ROZDZIAŁ V

REFRAKCJA OPTYCZNA I MOLEKULARNE ROZPRASZANIE ŚWIATŁA

1. DYSPERSJA REFRAKCJI MOLEKULARNEJ

Rozważmy ośrodek jednorodny o objętości molowej V_m, który jest izotropowy w nieobecności zewnętrznych pól. Własności optyczne takiego ośrodka określa refrakcja molekularna R_m (zwana też refrakcją molową lub funkcją Lorentza-Lorenza)

$$R_m = \frac{n^2-1}{n^2+2} V_m. \tag{1}$$

Zgodnie ze związkiem Maxwella (rozdz. IV, wzór (54)) do współczynnika załamania światła n wnoszą swoje wkłady, dla danej częstości drgań ω, zarówno przenikalność elektryczna $\varepsilon(\omega)$, jak i przenikalność magnetyczna $\mu(\omega)$. Jednakże w pierwszym przybliżeniu w ciałach dielektrycznych optycznie nieczynnych wystarczy obliczyć przyczynek do n wywołany tylko wektorem elektrycznym $\boldsymbol{E}(\boldsymbol{r}, t)$ fali świetlnej i zaniedbać nieznaczny wkład wywołany wektorem magnetycznym $\boldsymbol{H}(\boldsymbol{r}, t)$. Jeśli przyjmiemy, że rozważana objętość molowa V_m znajduje się w próżni ($\varepsilon_0 = 1$), w której pole elektryczne fali elektromagnetycznej jest $\boldsymbol{E}_0(\boldsymbol{r}, t)$, to piszemy na podstawie wzoru (91) z rozdz. IV dla danej częstości drgań:

$$\frac{\varepsilon(\omega)-1}{\varepsilon(\omega)+2} \boldsymbol{E}_0(\boldsymbol{r}, t) = \frac{4\pi}{3} \boldsymbol{P}(\boldsymbol{r}, t). \tag{2}$$

Uwzględniając definicję (93) z rozdz. IV piszemy na podstawie wzorów (1) i (2):

$$R_m \boldsymbol{E}_0(\boldsymbol{r}, t) = \frac{4\pi}{3} V_m \boldsymbol{P}(\boldsymbol{r}, t) = \frac{4\pi}{3} \left\langle \sum_{p=1}^{N} \boldsymbol{d}^{(p)}(\boldsymbol{r}, t) \right\rangle_{E_0}. \tag{3}$$

Jeśli w objętości V_m znajduje się N_A jednakowych atomów lub molekuł, które nie oddziałują ze sobą, to możemy równanie (3) zapisać w postaci:

$$R_m \boldsymbol{E}_0(\boldsymbol{r}, t) = \frac{4\pi}{3} N_A \langle \boldsymbol{d}(\boldsymbol{r}, t) \rangle_{E_0}. \tag{3a}$$

Gdy w ośrodku nie występują pola molekularne Yvona-Kirkwooda, wtedy indukowany w molekule moment dipolowy można zapisać w pierwszym przybliżeniu:

$$\boldsymbol{d}(\boldsymbol{r}, t)=a(\omega)\boldsymbol{E}_0(\boldsymbol{r}, t), \tag{4}$$

gdzie

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

jest średnią polaryzowalnością molekularną dla danej częstości ω.

Podstawiając moment (4) do równania (3a), otrzymujemy znany wynik Lorentza-Lorenza (1880):

$$R_{\mathrm{m}}=\frac{n^2-1}{n^2+2}V_{\mathrm{m}}=\frac{4\pi}{3}N_{\mathrm{A}}a(\omega) \tag{5}$$

orzekający, że refrakcja molekularna jest wielkością stałą dla danej substancji, niezależną od jej struktury i stanu termodynamicznego. Jak wykazały badania, relacja (5) jest ścisła tylko w pierwszym przybliżeniu, gdyż w ogólności R_{m} jest funkcją temperatury T, gęstości ρ lub ciśnienia gazu rzeczywistego.

1.1. Elektronowa teoria Lorentza

Fenomenologiczny związek Maxwella jest tylko wtedy słuszny, gdy dla danego ciała bierzemy $\varepsilon(\omega)$ oraz $\mu(\omega)$ dla tej samej częstości drgań ω co współczynnik załamania światła n:

$$n^2=\varepsilon(\omega)\mu(\omega). \tag{6}$$

Dla gazów i prostych substancji relacja (6) jest spełniona w dość szerokim zakresie częstości. Natomiast dla substancji o strukturze polarnej $\varepsilon(\omega)$ zależy w sposób istotny od częstości drgań fali elektromagnetycznej, wobec czego w przypadku dyspersji lub absorpcji relacja (6) jest niesłuszna. Fenomenologiczno-makroskopowa teoria Maxwella nie mogła wytłumaczyć zjawiska dyspersji i absorpcji. Wyjaśniły to dopiero elektronowa teoria Lorentza (1909) oraz dipolowo-relaksacyjna teoria Debye'a (1929) (porównaj wzór (30) rozdz. IV).

Główną ideą elektronowej teorii Lorentza jest obliczenie sił wzajemnego oddziaływania między elementarnym oscylatorem atomowym lub molekularnym (utworzonym przez elektron związany z jądrem atomu siłami quasi-sprężystymi) a szybko zmiennym polem elektrycznym $\boldsymbol{E}(\boldsymbol{r}, t)$. W wyniku tego oddziaływania oscylatory harmoniczne zostają pobudzone do drgań wymuszonych z częstością drgań światła ω. Dla każdego z elektronów o masie m, związanych w atomie lub molekule, możemy napisać równanie ruchu:

$$m\frac{d^2\boldsymbol{r}}{dt^2}=\boldsymbol{f}_1+\boldsymbol{f}_2+\boldsymbol{f}_3. \tag{7}$$

Siła quasi-sprężysta $\boldsymbol{f}_1$ jest proporcjonalna do wychylenia elektronu $\boldsymbol{r}$ i stale skierowana do położenia równowagi:

$$\boldsymbol{f}_1=-m\omega_0^2\boldsymbol{r}, \tag{7a}$$

gdzie ω_0 jest częstością drgań swobodnych elektronu.

Druga siła – siła pola elektrycznego

$$\boldsymbol{f}_2 = e\boldsymbol{E}(\boldsymbol{r}, t) \tag{7b}$$

powoduje wymuszone drgania elektronu (o ładunku elektrycznym e) z częstością drgań pola ω.

Trzecia siła – reakcja $\boldsymbol{f}_3$ jest siłą tłumienia drgań oscylatora elektronowego i w pierwszym przybliżeniu ma postać:

$$\boldsymbol{f}_3 = -m\gamma \frac{d\boldsymbol{r}}{dt}, \tag{7c}$$

gdzie γ jest stałą tłumienia.

Wobec tego równanie ruchu zaburzonego oscylatora elektronowego:

$$m\left(\frac{d^2\boldsymbol{r}}{dt^2} + \gamma \frac{d\boldsymbol{r}}{dt} + \omega_0^2 \boldsymbol{r}\right) = e\boldsymbol{E}(r)\mathrm{e}^{-i\omega t} \tag{8}$$

ma następujące rozwiązanie:

$$\boldsymbol{r}(t) = \frac{e\boldsymbol{E}(r)\mathrm{e}^{-i\omega t}}{m(\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega)}. \tag{9}$$

Ponieważ indukowany moment dipolowy jest zdefiniowany przez

$$\boldsymbol{d}(\boldsymbol{r}, t) = e\boldsymbol{r}(t), \tag{4a}$$

przeto porównując ze wzorami (4) i (9) znajdujemy na skalarną polaryzowalność elektronową:

$$a(\omega) = \frac{e^2}{m(\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega)}. \tag{10}$$

Wzór ten określa zależność polaryzowalności od częstości drgań fali elektrycznej ω i może być zapisany w postaci:

$$a(\omega) = \frac{a(0)}{1 - \left(\frac{\omega}{\omega_0}\right)^2 - i\gamma\frac{\omega}{\omega_0^2}}, \tag{10a}$$

gdzie

$$a(0) = \frac{e^2}{m\omega_0^2} \tag{10b}$$

jest polaryzowalnością dla częstości zerowej, czyli elektryczną polaryzowalnością statyczną (wywołaną stałym polem elektrycznym).

W ogólnym przypadku polaryzowalność elektronowa (10) jest wielkością zespoloną i może być przedstawiona w postaci:

$$a(\omega) = a'(\omega) + ia''(\omega), \tag{11}$$

gdzie

$$a'(\omega) = \frac{e^2(\omega_0^2 - \omega^2)}{m[(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2\omega^2]} \tag{11a}$$

jest częścią rzeczywistą polaryzowalności określającą dyspersję elektronową, zaś

$$a''(\omega)=\frac{e^2\gamma\omega}{m[(\omega_0^2-\omega^2)^2+\gamma^2\omega^2]} \tag{11b}$$

określa część urojoną polaryzowalności odpowiedzialną za absorpcję elektronową.

1.2. Dodatnia dyspersja elektronowa

Podane obliczenia można łatwo rozszerzyć na przypadek atomu wieloelektronowego lub molekuły, w których s-ty elektron o ładunku e_s posiada masę m_s i stałą tłumienia γ_s. W tym przypadku polaryzowalność elektronowa molekuły wyraża się wzorem:

$$a(\omega)=\sum_s \frac{e_s^2}{m_s(\omega_s^2-\omega^2-i\gamma_s\omega)}. \tag{12}$$

A więc atom lub molekuła ma szereg częstości rezonansowych ω_s, którym odpowiada siła s-tego oscylatora:

$$f_s=\left(\frac{e_s}{e}\right)^2\frac{m}{m_s}, \tag{13}$$

przy czym suma wszystkich f_s równa się całkowitej liczbie elektronów w układzie (np. atomie, molekule):

$$\sum_s f_s=Z. \tag{13a}$$

Ta zasada addytywności sił oscylatorów dla całego układu jest oczywista, gdyż każdy elektron wnosi swój wkład do sumy niezależnie od innych. Siły oscylatorów (13) określają natężenia linii (pasm) pochłaniania lub promieniowania przez układ.

Wprowadzając (13) do (12), otrzymujemy polaryzowalność elektronową w postaci:

$$\tilde{a}(\omega)=\frac{e^2}{m}\sum_s \frac{f_s}{\omega_s^2-\omega^2-i\gamma_s\omega}. \tag{12a}$$

Dla substancji w stanie gazowym $n\simeq 1$, wobec czego piszemy na podstawie (5) zespolony współczynnik załamania światła w postaci:

$$\tilde{n}(\omega)=n'(\omega)+in''(\omega)=1+2\pi\rho\tilde{a}(\omega), \tag{14}$$

gdzie część rzeczywista i część urojona są dane wzorami:

$$n'(\omega)=1+2\pi\rho\frac{e^2}{m}\sum_s \frac{f_s(\omega_s^2-\omega^2)}{(\omega_s^2-\omega^2)^2+\gamma_s^2\omega^2}, \tag{14a}$$

$$n''(\omega)=2\pi\rho\frac{e^2}{m}\sum_s \frac{f_s\gamma_s\omega}{(\omega_s^2-\omega^2)^2+\gamma_s^2\omega^2}. \tag{14b}$$

Ponieważ $f_s>0$, przeto wzory te określają dyspersję dodatnią, przy czym, jeśli ze wzrostem częstości ω zachodzi $\frac{dn(\omega)}{d\omega}>0$ (dodatnie nachylenie krzywej dyspersji), mamy *dyspersję*

normalną, jeśli natomiast $\frac{dn(\omega)}{d\omega} < 0$ (nachylenie ujemne w pobliżu pochłaniania), to mamy *dyspersję anomalną*.

W obszarze dalekim od pochłaniania ($\omega > \omega_s$) możemy zaniedbać człon $\gamma_s^2\omega^2$ w porównaniu z członem $(\omega_s^2 - \omega^2)^2$ i wtedy wystarczy rozpatrywać tylko rzeczywistą część współczynnika załamania światła (14a), która wynosi:

$$n'(\omega) = 1 + 2\pi\rho \frac{e^2}{m} \sum_s \frac{f_s}{\omega_s^2 - \omega^2}. \tag{14c}$$

W tablicy V.1 zestawione są wartości $n(\lambda)$ dla kilku cieczy.

Tablica V.1

Wartości współczynników załamania światła dla różnych długości fal świetlnych

Ciecz	Długości fal λ w Å				
	4341	4862	5893	6563	6943
Czterochlorek węgla	1,483	1,473	1,465	1,460	1,457
Dwusiarczek węgla	1,676	1,654	1,629	1,620	1,611
Benzen	1,524	1,513	1,501	1,496	1,492
Cykloheksan	1,436	1,432	1,426	1,424	1,421
Toluen	1,518	1,508	1,496	1,492	1,490
Nitrobenzen		1,571	1,553	1,543	1,541
Woda	1,340	1,337	1,333	1,331	
Chloroform	1,458	1,453	1,446	1,444	1,430
Pirydyna	1,532	1,521	1,509	1,505	1,500
Aceton	1,367	1,364	1,359	1,357	1,350

Jeśli częstość drgań światła ω jest bardzo bliska częstości drgań własnych oscylatorów $\omega_s (\omega \approx \omega_s)$, to rezonansowy wyraz $(\omega_s^2 - \omega^2)^2$ jest mały w porównaniu z $\gamma_s^2\omega^2$ i współczynnik załamania światła będzie miał tylko część urojoną określoną współczynnikiem pochłaniania:

$$n''(\omega) = 2\pi\rho \frac{e^2}{m} \sum_s \frac{f_s}{\gamma_s \omega}. \tag{14d}$$

Widzimy zatem, że jeśli pomiarów współczynnika załamania dokonujemy w obszarze przezroczystym dla danej substancji (tj. bardzo daleko od linii pochłaniania widma), to możemy posługiwać się wzorem (5) na refrakcję molekularną

$$R_m = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} V_m = \frac{4\pi}{3} N_A \frac{e^2}{m} \sum_s \frac{f_s}{\omega_s^2 - \omega^2}. \tag{5a}$$

Jeśli w danych badaniach pochłanianie światła jest procesem dominującym, wtedy należy stosować wzory (14b) lub (14d), tłumaczące przyczynę powstawania linii absorpcyjnych.

1.3. Kwantowa teoria polaryzowalności elektronowej

W klasycznej teorii elektronowej atom lub molekułę traktuje się jako zbiór oscylatorów harmonicznych utworzonych przez elektrony optyczne o ładunkach e_s i częstościach drgań własnych ω_s, przy czym uważa się, że wartości sił oscylatorów f_s znane są z doświadczenia. Jednakże doświadczenie daje nieoczekiwany wynik, że wartości sił oscylatorów f_s są liczbami niecałkowitymi i na ogół mniejszymi od jedności ($f_s<1$). Chociaż równanie klasyczne (12) zachowuje swoją ważność również w mechanice kwantowej, to jego interpretacja fizyczna jest inna. W szczególności teoria kwantowa pozwala na obliczenie sił oscylatorów f_s w pełnej zgodności z doświadczeniem, a ponadto przewiduje istnienie ujemnej dyspersji nie mieszczącej się w teorii klasycznej.

Przedstawimy tutaj zwięźle półklasyczną teorię dyspersji (bez kwantyzacji pola elektromagnetycznego na podstawie pracy Kramersa i Heisenberga, 1925). Przyjmując, że na układ kwantowy (atom lub molekułę) pada fala elektromagnetyczna o długości λ znacznie przekraczającej liniowe rozmiary układu, możemy w hamiltonianie zaburzenia ograniczyć się tylko do oddziaływania elektrycznego dipolowego:

$$W(t)=-\boldsymbol{d}\cdot\boldsymbol{E}(\boldsymbol{r},t)=-\tfrac{1}{2}\boldsymbol{d}\cdot\boldsymbol{E}^{+}(\boldsymbol{r})\mathrm{e}^{i\omega t}-\tfrac{1}{2}\boldsymbol{d}\cdot\boldsymbol{E}^{-}(\boldsymbol{r})\mathrm{e}^{-i\omega t}, \tag{15}$$

gdzie $\boldsymbol{d}$ jest operatorem elektrycznego momentu dipolowego układu.

Niech w nieobecności fali elektromagnetycznej układ kwantowy znajduje się na jednym ze swych poziomów kwantowych E_m^0, przy czym funkcją własną odpowiadającą temu stanowi jest $\psi_{0m}(\boldsymbol{r},0)$. W obecności pola świetlnego $\boldsymbol{E}(\boldsymbol{r},t)$ układ kwantowy znajduje się w stanie wzbudzonym opisanym funkcją falową $\psi_m(\boldsymbol{r},t)$ spełniającą równanie Schrödingera. Jeśli natężenie fali elektromagnetycznej nie jest wielkie, to w rozwinięciu (101) z rozdz. IV wystarczy ograniczyć się do pierwszego przybliżenia i zaburzona funkcja falowa przyjmie postać:

$$\psi_m(\boldsymbol{r},t)=\sum_k\{\delta_{km}+c_{km}^{(1)}(t)+\ldots\}\psi_k(\boldsymbol{r},0)\exp(-i\omega_k t), \tag{16}$$

gdzie współczynniki przejścia $c_{km}^{(1)}$ dla zaburzenia harmonicznego określone są przez (105) z rozdz. IV.

Znając zaburzoną funkcję falową (16), możemy obliczyć średnią wartość kwantowo-mechaniczną operatora momentu dipolowego wywołanego wpływem zaburzenia elektromagnetycznego w postaci (103) z rozdz. IV w stanie m:

$$\boldsymbol{d}(t)=\int\psi_m^*(\boldsymbol{r},t)\boldsymbol{d}\psi_m(\boldsymbol{r},t)\,d\tau=\boldsymbol{d}^{(0)}+\boldsymbol{d}^{(1)}(t)+\ldots \tag{17}$$

Tutaj zerowe przybliżenie

$$\boldsymbol{d}^{(0)}=\langle m|\boldsymbol{d}|m\rangle \tag{17a}$$

określa niezależny od czasu moment dipolowy w nieobecności zaburzenia. Elementy diagonalne tego momentu dipolowego $\boldsymbol{d}_{mm}^{(0)}=\langle m|\boldsymbol{d}|m\rangle$ znikają dla wszystkich stanów m o określonej parzystości.

Zaburzony moment dipolowy pierwszego przybliżenia w stanie m wyraża się następująco:

$$\boldsymbol{d}(t)=\sum_k\{\langle m|\boldsymbol{d}|k\rangle c_{km}^{(1)}(t)\exp(i\omega_{mk}t)+c_{km}^{(1)}(t)^*\langle k|\boldsymbol{d}|m\rangle\exp(i\omega_{km}t)\}, \tag{17b}$$

albo, po uwzględnieniu współczynników przejścia (105a) z rozdz. IV, w postaci:

$$\boldsymbol{d}^{(1)}(t)=\tfrac{1}{2}\{\boldsymbol{d}^{(1)}(\omega)\exp(i\omega t)+\boldsymbol{d}^{(1)}(-\omega)\exp(-i\omega t)\}. \tag{18}$$

A więc indukowany w układzie moment dipolowy w pierwszym przybliżeniu składa się z dwóch części zmieniających się w czasie z częstościami drgań ω pola elektromagnetycznego, przy czym amplitudy mają postać:

$$\boldsymbol{d}^{(1)}(\pm\omega)=-\frac{1}{\hbar}\sum_k\left\{\langle m|\boldsymbol{d}|k\rangle\frac{\langle k|W^{\pm}|m\rangle}{\omega_{km}\pm\omega}+\frac{\langle m|W^{\mp}|k\rangle}{\omega_{km}\mp\omega}\langle k|\boldsymbol{d}|m\rangle\right\}. \tag{18a}$$

Porównując zaburzenia (104) z rozdz. IV i (15), otrzymujemy amplitudę zaburzenia

$$W^{\pm}=-\boldsymbol{d}\cdot\boldsymbol{E}^{\pm}(\boldsymbol{r}), \tag{15a}$$

wobec czego możemy (18a) zapisać w postaci:

$$\boldsymbol{d}^{(1)}(\pm\omega)=\boldsymbol{a}(\pm\omega)\cdot\boldsymbol{E}^{\pm}(\boldsymbol{r}), \tag{19}$$

gdzie wprowadziliśmy tensor polaryzowalności elektrycznej molekuły:

$$\boldsymbol{a}(\pm\omega)=\frac{1}{\hbar}\sum_k\left\{\langle m|\boldsymbol{d}|k\rangle\frac{\langle k|\boldsymbol{d}|m\rangle}{\omega_{km}\pm\omega}+\frac{\langle m|\boldsymbol{d}|k\rangle}{\omega_{km}\mp\omega}\langle k|\boldsymbol{d}|m\rangle\right\}. \tag{20}$$

Ponieważ

$$\frac{1}{\omega_{km}\pm\omega}+\frac{1}{\omega_{km}\mp\omega}=\frac{2\omega_{km}}{\omega_{km}^2-\omega^2},$$

zatem $\boldsymbol{a}(+\omega)=\boldsymbol{a}(-\omega)$ i piszemy (20) w postaci prostej:

$$\boldsymbol{a}(\omega)=\frac{2}{\hbar}\sum_k\langle m|\boldsymbol{d}|k\rangle\langle k|\boldsymbol{d}|m\rangle\frac{\omega_{km}}{\omega_{km}^2-\omega^2}. \tag{20a}$$

Dla oscylatora izotropowego możemy napisać w wyniku uśrednienia z jednakowym prawdopodobieństwem:

$$\left\langle\langle m|\boldsymbol{d}|k\rangle\langle k|\boldsymbol{d}|m\rangle\right\rangle_{\Omega}=\tfrac{1}{3}|\langle m|\boldsymbol{d}|k\rangle|^2\boldsymbol{U}, \tag{20b}$$

wobec czego w tym przypadku możemy równanie (18) sprowadzić do postaci:

$$\boldsymbol{d}^{(1)}(t)=a(\omega)\boldsymbol{E}(\boldsymbol{r},t), \tag{21}$$

gdzie skalarna polaryzowalność molekuły w stanie podstawowym ma postać:

$$a(\omega)=\frac{2}{3\hbar}\sum_k|\langle g|\boldsymbol{d}|k\rangle|^2\frac{\omega_{kg}}{\omega_{kg}^2-\omega^2}. \tag{21a}$$

Ta kwantowo-mechaniczna postać izotropowej polaryzowalności molekularnej może być napisana analogicznie do klasycznej polaryzowalności (12a), jeśli wprowadzimy elementy macierzowe siły oscylatora izotropowego:

$$f_{gk}=\frac{2m\omega_{kg}}{3\hbar e^2}|\langle g|\boldsymbol{d}|k\rangle|^2. \tag{22}$$

W ten sposób w nieobecności pochłaniania światła mamy następujące wzory na polaryzowalność molekularną:
jeden wynikający z klasycznej teorii elektronów:

$$a(\omega)_{\mathrm{KL}}=\frac{e^2}{m}\sum_s \frac{f_s}{\omega_s^2-\omega^2}, \tag{12b}$$

oraz drugi z kwantowo-mechanicznej teorii:

$$a(\omega)_{\mathrm{KW}}=\frac{e^2}{m}\sum_k \frac{f_{gk}}{\omega_{kg}^2-\omega^2}. \tag{21b}$$

Widzimy, że siły oscylatorów f_{gk} w kwantowej teorii mają zupełnie inne znaczenie od klasycznych sił oscylatorów, które odpowiadają liczbie elektronów s-tego rodzaju o efektywnym ładunku e_s i masie m_s, przy czym są liczbami całkowitymi i dodatnimi, $f_s>0$ (por. wzory (13) i (13a)). W kwantowej teorii f_{gk} mogą być obliczone numerycznie na podstawie wzoru (22), jeśli znane są funkcje falowe atomu lub molekuły. Zgodnie z doświadczeniem f_{gk} są liczbami ułamkowymi, przy czym ich suma równa jest jedności:

$$\sum_k f_{gk}=1. \tag{22a}$$

1.4. Dyspersja dodatnia i ujemna

Przedstawiona kwantowo-mechaniczna teoria polaryzowalności pozwala na podstawie wzoru (21b) napisać na dyspersję współczynnika załamania światła w gazie o gęstości ρ:

$$n(\omega)=1+2\pi\rho\frac{e^2}{m}\sum_k \frac{f_{gk}}{\omega_{kg}^2-\omega^2}. \tag{23}$$

Pokażemy najpierw, że w przypadku modelu oscylatora harmonicznego kwantowy wzór (23) przechodzi we wzór klasyczny (14c). Równanie Schrödingera dla oscylatora harmonicznego jednowymiarowego ma postać (Dawydow 1967):

$$i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t}=-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}+U(x)\psi,$$

gdzie energia potencjalna oscylatora zaburzonego w przybliżeniu kwadratowym względem wychylenia x elektronu z położenia równowagi:

$$U(x)=\tfrac{1}{2}m\omega_0^2x^2-exE(r).$$

Energia własna oscylatora wynosi:

$$E_k=(k+\tfrac{1}{2})\hbar\omega, \qquad k=0,1,2,\ldots, \tag{24}$$

skąd otrzymujemy na energię zerową w stanie podstawowym $g=0$:

$$E_0=\tfrac{1}{2}\hbar\omega. \tag{24a}$$

Zgodnie z regułą wyboru $\Delta k = \pm 1$, różne od zera elementy macierzowe operatora wychylenia elektronu wynoszą:

$$\langle g|x|g-1\rangle = x_0\left(\frac{g}{2}\right)^{\frac{1}{2}},$$
$$\langle g|x|g+1\rangle = x_0\left(\frac{g+1}{2}\right)^{\frac{1}{2}}, \tag{24b}$$

gdzie

$$x_0 = \left(\frac{\hbar}{m\omega_0}\right)^{\frac{1}{2}}. \tag{24c}$$

Uwzględniając te wyniki oraz (24), znajdujemy ostatecznie na częstości przejścia $\omega_{kg} = (E_k - E_g)/\hbar$ i siły oscylatorów (22):

$$\omega_{g+1,g} = \omega_0, \quad \omega_{g-1,g} = -\omega_0,$$
$$f_{g,g+1} = g+1, \quad f_{g-1,g} = -g. \tag{24d}$$

Przy obliczeniu f_{gk} skorzystaliśmy z tego, że dla izotropowego oscylatora harmonicznego mamy:

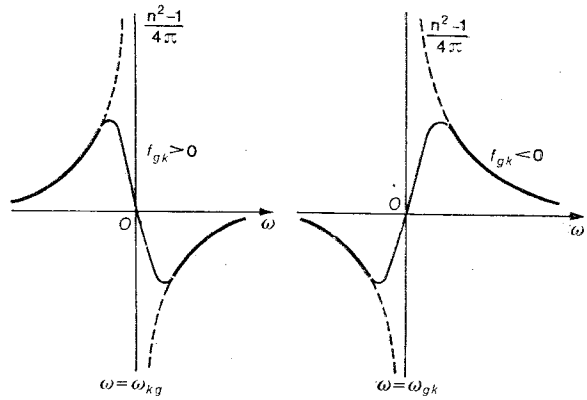
$$|\langle g|\boldsymbol{d}|k\rangle|^2 = 3e^2|\langle g|x|k\rangle|^2. \tag{24e}$$

Podstawiając otrzymane wartości do wzoru (23), otrzymujemy wzór klasyczny (14c). Otrzymane wyniki pokazują, że procesy oddziaływania światła z materią (dyspersja, pochłanianie itp.) mogą być opisane klasycznie za pomocą modelu izotropowego oscylatora harmonicznego. Pamiętać jednak należy o tym, że w teorii klasycznej mamy częstości drgań własnych elektronów ω_s, natomiast w teorii kwantowej $\omega_{kg} = (E_k - E_g)/\hbar$ mają znaczenie częstości przejść energetycznych w procesie emisji lub absorpcji. Kwantowa teoria pozwala obliczyć siły oscylatora (22) na podstawie znanych funkcji falowych układu, a więc powiązać f_{gk} z właściwościami atomów lub molekuł. Takie obliczenia są jednak możliwe do wykonania tylko dla prostych układów kwantowych o symetrii sferycznej (np. atomy), stają się natomiast niesłychanie trudne w przypadku układów asymetrycznych wieloelektronowych (np. molekuły). Dla bardzo skomplikowanych układów molekularnych funkcje falowe obliczamy rozmaitymi metodami przybliżonymi. Z tego powodu stosujemy często klasyczną teorię, która pozwala w prosty sposób analizować dane doświadczalne za pomocą empirycznych sił oscylatorów f_s.

Jeżeli atomy lub molekuły znajdują się w stanie podstawowym ($m=g$), to $f_{gk} > 0$ i według wzoru (23) ze wzrostem częstości światła ω współczynnik załamania też wzrasta. Jest to dyskutowany poprzednio przypadek dyspersji dodatniej.

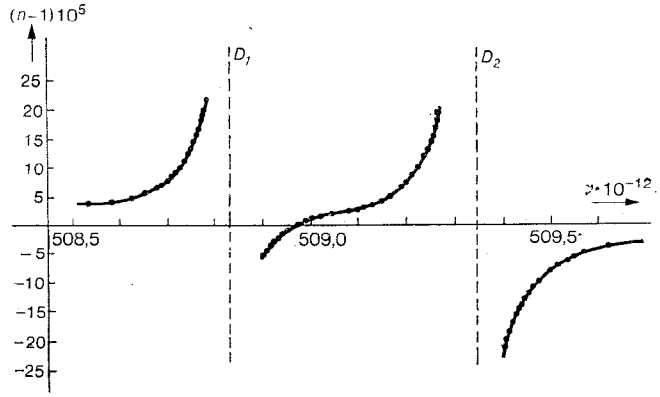
Siła oscylatora f_{gk} może przyjmować także wartości ujemne, jeśli $\omega_{kg} < 0$, to $E_k < E_g$. Sytuacja taka może powstać, gdy uzyska się odwrócenie obsadzeń w zbiorze atomów, tj. gdy liczba atomów w pewnym stanie wzbudzonym jest większa od liczby atomów w stanie podstawowym. Jest to przypadek dyspersji ujemnej, mający swe uzasadnienie tylko w kwantowo-mechanicznej teorii i całkiem niezrozumiały z punktu widzenia teorii klasycznej. Współczynnik załamania światła zgodnie ze wzorem (23) maleje, jeśli częstość wzrasta (rys. V.1).

Pierwsze dokładne badania dodatniej dyspersji były przeprowadzone w parach sodu przez Lorie (1909) i Rożdiestwienskiego (1912) (rys. V.2). Nie przewidziane teorią klasyczną zjawisko ujemnej dyspersji zostało odkryte przez Ladenburga (1930). Kwantowe wzory



Rys. V.1. Zależność współczynnika załamania światła od jego częstości ω dla dyspersji dodatniej $f_{gk}>0$ i ujemnej $f_{gk}<0$

dyspersyjne (20) - (23) stosują się tylko w zakresach długości fal λ odległych od linii lub pasm absorpcyjnych światła w danej substancji. W obszarach pasm lub linii absorpcyjnych, kiedy występuje dyspersja anomalna, należy uwzględnić czas życia stanów wzbudzo-



Rys. V.2. Krzywe dyspersyjne Rożdiestwienskiego (1912) dla współczynnika załamania światła w parach sodu w pobliżu linii pochłaniania D_1 i D_2

nych układów kwantowych. W tym przypadku zamiast tensora polaryzowalności (20) otrzymujemy:

$$\boldsymbol{a}(\pm\omega)=\frac{1}{\hbar}\sum_k\left\{\frac{\langle m|\boldsymbol{d}|k\rangle\langle k|\boldsymbol{d}|m\rangle}{\omega_{km}\pm\omega\pm i\Gamma_{km}}+\frac{\langle m|\boldsymbol{d}|k\rangle\langle k|\boldsymbol{d}|m\rangle}{\omega_{km}\mp\omega\mp i\Gamma_{km}}\right\}. \tag{20c}$$

Uśredniając izotropowo ten tensor, otrzymujemy na współczynnik załamania światła ogólny wzór:

$$n(\omega)-1=\frac{2\pi}{3\hbar}\rho\sum_{km}\rho_m|\langle m|d|k\rangle|^2\left\{\frac{\omega_{km}+\omega-i\Gamma_{km}}{(\omega_{km}+\omega)^2+\Gamma_{km}^2}+\frac{\omega_{km}-\omega+i\Gamma_{km}}{(\omega_{km}-\omega)^2+\Gamma_{km}^2}\right\}, \tag{20d}$$

gdzie przez ρ_m oznaczyliśmy macierz gęstości.

