ROZDZIAŁ IV

STATYSTYCZNE I ELEKTROMAGNETYCZNE WŁASNOŚCI MATERII

1. METODA WSPÓŁCZYNNIKÓW WIRIALNYCH

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

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

w którym ciśnienie p, objętość molowa V_m i temperatura w skali bezwzględnej T są parametrami stanu, R jest molową stałą gazową, natomiast a i b są pewnymi stałymi charakteryzującymi indywidualne własności gazów. Na podstawie kinetycznej teorii gazów van der Waals wykazał, że stała b równa się czterokrotnej objętości własnej molekuł jednoatomowych, natomiast stała a związana jest z siłami wzajemnego oddziaływania między drobinami gazu.

Do opisu stanu gazu rzeczywistego stosuje się najczęściej równanie:

$$pV_m=A+\frac{B}{V_m}+\frac{C}{V_m^2}+\frac{D}{V_m^3}+\ldots, \tag{1}$$

które jest rozwinięciem funkcji pV_m według odwrotnych potęg objętości molowej V_m. Równanie to zaproponował Kamerlingh-Onnes, nazywając współczynniki jego rozwinięcia A, B, C, ... *współczynnikami wirialnymi*; A — pierwszym, B — drugim, C — trzecim itd. Współczynniki wirialne zależą od temperatury i wartości ich wyznacza się za pomocą doświadczenia.

Pierwszy współczynnik wirialny spełnia następujący warunek graniczny:

$$A=\lim_{V_m\to\infty}(pV_m)=RT, \tag{1a}$$

a więc określa równanie Clapeyrona dla stanu gazu doskonałego. Pozostałe współczynniki wirialne stanowią miarę odstępstwa gazów rzeczywistych od równania stanu gazu doskonałego. W obszarze umiarkowanych ciśnień drugi współczynnik wirialny B określa najbardziej istotne odstępstwo od (1a), dalsze współczynniki wirialne mają małe znaczenie i odgrywają poważniejszą rolę tylko w przypadkach gazów poddanych działaniu wysokich ciśnień.

Równanie stanu gazu rzeczywistego w postaci (1) stosuje się również do mieszaniny gazów, jednak w tym przypadku współczynniki wirialne A, B, C wyrażają się następująco:

$$\left.\begin{aligned} A_M &= \sum_a x_a A_a, \\ B_M &= \sum_{ab} x_a x_b B_{ab}, \\ C_M &= \sum_{abc} x_a x_b x_c C_{abc}, \end{aligned}\right\} \tag{2}$$

gdzie x_a jest ułamkiem molowym a-tego składnika, zaś sumowanie rozciąga się na wszystkie składniki mieszaniny.

W klasycznej mechanice statystycznej współczynniki wirialne mają następujący sens fizyczny: pierwszy współczynnik wirialny odpowiada niewystępowaniu oddziaływań między atomami i molekułami gazu (atomy i molekuły swobodne), drugi uwzględnia oddziaływanie molekuł parami (dwójkowe oddziaływanie), pozostałe zawierają trójkowe, czwórkowe itd. oddziaływania molekuł. A więc odchylenia w zachowaniu się gazu rzeczywistego od zachowania się gazu doskonałego są przede wszystkim wynikiem oddziaływań międzymolekularnych. Wartość tych oddziaływań można obliczyć za pomocą metod mechaniki statystycznej i odpowiednio dobranego modelu molekularnego. W obszarze umiarkowanych ciśnień wystarczy uwzględnienie tylko oddziaływania pomiędzy parami drobin p oraz q określonego przez drugi współczynnik wirialny:

$$B = -\frac{N_A^2}{2\beta\Omega^2} \iiint \{\exp[-\beta u(r_{pq}, \Omega_p, \Omega_q)] - 1\}\, d\boldsymbol{r}_{pq}\, d\Omega_p\, d\Omega_q, \tag{3}$$

gdzie N_A liczba Avogadra oraz $\beta^{-1} = kT$.

W ogólności całkowita energia potencjalna u_{pq} wzajemnego oddziaływania między molekułami p i q składa się z części zależnej tylko od odległości r_{pq} między molekułami oraz części zależnej ponadto od orientacji Ω_p i Ω_q molekuł, jeśli nie są one kuliste. Mamy więc

$$u_{pq} = u(r_{pq}) + v(r_{pq}, \Omega_p, \Omega_q), \tag{4}$$

gdzie $u(r_{pq})$ jest energią związaną z istnieniem sił centralnych, zaś $v(r_{pq}, \Omega_p, \Omega_q)$ jest energią wywołaną przez siły niecentralne (tensorowe) dyskutowane w rozdziale III.

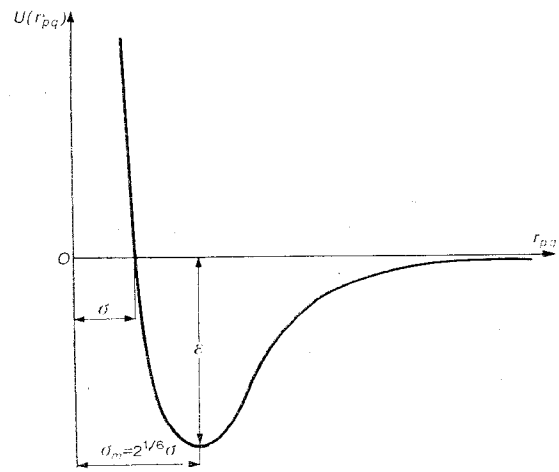
Gdy między molekułami gazu występują tylko siły centralne, co ma miejsce w przypadku molekuł kulistych, wówczas (3) redukuje się do postaci:

$$B_{\text{cent}} = -\frac{2\pi}{\beta} N_A^2 \int_0^\infty \{\exp[-\beta u(r_{pq})] - 1\}\, r_{pq}^2\, dr_{pq}. \tag{3a}$$

Numeryczne obliczenie B_{cent} może być wykonane tylko wtedy, gdy znamy prawo, według którego siły przyciągania i odpychania się molekuł zależą od ich wzajemnej odległości. W przypadku atomów lub molekuł kulistych prawo takie wyraża się wzorem Mie (1903) i Lennarda–Jonesa (1924):

$$u(r_{pq}) = -\frac{\lambda_n}{r_{pq}^n} + \frac{\mu_m}{r_{pq}^m}, \qquad m > n, \tag{4a}$$

w którym pierwszy człon jest energią przyciągania, zaś drugi – energią odpychania się molekuł. Stałe λ_n i μ_m oraz wykładniki potęgowe m i n powinny mieć takie wartości, aby drugi współczynnik wirialny obliczony na podstawie (3a) znajdował się w dobrej zgodności



Rys. IV.1. Zależność energii potencjalnej $U(r_{pq})$ od odległości r_{pq} między molekułami p i q
Gdy $r_{pq} > \sigma$, przeważają siły przyciągania, zaś gdy $r_{pq} < \sigma$, dominują siły wzajemnego odpychania się molekuł; przy $r_{pq} = \sigma$ energia potencjalna równa się zeru, wobec czego σ jest odległością maksymalnego zbliżenia się molekuł p i q

z wartościami $B(T)$ wyznaczonymi doświadczalnie. Okazuje się, że dla wielu gazów wystarczy przyjąć $n=6$ i $m=12$. W tym przypadku potencjał Lennarda–Jonesa (4) można sprowadzić do prostej i wygodnej do stosowania postaci (Hirschfelder 1954, Mason 1969):

$$u(r_{pq}) = 4\varepsilon \left\{ \left(\frac{\sigma}{r_{pq}}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{pq}}\right)^{6} \right\}. \tag{4b}$$

Parametry ε i σ mają wymiar odpowiednio energii i długości i są stałymi zależnymi od rodzaju oddziałujących ze sobą molekuł. Nazywa się je *stałymi sił Lennarda–Jonesa*. Stała σ jest odległością między molekułami, przy której $u(r_{pq})=0$, to znaczy, gdy siły przyciągania i odpychania molekuł równoważą się (rys. IV.1). Stała ε oznacza minimalną wartość energii potencjalnej dla odległości między molekułami wynoszącej $\sigma\sqrt{2}$.

Podstawiając do (3a) potencjał Lennarda–Jonesa (4b), otrzymujemy na drugi współczynnik wirialny (Buckingham 1955):

$$B_{\text{cent}} = \frac{2\pi\sigma^3 N}{3y^2 kT} \{H_{12}(y) - \tfrac{1}{2}H_6(y)\}, \tag{3b}$$

gdzie

$$H_n(y)=12y^4\sigma^{n-3}\int_0^\infty r_{pq}^{2-n}\exp\left\{y^2\left[\left(\frac{\sigma}{r_{pq}}\right)^6-\left(\frac{\sigma}{r_{pq}}\right)^{12}\right]\right\}dr_{pq}=$$

$$=y^{\frac{27-n}{6}}\sum_{m=0}^{\infty}\frac{y^m}{m!}\Gamma\left(\frac{6m+n-3}{12}\right) \tag{5}$$

są funkcjami wprowadzonymi przez Pople'a (1954). Tablice funkcji $H_n(y)$ można znaleźć w pracy Buckinghama i Pople'a (1955) dla $6\leqslant n\leqslant 18$ i wartości $y=2\sqrt{\varepsilon\beta}=2(\varepsilon/kT)^{\frac{1}{2}}$ zmieniającego się od 0,6 do 3,2. Dla $n>15$ słuszny jest następujący wzór rekurencyjny:

$$H_n(y)=\frac{n-15}{12y^2}H_{n-12}(y)+\frac{1}{2}H_{n-6}(y). \tag{5a}$$

Z przeprowadzonych rozważań wynika, że istotnie obserwowane w doświadczeniu odstępstwa gazów rzeczywistych od prawa gazu doskonałego stanowią ważną metodę badania rodzaju i wartości sił międzymolekularnych. Metoda ta jest jednak stosunkowo prosta tylko w przypadku, gdy badane gazy złożone są z molekuł kulistych, to znaczy, kiedy wystarczy stosować potencjał Lennarda–Jonesa. Zagadnienie komplikuje się znacznie, gdy molekuły gazu nie są kuliste i posiadają złożoną budowę. W takich przypadkach zamiast (3a) należy obliczyć drugi współczynnik wirialny określony przez (3). Obliczenia te wymagają stosowania energii potencjalnej (4), zawierającej oprócz $u(r_{pq})$ dodatkowy składnik $v(r_{pq}, \Omega_p, \Omega_q)$, odpowiadający tensorowym siłom przyciągania, które w ogólności są złożonymi funkcjami kątów opisujących wzajemną orientację molekuł.

Obliczenia drugiego współczynnika wirialnego (3) z uwzględnieniem niecentralnych oddziaływań międzymolekularnych wykonane zostały przez Stockmayera (1941), Rowlinsona (1949), Pople'a (1954), Kielicha (1961, 1965), Saxena i Joshi (1962), Orcutta (1963) oraz Masona i Spurlinga (1969), (patrz np. Stecki 1971).

Metoda wirialna może być zastosowana do dowolnej wielkości Q opisującej dane własności fizyczne gazu rzeczywistego (Buckingham i Pople, 1956):

$$Q=A_Q+\frac{B_Q}{V_m}+\frac{C_Q}{V_m^2}+\frac{D_Q}{V_m^3}+\ldots,$$

gdzie A_Q, B_Q, C_Q są kolejno pierwszym, drugim i trzecim etc. współczynnikiem wirialnym wielkości Q. Metodę wirialnego rozwinięcia wykorzystano do obliczenia innych wielkości mierzalnych opisujących własności fizyczne gazu rzeczywistego. Mianowicie Harris i Adler (1953), Buckingham i Pople (1955) oraz inni obliczyli drugi współczynnik wirialny dla molekularnej polaryzacji elektrycznej. Buckingham (1956) opracował również teorię drugiego współczynnika wirialnego dla refrakcji molekularnej oraz dla molekularnej stałej Kerra (1955). Kielich (1960, 1962, 1964) rozwinął teorię współczynników wirialnych dla efektu Cottona–Moutona i rozpraszania światła.

2. 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 o anizotropowych własnościach elektrycznych. Interesuje nas określenie rozkładu przestrzennych orientacji molekuł względem wyróżnionego kierunku. Rozkład taki ma charakter statystyczny i zależy wyraźnie od mechanizmu oddziaływania molekuł z zewnętrznymi polami, jeśli takie działają na dany ośrodek. W przypadku gdy na ośrodek działa stałe pole elektryczne o natężeniu E, rozkład orientacji Ω poszczególnych molekuł względem kierunku $\boldsymbol{E}$ opisany jest funkcją $f(\Omega, \boldsymbol{E})$. Zgodnie z klasyczną statystyką Boltzmanna dla układu znajdującego się w równowadze termicznej przy temperaturze T mamy:

$$f(\Omega, \boldsymbol{E}) = \frac{\exp[-\beta u(\Omega, \boldsymbol{E})]}{\int \exp[-\beta u(\Omega, \boldsymbol{E})]\, d\Omega}, \tag{6}$$

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

Ponieważ nie uwzględniamy wzajemnego oddziaływania molekuł, przeto przy $\boldsymbol{E}=0$ również $u(\Omega, 0)=0$ i funkcja rozkładu statystycznego (6) redukuje się do postaci:

$$f(\Omega, 0) = \frac{1}{\int d\Omega} = \frac{1}{\Omega}. \tag{6a}$$

A więc w nieobecności zewnętrznego pola elektrycznego molekuły rozrzucone są bezładnie. Nie ma wyróżnionego kierunku, wszystkie orientacje molekuł są równouprawnione, a więc równie prawdopodobne. Funkcja (6a) opisuje zatem jednakowo prawdopodobny rozkład molekuł we wszystkich kierunkach lub, inaczej, izotropowy rozkład przestrzenny molekuł.

