + \frac{14}{3} \frac{\sum_{ij} x_i x_j (c_i^2 \Omega_{123}^{2(j)} + c_j^2 \Omega_{123}^{2(i)}) R_{10}^{(ij)}}{\sum_i x_i b_{123}^{2(i)}}}, \quad (45)$$

a związki (26) - (28) są nadal spełnione.

Tak więc dopiero nieaddytywność molekularnych czynników rozpraszania wynikająca z fluktuacji pól molekularnych oktopoli, powoduje zmianę wartości stopni depolaryzacji i stopnia odwrócenia w stosunku do wartości otrzymanych dla gazowych mieszanin o tetraedrycznych molekułach.

GEŚTE MIESZANINY ATOMOWE

Dwuharmoniczne rozpraszanie światła zachodzi w tych mieszaninach tylko na fluktuacjach pól molekularnych. Proces redystrybucji molekularnej wnosi jednak niewielką poprawkę. Tensor efektywnej hyperpolaryzowalności może być z (7) zapisany:

$$\beta_{\alpha\beta\gamma}^{(pi)} = \frac{1}{3} c_{pi} F_{0\delta}^{(pi)} \sigma_{\alpha\beta\gamma\delta}, \quad (46)$$

gdzie $F_0^{(pi)}$ jest polem dyspersyjnym Londona. Pole to, możemy ogólnie zapisać:

$$F_0^{(pi)} = \sum_{\substack{q=1 \\ q \neq p}}^{N_j} F_0^{(pi, qj)}. \quad (47)$$

Z (11) mamy wtedy:

$$A_S^{2\omega} = 0, \\ B_S^{2\omega} = \frac{35}{9} \sum_{ijkl} \left\langle \sum_{p=1}^{N_i} \sum_{q=1}^{N_j} \sum_{\substack{r=1 \\ r \neq p}}^{N_k} \sum_{\substack{s=1 \\ s \neq q}}^{N_l} c_{pi} c_{qj} F_0^{(pi, rk)} \cdot F_0^{(qj, sl)} \cos(\Delta \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{pq}) \right\rangle. \quad (48)$$

Otrzymujemy stąd dla atomów, że nawet w granicznym przypadku $\Delta \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{pq} \rightarrow 0$, czynnik ten jest różny od zera już przy dwójkowych oddziaływaniach:

$$B_S^{2\omega} = \frac{35}{9} \sum_{i \neq j} \left\langle \sum_{p=1}^{N_i} \sum_{\substack{q=1 \\ q \neq p}}^{N_j} c_i c_j F_0^{(pi, qj)} \cdot F_0^{(qj, pi)} + c_i^2 F_0^{(pi, qj)} \cdot F_0^{(pi, qj)} \right\rangle. \quad (49)$$

Sumowanie po $i \neq j$ pojawia się tutaj dlatego, że w monoatomowych ośrodkach

$$B_S^{2\omega} = \frac{35}{9} N_i c_i^2 \left\langle \sum_{q \neq p}^{N_j} F_0^{(pq)} \cdot (F_0^{(pq)} + F_0^{(qp)}) \right\rangle = 0 \quad (50)$$

z uwagi na to, że para jednakowych i identycznie deformowalnych oddziaływających atomów, stanowi nadal centrosymetryczny element i $F_0^{(pq)} = -F_0^{(qp)}$ [16, 20, 29].

Wyrażenie (48) może być inaczej zapisane:

$$B_S^{2\omega} = \sum_{i \neq j} x_i x_j B_S^{2\omega(ij)} + \sum_{ijk} x_i x_j x_k B_S^{2\omega(ijk)} + \dots, \quad (51)$$

gdzie nie występuje addytywny człon z tego względu, że izolowane atomy nie rozpraszają dwuharmonicznie światła. $B_S^{2\omega(ij)}$ oraz $B_S^{2\omega(ijk)}$ opisują odpowiednio rozpraszanie wywołane dwójkowymi i trójkowymi oddziaływaniami, przy czym w przypadku dwójkowych tylko między atomami różnych rodzajów. Zsymetryzowana postać czynnika $B_S^{2\omega(ij)}$ jest następująca:

$$B_S^{2\omega(ij)} = \frac{35}{12} N h \frac{v_i v_j}{v_i + v_j} (\sqrt{a_i} c_j - \sqrt{a_j} c_i)^2 R_6^{(ij)}, \quad (52)$$

przy wyprowadzeniu której skorzystano ze wzoru [30]:

$$a_i F_{0\alpha}^{(pi, qj)} F_{0\beta}^{(pi, qj)} = a_j F_{0\alpha}^{(qj, pi)} F_{0\beta}^{(qj, pi)} = \frac{h}{4} \frac{v_i v_j}{v_i + v_j} a_i a_j r_{pq}^{-8} (3r_{pqa} r_{pq\beta} + r_{pq}^2 \delta_{\alpha\beta}), \quad (53)$$

przy czym $h v_i$ oraz $h v_j$ oznaczają charakterystyczne energie atomu i -tego i j -ego rodzaju, zaś a_i i a_j ich liniowe polaryzowalności optyczne. Parametr $R_6^{(ij)}$ dany jest z (43) przy $n=6$.

Zauważmy jeszcze, że z (21) i (24) przy $A_S^{2\omega}=0$ i także niesymetrycznych czynnikach $A_{NS}^{2\omega} - E_{NS}^{2\omega}=0$, otrzymujemy:

$$D_k^{2\omega}(\vartheta) = \cos^2 \vartheta, \quad R^{2\omega}(\vartheta) = \text{tg}^4 \frac{\vartheta}{2}, \quad (54)$$

co jest identyczne z wynikami dla liniowego rozpraszania w atomowych cieczach jednorodnych [25]. Z kolei ze wzoru (18), otrzymujemy cytowaną wcześniej wartość $D_v^{2\omega} = 1/9$.

Rozważmy teraz przypadek, kiedy molekuly i -tego rodzaju są dipolowe (ale bez wyższych multipoli), zaś j -ego rodzaju centrosymetryczne ($b_j=0$) o momencie kwadrupolowym Θ_j . Przy dwójkowych korelacjach kątowych, otrzymujemy wtedy w wystarczającym przybliżeniu [31], dla osiowosymetrycznych tensorów b_i i c_j :

$$A_S^{2\omega(ij)} = 3N \kappa_i \mu_i \gamma_j J_{AR1}^{(ij)}, \quad (55)$$

$$B_S^{2\omega(ij)} = \frac{3}{5} N \mu_i \{ -\kappa_i \gamma_j J_{AR1}^{(ij)} + 7b_i [(\gamma_j + \varepsilon_j) J_{AR2}^{(ij)} + 7\gamma_j J_{AR3}^{(ij)}] \},$$

gdzie oznaczono:

$$b_i = \frac{1}{3} (b_{333}^{(i)} + 2b_{113}^{(i)}), \quad \kappa_i = b_{333}^{(i)} - 3b_{113}^{(i)}, \quad (56)$$

$$\varepsilon_j = \frac{5}{3} c_{1111}^{(j)}, \quad \gamma_j = \frac{1}{6} (c_{3333}^{(j)} - c_{1111}^{(j)}), \quad (57)$$

przy czym skorzystaliśmy tu z przybliżonego związku między składowymi tensora $6c_{1133} = c_{1111} + c_{3333}$, który obowiązuje w nieobecności dyspersji elektronowej. Parametry $J_{AR1}^{(ij)} - J_{AR3}^{(ij)}$ radialno-kątowych korelacji mają przy tym postać:

$$\begin{aligned}
 J_{AR1}^{(ij)} &= 4\pi\rho \int \{ (5 \cos^2 \theta_{pi, qj} - 1)(3 \cos^2 \theta_{pi} - 1) - 2(3 \cos \theta_{pi, qj} \cos \theta_{pi} \cos \theta_{qj} - \\
 &\quad - \cos^2 \theta_{pi, qj}) \} r_{pq}^{-1} \cos(\Delta \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{pq}) g_{ij}^{(2)}(r_{pq}, \omega_p, \omega_q) dr_{pq} d\omega_p d\omega_q, \\
 J_{AR2}^{(ij)} &= 4\pi\rho \int (3 \cos^2 \theta_{pi} - 1) r_{pq}^{-1} \cos(\Delta \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{pq}) g_{ij}^{(2)}(r_{pq}, \omega_p, \omega_q) dr_{pq} d\omega_p d\omega_q, \quad (58) \\
 J_{AR3}^{(ij)} &= 4\pi\rho \int (3 \cos \theta_{pi, qj} \cos \theta_{pi} \cos \theta_{qj} - \cos^2 \theta_{pi, qj}) \times \\
 &\quad \times r_{pq}^{-1} \cos(\Delta \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{pq}) g_{ij}^{(2)}(r_{pq}, \omega_p, \omega_q) dr_{pq} d\omega_p d\omega_q.
 \end{aligned}$$