1.5. Przesunięcie fazowe i dyspersja dipolowa

Czas ustalania się danego procesu lub zjawiska wywołanego przemiennymi polami zewnętrznymi zależy od mikroskopowej struktury materii. Dyspersję częstości (lub czasową) określa stosunek częstości drgań pola wymuszającego ω do częstości drgań własnych materii ω_M, czyli ω/ω_M. Najszybciej ustala się sprężysta polaryzacja elektryczna o charakterze elektronowym, której czas relaksacji jest co do rzędu wielkości równy r_a/v_e, gdzie v_e jest prędkością elektronów w atomie o rozmiarach liniowych r_a. Liniowe rozmiary atomu wodoru są rzędu $r_a\sim 1$ Å$=10^{-8}$ cm, zaś prędkość elektronów $v_e\sim 10^8$ cm/s, przeto czas relaksacji elektronowej jest $\tau_e\sim 10^{-16}$ s. W zakresie fal widzialnych częstość drgań światła jest tak duża ($\omega\sim 10^{15}$ Hz), że drganiom wymuszonym podlegają w zasadzie zewnętrzne elektrony atomów lub molekuł, zwane elektronami optycznymi. Czas relaksacji drgań elektronów jest odwrotnie proporcjonalny do stałej tłumienia: $\tau_e=\gamma^{-1}$.

Czas relaksacji związany z orientacją molekuły w polu elektrycznym zawarty jest w przedziale 10^{-10} - 10^{-12} s, wobec czego dyspersja częstości pojawia się dla fal centymetrowych.

W ośrodku izotropowym polaryzacja elektryczna indukowana przez pole elektryczne:

$$P(r,t)=\rho a(\omega)E(r,t), \tag{25}$$

może być w teorii klasycznej (wzór (12)) zapisana w postaci:

$$P(r)\exp[-i(\omega t+\delta)]=\rho\sum_s\frac{e_s^2}{(\omega_s^2-\omega^2-i\gamma_s\omega)}E(r)\exp(-i\omega t). \tag{25a}$$

Z równania tego widzimy, że w obecności tłumienia drgań elektronów wektor polaryzacji P jest przesunięty w fazie o kąt δ w stosunku do wektora natężenia pola elektrycznego E. Kąt przesunięcia fazowego określamy ze znanej relacji:

$$\operatorname{tg}\delta=\frac{a'(\omega)}{a''(\omega)}\simeq\frac{\gamma\omega}{\omega_0^2-\omega^2}. \tag{25b}$$

W nieobecności rezonansu przy częstościach światła ω, leżących poniżej $\omega_0(\omega\ll\omega_0)$, $\operatorname{tg}\delta\to+0$, skąd $\delta=0$, co oznacza, że wektor polaryzacji P jest zgodny w fazie z wektorem natężenia pola elektrycznego E (wektory P i E są równoległe). W rezonansie $\omega=\omega_0$, $\operatorname{tg}\delta\to\infty$, wobec czego polaryzacja opóźniona jest w fazie o $\delta=\pi/2$ względem pola elektrycznego. Przy wysokich częstościach $\omega\gg\omega_0$, $\operatorname{tg}\delta\to 0$ od strony ujemnej i wtedy polaryzacja jest opóźniona w fazie względem pola o kąt $\delta=\pi$, czyli wektory P i E są antyrównoległe.

W dielektrykach dipolowych oprócz polaryzacji elektronowej oraz atomowej może wystąpić polaryzacja wywołana orientacją dipoli molekularnych pod wpływem pola elektrycznego. Oczywiście w przemiennym polu elektrycznym orientacja molekuł zależy od częstości drgań pola. W polach statycznych lub polach powoli zmiennych trwałe dipole elektryczne molekuł doznają orientacji w kierunku pola, zgodnie z teorią statystyczną Langevina (1905) i Debye'a (1912) (patrz także Kroô 1912). Ze wzrostem częstości drgań pola reorientacja dipoli molekularnych od pewnego momentu zanika, gdyż bezwładne dipole nie nadążają za zmianami pola elektrycznego.

Debye (1929) pierwszy sformułował teorię dipolowych procesów relaksacyjnych, rozpatrując rozcieńczony roztwór substancji dipolowej w lepkim rozpuszczalniku. Problem ten rozpatrywaliśmy ogólnie w rozdziale IV, gdzie w szczególności otrzymaliśmy na wektor polaryzacji dipolowej wzór Debye'a:

$$\boldsymbol{P}_{\mathrm{d}}(\omega)=\frac{\varrho d^2}{3kT}\frac{\boldsymbol{E}(r)\exp(-i\omega t)}{1-i\omega\tau_D}. \tag{26}$$

W stałym polu elektrycznym ($\omega=0$) otrzymujemy stąd wzór Langevina-Debye'a na polaryzację dipolową:

$$\boldsymbol{P}_{\mathrm{d}}(0)=\frac{\rho d^2}{3kT}\boldsymbol{E}(r). \tag{26a}$$

W polu o bardzo wysokich częstościach drgań, kiedy $\omega\tau_D\to\infty$, polaryzacja dipolowa nie może się ustalić:

$$P_{\mathrm{d}}(\infty)\to 0. \tag{26b}$$

Zgodnie ze wzorem Debye'a (rozdz. IV, wzór (19))

$$\tau_D=\frac{4\pi r_0^3\eta}{kT}=\frac{3V\eta}{kT}$$

czas relaksacji dipolowej jest proporcjonalny do objętości molekuły $V=4\pi r_0^3/3$ i makroskopowej lepkości roztworu η oraz odwrotnie proporcjonalny do temperatury T ośrodka. Wartości czasów relaksacji dla ważniejszych molekuł i makromolekuł podane są w tablicy V.2.

Podobnie jak to ma miejsce dla polaryzacji elektronowej, również w przypadku polaryzacji dipolowej mamy przesunięcie fazowe między wektorem polaryzacji $\boldsymbol{P}_{\mathrm{d}}$ a polem elektrycznym $\boldsymbol{E}$, określone wzorem:

$$\operatorname{tg}\delta_{\mathrm{d}}=\omega\tau_D. \tag{26c}$$

Wracając do wzoru (2) możemy napisać na elektryczną polaryzację molekularną

$$P_{\mathrm{m}}=\frac{\varepsilon(\omega)-1}{\varepsilon(\omega)+2}V_{\mathrm{m}}=P_{\mathrm{m}}^{\mathrm{e}}+P_{\mathrm{m}}^{\mathrm{a}}+P_{\mathrm{m}}^{\mathrm{d}}, \tag{27}$$

gdzie

$$P_{\mathrm{m}}^{\mathrm{e}}=\frac{4\pi}{3}N_{\mathrm{A}}a_{\mathrm{e}}(\omega) \tag{27a}$$

jest *polaryzacją elektronową*, która dla częstości optycznej równa się *molekularnej refrakcji optycznej* R_{m}. Polaryzowalność elektronowa $a_{\mathrm{e}}(\omega)$ wyraża się wzorem klasycznym (12) lub kwantowym (wzory (20) i (25)).

Geometryczne i elektryczne parametry molekuł i makromolekuł

Molekuła lub makromolekuła	Średni ciężar cząsteczkowy $M_w \cdot 10^{-3}$	Długość Å	Średnica Å	Czas relaksacji τ_D 10^8 s	Elektryczny moment dipolowy d 10^{18} jES·cm	Elektryczna anizotropia $(a_3 - a_1)$ 10^{24} cm^3	Literatura
Dwusiarczek węgla	$76 \cdot 10^{-3}$	5,2	2,7	$8{,}3 \cdot 10^{-5}$	0	9,60	[1, 2]
Woda	$18 \cdot 10^{-3}$	3,8	3,2	$4{,}5 \cdot 10^{-4}$	1.85	0,60	[1 - 3]
Nitrobenzen	$123 \cdot 10^{-3}$	8,5	4,9	$7{,}3 \cdot 10^{-4}$	4,24	−7,64	[1 - 3]
Owoalbumina	45	109	28	9	250		[4, 5]
Insulina	40		46	1,6	360		[4, 5]
Hemoglobina	67	47	60	10	met-70 oxy-120		[4, 6]
Zeina	40	320	40	11	380		[4]
γ-globulina	150	235	44	72	1100		[4, 5]
Poli-L-glutaminian γ-benzylu	195 250	1335 1550	30	$5 \cdot 10^3$ $1{,}5 \cdot 10^4$	2700 3920	$8 \cdot 10^5$ $1{,}2 \cdot 10^6$	[7, 8] [9]
β-laktoglobulin	40	122	28	4,3	730		[4, 5]
Fibrynogen	400	700	38		1200	$1{,}2 \cdot 10^7$	[4]
Edestyna	310	860	96	98	1400		[4]
Kolagen	280	2800	14	$4{,}5 \cdot 10^4$	15000	$3 \cdot 10^9$	[10]
Wirus mozaiki tytoniu	$49{,}5 \cdot 10^3$	3200	150	$1{,}3 \cdot 10^5$	41000	$3{,}3 \cdot 10^{10}$	[8, 11]
Kwas dezoksyrybonukleinowy	400	5000	40	$1{,}5 \cdot 10^6$	20000	$1{,}4 \cdot 10^9$	[4, 12]
Bentonit		2500	cienki dysk		10^5	$3{,}1 \cdot 10^{11}$	[13]

[1] C. G. Le Fèvre, R. J. W. Le Fèvre, Rev. Pure Appl. Chem., 1955, **5**, 261; J. F. Harrison, J. Chem. Phys., 1968, **49**, 3321.

[2] C. P. Smyth, Ann. Rev. Phys. Chem., 1966, **17**, 433; S. K. Garg, J. E. Bertie, H. Kilp, C. P. Smyth, J. Chem. Phys., 1968, **49**, 2551; M. Davies, Sci. Prog., 1968, **56**, 337.

[3] R. D. Nelson Jr., D. R. Lide Jr., A. A. Maryott *Selected Values of Electric Dipole Moments for Molecules in the Gas Phase*, U.S. Department of Commerce, National Bureau of Standarts, Washington 1967.

[4] *Die Physik der Hochpolymeren*, Band II; *Das Makromolekül in Lösungen* (Ed. H. A. Stuart), Springer, Berlin 1953; M. J. Shah, J. Phys. Chem., 1963, **67**, 2215; D. N. Holcomb, I. Tinoco Jr., J. Phys. Chem., 1963, **67**, 2691.

[5] S. Krause, C. T. O'Konski, Biopolymers, 1963, **1**, 503.

[6] W. H. Orttung, J. Am. Chem. Soc., 1965, **87**, 924.

[7] G. Boeckel, J. C. Genzeling, G. Weill, H. Benoit, J. Chim. Phys., 1962, 999.

[8] C. T. O'Konski, K. Yoshioka, W. H. Orttung, J. Phys. Chem., 1959, **63**, 1558.

[9] B. R. Jennings, H. G. Jerrard, J. Phys. Chem., 1965, **69**, 2817.

[10] K. Yoshioka, C. T. O'Konski, Biopolymers, 1966, **4**, 499.

[11] B. R. Jennings, H. G. Jerrard, J. Chem. Phys., 1966, **44**, 1291; H. Plummer, B. R. Jennings, J. Chem. Phys., 1969, **50**, 1033; S. Stoylov, Y. Mauss, C. Hornik, G. Weill, Bulgarian Acad. Sci. Commun. Chem., 1968, **1**, 99.

[12] G. Weill, C. Hornik, S. Stoylov, J. Chim. Phys., 1968, **65**, 182; B. R. Jennings, H. Plummer, Biopolymers, 1970, **9**, 1361.

[13] S. Stoylov, S. Sokerov, I. Pethanchin, N. Ibroshev, Dokl. Akad. Nauk SSSR, 1968, **180**, 1165.

Tablica V.3

Wartości polaryzacji molekularnej elektronowej P_m^e, atomowej P_m^a i dipolowej P_m^d dla kilku cieczy (*Landolt–Börnstein Tabellen*, Vol. I/3, 1959, Vol. II/6 Springer, Berlin 1951)

Ciecz	n^2 $\lambda=5460$	ε	d 10^{-18} jES·cm	a 10^{-24} cm^3	$R_m \approx P_m^e$ cm^3	P_m^a cm^3	P_m^d cm^3
Czterochlorek węgla	2,132	2,24	0	10,5	25,8	2,4	0
Dwusiarczek węgla	2,670	2,63	0	8,74	20,3	2,4	0
Benzen	2,259	2,28	0	10,32	25,1	1,9	0
Cykloheksan	2,033	2,03	0	10,87	27,1	0,7	0
Woda	1,780	80,3	1,84	1,59	3,7	0,4	9,6
Chloroform	2,091	4,8	1,15	8,23	20,5	5,1	19,2
Aceton	1,847	21,4	2,75	6,33	15,8	0,9	47,2
Chlorobenzen	2,313	5,7	1,55	12,25	29,9	1,8	30,3
Nitrobenzen	2,434	35,5	4,23	12,83	32,0	4,2	58,3

Polaryzacja atomowa (lub jonowa) P_m^a jest na ogół trudna do obliczenia i w wielu przypadkach jej wartość nie przekracza 10% polaryzacji elektronowej P_m^e. Czas ustalania się polaryzacji atomowej pokrywa się z okresem drgań promieniowania podczerwonego, czyli $\tau_a \sim 10^{-13}$ s.

W kryształach jonowych ma miejsce sprężysta polaryzacja jonowa, której czas ustalania się wynosi od 10^{-12} s do 10^{-13} s. Molekularna polaryzacja dipolowa wynika ze wzoru (26):

$$P_m^d = \frac{4\pi}{3} N_A a_d(\omega), \tag{27b}$$

gdzie *dynamiczna polaryzowalność dipolowa* molekuły wynosi według Debye'a (1929):

$$a_d(\omega) = \frac{d^2}{3kT} \frac{1}{1 - i\omega\tau_D}. \tag{27c}$$

Widzimy więc, że poszczególne procesy polaryzacji ustalają się w zupełnie innych skalach czasowych, a więc wykazują różną bezwładność na działanie przemiennego pola elektrycznego.

W tablicy V.3 przedstawiono wartości poszczególnych składników polaryzacji molekularnych (27) dla cieczy.

2. REFRAKCJA MOLEKULARNA PŁYNÓW GĘSTYCH

Dokładne badania doświadczalne wykazały, że wzór Lorentza-Lorenza w postaci (5) stosuje się ściśle do gazów oraz innych płynów, w których nie występują znaczniejsze oddziaływania między atomami lub molekułami w obszarach bliskiego uporządkowania (rozmiary kuli Lorentza). Dla większości substancji refrakcja molekularna R_m zmienia się w zależności od ciśnienia lub gęstości, a także temperatury. Doświadczenie pokazuje, że w wielu substancjach ze wzrostem ciśnienia rośnie R_m tym szybciej, im niższa jest temperatura. Po osiągnięciu maksimum R_m maleje, przy czym spadek jest gwałtowniejszy niż początkowy wzrost.

Odstępstwa od wzoru Lorentza-Lorenza tłumaczy się zmianami polaryzowalności atomów lub molekuł oraz fluktuacjami pól molekularnych istniejących w płynach.

2.1. Model pola lokalnego

Bötcher (1952) zastosował pole lokalne Onsagera do obliczenia refrakcji molekularnej, otrzymując wzór:

$$R_m = \frac{4\pi}{3} N_A g(n) a, \tag{28}$$

gdzie

$$g(n) = \frac{9n^2}{(n^2+2)[(2n^2+1) - 2(n^2-1)ar^{-3}]}. \tag{28a}$$

Wzór ten tłumaczy zależność refrakcji od gęstości i temperatury poprzez współczynnik załamania $n(\rho, T)$. Trudności w stosowaniu wzoru Bötchera polegają na niemożliwości dokładnego określenia promienia r wnęki Onsagera. Jeśli w szczególności wyznaczymy promień r ze znanego wzoru (75) z rozdz. IV, to $g(n)=1$ i wzór Bötchera (28) przechodzi we wzór Lorentza-Lorenza (5).

Wielu autorów badało wpływ na refrakcję molekularną anizotropii pola Lorentza (Raman 1927) lub Onsagera (Frenkel 1946). Pole Lorentza dla wnęki elipsoidalnej

$$F_{ei}=\{1+(n^2-1)L_i\}E_i$$

może być zapisane w postaci:

$$F_{ei}=\frac{n^2+2}{3}E_i+F_i^{\text{aniz}}. \tag{29}$$

Tutaj obok izotropowej części pola występuje dodatkowy składnik

$$F_i^{\text{aniz}}=(n^2-1)(L_i-\tfrac{1}{3})E_i, \tag{29a}$$

określający anizotropię pola lokalnego Lorentza, czyli jego odstępstwo od pola wnęki kulistej. Oczywiście dla wnęki kulistej parametr kształtu wynosi $L_i=1/3$, wobec czego anizotropia pola (29a) znika.

Przyjmując, że molekuła posiada polaryzowalności $a_1\neq a_2\neq a_3$ w trzech kierunkach osi głównych 1, 2, 3, możemy napisać na składową indukowanego momentu dipolowego ($i=1, 2, 3$):

$$d_i(E)=a_iF_{ei}=a_i^*E_i, \tag{30}$$

gdzie

$$a_i^*=\{1+(n^2-1)L_i\}a_i \tag{30a}$$

są składowymi efektywnej polaryzowalności wyrażającymi się przez polaryzowalność a_i molekuły izolowanej. W szczególności dla wnęki kulistej polaryzowalności efektywne (30a) redukują się do postaci:

$$a_i^*=\frac{n^2+2}{3}a_i. \tag{30b}$$

Wprowadzając do wzoru na refrakcję molekularną polaryzowalność efektywną (30a), otrzymujemy:

$$R_{\text{m}}=\frac{4\pi}{3}N_{\text{A}}\left(\frac{a_1^*+a_2^*+a_3^*}{n^2+2}\right). \tag{31}$$

Jeśli dyskutowany w rozdziale IV model Onsagera-Scholte zastosujemy do przypadku optycznego, to otrzymamy na polaryzowalności efektywne (Kielich i Pieczyńska 1970):

$$a_i^*=\frac{n^2a_i}{[n^2+(1-n^2)L_i](1-f_ia_i)}, \tag{32}$$

gdzie parametr pola reakcji ma postać:

$$f_i=\frac{3(n^2-1)(1-L_i)L_i}{[n^2+(1-n^2)L_i]r_1r_2r_3}. \tag{32a}$$

Polaryzowalności i parametry kształtu molekuł anizotropowych

Molekuła	Polaryzowalności [1 - 3] 10^{-24} cm^3			Półosie [4] Å			Parametry kształtu [4, 5]		
	a_1	a_2	a_3	r_1	r_2	r_3	L_1	L_2	L_3
CS_2	15,14	5,54	5,54	6,8	3,7	3,7	0,19	0,405	0,405
C_6H_6	12,31	12,31	6,35	7,1	7,1	3,7	0,23	0,23	0,54
C_3H_6O	6,96	7,22	4,82	5,4	6,7	4,0	0,31	0,24	0,45
C_7H_8	15,64	13,66	7,48	8,5	6,5	4,0	0,19	0,30	0,61
$CHCl_3$	6,68	9,01	9,01	4,6	7,1	7,1	0,46	0,27	0,27
C_6H_5Cl	15,51	13,82	7,42	8,5	6,5	3,7	0,19	0,26	0,55
$C_6H_5NO_2$	17,16	14,19	7,41	8,5	6,5	3,7	0,18	0,25	0,57
C_6H_5Br	16,84	12,13	9,56	8,8	6,5	3,9	0,19	0,28	0,53
C_6H_5F	11,26	11,06	7,11	7,6	6,5	3,7	0,14	0,36	0,50
C_5H_5N	10,84	11,88	5,78	6,6	6,5	3,7	0,30	0,23	0,47

[1] H. A. Stuart, *Die Struktur des frein Moleküls*, Bd. I, Springer–Verlag, Berlin–Göttingen–Heidelberg 1952.
[2] *Landolt – Börnstein Tabellen*, I Bd, Springer, Berlin 1951, ss. 510 - 512.
[3] C. G. Le Fèvre, R. J. W. Le Fèvre, Rev. Pure Appl. Chem., 1955, **5**, 261.
[4] M. Yasumi, H. Okabayashi, H. Komooka, Bull. Chem. Soc. Japan, 1958, **31**, 673.
[5] Narayana Rao D. A. A., Trans. Farad. Soc., 1958, **54**, 954.

W przypadku kulistej wnęki Onsagera polaryzowalności efektywne redukują się do postaci:

$$a_i^* = \frac{3n^2 r^3 a_i}{(2n^2+1)r^3 - 2(n^2-1)a_i}. \tag{32b}$$

Jeśli te polaryzowalności podstawimy do wzoru (31) na refrakcję molekularną i zaniedbamy anizotropię polaryzowalności molekularnej ($a_1 = a_2 = a_3 = a$), to otrzymamy wzór Bötchera (28).

Warto jeszcze tutaj zauważyć, że polaryzowalności efektywne w postaci (32) przechodzą w polaryzowalności (30a) modelu Lorentza, jeśli posłużymy się wzorem:

$$a_i = \frac{(n^2-1) r_1 r_2 r_3}{3[1+(n^2-1)L_i]}. \tag{32c}$$

W tablicy V.4 zestawiono wartości polaryzowalności optycznych, półosi oraz parametrów kształtu elipsoidy. Tablica V.5 zawiera porównanie obliczonych refrakcji molekularnych (31) z danymi doświadczalnymi.

Tablica V.5

Wartości R_m obliczone dla kilku modeli oraz wyznaczone z badań doświadczalnych (Kielich i Pieczyńska 1970)

Ciecze	R_m cm^3 obliczona dla modelu:				R_m cm^3 dane doświadczalne
	Lorentza kulistego	Lorentza elipsoidalnego	Onsagera	Scholtego	
CS_2	22,03	20,77	19,09	18,08	21,54
C_6H_6	26,02	25,10	23,13	22,56	26,2 26,43
C_3H_6O	15,96	15,80	14,93	14,82	16,17
C_7H_8	30,90	29,89	27,52	26,88	31,3
$CHCl_3$	20,75	20,55	18,70	18,59	21,39
C_6H_5Cl	30,87	29,61	27,31	26,56	31,19 31,06
$C_6H_5NO_2$	32,55	30,88	28,37	27,38	33,08
C_6H_5Br	32,37	31,40	28,15	27,65	34,15
C_6H_5F	24,72	24,23	22,33	22,09	25,99
C_5H_5N	23,96	23,34	21,29	20,88	24,02

2.2. Statystyczne fluktuacje translacyjne

Kirkwood (1936) oraz Yvon (1936) opracowali podstawy statystycznej teorii refrakcji molekularnej płynów atomowych. Wykazali oni, że w gazach rzeczywistych lub cieczach atomowych indukowany moment dipolowy nie ma stałej wartości we wszystkich fazach ruchu cieplnego, a związane z tym fluktuacje indukowanych dipoli dają poprawkę do

pola Lorentza. Pole Lorentza w postaci izotropowej

$$\boldsymbol{F}=\frac{n^2+2}{3}\boldsymbol{E}, \tag{29b}$$

otrzymuje się przy założeniu, że znikają przyczynki do pola lokalnego pochodzące od molekuł zawartych w infinitezymalnym wydrążeniu kulistym dielektryka.

Jeśli w ośrodku występują pola molekularne, to zamiast (4) piszemy na moment dipolowy indukowany w atomie lub izotropowo polaryzowalnej molekule:

$$\boldsymbol{d}^{(p)}(\boldsymbol{r},t)=a\{\boldsymbol{E}_0(\boldsymbol{r},t)+\boldsymbol{F}_p(\boldsymbol{r},t)\}, \tag{33}$$

gdzie pole molekularne jest określone rozwinięciem Kirkwooda-Yvona (porównaj (87a) w rozdz. IV):

$$\boldsymbol{F}_p(\boldsymbol{r},t)=-a\sum_{q=1}\boldsymbol{T}_{pq}\cdot\boldsymbol{E}_0+a^2\sum_{q=1}^{N}\sum_{r=1}^{N}\boldsymbol{T}_{pq}\cdot\boldsymbol{T}_{qr}\cdot\boldsymbol{E}_0-\ldots \tag{34}$$

Na podstawie (33) i (34) otrzymujemy na indukowany moment dipolowy p-tej molekuły zanurzonej w ośrodku z fluktuacjami pól molekularnych:

$$\boldsymbol{d}^{(p)}(\boldsymbol{r},t)=a\boldsymbol{E}_0-a^2\sum_{q=1}^{N}\boldsymbol{T}_{pq}\cdot\boldsymbol{E}_0+a^3\sum_{q=1}^{N}\sum_{r=1}^{N}\boldsymbol{T}_{pq}\cdot\boldsymbol{T}_{qr}\cdot\boldsymbol{E}_0-\ldots \tag{33a}$$

Pierwszy człon określa tu moment dipolowy, indukowany w p-tej molekule tylko zewnętrznym polem $\boldsymbol{E}_0$. Drugi człon pochodzi od momentów dipolowych, indukowanych przez pole $\boldsymbol{E}_0$ w pozostałych molekułach otaczających p-tą molekułę. Następne człony określają przyczynki do procesów indukowania momentów w kolejnych strefach molekularnych.

Podstawiając moment w postaci (33a) do podstawowego równania (3), otrzymujemy na refrakcję molekularną:

$$R_{\mathrm{m}}=\frac{4\pi}{3}\{N_{\mathrm{A}}a-a^2\langle\sum_{p=1}^{N_{\mathrm{A}}}\sum_{q=1}^{N_{\mathrm{A}}}\boldsymbol{e}\cdot\boldsymbol{T}_{pq}\cdot\boldsymbol{e}\rangle+a^3\langle\sum_{p=1}^{N_{\mathrm{A}}}\sum_{q=1}^{N_{\mathrm{A}}}\sum_{r=1}^{N_{\mathrm{A}}}\boldsymbol{e}\cdot\boldsymbol{T}_{pq}\cdot\boldsymbol{T}_{qr}\cdot\boldsymbol{e}\rangle-\ldots\}, \tag{35}$$

gdzie $\boldsymbol{e}$ jest wektorem jednostkowym w kierunku pola $\boldsymbol{E}_0$.

W przypadku gazów i cieczy możemy wykonać w rozwinięciu (35) izotropowe uśrednienie, w wyniku którego

$$\langle\boldsymbol{e}\cdot\boldsymbol{T}_{pq}\cdot\boldsymbol{e}\rangle_{\Omega}=0,$$

$$\langle\boldsymbol{e}\cdot\boldsymbol{T}_{pq}\cdot\boldsymbol{T}_{qr}\cdot\boldsymbol{e}\rangle_{\Omega}=\tfrac{1}{3}\boldsymbol{T}_{pq}:\boldsymbol{T}_{qr},$$

co pozwala napisać refrakcję molekularną w postaci:

$$R_{\mathrm{m}}-R_{\mathrm{m}}^{(1)}=\Delta R_{\mathrm{m}}, \tag{35a}$$

gdzie

$$R_{\mathrm{m}}^{(1)}=\frac{4\pi}{3}N_{\mathrm{A}}a \tag{35b}$$

jest refrakcją molekularną gazu idealnego (bez żadnych korelacji molekularnych), zaś

wielkość

$$\Delta R_{\mathrm{m}}=\frac{4\pi}{9}a^3\Big\langle\sum_{p=1}^{N_{\mathrm{A}}}\sum_{q=1}^{N_{\mathrm{A}}}\sum_{r=1}^{N_{\mathrm{A}}}\boldsymbol{T}_{pq}:\boldsymbol{T}_{qr}\Big\rangle+\ldots \tag{36}$$

określa zmianę refrakcji molekularnej wywołaną fluktuacjami pól molekularnych.

Przedyskutujemy teraz przyczynek (36), który można rozdzielić na poszczególne składniki. W szczególności dla $p=q=r$, ΔR_{m} znika, ponieważ tensor oddziaływania dipolowego $T_{pq}=0$ dla $p=q$. A więc w nieobecności korelacji molekularnych $\Delta R_{\mathrm{m}}=0$. W przybliżeniu dwójkowych korelacji przyczynek (36) jest różny od zera tylko dla $p=r$, to jest kiedy

$$R_{\mathrm{m}}^{(2)}=\frac{4\pi}{9}a^3\Big\langle\sum_{p=1}^{N_{\mathrm{A}}}\sum_{q\neq p}^{N_{\mathrm{A}}}\boldsymbol{T}_{pq}:\boldsymbol{T}_{pq}\Big\rangle=\frac{4\pi}{9}a^3N_{\mathrm{A}}(N_{\mathrm{A}}-1)\langle\boldsymbol{T}_{pq}:\boldsymbol{T}_{pq}\rangle. \tag{36a}$$

W przybliżeniu trójkowych korelacji dla $p\neq q\neq r$ mamy:

$$R_{\mathrm{m}}^{(3)}=\frac{4\pi}{9}a^3\Big\langle\sum_{p=1}^{N_{\mathrm{A}}}\sum_{q\neq p}^{N_{\mathrm{A}}}\sum_{r\neq q\neq p}^{N_{\mathrm{A}}}\boldsymbol{T}_{pq}:\boldsymbol{T}_{qr}\Big\rangle=\frac{4\pi}{9}a^3N_{\mathrm{A}}(N_{\mathrm{A}}-1)(N_{\mathrm{A}}-2)\langle\boldsymbol{T}_{pq}:\boldsymbol{T}_{qr}\rangle. \tag{36b}$$

Biorąc pod uwagę definicję tensora oddziaływania między dipolami p i q:

$$\boldsymbol{T}_{pq}=-r_{pq}^{-5}(3\boldsymbol{r}_{pq}\boldsymbol{r}_{pq}-r_{pq}^2\boldsymbol{U}),\qquad p\neq q, \tag{37}$$

otrzymujemy w ogólności:

$$\boldsymbol{T}_{pq}:\boldsymbol{T}_{qr}=3r_{pq}^{-5}r_{qr}^{-5}\{3(\boldsymbol{r}_{pq}\cdot\boldsymbol{r}_{qr})^2-r_{pq}^2r_{qr}^2\}, \tag{37a}$$

albo w szczególności dla $p=r$:

$$\boldsymbol{T}_{pq}:\boldsymbol{T}_{pq}=6r_{pq}^{-6}. \tag{37b}$$

Uwzględniając (37a) i (37b) oraz korzystając z definicji molekularnych funkcji korelacji dyskutowanych w rozdziale II:

$$\rho^2g^{(2)}(\boldsymbol{r}_p,\boldsymbol{r}_q)=N(N-1)P^{(2)}(\boldsymbol{r}_p,\boldsymbol{r}_q),$$

$$\rho^3g^{(3)}(\boldsymbol{r}_p,\boldsymbol{r}_q,\boldsymbol{r}_r)=N(N-1)(N-2)P^{(3)}(\boldsymbol{r}_p,\boldsymbol{r}_q,\boldsymbol{r}_r),$$

otrzymujemy ostatecznie (Kielich 1962):

$$\Delta R_{\mathrm{m}}^{(2)}=2a^2R_{\mathrm{m}}^{(1)}\langle r_{pq}^{-6}\rangle+\ldots, \tag{39}$$

$$\Delta R_{\mathrm{m}}^{(3)}=2a^2R_{\mathrm{m}}^{(1)}\langle r_{pq}^{-3}r_{qr}^{-3}\rangle+\ldots. \tag{40}$$

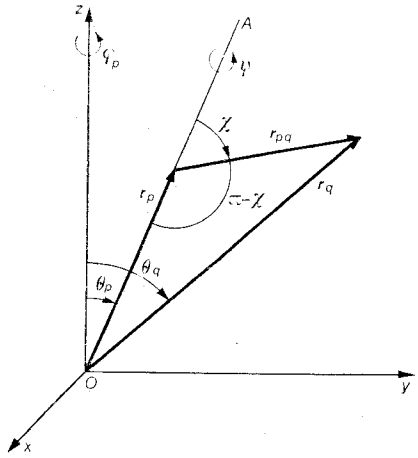
Tutaj wprowadziliśmy parametry korelacji radialnych dwójkowych i trójkowych:

$$\langle r_{pq}^{-6}\rangle=\frac{\rho}{V}\iint r_{pq}^{-6}g^{(2)}(\boldsymbol{r}_p,\boldsymbol{r}_q)\,d\boldsymbol{r}_p\,d\boldsymbol{r}_q, \tag{41}$$

$$\langle r_{pq}^{-3}r_{qr}^{-3}\rangle=\frac{\rho^2}{2V}\iiint\{3(\boldsymbol{r}_{pq}\cdot\boldsymbol{r}_{qr})^2-r_{pq}^2r_{qr}^2\}r_{pq}^{-5}r_{qr}^{-5}g^{(3)}(\boldsymbol{r}_p,\boldsymbol{r}_q,\boldsymbol{r}_r)\,d\boldsymbol{r}_p\,d\boldsymbol{r}_q\,d\boldsymbol{r}_r, \tag{42}$$

gdzie $g^{(2)}(\boldsymbol{r}_p, \boldsymbol{r}_q)$ jest podwójną funkcją korelacji między dwiema molekułami p i q znajdującymi się w położeniach $\boldsymbol{r}_p$ i $\boldsymbol{r}_q$, zaś $g^{(3)}(\boldsymbol{r}_p, \boldsymbol{r}_q, \boldsymbol{r}_r)$ jest potrójną funkcją korelacji między trójką molekuł p, q i r znajdujących się w położeniach $\boldsymbol{r}_p$, $\boldsymbol{r}_q$ i $\boldsymbol{r}_r$.