W przypadkach nas interesujących wartość energii potencjalnej molekuły $u(\Omega, \boldsymbol{E})$ jest mała w porównaniu z wartością jej energii cieplnej kT, wobec czego możemy czynnik boltzmannowski w (6) rozwinąć w szereg potęgowy:

$$\exp[-\beta u(\Omega, \boldsymbol{E})] = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\beta^n}{n!} [-u(\Omega, \boldsymbol{E})]^n, \tag{7}$$

wobec czego funkcja rozkładu (6) może być z wystarczającą dokładnością zastąpiona następującym rozwinięciem:

$$f(\Omega, \boldsymbol{E}) = f_0 + f_1 + f_2 + f_3 + \ldots, \tag{8}$$

gdzie $f_0 = f(\Omega, 0)$ jest funkcją rozkładu zerowego przybliżenia daną przez (6a), zaś funkcje pierwszego, drugiego i trzeciego itd. przybliżenia określone są następująco:

$$\left.\begin{aligned} f_1 &= -\beta f_0 (u - \langle u \rangle_\Omega), \\ f_2 &= \tfrac{1}{2}\beta^2 f_0 \{u^2 - \langle u^2 \rangle_\Omega - 2(u - \langle u \rangle_\Omega)\langle u \rangle_\Omega\}, \\ f_3 &= -\tfrac{1}{6}\beta^3 f_0 \{u^3 - \langle u^3 \rangle_\Omega - 3(u^2 \langle u \rangle_\Omega + u \langle u^2 \rangle_\Omega) + 6(\langle u^2 \rangle_\Omega + u \langle u \rangle_\Omega - \langle u \rangle_\Omega^2)\langle u \rangle_\Omega\}, \end{aligned}\right\} \tag{9}$$

gdzie przez

$$\langle u^n \rangle_\Omega = \int u^n f_0 \, d\Omega = \frac{1}{\Omega} \int u^n d\Omega \tag{10}$$

oznaczyliśmy uśrednienie na wszystkie możliwe orientacje molekuł z jednakowym prawdopodobieństwem, czyli z funkcją izotropowego rozkładu (6a).

Dalsze obliczenia ograniczymy do wyrazów kwadratowych względem E; w tym przybliżeniu energia potencjalna drobiny może być przedstawiona rozwinięciem:

$$u(\Omega, E) = -d_i E_i - \tfrac{1}{2} a_{ij} E_i E_j - \ldots, \tag{11}$$

w którym d_i oznacza i-tą składową trwałego elektrycznego momentu dipolowego molekuły oraz a_{ij} — składowe tensora jej liniowej polaryzowalności elektrycznej.

Na podstawie (10) i (11) mamy w wyniku uśrednienia:

$$\langle u \rangle_\Omega = -\tfrac{1}{2} a \delta_{ij} E_i E_j = -\tfrac{1}{2} a E^2,$$

$$\langle u^2 \rangle_\Omega = \tfrac{1}{3} d^2 \delta_{ij} E_i E_j = -\tfrac{1}{3} d^2 E^2,$$

wobec tego funkcje rozkładu pierwszego i drugiego przybliżenia (9) przyjmują postać ostateczną:

$$\begin{aligned} f_1 &= \beta f_0 \{ d_i E_i + \tfrac{1}{2} (a_{ij} - a\delta_{ij}) E_i E_j \}, \\ f_2 &= \tfrac{1}{6} \beta^2 f_0 (3 d_i d_j - d^2 \delta_{ij}) E_i E_j . \end{aligned} \tag{12}$$

Tutaj δ_{ij} jest tensorem jednostkowym, którego składowe równe są 1 dla $i=j$ i zero dla $i \neq j$, przy czym

$$a = \tfrac{1}{3} a_{ii} = \tfrac{1}{3} (a_{11} + a_{22} + a_{33})$$

oznacza średnią polaryzowalność elektryczną molekuły.

Jeśli w szczególności rozkład ładunków elektrycznych molekuły posiada symetrię kulistą, to

$$d_i = 0, \qquad a_{ij} = a\delta_{ij}$$

i funkcje pierwszego oraz drugiego przybliżenia (12) znikają, co jest oczywiste, ponieważ sztywne molekuły 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 molekuła jest symetryczna względem osi głównej 3 określonej wektorem jednostkowym $\boldsymbol{s}$, to mamy:

$$d_i = d s_i, \qquad a_{ij} = a\delta_{ij} + a\kappa_a (3 s_i s_j - \delta_{ij}) \tag{13}$$

i możemy funkcje rozkładu (12) sprowadzić do postaci:

$$\begin{aligned} f_1 &= \beta f_0 \{ d s_i E_i + \tfrac{1}{2} a \kappa_a (3 s_i s_j - \delta_{ij}) E_i E_j \}, \\ f_2 &= \tfrac{1}{6} \beta^2 d^2 f_0 (3 s_i s_j - \delta_{ij}) E_i E_j . \end{aligned} \tag{12a}$$

Podany sposób wyznaczania zaburzonych funkcji rozkładu stosuje się tylko wtedy, gdy na molekuły ośrodka działa stałe pole elektryczne i mamy w układzie określone warunki

równowagi termodynamicznej. Gdy na rozważany układ działa pole elektryczne

$$E = E_0 \cos \omega t = \tfrac{1}{2} E_0 (e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}) \tag{14}$$

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 opisywać dynamiczne własności układu zależne od odpowiednich czasów relaksacji i może być wyznaczona z kinetycznego równania dyfuzji (Debye 1929):

$$\nabla^2 f + \beta \{(\nabla f) \cdot (\nabla u) + f \nabla^2 u\} = \beta W \frac{\partial f}{\partial t}, \tag{15}$$

w którym W jest współczynnikiem tarcia wewnętrznego.

Według Debye'a (1929), który pierwszy sformułował molekularną teorię relaksacji dipolowej, molekuły dipolowe mają kształt kulisty o promieniu r_0 i z chwilą przyłożenia przemiennego pola elektrycznego orientują się wewnątrz ośrodka ciągłego o lepkości η doznając tarcia:

$$W = 8\pi r_0^3 \eta .$$

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 w wyniku chaotycznych ruchów Browna. Molekuły o geometrii kulistej charakteryzują się jednym czasem relaksacji, natomiast drobiny elipsoidalne posiadają sześć czasów relaksacji (Perin 1934).

W niniejszej pracy przyjmiemy dla prostoty za Debye'em, że molekuły, mimo iż są dipolowe (chodzi tutaj o dipol punktowy), mają kształt kulisty. Jeśli założymy dodatkowo, że molekuły posiadają oś symetrii wzdłuż kierunku momentu dipolowego, to możemy wyrażenia (11) i (12a) zapisać następująco:

$$u(\Omega, E) = -dE \cos \vartheta - \tfrac{1}{2} a \left[1 + \kappa_a (3 \cos^2 \vartheta - 1) E^2\right], \tag{16}$$

$$\left.\begin{aligned} f_1 &= \beta f_0 \{dE \cos \vartheta + \tfrac{1}{2} a \kappa_a (3 \cos^2 \vartheta - 1) E^2\}, \\ f_2 &= \tfrac{1}{6} \beta^2 d^2 f_0 (3 \cos^2 \vartheta - 1) E^2, \end{aligned}\right\} \tag{17}$$

gdzie ϑ jest kątem między osią symetrii molekuły s a kierunkiem zewnętrznego pola elektrycznego E.

Widzimy, że zarówno energia u, jak i funkcje rozkładu f_1 i f_2 zależą tylko od jednego kąta ϑ, wobec czego możemy równanie kinetyczne (15) napisać następująco:

$$\frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{\partial f}{\partial \vartheta}\right) + \beta \left\{\frac{\partial u}{\partial \vartheta} \frac{\partial f}{\partial \vartheta} + \frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{\partial u}{\partial \vartheta}\right) f\right\} = \beta W \frac{\partial f}{\partial t}. \tag{15a}$$

Wobec (14) przedstawiamy teraz pole E w postaci:

$$E = \sum_n E_n e^{i\omega_n t}, \tag{14a}$$

gdzie sumowanie rozciąga się na wszystkie częstości dodatnie i ujemne, przy czym E_n jest amplitudą pola elektrycznego w ogólności zespoloną.

Uwzględniając (17) możemy oczekiwać, że rozwiązaniem równania (15a) w pierwszym i drugim przybliżeniu będą funkcje:

$$\left.\begin{aligned} f_1(t) &= \beta f_0 \{d \cos\vartheta \sum_n A_n e^{i\omega_n t} + \tfrac{1}{2} a\kappa_a (3\cos^2\vartheta - 1) \sum_n \sum_m B_{nm} e^{i(\omega_n+\omega_m)t}\}, \\ f_2(t) &= \tfrac{1}{12}\beta^2 f_0 d^2 (3\cos^2\vartheta - 1) \sum_n \sum_m C_{nm} e^{i(\omega_n+\omega_m)t}. \end{aligned}\right\} \tag{17a}$$

Podstawiając do równania (15a) energię (16) wraz z polem w postaci (14a) oraz funkcję (8) z przybliżeniami (17a), otrzymujemy:

$$A_n = \frac{E_n}{1+i\omega_n\tau_D}, \qquad B_{nm} = \frac{E_n E_m}{1+i(\omega_n+\omega_m)\tau_B},$$

$$C_{nm} = \frac{E_n E_m}{(1+i\omega_n\tau_D)[1+i(\omega_n+\omega_m)\tau_B]} + \frac{E_n E_m}{[1+i(\omega_n+\omega_m)\tau_B](1+i\omega_m\tau_D)}, \tag{18}$$

gdzie

$$\tau_D = \frac{1}{2}\beta W = \frac{4\pi r_0^3 \eta}{kT} \tag{19}$$

jest *czasem relaksacji dipolowej* Debye'a, zaś

$$\tau_B = \tfrac{1}{6}\beta W = \tau_D/3 \tag{20}$$

jest *czasem reorientacji* molekuły wywołanej silnym polem elektrycznym, zwanym również *czasem relaksacji dwójłomności* (Peterlin 1943).

Zbierając otrzymane tutaj wyniki, możemy napisać ostateczne wyrażenie na funkcję rozkładu molekularnego w obecności przemiennego pola elektrycznego o dużym natężeniu (Kielich 1967, 1970):

$$f(\Omega, E, t) = f_0 \left\{1 + \beta d \cos\vartheta \sum_n \frac{E_n e^{i\omega_n t}}{1+i\omega_n\tau_D} + \frac{\beta}{12}(3\cos^2\vartheta - 1)\sum_n\sum_m \frac{E_n E_m e^{i(\omega_n+\omega_m)t}}{1+i(\omega_n+\omega_m)\tau_B} \times \right.$$
$$\left. \times \left[6a\kappa_a + \frac{\beta d^2}{1+i\omega_n\tau_D} + \frac{\beta d^2}{1+i\omega_m\tau_D}\right]\right\}. \tag{21}$$

Funkcja ta opisuje ewolucję układu w czasie, od chwili włączenia elektrycznego pola zaburzającego (14a).

Jeśli w rozwinięciu (21) położymy $\omega = 0$, to otrzymamy rozkład Langevina (1910):

$$f(\Omega, E) = f_0\{1 + \beta d E \cos\vartheta + \tfrac{1}{6}\beta(3a\kappa_a + \beta d^2)(3\cos^2\vartheta - 1)E^2 + \ldots\} \tag{22}$$

słuszny dla przypadku orientacji molekuł dipolowych w stałym polu elektrycznym. Łatwo sprawdzić, że wyrażenie (22) wynika bezpośrednio z wyrażeń (12), przy założeniu symetrii osiowej molekuł.

W drugim krańcowym przypadku, gdy $\omega\tau_D \to \infty$ i $\omega\tau_B \to \infty$, wyrażenie (21) upraszcza się do postaci:

$$f(\Omega, E_0) = f_0\{1 + \tfrac{1}{4}\beta a\kappa_a (3\cos^2\vartheta - 1)E_0^2 + \ldots\}. \tag{23}$$

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

W ośrodkach bezstratnych nie interesują nas zmiany układu w czasie, ale pewien stan równowagi termicznej, jaki ustala się po jakimś czasie od chwili włączenia zaburzenia. Taka sytuacja upoważnia nas do stosowania funkcji rozkładu w postaci (6) z energią potencjalną zaburzenia uśrednioną w czasie:

$$f(\Omega, \boldsymbol{E}_0)=\frac{\exp\{-\beta\langle u(\Omega, \boldsymbol{E})\rangle_t\}}{\int \exp\{-\beta\langle u(\Omega, \boldsymbol{E})\rangle_t\}\, d\Omega}. \tag{24}$$

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

$$\langle G\rangle_t=\lim_{T\to\infty}\frac{1}{2T}\int_{-T}^{T} G(t)\,dt, \tag{25}$$

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

Podstawiając (14) do rozwinięcia (11) oraz pamiętając, że zgodnie z (25) człony zawierające szybkozmienne czynniki $e^{\pm i\omega t}$, $e^{\pm i2\omega t}$ ect. przy uśrednieniu po czasie dają zero, otrzymamy:

$$\langle u(\Omega, \boldsymbol{E})\rangle_t=-\tfrac{1}{4}a_{ij}E_{0i}E_{0j}. \tag{26}$$

Wynik ten oznacza, że pole elektryczne fali świetlnej oddziaływa tylko z elipsoidą polaryzowalności elektronowej molekuły nadążającej za zmianami pola oscylującego.