$\theta_{pi, qj}$ jest kątem między osiami symetrii p -tej i q -tej molekuly, zaś θ_{pi} kątem między osią symetrii p -tej a wektorem \mathbf{r}_{pq} . Powyższe wzory odpowiadają ciekawej sytuacji, kiedy pola elektryczne dipoli μ_i indukują w centrosymetrycznych molekułach nieliniowe momenty $\mathbf{c}_{qj} \cdot \mathbf{F}_{qj, pi}$, dzięki którym tracą one środek symetrii i może wystąpić kooperatywne rozpraszanie dwuharmoniczne. W ogólności będzie to zatem mieszane rozpraszanie na naturalnym braku centrum symetrii oraz usuniętym środku symetrii przez molekularne pola elektryczne. Pominęliśmy tu efekty związane z redystrybucją molekularną. Jest to uzasadnione wtedy, kiedy roztwór dipolowych molekuł w rozpuszczalniku o centrosymetrycznych molekułach jest mało stężony. Efekt redystrybucji molekularnej dla samego rozpuszczalnika jest w tym przypadku w ogóle zaniedbywalny.

Łatwo dalej sprawdzić, że przyczynki (55) znikają przy izotropowym uśrednieniu. Jeśli natomiast uśrednimy je z funkcją dwójkowych korelacji kątowych między molekułą dipolową i kwadrupolową:

$$\begin{aligned}
 g_{ij}^{(2)}(r_{pq}, \omega_p, \omega_q) &= g_{ij}^{(2)}(r_{pq}) \exp \left\{ \frac{3\mu_i \Theta_j}{2kT} (\cos \theta_{pi} + 2 \cos \theta_{pi, qj} \cos \theta_{qj} - \right. \\
 &\quad \left. - 5 \cos \theta_{pi} \cos^2 \theta_{qj}) r_{pq}^{-4} + \dots \right\}, \quad (59)
 \end{aligned}$$

wtedy otrzymamy w wystarczającym przybliżeniu, przy $\Delta \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{qq} \rightarrow 0$:

$$\begin{aligned}
 A_S^{2\omega(ij)} &= - \frac{48N\mu_i^3 \Theta_j^2 \kappa_i \gamma_j}{1225k^2 T^2} R_{11}^{(ij)}, \\
 B_S^{2\omega(ij)} &= \frac{12N\mu_i^3 \Theta_j^2}{6125k^2 T^2} \{4\kappa_i \gamma_j + 343b_i(6\gamma_j + \varepsilon_j)\},
 \end{aligned} \quad (60)$$

gdzie parameter radialnych oddziaływań $R_{11}^{(ij)}$ jest dany z (43) dla $n=11$.

Wielkości molekularne (11) - (12) można przedyskutować metodą statystycznego rachunku zaburzeń [32] dla molekuł polarnych dowolnej symetrii z rozmaitymi energiami wzajemnego oddziaływania, podobnie jak to uczyniono poprzednio dla polaryzacji molekularnej [33]. Przykładowo podane wyżej wzory pokazują już jednak, że temperaturowe badania dwuharmonicznego rozpraszania w mieszaninach cieczy dostarczają informacji nie tylko o dwójkowej czy trójkowej funkcji rozkładu, lecz przede wszystkim pozwalają określić znaki składowych tensorów nieliniowych polaryzowalności drugiego i trzeciego rzędu. Ma to istotne znaczenie dla pełnego poznania elektrycznej struktury molekuł.