Element objętościowy q-tej drobiny, $d\boldsymbol{r}_q = r_q^2 dr_q \sin\theta_q d\theta_q d\varphi_q$, przy ustalonym położeniu p-tej molekuły, daje się za pomocą rysunku V.3 zastąpić przez $d\boldsymbol{r}_{pq} = \boldsymbol{r}_{pq}^2 dr_{pq} \sin\chi\, d\chi d\psi$,



Rys. V.3. Konstrukcja pomocnicza do określenia względnego elementu objętościowego $d\boldsymbol{r}_r$.

wobec czego możemy parametr dwójkowych korelacji radialnych (41) sprowadzić do postaci:

$$\langle r_{pq}^{-6} \rangle = 4\pi\rho \int_0^\infty r_{pq}^{-4} g(r_{pq})\, dr_{pq}, \tag{41a}$$

ponieważ funkcja korelacji $g(r_{pq})$ zależy tylko od względnej odległości r_{pq} między molekułami p i q, zaś $\int d\boldsymbol{r}_p = V$ i $\int_0^\pi \sin\chi\, d\chi \int_0^{2\pi} d\psi = 4\pi$.

Parametr korelacji (41a) może być obliczony numerycznie, jeśli znana jest analityczna postać funkcji korelacji $g(r_{pq})$. W przypadku niezbyt zagęszczonego gazu możemy napisać w wystarczającym przybliżeniu:

$$g(r_{pq}) = \exp[-\beta u(r_{pq})][1+0(\rho)].$$

Jeśli dla prostoty przyjmiemy energię potencjalną $u(r_{pq})$ w postaci Lennarda-Jonesa, otrzymamy:

$$\langle r_{pq}^{-n} \rangle = 4\pi\rho \int r_{pq}^{2-n} g(r_{pq})\, dr_{pq} = \frac{\pi\rho\sigma^{3-n}}{3y^4} H_n(y), \tag{43}$$

gdzie funkcje Pople'a $H_n(y)$ określone są w rozdziale IV wzorem (5).

W przypadku cieczy możemy z wystarczającą dokładnością stosować model Kirkwooda (1936) sztywnych kul o średnicach d i objętości $v = \pi d^3/6$. Ponieważ w tym przypadku funkcja rozkładu radialnego ma postać:

$$g(r_{pq}) = \begin{cases} 0 & \text{dla} \quad r_{pq} < d, \\ 1 & \text{dla} \quad r_{pq} > d, \end{cases}$$

przeto otrzymujemy dla $n \geqslant 4$ (Kielich 1968):

$$\langle r_{pq}^{-n} \rangle = \frac{4\pi\rho}{n-3} \left(\frac{\pi}{6v} \right)^{\frac{n-3}{3}}, \tag{43a}$$

wobec czego przyczynek do refrakcji molekularnej wywołany dwójkowymi korelacjami daje się przedstawić w postaci prostej:

$$\Delta R_{\mathrm{m}}^{(2)} = \frac{4\pi^2}{9v} a^2 \rho R_{\mathrm{m}}^{(1)} = \frac{4\pi^2}{9u} a^2 \rho^2 R_{\mathrm{m}}^{(1)}. \tag{39a}$$

Wzór ten nadaje się do bezpośrednich numerycznych obliczeń, bowiem wartość parametru $u = pv$ dla cieczy leży między 0,6 oraz 0,74 (Stuart 1967).

Na podstawie (35a) oraz (39) i (40) względna zmiana refrakcji molekularnej jest równa:

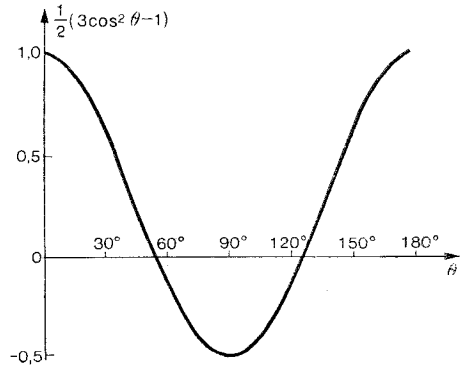
$$\frac{R_{\mathrm{m}} - R_{\mathrm{m}}^{(1)}}{R_{\mathrm{m}}^{(1)}} = 2a^2 (\langle r_{pq}^{-6} \rangle + \langle r_{pq}^{-3} r_{pq}^{-3} \rangle) + \ldots, \tag{35c}$$

wobec czego w przybliżeniu dwójkowych korelacji obliczonych modelem Kirkwooda (43a) mamy:

$$\frac{R_{\mathrm{m}} - R_{\mathrm{m}}^{(1)}}{R_{\mathrm{m}}^{(1)}} = \frac{4\pi^2}{9u} a^2 \rho^2 + \ldots \tag{35d}$$

A więc różnica między refrakcjami molekularnymi stanu ciekłego R_{m} i stanu gazowego $R_{\mathrm{m}}^{(1)}$ jest proporcjonalna do kwadratu gęstości liczby molekuł ρ.

Obliczenia numeryczne parametru trójkowych korelacji (42) nie są na ogół proste, ale w szczególnych przypadkach możliwe do wykonania przy określonych założeniach



Rys. V.4. Wykres wielomianu Legendre'a P_2 w zależności od kąta $\theta = \theta_{pqr}$

modelowych (Hellwarth 1970, Gray 1974, Woźniak 1975). Parametr ten jest szczególnie interesujący z tego powodu, że jego wartość może być dodatnia lub ujemna, zależnie od przyjętego modelu oddziaływania trzech ciał. Wprowadzając wielomian Legendre'a drugiego stopnia:

$$P_2 \left(\frac{\boldsymbol{r}_{pq} \cdot \boldsymbol{r}_{qr}}{r_{pq} r_{qr}} \right) = \frac{1}{2} \left\{ 3 \left(\frac{\boldsymbol{r}_{pq} \cdot \boldsymbol{r}_{qr}}{r_{pq} r_{qr}} \right)^2 - 1 \right\} = \frac{1}{2} (3 \cos^2 \theta_{pqr} - 1),$$

możemy parametr (42) zapisać w postaci:

$$\langle r_{pq}^{-3} r_{qr}^{-3} \rangle = \frac{\rho^2}{V} \iiint P_2 \left(\frac{\boldsymbol{r}_{pq} \cdot \boldsymbol{r}_{qr}}{r_{pq} r_{qr}} \right) r_{pq}^{-3} r_{qr}^{-3} g^{(3)}(\boldsymbol{r}_p, \boldsymbol{r}_q, \boldsymbol{r}_r) \, d\boldsymbol{r}_p \, d\boldsymbol{r}_q \, d\boldsymbol{r}_r . \tag{42a}$$

Uwzględniając własności funkcji P_2 przedstawionej na rysunku V.4 widzimy, że parametr (42a) jest dodatni dla kątów θ_{pqr} między wektorami $\boldsymbol{r}_{pq}$ i $\boldsymbol{r}_{qr}$, zawartych między 0° i 180°, z wyjątkiem obszaru od 54° do 125°, kiedy jest on ujemny. W ten sposób trójkowe korelacje mogą powiększać lub pomniejszać względne zmiany refrakcji molekularnej (35c), zależnie od typu wzajemnego oddziaływania trzech atomów.

2.3. Mieszaniny gazów i cieczy

Rozważmy teraz przypadek, kiedy w makroskopowej kuli o objętości V znajdują się atomy lub molekuły różnego rodzaju, a mianowicie $N_1 = x_1 N$ molekuł pierwszego rodzaju, $N_2 = x_2 N$ drugiego rodzaju, ... $N_s = x_s N$ molekuł s-tego rodzaju, przy czym $x_i = N_i/N$ jest ułamkiem molowym i-tego składnika układu, w którym całkowita liczba molekuł wynosi $N = \sum_{i=1}^{s} N_i$. Suma ułamków molowych wszystkich składników równa się jedności:

$$\sum_{i=1}^{s} x_i = 1 .$$

Dla układu wieloskładnikowego wektor polaryzacji elektrycznej wynosi:

$$\boldsymbol{P}(\boldsymbol{r}, t) = \sum_{i=1}^{s} \sum_{p=1}^{N_i} \boldsymbol{d}^{(pi)}(\boldsymbol{r}, t), \tag{44}$$

gdzie $\boldsymbol{d}^{(pi)}(\boldsymbol{r}, t)$ jest elektrycznym momentem dipolowym indukowanym w p-tej drobinie rodzaju i.

Podstawiając polaryzację (44) do równania (2), otrzymujemy teraz zamiast (3) następujący wzór podstawowy na refrakcję molekularną:

$$R_m \boldsymbol{E}_0(\boldsymbol{r}, t) = \frac{4\pi}{3} \sum_{i=1}^{s} \left\langle \sum_{p=1}^{N_i} \boldsymbol{d}^{(pi)}(\boldsymbol{r}, t) \right\rangle . \tag{45}$$

Gdy w danym układzie nie występują pola molekularne, wtedy słuszne jest równanie (4), wobec czego w tym przybliżeniu otrzymujemy z (45):

$$R_m = \frac{4\pi}{3} N_A \sum_{i=1}^{s} x_i a^{(i)} = \sum_{i=1}^{s} x_i R_m^{(i)} . \tag{45a}$$

Wynik ten określa zasadę addytywności refrakcji molekularnej układu wieloskładnikowego, przy czym refrakcje molekularne poszczególnych składników są równe:

$$R_m^{(i)} = \frac{4\pi}{3} N_A a^{(i)}, \tag{45b}$$

gdzie $a^{(i)}$ oznacza skalarną polaryzowalność molekuły i-tego składnika mieszaniny.

Refrakcja molekularna R_m jest wielkością ściśle addytywną tylko w mieszaninach gazów doskonałych, w których nie mają miejsca żadne korelacje molekularne. W mieszaninach gazów rzeczywistych lub roztworach cieczy, w wyniku korelacji między molekułami tego samego rodzaju lub molekułami różnego rodzaju refrakcja molekularna R_m nie spełnia zasady addytywności (45a) i wyraża się następującym szeregiem potęgowym ułamków molowych (Kielich 1962):

$$R_m = \sum_i x_i R_m^{(i)} + \sum_{ij} x_i x_j R_m^{(ij)} + \sum_{ijk} x_i x_j x_k R_m^{(ijk)} + \ldots \tag{46}$$

Pierwszy współczynnik tego rozwinięcia opisuje własności idealnej mieszaniny. Następne współczynniki odpowiedzialne są za odstępstwo od zasady addytywności (45a) wynikające z istnienia oddziaływań molekularnych w mieszaninie oraz fluktuacji statystycznych.

W przybliżeniu dwójkowych korelacji mamy z wystarczającą dokładnością:

$$R_m^{(ij)} = \frac{4\pi}{3} N_A a^{(i)} a^{(j)} [a^{(i)} + a^{(j)}] \langle r_{pq}^{-6} \rangle_{ij}. \tag{46a}$$

gdzie parametr dwójkowych korelacji radialnych $\langle r_{pq}^{-6} \rangle_{ij}$ jest określony analogicznie do (41).

Trójkowe korelacje molekularne wnoszą następujący wkład:

$$R_m^{(ijk)} = \frac{8\pi}{3} N_A a^{(i)} a^{(j)} a^{(k)} \langle r_{pq}^{-3} r_{qr}^{-3} \rangle_{ijk}, \tag{46b}$$

gdzie parametr trójkowych korelacji ma postać analogiczną do (42).

W obliczeniach przyjmowaliśmy milcząco, że molekuły są izotropowo polaryzowalne. W nieobecności korelacji molekularnych anizotropia polaryzowalności nie wnosi niczego do wzoru (45b), wystarczy tylko napisać tam na średnią polaryzowalność molekuły i-tego rodzaju:

$$a^{(i)} = \tfrac{1}{3}(a_1^{(i)} + a_2^{(i)} + a_3^{(i)}).$$

Wpływ anizotropii polaryzowalności ujawnia się szczególnie silnie w obecności dwójkowych korelacji, kiedy to wzór (46a) należy zastąpić następującym (Kielich 1962, 1965):

$$R_m^{(ij)} = \frac{4\pi}{9} N_A \{a^{(i)}(\boldsymbol{a}^{(j)} : \boldsymbol{a}^{(j)}) + (\boldsymbol{a}^{(i)} : \boldsymbol{a}^{(i)}) a^{(j)}\} \langle r_{pq}^{-6} \rangle_{ij}. \tag{47}$$

W szczególności dla molekuł osiowosymetrycznych (z osią symetrii względem wektora $\boldsymbol{s}$ skierowanego wzdłuż osi głównej 3) tensor polaryzowalności molekularnej ma postać:

$$\boldsymbol{a} = a\boldsymbol{U} + a\kappa(3\boldsymbol{ss} - \boldsymbol{U}), \tag{48}$$

czyli

$$\boldsymbol{a} : \boldsymbol{a} = 3a^2(1 + 2\kappa^2), \tag{48a}$$

wobec czego wzór (47) przyjmuje postać:

$$R_m^{(ij)} = \frac{4\pi}{3} N_A a^{(i)} a^{(j)} \{a^{(i)}(1 + 2\kappa_i^2) + a^{(j)}(1 + 2\kappa_j^2)\} \langle r_{pq}^{-6} \rangle_{ij}. \tag{47a}$$

Jeśli zaniedbamy tutaj anizotropię polaryzowalności ($\kappa = 0$), to otrzymamy wzór (46a).

Mazur i Mandel (1956) obliczyli metodami statystycznymi oraz kwantowo-mechanicznymi zmiany polaryzowalności, otrzymując dodatkowe przyczynki do refrakcji molekularnej. Buckingham (1956) w swojej teorii refrakcji molekularnej gazów rzeczywistych uwzględnił również wpływ nieliniowej polaryzowalności atomu na drugi współczynnik wirialny. Kielich (1962, 1965), a następnie Miedziejko (1966) obliczyli wpływ na R_m oddziaływań kątowych, jakie mają miejsce między molekułami dipolowymi oraz kwadrupolowymi.

3. RODZAJE ROZPRASZANIA ŚWIATŁA

3.1. Rozpraszanie Rayleigha

Minęło ponad 100 lat od pionierskich prac Tyndalla (1868) i lorda Rayleigha (1871) nad rozpraszaniem światła wywołanym przez wszelkiego rodzaju niejednorodności optyczne środowisk materialnych. Środowiska mętne i układy koloidalne rozpraszają światło bardzo intensywnie. Tego procesu rozpraszania światła, zwanego zjawiskiem Tyndalla, nie będziemy tutaj omawiali. Zajmiemy się tylko rozpraszaniem światła, jakie występuje w środowiskach optycznie przezroczystych i jednorodnych w sensie makroskopowym (gazy i ciecze atomowe lub molekularne oraz ich mieszaniny) w wyniku rozmaitych fluktuacji statystycznych (gęstości, stężenia, anizotropii itp.). Jest to tak zwane molekularne rozpraszanie światła, którego podstawy teoretyczne opracowane zostały przez lorda Rayleigha (1899), Smoluchowskiego (1908) i Einsteina (1910).

Lord Rayleigh badając przyczynę błękitu nieba ustalił, że natężenie rozpraszanego światła I^R przez indywidualne atomy lub molekuły (niepochłaniające) jest odwrotnie proporcjonalne do czwartej potęgi długości fali światła padającego λ i wprost proporcjonalne do jego intensywności I:

$$I^R \sim \lambda^{-4} I .$$

Jest to *elastyczne rozpraszanie* zwane *rozpraszaniem Rayleigha*, w którym długości fali światła padającego oraz rozproszonego są jednakowe. W ujęciu kwantowym rozproszenie Rayleigha polega na absorpcji przez atom lub molekułę fotonu światła padającego i równoczesnej emisji drugiego fotonu o tej samej energii, ale niekoniecznie o tym samym kierunku. Prace Smoluchowskiego wykazały, że w skali mikroskopowej nie ma zupełnie jednorodnych środowisk, bowiem bezładny ruch cieplny powoduje w elementarnych objętościach (o rozmiarach liniowych mniejszych od długości fali świetlnej) samorzutne fluktuacje gęstości (Kociński 1972).

Termiczne fluktuacje gęstości powodują, zgodnie z relacją Lorentza–Lorenza (5), lokalne zmiany współczynnika załamania światła, a tym samym niejednorodność optyczną. W ten sposób Smoluchowski wykazał, że właściwą przyczyną molekularnego rozpraszania światła (a więc i błękitu nieba) są fluktuacje gęstości, które gwałtownie wzrastają w pobliżu stanu krytycznego danej substancji, powodując zjawisko krytycznej opalescencji. Einstein (1910) rozwijając idee Rayleigha i Smoluchowskiego opracował ilościowo termodynamiczną teorię rozpraszania światła w cieczach i roztworach, uwzględniającą oprócz fluktuacji gęstości również fluktuacje stężenia roztworu.

W dalszym rozwoju teorii elastycznego rozpraszania światła dużą rolę odegrały prace Borna (1917), Cabannesa (1920) i Gansa (1923), w których badano dodatkowe rozpraszanie wywołane fluktuacjami anizotropii polaryzowalności molekuł. Informacje o liniowej polaryzowalności optycznej indywidualnych molekuł oraz o anizotropii polaryzowalności uzyskujemy z badań depolaryzacji światła rozproszonego w stanach gazowych (Wolkensztejn 1951, Stuart 1967, Fabielinskij 1968) oraz z badań składowej zdepolaryzowanej w roztworach rozcieńczonych (Bothorel 1969). Badania rozpraszania światła w cieczach i roztworach dostarczają ponadto informacji o strukturze bliskiego uporządkowania, zarówno radialnego jak też orientacyjnego (Kielich 1960, 1967).

3.2. Rozpraszanie Ramana

W ogólnym przypadku oprócz elastycznego rozpraszania bez zmiany długości fali świetlnej występuje nieelastyczne rozpraszanie ze zmianą długości światła, charakterystyczną dla substancji rozpraszającej. Rozpraszanie tego rodzaju wykryli w cieczach Raman i Krishnan (1928) oraz w kryształach Landsberg i Mandelsztam (1928). Zmiany częstości drgań w świetle rozproszonym przez ciecze są rzędu częstości drgań oscylacyjnych lub rotacyjnych molekuł tych cieczy.

Proces *rozpraszania ramanowskiego* (lub kombinacyjnego) polega na tym, że pod wpływem fotonu padającego o częstości ω molekuła przechodzi ze stanu początkowego w dowolny inny dyskretny stan kwantowy, rozpraszając foton ze zmienioną częstością ω'. Kwantowy obraz rozpraszania ramanowskiego był już zaproponowany przez Smekala (1923). Podstawy kwantowo-mechanicznej teorii rozpraszania światła opracowali Kramers i Heisenberg (1925) oraz Dirac (1927). Niech $\omega_{mn}=(E_m-E_n)/\hbar$ oznacza częstość drgań przejścia między poziomami energetycznymi E_m i E_n. Zgodnie z teorią kwantową możemy obserwować rozproszenie światła o częstości $\omega_s=\omega-\omega_{mn}$ (linia stokesowska) mniejszej od częstości drgań światła padającego ω lub o częstości drgań większej $\omega_{as}=\omega+\omega_{mn}$ (linia antystokesowska).

Pojawienie się pasm stokesowskich jest bardziej prawdopodobne aniżeli pasm antystokesowskich, ponieważ w normalnej temperaturze mamy więcej molekuł w stanie podstawowym niż w stanie wzbudzonym. W widmie rozproszonym substancji molekularnych obserwujemy, obok silnego pasma rayleighowskiego, słabsze około 1000 razy pasmo stokesowskie, a niekiedy po przeciwnej stronie jeszcze słabsze pasmo antystokesowskie (np. dla niskich częstości oscylacji).

Placzek (1934) wyjaśnił mechanizm rozproszenia ramanowskiego prostą teorią zmian polaryzowalności molekularnych. Jak wiadomo, w widmie podczerwonym aktywne są tylko te drgania, w czasie których zmienia się moment dipolowy molekuły. Natomiast warunkiem pojawienia się linii ramanowskich w widmie światła rozproszonego jest zmiana polaryzowalności w czasie drgań jąder molekuły. W wyniku różnych reguł wyboru widm podczerwieni i Ramana niektóre drgania nieaktywne w podczerwieni mogą być aktywne w rozpraszaniu ramanowskim i na odwrót. W ten sposób wraz z badaniami w podczerwieni analiza widm rozproszenia ramanowskiego pozwala ustalać strukturę molekuł (odległości międzyjądrowe, stałe siłowe), szczególnie molekuł wieloatomowych (Bhagavantam 1942, Brandmüller 1962, Suszczinski 1969).

3.3. Pola promieniowania elektromagnetycznego

Weźmy pod uwagę układ molekularny składający się z ładunków elektrycznych e_s posiadający promienie wodzące $\boldsymbol{r}_s(t')$ w chwili $t'=t-R/c$, przy czym R jest odległością punktu od środka układu molekularnego, w którym badamy pole elektromagnetyczne fali rozproszonej. Wektor Hertza układu jest określony następująco:

$$\boldsymbol{Z}=\sum_s e_s \boldsymbol{r}_s(t'). \tag{49}$$

W strefie falowej pole elektromagnetyczne promieniowania określają wektory:

$$\begin{aligned} \boldsymbol{E}_R &= \frac{1}{R^3c^2}\left\{\boldsymbol{R}\times\left(\boldsymbol{R}\times\frac{d^2\boldsymbol{Z}}{dt^2}\right)\right\}, \\ \boldsymbol{H}_R &= -\frac{1}{R^2c^2}\left(\boldsymbol{R}\times\frac{d^2\boldsymbol{Z}}{dt^2}\right), \end{aligned} \tag{50}$$

które brane są w punkcie $\boldsymbol{R}$ oraz chwili $t-R/c$.

Oczywiście wektory (50) określają promieniowanie poprzeczne, ponieważ oba wektory są wzajemnie prostopadłe oraz prostopadłe do $\boldsymbol{R}$.

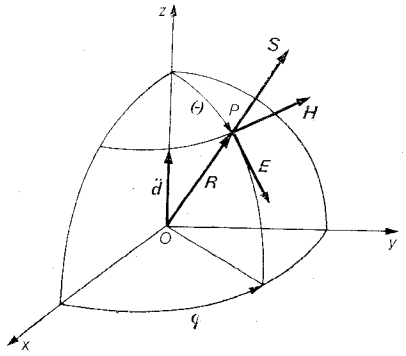
Pamiętając o znanej relacji wektorowej:

$$\boldsymbol{A}\times(\boldsymbol{B}\times\boldsymbol{C})=(\boldsymbol{A}\cdot\boldsymbol{C})\boldsymbol{B}-(\boldsymbol{A}\cdot\boldsymbol{B})\boldsymbol{C},$$

otrzymujemy wobec (50) na wektor Poyntinga

$$\boldsymbol{S}=\frac{c}{4\pi}\boldsymbol{E}_R\times\boldsymbol{H}_R=\frac{\boldsymbol{R}}{4\pi R^5c^3}\left\{R^2\left(\frac{d^2\boldsymbol{Z}}{dt^2}\cdot\frac{d^2\boldsymbol{Z}}{dt^2}\right)-\left(\boldsymbol{R}\cdot\frac{d^2\boldsymbol{Z}}{dt^2}\right)^2\right\}. \tag{51}$$

Weźmy pod uwagę kulę o promieniu $\boldsymbol{R}$, w której środku znajduje się układ molekularny z wektorem Hertza $\boldsymbol{Z}$. Skierowany element powierzchni kuli wynosi $d\boldsymbol{\sigma}=\boldsymbol{s}R^2d\Omega$, gdzie



Rys. V.5. Kierunki wektorów $\boldsymbol{E}$, $\boldsymbol{H}$ i $\boldsymbol{S}$ w obszarze falowym dipola Hertza

$d\Omega=\sin\vartheta\,d\vartheta\,d\varphi$ jest kątem bryłowym oraz $\boldsymbol{s}$ jest wektorem jednostkowym w kierunku wektora obserwacji $\boldsymbol{R}=\boldsymbol{s}R$ (rys. V.5). Strumień energii promieniowania elekromagnetycznego wysyłanego przez powierzchnię $d\sigma=R^2d\Omega$ w jednostce czasu wynosi:

$$dS=\boldsymbol{S}\cdot d\boldsymbol{\sigma}=\boldsymbol{S}\cdot\boldsymbol{s}R^2d\Omega,$$

albo wobec (51) w postaci wyraźnej:

$$\frac{dS}{d\Omega}=\frac{1}{4\pi c^3}\left\{\left(\frac{d^2\boldsymbol{Z}}{dt^2}\cdot\frac{d^2\boldsymbol{Z}}{dt^2}\right)-\left(\boldsymbol{s}\cdot\frac{d^2\boldsymbol{Z}}{dt^2}\right)^2\right\}. \tag{51a}$$

Według praw klasycznej elektrodynamiki indukowane w molekułach elektryczne dipole promieniują wtórne fale elektromagnetyczne rozchodzące się we wszystkich kierunkach. Jest to elektryczne promieniowanie dipolowe o tej samej długości fali co światło padające. Objawia się ono jako rozproszenie, zwane klasycznym lub rayleighowskim rozproszeniem światła. W rzeczywistości w każdej molekule znajdującej się w polu fali świetlnej wytwarza się dość skomplikowany rozkład ładunków, który zmienia się okresowo z częstością drgań ω. Gdy długość fali świetlnej jest duża w porównaniu z liniowymi rozmiarami molekuł, indukowane w nich są głównie dipole elektryczne. Jeśli jednak rozmiary molekuł są porównywalne z długością fali elektromagnetycznej, to obok dipoli powstają również kwadrupole i wyższe elektryczne układy multipolowe. Układy te powodują elektryczne lub magnetyczne promieniowania multipolowe, których teorię dla widm atomowych zapoczątkował i opracował szczegółowo Rubinowicz (1930). Promieniowanie kwadrupolowe, oktopolowe itd. odgrywa istotną rolę wówczas, gdy promieniowanie dipolowe w ogóle nie występuje.

W ogólnym przypadku wektor Hertza (49) składa się z części elektrycznej i magnetycznej:

$$\boldsymbol{Z}=\sum_{n=1}^{\infty}(\boldsymbol{Z}_{\mathrm{e}}^{(n)}+\boldsymbol{Z}_{\mathrm{m}}^{(n-1)}), \tag{49a}$$

gdzie odpowiednie przyczynki multipolowe mają postać (Kielich 1965):

$$\boldsymbol{Z}_{\mathrm{e}}^{(n)}=\frac{2^n n!}{(Rc)^{n-1}(2n)!}\boldsymbol{R}^{n-1}[n-1]\frac{d^{n-1}\boldsymbol{m}_{\mathrm{e}}^{(n)}}{dt^{n-1}}, \tag{52}$$

$$\boldsymbol{Z}_{\mathrm{m}}^{(n-1)}=-\frac{2^{n-1}(n-1)!}{R^{n-1}c^{n-2}(2n-2)!}\boldsymbol{R}^{n-2}[n-2]\left(\boldsymbol{R}\times\frac{d^{n-2}\boldsymbol{m}_{m}^{(n-1)}}{dt^{n-2}}\right). \tag{53}$$

Występujące tu elektryczne momenty multipolowe $\boldsymbol{m}_{\mathrm{e}}^{(n)}$ określone są przez (40) w rozdz. IV, zaś magnetyczne momenty multipolowe $\boldsymbol{m}_{\mathrm{m}}^{(n)}$ przez (41) w rozdz. IV.

Rozwinięcie (52) określa 2^n-polowe promieniowanie elektryczne, zaś (53) 2^{n-1}-polowe promieniowanie magnetyczne. W pierwszym przybliżeniu ($n=1$) wektor (52) redukuje się do

$$\boldsymbol{Z}_{\mathrm{e}}^{(1)}=\boldsymbol{d}(t) \tag{52a}$$

i mamy do czynienia z elektrycznym promieniowaniem dipolowym. W drugim przybliżeniu ($n=2$) wektor (52) zawiera przyczynek do elektrycznego promieniowania kwadrupolowego:

$$\boldsymbol{Z}_{\mathrm{e}}^{(2)}=\frac{1}{3Rc}\left(\boldsymbol{R}\cdot\frac{d\boldsymbol{q}}{dt}\right)=\frac{1}{3c}\left(\boldsymbol{s}\cdot\frac{d\boldsymbol{q}}{dt}\right), \tag{52b}$$

natomiast (53) — do magnetycznego promieniowania dipolowego:

$$\boldsymbol{Z}_{\mathrm{m}}^{(1)}=\frac{1}{R}\boldsymbol{m}\times\boldsymbol{R}=\boldsymbol{m}\times\boldsymbol{s}. \tag{53a}$$

Elektryczne promieniowanie dipolowe. Uwzględniając pierwsze przybliżenie wektora Hertza (52a), piszemy pola elektryczne i magnetyczne (50) dla promieniowania elektrycznego dipolowego:

$$\begin{aligned} \boldsymbol{E}_R &= \frac{1}{R^3c^2}\{\boldsymbol{R}\times(\boldsymbol{R}\times\ddot{\boldsymbol{d}})\} = \frac{1}{Rc^2}\{\boldsymbol{s}\times(\boldsymbol{s}\times\ddot{\boldsymbol{d}})\}, \\ \boldsymbol{H}_R &= -\frac{1}{R^2c^2}(\boldsymbol{R}\times\ddot{\boldsymbol{d}}) = \frac{1}{Rc^2}(\ddot{\boldsymbol{d}}\times\boldsymbol{s}). \end{aligned} \tag{50a}$$

Podobnie na podstawie (51a) i (52a) otrzymamy na chwilowy strumień promieniowania dipolowego wysyłanego w element kąta bryłowego $d\Omega$ w kierunku określonym przez kąt ϑ:

$$\frac{dS}{d\Omega} = \frac{1}{4\pi c^3}(\ddot{\boldsymbol{d}}\cdot\ddot{\boldsymbol{d}})\sin^2\vartheta, \tag{51b}$$

gdzie ϑ jest kątem między kierunkiem wektora $\ddot{\boldsymbol{d}}$ i kierunkiem jednostkowego wektora obserwacji $\boldsymbol{s}$ (przy czym $\boldsymbol{d}\cdot\boldsymbol{s} = d\cos\vartheta$).

Jeśli (51b) scałkujemy po wszystkich wartościach kątów ϑ i φ, otrzymamy ostatecznie:

$$S_{ed} = \frac{2}{3c^3}(\ddot{\boldsymbol{d}}\cdot\ddot{\boldsymbol{d}}). \tag{51c}$$

A więc w pierwszym przybliżeniu całkowita energia wypromieniowana we wszystkich kierunkach określona jest przez drugą pochodną czasową wektora momentu dipolowego $\boldsymbol{d}(t)$.

Elektryczne promieniowanie kwadrupolowe. Podstawiając (52b) do równań (50), otrzymujemy natężenia pola elektrycznego promieniowania kwadrupolowego:

$$\begin{aligned} \boldsymbol{E}_R &= \frac{1}{3Rc^3}\{\boldsymbol{s}\times[\boldsymbol{s}\times(\boldsymbol{s}\cdot\dddot{\boldsymbol{q}})]\}, \\ \boldsymbol{H}_R &= -\frac{1}{3Rc^3}\{\boldsymbol{s}\times(\boldsymbol{s}\cdot\dddot{\boldsymbol{q}})\}, \end{aligned} \tag{50b}$$

oraz podobnie ze wzoru (51a):

$$\frac{dS}{d\Omega} = \frac{1}{36\pi c^5}\{(\boldsymbol{s}\cdot\dddot{\boldsymbol{q}}\cdot\dddot{\boldsymbol{q}}\cdot\boldsymbol{s}) - (\boldsymbol{s}\cdot\dddot{\boldsymbol{q}}\cdot\boldsymbol{s})^2\}. \tag{51d}$$

Wykonując izotropowe uśrednienie na wszystkie możliwe kierunki wektora jednostkowego $\boldsymbol{s}$ otrzymujemy:

$$\int(\boldsymbol{s}\cdot\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{s})\,d\Omega = \frac{4\pi}{3}(\boldsymbol{q}:\boldsymbol{q}),$$

$$\int(\boldsymbol{s}\cdot\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{s})^2 d\Omega = \frac{8\pi}{15}(\boldsymbol{q}:\boldsymbol{q}),$$

wobec czego całkowity strumień elektrycznego promieniowania kwadrupolowego wynosi:

$$S_{eq} = \frac{1}{45c^5}(\dddot{\boldsymbol{q}}:\dddot{\boldsymbol{q}}). \tag{51e}$$

Magnetyczne promieniowanie dipolowe. Wobec przybliżenia (53a) otrzymujemy z (50) i (51a) dla dipolowego promieniowania magnetycznego:

$$\boldsymbol{E}_{\mathrm{R}}=\frac{1}{Rc^2}(\boldsymbol{s}\times\ddot{\boldsymbol{m}}),$$

$$\boldsymbol{H}_{\mathrm{R}}=\frac{1}{Rc^2}\{\boldsymbol{s}\times(\boldsymbol{s}\times\ddot{\boldsymbol{m}})\}, \tag{50c}$$

$$\frac{dS}{d\Omega}=\frac{1}{4\pi c^3}(\ddot{\boldsymbol{m}}\times\ddot{\boldsymbol{m}})\sin^2\vartheta,$$

a więc strumień magnetycznego promieniowania dipolowego

$$S_{md}=\frac{2}{3c^3}(\ddot{\boldsymbol{m}}\cdot\ddot{\boldsymbol{m}}) \tag{51f}$$

określony jest analogicznie jak strumień elektrycznego promieniowania dipolowego (51c).