Podstawiając (26) do (9) otrzymujemy z dokładnością do kwadratu amplitudy E_0:

$$f(\Omega, \boldsymbol{E}_0)=f_0\{1+\tfrac{1}{4}\beta(a_{ij}-a\delta_{ij})E_{0i}E_{0j}+\ldots\}. \tag{27}$$

Jeśli w rozwinięciu (21) zaniedbamy człony zawierające kwadrat natężenia pola elektrycznego, to otrzymamy dla danej częstości drgań ω:

$$f(\Omega, \boldsymbol{E})=f_0\left\{1+\frac{\beta\boldsymbol{d}\cdot\boldsymbol{E}_0\, e^{-i\omega t}}{1-i\omega\tau_D}\right\}. \tag{21a}$$

Całkowity moment dipolowy molekuły składa się z trwałego momentu dipolowego $\boldsymbol{d}$ oraz indukowanego momentu $a\boldsymbol{E}$, czyli

$$\boldsymbol{m}(E)=\boldsymbol{d}+a\boldsymbol{E}. \tag{28}$$

Biorąc zatem pod uwagę definicję wektora polaryzacji elektrycznej ośrodka

$$\boldsymbol{P}=\rho\int \boldsymbol{m}(\boldsymbol{E})f(\Omega, E)\,d\Omega, \tag{29}$$

otrzymujemy wobec (21a) znany wynik Debye'a (1929):

$$\boldsymbol{P}(t)=\rho\left\{a+\frac{\beta d^2}{3(1-i\omega\tau_D)}\right\}\boldsymbol{E}_0\, e^{-i\omega t}. \tag{30}$$

Jeśli molekuła dipolowa znajdzie się w przemiennym polu elektrycznym (14), to w zależności od wartości częstości jego drgań ω mogą występować dwa procesy krańcowe; mianowicie, przy ω znacznie mniejszej od częstości drgań własnych molekuły ω_0 pole wpływa

na orientację molekuły, powodując obok polaryzacji indukowanej również dipolową polaryzację, natomiast przy ω znacznie większej od ω_0 nie może ustalić się orientacja molekuły, wobec czego pole nie wywołuje polaryzacji typu dipolowego, a tylko polaryzację indukowaną. Debye pokazał zatem, że polaryzacja dipolowa ośrodka składa się z części o fazie zgodnej z fazą przyłożonego pola elektrycznego i części przesuniętej w fazie, odpowiedzialnej za zjawisko absorpcji dielektrycznej substancji polarnych.

3. POLE ELEKTROMAGNETYCZNE W MATERII

3.1. Równania Maxwella

W 1864 roku Maxwell sformułował na podstawie praw Ampère'a, Faradaya i Gaussa ostateczny kształt makroskopowej teorii pola elektromagnetycznego w nieograniczonej przestrzeni zapełnionej materią. Pełny układ równań Maxwella dla ciągłego ośrodka materialnego ma w symbolice wektorowej postać:

$$\nabla \times \boldsymbol{E} = -\frac{1}{c}\frac{\partial \boldsymbol{B}}{\partial t}, \qquad \nabla \cdot \boldsymbol{B} = 0, \tag{31}$$

$$\nabla \times \boldsymbol{H} = \frac{1}{c}\left(\frac{\partial \boldsymbol{D}}{\partial t} + 4\pi \boldsymbol{J}\right), \qquad \nabla \cdot \boldsymbol{D} = 4\pi\rho_e, \tag{32}$$

$\boldsymbol{E}$ i $\boldsymbol{H}$ oznaczają wektory natężenia pola elektrycznego i pola magnetycznego, $\boldsymbol{D}$ i $\boldsymbol{B}$ są wektorami indukcji elektrycznej i magnetycznej, $\boldsymbol{J}$ jest wektorem gęstości prądu elektrycznego, ρ_e określa skalarną przestrzenną gęstość ładunku elektrycznego.

Makroskopowe równania Maxwella mogą być otrzymane z równań Lorentza (1909) drogą uśrednienia w czasie i przestrzeni mikroskopowych pól elektromagnetycznych (Rosenfeld 1951, Mazur 1953, de Groot 1965). Podstawowe równania elektrodynamiki ośrodków ciągłych opisują sprzężenie między wektorami pola elektrycznego i magnetycznego, oraz oddziaływanie tych pól z materią w czasie i przestrzeni (na poziomie fenomenologicznym nie wnikamy w mikroskopowy mechanizm tych oddziaływań). Pozwalają one wyznaczyć rozkłady pól elektrycznego i magnetycznego oraz prądów i ładunków w każdym punkcie przestrzeni $\boldsymbol{r}$ i chwili t oraz stanowią podstawę matematycznego opisu wszelkich zjawisk promieniowania i propagacji fal elektromagnetycznych w materii.

Równania Maxwella są liniowymi równaniami różniczkowymi, jeśli związki między wektorami indukcji i natężeń pól są również liniowe, co ma miejsce w środowiskach liniowych. Bezpośrednim następstwem liniowości równań pola elektromagnetycznego jest zasada superpozycji, według której różne fale świetlne rozchodzą się w ośrodku niezależnie od siebie, bez wzajemnego oddziaływania. Równania liniowe możemy traktować jedynie jako przybliżenie i dlatego Born oraz Infeld (1934) sformułowali fenomenologiczną nieliniową teorię pola maxwellowskiego (kanoniczną i relatywistycznie niezmienniczą), która w przypadku słabych pól prowadzi do układu równań Maxwella. W nieliniowej teorii zasada superpozycji zostaje naruszona, co oznacza, że fale o różnych częstościach mogą ze sobą oddziaływać, wywołując różnorodne nieliniowe efekty nawet w próżni. Miano-

wicie w elektrodynamice kwantowej (patrz Białynicki-Birula, 1974) pokazuje się, że próżnia może być spolaryzowana przez pole promieniowania, wobec czego możliwe jest rozpraszanie światła na świetle, odbicie światła od światła, nieliniowe rozpraszanie światła na ładunkach w plazmie itp. (patrz np. Gardner 1965). Wszystkie te efekty są niezmiernie małe, niemniej jednak dzięki szybkim postępom techniki laserowej rząd ich wielkości mieści się w granicach przyszłych możliwości eksperymentalnych. Wzajemne oddziaływania fal elektromagnetycznych zostały wykryte za pomocą techniki laserowej jedynie w materialnych ośrodkach, gazach, cieczach i ciałach stałych.

3.2. Polaryzacja elektryczna i magnetyczna

Fala elektromagnetyczna przechodząca przez ośrodek powoduje jego polaryzację elektryczną i magnetyczną w ogólności nie tylko dipolową, ale również kwadrupolową i wyższych rzędów multipolowych (Mazur 1953, de Groot 1965, 1969, Kielich 1965, 1966). W tym przypadku dla danego punktu przestrzeni $\boldsymbol{r}$ i chwili t możemy napisać następujące związki między wektorami indukcji i natężenia pól (Mazur 1953):

$$\boldsymbol{D}(\boldsymbol{r}, t)=\boldsymbol{E}(\boldsymbol{r}, t)+4\pi\{\boldsymbol{P}(\boldsymbol{r}, t)-\tfrac{1}{3}\nabla\cdot\boldsymbol{Q}_{\mathrm{e}}(\boldsymbol{r}, t)+\ldots\}, \tag{33}$$

$$\boldsymbol{B}(\boldsymbol{r}, t)=\boldsymbol{H}(\boldsymbol{r}, t)+4\pi\{\boldsymbol{M}(\boldsymbol{r}, t)-\tfrac{1}{3}\nabla\cdot\boldsymbol{Q}_{\mathrm{m}}(\boldsymbol{r}, t)+\ldots\}. \tag{34}$$

Wektory $\boldsymbol{P}(\boldsymbol{r}, t)$ i $\boldsymbol{M}(\boldsymbol{r}, t)$ określają dipolowe polaryzacje elektryczną i magnetyczną, natomiast $\boldsymbol{Q}_{\mathrm{e}}(\boldsymbol{r}, t)$ i $\boldsymbol{Q}_{\mathrm{m}}(\boldsymbol{r}, t)$ są tensorami (drugiej rangi) kwadrupolowych polaryzacji elektrycznej i magnetycznej indukowanych w ośrodku.

Rozwinięcia polaryzacji (33) i (34) możemy napisać w postaci:

$$\begin{aligned}\boldsymbol{D}(\boldsymbol{r}, t)&=\boldsymbol{E}(\boldsymbol{r}, t)+4\pi\boldsymbol{P}_T(\boldsymbol{r}, t),\\ \boldsymbol{B}(\boldsymbol{r}, t)&=\boldsymbol{H}(\boldsymbol{r}, t)+4\pi\boldsymbol{M}_T(\boldsymbol{r}, t),\end{aligned} \tag{35}$$

gdzie wektory całkowitej polaryzacji elektrycznej oraz magnetyzacji mają w ogólnym przypadku postać (Kielich 1966):

$$\boldsymbol{P}_T(\boldsymbol{r}, t)=\sum_{n=1}^{\infty}(-1)^{n+1}\frac{2^n n!}{(2n)!}\nabla^{n-1}[n-1]\,\boldsymbol{P}^{(n)}(\boldsymbol{r}, t), \tag{36}$$

$$\boldsymbol{M}_T(\boldsymbol{r}, t)=\sum_{n=1}^{\infty}(-1)^{n+1}\frac{2^n n!}{(2n)!}\nabla^{n-1}[n-1]\,\boldsymbol{M}^{(n)}(\boldsymbol{r}, t); \tag{37}$$

przy czym symbol $[n]$ oznacza n-krotną kontrakcję między n wektorami. Całkowite polaryzacje (36) i (37) zawierają wszystkie przyczynki pochodzące od multipoli elektrycznych i magnetycznych określonych następująco:

$$\boldsymbol{P}^{(n)}(\boldsymbol{r}, t)=\langle\sum_{p=1}^{N}\boldsymbol{m}_{\mathrm{e}p}^{(n)}\delta(\boldsymbol{r}_p-\boldsymbol{r})\rangle, \tag{38}$$

$$\boldsymbol{M}^{(n)}(\boldsymbol{r}, t)=\langle\sum_{p=1}^{N}\boldsymbol{m}_{\mathrm{m}p}^{(n)}\delta(\boldsymbol{r}_p-\boldsymbol{r})\rangle, \tag{39}$$

gdzie $\delta(\boldsymbol{r}_p-\boldsymbol{r})$ jest trójwymiarową funkcją Diraca, zaś symbol $\langle\ \rangle$ oznacza odpowiednie średniowanie statystyczne lub kwantowo-mechaniczne.

W rozdziale III wprowadziliśmy pojęcie multipolowego momentu elektrycznego n-tego rzędu, który określamy następująco:

$$\boldsymbol{m}_{ep}^{(n)}=\frac{(-1)^n}{n!}\sum_s e_{ps}r_{ps}^{2n+1}\nabla^n\left(\frac{1}{r_{ps}}\right), \tag{40}$$

gdzie r_{ps} jest promieniem wodzącym s-tego elektrycznego ładunku e_{ps} p-tego mikroukładu (np. atom, molekuła).

W analogiczny sposób multipolowy moment magnetyczny p-tego mikroukładu określony jest przez:

$$\boldsymbol{m}_{mp}^{(n)}=\frac{n(-1)^{n+1}}{(n+1)!c}\sum_s e_{ps}r_{ps}^{2n+1}\dot{\boldsymbol{r}}_{ps}\times\nabla^n\left(\frac{1}{r_{ps}}\right). \tag{41}$$

Uwzględniając znane relacje między wektorami pól:

$$\boldsymbol{D}(\boldsymbol{r},t)=\varepsilon\cdot\boldsymbol{E}(\boldsymbol{r},t),\qquad \boldsymbol{B}(\boldsymbol{r},t)=\mu\cdot\boldsymbol{H}(\boldsymbol{r},t), \tag{42}$$

otrzymujemy na podstawie (25) - (37) ogólne równania na tensory przenikalności elektrycznej i magnetycznej (Kielich 1965):

$$\begin{aligned}(\varepsilon-\boldsymbol{U})\cdot\boldsymbol{E}(\boldsymbol{r},t)&=4\pi\sum_{n=1}^{\infty}(-1)^{n-1}\frac{2^n n!}{(2n)!}\nabla^{n-1}[n-1]\boldsymbol{P}^{(n)}(\boldsymbol{r},t),\\ (\mu-\boldsymbol{U})\cdot\boldsymbol{H}(\boldsymbol{r},t)&=4\pi\sum_{n=1}^{\infty}(-1)^{n-1}\frac{2^n n!}{(2n)!}\nabla^{n-1}[n-1]\boldsymbol{M}^{(n)}(\boldsymbol{r},t),\end{aligned} \tag{43}$$

gdzie $\boldsymbol{U}$ jest tensorem jednostkowym drugiej rangi; w pisowni wektorowej:

$$\boldsymbol{U}=\boldsymbol{x}^0\boldsymbol{x}^0+\boldsymbol{y}^0\boldsymbol{y}^0+\boldsymbol{z}^0\boldsymbol{z}^0.$$

Równania Maxwella mogą być rozwiązane nie tylko w szczególnym przypadku, kiedy wszystkie wektory pola mają harmoniczną zależność od czasu i współrzędnych przestrzennych, ale również w przypadku procesów okresowych nieharmonicznych, które zgodnie z zasadą superpozycji możemy przedstawić w postaci całki lub szeregu Fouriera, w punkcie czasoprzestrzeni $(\boldsymbol{r}, t)$:

$$\begin{aligned}\boldsymbol{E}(\boldsymbol{r},t)&=\iint\boldsymbol{E}(\omega,\boldsymbol{k})\exp[i(\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}-\omega t)]\,d\omega d\boldsymbol{k},\\ \boldsymbol{E}(\boldsymbol{r},t)&=\sum_a\boldsymbol{E}(\omega_a,\boldsymbol{k}_a)\exp[i(\boldsymbol{k}_a\cdot\boldsymbol{r}-\omega_a t)],\end{aligned} \tag{44}$$

gdzie ω_a jest częstością kołową drgań oraz $\boldsymbol{k}_a$ — wektorem falowym a-tej mody. W celu uzyskania wartości rzeczywistej sumowanie po prawej stronie (44) rozciąga się na wszystkie częstości i wektory falowe, zarówno dodatnie jak i ujemne, przy czym $\omega_{-a}=-\omega_a$, $\boldsymbol{k}_{-a}=-\boldsymbol{k}_a$ oraz dla transformaty Fouriera $\boldsymbol{E}(\omega_a,\boldsymbol{k}_a)^*=\boldsymbol{E}(-\omega_a,-\boldsymbol{k}_a)$.