DYSKUSJA

W przypadku układu dwuskładnikowego wygodnie jest przedstawić molekularne czynniki rozpraszania $A^{2\omega}$ i $B^{2\omega}$ w postaci rozwinięcia względem potęg $x = x_2$ (x – ułamek molowy ciała rozpuszczonego, $x_1 = 1 - x$ – ułamek molowy rozpuszczalnika) [34]:

$$Q(x) = Q_0 + Q_1 x + Q_2 x^2 + \dots = \sum_{n=0}^{\infty} Q_n x^n, \quad (61)$$

gdzie współczynniki rozwinięcia

$$Q_n = \frac{1}{n!} \left(\frac{\partial^n A^{2\omega}}{\partial x^n} \right)_{x=0} \quad \text{lub} \quad Q_n = \frac{1}{n!} \left(\frac{\partial^n B^{2\omega}}{\partial x^n} \right)_{x=0} \quad (62)$$

można bezpośrednio określić z pomiarów wielkości $A^{2\omega}$ i $B^{2\omega}$. Współczynnik Q_0 w rozwinięciu (61) określa tylko własności rozpuszczalnika i wyraża się przez analogię do (39) i (59), następująco:

$$Q_0 = (Q^{(1)} + Q^{(11)} + \dots)_{x=0}. \quad (63)$$

Pozostałe współczynniki Q_n , $n=1, 2, \dots$, określają własności badanego roztworu, i można je wyrazić w przybliżeniu jak niżej:

$$\begin{aligned} Q_1 &= (Q^{(2)} - Q^{(1)} + Q^{(12)} + Q^{(21)} - 2Q^{(11)} + \dots)_{x=0}, \\ Q_2 &= (Q^{(11)} + Q^{(22)} - Q^{(12)} - Q^{(21)} + \dots)_{x=0}, \end{aligned} \quad (64)$$

Znając własności czystego rozpuszczalnika (61) możemy również przepisać w postaci zmiany:

$$\Delta Q(x) = \frac{Q(x) - Q_0}{x} = \sum_{n=1}^{\infty} Q_n x^{n-1}, \quad (65)$$

która dla nieskończenie rozcieńczonego roztworu wynosi:

$$\lim_{x \rightarrow 0} \Delta Q(x) = Q_1. \quad (66)$$

Roztwór nieskończenie rozcieńczony charakteryzuje więc wielkość Q_1 daną przez (64). W roztworach stężonych mamy wyraźne odstępstwa od addytywności (lub inaczej, od liniowości względem x), i wtedy należy w (65) brać także pod uwagę dalsze wyrazy.

Rozpatrzmy przypadek kiedy molekuly rozpuszczalnika są centrosymetryczne, zaś molekuly ciała rozpuszczonego nie posiadają środka inwersji. Dla rozpuszczalnika mamy wtedy na podstawie (31):

$$A_S^{2\omega(1)} = B_S^{2\omega(1)} = 0, \quad (67)$$

i przy zaniedbaniu anizotropii tensora $c_{\alpha\beta\gamma\delta}^{(1)}$ i słabych korelacjach orientacji:

$$A_S^{2\omega(11)} = 0, \quad B_S^{2\omega(11)} = \frac{35}{3} N c_1^2 \Theta_1^2 R_8^{(11)}. \quad (68)$$

Dla ciała rozpuszczonego, w przypadku roztworu nieskończenie rozcieńczonego, zgodnie z (34) i (64), wystarczy tylko uwzględnić wielkości $A^{2\omega(2)}$ i $B^{2\omega(2)}$, i dla molekuł o symetrii osiowej mamy:

$$A_S^{2\omega(2)} = 2N\kappa_2^2, \quad (69)$$

$$B_S^{2\omega(2)} = \frac{N}{5} (-2\kappa_2^2 + 63b_2^2),$$

gdzie wielkości κ_2 i b_2 są zdefiniowane w (56). Prawdopodobieństwo korelacji między tymi nielicznymi molekułami, rozdzielonymi licznymi drobinami rozpuszczalnika jest bardzo małe. Rozważyć jednak należy korelacje między niecentrosymetryczną molekułą ciała rozpuszczonego, a otaczającymi ją centrosymetrycznymi drobinami rozpuszczalnika. Jeśli w pierwszym przybliżeniu zaniedbamy korelacje kątowe, na podstawie (7) i (9) otrzymujemy:

$$A_S^{2\omega(12)} = 0, \quad B_S^{2\omega(12)} = \frac{35}{18} N \{2(c_1 \mu_2)^2 R_6^{(12)} + 3(c_2 \Theta_1)^2 R_8^{(12)}\}. \quad (70)$$