Przyjmując harmoniczną zależność multipoli od czasu, otrzymujemy na podstawie (51c), (51e) i (51f):

$$\frac{S_{eq}}{S_{ed}}=\frac{1}{30c^2}\frac{(\dddot{\boldsymbol{q}}\cdot\dddot{\boldsymbol{q}})}{(\ddot{\boldsymbol{d}}\cdot\ddot{\boldsymbol{d}})}=\frac{1}{30}\left(\frac{\omega}{c}\right)^2\frac{q^2}{d^2}, \tag{51g}$$

$$\frac{S_{md}}{S_{ed}}=\frac{(\ddot{\boldsymbol{m}}\cdot\ddot{\boldsymbol{m}})}{(\ddot{\boldsymbol{d}}\cdot\ddot{\boldsymbol{d}})}=\frac{m^2}{d^2}. \tag{51h}$$

3.4. Symetryczne i antysymetryczne rozpraszanie światła w gazie

Tensor polaryzowalności $a_{ij}(\omega)$ jest funkcją częstości drgań światła ω charakteryzującą rozkład przestrzenny chmury elektronowej molekuły. W przypadku molekuł nieczynnych optycznie, w nieobecności dyspersji i absorpcji elektronowej, tensor polaryzowalności a_{ij} jest rzeczywisty i symetryczny, $a_{ij}=a_{ji}$. W ogólnym przypadku (molekuły optycznie czynne, istnienie pochłaniania) tensor polaryzowalności nie jest symetryczny i może być rozdzielony na część symetryczną:

$$a_{ij}^{\mathrm{S}}=\tfrac{1}{2}(a_{ij}+a_{ji})=a_{ji}^{\mathrm{S}} \tag{54a}$$

oraz część antysymetryczną:

$$a_{ij}^{\mathrm{A}}=\tfrac{1}{2}(a_{ij}-a_{ji})=-a_{ji}^{\mathrm{A}}. \tag{54b}$$

Symetryczną część tensora polaryzowalności (54a) można następnie rozdzielić na część izotropową $a\delta_{ij}$ oraz część anizotropową (dewiacyjną):

$$D_{ij}=a_{ij}^{\mathrm{S}}-a\delta_{ij}, \tag{54c}$$

której ślad znika, $D_{ij}\delta_{ij}=D_{ii}=0$.

Część symetryczna (izotropowa + anizotropowa) tensora polaryzowalności jest rzeczywista, zaś część antysymetryczna jest urojona.

W laboratoryjnym układzie osi współrzędnych xyz i-ta składowa indukowanego momentu dipolowego

$$d_i(t)=a_{ij}(\omega)E_j(t), \qquad i,j=x,y,z, \tag{55}$$

gdzie składowe tensora a_{ij} zadane w układzie laboratoryjnym wyrażają się przez składowe tensora $a_{\alpha\beta}$ zadane w układzie molekularnym następująco:

$$a_{ij}=c_{i\alpha}c_{j\beta}a_{\alpha\beta}. \tag{55a}$$

Tutaj współczynnik transformacji $c_{i\alpha}$ jest cosinusem kąta między osią i układu laboratoryjnego oraz osią α układu molekularnego, przy czym spełnione są związki normalizacji i ortogonalizacji:

$$c_{i\alpha}c_{i\beta}=\delta_{\alpha\beta}, \qquad c_{i\alpha}c_{j\alpha}=\delta_{ij}.$$

Wprowadzimy tensor drugiej rangi:

$$I_{ij}^{R}=\frac{1}{2c^4}\langle \ddot{d}_i(t)\ddot{d}_j^*(t)\rangle_\Omega=\frac{1}{2}\left(\frac{\omega}{c}\right)^4\langle d_i d_j^*\rangle_\Omega, \tag{56}$$

który nazywać będziemy tensorem natężenia światła rozproszonego. Uwzględniając równania (55) i (56) otrzymujemy:

$$I_{ij}^{R}=\frac{1}{2}\left(\frac{\omega}{c}\right)^4 a_{\alpha\gamma}a_{\beta\delta}^*\langle c_{i\alpha}c_{j\beta}c_{k\gamma}c_{l\delta}\rangle_\Omega E_k(\omega)E_l^*(\omega), \tag{56a}$$

gdzie symbol $\langle\ \rangle_\Omega$ oznacza średniowanie z jednakowym prawdopodobieństwem, czyli średniowanie na wszelkie możliwe orientacje osi układu molekularnego względem osi układu laboratoryjnego, które daje (Kielich 1961):

$$\langle c_{i\alpha}c_{j\beta}c_{k\gamma}c_{l\delta}\rangle_\Omega=\frac{1}{30}\{(4\delta_{\alpha\beta}\delta_{\gamma\delta}-\delta_{\alpha\gamma}\delta_{\beta\delta}-\delta_{\alpha\delta}\delta_{\beta\gamma})\delta_{ij}\delta_{kl}+\tfrac{1}{2}(3\delta_{\alpha\gamma}\delta_{\beta\delta}+3\delta_{\alpha\delta}\delta_{\beta\gamma}-2\delta_{\alpha\beta}\delta_{\gamma\delta})\times$$
$$\times(\delta_{ik}\delta_{jl}+\delta_{il}\delta_{jk})+\tfrac{5}{2}(\delta_{\alpha\gamma}\delta_{\beta\delta}-\delta_{\alpha\delta}\delta_{\beta\gamma})(\delta_{ik}\delta_{jl}-\delta_{il}\delta_{jk})\}. \tag{57}$$

Definiujemy symetryczną część tensora natężenia światła rozproszonego (18):

$$I_{ij}^{S}=\tfrac{1}{2}(I_{ij}^{R}+I_{ji}^{R}) \tag{58}$$

oraz jego część antysymetryczną:

$$I_{ij}^{A}=\tfrac{1}{2}(I_{ij}^{R}-I_{ji}^{R}). \tag{59}$$

Pamiętając, że na podstawie (54a) - (54c) mamy (tensor ten jest hermitowski $a_{ij}=a_{ji}^*$):

$$a_{ij}=a_{ij}^{S}+a_{ij}^{A}=a\delta_{ij}+D_{ij}+a_{ij}^{A}, \tag{54d}$$

otrzymamy ostatecznie (Kielich 1971):

$$I_{ij}^{S}=\tfrac{1}{4}(S_{iz}+S_{aniz}-S_{antys})(E_iE_j^*+E_jE_i^*)+\tfrac{1}{2}(3S_{aniz}+S_{antys})\delta_{ij}E_kE_k^*, \tag{58a}$$

$$I_{ij}^{A}=\tfrac{1}{4}(S_{iz}-5S_{aniz}+S_{antys})(E_iE_j^*-E_jE_i^*), \tag{59a}$$

gdzie

$$S_{iz}=\left(\frac{\omega}{c}\right)^4 a^2 \tag{58b}$$

jest stałą *izotropowego rozpraszania* światła, zaś

$$S_{\text{aniz}}=\frac{1}{5}\left(\frac{\omega}{c}\right)^4 a^2\kappa^2 \tag{58c}$$

jest stałą opisującą *anizotropowe rozpraszanie* światła, przy czym wielkość

$$\kappa^2=D_{\alpha\beta}D_{\alpha\beta}/6a^2=(3a_{\alpha\beta}a_{\alpha\beta}-a_{\alpha\alpha}a_{\beta\beta})/18a^2 \tag{60}$$

określa kwadrat anizotropii polaryzowalności optycznej molekuły. Dla molekuł bez naturalnej aktywności optycznej, posiadających polaryzowalności główne a_{11}, a_{22}, a_{33}, otrzymujemy z (60) kwadrat anizotropii:

$$\kappa^2=\frac{(a_{11}-a_{22})^2+(a_{22}-a_{33})^2+(a_{33}-a_{11})^2}{2(a_{11}+a_{22}+a_{33})^2}, \tag{60a}$$

który dla molekuł osiowosymetrycznych $a_{11}=a_{22}\neq a_{33}$ sprowadzą się do anizotropii Langevina (33a) z rozdz. III.

Gdy w szczególności molekuły są optycznie izotropowe, $a_{11}=a_{22}=a_{33}=a$, wtedy $\kappa=0$ i stała anizotropowego rozpraszania (58c) znika.

W substancjach złożonych z molekuł optycznie czynnych, oprócz symetrycznego rozpraszania (58) (izotropowe + anizotropowe) mamy również *antysymetryczne rozpraszanie* (59), które określa stała:

$$S_{\text{antys}}=\frac{1}{6}\left(\frac{\omega}{c}\right)^4 a^{\text{A}}_{\alpha\beta}(a^{\text{A}}_{\alpha\beta})^*. \tag{59b}$$

4. STATYSTYCZNO-MOLEKULARNE PODSTAWY TEORII ROZPRASZANIA ŚWIATŁA W IZOTROPOWYM OŚRODKU

Teoria molekularnego rozpraszania światła w izotropowym ośrodku znajdującym się w warunkach normalnych może być w zupełności opisana za pomocą pojęć i metod klasycznej elektrodynamiki i mechaniki statystycznej. Rozważać będziemy izotropowy ośrodek o objętości V, zawierającej znaczną liczbę N jednakowych, anizotropowych i polarnych drobin. W środku tej objętości obieramy początek O laboratoryjnego układu współrzędnych (X_i), $i=1, 2, 3$. Z każdą drobiną ośrodka związany jest sztywno molekularny układ współrzędnych $\{X^{(p)}_\alpha\}$, $\text{p}=1, 2\ldots\text{N}$, $\alpha=1, 2, 3$. W czysto klasycznym ujęciu położenie i orientacja drobin zawartych w objętości V, określone są przez ciągłe zmienne konfiguracyjne $\tau=(\boldsymbol{r}, \Omega)$, przy czym $\boldsymbol{r}=\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2, \ldots, \boldsymbol{r}_N$ są zmiennymi położenia, zaś $\Omega=\Omega_1, \Omega_2, \ldots, \Omega_N$ – zmiennymi określającymi orientacje drobin (rys. V.6).

4.1. Pole elektryczne światła rozproszonego

Niech na objętość V ośrodka pada fala świetlna spolaryzowana liniowo, w której natężenie pola elektrycznego dane jest wektorem $\boldsymbol{E}(t)=\boldsymbol{E}_0 e^{-i\omega t}$.

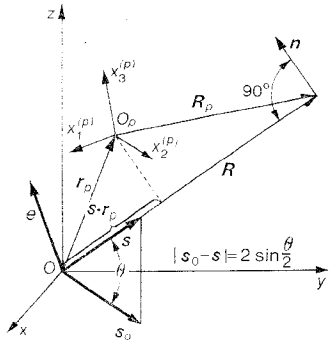
Pole elektryczne światła padającego, panujące w środku dowolnej p-tej molekuły objętości V znajdującej się w odległości $\boldsymbol{r}_p$ od początku O laboratoryjnego układu współrzędnych (X_i), ma postać:

$$\boldsymbol{E}^{(p)}(t)=\boldsymbol{E}_0^{(p)}\mathrm{e}^{-i(\omega t-\boldsymbol{k}_0\cdot\boldsymbol{r}_p)}, \tag{61}$$

gdzie

$$\boldsymbol{k}_0=\frac{2\pi}{\lambda}\boldsymbol{s}_0$$

oznacza wektor falowy padającej fali świetlnej o długości λ, której kierunek rozchodzenia się określony jest wektorem jednostkowym $\boldsymbol{s}_0$. Amplituda $\boldsymbol{E}$ jest zawsze prostopadła do wektora $\boldsymbol{s}_0$.



Rys. V.6. Wzajemne zorientowanie laboratoryjnego układu osi współrzędnych x, y, z względem ruchomego układu osi współrzędnych x_1, x_2, x_3 związanego z p-tą molekułą rozpraszającą światło. Wektory $\boldsymbol{s}_0$ i $\boldsymbol{s}$ określają kierunki propagacji światła padającego i rozproszonego

Pole elektryczne (61) indukuje w p-tej molekule objętości V (tak samo w każdej innej molekule) zmienny w czasie dipol elektryczny o momencie opisanym przez wektor

$$\boldsymbol{d}^{(p)}(t)=\boldsymbol{d}^{(p)}\mathrm{e}^{-i(\omega t-\boldsymbol{k}_0\cdot\boldsymbol{r}_p)}, \tag{62}$$

gdzie $\boldsymbol{d}^{(p)}$ jest amplitudą momentu dipolowego p-tej molekuły ośrodka.

Rozważać będziemy tylko elektryczne promieniowanie dipolowe, prowadzące do rayleighowskiego rozpraszania światła. Rozpraszanie to rozpatrujemy w tak zwanej strefie falowej, to znaczy w odległościach od układu promieniującego znacznie większych od długości fali świetlnej. W tym przypadku pole elektryczne fali świetlnej rozproszonej przez p-tą molekułę ośrodka dane jest wzorem (Heitler 1959):

$$\boldsymbol{E}_{\mathrm{R}}^{(p)}(t)=-\frac{4\pi^2}{\lambda^2 R_p^3}\left\{\boldsymbol{R}_p\times\left[\boldsymbol{R}_p\times\boldsymbol{d}^{(p)}\mathrm{e}^{-i(\omega t-\boldsymbol{k}_0\cdot\boldsymbol{r}_p-\frac{2\pi}{\lambda}R_p)}\right]\right\}, \tag{63}$$

gdzie $\boldsymbol{R}_p=\boldsymbol{R}-\boldsymbol{r}_p$ jest wektorem wyprowadzonym od środka p-tej molekuły do punktu obserwacji promieniowania, który jest odległy o R od początku O układu współrzędnych (X_i). Ponieważ odległość punktu obserwacji jest duża w porównaniu z liniowymi rozmiarami objętości rozpraszającej oraz $\boldsymbol{r}_p$, możemy napisać następujące rozwinięcie:

$$R_p=|\boldsymbol{R}-\boldsymbol{r}_p|=R-\boldsymbol{s}\cdot\boldsymbol{r}_p+\ldots, \tag{64}$$

w którym $\boldsymbol{s}$ jest wektorem jednostkowym w kierunku wektora obserwacji $\boldsymbol{R}=\boldsymbol{s}R$, czyli określającym kierunek rozchodzenia się fali rozproszonej (patrz rys. V.6).

Jeśli $R \gg r_p$, to możemy w wyrażeniu (63) położyć wszędzie w miejsce R_p wielkość R z wyjątkiem argumentu funkcji wykładniczej, gdzie wobec rozwinięcia (64) należy położyć $R_p = R - \boldsymbol{s}\cdot\boldsymbol{r}_p$; otrzymujemy wtedy:

$$\boldsymbol{E}_{\mathrm{R}}^{(p)}(t) = -\frac{4\pi^2}{\lambda^2 R_i}\exp\left[i\left(\frac{2\pi}{\lambda}R - \omega t\right)\right]\{\boldsymbol{s}\times[\boldsymbol{s}\times\boldsymbol{d}^{(p)}\mathrm{e}^{i(\boldsymbol{k}_0-\boldsymbol{k})\cdot\boldsymbol{r}_p}]\}, \tag{63a}$$

gdzie

$$\boldsymbol{k} = \frac{2\pi}{\lambda}\boldsymbol{s}$$

jest wektorem falowym światła rozproszonego.

Całkowite pole elektryczne fali świetlnej rozproszonej przez wszystkie molekuły objętości V ma wobec (63a) w punkcie obserwacji postać następującą:

$$\boldsymbol{E}_{\mathrm{R}}\left(t + \frac{R}{c}\right) = -\frac{4\pi^2}{\lambda^2 R}\{\boldsymbol{s}\times[\boldsymbol{s}\times\boldsymbol{M}\mathrm{e}^{-i\omega t}]\}. \tag{65}$$

Wprowadzony tutaj wektor

$$\boldsymbol{M} = \sum_{p=1}^{N}\boldsymbol{d}^{(p)}e^{i(\boldsymbol{k}_0-\boldsymbol{k})\cdot\boldsymbol{r}_p} \tag{65a}$$

oznacza amplitudę całkowitego elektrycznego momentu dipolowego, indukowanego w ośrodku o objętości V przez pole elektryczne $\boldsymbol{E}$ padającej fali świetlnej.

4.2. Natężenie światła rozproszonego

Interesuje nas w dalszym ciągu składowa natężenia światła rozproszonego przez objętość V, jaka zostanie przepuszczona w punkcie obserwacji przez analizator. Niech więc kierunek drgań świetlnych przepuszczonych przez nikol będzie określony wektorem jednostkowym $\boldsymbol{n}$. Wektor $\boldsymbol{n}$ jest oczywiście prostopadły do wektora obserwacji $\boldsymbol{R} = s\boldsymbol{R}$, to znaczy $\boldsymbol{s}\cdot\boldsymbol{n} = 0$. Wobec (65) otrzymujemy dla składowej wektora $\boldsymbol{E}_{\mathrm{R}}$ w kierunku $\boldsymbol{n}$:

$$\boldsymbol{E}_{\mathrm{R}}\cdot\boldsymbol{n} = \frac{4\pi^2}{\lambda^2 R}(\boldsymbol{M}\cdot\boldsymbol{n})\mathrm{e}^{-i\omega t}. \tag{66}$$

Składową natężenia światła rozproszonego przez objętość V izotropowego ośrodka, która przechodzi przez nikol, określamy następująco:

$$I_n^{\mathrm{R}} = \tfrac{1}{2}\langle(\boldsymbol{E}_{\mathrm{R}}\cdot\boldsymbol{n})(\boldsymbol{E}_{\mathrm{R}}\cdot\boldsymbol{n})^*\rangle_E. \tag{67}$$

Gwiazdka oznacza tutaj wartość sprzężoną, zaś symbol $\langle\ \rangle_E$ średnią statystyczną wartość w obecności pola elektrycznego $\boldsymbol{E}$ padającej wiązki światła, określoną przez (94) rozdz. IV.

Podstawiając (66) do (67) oraz stosując pisownię tensorową, możemy napisać podstawowe równanie dla I_n w postaci:

$$I_n^{\mathrm{R}} = \frac{1}{2R^2}\left(\frac{2\pi}{\lambda^*}\right)^4\langle M_i M_j^* n_i n_j\rangle_E = \frac{1}{R^2}I_{ij}^{\mathrm{R}} n_i n_j, \tag{67a}$$

gdzie wskaźniki sumacyjne i oraz j przebiegają wartości x, y, z.

Moment elektryczny M jest oczywiście funkcją τ i E, co zapisujemy następująco: $M=M(\tau, E)$. Zwykle natężenie wiązki światła padającego nie jest zbyt duże, możemy więc przyjąć, że indukowany w objętości V moment dipolowy M jest liniową funkcją natężenia pola elektrycznego E:

$$M_i(\tau, E)=A_{ij}E_{0j}+\dots, \tag{68}$$

gdzie

$$A_{ij}=\left(\frac{\partial M_i}{\partial E_{0j}}\right)_{E=0} \tag{68a}$$

jest tensorem polaryzowalności optycznej ośrodka o objętości V.

Wobec (68) otrzymujemy tensor natężenia światła rozpraszanego dla kulistej próbki rozpraszającej o objętości V:

$$I_{ij}^{R}=\frac{1}{2}\left(\frac{\omega}{c}\right)^4\langle M_iM_j^*\rangle_E=\frac{1}{2}\left(\frac{\omega}{c}\right)^4\langle A_{ik}A_{jl}^*\rangle E_{0k}E_{0l}^*, \tag{69}$$

gdzie symbol $\langle\ \rangle$ bez dolnego wskaźnika oznacza średnią statystyczną wartość w nieobecności pola elektrycznego, $E=0$:

$$\langle Q\rangle=\frac{\int\dots\int Q(\tau,0)\,\mathrm{e}^{-\frac{U(\tau,0)}{kT}}d\tau_1d\tau_2\dots d\tau_N}{\int\dots\int \mathrm{e}^{-\frac{U(\tau,0)}{kT}}d\tau_1d\tau_2\dots d\tau_N}. \tag{70}$$

W nieobecności zewnętrznego pola możemy po prawej stronie tensora (69) wykonać średniowanie izotropowe, co pozwala napisać:

$$I_{ij}^{R}=\frac{1}{2}\left(\frac{\omega}{c}\right)^4\langle A_{\alpha\gamma}A_{\beta\delta}^*\rangle\langle c_{i\alpha}c_{j\beta}c_{k\gamma}c_{l\delta}\rangle_\Omega E_{0k}E_{0l}^*. \tag{69a}$$

Korzystając ze wzoru (57) oraz z definicji (58) i (59), otrzymujemy stąd znowu równania (58a) i (59a), ale ze stałymi rozpraszania światła słusznymi dla dowolnego ośrodka izotropowego. Mianowicie zamiast (58b) dla jednej molekuły mamy teraz stałą rozpraszania izotropowego dla wszystkich N molekuł ośrodka:

$$S_{iz}(\boldsymbol{u})=\frac{1}{9}\left(\frac{\omega}{c}\right)^4\Big\langle\sum_{p=1}^{N}\sum_{q=1}^{N}\frac{\partial d_i^{(p)}}{\partial E_i}\frac{\partial d_j^{(q)}}{\partial E_j}\exp(-i\boldsymbol{u}\cdot\boldsymbol{r}_{pq})\Big\rangle, \tag{71}$$

gdzie $\boldsymbol{u}=\boldsymbol{k}_0-\boldsymbol{k}$.

Podobnie zamiast (58c) stała anizotropowego rozpraszania światła ma teraz postać

$$S_{aniz}(\boldsymbol{u})=\frac{1}{30}\left(\frac{\omega}{c}\right)^4\Big\langle\sum_{p=1}^{N}\sum_{q=1}^{N}D_{ij}^{(p)}D_{ij}^{(q)*}\exp(-i\boldsymbol{u}\cdot\boldsymbol{r}_{pq})\Big\rangle, \tag{72}$$

gdzie wprowadziliśmy tensor dewiacji polaryzowalności p-tej molekuły zanurzonej w ośrodku:

$$D_{ij}^{(p)}=\frac{1}{2}\left(\frac{\partial d_i^{(p)}}{\partial E_{0j}}+\frac{\partial d_j^{(p)}}{\partial E_{0i}}\right)-\frac{1}{3}\delta_{ij}\left(\frac{\partial d_k^{(p)}}{\partial E_{0k}}\right), \tag{73}$$

zwany krótko *dewiatorem*.

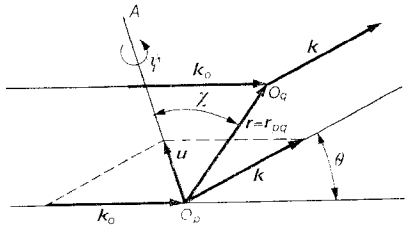
Stała określająca antysymetryczne rozpraszanie ma postać ogólną (Kielich 1971):

$$S_{\text{antys}}(\boldsymbol{u})=\frac{1}{24}\left(\frac{\omega}{c}\right)^4\Big\langle\sum_{p=1}^{N}\sum_{q=1}^{N}\left(\frac{\partial d_i^{(p)}}{\partial E_{0j}}-\frac{\partial d_j^{(p)}}{\partial E_{0i}}\right)\left(\frac{\partial d_i^{(q)}}{\partial E_{0j}}-\frac{\partial d_j^{(q)}}{\partial E_{0i}}\right)^{*}\exp(-i\boldsymbol{u}\cdot\boldsymbol{r}_{pq})\Big\rangle\,. \tag{74}$$

Wielkość $\boldsymbol{u}\cdot\boldsymbol{r}_{pq}$ określa różnicę faz między światłem rozproszonym przez p-tą oraz q-tą molekułę ośrodka rozpraszającego, przy czym $\boldsymbol{r}_{pq}=\boldsymbol{r}_q-\boldsymbol{r}_p$ jest wektorem łączącym środki tych molekuł, i dla klasycznego rozpraszania wynosi:

$$|\boldsymbol{u}|=|\boldsymbol{k}_0-\boldsymbol{k}|=\frac{4\pi}{\lambda}\sin\frac{\theta}{2}\,, \tag{75}$$

gdzie θ jest kątem między kierunkiem rozchodzenia się fali padającej $\boldsymbol{s}_0$ i fali rozproszonej $\boldsymbol{s}$, zwany krótko kątem rozpraszania (patrz rys. V.6 i V.7).



Rys. V.7. Wyznaczenie różnicy faz pomiędzy promieniami rozproszonymi przez molekuły p i q

Wyrażenia (58a) i (59a) wraz z (71) - (74) stanowią podstawę statystyczno-molekularnej teorii rozpraszania światła przez dowolny izotropowy ośrodek.

4.3. Czynniki rozpraszania symetrycznego dla molekuł o stałej polaryzowalności

Przyjmiemy najpierw, że drobiny optycznie anizotropowe posiadają polaryzowalność niezależną ani od pola elektrycznego sąsiednich drobin, ani od pola zewnętrznego. W tym przypadku moment indukowany w p-tej molekule przez pole elektryczne E_0 fali świetlnej dany jest w układzie X_i równaniem:

$$d_i^{(p)}=a_{ij}^{(p)}E_{0j}\,, \tag{76}$$

gdzie $a_{ij}^{(p)}$ jest tensorem stałej polaryzowalności optycznej p-tej molekuły ośrodka. Wobec (76), wyrażenia (71) i (72) przyjmują postać:

$$S_{\text{iz}}(\boldsymbol{u})=\frac{1}{9}\left(\frac{\omega}{c}\right)^4\Big\langle\sum_{p=1}^{N}\sum_{q=1}^{N}a_{ii}^{(p)}a_{jj}^{(q)}\exp(-i\boldsymbol{u}\cdot\boldsymbol{r}_{pq})\Big\rangle\,, \tag{71a}$$

$$S_{\text{aniz}}(\boldsymbol{u})=\frac{1}{90}\left(\frac{\omega}{c}\right)^4\Big\langle\sum_{p=1}^{N}\sum_{q=1}^{N}(3a_{ij}^{(p)}a_{ij}^{(q)}-a_{ii}^{(p)}a_{jj}^{(q)})\exp(-i\boldsymbol{u}\cdot\boldsymbol{r}_{pq})\Big\rangle\,. \tag{72a}$$

Dla dalszej dyskusji tych wyrażeń wygodnie jest odnieść tensory $a_{ij}^{(p)}$ i $a_{ij}^{(q)}$ do molekularnego układu współrzędnych, według wzorów transformacyjnych:

$$a_{ij}^{(p)}=c_{i\alpha}^{(p)}c_{j\beta}^{(p)}a_{\alpha\beta}^{(p)}\,,\qquad a_{ij}^{(q)}=c_{i\gamma}^{(q)}c_{j\delta}^{(q)}a_{\gamma\delta}^{(q)}\,, \tag{76a}$$

gdzie współczynniki przekształcenia $c_{i\alpha}^{(p)}$ w naszym przypadku, kiedy układy współrzędnych, laboratoryjny (X_i) i molekularny $\{X^{(p)}\}$ są prostokątne, mają znaczenie cosinusów kątów między osiami obu układów. Określone tu cosinusy kierunkowe spełniają w ogólności związki:

$$\delta_{ij} c_{i\alpha}^{(p)} c_{j\beta}^{(q)} = \begin{cases} \delta_{\alpha\beta} & \text{dla } p=q, \\ c_{\alpha\beta}^{(pq)} & \text{dla } p\neq q, \end{cases} \tag{76b}$$

przy czym $c_{\alpha\beta}^{(pq)}$ jest cosinusem kąta między osią α i β układów $X_\alpha^{(p)}$ oraz $X_\beta^{(q)}$ związanych odpowiednio z p-tą oraz q-tą molekułą.

Tensor $a_{\alpha\beta}^{(p)}$ określa polaryzowalność p-tej izolowanej molekuły i dla substancji optycznie nieaktywnych, w obszarze widmowym dalekim od absorpcji jest on symetryczny i rzeczywisty. Biorąc to pod uwagę, możemy część rzeczywistą wyrażeń (71a) i (72a) napisać następująco:

$$S_{\mathrm{iz}}(\boldsymbol{u}) = \frac{1}{9}\left(\frac{\omega}{c}\right)^4 \Big\langle \sum_{p=1}^{N} \sum_{q=1}^{N} a_{\alpha\alpha}^{(p)} a_{\beta\beta}^{(q)} \cos(\boldsymbol{u}\cdot\boldsymbol{r}_{pq}) \Big\rangle, \tag{71b}$$

$$S_{\mathrm{aniz}}(\boldsymbol{u}) = \frac{1}{90}\left(\frac{\omega}{c}\right)^4 \Big\langle \sum_{p=1}^{N} \sum_{q=1}^{N} a_{\alpha\beta}^{(p)} a_{\gamma\delta}^{(q)} (3c_{\alpha\gamma}^{(pq)} c_{\beta\delta}^{(pq)} - \delta_{\alpha\beta}\delta_{\gamma\delta}) \cos(\boldsymbol{u}\cdot\boldsymbol{r}_{pq}) \Big\rangle. \tag{72b}$$

Izotropowe rozpraszanie światła. Przyjmijmy, że wszystkie molekuły ośrodka rozpraszającego posiadają taką samą polaryzowalność, to jest $a^{(p)} = a^{(q)} = a$, wówczas otrzymujemy z (71b):

$$S_{\mathrm{iz}}(\boldsymbol{u}) = a^2\left(\frac{\omega}{c}\right)^4 \Big\langle \sum_{p=1}^{N} + \sum_{p=1}^{N} \sum_{q\neq p}^{N} \cos(\boldsymbol{u}\cdot\boldsymbol{r}_{pq}) \Big\rangle, \tag{71c}$$

gdzie

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

jest średnią polaryzowalnością izolowanej molekuły.

Posługując się funkcją korelacji radialnej $g(r_{pq})$, wprowadzoną przez Zernike i Prinsa (1927) do teorii rozpraszania promieni rentgenowskich w cieczach, nadajemy wyrażeniu (71c) postać:

$$S_{\mathrm{iz}}(\boldsymbol{u}) = a^2\left(\frac{\omega}{c}\right)^4 \left\{ N + \rho^2 \int_V \int_V g(r_{pq}) \cos(\boldsymbol{u}\cdot\boldsymbol{r}_{pq})\, d\boldsymbol{r}_p d\boldsymbol{r}_q \right\}; \tag{71d}$$

$g(r_{pq})d\boldsymbol{r}_q$ oznacza tutaj prawdopodobieństwo znalezienia się q-tej molekuły w elemencie objętościowym $d\boldsymbol{r}_q$, odległym o $\boldsymbol{r}_{pq}$ od p-tej molekuły, znajdującej się w elemencie objętościowym $d\boldsymbol{r}_p$.

Element objętościowy q-tej molekuły $d\boldsymbol{r}_q = r_q^2 dr_q \sin\theta_q\, d\theta_q d\varphi_q$, przy ustalonym położeniu p-tej molekuły, daje się za pomocą rysunku zastąpić przez $d\boldsymbol{r}_{pq} = r_{pq}^2 dr_{pq} \sin\chi\, d\chi\, d\psi$, wobec czego możemy (71d) przekształcić do postaci:

$$S_{\mathrm{iz}}(\boldsymbol{u}) = a^2\left(\frac{\omega}{c}\right)^4 N \left\{ 1 + 4\pi \int_V g(r_{pq}) \langle \cos \boldsymbol{u}\cdot\boldsymbol{r}_{pq} \rangle_\Omega r_{pq}^2\, dr_{pq} \right\}. \tag{71e}$$

Uwzględniając dalej, że

$$\langle \cos(\boldsymbol{u}\cdot\boldsymbol{r}_{pq})\rangle_{\Omega}=\frac{1}{4\pi}\int_0^{\pi}\int_0^{2\pi}\cos(ur_{pq}\cos\chi)\sin\chi\,d\chi\,d\psi=\frac{\sin ur_{pq}}{ur_{pq}},$$

znajdujemy ostatecznie:

$$S_{iz}(u)=a^2\left(\frac{\omega}{c}\right)^4 N\{1+G(u)\}, \tag{77}$$

gdzie $G(u)$ jest funkcją całkową wprowadzoną przez Zernike i Prinsa (1927):

$$G(u)=4\pi\rho\int_0^{\infty}\{g(r)-1\}\frac{\sin ur}{ur}r^2dr. \tag{78}$$

Dla dużych wartości u, to jest, gdy θ jest duże lub λ małe (patrz wzór (75), funkcja $G(u)$ szybko zmierza do zera, wobec czego rozpraszanie cieczy przejdzie w rozpraszanie gazów:

$$S_{iz}^{gaz}=a^2\left(\frac{\omega}{c}\right)^4 N. \tag{77a}$$

Fakt ten jest potwierdzony przez badania doświadczalne. Dla małych wartości u, co spełnione jest, gdy liniowe rozmiary molekuł rozpraszających są małe w porównaniu z długością fali świetlnej λ, czynnik interferencyjny dąży do 1:

$$\frac{\sin ur}{ur}=1-\frac{1}{6}(ur)^2+\ldots=1, \quad \text{dla } \lambda\gg r,$$

przeto funkcja (78) przyjmuje postać:

$$G_R=4\pi\rho\int_0^{\infty}\{g(r)-1\}r^2dr. \tag{78a}$$

A więc w przypadku małych molekuł rozpraszających (lub małych kątów rozpraszania θ) molekularna stała izotropowego rozpraszania światła (77) przyjmuje postać:

$$S_{iz}=a^2\left(\frac{\omega}{c}\right)^4 N\gamma_R, \tag{77b}$$

gdzie

$$\gamma_R=1+G_R=1+4\pi\rho\int_0^{\infty}\{g(r)-1\}r^2dr \tag{78b}$$

jest *czynnikiem radialnym korelacji* międzymolekularnych. Czynnik ten możemy oczywiście przedstawić w postaci termodynamicznej otrzymanej przez Smoluchowskiego (1908) i Einsteina (1910):

$$\gamma_R=\rho kT\beta_T, \tag{78c}$$

przy czym

$$\beta_T=-\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$$

oznacza współczynnik ściśliwości izotermicznej ośrodka.