3.3. Prawa zachowania w polu elektromagnetycznym

Prawo zachowania ładunku elektrycznego, czyli równanie ciągłości dla gęstości objętościowej ładunków ma postać:

$$\nabla\cdot\boldsymbol{J}(\boldsymbol{r},t)+\frac{\partial\rho_e(\boldsymbol{r},t)}{\partial t}=0, \tag{45}$$

gdzie analogicznie do (39) i (40) definiujemy objętościową gęstość ładunku oraz wektor gęstości prądu elektrycznego:

$$\rho_e(\boldsymbol{r}, t) = \langle \sum_{p=1}^{N} e_p \delta(\boldsymbol{r}_p - \boldsymbol{r}) \rangle,$$
$$\boldsymbol{J}(\boldsymbol{r}, t) = \langle \sum_{p=1}^{N} e_p \dot{\boldsymbol{r}}_p \delta(\boldsymbol{r}_p - \boldsymbol{r}) \rangle. \tag{46}$$

Gęstość siły wzajemnego oddziaływania ładunku elektrycznego z polem elektromagnetycznym, czyli siła Lorentza, jest określona następująco:

$$\bar{\boldsymbol{F}}_L(\boldsymbol{r}, t) = \rho_e(\boldsymbol{r}, t)\boldsymbol{E}(\boldsymbol{r}, t) + \frac{1}{c}\boldsymbol{J}(\boldsymbol{r}, t) \times \boldsymbol{H}(\boldsymbol{r}, t). \tag{47}$$

W ogólnym przypadku należy uwzględnić również multipolowe polaryzacje: elektryczną i magnetyczną. Otrzymamy wtedy na całkowitą siłę Lorentza wyrażenie:

$$\boldsymbol{F}_T(\boldsymbol{r}, t) = \boldsymbol{F}_L(\boldsymbol{r}, t) + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2^n n!}{(2n)!} \{\boldsymbol{P}^{(n)}(\boldsymbol{r}, t)[n] \nabla^n \boldsymbol{E}(\boldsymbol{r}, t) + \boldsymbol{M}^{(n)}(\boldsymbol{r}, t)[n] \nabla^n \boldsymbol{H}(\boldsymbol{r}, t)\}. \tag{48}$$

Objętościowa gęstość energii pola elektrycznego w ośrodku wynosi:

$$W(\boldsymbol{r}, t) = \frac{1}{8\pi} \{\boldsymbol{E}(\boldsymbol{r}, t) \cdot \boldsymbol{D}(\boldsymbol{r}, t) + \boldsymbol{H}(\boldsymbol{r}, t) \cdot \boldsymbol{B}(\boldsymbol{r}, t)\}. \tag{49}$$

Ilość energii przechodzącej przez jednostkę powierzchni, prostopadłej do kierunku rozprzestrzeniania się energii, w ciągu jednostki czasu, określa wektor Poyntinga (wektor chwilowej gęstości strumienia energii):

$$\boldsymbol{S}(\boldsymbol{r}, t) = \frac{c}{4\pi} \boldsymbol{E}(\boldsymbol{r}, t) \times \boldsymbol{H}(\boldsymbol{r}, t). \tag{50}$$

Prawo zachowania energii w polu elektromagnetycznym, czyli równanie ciągłości dla gęstości objętościowej energii pola elektromagnetycznego ma postać:

$$\nabla \cdot \boldsymbol{S}(\boldsymbol{r}, t) + \frac{\partial W(\boldsymbol{r}, t)}{\partial t} = 0. \tag{51}$$

3.4. Fale elektromagnetyczne

W celu rozwiązania równań Maxwella wprowadzamy wektory natężenia pola elektrycznego $\boldsymbol{E}(\boldsymbol{r}, t)$ oraz magnetycznego $\boldsymbol{H}(\boldsymbol{r}, t)$ zdefiniowane w punkcie czasoprzestrzeni $(\boldsymbol{r}, t)$ następująco:

$$\boldsymbol{E}(\boldsymbol{r}, t) = -\nabla\Phi(\boldsymbol{r}, t) - \frac{1}{c}\frac{\partial \boldsymbol{A}(\boldsymbol{r}, t)}{\partial t},$$
$$\boldsymbol{H}(\boldsymbol{r}, t) = \nabla \times \boldsymbol{A}(\boldsymbol{r}, t), \tag{52}$$

gdzie $\Phi(\boldsymbol{r}, t)$ jest potencjałem skalarnym pola, zaś $\boldsymbol{A}(\boldsymbol{r}, t)$ — potencjałem wektorowym pola.

Fale elektromagnetyczne są falami z drganiami poprzecznymi, bowiem wektory pola $\boldsymbol{E}$ i $\boldsymbol{H}$ są wzajemnie prostopadłe i leżą w płaszczyźnie prostopadłej do wektora propagacji fali $\boldsymbol{k}$. W znany sposób otrzymujemy na podstawie równań (31), (32), (35) i (42) następujące równania fal elektromagnetycznych dla ośrodka jednorodnego i izotropowego, pozbawionego ładunków elektrycznych ($\rho_e=0$) i prądów elektrycznych ($\boldsymbol{J}=0$):

$$\begin{aligned} \nabla^2\boldsymbol{E}(\boldsymbol{r},t)-\frac{\varepsilon\mu}{c^2}\frac{\partial^2\boldsymbol{E}(\boldsymbol{r},t)}{\partial t^2}=0, \\ \nabla^2\boldsymbol{H}(\boldsymbol{r},t)-\frac{\varepsilon\mu}{c^2}\frac{\partial^2\boldsymbol{H}(\boldsymbol{r},t}{\partial t^2}=0. \end{aligned} \tag{53}$$

Porównując te równania z równaniem falowym:

$$\nabla^2\psi-\frac{1}{v^2}\frac{\partial^2\psi}{\partial t^2}=0,$$

otrzymujemy na prędkość fazową fali elektromagnetycznej w ośrodku izotropowym:

$$v=\frac{c}{\sqrt{\varepsilon\mu}}.$$

Biorąc pod uwagę definicję współczynnika załamania światła $n=\frac{c}{v}$, otrzymamy znany związek Maxwella:

$$n^2=\varepsilon\mu \tag{54}$$

pomiędzy współczynnikiem załamania światła a przenikalnością elektryczną i magnetyczną ośrodka.

Natężenie fali elektromagnetycznej I określa ilość energii przenoszonej przez fale w ciągu jednostki czasu przez jednostkę pola powierzchni prostopadłej do kierunku rozchodzenia się fali (wektora $\boldsymbol{k}$). Możemy je obliczyć z wektora Poyntinga (50) według definicji:

$$I=|\langle\boldsymbol{S}(\boldsymbol{r},t)\rangle_t|, \tag{55}$$

gdzie średniowanie w czasie $\langle\ \rangle_t$ określone jest przez (25). Dla fali monochromatycznej możemy wobec (44) napisać:

$$\boldsymbol{E}(\boldsymbol{r},t)=\boldsymbol{E}_A\exp[i(\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}-\omega t)] \tag{44a}$$

i podobnie dla wektora $\boldsymbol{B}(\boldsymbol{r},t)$, przy czym $\boldsymbol{E}_A$ jest amplitudą wektora świetlnego. Otrzymujemy teraz z pierwszego równania Maxwella (31) związek:

$$\boldsymbol{k}\times\boldsymbol{E}(\boldsymbol{r},t)=\frac{\omega}{c}\boldsymbol{B}(\boldsymbol{r},t)=\frac{\omega}{c}\mu\boldsymbol{H}(\boldsymbol{r},t), \tag{31a}$$

który po podstawieniu do (50) pozwala napisać:

$$\langle\boldsymbol{S}(\boldsymbol{r},t)\rangle_t=\frac{c^2\varepsilon}{4\pi\omega n^2}\langle\boldsymbol{E}(\boldsymbol{r},t)\cdot\boldsymbol{E}(\boldsymbol{r},t)\rangle_t\boldsymbol{k}. \tag{56}$$

Podstawiając (56) do (55) otrzymujemy natężenie światła w ośrodku izotropowym:

$$I=\frac{cn}{4\pi}\langle \boldsymbol{E}(\boldsymbol{r},t)\cdot\boldsymbol{E}(\boldsymbol{r},t)\rangle_t. \tag{55a}$$

Skorzystaliśmy tutaj z relacji Maxwella $\varepsilon\approx n^2$ oraz z tego, że w ośrodku o współczynniku załamania światła n mamy $|k|=\frac{\omega}{c}n$.

3.5. Funkcja Hamiltona

Weźmy pod uwagę mikroukład (atom lub molekułę) składający się z punktowych cząstek (bezspinowych) o masie m_s i ładunku elektrycznym e_s. Hamiltonian przedstawia całkowitą energię mikroukładu, która w przybliżeniu nierelatywistycznym ma postać:

$$H=\sum_s\left\{e_s\phi_s+\frac{1}{2m_s}\left(\boldsymbol{p}_s-\frac{e_s}{c}\boldsymbol{A}_s\right)^2\right\}, \tag{57}$$

gdzie $\boldsymbol{p}_s$ jest operatorem pędu s-tej cząstki, zaś ϕ_s oraz $\boldsymbol{A}_s$ są potencjałami pola skalarnym i wektorowym w punkcie, w którym znajduje się s-ta cząstka mikroukładu.

Hamiltonian (57) można rozpisać na poszczególne przyczynki:

$$H=H_0+H_1+H_2, \tag{57a}$$

gdzie

$$H_0=\frac{1}{2}\sum_s\frac{p_s^2}{m_s}, \tag{57b}$$

jest hamiltonianem zerowym (w nieobecności zaburzeń), czyli energią kinetyczną. Hamiltoniany zaburzenia pierwszego i drugiego rzędu:

$$H_1=\sum_s e_s\phi_s-\frac{1}{2c}\sum_s\frac{e_s}{m_s}(\boldsymbol{p}_s\cdot\boldsymbol{A}_s+\boldsymbol{A}_s\cdot\boldsymbol{p}_s), \tag{57c}$$

$$H_2=\frac{1}{2c^2}\sum_s\frac{e_s^2}{m_s}(\boldsymbol{A}_s\cdot\boldsymbol{A}_s), \tag{57d}$$

Potencjały pola ϕ_s i $\boldsymbol{A}_s$ występujące w tych wyrażeniach składają się w ogólności z potencjałów pól zewnętrznych nie należących do mikroukładu oraz z potencjałów pola pochodzącego od wszystkich cząstek mikroukładu. W wielu przypadkach możemy wydzielić z hamiltonianu (57) odpowiednie człony związane z polem zewnętrznym bądź polem wewnętrznym. W szczególności hamiltonian pierwszego rzędu (57c) może być rozdzielony na dwie części związane z zewnętrznymi polami elektrycznym i magnetycznym (Kielich 1965):

$$H_1=H_1^e+H_1^m, \tag{58}$$

gdzie

$$H_1^e=-\sum_{n=0}^{\infty}\frac{2^n n!}{(2n)!}\boldsymbol{m}_e^{(n)}[n]\nabla^{n-1}\boldsymbol{E}(\boldsymbol{r},t), \tag{58a}$$

$$H_1^m=-\sum_{n=1}^{\infty}\frac{2^n n!}{(2n)!}\boldsymbol{m}_m^{(n)}[n]\nabla^{n-1}\boldsymbol{H}(\boldsymbol{r},t). \tag{58b}$$

Hamiltonian drugiego przybliżenia (57d) związany jest tylko z polem magnetycznym:

$$H_2^m = -\tfrac{1}{2}\boldsymbol{H}(\boldsymbol{r}, t)\cdot\chi_m\cdot\boldsymbol{H}(\boldsymbol{r}, t), \tag{59}$$

gdzie

$$\chi_m = \frac{1}{4c^2}\sum_s \frac{e_s^2}{m_s}(\boldsymbol{r}_s\boldsymbol{r}_s - r_s^2\boldsymbol{U}) \tag{60}$$

jest operatorem polaryzowalności magnetycznej mikroukładu.

Oprócz hamiltonianów (58) i (59), określających oddziaływania mikroukładu z zewnętrznymi polami elektromagnetycznymi, mamy jeszcze hamiltonian określający wzajemne oddziaływanie między polami elektrycznymi dwóch mikroukładów p i q (Kielich 1965):

$$H_{pq}^e = \sum_{m=0}^{\infty}\sum_{n=0}^{\infty}(-1)^{n+1}\frac{2^{m+n}m!\,n!}{(2m)!\,(2n)!}\boldsymbol{m}_{ep}^{(m)}[m]^{(m)}\boldsymbol{T}_{pq}^{(n)}[n]\,\boldsymbol{m}_{eq}^{(n)}, \tag{61}$$

gdzie

$$^{(m)}\boldsymbol{T}_{pq}^{(n)} = -\nabla^{m+n}\left(\frac{1}{r_{pq}}\right) = (-1)^{m+n}\,{}^{(n)}\boldsymbol{T}_{qp}^{(m)}$$

jest tensorem multipolowego oddziaływania 2^m-pola elektrycznego molekuły p z 2^n-polem elektrycznym molekuły q, które znajdują się w odległości $\boldsymbol{r}_{pq}$.

Analogicznie do (61) wyraża się hamiltonian wzajemnego oddziaływania multipoli magnetycznych.

Pole elektryczne wytworzone przez multipole elektryczne molekuły q w środku molekuły p wyraża się przez (Kielich 1965):

$$\boldsymbol{F}_{pq} = \sum_{n=0}^{\infty}(-1)^n\frac{2^n n!}{(2n)!}\,{}^{(1)}\boldsymbol{T}_{pq}^{(n)}[n]\,\boldsymbol{m}_{eq}^{(n)}. \tag{62}$$

Zagadnienia multipolowego oddziaływania atomów i molekuł z polami elektromagnetycznymi dyskutowane były przez Powera (1959), Fiutaka (1963), Kielicha (1965, 1966), Atkinsa (1970), Stogryna (1971, 1972) oraz Wooleya (1974).

4. POLA WEWNĘTRZNE W DIELEKTRYKU

4.1. Średnie makroskopowe pole w kuli dielektrycznej

Weźmy pod uwagę kulę makroskopowych rozmiarów z dielektryka izotropowego i jednorodnego o przenikalności elektrycznej ε i objętości V. Niech ta kula zanurzona będzie w innym (zewnętrznym) ośrodku ciągłym o przenikalności elektrycznej ε_0, w którym panuje jednorodne pole elektryczne $\boldsymbol{E}_0$. Jeśli natężenie zewnętrznego pola elektrycznego $\boldsymbol{E}_0$ nie jest wielkie, to natężenie średniego makroskopowego pola $\boldsymbol{E}$, jakie panuje we wnętrzu kuli, wynosi zgodnie z elektrostatyką dielektryków (Landau 1960):

$$\boldsymbol{E} = \frac{3\varepsilon_0}{\varepsilon + 2\varepsilon_0}\boldsymbol{E}_0. \tag{63}$$

Jeżeli $\varepsilon > \varepsilon_0$, to linie natężenia pola będą wciągane w stronę kuli o większej stałej dielektrycznej, gdy $\varepsilon < \varepsilon_0$, przebieg zjawiska jest odwrotny.