Jeśli korelacje kątowe są anizotropowe, wtedy dodatkowo z (60) otrzymujemy:

$$A_S^{2\omega(21)} = -\frac{48N\mu_2^3 \Theta_1^2 \kappa_2 \gamma_1}{1225k^2 T^2} R_{11}^{(21)}, \quad (71)$$

$$B_S^{2\omega(21)} = \frac{12N\mu_2^3 \Theta_1^2}{6125k^2 T^2} \{4\kappa_2 \gamma_1 + 343b_2(6\gamma_1 + \epsilon_1)\} R_{11}^{(21)}.$$

W roztworze stężonym, należy uwzględnić w (65) dalsze wyrazy, do których wchodzi już parametry związane z korelacjami między molekułami ciała rozpuszczonego.

Z rozpatrzonego wyżej przykładu widzimy, że badania wielkości $\Delta A^{2\omega}$ i $\Delta B^{2\omega}$ w zależności od stężenia roztworu, dostarczają informacji o korelacjach nie tylko między molekułami tego samego rodzaju, lecz przede wszystkim między molekułami różnych rodzajów. Przy liniowej zależności parametrów $A^{2\omega}(x)$ i $B^{2\omega}(x)$ od stężenia x , mamy do czynienia tylko z wpływem rozpuszczalnika na molekuły ciała rozpuszczonego, który wynosi co najmniej 10%.

Instytut Fizyki
Uniwersytet im. A. Mickiewicza
Poznań

LITERATURA

1. Terhune R. W., Maker P. D., Savage C. M., Phys. Rev. Letters, **14**, 681 (1965).
2. Maker P. D., Phys. Quant. Electronics, Mc Graw-Hill Book Company, New York (1966); Phys. Rev., **1**, 923 (1970).
3. Freund I., Phys. Rev. Letters, **19**, 1288 (1967); Chem. Phys. Letters, **1**, 551 (1968).
4. Dolino G., Lajzerowicz J., Vallade M., Solid State Commun., **7**, 1005 (1969); Phys. Rev., **B2**, 2194 (1970); Dolino G., Phys. Rev., **B6**, 4025 (1972); Vogt H., Appl. Phys., **5**, 85 (1974).
5. Kielich S., Lalanne J. R., Martin F. B., Phys. Rev. Letters, **26**, 1294 (1971); Acta Phys. Polonica **A41**, 479 (1972); J. Raman Spectroscopy, **1**, 119 (1973).
6. Yu W., Alfano R. R., Phys. Rev., **A11**, 188 (1975).