Z porównania (77a) i (77b) widzimy, że w przypadku małych kątów rozproszenia lub dużych długości fal świetlnych λ, stosunek izotropowego rozpraszania w cieczy do rozpraszania w gazie doskonałym jest określony przez czynnik korelacji radialnych γ_R, który z kolei wyraża się przez współczynnik ściśliwości izotermicznej cieczy β_T. Ponieważ a i γ_R są wielkościami izotropowymi, zatem S_{iz} rzeczywiście określa izotropowe rozpraszanie światła. Wywołane jest ono przede wszystkim przez radialne korelacje molekuł, czyli inaczej przez fluktuacje gęstości ośrodka, co wykazał już Smoluchowski (1908). Jeśli molekuły posiadają stałą polaryzowalności (równanie (76)), to izotropowe rozpraszanie światła nie zależy od rodzaju symetrii molekuł, ale tylko od ich średniej polaryzowalności optycznej.

Anizotropowe rozpraszanie światła. Gdy molekuły rozpraszające są tego samego rodzaju oraz ich rozmiary są małe w porównaniu z λ, wtedy możemy (72b) napisać w postaci:

$$S_{\text{aniz}}=\frac{1}{90}\left(\frac{\omega}{c}\right)^4 a_{\alpha\beta}a_{\gamma\delta}\Big\langle \sum_{p=1}^{N}\sum_{q=1}^{N}(3c_{\alpha\gamma}^{(pq)}c_{\beta\delta}^{(pq)}-\delta_{\alpha\beta}\delta_{\gamma\delta})\Big\rangle . \tag{72c}$$

S_{aniz} zależy więc od anizotropii molekuły, określonej przez tensor polaryzowalności $a_{\alpha\beta}$, oraz od orientacyjnych korelacji międzymolekularnych.

Jak widzieliśmy, izotropowe rozpraszanie światła jest niezależne od anizotropii molekuły i jest zawsze różne od zera. Natomiast podstawowym warunkiem nieznikania S_{aniz} w tym przybliżeniu teorii jest anizotropia molekuł. I tak, gdy w szczególności molekuły są izotropowo polaryzowalne, wtedy tensor $a_{\alpha\beta}$ redukuje się do tensora izotropowego drugiego rzędu:

$$a_{\alpha\beta}=a\delta_{\alpha\beta}.$$

Uwzględniając następnie związki:

$$c_{\alpha\gamma}^{(pq)}c_{\alpha\delta}^{(pq)}=\delta_{\alpha\beta}c_{\alpha\gamma}^{(pq)}\,c_{\beta\delta}^{(pq)}=\delta_{\gamma\delta}, \qquad \delta_{\alpha\beta}\delta_{\alpha\beta}=3,$$

otrzymujemy istotnie z (72c), że $S_{\text{aniz}}=0$. A więc molekuły kuliste o stałej polaryzowalności nie wywołują anizotropowego rozpraszania światła.

Jeśli osie układów molekularnych pokrywają się z osiami głównymi molekuł, to znajdujemy z (72c):

$$S_{\text{aniz}}=\frac{1}{90}\left(\frac{\omega}{c}\right)^4 \sum_{s,t=1}^{3} a_s a_t \Big\langle \sum_{p=1}^{N}\sum_{q=1}^{N}(3\cos^2\theta_{st}^{(pq)}-1)\Big\rangle , \tag{79}$$

gdzie $\theta_{st}^{(pq)}$ jest kątem między główną osią s p-tej molekuły oraz osią t q-tej molekuły, natomiast a_s – polaryzowalnością w kierunku s-tej osi głównej molekuły.

W przypadku, gdy molekuły posiadają symetrię wzdłuż osi 3, wówczas $a_1=a_2\neq a_3$ i możemy (72d) wyrazić następująco:

$$\begin{aligned} S_{\text{aniz}}=\frac{1}{90}\left(\frac{\omega}{c}\right)^4 \{a_1^2\Big\langle \sum_{p=1}^{N}\sum_{q=1}^{N}[3(\cos^2\theta_{11}^{(pq)}+\cos^2\theta_{12}^{(pq)}+\cos^2\theta_{21}^{(pq)}+\\ +\cos^2\theta_{22}^{(pq)})-4]\Big\rangle + a_1a_3\Big\langle \sum_{p=1}^{N}\sum_{q=1}^{N}[3(\cos^2\theta_{13}^{(pq)}+\cos^2\theta_{23}^{(pq)}+\\ +\cos^2\theta_{31}^{(pq)}+\cos^2\theta_{32}^{(pq)})-4]\Big\rangle + a_3^2\Big\langle \sum_{p=1}^{N}\sum_{q=1}^{N}(3\cos^2\theta_{33}^{(pq)}-1)\Big\rangle\}. \end{aligned} \tag{79a}$$

Korzystając ze związku $c_{\alpha\beta}^{(pq)} c_{\alpha\gamma}^{(pq)} = \delta_{\beta\gamma}$ oraz oznaczając przez $\theta_{pq} = \theta_{33}^{(pq)}$ kąt między osiami symetrii p-tej oraz q-tej molekuły, mamy:

$$\cos^2\theta_{11}^{(pq)} + \cos^2\theta_{12}^{(pq)} + \cos^2\theta_{21}^{(pq)} + \cos^2\theta_{22}^{(pq)} = 1 + \cos^2\theta_{pq},$$

$$\cos^2\theta_{13}^{(pq)} + \cos^2\theta_{23}^{(pq)} + \cos^2\theta_{31}^{(pq)} + \cos^2\theta_{32}^{(pq)} = 2(1 - \cos^2\theta_{pq}),$$

wobec czego (79a) redukuje się do postaci:

$$S_{\text{aniz}} = \frac{1}{90}\left(\frac{\omega}{c}\right)^4 (a_3 - a_1)^2 \Big\langle \sum_{p=1}^{N} \sum_{q=1}^{N} (3\cos^2\theta_{pq} - 1) \Big\rangle . \tag{79b}$$

Stąd widzimy bezpośrednio, że jeśli molekuły są izotropowo polaryzowalne ($a_3 = a_1 = a$), anizotropowe rozpraszanie zanika.

W gazie doskonałym wszystkie rozpraszające molekuły są niezależne od siebie i mogą w danej objętości V przyjmować wszystkie możliwe konfiguracje z tym samym prawdopodobieństwem. W tym przypadku $\exp\left\{-\frac{U(\tau)}{kT}\right\} = 1$ i średnia statystyczna wartość określona przez (70) redukuje się do średniej izotropowej. Ponieważ teraz

$$S_{\text{aniz}}^{\text{gaz}} = \frac{1}{90}\left(\frac{\omega}{c}\right)^4 a_{\alpha\beta} a_{\gamma\delta} N \{3\delta_{\alpha\gamma}\delta_{\beta\delta} - \delta_{\alpha\beta}\delta_{\gamma\delta} + \sum_{p \neq q}^{N} (3\langle c_{\alpha\gamma}^{(pq)} c_{\beta\delta}^{(pq)} \rangle_\Omega - \delta_{\alpha\beta}\delta_{\gamma\delta})\},$$

przeto biorąc pod uwagę, że

$$\langle c_{\alpha\gamma}^{(pq)} c_{\beta\delta}^{(pq)} \rangle_\Omega = \tfrac{1}{3}\delta_{\alpha\beta}\delta_{\gamma\delta} \quad \text{dla } p \neq q,$$

otrzymujemy ostatecznie:

$$S_{\text{aniz}}^{\text{gaz}} = \frac{1}{90}\left(\frac{\omega}{c}\right)^4 (3a_{\alpha\beta}a_{\alpha\beta} - a_{\alpha\alpha}a_{\beta\beta}) N = \frac{1}{5}\left(\frac{\omega}{c}\right)^4 a^2\kappa^2 N . \tag{79c}$$

Widzimy więc, że w gazie anizotropowe rozpraszanie światła zależy od liczby N molekuł i ich anizotropii optycznej określonej przez (60). W myśl teorii fluktuacyjnych, chodzi tu o odchylenie w orientacjach anizotropowych molekuł od ich bezładnego rozkładu, czyli o fluktuacje anizotropii i orientacji, prowadzące do powstania anizotropowych obszarów niejednorodności optycznej wywołujących anizotropowe rozpraszanie światła.

Z otrzymanych wyrażeń (72c) i (79) wnosimy, że anizotropowe rozpraszanie światła w cieczach, których molekuły posiadają stałą anizotropową polaryzowalność, wywołane jest fluktuacjami anizotropii optycznej, związanymi ściśle z orientacyjnym (kątowym) oddziaływaniem międzymolekularnym. W gazie fluktuacje anizotropii i orientacji są zupełnie przypadkowe i niezależne od siebie, natomiast w cieczy istnieje między nimi statystyczna zależność, uwarunkowana istnieniem obszarów chwilowego uporządkowania bliskiego zasięgu w położeniach i orientacjach molekuł.

Parametr korelacji kątowych. Posługując się binarną funkcją korelacji $g(\tau_p, \tau_q)$, możemy czynnik anizotropowego rozpraszania (72c) wyrazić następująco (Kielich 1960):

$$S_{\text{aniz}} = \frac{1}{90}\left(\frac{\omega}{c}\right)^4 \{(3a_{\alpha\beta}a_{\alpha\beta} - a_{\alpha\alpha}a_{\beta\beta}) N + a_{\alpha\beta}a_{\gamma\delta}\rho^2 \iint (3c_{\alpha\gamma}^{(pq)} c_{\beta\delta}^{(pq)} - \delta_{\alpha\beta}\delta_{\gamma\delta}) g(\tau_p, \tau_q) d\tau_p d\tau_q\} . \tag{80}$$

Jeśli w szczególności molekuły posiadają symetrię osiową, to otrzymujemy:

$$S_{\text{aniz}}=\frac{1}{5}\left(\frac{\omega}{c}\right)^4 a^2\kappa^2 N(1+J_{\text{K}}), \tag{80a}$$

gdzie

$$J_{\text{K}}=\frac{\rho}{2V}\iint (3\cos^2\theta_{pq}-1)\,g(\tau_p,\tau_q)\,d\tau_p d\tau_q \tag{81}$$

jest całkowym parametrem opisującym kątowe korelacje osiowosymetrycznych molekuł.

W przypadku gazu doskonałego $g(\tau_p,\tau_q)=\frac{1}{\Omega^2}$, wobec tego parametr J_{K} znika:

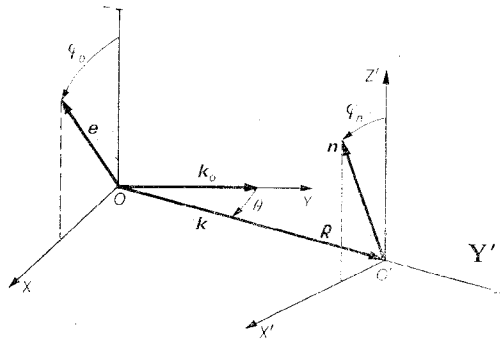
$$J_{\text{K}}=\frac{N}{2\Omega^2}\iint (3\cos^2\theta_{pq}-1)\,d\tau_p d\tau_q=0\,.$$

W cieczach lub gazach rzeczywistych J_{K} jest na ogół różne od zera i może przyjmować wartości zarówno dodatnie jak ujemne. Oznacza to, że zespoły „sprzężonych" ze sobą molekuł, zależnie od ich konfiguracji mogą wzmacniać lub osłabiać anizotropowe rozpraszanie światła.

Parametr J_{K} określony wyrażeniem (81) występuje również w teorii dwójłomności magnetycznej (Kielich 1962).

5. STOPIEŃ DEPOLARYZACJI I STAŁA RAYLEIGHA

Wielkościami mierzonymi w doświadczeniu, charakteryzującymi natężenie światła rozproszonego i stan jego polaryzacji, są: stopień depolaryzacji, natężenie światła rozproszonego w danym kierunku (stała rozpraszania lub współczynnik Rayleigha) oraz całkowita ilość światła rozproszonego we wszystkich kierunkach (współczynnik ekstynkcji



Rys. V.8. Wzajemne zorientowanie układu osi współrzędnych x, y, z związanego z ciałem rozpraszającym względem układu x' y', z' związanego z punktem obserwacji światła rozproszonego

lub zmętnienia). Przy określonych założeniach wynikających z definicji tych wielkości możemy je obliczyć na podstawie (58a) i (59a) oraz (71) - (74).

Niech ze środkiem O ciała rozpraszającego związany będzie układ współrzędnych xyz, zaś z punktem O', w którym badamy światło rozproszone, układ $x'y'z'$. Płaszczyznę

przechodzącą przez wektory k_0 i k, wyznaczające kierunek padania światła pierwotnego i kierunek obserwacji, nazywamy *płaszczyzną obserwacji*. Zakładamy dla prostoty, że płaszczyzna obserwacji jest równoległa do płaszczyzny xy oraz że światło rozproszone jest pod kątem θ do kierunku rozchodzenia się światła padającego (rys. V.8).

Wobec (58a) natężenie symetrycznego rozproszenia światła ma postać:

$$I_n^S = \frac{I_0}{R^2}\{(e\cdot n)^2 S_{iz}(u) + [3+(e\cdot n)^2] S_{aniz}(u)\}, \tag{82}$$

gdzie $I_0 = E^*E/2$ – natężenie światła padającego.

Jeśli światło padające rozchodzi się w kierunku osi y, zaś obserwacji dokonujemy w kierunku osi y', tworzącej kąt θ z osią y, to wówczas jednostkowe e i n, określające drgania w świetle padającym i rozproszonym, dane są przez:

$$e = x\sin\varphi_e + z\cos\varphi_e,$$

$$n = x'\sin\varphi_n + z'\cos\varphi_n,$$

gdzie x, y, z oraz x', y', z' są wektorami jednostkowymi osi odpowiednich układów współrzędnych.

Ponieważ $x\cdot z' = x'\cdot z = 0$, $z\cdot z' = 1$ oraz $x\cdot x' = \cos\theta$, zatem mamy:

$$e\cdot n = \cos\varphi_e\cos\varphi_n + \sin\varphi_e\sin\varphi_n\cos\theta.$$

Dla drgań światła rozproszonego, równoległych do płaszczyzny obserwacji, $\varphi_n = 90°$, czyli $(e\cdot n)^2 = \sin^2\varphi_e\cos^2\theta$, wobec czego równanie (82) daje:

$$I_{||}^R = \frac{I_0}{R^2}\{\sin^2\varphi_e\cos^2\theta\, S_{iz}(u) + (3+\sin^2\varphi_e\cos^2\theta) S_{aniz}(u)\}. \tag{82a}$$

Podobnie dla drgań prostopadłych ($\varphi_n = 0$) otrzymujemy z (82):

$$I_{\perp}^R = \frac{I_0}{R^2}\{\cos^2\varphi_e\, S_{iz}(u) + (3+\cos^2\varphi_e) S_{aniz}(u)\}. \tag{82b}$$

5.1. Stopień depolaryzacji

Stan polaryzacji światła rozproszonego oznacza się przez jego rozkład na drgania prostopadłe i równoległe do płaszczyzny obserwacji za pomocą analizatora. *Stopień depolaryzacji światła* rozproszonego określamy następująco:

$$D = \frac{I_{||}^S}{I_{\perp}^S}. \tag{83}$$

Wielkości $I_{||}^S$ i $I_{\perp}^S$ oznaczają składowe natężenia światła rozproszonego odpowiednio dla drgań równoległych i prostopadłych do płaszczyzny obserwacji.

Podstawiając (82a) i (82b) do definicji (83), otrzymujemy ogólne równanie na stopień depolaryzacji światła rozproszonego pod kątem θ do promienia padającego:

$$D = \frac{\sin^2\varphi_e\cos^2\theta\, S_{iz}(u) + (3+\sin^2\varphi_e\cos^2\theta) S_{aniz}(u)}{\cos^2\varphi_e\, S_{iz}(u) + (3+\cos^2\varphi_e) S_{aniz}(u)}. \tag{83a}$$

Jeśli w liniowo spolaryzowanym świetle padającym wektor elektryczny drga prostopadle do płaszczyzny obserwacji, to jest $\varphi_e=0°$, wówczas równanie (82a) przyjmuje postać:

$$D_\perp=\frac{3S_{\mathrm{aniz}}(u)}{S_{\mathrm{iz}}(u)+4S_{\mathrm{aniz}}(u)}. \tag{83b}$$

Z równania (83a) możemy również obliczyć stopień depolaryzacji dla przypadku, gdy światło padające nie jest spolaryzowane. W tym celu, biorąc pod uwagę jednakowe prawdopodobieństwo wszystkich kierunków wektora e w płaszczyźnie prostopadłej do wektora falowego k_0, uśredniamy $\cos^2\varphi_e$ i $\sin^2\varphi_e$ na wszystkie możliwe wartości kąta φ_e:

$$\langle\cos^2\varphi_e\rangle=\frac{1}{2\pi}\int_0^{2\pi}\cos^2\varphi_e d\varphi_e=\frac{1}{2},\qquad \langle\sin^2\varphi_e\rangle=\frac{1}{2}.$$

Podstawiając te wartości do (83a), otrzymujemy w przypadku naturalnego światła padającego (Kielich 1960):

$$D_n=\frac{\cos^2\theta S_{\mathrm{iz}}(u)+(6+\cos^2\theta)S_{\mathrm{aniz}}(u)}{S_{\mathrm{iz}}(u)+7S_{\mathrm{aniz}}(u)}. \tag{83c}$$

Gdy rozmiary drobin rozpraszających są małe w porównaniu z długością fali świetlnej, wówczas $S_{\mathrm{iz}}(u)$ i $S_{\mathrm{aniz}}(u)$ nie zależą od kąta θ, a zatem przy obserwacji światła rozproszonego w kierunku prostopadłym do światła padającego równanie (83c) sprowadza się do postaci:

$$D_n=\frac{6S_{\mathrm{aniz}}}{S_{\mathrm{iz}}+7S_{\mathrm{aniz}}}. \tag{83d}$$

Z porównania wyrażeń (83b) i (83d) otrzymujemy prosty związek między D_n i $D_\perp$:

$$D_n=\frac{2D_\perp}{1+D_\perp}. \tag{84}$$

Podstawiając do (83d) S_{iz} i S_{aniz} określone wyrażeniem (77b) i (72c), otrzymujemy wzór:

$$D_n=\frac{6a_{\alpha\beta}a_{\gamma\delta}\langle\sum_{p=1}^{N}\sum_{q=1}^{N}(3c_{\alpha\gamma}^{(pq)}c_{\beta\delta}^{(pq)}-\delta_{\alpha\beta}\delta_{\gamma\delta})\rangle}{90a^2N\gamma_R+7a_{\alpha\beta}a_{\gamma\delta}\langle\sum_{p=1}^{N}\sum_{q=1}^{N}(3c_{\alpha\gamma}^{(pq)}c_{\beta\delta}^{(pq)}-\delta_{\alpha\beta}\delta_{\gamma\delta})\rangle}, \tag{85}$$

który stosuje się na ogół do cieczy złożonych z molekuł o dowolnej symetrii i posiadających stałą polaryzowalność optyczną.

Gdy we wzorze (85) zaniedbamy korelacje radialne i kątowe, wówczas otrzymujemy wzór słuszny dla gazu:

$$D_n=\frac{6(3a_{\alpha\beta}a_{\alpha\beta}-a_{\alpha\alpha}a_{\beta\beta})}{90a^2+7(3a_{\alpha\beta}a_{\alpha\beta}-a_{\alpha\alpha}a_{\beta\beta})}. \tag{85a}$$

W przypadku, gdy molekuły cieczy rozpraszającej posiadają symetrię osiową, wzór (85) przyjmuje postać następującą:

$$D_n=\frac{6\kappa^2(1+J_K)}{5(1+G_R)+7\kappa^2(1+J_K)}\,. \tag{85b}$$

Dla gazu doskonałego, $G_R=0$ i $J_K=0$, przeto wzór redukuje się do znanego wzoru Gansa-Cabannesa:

$$D_n=\frac{6\kappa^2}{5+7\kappa^2}\,. \tag{85c}$$

Widzimy, że substancje zbudowane z molekuł kulistych o stałej polaryzowalności nie depolaryzują światła rozproszonego, bowiem dla $\kappa=0$ mamy $D_n=0$.

5.2. Stała rozpraszania Rayleigha

Dodając składowe $I_{||}$ i $I_{\perp}$ określone wyrażeniami (82a) i (82b), otrzymamy następujące wyrażenie na całkowite natężenie światła rozproszonego w danym kierunku:

$$I_c=\frac{I_0}{R^2}\{(1-\sin^2\varphi_e\sin^2\theta)S_{iz}(\boldsymbol{u})+(7-\sin^2\varphi_e\sin^2\theta)S_{aniz}(\boldsymbol{u})\}\,. \tag{86}$$

Zauważmy, że wyrażenie to możemy otrzymać również w inny sposób z równania (82). Mianowicie mamy

$$I_c=2\bar{I}_n\,, \tag{87}$$

gdzie

$$I_n=\frac{1}{2\pi}\int_0^{2\pi} I_n d\varphi_n \tag{88}$$

jest uśrednioną wartością natężenia I_n, określonego przez (82), na wszystkie możliwe kierunki wektora $\boldsymbol{n}$ w płaszczyźnie prostopadłej do kierunku obserwacji światła rozproszonego. W tym przypadku mamy:

$$\langle(\boldsymbol{e}\cdot\boldsymbol{n})^2\rangle=\tfrac{1}{2}(\cos^2\varphi_e+\sin^2\varphi_e\cos^2\theta)=\tfrac{1}{2}(1-\sin^2\varphi_e\sin^2\varphi_e)\,,$$

a zatem wyrażenia (87), (88) i (82) dają wprost (86). Rozważanie to wskazuje wyraźnie na to, że wyrażenie (86) stosuje się do przypadku, gdy obserwacji światła rozproszonego dokonujemy bez analizatora.

Jeśli światło padające jest liniowo spolaryzowane, rozważamy zwykle dwa przypadki, gdy $\varphi_e=0°$ oraz gdy $\varphi_e=90°$, i otrzymujemy odpowiednio z wyrażenia (86):

$$I_c^{\perp}=\frac{I_0}{R^2}\{S_{iz}(\boldsymbol{u})+7S_{aniz}(\boldsymbol{u})\}\,, \tag{86a}$$

$$I_c^{||}=\frac{I_0}{R^2}\{\cos^2\theta S_{iz}(\boldsymbol{u})+(6+\cos^2\theta)S_{aniz}(\boldsymbol{u})\}\,. \tag{86b}$$

W przypadku niespolaryzowanego światła padającego należy w wyrażeniu (86) zastąpić $\sin^2\varphi_e$ przez $\langle\sin^2\varphi_e\rangle=1/2$. Otrzymamy wtedy następujące ogólne wyrażenie na

natężenie światła rozproszonego pod kątem θ względem kierunku padania naturalnego światła:

$$I_c^n(\theta)=\frac{I_0}{R^2}\{(1+\cos^2\theta)S_{iz}(\boldsymbol{u})+(13+\cos^2\theta)S_{aniz}(\boldsymbol{u})\}=\tfrac{1}{2}(I_c^{\parallel}+I_c^{\perp}). \tag{86c}$$

Stałą rozpraszania S_R, zwaną też *współczynnikiem Rayleigha*, definiujemy w ogólności następująco:

$$S_R=\frac{I_c R^2}{IV}, \tag{89}$$

gdzie V jest objętością ośrodka rozpraszającego.

Natężenie makroskopowego pola elektrycznego E, jakie panuje w kulistej próbce o współczynniku załamania światła n, związane jest z natężeniem pola elektrycznego E_0 w próżni następującym wzorem:

$$E=\frac{3}{n^2+2}E_0.$$

Wobec tego związku natężenie pierwotnego światła w ośrodku

$$I=\left(\frac{3}{n^2+2}\right)^2 I_0 \tag{90}$$

i możemy definicję (89) przepisać następująco:

$$S_R=\left(\frac{n^2+2}{3}\right)^2\frac{I_c R^2}{I_0 V}. \tag{89a}$$

Podstawiając tutaj I_c określone przez (86), otrzymujemy ogólne wyrażenie na stałą rozpraszania:

$$S_R(\varphi_e,\theta)=\frac{1}{V}\left(\frac{n^2+2}{3}\right)^2\{(1-\sin^2\varphi_e\sin^2\theta)S_{iz}(\boldsymbol{u})+(7-\sin^2\varphi_e\sin^2\theta)S_{aniz}(\boldsymbol{u})\}. \tag{91}$$

Dla światła padającego spolaryzowanego liniowo, z płaszczyzną drgań wektora elektrycznego prostopadłą do płaszczyzny obserwacji, $\varphi_e=0°$, wyrażenie (91) przyjmuje postać następującą:

$$S_R^{\perp}=\frac{1}{V}\left(\frac{n^2+2}{3}\right)^2\{S_{iz}(\boldsymbol{u})+7S_{aniz}(\boldsymbol{u})\}. \tag{91a}$$

Widzimy, że w tym przypadku stała rozpraszania nie zależy bezpośrednio od kąta rozpraszania θ.

Gdy światło padające jest niespolaryzowane, wówczas wyrażenie (91) daje (Kielich 1960):

$$S_R=\frac{1}{2V}\left(\frac{n^2+2}{3}\right)^2\{(1+\cos^2\theta)S_{iz}(\boldsymbol{u})+(13+\cos^2\theta)S_{aniz}(\boldsymbol{u})\}. \tag{91b}$$

Przy obserwacji światła rozproszonego pod kątem prostym do kierunku niespolaryzowanej wiązki pierwotnej otrzymujemy

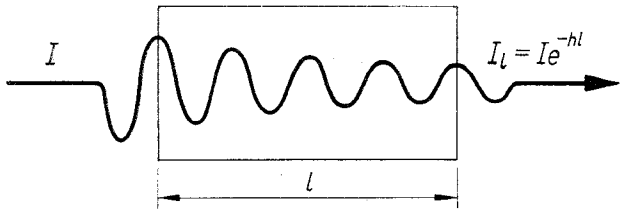
$$S_R = S_R(90°) = \frac{1}{2V}\left(\frac{n^2+2}{3}\right)^2 (S_{iz} + 13S_{aniz}). \tag{91c}$$

5.3. Współczynnik ekstynkcji

Wiązka fali świetlnej, przechodząc przez ośrodek materialny, ulega w wyniku rozpraszania światła osłabieniu (osłabienia w wyniku absorpcji nie rozważamy). Mianowicie, jej natężenie I po przejściu przez warstwę ośrodka o grubości l maleje według prawa Lamberta (rys. V.9):

$$I_l = Ie^{-hl}. \tag{92}$$

W prawie tym współczynnik h określa osłabienie wiązki światła pierwotnego wynikłe z rozpraszania światła i nazywa się *współczynnikiem ekstynkcji* lub *mętności ośrodka.*



Rys. V.9. Prawo osłabienia natężenia wiązki świetlnej przechodzącej przez ośrodek rozpraszający

Współczynnik mętności ośrodka oblicza się jako stosunek całkowitego natężenia światła rozproszonego we wszystkich kierunkach do natężenia wiązki pierwotnej. Całkowite natężenie światła rozproszonego otrzymamy, całkując I_c po powierzchni kuli o promieniu R, wobec czego

$$h = \frac{R^2}{IV}\int_0^{\pi}\int_0^{2\pi} I_c \sin\theta\, d\theta\, d\varphi_e. \tag{93}$$

Uwzględniając definicję (89) mamy:

$$h = \int_0^{\pi}\int_0^{2\pi} S_R(\varphi_e, \theta)\sin\theta\, d\theta\, d\varphi_e, \tag{93a}$$

a stąd wobec (91) otrzymujemy ogólny wzór na współczynnik mętności (Kielich 1960):

$$h = \frac{\pi}{V}\left(\frac{n^2+2}{3}\right)^2 \int_0^{\pi} \{(1+\cos^2\theta)S_{iz}(\boldsymbol{u}) + (13+\cos^2\theta)S_{aniz}(\boldsymbol{u})\}\sin\theta\, d\theta.$$

Dla małych drobin rozpraszających, w nieobecności interferencji wewnętrznej, scałkowanie (93b) po θ daje na współczynnik ekstynkcji wzór następujący:

$$h = \frac{8\pi}{3V}\left(\frac{n^2+2}{3}\right)^2 (S_{iz} + 10S_{aniz}). \tag{93c}$$

5.4. Wielkości S_R i h dla przypadków szczególnych

Podstawiając do wyrażeń (91c) i (93c) czynniki molekularne (77b) i (72c), otrzymujemy dla gazów i cieczy zbudowanych z molekuł anizotropowych o dowolnej symetrii następujące wzory:

$$S_R=\frac{4\pi^4(n^2+2)^2}{405\lambda^4 V}\{90a^2N\gamma_R+13a_{\alpha\beta}a_{\gamma\delta}\langle\sum_{p=1}^{N}\sum_{q=1}^{N}(3c_{\alpha\gamma}^{(pq)}c_{\beta\delta}^{(pq)}-\delta_{\alpha\beta}\delta_{\gamma\delta})\rangle\}, \tag{94}$$

$$h=\frac{128\pi^5(n^2+2)^2}{243\lambda^4 V}\{9a^2N\gamma_R+a_{\alpha\beta}a_{\gamma\delta}\langle\sum_{p=1}^{N}\sum_{q=1}^{N}(3c_{\alpha\gamma}^{(pq)}c_{\beta\delta}^{(pq)}-\delta_{\alpha\beta}\delta_{\gamma\delta})\rangle\}. \tag{95}$$

Korzystając z równania Lorentza-Lorenza (5) otrzymujemy stąd dla molekuł o symetrii osiowej:

$$S_R=\frac{\pi^2(n^2-1)^2}{10\lambda^4\rho}\{5(1+G_R)+13\kappa^2(1+J_K)\}, \tag{94a}$$

$$h=\frac{8\pi^3(n^2-1)^2}{3\lambda^4\rho}\{5(1+G_R)+2\kappa^2(1+J_K)\}, \tag{95a}$$

gdzie parametr korelacji kątowych J_K określony jest przez (81).

Wzory te różnią się od wzorów Kinga-Rocarda (1928) tylko w części anizotropowej, występującym w nich parametrem korelacji kątowych J_K. Dla drobin kulistych, izotropowo polaryzowalnych ($\kappa=0$), przechodzą one we wzory Smoluchowskiego-Einsteina-Rocarda:

$$S_R=\frac{\pi^2(n^2-1)^2}{2\lambda^4}kT\beta_T, \tag{94b}$$

$$h=\frac{8\pi^3(n^2-1)^2}{3\lambda^4}kT\beta_T. \tag{95b}$$

Jeśli substancją rozpraszającą jest gaz doskonały, to wyrażenia (94a) i (95a) redukują się do wzorów Borna-Cabannesa:

$$S_R=\frac{\pi^2(n^2-1)^2}{10\lambda^4\rho}(5+13\kappa^2), \tag{94c}$$

$$h=\frac{8\pi^3(n^2-1)^2}{3\lambda^4\rho}(1+2\kappa^2), \tag{95c}$$

zaś (94b) i (95b) do znanych wzorów Rayleigha:

$$S_R=\frac{2\pi^2}{\lambda^4\rho}(n-1)^2, \tag{94d}$$

$$h=\frac{32\pi^3}{3\lambda^4\rho}(n-1)^2. \tag{95d}$$

5.5. Związki między wielkościami D, S_R i h

Z otrzymanych wzorów dla D, S_R i h widzimy, że obliczenie tych wielkości dla konkretnej cieczy wymaga znajomości, oprócz stałych określających właściwości izolowanych drobin, również wielkości opisujących radialne i kątowe korelacje międzymolekularne. Ponieważ wymienione parametry molekularne nie są na ogół znane, przeto najczęściej obliczamy D, S_R i h ze związków zawierających tylko wielkości dostępne doświadczeniu.