Zwykle przestrzenią otaczającą daną kulę jest próżnia ($\varepsilon_0 = 1$) i wtedy związek (63) daje:

$$E = \frac{3}{\varepsilon + 2} E_0 . \tag{63a}$$

Jest to znany związek, jaki zachodzi między średnim makroskopowym polem Maxwella E panującym w dielektrycznej kuli a polem E_0 przyłożonym z zewnątrz w próżni z dala od kuli dielektrycznej.

W ogólnym przypadku, gdy dielektryczna kula znajduje się w bardzo silnym zewnętrznym polu elektrycznym, jej przenikalność elektryczna jest tensorem ε_{ij} i należy wektorowy związek (63) zastąpić następującym tensorowym:

$$(\varepsilon_{ij} + 2\varepsilon_0 \delta_{ij}) E_j = 3\varepsilon_0 E_{0i} , \tag{64}$$

przy założeniu, że ośrodek zewnętrzny ma izotropową przenikalność elektryczną ε_0. Oczywiście, jeśli w pierwszym przybliżeniu założymy, że tensor przenikalności elektrycznej ε_{ij} jest izotropowy

$$\varepsilon_{ij} = \varepsilon \delta_{ij} , \tag{65}$$

to otrzymamy ze wzoru (64) znowu związek (63). Jeśli tensor ε_{ij} posiada tylko składowe główne ε_x, ε_y, ε_z, to z (64) ($i = x, y, z$) otrzymamy:

$$E_i = \frac{3\varepsilon_0}{\varepsilon_i + 2\varepsilon_0} E_{0i} . \tag{64a}$$

4.2. Elipsoida dielektryczna w polu elektrycznym

Niech w ośrodku o izotropowej przenikalności elektrycznej ε_0 i polu E_0 zanurzona będzie elipsoida dielektryczna, której anizotropia dielektryczna opisana jest tensorem przenikalności ε_{ij}. Teraz związek między polem E_0 a polem makroskopowym E panującym w elipsoidzie dielektrycznej przyjmuje postać (Kielich 1969):

$$\varepsilon_0 E_{0i} = \{(\delta_{ij} - L_{ij}) \varepsilon_0 + L_{ik} \varepsilon_{kj}\} E_j . \tag{66}$$

Występuje tutaj symetryczny tensor drugiej rangi L_{ij}, określający kształt geometryczny elipsoidy, przy czym jego ślad równa się jedności:

$$L_{ii} = L_{ij} \delta_{ij} = L_{xx} + L_{yy} + L_{zz} = 1 ,$$

gdzie wartości główne są określone (kolejno dla $i = x, y, z$):

$$L_i = \frac{1}{2} \int_0^\infty \frac{r_x r_y r_z \, dS}{(r_i^2 + S)[(r_x^2 + S)(r_y^2 + S)(r_z^2 + S)]^{\frac{1}{2}}} , \tag{67}$$

przy czym r_x, r_y, r_z są półosiami głównymi elipsoidy. W szczególności dla wnęki kulistej ($r_x=r_y=r_z=r$) tensor kształtu ma własności izotropowe:

$$L_{ij}=\tfrac{1}{3}\delta_{ij}, \tag{67a}$$

wobec czego (66) redukuje się do (64).

Dla walca o osi leżącej wzdłuż osi x mamy: $L_x=0$ i $L_y=L_z=\frac{1}{2}$, zaś dla dysku płaskiego kołowego $L_x=L_y=0$ i $L_z=1$.

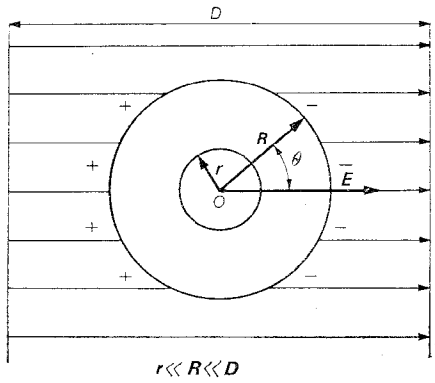
Dla osi głównych elipsoidy dielektrycznej otrzymujemy z (66):

$$E_i=\frac{\varepsilon_0}{\varepsilon_0+(\varepsilon_i-\varepsilon_0)L_i}E_{0i}. \tag{66a}$$

Analogiczne związki otrzymujemy dla elipsoidy w polu magnetycznym $\boldsymbol{H}$.

4.3. Pole lokalne Lorentza

Lorentz (1909) opracował prosty sposób obliczenia natężenia pola elektrycznego działającego na pewną wyróżnioną molekułę dielektryka, czyli tzw. elektryczne pole lokalne $\boldsymbol{F}_e$. Należy pamiętać, że średnie makroskopowe pole $\boldsymbol{E}$ (dane wzorem (63a)) panujące w dielektryku ciągłym działa na każdą drobinę. Jednakże dla każdej drobiny z osobna dielektryk nie jest już ośrodkiem ciągłym o stałej dielektrycznej ε. Każda drobina jest oddzielona od pozostałych, przy czym te ostatnie w określony sposób grupują się wokół niej, a więc w skali mikroskopowej każda drobina znajduje się w polu działania swych



Rys. IV.2. Model pola lokalnego Lorentza dla kulistego wydrążenia w dielektryku

sąsiadek. W zewnętrznym polu drobiny polaryzując się działają z kolei w określony sposób na swoje sąsiadki i w rezultacie pole działające na wyróżnioną molekułę, tzw. pole lokalne różni się na ogół od średniego pola makroskopowego $\boldsymbol{E}$.

W modelu Lorentza ośrodek o średnicy D znajdujący się w zewnętrznym polu traktuje się w dużej odległości od rozpatrywanej molekuły jako ciągły i jednorodnie spolaryzowany, zaś w pewnym infinitezymalnym obszarze o średnicy R uwzględnia się jego mikro-

skopową strukturę. A więc jeśli r określa rozmiary molekuły, to jest spełniony warunek infinitezymalności fizycznej: $r \ll R < D$ (rys. IV.2). Przy takich założeniach Lorentz otrzymał rezultat:

$$F_e = E + \frac{4\pi}{3} P + F'. \tag{68}$$

Tutaj F' jest dodatkowym polem elektrycznym pochodzącym od molekuł zawartych w infinitezymalnej kuli o średnicy R. Dla środowisk izotropowych o bezładnym rozkładzie molekuł pole to znika przy uśrednieniu, zaś w innych przypadkach jest na ogół różne od zera.

Jeśli położymy w (68) $F'=0$ oraz uwzględnimy związek $4\pi P=(\varepsilon-1)E$, otrzymamy znaną postać zredukowanego pola lokalnego Lorentza:

$$F_e = \frac{\varepsilon+2}{3} E, \tag{68a}$$

zastosowanego w tej postaci przez Debye'a (1929) do teorii dielektryków.

Model Lorentza można rozszerzyć na wnękę elipsoidalną, jeśli do (68) podstawimy:

$$F'_i = 4\pi(L_{ij} - \tfrac{1}{3}\delta_{ij}) P_j,$$

otrzymamy:

$$F_{ei} = [\delta_{ij} + (\varepsilon-1) L_{ij}] E_j. \tag{69}$$

Oczywiście dla kulistej wnęki tensor kształtu ma postać (67a) i otrzymujemy stąd znowu wzór (68a).

Jeśli tensor kształtu L_{ij} odniesiemy do osi głównych elipsoidy, to mamy (Stuart 1967):

$$F_{ei} = \{1 + (\varepsilon-1) L_i E_i\}. \tag{69a}$$

4.4. Pole lokalne Onsagera

Wnęka kulista. W 1936 roku Onsager zaproponował inny sposób obliczania elektrycznego pola lokalnego dla dielektryków polarnych. Oparty jest on na dwóch założeniach (rys. IV.3):

(i) molekuła z elektrycznym dipolem punktowym znajduje się w kulistym wydrążeniu o rozmiarach molekularnych r (wyznaczonych z warunku $4\pi r^3 N/3V=1$) i otoczona jest ciągłym dielektrykiem o przenikalności elektrycznej ε;

(ii) całkowite pole lokalne

$$F_e = G + R, \tag{70}$$

gdzie

$$G = \frac{3\varepsilon}{2\varepsilon+1} E \tag{71}$$

jest polem wydrążenia kulistego w obecności pola E, zaś

$$R = \frac{2(\varepsilon-1)}{2\varepsilon+1} \frac{d(E)}{r^3} \tag{72}$$

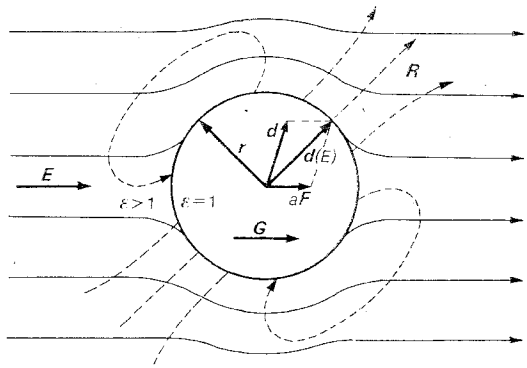
jest polem reakcji ośrodka spolaryzowanego przez dipol elektryczny o całkowitym momencie dipolowym:

$$\boldsymbol{d}(E)=\boldsymbol{d}+a\boldsymbol{F}_e. \tag{73}$$

Wobec wyrażeń (70) - (73) znajdujemy ostatecznie:

$$\boldsymbol{F}_e=\boldsymbol{G}^*+\boldsymbol{R}_0^*, \tag{70a}$$

$$\boldsymbol{d}(E)=\boldsymbol{d}^*+a^*\boldsymbol{G}, \tag{73a}$$



Rys. IV.3. Model pola lokalnego Onsagera dla dipolowej molekuły zanurzonej w rzeczywistym kulistym wydrążeniu dielektryka

gdzie wprowadziliśmy oznaczenia:

$$\boldsymbol{G}^*=\frac{1}{1-af}\boldsymbol{G}, \tag{71a}$$

$$\boldsymbol{R}_0^*=f\,\boldsymbol{d}^*, \tag{72a}$$

$$\boldsymbol{d}^*=\frac{\boldsymbol{d}}{1-af}, \qquad a^*=\frac{a}{1-af}. \tag{74}$$

Ponieważ oznaczyliśmy

$$f=\frac{2(\varepsilon-1)}{2\varepsilon+1}\frac{1}{r^3}, \tag{74a}$$

zatem uwzględniając znany związek na współczynnik załamania światła:

$$\frac{n^2-1}{n^2+2}=\frac{a}{r^3}, \tag{75}$$

otrzymujemy wielkość makroskopową:

$$\frac{1}{1-af}=\left(\frac{n^2+2}{3}\right)\left(\frac{2\varepsilon+1}{2\varepsilon+n^2}\right), \tag{74b}$$

która zmierza do jedności, jeśli $n^2\to 1$.

Wnęka elipsoidalna. Scholte (1949) rozszerzył model Onsagera na przypadek, gdy

molekuła (na ogół anizotropowa) znajduje się we wnęce elipsoidalnej, to jest kiedy wobec (66a) składowa pola wnęki

$$G_i = \frac{\varepsilon}{\varepsilon + (1-\varepsilon) L_i} E_i, \tag{76}$$

zaś składowa pola reakcji

$$R_i = f_i d_i(E), \tag{77}$$

gdzie

$$f_i = \frac{3L_i(1-L_i)(\varepsilon-1)}{r_x r_y r_z [\varepsilon + (1-\varepsilon) L_i]}. \tag{78}$$

Ponieważ składowa całkowitego momentu dipolowego (tutaj powtarzające się wskaźniki i nie oznaczają tensorowego sumowania) wynosi:

$$d_i(E) = d_i + a_i(G_i + R_i), \tag{79}$$

przeto otrzymamy wobec (76) i (77) na pole lokalne Onsagera-Scholte

$$F_{ei} = \frac{G_i}{1 - a_i f_i} + \frac{f_i d_i}{1 - a_i f_i}. \tag{80}$$

W podobnej postaci możemy zapisać całkowity moment dipolowy (79)

$$d_i(E) = d_i^* + a_i^* G_i, \tag{81}$$

gdzie

$$d_i^* = \frac{d_i}{1 - a_i f_i}, \qquad a_i^* = \frac{a_i}{1 - a_i f_i} \tag{81a}$$

oznaczają składowe trwałego momentu dipolowego i polaryzowalności elektrycznej molekuły zanurzonej w ośrodku.

Oczywiście dla wnęki kulistej oraz izotropowej polaryzowalności molekuły wyrażenia modelu Scholte przechodzą we wzory Onsagera.

4.5. Pole Weissa

Magnetyczne pole lokalne $\boldsymbol{F}_m$ w materiałach magnetycznych było najpierw badane (fenomenologicznie) przez Weissa (1907), który zaproponował wyrażenie

$$\boldsymbol{F}_m = \boldsymbol{H} + \lambda_W \boldsymbol{M}, \tag{82}$$

w którym λ_W jest pewnym parametrem korelacyjnej struktury domenowej magnetyku.

Jeśli uwzględnimy związek $4\pi \boldsymbol{M} = (\mu - 1)\boldsymbol{H}$, to

$$\boldsymbol{F}_m = \{1 + \lambda_W(\mu - 1)\}\boldsymbol{H}, \tag{83}$$

albo uwzględniając, że dla diamagnetycznej lub paramagnetycznej wnęki kulistej możemy przyjąć $\lambda_W = 1/3$, otrzymujemy:

$$\boldsymbol{F}_m = \frac{\mu + 2}{3} \boldsymbol{H}. \tag{83a}$$

Jest to wynik analogiczny do przypadku elektrycznego, kiedy mamy pole Lorentza (68a). W materiałach ferromagnetycznych sprawa pola lokalnego jest bardziej skomplikowana gdyż wartość liczbowa parametru λ_W jest znaczna.