7. Kielich S., *Physica*, **30**, 1717 (1964); *Proc. Phys. Soc.*, **86**, 709 (1965); Kozierowski M., *Bull. Soc. Amis. Sci. Lettres Poznań*, **B22**, 5 (1970/71); Kielich S., Kozierowski M., *Acta Phys. Polonica*, **A38**, 271 (1970); *Bull. Soc. Amis. Sci. Lettres Poznań*, **B22**, 16 (1970/71); Kozierowski M., *Acta Phys. Polonica* **A46**, 115 (1974); Ożgo Z., *Acta Phys. Polonica*, **A48**, 253 (1975).
8. Kielich S., *Acta Phys. Polonica*, **26**, 135 (1964).
9. Bersohn R., Pao Y. H., Frisch H. L., *J. Chem. Phys.*, **43**, 4083 (1966).
10. Weinberg D. L., *J. Chem. Phys.*, **47**, 1307 (1967).
11. Kielich S., *Acta Phys. Polonica*, **33**, 89 (1968); *IEEE J. Quant. Electronics*, **QE4**, 744 (1968); *Phys. Letters*, **27A**, 307 (1968).
12. Strizhevsky V. L., Klimenko V. M., *Zh. Exp. and Theor. Phys.*, **53**, 244 (1967).
13. Bancewicz T., Ożgo Z., Kielich S., *J. Raman Spectroscopy*, **1**, 177 (1973); *Phys. Letters*, **44A**, 407 (1973).
14. Kielich S., Kozierowski M., *Optics Communications*, **4**, 395 (1972); *Acta Phys. Polonica*, **A45**, 231 (1974).
15. Alexiewicz W., *Acta Phys. Polonica*, **A47**, (1975).
16. Kielich S., Kozierowski M., Ożgo Z., *Konf. „Laser und ihre Anwendungen”*, Dresden 1973; Kielich S., Ożgo Z., *Physica* **72**, 191 (1974); Kozierowski M., *Thesis UAM*, Poznań 1974.
17. Kielich S., Kozierowski M., Ożgo Z., Zawodny R., *Acta Phys. Polonica*, **A45**, 9 (1974).
18. Kozierowski M., Ożgo Z., Tanaś R., *Ogólnopolska Konferencja EKON VII*, Poznań 1976.
19. Armstrong J. A., Bloembergen N., Ducuing J., Pershan P. S., *Phys. Rev.*, **127**, 1918 (1962).
20. Kielich S., Kozierowski M., *Ogólnopolska Konferencja EKON VI*, Poznań, 1974.
21. Yvon J., *J. Compt. Rend.*, **202**, 35 (1936).
22. Kirkwood J. G., *J. Chem. Phys.*, **4**, 592 (1936).
23. Kielich S., *Acta Phys. Polonica*, **33**, 63 (1968).
24. Kielich S., *Acta Phys. Polonica*, **19**, 149 (1960).
25. Berestetskii V. B., Lifshitz E. M., Pitaevskii L. P., *Relativistic Quantum Theory*, Pergamon Press 1971, Part I.
26. Hirschfelder J. O., Curtiss Ch. F., Bird R. B., *Molecular Theory of Gases and Liquids*, John Wiley and Sons, Inc. New York, 1954.
27. Kielich S., *Acta Phys. Polonica*, **27**, 395 (1965).
28. Kielich S., *Bull. Acad. Pol. Sci. Ser. Sci., Math. Astron. Phys.*, **12**, 53 (1964); *J. Physique* **28**, 519 (1967).
29. Gelbart W. M., *Chem. Phys. Letters*, **23**, 53 (1973); Samson R., Pasmantier R. A., *ibid.* **25**, 405 (1974).
30. Kielich S., *Acta Phys. Polonica* **22**, 65, 477 (1962).
31. Kielich S., Kozierowski M., Lalanne J.R., *J. Physique* **36**, 1015 (1975).
32. Kielich S., w: *Dielectric and Related Molecular Processes*, M. Davies, Chem. Soc. London 1972, Vol. 1, Chapter 7.
33. Kielich S., *Molecular Physics*, **9**, 549 (1965); *Acta Phys. Polonica* **27**, 305 (1965); **28**, 95 (1965).
34. Kielich S., *Molecular Physics*, **6**, 49 (1963); *Fizyka Dielektryków PTPN*, **2**, 87 (1964).

M. KOZIEROWSKI, S. KIELICH

DIFFUSION BI-HARMONIQUE LUMINEUSE DANS LES MÉLANGES STATISTIQUEMENT INHOMOGÈNES

Résumé

Une théorie statistique-moléculaire de la diffusion lumineuse bi-harmonique dans les mélanges denses est établie. Les sections efficaces différentielles sont calculées pour diffusion de la lumière incidente linéairement et circulairement polarisée. Des formules sont proposées pour le quotient de dépolarisation et celui de réversion, et les relations entre ces grandeurs sont discutées. On donne des applications de la théorie à certains modèles moléculaires en tenant compte des interactions y agissant.

On montre que l'étude des non-additivités des facteurs moléculaires de diffusion limineuse fourniront des informations valables sur les fonctions de répartition à plusieurs corps, fonctions décrivant les interactions entre molécules identiques et différentes. La présence de plusieurs composants en mélange abaisse la symétrie des régions d'ordre proche, ce qui fait que la diffusion bi-harmonique coopérative a lieu dans les solutions d'atomes déjà pour les corrélations binaires. Dans les milieux monoatomiques, la diffusion bi-harmonique coopérative n'a lieu qu'à partir des interactions d'ordre plus élevé.

Institut de Physique
de l'Université A. Mickiewicz
Poznań