Z wyrażenia (83c) otrzymujemy następujący stosunek:

$$\frac{S_{aniz}(u)}{S_{iz}(u)}=\frac{D_n(\theta)-\cos^2\theta}{6-7D_n(\theta)+\cos^2\theta}, \tag{96}$$

który określa anizotropię optyczną ośrodka rozpraszającego.

Wstawiając (96) do (91b), możemy stałą rozpraszania $S_R(\theta)$ napisać w jednej z postaci:

$$S_R(\theta)=\frac{1}{2V}\left(\frac{n^2+2}{3}\right)^2\frac{\{6+6D_n(\theta)\}\sin^2\theta}{\{6-7D_n(\theta)\}+\cos^2\theta}S_{iz}(u) \tag{97}$$

$$S_R(\theta)=\frac{1}{2V}\left(\frac{n^2+2}{3}\right)^2\frac{\{6+6D_n(\theta)\}\sin^2\theta}{D_n(\theta)-\cos^2\theta}S_{aniz}(u). \tag{98}$$

Jeśli światło rozproszone obserwujemy pod kątem prostym do wiązki naturalnego światła padającego, to w przypadku ośrodka zbudowanego z małych molekuł rozpraszających otrzymujemy następujące związki:

$$\frac{S_{aniz}}{S_{iz}}=\frac{D_n}{6-7D_n}, \tag{96a}$$

$$S_R=\frac{1}{2V}\left(\frac{n^2+2}{3}\right)^2\frac{6+6D_n}{6-7D_n}S_{iz}, \tag{97a}$$

$$S_R=\frac{1}{2V}\left(\frac{n^2+2}{3}\right)^2\frac{6+6D_n}{D_n}S_{aniz}. \tag{98a}$$

Wyrażenia te dają ostatecznie następujące związki ogólne:

$$D_n(\theta)=D_n\left\{1+\frac{1-D_n}{D_n}\cos^2\theta\right\}, \tag{99}$$

$$S_R(\theta)=S_R\left\{1+\frac{1-D_n}{1+D_n}\cos^2\theta\right\}. \tag{100}$$

$$h=\frac{8\pi}{3}\frac{2+D_n}{1+D_n}S_R, \tag{101}$$

które są słuszne dla izotropowego ośrodka rozpraszającego o dowolnej gęstości i strukturze molekularnej. Analogiczne związki otrzymał Cabannes (1929) dla przypadku rozpraszania światła przez izolowane molekuły.

Gdy czynnik izotropowego rozpraszania S_{iz} jest dany przez (77b), wtedy wobec równania Lorentza-Lorenza (5) możemy napisać:

$$S_{iz}=\frac{9V}{(4\pi)^2}\left(\frac{\omega}{c}\right)^4\left(\frac{n^2-1}{n^2+2}\right)^2 kT\beta_T, \tag{77c}$$

wobec czego otrzymujemy z (97a) i (101) wzory Cabannesa-Kinga-Rocarda:

$$S_R=\frac{\pi^2(n^2-1)^2}{2\lambda^4}\frac{6+6D_n}{6-7D_n}kT\beta_T, \tag{97b}$$

$$h=\frac{8\pi^3(n^2-1)^2}{3\lambda^4}\frac{6+3D_n}{6-7D_n}kT\beta_T, \tag{101a}$$

które nie zawierają żadnych wielkości molekularnych i dają się bezpośrednio sprawdzić w doświadczeniu.

Stałe Rayleigha rozproszenia izotropowego oraz anizotropowego obliczamy ze wzorów:

$$S_R^{iz}=\frac{6-7D_n}{6+6D_n}S_R, \tag{102a}$$

$$S_R^{aniz}=\frac{13D_n}{6+6D_n}S_R, \tag{102b}$$

które wynikają bezpośrednio z relacji (97a) i (98a).

6. ANIZOTROPOWE ROZPRASZANIE ŚWIATŁA NA FLUKTUACJACH PÓL MOLEKULARNYCH

Widzieliśmy, że w płynach zgęszczonych występuje zarówno izotropowe jak też anizotropowe rozpraszanie światła. Mikroskopowy mechanizm obu typów rozpraszania światła jest zasadniczo różny. Izotropowe rozpraszanie światła, określone przez stałą (71), wywołane jest głównie fluktuacjami gęstości, przy czym ma ono charakter powszechny, występuje we wszelkich substancjach. Anizotropowe rozpraszanie światła, określone stałą (72), związane jest z asymetryczną budową molekuł albo z fluktuacjami statystycznymi pól molekularnych. W ten sposób badania anizotropowego rozpraszania mają duże znaczenie, gdyż odzwierciedlają nie tylko budowę molekuł, ale przede wszystkim mikroskopową strukturę ośrodka rozpraszającego.

W dotychczasowej dyskusji stałej anizotropowego rozpraszania (72) przyjmowaliśmy dla prostoty, że molekuły rozpraszające podlegają liniowej polaryzacji (76) w polu elektrycznym fali świetlnej E_0. Jednakże w ośrodku zgęszczonym oprócz pola E_0 istnieje również pole molekularne $F^{(p)}$, powodujące dodatkową polaryzację p-tej molekuły zgodnie z równaniem:

$$d_i^{(p)}=a_{ij}^{(p)}(E_{0j}+F_j^{(p)}). \tag{103}$$

Podstawiając ten indukowany moment dipolowy do definicji tensora dewiacji polaryzowalności (73), otrzymujemy:

$$D_{ij}^{(p)} = D_{ij}^{(p)}(0) + \frac{1}{2}\left\{a_{ik}^{(p)} \frac{\partial F_k^{(p)}}{\partial E_{0j}} + a_{jk}^{(p)} \frac{\partial F_k^{(p)}}{\partial E_{0i}}\right\} - \frac{1}{3}\delta_{ij}\left\{a_{kl}^{(p)} \frac{\partial F_l^{(p)}}{\partial E_{0k}}\right\}, \tag{104}$$

gdzie

$$D_{ij}^{(p)}(0) = a_{ij}^{(p)} - a_p \delta_{ij} \tag{105}$$

jest dewiatorem polaryzowalności izolowanej molekuły w nieobecności pól molekularnych.

Widoczne jest teraz, że jeśli dewiator (105) podstawimy do ogólnego równania (72), otrzymamy stałą rozpraszania anizotropowego (72a), którą dyskutowaliśmy poprzednio w punkcie 4. Obecnie uwzględnimy w tensorze dewiacji (104) dalsze człony związane z polem molekularnym, którego fluktuacje powodują dodatkowe rozpraszanie światła o charakterze kolektywnym.

6.1. Fluktuacje translacyjne

Rozważmy najpierw ciecz atomową lub ciecz zbudowaną z molekuł posiadających liniową polaryzowalność o charakterze izotropowym, to jest kiedy zachodzi relacja:

$$a_{ij}^{(p)} = a_p \delta_{ij}. \tag{106}$$

Widzimy, że w tym prostym przypadku dewiator izolowanej molekuły (105) znika, wobec czego zapisujemy (104) następująco:

$$D_{ij}^{(p)} = a_p \left\{\frac{\partial F_i^{(p)}}{\partial E_{0j}} - \frac{1}{3}\delta_{ij} \frac{\partial F_k^{(p)}}{\partial E_{0k}}\right\}, \tag{104a}$$

co można również napisać w postaci fluktuacji zmian pola molekularnego:

$$D_{ij}^{(p)} = a_p \Delta\left(\frac{\partial F_i^{(p)}}{\partial E_{0j}}\right). \tag{104b}$$

Otrzymaliśmy ciekawy wynik orzekający, że w przypadku atomów lub molekuł izotropowo polaryzowalnych tensor dewiacji polaryzowalności istnieje tylko wtedy, gdy w cieczy mają miejsce fluktuacje pól molekularnych. Skoro więc tensor dewiacji jest różny od zera, to również stała anizotropowego rozpraszania (72) będzie różna od zera, przyjmując postać prostą (Kielich 1960):

$$S_{\text{aniz}} = \frac{1}{30}\left(\frac{\omega}{c}\right)^4 \left\langle \sum_{p=1}^{N} \sum_{q=1}^{N} a_p a_q \Delta\left(\frac{\partial F_i^{(p)}}{\partial E_{0j}}\right) \Delta\left(\frac{\partial F_i^{(q)}}{\partial E_{0j}}\right)^* \right\rangle. \tag{107}$$

A więc w cieczach atomowych lub złożonych z molekuł izotropowych fluktuacje pól molekularnych powodują rozpraszanie światła o charakterze anizotropowym.

Na podstawie rozwinięcia Kirkwooda-Yvona (34) otrzymujemy w pierwszym przybliżeniu:

$$D_{ij}^{(p)} = -a_p \sum_{r=1}^{N} a_r T_{ij}^{(pr)}, \tag{104c}$$

wobec czego nadajemy stałej (107) postać:

$$S_{\text{aniz}} = \frac{1}{30}\left(\frac{\omega}{c}\right)^4 \langle \sum_{pqrs}^{N} a_p a_q a_r a_s T_{ij}^{(pr)} T_{ij}^{(qs)} \rangle . \tag{107a}$$

Dwójkowe korelacje radialne. Zgodnie z definicją tensora oddziaływania dipolowego (37) wyrażenie (107a) znika w nieobecności korelacji molekularnych ($p=q=r=s$). Aby otrzymać wynik niezerowy, wystarczy przyjąć w (107a) oddziaływania dwójkowe. Mamy dwie możliwości, jedną dla $p=q\neq r=s$ oraz drugą dla $p=s\neq r=q$, które dają równoważne przyczynki (ponieważ molekuła p polaryzuje molekułę q w taki sam sposób, jak molekuła q polaryzuje molekułę p). W ten sposób otrzymujemy z (107a) w przybliżeniu dwójkowych korelacji radialnych (Kielich 1960, 1962):

$$S_{\text{aniz}}^{(2)} = \frac{2}{5}\left(\frac{\omega}{c}\right)^4 a^4 N \langle r_{pq}^{-6} \rangle \tag{108}$$

gdzie $\langle r_{pq}^{-6} \rangle$ jest określone przez (41).

Aby wystąpiło anizotropowe rozpraszanie w cieczy atomowej, wystarczą dwójkowe korelacje radialne, które powodują powstanie chwilowych zespołów atomowych zachowujących się jak anizotropowe centra rozpraszające. Podobny rezultat można otrzymać, jeśli zamiast fluktuacjami translacyjnymi, posłużymy się modelem polaryzowalności atomowej Silbersteina (1917), (Thibeau 1970) lub modelem zderzeń atomowych (McTague 1969, 1971).

Trójkowe korelacje radialne. Wyrażenie (107a) zawiera nie tylko dyskutowane korelacje dwójkowe, ale również trójkowe i czwórkowe. Dla korelacji trójkowych otrzymujemy przyczynki niezerowe w czterech przypadkach, kiedy: $p=q\neq r\neq s$, $p=s\neq r\neq q$, $r=q\neq p\neq s$, $r=s\neq q\neq p$, wobec czego otrzymujemy ostatecznie:

$$S_{\text{aniz}}^{(3)} = \frac{2}{5}\left(\frac{\omega}{c}\right)^4 a^4 N \{\langle r_{pq}^{-3} r_{qs}^{-3} \rangle + \langle r_{pq}^{-3} r_{sp}^{-3} \rangle\}, \tag{109}$$

gdzie parametry trójkowych korelacji radialnych określone są przez (42).

Jak widać z postaci (42a) oraz rysunku V.4, parametr $\langle r_{pq}^{-3} r_{qs}^{-3} \rangle$ może przyjmować wartości ujemne lub dodatnie zależnie od kąta zawartego między wektorami $\boldsymbol{r}_{pq}$ oraz $\boldsymbol{r}_{qs}$, czyli zależnie od modelu oddziaływania między trzema atomami. W ten sposób przyczynek (109) pochodzący od trójkowych korelacji powiększa lub pomniejsza anizotropowe rozpraszanie światła wywołane dwójkowymi korelacjami (108). Jeśli 3 atomy mają tendencję do tworzenia zespołu asymetrycznego (wektory $\boldsymbol{r}_{pq}$ i $\boldsymbol{r}_{qs}$ są niemal równoległe, tworząc kąt zawarty między 0° a 54°, lub antyrównoległe, tworząc kąt zawarty między 125° a 180°), wtedy parametr (42) jest dodatni, powiększając anizotropowe rozpraszanie.

W przypadku tworzenia się zespołów trójkowych prawie symetrycznych (wektory $\boldsymbol{r}_{pq}$ i $\boldsymbol{r}_{qs}$ są prostopadłe lub tworzą kąt zawarty między 54° a 125°) parametr (42) jest ujemny, pomniejszając anizotropowe rozpraszanie światła. Oczywiście ze wzrostem gęstości struktura najbliższego sąsiedztwa cieczy atomowej staje się raczej coraz bardziej symetryczna (w grę wchodzą nie tylko korelacje trójkowe, ale wieloatomowe), powodując malenie anizotropowego rozpraszania światła. Wniosek taki potwierdzają pomiary depolaryzacji światła rozproszonego w gazach atomowych pod wysokim ciśnieniem (Thibeau 1970, McTague 1971).

6.2. Fluktuacje translacyjno-orientacyjne

Dla molekuł anizotropowych pole molekularne dane jest rozwinięciem (87) rozdz. V, wobec czego mamy:

$$\frac{\partial F_i^{(p)}}{\partial E_{0j}} = -\sum_{q=1}^{N} T_{ik}^{(pq)} a_{kj}^{(q)} + \sum_{q=1}^{N}\sum_{r=1}^{N} T_{ik}^{(pq)} a_{kl}^{(q)} T_{lm}^{(qr)} a_{mj}^{(r)} \ldots \tag{110}$$

Podstawiając do (104) pierwsze przybliżenie tego rozwinięcia, otrzymujemy dewiator polaryzowalności molekuły zanurzonej w ośrodku:

$$D_{ij}^{(p)} = D_{ij}^{(p)}(0) - \tfrac{1}{2}\sum_{r=1}^{N}\{a_{ik}^{(p)} a_{lj}^{(r)} + a_{jk}^{(p)} a_{li}^{(r)}\} T_{kl}^{(pr)} + \tfrac{1}{3}\delta_{ij}\sum_{r=1}^{N} a_{kl}^{(p)} T_{lm}^{(pr)} a_{mk}^{(r)}. \tag{111}$$

Jak widzieliśmy poprzednio, uwzględnienie niezerowego przybliżenia tensora dewiacji (111) prowadzi do rozpraszania światła wywołanego anizotropią polaryzowalności molekuł oraz ich kątowego oddziaływania (wzory (72a) i (72c)). Dla atomów $D_{ij}(0)$ znika i wtedy pierwsze przybliżenie (111) jest różne od zera (104c) dając wobec (72) wynik (107a) określający anizotropowe rozpraszanie światła wywołane fluktuacjami translatacyjnymi.

Obecnie rozważymy rozpraszanie dla molekuł anizotropowych w przybliżeniu dewiatora (111), kiedy nakładają się fluktuacje translacyjne na fluktuacje orientacji molekuł. Aby uprościć obliczenia przyjmiemy, że molekuły posiadają symetrię osiową z tensorem polaryzowalności postaci (48), kiedy na podstawie (72) i (111) otrzymujemy w przybliżeniu dwójkowych korelacji (Kielich, Lalanne 1972):

$$S_{\text{aniz}} = \frac{1}{5}\left(\frac{\omega}{c}\right)^4 a^2\kappa^2 N\left\{1 + J_{\text{K}} + 4a\left[\frac{1-\kappa}{\kappa} J_{\text{RK}} + 3(1+\kappa) K_{\text{RK}}\right]\right\}, \tag{112}$$

gdzie wprowadziliśmy parametry korelacji radialno-kątowych;

$$J_{\text{RK}} = \frac{\rho}{4V}\iint (3\cos^2\theta_p + 3\cos^2\theta_q - 2) r_{pq}^{-3} g^{(2)}(\tau_p, \tau_q)\, d\tau_p\, d\tau_q, \tag{113}$$

$$K_{\text{RK}} = \frac{\rho}{2V}\iint (3\cos\theta_{pq}\cos\theta_p\cos\theta_q - \cos^2\theta_{pq}) r_{pq}^{-3} g^{(2)}(\tau_p, \tau_q)\, d\tau_p\, d\tau_q. \tag{114}$$

Tutaj θ_p i θ_q są kątami, jakie osie symetrii $\boldsymbol{k}_p$ i $\boldsymbol{k}_q$ molekuł p oraz q tworzą z wektorem $\boldsymbol{r}_{pq}$.

W równaniu (112) parametr kątowych korelacji J_K określony jest przez (81). Dwa nowe parametry (113) i (114) wynikają z równoczesnego sprzężenia między korelacjami radialnymi związanymi z fluktuacjami translacyjnymi i kątowymi korelacjami molekuł.

Zależne od modelu wzajemnego oddziaływania między molekułami parametry (81), (113) i (114) przyjmują wartości dodatnie lub ujemne. Według Prinsa (1957) mamy dwa krańcowe modele struktury bliskiego sąsiedztwa w cieczy:

a) *paratropizm*, kiedy molekuły ustawiają się w równoległe pary, dla których parametry J_K, J_{RK} i K_{RK} są dodatnie,

b) *diatropizm*, kiedy wzajemna konfiguracja molekuł jest prostopadła, dla której parametry J_K, J_{RK} i K_{RK} są ujemne.

6.3. Rola rozmiarów i kształtu molekuł

W punkcie 2.1 dyskutowaliśmy refrakcję molekularną cieczy z uwzględnieniem rozmiarów i kształtu molekuł. Wprowadziliśmy tam główne polaryzowalności efektywne określone w ogólności wzorem (32). Przy użyciu tych polaryzowalności stałe izotropowego i anizotropowego rozpraszania światła (71) i (72) przyjmują postać nadającą się do bezpośrednich numerycznych obliczeń (Kielich i Pieczyńska 1970, Burnham 1975):

$$S_{iz}^{*}=\left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)^4\left(\frac{a_1^{*}+a_2^{*}+a_3^{*}}{3}\right)^2 N\gamma_R, \tag{115}$$

$$S_{aniz}^{*}=\frac{N}{90}\left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)^4\{(a_1^{*}-a_2^{*})^2+(a_2^{*}-a_3^{*})^2+(a_3^{*}-a_1^{*})^2\}, \tag{116}$$

przy czym związek między tymi stałymi zdefiniowanymi przez (71) i (72) jest następujący:

$$\begin{aligned} S_{iz}^{*}&=\left(\frac{n^2+2}{3}\right)^2 S_{iz},\\ S_{aniz}^{*}&=\left(\frac{n^2+2}{3}\right)^2 S_{aniz}. \end{aligned} \tag{117}$$

Za pomocą tych stałych możemy obliczyć współczynnik Rayleigha:

$$S_R=\frac{1}{2\bar{V}}(S_{iz}^{*}+13S_{aniz}^{*}) \tag{118}$$

oraz współczynnik depolaryzacji światła rozproszonego:

$$D_n=\frac{6S_{aniz}^{*}}{S_{iz}^{*}+7S_{aniz}^{*}}. \tag{119}$$

Wartości doświadczalne S_R oraz D_n zestawione są dla kilku cieczy w tablicy V.6, natomiast obliczone teoretycznie na podstawie wzorów (115) - (119) i (32) zestawione są w tablicy V.7. Widzimy, że żaden z modeli pola lokalnego nie daje dobrej zgodności

Wartości stałej Rayleigha S_R i współczynnika depolaryzacji D_n światła rozproszonego w cieczach molekularnych

Ciecz	ρ 10^{-21} cm^{-3}	n $\lambda = 5460$ Å	β_T 10^{12} cm^2·dyna^{-1}	D_n	S_R^{iz} 10^6 cm^{-1}	S_R^{aniz} 10^6 cm^{-1}	S_R 10^6 cm^{-1}
1	2	3	4	5	6	7	8
CS_2	9,997	1,634 [1]	94 [1]	0,65 [1] 0,669 [2] 0,68 [3] 0,62 [4] 0,651 [13] 0,64 [14]	12,0 [1] 13,1 [8] 12,3 [11] 13,23 [14]	71,9 [1] 72,9 [8] 71,6 [11] 72,37 [14]	83,9 [1] 84,6 [5] 86 [8] 85,6 [14]
C_6H_6	6,736	1,503 [1]	95 [1]	0,42 [1] 0,438 [2] 0,40 - 0,42 [3] 0,428 [4] 0,41 [5] 0,415 [12] 0,423 [13]	5,9 [1] 6,03 [5] 5,67 [11]	9,9 [1] 10,27 [5] 10,13 [11]	15,8 [1] 16,3 [5] 15,4 [10] 16,1 [8] 16,1 [12]
C_3H_6O	8,202	1,359 [10]	125 [10]	0,208 [10] 0,231 [10] 0,236 [10] 0,163 [13]	2,14 [11]	1,46 [11]	3,6 [7]
C_7H_8	5,649	1,499 [1]	92 [1]	0,48 [1] 0,528 [2] 0,43 - 0,49 [3] 0,51 [4]	5,23 [1] 5,47 [11]	13,17 [1] 12,93 [11]	18,4 [1] 17,2 [10] 19,3 [10]
$CHCl_3$	7,510	1,446 [9]	87 [9]	0,204 [2] 0,22 [6] 0,225 [12] 0,215 [13]	4,36 [6] 4,36 [11]	2,80 [6] 2,82 [11]	7,16 [6] 7,45 [12]

cd. tabl. V.6

1	2	3	4	5	6	7	8
C_6H_5Cl	5,902	1,521 [10]	75 [10]	0,58 [4] 0,60 [10] 0,575 [10]	4,22 [11]	16,38 [11]	20,6 [7]
$C_6H_5NO_2$	5,887	1,560 [1]	49 [1]	0,74 [4] 0,652 [10] 0,68 [10] 0,753 [13]	5,1 [1] 8,09 [11]	60,7 [1] 62,14 [11]	65,8 [1]
C_6H_5Br	5,704	1,560 [10]	65 [10]	0,57 [4] 0,65 [10]			
C_5H_5N	7,486	1,509 [10]	48 [10]	0,46 [10] 0,455 [12]	4,51 [11]	9,69 [11]	14,2 [7] 21,85 [12]

[1] D. J. Coumou, E. L. Macker, T. Hijmans, Trans. Faraday Soc., 1964, **60**, 1539, 2244.
[2] R. C. C. Leite, R. S. Moore, S. P. S. Porto, J. Chem. Phys., 1964, **40**, 3741.
[3] J. P. Kratohvil, G. J. Deželić, M. Kerker, F. Matijević, J. Polymer, Sci., 1962, 57, 59.
[4] G. Weill, Ann. Phys. 1961, **6**, 1063.
[5] M. Giurgea, L. Ghita, C. Ghita, Rev. Phys., 1962, 7, 5.
[6] M. Giurgea, C. Ghita, L. Ghita, Studii Cerc. Fizica, 1962, **3**, 455.
[7] I. L. Fabielinskij *Molekularnoye rasseyaniye sveta*, Izd. Nauka, Moskwa 1965.
[8] Gj. Deželić, J. Vavra, Croat. Chem. Acta, 1966, **38**, 35.
[9] M. W. Wolkensztejn *Molekularnaya optika*, Gostekhizdat, Moskwa 1951.
[10] *Landolt – Börnstein Tabellen*, Band II, Teil 8, Springer, Berlin 1951.
[11] Wartości obliczone ze wzorów (102).
[12] R. L. Schmidt, J. Coll. Interface Sci., 1968, **27**, 516.
[13] M. S. Malmberg, E. R. Lippincott, J. Coll. Interface Sci., 1968, **27**, 591.
[14] C. Ghita, Rev. Roumaine Chim., 1968, **13**, 1019.

Tablica V.7.

Wartości obliczone S_R i D_n dla poszczególnych modeli pola lokalnego (S. Kielich, J. Pieczyńska 1970)

Ciecz	Lorentza kulisty		Lorentza elipsoidalny		Onsagera		Scholtego	
	S_R $10^6\,cm^{-1}$	$D_n\cdot10^2$	S_R $10^6\,cm^{-1}$	$D_n\cdot10^2$	S_R $10^6\,cm^{-1}$	$D_n\cdot10^2$	S_R $10^6\,cm^{-1}$	$D_n\cdot10^2$
CS_2	66,53	71,9	36,23	64,2	55,31	73,2	33,70	67,8
C_6H_6	15,50	57,0	7,68	38,2	12,61	57,6	7,02	42,4
C_3H_6O	3,75	27,9	2,84	17,6	3,34	28,4	2,59	18,6
C_7H_8	18,74	62,2	9,64	47,0	15,34	62,9	8,89	50,9
$CHCl_3$	4,13	27,3	2,67	9,5	3,40	27,8	2,34	12,4
C_6H_5Cl	19,74	64,9	8,42	46,1	16,01	65,6	7,88	50,7
$C_6H_5NO_2$	26,56	73,4	9,82	58,2	21,18	73,9	9,53	62,7
C_6H_5Br	15,50	61,5	5,50	32,9	12,30	62,5	5,39	41,4
C_5H_5N	14,07	67,6	8,33	58,3	11,50	68,3	7,55	61,2

z doświadczeniem; szczególnie duże rozbieżności mają miejsce dla współczynnika Rayleigha S_R. Zresztą nie należało oczekiwać zadowalającej zgodności chociażby dlatego, że wzory (115) - (119) nie uwzględniają molekularnych korelacji radialnych ani kątowych, które odgrywają ważną rolę w stanach zgęszczonych.

6.4. Określenie korelacji kątowych

Badania anizotropowego rozpraszania światła pozwalają określić wartość liczbową parametru korelacji kątowych J_K, który określony jest wzorem (81). Mamy dwa sposoby wyznaczenia J_K, jeden z pomiaru składowej anizotropowego rozpraszania światła, zaś drugi z pomiaru depolaryzacji światła rozproszonego. Pierwszy z tych sposobów został rozpracowany w Bordeaux (Bothorel 1968, Lalanne 1969) i polega na pomiarze horyzontalnej składowej światła rozproszonego przy wertykalnie spolaryzowanym świetle padającym (rys. V.10):

$$H_v = 3S_{aniz}\left(\frac{n^2+2}{3}\right)^2 I_v. \tag{120}$$

Podstawiając tutaj (80a), otrzymujemy wzór:

$$H_v = \frac{3}{5}\left(\frac{\omega}{c}\right)^4\left(\frac{n^2+2}{3}\right)^2 a^2\kappa^2 N(1+J_K)I_v, \tag{121}$$

z którego możemy wyznaczyć wartość J_K, jeśli znamy z pomiaru H_v oraz anizotropię optyczną molekuły (60b).

Z wzoru (83d) na depolaryzację światła rozproszonego otrzymujemy:

$$S_{aniz} = \frac{S_{iz}D_n}{6-7D_n}. \tag{122}$$

Tablica V.8

Wartości parametru korelacji kątowych J_K wyznaczone z badań rozpraszania światła w cieczach $\lambda = 5460$ Å

Ciecz	κ^2 10^{48} cm^6	ρ 10^{21} cm^{-3}	β_T 10^{12} dyn/cm^2	D_n	S_R^{iz} 10^6 cm^{-1}	J_K wyznaczone ze wzoru:	
						(123a)	(123)
Dwutlenek węgla	92,16	9,99	94	0,64	12	−0,40	0,14
Chloroform	5,43	7,51	87	0,20	4,36	−0,36	0,26
Aceton	5,20	8,21	125	0,21	2,14	−0,33	−0,26
Benzen	35,52	6,74	95	0,42	5,9	−0,52	−0,16
Toluen	54,35	5,65	92	0,48	5,23	−0,53	−0,92
Chlorobenzen	54,63	5,92	75	0,58	4,2	−0,34	−0,90
Nitrobenzen	74,92	5,89	49	0,74	5,10	+0,04	1,55

Tablica V.9

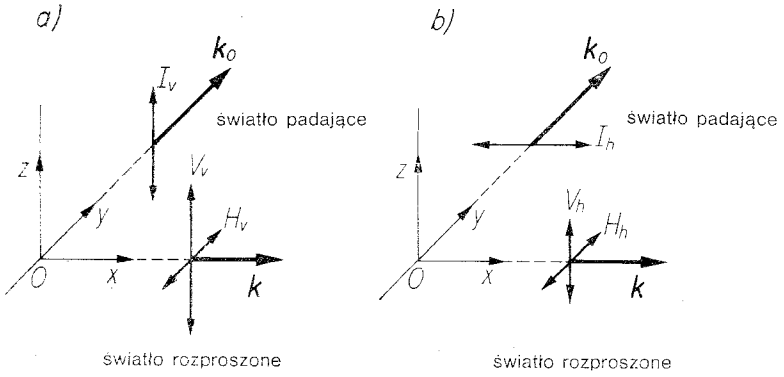
Wartości parametru korelacji kątowych dla benzenu wyznaczone różnymi metodami

J_K	Metoda	Autor
−0,38	Zjawisko Cottona-Moutona	Kielich (1958)
−0,18	Zjawisko Cottona-Moutona	Kielich, Surma (1962)
−0,48	Rozpraszanie światła	Kielich (1958, 1962)
−0,52	Rozpraszanie światła	Kasprowicz (1968)
−0,24	Rozpraszanie światła	Lalanne (1969)
−0,19	Rozpraszanie światła	Lucas, Jackson (1971) Wróż (1974)
−0,22	Optyczna dwójłomność	Kielich, Lalanne (1972)
−0,43	Zjawisko Kerra	Kielich (1958)
−0,47	Zjawisko Kerra i rozpraszanie światła	Deželić (1966, 1970)

Tablica V.10

Wartości parametru korelacji kątowych dla nitrobenzenu wyznaczone różnymi metodami

J_K	Metoda	Autor
0,75	Zjawisko Cottona-Moutona	Piekara (1950)
1,25	Zjawisko Cottona-Moutona	Kielich, Surma (1962)
0,56	Rozpraszanie światła	Kielich (1958)
1,20	Rozpraszanie światła	Fechner (1969)
1,27	Rozpraszanie światła	Lucas, Jackson (1971)
1,13	Optyczna dwójłomność	Kielich, Lalanne, Martin (1972)



Rys. V.10. Składowe natężenia światła rozproszonego
Światło padające rozchodzi się w kierunku osi y i jest liniowo spolaryzowane z drganiami wektora elektrycznego prostopadłymi (wertykalnymi I_v) lub równoległymi (horyzontalnymi I_h) do płaszczyzny obserwacji xy (płaszczyzny wyznaczonej przez wektory falowe $\boldsymbol{k}_0$ i $\boldsymbol{k}$). Światło rozproszone obserwujemy prostopadle do kierunku propagacji wiązki pierwotnej $\boldsymbol{k}_0$ (w kierunku osi x), przy czym składowe jego natężenia z drganiami prostopadłymi i równoległymi oznaczamy za Krishnanem przez V i H
a) składowe natężenia światła rozproszonego z drganiami prostopadłymi V_v i równoległymi H_v, wywołanego światłem padającym o drganiach pionowych i natężeniu I_v
b) składowe natężenia światła rozproszonego z drganiami prostopadłymi V_h i równoległymi H_h, wywołanego światłem padającym o drganiach równoległych i natężeniu I_h

Uwzględniając (80a) oraz (91c), otrzymujemy stąd wzór:

$$1+J_K=\frac{10D_n S_R^{iz}}{a^2\kappa^2(6-7D_n)}\left(\frac{\lambda}{2\pi}\right)^4\left(\frac{3}{n^2+2}\right)^2, \tag{123}$$

pozwalający wyznaczyć wartości J_K, jeśli znamy z pomiarów D_n i S_R^{iz}. Gdy nie znamy bezpośrednio z pomiaru izotropowej stałej Rayleigha S_R^{iz}, wtedy, eliminując ją ze wzoru (123) za pomocą

$$S_R^{iz}=\frac{1}{2}\left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)^4\left(\frac{n^2+2}{3}\right)^2 a^2\kappa^2 kT\beta_T, \tag{124}$$

otrzymujemy szczególną postać wzoru:

$$1+J_K=\frac{5\rho kT\beta_T D_n}{\kappa^2(6-7D_n)}, \tag{123a}$$

z którego określenie parametru korelacji kątowych J_K wymaga tylko pomiaru stopnia depolaryzacji światła rozproszonego D_n oraz współczynnika ściśliwości izotermicznej β_T. Określone ze wzoru (123) lub (123a) wartości J_K zestawione są w tablicy V.8. Wartości J_K wyznaczone różnymi metodami podane są w tablicy V.9 dla benzenu oraz w tablicy V.10 dla nitrobenzenu.