4.6. Pola molekularne w dielektryku

Pole elektryczne. Przedyskutujemy teraz elektryczne pole wewnętrzne w ujęciu statystyczno-molekularnym zaproponowanym przez Kirkwooda (1936) oraz Yvona (1936, 1937).

Jeśli mamy ośrodek bardzo rozrzedzony (np. gaz), to w przyłożonym z zewnątrz polu elektrycznym $\boldsymbol{E}_0$ każda z drobin polaryzuje się tak, jak gdyby nie istniały pola molekularne trwałych lub indukowanych multipoli pozostałych molekuł. W tym przypadku całkowity moment dipolowy p-tej molekuły jest w przybliżeniu dipolowym równy:

$$d_i^{(p)}(\boldsymbol{E}_0)=d_i^{(p)}+a_{ij}^{(p)}E_{0j}. \tag{84}$$

W ośrodku skondensowanym, takim jak gazy sprężone lub ciecze, odległości międzymolekularne są małe i dochodzą do głosu pola sił wzajemnego oddziaływania molekuł. W tym przypadku w środku danej drobiny p panuje nie tylko zewnętrzne pole elektryczne $\boldsymbol{E}_0$, ale również dodatkowe pole molekularne $\boldsymbol{F}_p$, wywołane przez rozkład ładunków elektrycznych wszystkich pozostałych $(N-1)$ spolaryzowanych molekuł ośrodka, które w obecności zewnętrznego pola $\boldsymbol{E}_0$ jest zdefiniowane $(p\neq q)$ następująco:

$$\boldsymbol{F}_p(\boldsymbol{E}_0)=\sum_{q=1}^{N}\boldsymbol{F}_{pq}(\boldsymbol{E}_0). \tag{85}$$

Tutaj $\boldsymbol{F}_{pq}$ jest polem elektrycznym wytworzonym w środku molekuły p przez ładunki elektryczne molekuły q, określonym przez wzór (62).

Uwzględniając tylko pierwsze przyczynki, dipolowy i kwadrupolowy, możemy napisać:

$$\boldsymbol{F}_{pq}(\boldsymbol{E}_0)=-{}^{(1)}\boldsymbol{T}_{pq}^{(1)}\cdot\boldsymbol{d}_q(\boldsymbol{E}_0)+\tfrac{1}{3}{}^{(1)}\boldsymbol{T}_{pq}^{(2)}:\boldsymbol{Q}_q(\boldsymbol{E}_0)+\ldots \tag{62a}$$

A więc w ośrodku gęstym całkowity moment dipolowy molekuły nie jest określony równaniem (84), lecz następującym:

$$d_i^{(p)}(\boldsymbol{E}_0)=d_i^{(p)}+a_{ij}^{(p)}(E_{0j}+F_j^{(p)}), \tag{86}$$

gdzie wobec (85) i (62a) mamy w przybliżeniu dipolowym:

$$F_i^{(p)}(\boldsymbol{E}_0)=-\sum_{q=1}^{N}T_{ij}^{(pq)}d_j^{(q)}(\boldsymbol{E}_0), \tag{85a}$$

przy czym teraz drugiej rangi tensor interakcji dipol-dipol ${}^{(1)}T_{pq}^{(1)}$ oznaczyliśmy przez $T_{ij}^{(pq)}$.

Metodą kolejnych podstawień otrzymujemy na podstawie (86) i (85a) w przybliżeniu liniowym na pole molekularne:

$$F_i^{(p)}(\boldsymbol{E}_0)=F_i^{(p)}(0)-\sum_{q=1}^{N}T_{ij}^{(pq)}a_{jk}^{(q)}E_{0k}+\sum_{q=1}^{N}\sum_{r=1}^{N}T_{ij}^{(pq)}a_{jk}^{(q)}T_{kl}^{(qr)}a_{lm}^{(r)}E_{0m}+\ldots, \tag{87}$$

gdzie

$$F_i^{(p)}(0) = -\sum_{q=1}^{N} T_{ij}^{(pq)} d_j^{(q)} + \sum_{q=1}^{N} \sum_{r=1}^{N} T_{ij}^{(pq)} a_{jk}^{(q)} T_{kl}^{(qr)} d_l^{(r)} + \ldots \tag{88}$$

jest elektrycznym polem molekularnym w nieobecności zewnętrznego pola $\boldsymbol{E}_0 = 0$.

Dla atomów lub molekuł izotropowo polaryzowalnych tensor polaryzowalności jest $a_{ij} = a\delta_{ij}$ i rozwinięcie (87) redukuje się do wyniku Kirkwooda-Yvona:

$$F_i^{(p)}(\boldsymbol{E}_0) = -a \sum_{q=1}^{N} T_{ij}^{(pq)} E_{0j} + a^2 \sum_{q=1}^{N} \sum_{r=1}^{N} T_{ij}^{(pq)} T_{jk}^{(qr)} E_{0k} - \ldots \tag{87a}$$

Dla częstości optycznych pole molekularne jest dyskutowane przez Mazura (1958).

Pole magnetyczne. Analogicznie do (86) piszemy na magnetyczny moment dipolowy molekuły, zanurzonej w gęstym ośrodku znajdującym się w zewnętrznym polu magnetycznym $\boldsymbol{H}_0$:

$$m_i^{(p)}(\boldsymbol{H}_0) = m_{0i}^{(p)} + \chi_{ij}^{(p)}(H_{0j} + G_j^{(p)}), \tag{89}$$

gdzie wektor indukcji molekularnego pola magnetycznego w środku p-tej molekuły jest w przybliżeniu dipolowym (Stephen 1958):

$$G_i^{(p)}(\boldsymbol{H}_0) = -\sum_{q=1}^{N} T_{ij}^{(pq)} m_j^{(q)}(H_0). \tag{90}$$

Metodą kolejnych podstawień wobec (89) i (90) otrzymujemy dla molekuł diamagnetycznych (Kielich 1962):

$$G_i^{(p)}(\boldsymbol{H}_0) = -\sum_{q=1}^{N} T_{ij}^{(pq)} \chi_{jk}^{(q)} H_{0k} + \sum_{q=1}^{N} \sum_{r=1}^{N} T_{ij}^{(pq)} \chi_{jk}^{(q)} T_{kl}^{(qr)} \chi_{lm}^{(r)} H_{0m}, \tag{90a}$$

oraz atomów jednakowych:

$$G_i^{(p)}(\boldsymbol{H}_0) = -\chi \sum_{q=1}^{N} T_{ij}^{(pq)} H_{0j} + \chi^2 \sum_{j=1}^{N} \sum_{k=1}^{N} T_{ij}^{(pq)} T_{jk}^{(qr)} H_{0k} - \ldots \tag{90b}$$

Te pola molekularne mogą być uśrednione dla odpowiednio przyjętego modelu dielektryka.

4.7. Klasyczne metody obliczania polaryzacji

W celu ilościowego opisania nieliniowych elektromagnetycznych własności dielektryków stosowano różne ujęcia klasyczne i kwantowo-mechaniczne (van Vleck 1932, Fröhlich 1958, Butcher 1965). Opis własności dielektrycznych w stanach gazowych jest stosunkowo prosty, na poziomie klasycznym (bez wnikania w kwantową strukturę materii), gdyż zależy tylko od własności izolowanych mikroukładów. Podstawy tych teorii zostały sformułowane przez Lorentza (1909), Voigta (1908), Langevina (1910) i Debye'a (1929).

Przebieg nieliniowych zjawisk w środowiskach gęstych zależy nie tylko od elektromagnetycznych własności indywidualnych atomów lub molekuł, ale również od ich wzajemnego oddziaływania i struktury ciała jako całości. W początkowym etapie rozwoju teorii ciał

gęstych uwzględniono wpływ oddziaływań molekularnych na przebieg zjawisk nieliniowych w sposób pośredni poprzez pola lokalne działające na atom lub molekułę w ośrodku. Pola te traktowane jako izotropowe, jak w modelu Lorentza lub Onsagera, lub ogólniej jako anizotropowe, w przypadku molekuły o naturalnej anizotropii elektrycznej (Scholte 1949), magnetycznej lub optycznej (Raman 1927, Frenkel 1946). Fowler (1935) i Debye (1935) zainicjowali podejście uwzględniające oddziaływania molekularne (hamowana rotacja dipoli w cieczy), rozwinięte następnie przez Piekarę (1939) na sprzężenie dwójkowe oraz sprzężenia między dwójkowymi zespołami w cieczach dipolowych. Ogólne podstawy statystyczno-molekularnej teorii nieliniowych zjawisk w cieczach dielektrycznych, uwzględniającej kątowe korelacje drobin, zostały sformułowane przez Buckinghama (1955) oraz Piekarę i Kielicha (1958, 1959) (patrz np. Chełkowski 1972). Jednakże te teorie nie uwzględniały statystycznych fluktuacji translacyjnych, które, jak pokazali Kirkwood (1935) oraz Yvon (1936), odgrywają decydującą rolę w teorii refrakcji i polaryzacji molekularnej płynów atomowych. Ten statystyczny proces przestrzennych przegrupowań atomów lub izotropowo polaryzowalnych molekuł powoduje powstawanie anizotropii elektrycznej lub magnetycznej obszarów bliskiego uporządkowania w cieczy (Kielich 1960, 1962).

Aby można było uwzględnić wpływ różnorodnych czynników natury mikroskopowej i strukturalnej na zjawiska liniowe i nieliniowe w gęstych dielektrykach, wygodnie jest stosować najpierw półmakroskopowe ujęcie teorii, a następnie przejść do jej statystyczno-molekularnej interpretacji, zakładając odpowiednie mikroskopowe modele. Metoda półmakroskopowa została zainicjowana przez Kirkwooda (1939) i zmodyfikowana przez Fröhlicha (1958) w liniowej teorii dielektryków ciekłych, a także stosowana z powodzeniem w nieliniowych teoriach dielektryków (Kielich 1958, 1962).

W półmakroskopowej teorii Kirkwood rozważa dielektryczną kulę makroskopowych rozmiarów o objętości V zawierającej N molekuł. Ta kulista próbka izotropowego i jednorodnego dielektryka o przenikalności elektrycznej ε znajduje się w jednorodnym zewnętrznym polu $\boldsymbol{E}_0$ przyłożonym w ośrodku o przenikalności elektrycznej ε_0. Średnie makroskopowe pole elektryczne $\boldsymbol{E}$ panujące w badanej kuli dielektrycznej jest określone przez wzór (63), wobec czego dla dielektryka izotropowego mamy:

$$(\varepsilon-\varepsilon_0)\boldsymbol{E}=3\varepsilon_0\frac{\varepsilon-\varepsilon_0}{\varepsilon+2\varepsilon_0}\boldsymbol{E}_0=4\pi\boldsymbol{P}(\boldsymbol{E}_0). \tag{91}$$

W tej ogólnej relacji wektor polaryzacji elektrycznej $\boldsymbol{P}(E_0)$ jest funkcją pola $\boldsymbol{E}_0$ i dla normalnych dielektryków znika przy $\boldsymbol{E}_0=0$ (nie rozważamy spontanicznej polaryzacji, jaka ma miejsce w ferroelektrykach). Oczywiście na $\boldsymbol{P}(E_0)$ składają się elektryczne momenty dipolowe wszystkich N molekuł zawartych w kuli o objętości V, przeto możemy napisać:

$$\boldsymbol{P}(\boldsymbol{E}_0)=\frac{1}{V}\sum_{p=1}^{N}\boldsymbol{d}^{(p)}(\boldsymbol{E}_0), \tag{92}$$

gdzie sumowanie rozciąga się na wszystkie molekuły w kuli, posiadające elektryczne momenty dipolowe $\boldsymbol{d}^{(p)}(\boldsymbol{E}_0)$.

Jednakże w dielektrykach ciekłych wszystkie molekuły, które mają określoną kon-

figurację τ, wewnątrz kuli V muszą być traktowane statystycznie, wobec czego makroskopowa polaryzacja będzie wynikiem statystycznego uśrednienia mikroskopowych procesów zachodzących w kuli o objętości V, czyli

$$\boldsymbol{P}(\boldsymbol{E}_0)=\frac{1}{V}\langle\sum_{p=1}^{N}\boldsymbol{d}^{(p)}(\tau,\boldsymbol{E}_0)\rangle_{E_0}. \tag{93}$$

Tutaj średnia statystyczna (zaburzona polem E_0) określona jest w stanie równowagi termodynamicznej układu wzorem:

$$\langle Q\rangle_{E_0}=\int Q(\tau,\boldsymbol{E}_0)f(\tau,\boldsymbol{E}_0)\,d\tau, \tag{94}$$

gdzie funkcja rozkładu statystycznego Gibbsa:

$$f(\tau,\boldsymbol{E}_0)=\frac{\exp[-\beta U(\tau,\boldsymbol{E}_0)]}{\int\exp[-\beta U(\tau,\boldsymbol{E}_0)]\,d\tau}. \tag{95}$$

W analogiczny sposób otrzymujemy podstawowe równanie dla przenikalności magnetycznej:

$$(\mu-\mu_0)\boldsymbol{H}=3\mu_0\frac{\mu-\mu_0}{\mu+2\mu_0}\boldsymbol{H}_0=4\pi\boldsymbol{M}(\boldsymbol{H}_0), \tag{96}$$

gdzie wektor polaryzacji magnetycznej izotropowego ośrodka

$$\boldsymbol{M}(\boldsymbol{H}_0)=\frac{1}{V}\langle\sum_{p=1}^{N}\boldsymbol{m}^{(p)}(\tau,\boldsymbol{H}_0)\rangle_{H_0}, \tag{97}$$

przy czym $\boldsymbol{m}^{(p)}(\tau,\boldsymbol{H}_0)$ jest magnetycznym momentem dipolowym p-tej molekuły w konfiguracji τ w obecności pola magnetycznego $\boldsymbol{H}_0$.