7. BADANIA STRUKTURY LINII WIDMOWYCH ŚWIATŁA ROZPROSZONEGO

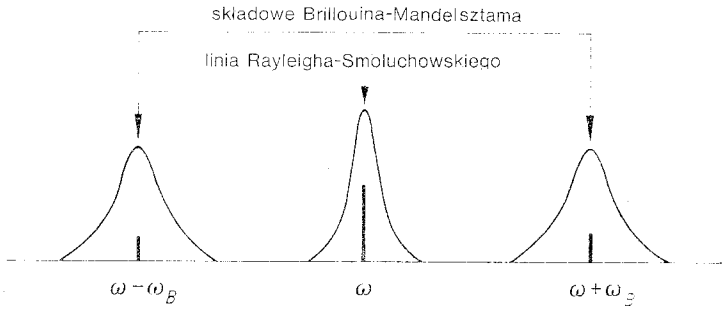
Dotychczas rozpatrywaliśmy integralne natężenie światła rozproszonego, które daje informacje o strukturze płynu rozpraszającego w stanie równowagi termodynamicznej. Informacji o dynamicznej strukturze cieczy, związanej z molekularnymi ruchami transla-

cyjnymi i rotacyjnymi lub innymi kolektywnymi ruchami, dostarczają badania widm światła rozproszonego. Zależność natężenia światła rozproszonego $I(\omega)$ od częstości drgań światła padającego może być opisana metodami hydrodynamicznymi lub mikroskopowymi w ujęciu kinetyki statystycznej. W ogólności molekularne rozpraszanie światła należy traktować jako proces stochastyczny (Smoluchowski 1908, Gabriel 1973).

Zalety techniki laserowej przyczyniły się do rozwoju eksperymentalnych badań niesprężystego rozpraszania światła, szczególnie jego struktury widmowej. Zwykle używa się lasera argonowego emitującego światło o długości 4880 Å, czyli częstości około $4 \cdot 10^{15}$ Hz. Przesunięcie częstości drgań ω światła rozproszonego przez taką wiązkę laserową może zawierać się w granicach od 10 do 10^{14} Hz. Zmiany częstości od 10 do 10^5 Hz obejmują zakres rozpraszania Rayleigha. Zmiany częstości rozpraszania Brillouina zawarte są w przedziale od 10^3 do 10^{10} Hz, natomiast rozpraszania Ramana od 10^{11} do 10^{14} Hz (Chu 1970), Opracowano kilka różnych metod, które pozwalają mierzyć przesunięcia częstości w poszczególnych zakresach. My jednakże zajmiemy się wyjaśnieniem przyczyn, które powodują przesunięcia częstości drgań światła rozproszonego w wymienionych trzech podstawowych obszarach Rayleigha, Brillouina i Ramana.

7.1. Rozproszenie Brillouina-Mandelsztama w cieczach

Według Smoluchowskiego (1908) fluktuacje gęstości gazów lub cieczy powodują molekularne rozproszenie światła. Przyczyną rozpraszania światła mogą być fluktuacje innych parametrów termodynamicznych, jak ciśnienia i temperatury lub stężenia roztworów, czy też orientacji molekuł. Różnorodne fluktuacje statystyczne zmieniają się w czasie w różny sposób, modulując odpowiednio widma światła rozproszonego. A więc na mocy twierdzenia Chinczina-Wienera zmiany w czasie natężenia światła rozproszonego odwzorowują odpowiednie procesy stochastyczne zachodzące w środowiskach rozpraszających.



Rys. V.11. Widmo światła rozproszonego w cieczach

Z termodynamiki statystycznej wiemy, że fluktuacje gęstości składają się z fluktuacji adiabatycznych (fluktuacje ciśnienia) oraz fluktuacji izobarycznych (fluktuacje entropii). Izobaryczne fluktuacje gęstości powodują pojawienie się centralnej linii Rayleigha-Smoluchowskiego o natężeniu I_{RS}. Adiabatyczne fluktuacje gęstości powodują pojawienie się w świetle rozproszonym dwóch składowych położonych symetrycznie względem linii

Rayleigha-Smoluchowskiego (rys. V.11). Wystąpienie tych składowych zostało przewidziane przez Brillouina (1922) i Mandelsztama (1926). Dublet Brillouina-Mandelsztama o natężeniu I_{BM} odkrył w cieczach Gross (1930).

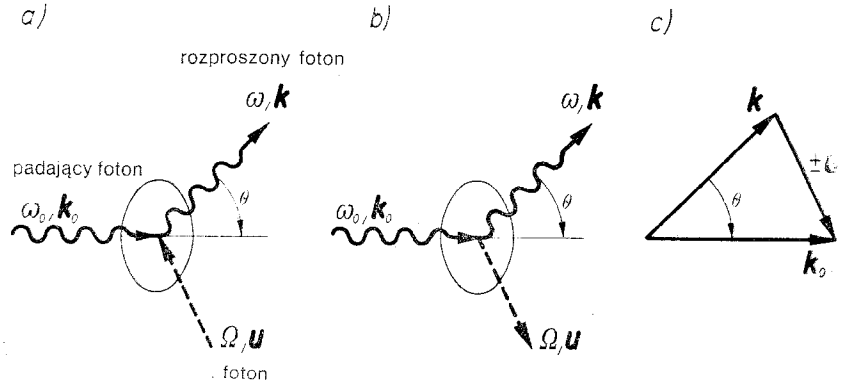
W procesie niesprężystego rozpraszania dwufotonowego spełniona jest zasada zachowania energii fotonów

$$\hbar\omega = \hbar\omega_0 \pm \hbar\Omega \tag{125}$$

oraz zasada zachowania pędów fotonów:

$$\hbar\boldsymbol{k} = \hbar\boldsymbol{k}_0 \pm \hbar\boldsymbol{u}\,. \tag{126}$$

Zgodnie z tymi zasadami rozpraszanie światła jest procesem niesprężystego zderzenia fotonu padającego $\hbar\omega_0$ z kwantem cieplnego wzbudzenia $\hbar\Omega$, w którym powstaje foton rozproszony (125). Na podstawie wzorów (125) i (126) możemy zmierzyć zarówno Ω jak i $\boldsymbol{u}$, co pozwala określić związki dyspersyjne $\omega(u)$ dla wzbudzeń odpowiedzialnych za proces rozpraszania niesprężystego. W ciałach stałych rozproszenie Ramana polega na oddziaływaniu fotonu z fononami, czyli kwantami pola drgań sieci krystalicznej. W szcze-



Rys. V.12. Kinematyka procesów rozpraszania dwufotonowego
a) rozpraszanie antystokesowskie ($\omega_0+\Omega$), w którym znika fonon $\hbar\Omega$,
b) rozpraszanie stokesowskie ($\omega_0-\Omega$), w którym pojawia się fonon $\hbar\Omega$,
c) diagram wektorów falowych przedstawiający wytworzenie (lub zniszczenie) fononu ($\boldsymbol{u}$) i rozproszonego fotonu ($\boldsymbol{k}$) z fotonu pierwotnego ($\boldsymbol{k}_0$)

gólności rozproszenie na fononach akustycznych nazywamy zjawiskiem Brillouina-Mandelsztama. Możliwe jest również rozproszenie fotonów na innych wzbudzeniach kolektywnych, np. magnonach, polaritonach, ekscitonach, plasmonach, defektach krystalicznych.

Jak widzimy z rysunku V.12 wartość wektora $\boldsymbol{u}$ zależy od kąta rozpraszania θ:

$$u^2 = k_0^2 + k^2 - 2k_0 k\cos\theta = (k-k_0)^2 + 4k_0 k\sin^2\frac{\theta}{2}\,. \tag{127}$$

Dla dużych wartości kąta rozpraszania u jest rzędu k_0 i k, natomiast dla małych kątów rozpraszania (127) redukuje się do postaci (75), ponieważ $k_0 \cong k = 2\pi/\lambda$. Wynik ten jest analogiczny do warunku Bragga dla rozpraszania promieni X.

Landau i Placzek (1934) objaśniając równoczesne występowanie trzech linii w świetle rozproszonym pokazali, że ich natężenia spełniają następującą relację:

$$\frac{I_{RS}}{2I_{BM}}=\frac{C_p-C_v}{C_v}=\frac{C_p}{C_v}-1, \tag{128}$$

gdzie C_p i C_v oznaczają ciepła właściwe przy stałym ciśnieniu i objętości.

Liczne obserwacje pokazały, że wartość $I_{RS}/2I_{BM}$ jest większa od tej, jaka wynika z teoretycznej relacji Landau-Placzka (128). Aby wyjaśnić tę rozbieżność, Fabielinskij (1955) zaproponował następujący wzór:

$$\frac{I_{RS}}{2I_{BM}}=K\left(\frac{\alpha_p^2 T}{\rho C_p \beta_S}\right), \tag{129}$$

gdzie

$$K=\frac{\left(\frac{1}{\alpha}\frac{\partial \varepsilon}{\partial T}\right)_p^2}{\left(\rho\frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho}\right)_S^2} \tag{130}$$

przy czym $\alpha_p=\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$ jest współczynnikiem rozszerzalności cieplnej objętościowej przy stałym ciśnieniu oraz $\beta_S=-\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S$ współczynnikiem ściśliwości adiabatycznej ciała.

Ponieważ między współczynnikami ściśliwości izotermicznej β_T oraz adiabatycznej β_S zachodzi znany z termodynamiki związek

$$\beta_T=\beta_S+\frac{\alpha_p^2 T}{\rho C_p}=\frac{C_p}{C_v}\beta_S, \tag{131}$$

przeto możemy wzór (129) zapisać w postaci:

$$\frac{I_{RS}}{2I_{BM}}=K\left(\frac{\beta_T}{\beta_S}-1\right)=K\left(\frac{C_p}{C_v}-1\right), \tag{132}$$

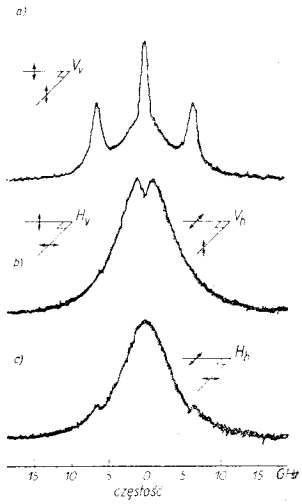
różniącej się od relacji (128) czynnikiem K określonym przez (130). Wartości K są na ogół większe od jedności, np. dla wody $K=1{,}7$. Różnica między wzorami (128) i (132) jest znaczna w obecności dyspersji, ponieważ K zależy na ogół od częstości drgań poprzez zmiany przenikalności elektrycznej $\varepsilon(\omega)$, które mierzymy różnymi metodami. Zagadnienie to badali szczegółowo Fabielinskij (1955, 1968), Cummins (1966) oraz Mountain (1966).

7.2. Dublet zdepolaryzowanego widma rozproszonego

Dublet Brillouina-Mandelsztama związany jest ze spolaryzowaną składową światła rozproszonego w ciałach izotropowych, zatem zarówno poszerzenie linii Rayleigha jak i widmo Brillouina wynikają z translacyjnego ruchu molekuł w cieczy. Aby uzyskać infor-

macje o rotacyjnych ruchach molekularnych, należy badać depolaryzację widma światła rozproszonego (rys. V.10).

Cabannes (1928) oraz Raman i Krishnan (1928) rozpoczęli pierwsze spektralne badania rozpraszania Rayleigha w cieczach. Dokładne badania Fabielinskiego (1967) oraz Stoicheffa (1968) struktury subtelnej linii światła rozproszonego przez wiązkę laserową w cieczach molekularnych ujawniły istnienie dubletu w zdepolaryzowanej części widma (rys. V.13). Dublet ten obserwuje się w widmie światła rozproszonego pod kątem θ różnym od 0° i 180° przy określonych polaryzacjach światła padającego i rozproszonego (rys. V.12). Jest on symetrycznie położony względem zerowej zmiany częstości światła padającego przy czym jego rozszczepienie jest rzędu 0,5 GHz. Spektroskopia laserowa pozwoliła na



Rys. V.13. Widma światła rozproszonego dla chinoliny (22°C, $\theta = 90°$) obserwowane przez Stegemana i Stoicheffa (1973) przy różnych polaryzacjach światła padającego i rozproszonego
a) centralna linia Rayleigha-Smoluchowskiego oraz dublet Brillouina-Mandelsztama,
b) dublet symetrycznie rozmieszczony dookoła częstości ω światła padającego,
c) intensywna linia rozmieszczona symetrycznie względem ω oraz bardzo słaby dublet na skrzydłach

obserwacje zdepolaryzowanego dubletu widma rozproszonego światła w wielu cieczach zbudowanych z molekuł optycznie anizotropowych (Zajcew 1972, Tiganow 1972, Stegman 1973, Dardy 1973, Alms 1973, 1974, Enright 1974, Starunow 1974, Bucaro 1974, Bauer 1975, Searby 1975). Badano dokładnie zależność zdepolaryzowanego dubletu od kąta rozpraszania, temperatury oraz stężenia w przypadku roztworów. Te badania subtelnej struktury zdepolaryzowanego widma rozszerzają znacznie prowadzone intensywnie obserwacje *skrzydła linii Rayleigha* światła rozproszonego (Fabielinskij 1968, Sabirow 1974, Kriwochiża 1974, Schwartz 1974). Badano również widmo światła rozproszonego przez roztwory makromolekularne syntetyczne i biologiczne (Pecora 1972, Peticolas 1972) oraz ciekłe kryształy (Alms 1974, Gierke 1974, Flygare 1974, Pusey i Jakeman, 1975).

Istnienie zdepolaryzowanego dubletu przewidział Leontowicz (1941) stosując model hydrodynamiczny maxwellowskiej lepkości cieczy. Teoria Leontowicza opisuje jednakże przesunięcie skrzydła linii Rayleigha w zależności od temperatury tylko w przedziale

niskich temperatur. Rytow (1957) rozwijając teorię Leontowicza opisał zachowanie się skrzydła Rayleigha w całym zakresie temperatur. U podstaw teorii Leontowicza-Rytowa leżało założenie, że wystąpienie skrzydła Rayleigha i jego dubletu wywołane jest rozpraszaniem światła na fluktuacjach anizotropii i deformacji ścinania cieczy. Dla skrzydła linii Rayleigha w dużej odległości od dubletu Brillouina–Mandelsztama Leontowicz (1928) otrzymał wzór na spektralny rozkład natężenia światła rozproszonego:

$$I(\omega)=A\frac{kT}{\mu}\frac{\tau_B}{1+\omega^2\tau_B^2}, \tag{133}$$

gdzie A – stała, $\mu=\eta/\tau_B$ moduł ścinania, η – lepkość cieczy oraz τ_B czas relaksacji reorientacji określony wzorem (20) w rozdziale IV. A więc kontur widma światła rozproszonego (133) ma postać funkcji Lorentza.

Teoria Leontowicza–Rytowa daje następujące wzory na natężenia zdepolaryzowanych składowych widma światła rozproszonego w cieczach lepkich:

$$V_h(\omega,\theta)=H_v(\omega,\theta)=2B\left\{\frac{\tau_B}{1+\omega^2\tau_B^2}\sin^2\frac{\theta}{2}+\frac{\omega^2\tau_B}{\omega^2+(\omega^2-\omega_T^2)^2\tau_B^2}\cos^2\frac{\theta}{2}\right\}, \tag{134}$$

$$H_h(\omega,\theta=90^0)=\frac{B}{2}\left\{\frac{\tau_B}{1+\omega^2\tau_B^2}+\frac{3(\omega^2-\omega_L^2)^2\tau_B}{(\omega^2-\omega_L^2)^2+(\omega^2-\omega_S^2)^2\omega^2\tau_B^2}\right\}, \tag{135}$$

przy czym

$$\omega_S^2=\omega_L^2+\tfrac{4}{3}\omega_T^2,$$

gdzie $\omega_L=u(\beta\rho)^{-\frac{1}{2}}$ jest częstością drgań podłużnych, $\omega_T=u\left(\frac{\mu}{\rho}\right)^{\frac{1}{2}}$ – częstością drgań poprzecznych, u jest określone przez (75).

W równaniu (134) pierwszy człon określa kontur Lorentza, przy czym znika dla $\theta=0$ (rozpraszanie do przodu). Drugi człon określa dublet wywołany przez rozpraszanie fal ścinających i może być przedstawiony w postaci dwóch konturów Lorentza. Dublet nie występuje przy $\theta=180°$ (rozpraszanie wstecz), natomiast dominuje on w składowej zdepolaryzowanej (134) dla małych kątów rozpraszania $\theta<90°$. Dla $\theta>90°$ dominującą rolę odgrywa w (134) pierwszy człon typu funkcji Lorentza.

Składowa horyzontalna (135) istnieje tylko dla $\theta=90°$ i pierwsza część ma postać konturu Lorentza. Istnienie dubletu związane jest ze sprzężeniem między anizotropowymi fluktuacjami a falami podłużnymi.

Na składową wertykalną teoria Rytowa daje wzór:

$$V_v(\omega)=\frac{4}{9}H_h+\frac{16B}{9}\frac{\tau_B}{1+\omega^2\tau_B^2}+\frac{[B_1\omega_L^2\omega_T^2+(B_2\omega_L^2+B_3\omega_T^2)(\omega^2-\omega_L^2)]\tau_B}{(\omega^2-\omega_L^2)^2+(\omega^2-\omega_S^2)^2\omega^2\tau_B^2}. \tag{136}$$

A więc rozkład natężenia światła rozproszonego zależy silnie od częstości podłużnych ω_L i poprzecznych ω_T dubletu Brillouina–Mandelsztama, czasu relaksacji τ_B oraz stałych fenomenologicznych B, B_1, B_2, B_3.

W obszarze odległym od subtelnych linii widma wzory (134) - (136) określają rozkład

natężenia skrzydła Rayleigha, wobec $\omega_L \ll \omega$ i $\omega_T \ll \omega$ mamy:

$$V_h(\omega)=H_v(\omega)=H_h(\omega)=2B\frac{\tau_B}{1+\omega^2\tau_B^2}, \tag{137}$$

$$V_v(\omega)=\frac{8}{3}B\frac{\tau_B}{1+\omega^2\tau_B^2}=\frac{4}{3}H_h. \tag{136a}$$

W tym szczególnym przypadku stopień depolaryzacji światła rozproszonego niespolaryzowanego nie zależy od częstości drgań:

$$D_n=\frac{H_v+H_h}{V_v+V_h}=\frac{6}{7}. \tag{138}$$

Volterra (1969) uwzględnił w termodynamicznej teorii Leontowicza sprzężenie między molekularną reorientacją a falami ścinającymi wywołanymi cieplnymi fluktuacjami. W ten sposób uzyskał lepszą zgodność teorii z obserwacjami wysokotemperaturowej części widma rozproszonego światła w cieczach molekularnych. Starunow i Fabielinskij (1974) przeprowadzili analizę pełnej struktury widma rozproszonego na podstawie teorii Rytowa (1970) zawierającej dwa czasy relaksacji anizotropowej. Hydrodynamiczną teorię spektralnego rozpraszania światła rozwinęli Chung (1971), Ailawadi (1971) oraz Lekkerkerker (1973).

7.3. Niesprężyste rozpraszanie translacyjne w prostych gazach i cieczach

Obserwacje pokazują, że również proste gazy (np. CH_4) lub ciecze (np. CCl_4) złożone z izotropowo polaryzowalnych molekuł depolaryzują światło rozproszone (Cabannes 1929). Fakty te tłumaczy najprościej teoria polaryzowalności Silbersteina, którą przedstawiliśmy w rozdz. III. Na podstawie wyprowadzonych tam wzorów (58a) i (60a) otrzymujemy na średnią polaryzowalność i anizotropię polaryzowalności dwóch atomów lub molekuł kulistych znajdujących się w odległości r:

$$a(r)=\frac{1}{3}\{a_{||}(r)+2a_{\perp}(r)\}=\frac{2a(1-ar^{-3})}{1-ar^{-3}-2a^2r^{-6}}, \tag{139}$$

$$\gamma(r)=a_{||}(r)-a_{\perp}(r)=\frac{6a^2r^{-3}}{1-ar^{-3}-2a^2r^{-6}}. \tag{140}$$

Na podstawie (85c) stopień depolaryzacji światła rozproszonego określa wzór:

$$D_n=\frac{6\gamma(r)^2}{45a(r)^2+7\gamma(r)^2}, \tag{141}$$

który wobec (139) i (140) przyjmuje postać (Wolkensztejn 1951):

$$D_n=\frac{6a^2r^{-6}}{5-10ar^{-3}+12a^2r^{-6}}. \tag{141a}$$

Zgodnie z tym wzorem depolaryzacja światła rozproszonego gazu rzeczywistego zależy od średniej polaryzowalności atomów oraz odległości między nimi. Wzór (141a) stosuje się tylko do gazów niezbyt zgęszczonych, w których mają miejsce zderzenia par atomów. W gazach bardzo zgęszczonych lub cieczach należy uwzględniać wielokrotne oddziaływania atomów lub molekuł, które dyskutowaliśmy w punkcie 6.1.

W nieelastycznym rozpraszaniu światła decydują zmiany (139) i (140):

$$\left\{\frac{\partial a(r)}{\partial r}\right\}_{r=r_0} = -\frac{12a^3(2r_0^{-7} - ar^{-10})}{(1-ar^{-3}-2a^2r^{-6})^2}, \tag{139a}$$

$$\left\{\frac{\partial \gamma(r)}{\partial r}\right\}_{r=r_0} = -\frac{18a^2(r_0^{-4} + 2ar_0^{-10})}{(1-ar^{-3}-2a^2r^{-6})^2}, \tag{140a}$$

wobec czego stopień depolaryzacji wynosi (Wolkensztejn 1951):

$$D_n' = \frac{6(1+2a^2r_0^{-6})^2}{20a^2(2r_0^{-3} - ar_0^{-6})^2 + 7(1+2a^2r_0^{-6})^2}. \tag{141b}$$

Cabannes i Rousset (1940) pierwsi przeprowadzili porównanie tego wzoru z danymi doświadczalnymi, znajdując znaczne rozbieżności dla niektórych molekuł.

Levine i Birnbaum (1968) zasugerowali, że zmiany polaryzowalności mogą być wywołane w czasie zderzeń, które deformują elektronową strukturę atomów lub kulistych molekuł. W przypadku dwójkowych zderzeń zmiany te są anizotropowe i mogą powodować depolaryzację światła rozproszonego nawet w gazie atomowym. Ponieważ wzory Silbersteina (139) i (140) są słuszne w obszarze oddziaływania (poza obszarem zderzeń), przeto można oczekiwać, że słuszne są wyrażenia:

$$a(r) = A_1(r)\exp\{-b_1(r)\}, \tag{142}$$

$$\gamma(r) = A_2(r)\exp\{-b_2(r)\}, \tag{143}$$

które mają następujące własności:

1) $a(r)\to 2a$, jeśli $r\to\infty$, przy czym $a(r)$ przyjmuje wartość skończoną dla $r\to 0$.

2) $\gamma(r)\to 0$, jeśli $r\to\infty$, natomiast przyjmuje wartość skończoną dla $r\to 0$.

Wzory Silbersteina (139) i (140) dają $a(r)\to\infty$ i $\gamma(r)\to\infty$ dla $r\to 0$.

Mc Tague i Birnbaum (1968, 1971) pierwsi donieśli o obserwacji światła rozproszonego wywołanego w argonie i kryptonie przez zmiany polaryzowalności atomów w chwili ich zderzeń. Ten nowy typ nieelastycznego zderzeniowego rozpraszania światła oraz strukturę jego widma badano w różnych gazach szlachetnych i rzeczywistych w zależności od gęstości i temperatury (Birnbaum 1968, 1971, Thibeau 1970, 1972, Lallemand 1970, Irwin i May 1972, Keijser 1974, Oksengorn 1974, Watson 1974, Shelton 1975, Barocchi 1975). Badania te wykazały, że indukowaną anizotropię polaryzowalności zderzającej się pary atomów (143) można przedstawić w jednej z postaci:

$$\gamma(r) = \begin{cases} 6a^2r^{-3} + Br^{-p}, & \text{Levine (1971)}, \\ 6a^2r^{-3} - \lambda\exp\left(-\dfrac{r}{r_0}\right), & \text{O'Brien (1973)}. \end{cases}$$

gdzie B, p oraz λ i r_0 pewne stałe charakteryzujące efekt przenikania powłok elektrono-

wych atomów. Człon $6a^2r^{-3}$ wynika z oddziaływań długiego zasięgu indukowany dipol – – indukowany dipol rozpatrywanego przez Silbersteina (1917), natomiast drugi człon, niezależnie od jego postaci, związany jest z efektem krótkiego zasięgu, polegającym na deformacji chmury elektronowej w czasie zderzenia atomów. Z drugiej strony wykonano teoretyczne obliczenia polaryzowalności indukowanych zderzeniami dla atomów helu, neonu, argonu i wodoru (Du Pré 1969, Levine 1972, O'Brien 1974, Harris 1974, Baron 1974, Lallemand 1974).

Rozpraszanie światła wywołane zmianami polaryzowalności oddziałujących ze sobą atomów lub molekuł obserwowano również w cieczach atomowych (Mc Tague 1969, Gornal 1970, Simic–Glavaski 1971, Fleury 1973, Schoen 1975) i prostych cieczach molekularnych (Bucaro 1971, Tabisz 1972, Ho 1973, Barocchi 1974, Bruining 1975, Trappeniers 1975).

Natężenie anizotropowego rozpraszania światła wywołanego radialnymi korelacjami atomowymi lub molekularnymi jest funkcją gęstości ρ i może być przedstawione w postaci rozwinięcia (Kielich 1962, 1971, Mc Tague 1973):

$$I_A(\omega, \rho) = I_2(\omega)\rho^2 + I_3(\omega)\rho^3 + I_4(\omega)\rho^4 + \ldots, \tag{144}$$

gdzie kolejne składniki $I_2, I_3, \ldots$ związane są z dwójkowymi, trójkowymi, czwórkowymi i więcej molekularnymi korelacjami. Poszczególne wkłady do rozwinięcia (144) były obliczane przez wielu autorów dla różnych prostych modeli mikroskopowych (Kielich 1971, Lewis 1972, Alder 1973, Berne 1973, Gelbart 1973, Mahan 1973, Mc Court 1973, Ralph 1974, Woźniak 1975). Modele oraz metody tych obliczeń omówione są w obszernym przeglądzie Gelbarta (1974).

Rozpatrywane zderzeniowe niesprężyste rozpraszanie światła jest w istocie rzeczy nowym rozpraszaniem Ramana typu translacyjnego (Birnbaum 1968, 1971, Gelbart 1973). Translacyjne rozpraszanie Ramana wynika ze zmian polaryzowalności atomów lub molekuł wywołanych zderzeniami atomów lub wzajemnymi oddziaływaniami molekuł. Oczywiście zderzenia mają miejsce tylko w fazie gazowej, kiedy można mówić o średniej drodze swobodnej atomu lub molekuły. W fazie ciekłej natomiast mamy raczej do czynienia z wzajemnym oddziaływaniem atomów lub molekuł.

W przeciwieństwie do translacyjnego zjawiska Ramana, zwykłe rozproszenie ramanowskie wywołane jest przede wszystkim zmianami polaryzowalności spowodowanymi ruchami wewnętrznymi molekuły wieloatomowej, a więc ruchami wibracyjnymi i rotacyjnymi wewnątrzmolekularnymi.

Holzer (1974) doniósł o obserwacji w gazach typu CF_4 i SF_6 zabronionych przejść ramanowskich (w obszarze pasm wibracyjnych), wywołanych zderzeniowym rozpraszaniem przez izotropowe molekuły. Pierwszą próbę teoretycznego wyjaśnienia tych obserwacji przedstawił Samson (1975). Greytak (1969) badał widmo rozproszenia ramanowskiego w ciekłym helu. Teorię tego zjawiska opracował Stephen (1969).

Dotychczasowe obserwacje translacyjnego zjawiska Ramana pokazały, że zależność natężenia światła rozproszonego od częstości ma postać:

$$I(\omega) = I_0 \exp\left(-\frac{\omega}{\Delta}\right),$$

gdzie Δ jest odwrotnie proporcjonalne do czasu trwania zderzenia dwóch atomów. Zakres zmian częstości objęty tymi widmami (10^{11} - 10^{13} Hz) odpowiada zderzeniom zachodzącym w przedziale czasu pomiędzy 10^{-14} i 10^{-12} s. Zgodnie z rozwinięciem (144) widma translacyjne zależą silnie od gęstości lub ciśnienia gazu (Thibeau 1970). A więc obserwacje widm translacyjnych stanowią nową metodę badania oddziaływań międzyatomowych lub międzymolekularnych oraz ich dynamiki.

7.4. Statystyczno-molekularna teoria widma światła rozproszonego

Statystyczno-molekularne teorie rozkładu widmowego światła rozproszonego korzystają z formalizmu stochastycznego Van Hove (1954) i Mori'ego (1955). Stosując metody funkcji autokorelacji Ben-Reuven i Gershon (1969) sformułowali spektralną teorię rozpraszania światła, która w przypadku integralnego rozpraszania daje wyniki statystyczno-molekularnej teorii opracowanej przez Kielicha (1960, 1967) oraz Pecora i Steele (1965). Ben Reuven i Gershon (1971) zastosowali swoją teorię do opisania depolaryzacji skrzydła linii Rayleigha w skali mikroskopowej. Teorie depolaryzacji widma światła rozproszonego podali Pecora (1968), Andersen i Pecora (1971), Keyes i Kivelson (1971, 1972), Gershon i Oppenheim (1973), Keyes (1975) oraz Alms (1973). Konsekwentną mikroskopową teorię izotropowego rozpraszania Rayleigha opracował Gabriel (1973), stosując metody teorii stochastycznych. Teorie te nie są równoważne i wiele dyskutowano nad tym, która jest najodpowiedniejsza do opisu obserwowanego widma światła rozproszonego w cieczach złożonych z anizotropowych molekuł. Nie wnikając w te wszystkie subtelności przedstawimy tutaj zarys formalnej teorii statystyczno-molekularnej widma światła rozproszonego.

Analogicznie do tensora integralnego natężenia światła rozproszonego (69) definiujemy dla chwili t:

$$I_{ij}^{R}(t)=\frac{1}{2c^4}\langle \dot{M}_i(t+t_0)\,\dot{M}_j^{*}(t_0)\rangle , \tag{145}$$

przy czym elektryczny moment dipolowy indukowany w ośrodku rozpraszającym przez pole $\boldsymbol{E}(t)=\boldsymbol{E}(0)\exp(-i\omega t)$ fali świetlnej ma postać:

$$M_i(t)=\sum_{p=1}^{N} a_{ik}[\tau_p(t)]\,E_{0k}(t)\exp\{i\boldsymbol{u}\cdot\boldsymbol{r}_p(t)\}, \tag{146}$$

gdzie $\tau^p(t)=\{\Omega_p(t),\boldsymbol{r}_p(t)\}$ jest zespołem zmiennych konfiguracyjnych określających orientację $\Omega_p(t)$ oraz położenie $\boldsymbol{r}_p(t)$ molekuły p w chwili t.

Na mocy znanego z teorii procesów stochastycznych twierdzenia Wienera–Chinczina mamy:

$$I_{ij}(t)=\int I_{ij}(\omega)\,e^{-i\omega t}d\omega , \tag{147}$$

gdzie *gęstość spektralna* tensora natężenia światła

$$I_{ij}(\omega)=\frac{1}{2\pi}\int I_{ij}(t)e^{i\omega t}dt . \tag{148}$$

W szczególności otrzymujemy stąd na tensor integralnego natężenia światła rozproszo-

nego:

$$I_{ij}=\int_{-\infty}^{+\infty} I_{ij}(\omega)\,d\omega. \tag{147a}$$

Na podstawie (145) i (146) możemy napisać dla $t_0=0$

$$I_{ij}^{R}(t)=\left(\frac{\omega}{c}\right)^4 \Big\langle \sum_{p=1}^{N}\sum_{q=1}^{N} a_{ik}[\tau_p(t)]\,a_{jl}^{*}[\tau_q(0)]\exp\{i\boldsymbol{u}\cdot[\boldsymbol{r}_p(t)-\boldsymbol{r}_q(0)]\}\Big\rangle I_{kl}^{0}(t), \tag{149}$$

gdzie

$$I_{kl}^{0}(t)=\tfrac{1}{2}E_{0k}(t+t_0)E_{0l}^{*}(t_0) \tag{150}$$

jest tensorem natężenia światła padającego w chwili t na ośrodek rozpraszający.

Przyjmiemy dla prostoty, że tensor polaryzowalności molekularnej zależy tylko od orientacji molekuły $a_{ik}[\Omega_p(t)]$. Oznacza to wykluczenie z naszych rozważań zmian polaryzowalności wywołanych ruchami translacyjnymi molekuł.