Półmakroskopowa teoria liniowych elektrycznych własności dielektryków izotropowych jest więc określona przez fundamentalne związki (91) i (93), zaś liniowych własności magnetycznych przez związki (96) i (97). Te fundamentalne równania mogą być rozszerzone na przypadek nieliniowych własności elektrycznych i magnetycznych dielektryków, co będzie przedmiotem dyskusji w następnych rozdziałach, poświęconych konkretnym zjawiskom.

W ten sposób opiszemy ilościowo własności elektryczne, magnetyczne i optyczne dielektryków w sposób jednolity, pozwalający uwypuklić wzajemne związki między poszczególnymi zjawiskami badanymi doświadczalnie różnymi technikami pomiarowymi.

5. RACHUNEK ZABURZEŃ DLA PRZEJŚĆ KWANTOWYCH

W wielu przypadkach klasyczny opis badanych zjawisk nie jest wystarczający i należy sięgnąć do metod mechaniki kwantowej, pozwalających wniknąć w mechanizmy mikroskopowe. Dla nas szczególnie ważny jest rachunek zaburzeń, pozwalający rozwiązać w odpowiednim przybliżeniu procesy przejść kwantowych układów pod wpływem zewnętrznego pola elektromagnetycznego.

Niech dany będzie pewien operator dynamiczny $Q(t)$, opisujący własności fizyczne układu kwantowego zmieniającego się w czasie t. Jeśli zaburzenie działające na układ kwantowy (np. atom lub molekułę) zależy od czasu $W(t)$, całkowity hamiltonian

$$H(t)=H_0+W(t), \tag{98}$$

gdzie H_0 jest hamiltonianem układu niezaburzonego.

Równanie Schrödingera dla stanów niestacjonarnych ma postać:

$$i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t}=\{H_0+W(t)\}\psi, \tag{99}$$

gdzie $\psi=\psi(\boldsymbol{r}, t)$ jest funkcją falową stanu układu w punkcie $\boldsymbol{r}$ i chwili t.

Niech $\psi_{0m}=\psi_m(\boldsymbol{r}, 0)$ oznacza funkcję falową układu znajdującego się w stanie kwantowym m w nieobecności zaburzenia (funkcja własna hamiltonianu H_0), zaś ψ_m funkcję falową tego układu w obecności pól zaburzających (funkcja własna całkowitego hamiltonianu (98)). Chcemy znaleźć przybliżoną wartość funkcji falowej układu zaburzonego ψ_m za pomocą znanych funkcji falowych ψ_{0m} stanów stacjonarnych układu niezaburzonego. Piszemy zatem

$$\psi_m(\boldsymbol{r}, t)=\sum_k c_{km}(t)\psi_k(\boldsymbol{r}, 0)\exp(-i\omega_k t), \tag{100}$$

gdzie $\omega_k=E_k^0/\hbar$ jest częstością drgań kołowych odpowiadającą energii własnej E_k^0 stanu kwantowego k układu niezaburzonego. Współczynniki przejścia układu kwantowego ze stanu m do stanu k pod wpływem zaburzenia $W(t)$ są funkcjami czasu, które można rozwinąć w szereg:

$$c_{km}(t)=c_{km}^{(0)}+c_{km}^{(1)}+c_{km}^{(2)}+\ldots=\sum_{s=0}^{\infty} c_{km}^{(s)}, \tag{101}$$

gdzie przybliżenia kolejnych rzędów obliczamy z układu równań ($s=0, 1, 2, \ldots$):

$$\frac{dc_{km}^{(0)}(t)}{dt}=0,$$

$$i\hbar\frac{dc_{km}^{(s+1)}(t)}{dt}=\sum_n \langle k|W(t)|n\rangle c_{nm}^{(s)}(t)\exp(i\omega_{kn}t). \tag{102}$$

Elementy macierzowe zaburzenia dla przejścia kwantowego $k\to n$ są określone standardowo przez

$$\langle k|W(t)|n\rangle=\int\psi_k^*(\boldsymbol{r}, 0)W(t)\psi_n(\boldsymbol{r}, 0)d\tau, \tag{103}$$

zaś

$$\omega_{kn}=\omega_k-\omega_n=(E_k^0-E_n^0)/\hbar$$

jest częstością przejścia ze stanu k do n w nieobecności zaburzenia.

Na podstawie (102) współczynniki przejścia zerowego przybliżenia $c_{km}^{(0)}$ nie zależą od czasu i określają warunki początkowe. Ponieważ określają one stan układu przed włączeniem zaburzenia, przeto możemy napisać:

$$c_{km}^{(0)}=\delta_{km}, \tag{102a}$$

co powoduje, że funkcja falowa (100) przyjmuje postać:

$$\psi_m(\boldsymbol{r}, t) = \psi_m(\boldsymbol{r}, 0)\exp(-i\omega_m t), \tag{100a}$$

słuszną dla układu niezaburzonego.

5.1. Zaburzenie harmoniczne

Aby obliczyć z równań (102) współczynniki przejścia kolejnych rzędów, należy przyjąć wyraźną zależność zaburzenia $W(t)$ od czasu. Przyjmijmy najpierw postać harmoniczną (monochromatyczna fala):

$$W_i(t) = \tfrac{1}{2}W_i^+ e^{i\omega t} + \tfrac{1}{2}W^- e^{-i\omega t}. \tag{104}$$

Z równania (102) otrzymujemy dla $s=0$ na współczynniki przejścia pierwszego rzędu:

$$i\hbar c_{km}^{(1)}(t) = \int \langle k|W(t)|m\rangle \exp(i\omega_{km} t)\,dt, \tag{105}$$

gdzie uwzględniliśmy warunki początkowe (102a).

Podstawiając do (105) zaburzenie (104), otrzymujemy po scałkowaniu:

$$c_{km}^{(1)}(t) = \tfrac{1}{2}c_{km}^{(1)}(+\omega)\exp[i(\omega_{km}+\omega)t] + \tfrac{1}{2}c_{km}^{(1)}(-\omega)\exp[i(\omega_{km}-\omega)t]. \tag{105a}$$

gdzie oznaczyliśmy:

$$c_{km}^{(1)}(\pm\omega) = -\frac{1}{\hbar}\frac{\langle k|W^{\pm}|m\rangle}{(\omega_{km}\pm\omega)}. \tag{105b}$$

Dla $s=1$ równania (102) dają na współczynniki przejścia drugiego rzędu:

$$i\hbar c_{km}^{(2)}(t) = \sum_n \int \langle k|W(t)|n\rangle c_{nm}^{(1)}(t)\exp(i\omega_{kn} t)\,dt, \tag{106}$$

skąd po uwzględnieniu zaburzenia (104) oraz współczynników (105a) otrzymujemy:

$$c_{km}^{(2)}(t) = \tfrac{1}{4}c_{km}^{(2)}(+\omega+\omega)\exp[i(\omega_{km}+2\omega)t] + \tfrac{1}{4}\{c_{km}^{(2)}(+\omega-\omega) + c_{km}^{(2)}(-\omega+\omega)\}\exp(i\omega_{km} t) + \tfrac{1}{4}c_{km}^{(2)}(-\omega-\omega)\exp[i(\omega_{km}-2\omega)t], \tag{106a}$$

gdzie oznaczyliśmy:

$$c_{km}^{(2)}(\pm\omega\pm\omega) = \frac{1}{\hbar^2}\sum_n \frac{\langle k|W^{\pm}|n\rangle\langle n|W^{\pm}|m\rangle}{(\omega_{km}\pm 2\omega)(\omega_{kn}\pm\omega)}, \tag{106b}$$

$$c_{km}^{(2)}(\pm\omega\mp\omega) = \frac{1}{\hbar^2}\sum_n \frac{\langle k|W^{\pm}|n\rangle\langle n|W^{\pm}|m\rangle}{\omega_{km}(\omega_{nk}\pm\omega)}. \tag{106c}$$

Jak należało się spodziewać, w rozwinięciu pierwszego rzędu (105a) zależność od czasu jest harmoniczna, tak samo jak zaburzenia (104). Rozwiązanie drugiego rzędu (106a) składa się ze składników niezależnych od częstości drgań ω zaburzenia W oraz składników zmieniających się z podwojoną częstością drgań zaburzenia 2ω. Oczywiście rozwiązania dalszych rzędów, których tu nie wypisujemy, będą zawierać składniki z wyższymi wielokrotnościami częstości drgań podstawowych ω.

5.2. Zaburzenie wieloharmoniczne

Rozpatrzymy teraz ogólniejszy przypadek zaburzenia

$$W(t)=\sum_a W_a \exp(i\omega_a t), \tag{107}$$

gdzie sumowanie rozciąga się na wszystkie częstości drgań, zarówno dodatnie jak ujemne.

W rozważanym teraz przypadku równania (102) na współczynniki przejścia przyjmują postać:

$$i\hbar \frac{dc_{km}^{(s+1)}(t)}{dt}=\sum_a \sum_n \langle k|W_a|n\rangle c_{nm}^{(s)}(t)\exp[i(\omega_{kn}+\omega_a)t], \tag{108}$$

gdzie W_a jest amplitudą zaburzenia niezależną explicite od czasu.

Biorąc pod uwagę warunki początkowe (102a), otrzymujemy z równania (108) na współczynniki przejścia pierwszego przybliżenia:

$$c_{km}^{(1)}(t)=\sum_a c_{km}^{(1)}(\omega_a)\exp[i(\omega_{km}+\omega_a)t], \tag{109}$$

gdzie

$$c_{km}^{(1)}(\omega_a)=-\frac{1}{\hbar}\frac{\langle k|W_a|m\rangle}{\omega_{km}+\omega_a}. \tag{109a}$$

Współczynniki przejścia drugiego przybliżenia obliczone z równań (108) mają postać:

$$c_{km}^{(2)}(t)=\sum_{ab} c_{km}^{(2)}(\omega_a+\omega_b)\exp[i(\omega_{km}+\omega_a+\omega_b)t], \tag{110}$$

gdzie czynniki dyspersyjne mają postać:

$$c_{km}^{(2)}(\omega_a+\omega_b)=\frac{1}{\hbar^2}\sum_n \frac{\langle k|W_a|n\rangle\langle n|W_b|m\rangle}{(\omega_{km}+\omega_a+\omega_b)(\omega_{kn}+\omega_b)}. \tag{110a}$$

Łatwo sprawdzić, że dla zaburzenia z pojedynczą częstością drgań ω otrzymane ogólne rozwiązania (109) i (110) dają w szczególności wyniki (105a) i (106a), jeśli będziemy pamiętać, że dla $a=1$ mamy $\omega_1=\omega$, zaś dla $a=-1$ mamy $\omega_{-1}=-\omega$.

Analogicznie, możemy z równania (108) otrzymać współczynniki przejścia trzeciego przybliżenia w następującej postaci:

$$c_{km}^{(3)}(t)=\sum_{abc} c_{km}^{(3)}(\omega_a+\omega_b+\omega_c)\exp[i(\omega_{km}+\omega_a+\omega_b+\omega_c)t], \tag{111}$$

gdzie oznaczyliśmy:

$$c_{km}^{(3)}(\omega_a+\omega_b+\omega_c)=-\frac{1}{\hbar^3}\sum_{nl}\frac{\langle k|W_a|n\rangle\langle n|W_b|l\rangle\langle l|W_c|m\rangle}{(\omega_{km}+\omega_a+\omega_b+\omega_c)(\omega_{kn}+\omega_b+\omega_c)(\omega_{kl}+\omega_c)}. \tag{111a}$$

5.3. Średnia wartość operatora przejścia

W mechanice kwantowej definiujemy średnią wartość operatora $Q(t)$ dla przejścia $m\to n$ w sposób następujący (Błochincew 1954):

$$Q_{mn}(t)=\int \psi_m^*(r,t)Q(r,t)\psi_n(r,t)d\tau. \tag{112}$$

Dla układu poddanego zaburzeniu $W(t)$ funkcja falowa dana jest rozwinięciem (100), wobec czego możemy napisać:

$$Q_{mn}(t)=\sum_{kl} c_{km}^{*}(t)\langle k|Q(t)|l\rangle c_{ln}(t)\exp(i\omega_{kl}t), \tag{112a}$$

gdzie element macierzowy operatora przejścia

$$\langle k|Q(t)|l\rangle=\int \psi_k^{*}(\boldsymbol{r},0)Q(t)\psi_l(\boldsymbol{r},0)d\tau. \tag{113}$$

Uwzględniając rozwinięcie (101) na współczynniki przejścia, możemy (112a) zapisać ostatecznie w postaci (Kielich 1966):

$$Q_{mn}(t)=\sum_{s=0}^{\infty} Q_{mn}^{(s)}(t), \tag{114}$$

gdzie element macierzowy operatora s-tego przybliżenia

$$Q_{mn}^{(s)}(t)=\sum_{r=0}^{s}\sum_{kl} c_{km}^{(r)*}(t)\langle k|Q(t)|l\rangle c_{ln}^{(s-r)}(t)\exp(i\omega_{kl}t). \tag{115}$$

Biorąc pod uwagę warunki początkowe (104), otrzymujemy ze (115) operator przejścia zerowego przybliżenia:

$$Q_{mn}^{(0)}(t)=\langle m|Q(t)|n\rangle\exp(i\omega_{mn}t). \tag{116}$$

A więc w nieobecności zaburzenia ($W=0$) elementy macierzowe operatora przejścia są harmonicznymi funkcjami czasu z częstościami Bohra ω_{mn}.