Dla $p=q$ tensor natężenia (149) określa rozpraszanie *niespójne* przez układ N molekuł *statystycznie niezależnych*, czyli rozpraszanie przez pojedyncze molekuły ośrodka:

$$I_{ij}^{S}(t)=N\left(\frac{\omega}{c}\right)^4 \langle a_{ik}[\Omega(t)]\,a_{jl}^{*}[\Omega(0)]\exp\{i\boldsymbol{u}\cdot[\boldsymbol{r}(t)-\boldsymbol{r}(0)]\}\rangle I_{kl}^{0}(t). \tag{151}$$

Druga część tensora (149) dla $p\neq q$ określa rozpraszanie *spójne* na *skorelowanych statystycznie* molekułach ośrodka:

$$I_{ij}^{C}(t)=N\left(\frac{\omega}{c}\right)^4 \Big\langle \sum_{q\neq p}^{N} a_{ik}[\Omega_p(t)]\,a_{jl}^{*}[\Omega_q(0)]\exp\{i\boldsymbol{u}\cdot[\boldsymbol{r}_p(t)-\boldsymbol{r}_q(0)]\}\Big\rangle I_{kl}^{0}(t). \tag{152}$$

Aby przeprowadzić średniowanie statystyczne tensorów (151) i (152), należy znać funkcje rozkładu $G(\boldsymbol{r},\Omega,t)$, określające zmiany położenia i orientacji molekuł w czasie. Znajdowanie takich funkcji rozkładu jest przedmiotem badań statystyki stanów nierównowagi. W najprostszym przypadku zmianę funkcji rozkładu w czasie można określić z równania dyfuzji swobodnej:

$$\left(\frac{\partial}{\partial t}-D\Delta\right)G(\boldsymbol{r},\Omega,t)=0, \tag{153}$$

gdzie D jest współczynnikiem dyfuzji swobodnej.

Funkcja $G(\boldsymbol{r},\Omega,t)$ określa gęstość prawdopodobieństwa tego, że molekuła ustalona w chwili $t_0=0$ znajdzie się w chwili t w położeniu $\boldsymbol{r}(t)$ z orientacją $\Omega(t)$. Dla molekuł statystycznie niezależnych można funkcję rozkładu $G(\boldsymbol{r},\Omega,t)$ rozdzielić na część $G_T(\boldsymbol{r},t)$ opisującą *ruch translacyjny* molekuł oraz na część $G_R(\Omega,t)$ opisującą *ruchy rotacyjne* molekuły:

$$G(\boldsymbol{r},\Omega,t)=G_T(\boldsymbol{r},t)\,G_R(\Omega,t). \tag{154}$$

Przyjmujemy dalej, że spełnione są równania:

$$\left(\frac{\partial}{\partial t}-D_T\Delta_r\right)G_T(\boldsymbol{r},t)=0, \tag{153a}$$

$$\left(\frac{\partial}{\partial t}-D_R\Delta_\Omega\right)G_R(\Omega,t)=0, \tag{153b}$$

z których możemy wyznaczyć oddzielnie funkcje $G_T(r, t)$ i $G_R(\Omega, t)$ przy czym Δ_r i Δ_Ω określają odpowiednio radialną i kątową część operatora Laplace'a.

Ruchy Browna translacyjne. Rozwiązanie ogólne równania (153a) ma postać podaną przez Smoluchowskiego (1914, 1915):

$$G(r, t)=(4\pi D_T t)^{-3/2}\exp\left(-\frac{r^2}{4D_T t}\right), \tag{155}$$

gdzie współczynnik *dyfuzji translacyjnej* określony jest wzorem:

$$D_T=\frac{kT}{W_T}, \tag{156}$$

przy czym W_T jest współczynnikiem tarcia ośrodka. Jeśli przyjąć wzór Stokesa na współczynnik tarcia

$$W_T=6\pi r_0\eta$$

dla ruchu translacyjnego kul o promieniu r_0 w ośrodku o współczynniku lepkości η, to

$$D_T=\frac{kT}{6\pi r_0\eta}. \tag{156a}$$

Przy przyjętych założeniach tylko czynnik interferencyjny w (151) zależy od zmiennych położenia, wobec czego otrzymujemy na podstawie (155):

$$g(t)=\langle\exp\{i\boldsymbol{u}\cdot[\boldsymbol{r}(t)-\boldsymbol{r}(0)]\}\rangle=\exp(-u^2D_T t). \tag{157}$$

Jeśli przyjmiemy, że molekuły są izotropowo polaryzowalne, to korzystając z (157) upraszczamy tensor (151) do postaci:

$$I_{ij}^S(t)=Na^2\left(\frac{\omega}{c}\right)^4 g(t)I_{ij}^0(t). \tag{151a}$$

Tutaj funkcję (157) możemy napisać w postaci:

$$g(t)=\exp\left(-\frac{t}{\tau_T}\right). \tag{157a}$$

jeśli wprowadziliśmy czas *relaksacji translacyjnej*:

$$\tau_T=(u^2D_T)^{-1}. \tag{158}$$

Podstawiając (151a) do (148) otrzymujemy na gęstość spektralną tensora natężenia światła rozproszonego przez atomy lub izotropowo polaryzowalne molekuły:

$$I_{ij}^{iz}(\omega)=\frac{1}{\pi}S_{iz}^{gaz}I_{ij}^0\frac{u^2D_T}{\omega^2+(u^2D_T)^2}, \tag{159}$$

gdzie skorzystaliśmy ze wzoru (77a) na stałą izotropowego rozpraszania światła.

Zgodnie ze wzorem (159) kontur widma jest lorentzowski i wobec (158) może być zapisany w postaci:

$$I_{ij}^{iz}(\omega)=\frac{1}{\pi}S_{iz}^{gaz}I_{ij}^{0}\frac{\tau_T}{1+\omega^2\tau_T^2}. \tag{159a}$$

W modelu dyfuzji translacyjnej otrzymujemy, bardzo małe przesunięcia częstości światła rozproszonego leżące w obszarze niskich częstości. Do ujawnienia tak małych zmian częstości stosuje się technikę laserową optycznego mieszania, gwarantującą dużą zdolność rozdzielczą. Widma translacyjnego rozproszenia badane metodami optycznego mieszania dają informacje o powolnych ruchach cieplnych molekuł, które występują w czasie krótszym od 10^{-6} s.

Arecchi (1967) rozpoczął badania statystycznych własności translacyjnych ruchów Browna metodą statystyki zliczeń fotonów spójnej wiązki światła lasera He–Ne o długości fali 6328 Å. Tego rodzaju badania rozpraszania światła laserowego dostarczają informacji o statystycznych własnościach światła spójnego oraz statystycznych własnościach ośrodka rozpraszającego (Shen 1967, Jakeman i Pike 1969, Mandel 1969, Di Porto 1969, Tartaglia i Chen 1973, Jakeman i Pusey 1975).

Ruchy Browna rotacyjne. Równanie dyfuzji rotacyjnej (153b) posiada rozwiązanie ogólne postaci ($l=1, 2, \ldots$):

$$G_R(\Omega, t)=\Omega^{-1}\sum_{lm}(2l+1)\,Y_{lm}(\Omega)\exp\left(-\frac{t}{\tau_R^l}\right), \tag{160}$$

gdzie Y_{lm} są funkcjami kulistymi oraz

$$\tau_R^l=\frac{1}{l(l+1)D_R}, \tag{161}$$

czasami *relaksacji rotacyjnej* l-tego rzędu.

Współczynnik *dyfuzji rotacyjnej* ma postać:

$$D_R=\frac{kT}{W_R}=\frac{kT}{8\pi r_0^3\eta}, \tag{162}$$

jeśli przyjmiemy wzór Stokesa

$$W_R=8\pi r_0^3\eta$$

na współczynnik tarcia cząstki przy obrotach w lepkim ośrodku.

Wzór (161) możemy napisać w postaci:

$$\tau_R^l=\frac{2\tau_D}{l(l+1)}, \tag{161a}$$

gdzie $\tau_D=\tau_R^1$ jest czasem relaksacji dipolowej Debye'a określonym przez wzór (19) w rozdz. IV.

Uwzględniając (154), (157) i (160) otrzymujemy na składowe tensora natężenia światła

rozproszonego (151):

$$V_v(t)=S_{iz}^{gaz}g(t)I_v+\tfrac{4}{3}H_v(t), \tag{163}$$

$$H_v(t)=3S_{aniz}^{gaz}g(t)\exp\left(-\frac{t}{\tau_B}\right)I_v, \tag{164}$$

gdzie stała anizotropowego rozpraszania określona jest przez (79c).

Na podstawie (148) i (163) otrzymujemy wzory Pecory (1968):

$$V_v(\omega)=\frac{1}{\pi}S_{iz}^{gaz}\frac{u^2D_T}{\omega^2+(u^2D_T)^2}I_v+\frac{4}{3}H_v(\omega). \tag{163a}$$

$$H_v(\omega)=\frac{3}{\pi}S_{aniz}^{gaz}\frac{u^2D_T+6D_R}{\omega^2+(u^2D_T+6D_R)^2}I_v(\omega). \tag{164a}$$

Widzimy, że w przypadku molekuł optycznie anizotropowych linie zdepolaryzowane zależą równocześnie od ruchów translacyjnych i rotacyjnych.

W prostym modelu Debye'a–Stokesa związek między współczynnikami dyfuzji rotacyjnej i translacyjnej wynika z równań (156a) i (162):

$$D_R=\frac{3}{4r_0^2}D_T. \tag{162a}$$

A więc dla molekuł o małych rozmiarach liniowych

$$6D_R\gg u^2D_T,$$

wobec czego kształt widma zdepolaryzowanego (164a) jest praktycznie niezależny od dyfuzji rotacyjnej:

$$H_v(\omega)=\frac{3}{\pi}S_{aniz}^{gaz}\frac{6D_R}{\omega^2+36D_R^2}. \tag{164b}$$

Jeśli mamy do czynienia tylko z dyfuzją rotacyjną, część funkcji (160) zależną od czasu

$$R_l(t)=\exp\left(-\frac{t}{\tau_R^l}\right) \tag{160a}$$

możemy napisać w zależności od częstości (Egelstaff 1970)

$$R_l(\omega)=\frac{1}{\pi}\frac{l(l+1)D_R}{\omega^2+[l(l+1)D_R]^2}=\frac{1}{\pi}\frac{\tau_R^l}{1+(\omega\tau_R^l)^2}. \tag{160b}$$

Dla $l=2$ funkcja ta określa zdepolaryzowaną część widma rozproszonego (164b).

Dla molekuł lub cząstek asymetrycznych należy równanie dyfuzji (153) zastąpić następującym

$$\frac{\partial}{\partial t}G(\boldsymbol{r},\Omega,t)=D_{ij}\nabla_i\nabla_jG(\boldsymbol{r},\Omega,t), \tag{153c}$$

gdzie D_{ij} są składowymi tensora dyfuzji swobodnej.

Ogólne rozwiązanie równania (153c) jest bardzo złożone i przyjmuje postać czytelną, w przypadku gdy tensor dyfuzji D_{ij} posiada tylko diagonalne składowe D_{11}, D_{22}, D_{33} (Favro 1960, Steele 1963). W szczególności dla molekuł o symetrii cylindrycznej ($D_{11}=D_{22}$) rotacyjna część funkcji rozkładu (160) zależy od czasów relaksacyjnych

$$\tau_m^l=\{l(l+1)D_{11}+m^2(D_{33}-D_{11})\}^{-1}, \tag{165}$$

które dla molekuł typu bąka kulistego ($D_{33}=D_{11}$) redukują się do (161).

Dla molekuł osiowosymetrycznych mamy jedną zdepolaryzowaną linię typu Lorentza (164b). Widmo dla molekuł o niskiej symetrii jest sumą kilku linii typu Lorentza (Pecora 1968).

W przypadku rozcieńczonych roztworów dużych molekuł można badać depolaryzację światła rozproszonego metodą tensorów korelacji natężenia drugiego rzędu (Kozierowski i Tanaś 1976).

Dalsze obliczenia tensora (152) odpowiedzialnego za rozpraszanie światła na skorelowanych molekułach są bardzo złożone i dotychczas nie zostały przeprowadzone do końca. Jedynie dla cieczy atomowych oraz cieczy złożonych z izotropowych molekuł Tanaka (1968) oraz Gelbart (1974) wykonali przybliżone obliczenia uwzględniające dwójkowe i trójkowe korelacje radialne. Zagadnienie staje się proste tylko wtedy, gdy badamy rozcieńczone roztwory, dla których część skorelowana rozpraszania światła (152) może być zaniedbana, ponieważ daje nieznaczny wkład w porównaniu z (151). Takie przybliżenie potwierdziły badania Almsa i Pecory (1973, 1974). Interesujące jest również, że obserwacje Enrigta i Stoicheffa (1974) zdepolaryzowanego dubletu w ciekłym CS_2 zgodne są z teoriami Keyesa i Kivelsona (1972) oraz Almsa i Pecory (1973).

LITERATURA DO ROZDZIAŁU V

Ailawadi, N. K., Berne, B. J., Forster, D., Phys. Rev., 1971, **A3**, 1472.
Alder, B. J., Weis, J. J., Straus, H. L., Phys. Rev., 1973, **A7**, 281.
Alms, G. R., Bauer, D. R., Brauman, J. J., Pecora, R., J. Chem. Phys., 1973, **58**, 5570; **59**, 5304, 5310, 5321; 1974, **61**, 2255.
Alms, G. R., Gierke, T. D., Flygare, W. H., J. Chem. Phys., 1974, **61**, 4083.
Anderson, H. C., Pecora, R., J. Chem. Phys., 1971, **54**, 2584.
Anselm, A., Ż. E. T. F., 1947, **17**, 489.
Arecchi, F. T., Giglio, M., Tartari, M., Phys. Rev., 1967, **163**, 186.
Atkins, P. W., Baron, L. D., Mol. Phys., 1969, **6**, 453.
Barocchi, F., McTague, J. P., Optics Comm., 1974, **12**, 202.
Bartoli, F. J., Litovitz, T. A., J. Chem. Phys., 1972, **56**, 413; Phys. Lett., 1975, **A53**, 488.
Baron, B. A., Gelbart, W. M., Chem. Phys., 1974, **6**, 140.
Bauer, D. R., Brauman, J. I., Pecora, R., J. Chem. Phys., 1975, **63**, 53.
Benoit, H., Stockmayer, W. H., J. Phys. Radium, 1956, **17**, 21.
Berne, B. J., Bishop, M., Rahman, A., J. Chem. Phys., 1973, **58**, 2696.
Ben-Reuven, A., Gershon, N. D., J. Chem. Phys., 1969, **51**, 893; 1971, **54**, 1049.
Bhagavantam, S. *Scattering of Light and the Raman Effect*, Chemical Publishing Co., New York 1942.
Bierestecki, W. B., Lifszyc, E. M., Pitajewski, L. P. *Relatywistyczna teoria kwantów*, cz. I, PWN, Warszawa 1972.

Blum, L., Frisch, H. L., J. Chem. Phys., 1970, **52**, 4379; 1973, **58**, 135.
Born, M., Verh. Dtsch. Phys. Ges., 1917, 243; 1918, 16.
Bothorel, P., J. Coll. Interface Sci., 1968, **27**, 529.
Bothorel, P., Such, C., Clément, C., J. Chim. Phys., 1972, **69**, 1453.
Bötcher, C. J. F. *Theory of Electric Polarization*, Elsevier, Amsterdam 1952.
Brandmüller, J., Moser, H. *Einführung in die Raman Spectroskopie*, Dietrich Steinkopf, Darmstadt 1962.
Brillouin, L., Ann. Phys., 1922, **17**, 88.
Bruining, J., Clarke, J. H. R., Chem. Phys. Lett., 1975, **31**, 355.
Bucaro, J. A , Dardy, H. D., Horton, R. F., J. Chem. Phys., 1974, **60**, 1671.
Bucaro, J. A., Dardy, H. D., J. Appl. Phys., 1974, **45**, 2121.
Bucaro, J. A., Dardy, H. D., Corsaro, R. D., J. Appl. Phys., 1975, **46**, 741.
Bucaro, J. A., Litovitz, T. A., J. Chem. Phys., 1971, **54**, 3846.
Buckingham, A. D., Stephen, M. J., Trans. Faraday Soc., 1957, **53**, 884.
Burnham, A. K., Alms, G. R., Flygare, W. H., J. Chem. Phys., 1975, **62**, 3289.
Cabannes, J., J. Phys., 1920, **6**, 129; Ann. Phys., 1921, **15**, 1.
Cabannes, J. *La diffusion moléculaire de la lumiéré*, Press Universitaires de France, Paris 1929.
Cabannes, J., Daure, P., Comp. Rend., 1928, **186**, 1533.
Cabannes, J., Rousset, A., J. Physique, 1940, **1**, 155.
Chiu, Y. N., J. Opt. Soc. Am., 1970, **60**, 607; J. Chem. Phys., 1970, **52**, 3641.
Chu, B., Ann. Rev. Phys. Chem., 1970, **21**, 145.
Chung, C. H., Yip, S., Phys. Rev., 1971, **A4**, 928.
Coumou, D. J., Trans. Faraday Soc., 1969, **65**, 2654.
Cummins, H. Z., Gammon, R. W., J. Chem. Phys., 1966, **44**, 2785.
Cwietkow, W. N., Eskin, W. Je., Frenkel, S. Ja. *Struktura makrocząsteczek w roztworach*, PWN, Warszawa 1968.
Da Costa, A. M., Norman, M. A., Clarke, J. H. R., Mol. Phys., 1975, **29**, 191.
Dardy, H. D., Volterra, V., Litovitz, T. A., J. Chem. Phys., 1973, **59**, 4491.
Debye, P., Phys. Z., 1912, **13**, 97.
Degiorgio, V., Lastovka, J. B., Phys. Rev., 1971, **A4**, 2033.
Desai, R. C., Kapral, R., Phys. Rev., 1972, **A6**, 2377.
Deželić, Gj., J. Chem. Phys., 1966, **45**, 185; Pure Appl. Chem., 1970, **23**, 327.
Di Porto, P., Crosignani, B., Bertolotti, M., J. Appl. Phys., 1969, **40**, 5083.
Dirac, P. A. M., Proc. Roy. Soc., 1927, **A114**, 243, 710.
Du Prè. D. B., McTague, J. P., J. Chem. Phys., 1969, **50**, 2024.
Egelstaff, P. A., J. Chem. Phys., 1970, **53**, 2590.
Einstein, A., Ann. Phys., 1910, **33**, 1275.
Enright, G., Stoicheff, B. P., J. Chem. Phys., 1974, **60**, 2536.
Fabielinskij, I. L., Dysertacja doktorska, Moskwa 1955.
Fabielinskij, I. L., *Molecular Scattering of Light*, Plenum Press, New York 1968.
Fabielinskij, I. L., Sabirov, L. M., Starunov, V. S., Phys. Lett., 1969, **A29**, 414.
Fabielinskij, I. L., Starunov, V. S., Appl. Optics, 1967, **6**, 1793.
Favro, L. D., Phys. Rev., 1960, **119**, 53.
Fechner, B. M., Acta Phys. Polon., 1969, **36**, 297.
Fixman, M., J. Chem. Phys., 1955, **23**, 2074.
Fleury, P. A., Boon, J. P., Phys. Rev., 1969, **186**, 244; Adv. Chem. Phys., 1973, **24**, 1.
Fleury, P. A., Worlock, J. M., Carter, H. L., Phys. Rev. Lett., 1973, **30**, 591.
Flygare, W. H., Gierke, T. D., Ann. Rev. Materials Sci., 1974, **4**, 255.
Frisch, H. L., Salsburg, Z. W. *Simple Dense Fluids*, Academic Press, New York 1968.
Frisch, H. L., McKenna, J., Phys. Rev., 1965, **139**, 168.
Gabriel, G. J., Phys. Rev., 1973, **A8**, 963.
Gans, R., Z. Phys., 1923, **17**, 353.

Gelbart, W. M., J. Chem. Phys., 1972, **57**, 699; Mol. Phys., 1973, **26**, 873; Adv. Chem. Phys., 1974, **25**, 1.
Gershon, N. D., Oppenheim, I., J. Chem. Phys., 1973, **59**, 1337.
Gersten, J. I., Phys. Rev., 1971, **A4**, 98.
Gierke, T. D., Flygare, W. H., J. Chem. Phys., 1974, **61**, 2231.
Gornal, W. S., Howard-Lock, H. E., Stoicheff, B. P., Phys. Rev., 1970, **A1**, 1288.
Greytak, T. J., Yan, J., Phys. Rev. Lett., 1969, **22**, 987.
Gross, E., Nature, 1930, **126**, 201, 400, 603.
Harris, R. A., Heller, D. F., Gelbart, W. M., J. Chem. Phys., 1974, **61**, 3854.
Heitler, W. *The Quantum Theory of Radiation*, Clarendon Press, Oxford 1954.
Hellwarth, R. W., J. Chem. Phys., 1970, **52**, 2128.
Ho, J. H. K., Tabisz, G. C., Canad. J. Phys., 1973, **51**, 2025.
Holzer, W., Ouilon, R., Chem. Phys. Lett., 1974, **24**, 589.
Holzer, W., leDuff, Y., Phys. Rev. Lett., 1974, **32**, 205.
Huang, Y. Y., Wang, C. H., J. Chem. Phys., 1974, **61**, 1868.
Irwin, D. J. G., May, A. D., Canad. J. Phys., 1972, **50**, 2174.
Jackson, D. A., Simic-Glavaski, B., Mol. Phys., 1970, **18**, 393.
Jakeman, E., Pusey, P. N., J. Phys., 1975, **A8**, 369.
Jakeman, E., Pike, E. R., J. Phys., 1969, **A2**, 215, 411.
Kasprowicz, B., Kielich, S., Acta Phys. Polon., 1968, **33**, 495.
Keijser, R. A. J., Van Den Hout, K. D., de Groot, M., Knaap, H. F. D., Physica, 1974, **75**, 515.
Keyes, T., J. Chem. Phys., 1975, **63**, 815.
Keyes, T., Kivelson, D., McTague, J. P., J. Chem. Phys., 1971, **55**, 4096.
Keyes, T., Kivelson, D., J. Chem. Phys., 1971, **54**, 1786; 1972, **56**, 1057, 1876.
Kielich, S., Bull. Acad. Polon. Sci. Ser. Sci. Math. Astron. Phys., 1958, **6**, 215; Acta Phys. Polon., 1960, **19**, 149, 573; 1962, **22**, 299, 477; 1968, **33**, 89.
Kielich, S., Fizyka Dielektryków, 1962, **1**, 65; 1964, **2**, 3, 51.
Kielich, S., J. Chem. Phys., 1967, **46**, 4090; Chem. Phys. Lett., 1968, **2**, 112; 1971, **10**, 516.
Kielich, S., Physica, 1962, **28**, 1116; Optics Comm., 1971, **4**, 135; Comp. Rend., 1971, **273**, 120.
Kielich, S., Kozierowski, M., Tanaś, R., Phys. Lett., 1975, **A51**, 241.
Kielich, S., Lalanne, J. R., Martin, F. B., J. Physique, 1972, **33**, C1-191.
Kielich, S., Pieczyńska, J., Bull. Soc. Amis. Sci. Lett., Poznań, 1970/71, **B22**, 32.
Kielich, S., Surma, M., Fizyka Dielektryków, 1962, **1**, 153.
Kielich, S., Woźniak, S., Acta Phys. Polon., 1974, **A45**, 163.
Kirkwood, J. G., J. Chem. Phys., 1936, **4**, 592.
Kociński, J., Postępy Fiz., 1972, **23**, 475.
Kozierowski, M., Tanaś, R., Kielich, S., Mol. Phys., 1976, **31**, 629.
Kramers, H. A., Heisenberg, W., Z. Phys., 1925, **31**, 681.
Kriwochiża, S. W., Trudy FIAN, 1974, **72**, 3.
Kroó, J., Phys. Z., 1912, **13**, 246.
Ladenburg, R., Z. Phys., 1930, **65**, 167.
Lalanne, J. R., J. Physique, 1969, **30**, 643.
Lalanne, J. R., Martin, F. B., Bothorel, P., J. Coll. Interface Sci., 1972, **39**, 601.
Lallemand, P., Phys. Rev. Lett., 1970, **25**, 1079.
Lallemand, P., David, D. J., Bigot, B., Mol. Phys., 1974, **27**, 1029.
Landau, L., Placzek, G., Z. Phys. Sovjetunion, 1934, **5**, 172.
Landsberg, G., Mandelstam, L., Naturwiss., 1928, **16**, 557, 772.
Langevin, P., Ann. Chem. Phys., 1905, **5**, 70.
Lastowka, J. B., Benedek, G. B., Phys. Rev. Lett., 1966, **20**, 1039.
Leite, R. C. C., Moore, R. S., Porto, P. S., J. Chem. Phys., 1964, **40**, 3741.
Lekkerkerker, H. N. W., Laidlaw, W. G., Phys. Rev., 1973, **A7**, 1332.
Leontovich, M. A., Izw. Akad. Nauk, Ser. Fiz., 1941, **5**, 148.

Le Fèvre, C. G., Le Fèvre, R. J. W., Rev. Pure Appl. Chem., 1955, **5**, 261.
Levine, H. B., J. Chem. Phys., 1972, **56**, 2455.
Levine, H. B., Birnbaum, G., Phys. Rev. Lett., 1968, **20**, 439; J. Chem. Phys., 1971, **55**, 2914.
Lewis, J. C., Van Kranendonk, Canad. J. Phys., 1972, **50**, 2902.
Lorentz, H. A., Ann. Phys., 1880, **8**, 641.
Lorentz, L., Ann. Phys., 1880, **11**, 70.
Loria, S., Bull. Acad. Cracovie, 1909, 39; Ann. Phys., 1909, **30**, 240.
Lucas, H. C., Jackson, D. A., Mol. Phys., 1971, **20**, 801.
Lucas, H. C., Jackson, D. A., Powles, J. G., Simic-Glavski, B., Mol. Phys., 1970, **18**, 505.
Mahan, G. D., Phys. Lett. 1973, **A44**, 287.
Mandel, L., Phys. Rev., 1969, **181**, 75.
Mandelshtam, L. I., Zh. Russ. Fiz. Khim., 1926, **58**, 381.
Mazur, P., Adv. Chem. Phys., 1958, **1**, 309.
Mazur, P., Mandel, M., Physica, 1956, **22**, 289, 299.
Mazur, P., Postma, B. J., Physica, 1959, **25**, 251.
McCourt, F. R., Rudensky, T., Moraal, H., Canad. J. Phys., 1973, **51**, 1627.
Miedziejko, E., Fizyka Dielektryków i Radiospektroskopia, 1966, **3**, 57.
Mori, H., Prog. Theor. Phys., 1965, **33**, 423; **34**, 399.
Mountain, R. D., Rev. Mod. Phys., 1966, **38**, 205; CRC Crit. Rev. Solid State Sci., 1970, **1**, 5
O'Brien, E. F., Gutschick, V. P., McKoy, V., McTague, J. P., Phys. Rev., 1973, **A8**, 690.
Oksengorn, B., Comp. Rend., 1974, **B279**, 275.
Onsager, L., J. Am. Chem. Soc., 1936, **58**, 1486.
Pecora, R., J. Chem. Phys., 1968, **49**, 1036; Ann. Rev. Biophys., 1972, **1**, 257.
Pecora, R., Steele, W. A., J. Chem. Phys., 1965, **42**, 1872.
Perchard, J. P., Murphy, W. F., Bernstein, H. J., Mol. Phys., 1972, **23**, 499, 519, 535.
Peticolas, W. L., Adv. Polymer Sci., 1972, **9**, 285.
Piekara, A., Acta Phys. Polon., 1950, **10**, 37.
Placzek, G., *Handbuch der Radiologie* (Ed. E. Marx) Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig 1934, s. 205.
Prins, J. A., Prins, W., Physica, 1956, **22**, 576; 1957, **23**, 253.
Pusey, P. N., Jakeman, E., J. Phys., 1975, **A8**, 392.
Ralph, H. J., Gray, C. C., Mol. Phys., 1974, **27**, 1683.
Raman, C. V., Krishnan, K. S., Proc. Roy. Soc., 1927, **A117**, 1; Phil. Mag., 1928, **5**, 498.
Raman, C. V., Krishnan, K. S., Nature, 1928, **121**, 278, 501, 711.
Rayleigh, J. W., Phil. Mag., 1871, **41**, 107, 274, 447; 1897, **44**, 28, 47, 375; Proc. Roy. Soc., 1910, **84**, 25; 1914, **90**, 219.
Reith, L. A., Swinney, H. L., Phys., Rav., 1975, **A12**, 1094.
Rocard, Y., Ann. Phys., 1928, **10**, 159.
Rożdiestwienski, D., Ann. Phys., 1912, **39**, 307.
Rubinowicz, W., Rep. Prog. Phys., 1949, **12**, 233.
Rubinowicz, W., Blaton, J., Ergeb. Exakt. Naturw., 1932, **11**, 176.
Rytov, S. M., Z.E.T.F., 1957, **33**, 514; 1970, **58**, 2154; 1970, **59**, 12; 1971, **61**, 398.
Sabirow, L. M., Starunow, V. S., Fabielinskij, I. L., Z.E.T.F., 1971, **60**, 146.
Samson, R., Ben-Reuven, A. *Theory of Collision-Induced Forbiden Raman Transitions in Gases*, 1975.
Schoen, P. E., Cheung, P. S. Y., Jackson, D. A., Powles, J. G., Mol. Phys., 1975, **29**, 1197.
Schwartz, M., Wang, C. H., Chem. Phys. Lett., 1974, **29**, 383.
Searby, G. M., Bezot, P., Sixou, P., Phys. Lett., 1973, **A51**, 159.
Shapiro, S. L., Broida, H. P., Phys. Rev., 1967, **154**, 129.
Shelton, D. P., Mathur, M. S., Tabisz, G. C., Phys. Tev., 1975, **A11**, 834.
Shelton, D. P., Tabisz, G. C., Phys. Rev., 1975, **A11**, 1571.
Shen, Y. R., Phys. Rev., 1967, **155**, 921.
Shin, H. K., J. Chem. Phys., 1972, **56**, 2617.

Simic-Glavaski, B., Jackson, D. A., Powles, J. G., Phys. Lett., 1970, **A32**, 329; 1971. A34, 255.
Smekal, A., Naturwiss., 1923, **11**, 873.
Smoluchowski, M., Ann. Phys., 1908, **25**, 205.
Starunow, V. S., Fabielinskij, I. L., Z.E.T.F., 1974, **66**, 1740.
Starunow, V. S., Tiganow, E. V., Fabielinskij, I. L., Z.E.T.F., Pisma, 1967, **5**, 317.
Stegeman, G. I. A., Stoicheff, B. P., Phys. Rev. Lett., 1968, **21**, 202; Phys. Rev., 1973, **A7**, 1160.
Steele, W. A., J. Chem. Phys., 1963, **38**, 2404.
Stephen, M. J., Phys. Rev., 1969, **187**, 279.
Stuart, H. A., *Molekülstruktur*, Springer, Berlin 1967.
Sullivan, D. E., Deutch, J. M., J. Chem, Phys. 1974, **64**, 3870.
Surma, M., Acta Phys. Polon., 1964, **25**, 485.
Suszczinskij, M. M. *Spiektry kombinacjonnogo rassiejanija molekul i kristałłow*, Izd. Nauka, Moskwa 1969.
McTague, J. P., Fleury, P. A., Du Pré, D. B., Phys. Rev., 1969, **188**, 303.
McTague, J. P., Birnbaum, G., Phys. Rev., 1971, **A3**, 1376.
Tabisz, G. C., Wall, W. R., Shelton, D. P., Chem. Phys. Lett., 1972, **15**, 387.
Tanaka, M., Progr. Theor. Phys., 1968, **40**, 975; J. Phys. Soc. Japan, 1969, **26**, 298.
Tartaglia, P., Chen, S. H., J. Chem. Phys., 1973, **58**, 4389.
Tenti, G., Boley, C. D., Desai, R. C., Can. J. Phys., 1974, **52**, 285.
Thibeau, M., Oksengorn, B., J. Phys., 1972, **33**, C1-247.
Thibeau, M., Tabisz, G. C., Oksengorn, B., Vodar, B., J. Quant-Spectr. Radiative Transfer, 1970, **10**, 839.
Tiganow, E. W., Trudy FIAN, 1972, **58**, 42.
Trappeniers, N. J., Kuz, V. A., Ten Seldam, C. A., Physica, 1972, **57**, 294.
Trappeniers, N. J., Michels, A. C., Huijser, R. H., Chem. Phys. Lett., 1975, **34**, 192.
Tsay, S. J., Kivelson, D., Mol. Phys., 1975, **29**, 1.
Tyndall, J., Proc. Roy. Soc., 1968, **17**, 92, 222, 317.
Van Hove, L., Phys. Rev., 1954, **95**, 249, 1374.
Vikhrenko, V. S., Usp. Fiz. Nauk, 1974, **113**, 627.
Volterra, V., Phys. Rev., 1969, **180**, 156.
Watson, R. C., Rowell, R. L., J. Chem. Phys., 1974, **61**, 266.
Wolkensztejn, M. W. *Molekularnaya optika*, Gostekhizdat, Moskwa 1951.
Woźniak, S., Acta Phys. Polon., 1975, **A47**, 633.
Woźniak, S., Kielich, S., J. Physique, 1975, **36**, 1305.
Wróż, T., Praca doktorska, Poznań 1974.
Yulmetiev, R. M., Optika Spektroskopia, 1965, **19**, 956.
Yvon, J., Comp. Rend., 1936, **202**, 35.
Yvon, J. *Actualités scientifiques et industrielles*, Hermann, Paris 1937. No. 543.
Zajcew, G. I., Trudy FIAN, 1972, **58**, 3.
Zernike, F., Prins, J. H., Z. Phys., 1927, **41**, 184.