W pierwszym przybliżeniu operator przejścia

$$Q_{mn}^{(1)}(t)=\sum_{kl}\{c_{km}^{(0)*}\langle k|Q(t)|l\rangle c_{ln}^{(1)}+c_{km}^{(1)*}\langle k|Q(t)|l\rangle c_{ln}^{(0)}\}\exp(i\omega_{kl}t), \tag{115a}$$

a po uwzględnieniu warunków początkowych (104) oraz współczynników przejścia pierwszego rzędu (109) możemy napisać ostatecznie:

$$Q_{mn}^{(1)}(t)=-\frac{1}{\hbar}\sum_{a}\sum_{k}\left\{\langle m|Q(t)|k\rangle\frac{\langle k|W_a|n\rangle}{(\omega_{kn}+\omega_a)}\exp(i\omega_a t)+\right.$$
$$\left.+\frac{\langle m|W_a|k\rangle}{\omega_{km}+\omega_a}\langle k|Q(t)|n\rangle\exp(-i\omega_a t)\right\}\exp(i\omega_{mn}t). \tag{117}$$

Drugie przybliżenie operatora przejścia, wynikające ze wzoru (115), ma postać:

$$Q_{mn}^{(2)}(t)=\sum_{kl}\{c_{km}^{(0)*}c_{ln}^{(2)}+c_{km}^{(1)*}c_{ln}^{(1)}+c_{km}^{(2)*}c_{ln}^{(0)}\}\langle k|Q(t)|l\rangle\exp(i\omega_{kl}t). \tag{115b}$$

Podstawiając tutaj współczynniki przejścia (109) i (110) oraz korzystając z warunków początkowych (104), otrzymujemy ostatecznie:

$$Q_{mn}^{(2)}(t)=\frac{1}{\hbar^2}\sum_{ab}\sum_{kl}\left\{\langle m|Q(t)|k\rangle\frac{\langle k|W_a|l\rangle\langle l|W_b|n\rangle}{(\omega_{kn}+\omega_a+\omega_b)(\omega_{ln}+\omega_b)}\exp[i(\omega_a+\omega_b)t]+\right.$$
$$+\frac{\langle m|W_a|k\rangle\langle k|Q(t)|l\rangle\langle l|W_b|n\rangle}{(\omega_{km}+\omega_a)(\omega_{ln}+\omega_b)}\exp[i(-\omega_a+\omega_b)t]+$$
$$\left.+\frac{\langle m|W_a|k\rangle\langle k|W_b|l\rangle}{(\omega_{km}+\omega_a)(\omega_{lm}+\omega_a+\omega_b)}\langle l|Q(t)|n\rangle\exp[-i(\omega_a+\omega_b)t]\right\}\exp(i\omega_{kl}t). \tag{118}$$

Dla $s=3$ równanie (115) daje operator przejścia trzeciego przybliżenia:

$$Q_{mn}^{(3)}(t)=\sum_{kl}\{c_{km}^{(0)*}c_{ln}^{(3)}+c_{km}^{(1)*}c_{ln}^{(2)}+c_{km}^{(2)*}c_{ln}^{(1)}+c_{km}^{(3)*}c_{ln}^{(0)}\}\langle k|Q(t)|l\rangle\exp(i\omega_{kl}t). \tag{115c}$$

Korzystając z warunku (104) oraz wyraźnej postaci współczynników przejścia (109) - - (111), otrzymujemy operator przejścia trzeciego przybliżenia:

$$\begin{aligned}
&Q_{mn}^{(3)}(t)\exp(-i\omega_{kl}t)=\\
&=-\frac{1}{\hbar^3}\sum_{abc}\sum_{klr}\left\{\frac{\langle m|Q(t)|k\rangle\langle k|W_a|l\rangle\langle l|W_b|r\rangle\langle r|W_c|n\rangle}{(\omega_{kn}+\omega_a+\omega_b+\omega_c)(\omega_{ln}+\omega_b+\omega_c)(\omega_{rn}+\omega_c)}\exp[i(\omega_a+\omega_b+\omega_c)t]+\right.\\
&+\frac{\langle m|W_a|k\rangle\langle k|Q(t)|l\rangle\langle l|W_b|r\rangle\langle r|W_c|n\rangle}{(\omega_{km}+\omega_a)(\omega_{ln}+\omega_b+\omega_c)(\omega_{rn}+\omega_c)}\exp[i(-\omega_a+\omega_b+\omega_c)t]+\\
&+\frac{\langle m|W_a|k\rangle\langle k|W_b|l\rangle\langle l|Q(t)|r\rangle\langle r|W_c|n\rangle}{(\omega_{km}+\omega_a)(\omega_{lm}+\omega_a+\omega_b)(\omega_{rn}+\omega_c)}\exp[i(-\omega_a-\omega_b+\omega_c)t]+\\
&\left.+\frac{\langle m|W_a|k\rangle\langle k|W_b|l\rangle\langle l|W_c|r\rangle\langle r|Q(t)|n\rangle}{(\omega_{km}+\omega_a)(\omega_{lm}+\omega_a+\omega_b)(\omega_{rm}+\omega_a+\omega_b+\omega_c)}\exp[-i(\omega_a+\omega_b+\omega_c)t]\right\}.
\end{aligned} \tag{119}$$

Analogicznie możemy znaleźć postać wyraźną operatora przejścia dowolnego n-tego przybliżenia (Kielich 1966).

5.4. Czas życia poziomów wzbudzonych

Traktowaliśmy wszystkie poziomy energetyczne układu kwantowego jako poziomy ściśle dyskretne. Jednakże stany wzbudzone układu kwantowego mają skończony czas życia, co prowadzi do tego, że poziomy stają się poziomami quasi-dyskretnymi o szerokości określonej, chociaż małej. Prawdopodobieństwo tego, że w ciągu czasu t układ nadal znajduje się w danym stanie wzbudzonym, określa funkcja

$$P(t)=e^{-\Gamma t}. \tag{120}$$

A więc prawo rozpadu stanu wzbudzonego jest wykładnicze, a wielkość $T=\Gamma^{-1}$ ma wymiar czasu i nazywa się *czasem życia stanu wzbudzonego*.

Uwzględniając prawo (120), musimy teraz zgodnie z założeniem Weisskopfa i Wignera (1930) zastąpić równanie (102) na współczynniki przejścia przez następujące:

$$i\hbar\frac{dc_{km}^{(s+1)}(t)}{dt}=\sum_n\langle k|W(t)|n\rangle c_{nm}^{(s)}(t)\exp[i(\omega_{kn}+i\Gamma_{kn})t], \tag{121}$$

gdzie

$$\Gamma_{kn}=\tfrac{1}{2}(\Gamma_k+\Gamma_n)=\tfrac{1}{2}(T_k^{-1}+T_n^{-1}). \tag{122}$$

Wielkość $\hbar\Gamma_{kn}$ nazywamy *szerokością poziomu wzbudzonego* związaną z przejściem $k\to n$, jeśli stan wzbudzony k ma czas życia $T_k=\Gamma_k^{-1}$, zaś stan wzbudzony n — czas życia $T_n=\Gamma_n^{-1}$.

Pamiętając o warunkach początkowych (104), otrzymujemy teraz ze (121) współczynniki przejścia pierwszego przybliżenia

$$c_{km}^{(1)}(t)=\sum_a c_{km}^{(1)}(\omega_a)\exp[i(\omega_{km}+\omega_a+i\Gamma_{km})t], \tag{123}$$

gdzie

$$c_{km}^{(1)}(\omega_a) = -\frac{1}{\hbar}\frac{\langle k|W_a|m\rangle}{(\omega_{km}+\omega_a+i\Gamma_{km})}. \tag{123a}$$

Widzimy, że wynik ten różni się od poprzedniego (109) obecnością tłumienia $i\Gamma_{km}$, które pojawi się również w pozostałych wzorach (110), (111) oraz (117) - (119).

LITERATURA DO ROZDZIAŁU IV

Atkins, P. W. *Molekularna mechanika kwantowa*, PWN, Warszawa 1974.
Atkins, P. W., Wooley, R. G., Proc. Roy. Soc., 1970, **A319**, 549.
Białynicki-Birula, I., Białynicka-Birula, Z. *Elektrodynamika kwantowa*, PWN, Warszawa 1974.
Błochincew, D. *Podstawy mechaniki kwantowej*, PWN, Warszawa 1954.
Born, M., Infeld, L., Proc. Roy. Soc. 1934, **A144**, 425; 1934, **147**, 522; 1935, **150**, 141.
Born, M., Jordan, P. *Elementare Quantenmechanik*, Springer, Berlin 1930.
Bose, T. K., Sochanski, J. S., Cole, R. H., J. Chem. Phys., 1972, **57**, 3592.
Bötcher, C. J. F. *Theory of Electric Polarization*, Elsevier, Amsterdam 1973.
Buckingham, A. D., Proc. Phys. Soc. 1955, **A68**, 910; Trans. Faraday Soc., 1956, **52**, 747.
Buckingham, A. D., Pople, J. A., Trans. Faraday Soc., 1955, **51**, 1029, 1173; Faraday Soc. Diss., 1956, **22**, 17.
Chełkowski, A. *Fizyka dielektryków*, PWN, Warszawa 1972.
Dawydow, A. S. *Mechanika kwantowa*, PWN, Warszawa 1967.
Debye, P. *Polare Molekeln*, Hirzel, Leipzig 1929.
Debye, P., Phys. Z., 1935, **36**, 100.
Ely, J. F., Straty, G. C., J. Chem. Phys., 1974, **61**, 1480.
Ely, J. F., Hanley, H. J., Straty, G. C., J. Chem. Phys., 1973, **59**, 842.
Fiutak, J. Canad. J. Phys. 1963, **41**, 12.
Fowler, R. H., Proc. Roy. Soc., 1935, **A149**, 1.
Frenkel, J. *Kinetic Theory of Liquids*, University Press, Oxford 1946.
Frisch, H. L., Salsburg, Z. W., Eds. *Simple Dense Fluids*, Academic Press, New York 1968.
Fröhlich, H. *Theory of Dielectrics*, Clarendon Press, Oxford 1958.
Gardner, J. W., Nuclear Energy, 1965, **5**, 241, 254; New Scientis, 1969, **41**, 18.
de Groot, S. R., Vlieger, J., Physica, 1965, **32**, 125.
de Groot, S. R. *The Maxwell Equations*, North Holland, Amsterdam 1969.
Harris, F. E., Adler, B. J., J. Chem. Phys., 1953, **21**, 1031, 1351.
Hill, N. E., Vaughan, W. E., Price A. H., Davies M. *Dielectric Properties and Molecular Behaviour*, Van Nostrand Reinhold, London 1969.
von Hippel, A. R. *Dielektryki i fale*, PWN, Warszawa 1963.
Hosticka, C., Bose, T. K., J. Chem. Phys. 1974, **60**, 1318.
Ingarden, R. *Elektrodynamika statystyczna*, Uniwersytet im. M. Kopernika, Toruń 1973.
Kielich, S., Acta Phys. Polon., 1958, **17**, 239; 1960, **19**, 711; 1961, **20**, 433; 1962, **22**, 65, 299; 1965, **27**, 395; **28**, 459; 1966, **29**, 875; **30**, 395; 1967, **31**, 689; 1970, **37A**, 447.
Kielich, S., Physica, 1962, **28**, 511; 1965, **31**, 444; 1966, **32**, 385.
Kielich S., *Fizyka Dielektryków* 1962, **1**, 65; 1964, **2**, 3, 51.
Kirkwood, J. G., J. Chem. Phys., 1935, **3**, 300; 1936, **4**, 592; 1939, **7**, 919.
Landau, L., Lifszic, E. *Elektrodynamika ośrodków ciągłych*, PWN, Warszawa 1960.
Lennard-Jones, I. E., Proc. Roy. Soc., 1924, **A106**, 463.
Lorentz, H. *The Theory of Electrons*, Leipzig 1909.
Mason, E. A., Spurling, T. H. *The Virial Equation of State*, w: *International Encyclopedia of Physical Chemistry and Chemical Physics*, Topic 10, Vol. 2, Pergamon Press, New York 1969.

Mazur, P., Adv. Chem. Phys., 1958, **1**, 309.
Mazur, P., Nijboer, B. R. A., Physica, 1953, **19**, 971.
Mie, G., Ann. Phys., 1903, **11**, 657.
Nelson, R. D., Jr., Cole, R. H., J. Chem. Phys., 1971, **54**, 4033.
Neufeld, J., Nuovo Cimento, 1970, **66B**, 51; 1970, **65B**, 33.
Onsager, L., J. Am. Chem. Soc., 1936, **58**, 1486.
Orcutt, R. H., J. Chem. Phys., 1963, **39**, 605.
Perrin, F., J. Physique, 1934, **5**, 497; 1936, **7**, 1.
Peterlin, A., Stuart, H. *Doppelbrechung, insbesondere künstliche Doppelbrechung*, Leipzig 1943.
Piekara, A., Proc. Roy. Soc. 1939, **A172**, 360; Acta Phys. Polon., 1950, **10**, 37, 107.
Piekara, A., Kielich, S., J. Phys. Radium, 1957, **18**, 490; J. Chem. Phys., 1958, **29**, 1297; Acta Phys. Polon., 1958, **17**, 209.
Pople, J. A., Proc. Roy. Soc., 1954, **A221**, 498, 508.
Power, E. A., Zinau, S., Phil. Trans., 1959, **A251**, 427.
Raman, C. V., Krishnan, K. S., Proc. Roy. Soc., 1927, **A117**, 1; Phil. Mag., 1928, **5**, 498.
Rosenfeld, L. *Theory of Electrons*, North Holland, Amsterdam 1951.
Rowlinson, J. S., Trans. Faraday Soc., 1949, **45**, 984.
Saxena, S. C., Joshi, K. M., Phys. Fluids, 1962, **5**, 1217.
Scholte, T. H. G., Physica, 1949, **15**, 437, 450.
Singh, Y., Mol. Phys., 1975, **29**, 155.
Steele, W. A., Sandler, S. I., J. Chem. Phys., 1974, **61**, 1315.
Stephen, M. J., Mol. Phys., 1958, **1**, 223.
Stockmayer, W. H., J. Chem. Phys., 1941, **9**, 398.
Stogryn, D. E., J. Chem. Phys., 1969, **50**, 4967; 1970, **52**, 3671; Mol. Phys., 1971, **22**, 81; 1972, **23**, 897.
Suffczyński, M. *Elektrodynamika*, PWN, Warszawa 1965.
Średniawa, B. *Mechanika kwantowa*, PWN, Warszawa 1972.
Van Vleck, J. H. *The Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities*, University Press, Oxford 1932.
Weiss, P., J. Physique, 1907, **6**, 667.
Weisskopf, V., Wigner, E., Z. Phys., 1030, **63**, 54; **65**, 18.
Wooley, R. G., J. Phys., 1974, **B7**, 488.
Yvon, J., Comp. Rend., 1936, **202**, 35.
Zernike, F., Prins, J. A., Z. Phys., 1927, **41**, 184.