

УДК 541.64:535.55:539.199

© 1990 г. С. Я. Магарик, Ю. Я. Готлиб

**УЧЕТ АНИЗОТРОПИИ ВНУТРЕННЕГО ПОЛЯ
ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ ОПТИЧЕСКОЙ АНИЗОТРОПИИ
МАКРОМОЛЕКУЛ МЕТОДОМ ДИНАМИЧЕСКОГО ДВОЙНОГО
ЛУЧЕПРЕЛОМЛЕНИЯ**

Проведен последовательный учет влияния анизотропии внутреннего поля в соотношениях Лорентц – Лоренца и в соотношениях, связывающих ДЛП жидкостей или растворов полимеров с оптической анизотропией составляющих их молекул или статистических сегментов макромолекул. В отличие от применявшихся ранее подходов использовано предположение об эллипсоидальной форме полости при вычислении внутреннего поля в анизотропной среде. Абсолютная величина оптической анизотропии в 1,3–1,8 раза превосходит значения, принятые в литературе.

Динамическое ДЛП – один из эффективных методов исследования структуры макромолекул [1, 2].

В работе [3] было получено соотношение

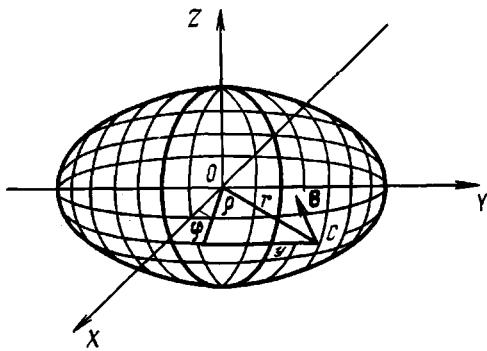
$$[n]/[\eta] = (4\pi/5kTn_0) [(n_0^2+2)/3]^2 \Delta\gamma, \quad (1)$$

позволяющее по измеренным характеристическим значениям ДЛП $[n]$ и вязкости $[\eta]$ получать величины оптической анизотропии статистического сегмента цепи $\Delta\gamma$, дающие сведения о структуре макромолекул. В соотношении (1) $[n]/[\eta] = \Delta n/\Delta\tau$; Δn – ДЛП раствора; $\Delta\tau$ – напряжение сдвига; n_0 – показатель преломления растворителя. Соотношение (1) отражает прямую пропорциональность между Δn и оптической анизотропией раствора $\Delta\alpha$. В коэффициент пропорциональности входит множитель $[(n_0^2+2)/3]^2$, отражающий влияние внутреннего поля. При выводе функции (1) предполагали, что для каждой компоненты анизотропного внутреннего поля фактор пропорциональности между нею и анизотропной поляризаемостью такой же, как и для изотропной среды. В работе [4], основанной на анализе экспериментальных данных, выдвинут постулат об изотропности внутреннего поля в анизотропной среде, что привело к множителю $(n_0^2+2)/3$ в уравнении (1) в первой степени, а не в квадрате. Однако это утверждение не было подкреплено теоретическим рассмотрением внутреннего поля в анизотропной среде.

Настоящая работа посвящена уточнению теории внутреннего поля в анизотропной среде и его приложению к решению задачи о связи между оптической анизотропией жидкости (раствора макромолекул) и его ДЛП. За основу принят классический метод определения внутреннего поля, приводящий к известному уравнению Лорентц – Лоренца, справедливому для изотропных систем.

Для решения задачи о внутреннем поле [5] Лорентц рассмотрел физически малый объем, линейные размеры которого порядка длины световой волны. Однако в нем содержится большое число поляризующихся частиц. В качестве последних можно рассматривать звенья макромолекул или молекулы растворителя.

Действующее на выделенную частицу поле E складывается из внешнего поля E_0 и внутреннего поля E_1+E_2 , обусловленного поляризацией остальных частиц, расположенных как за пределами лорентцова объема (полости) (поле E_1), так и внутри полости (поле E_2).



Эллипсоидальная полость

Проекции поля E_2 выражаются равенствами [6]

$$E_{2x} = \sum_j [p_{jx}(3x_j^2/r_j^5 - 1/r_j^3) + p_{jy}3x_jy_j/r_j^5 + p_{jz}3x_jz_j/r_j^5],$$

где x_j, y_j, z_j — координаты j -й частицы; p_{jx}, p_{jy}, p_{jz} — проекции ее дипольного момента, и т. д. При суммировании (или интегрировании при непрерывном распределении частиц) исключается самодействие выделенной частицы. Для этого следует вырезать малую полость, непосредственно примыкающую к выделенной частице. В противном случае соответствующие интегралы обладали бы логарифмической расходимостью. Естественно выбирать малую полость подобной по форме лорентцовой полости.

В случае изотропной среды лорентцову полость выбирают в виде сферы, что отражает форму ее тензора поляризуемостей.

Тензор поляризуемостей анизотропной среды — жидкости (раствора макромолекул), к которой приложено напряжение сдвига, моделируется эллипсоидом вращения с полуосями a и b . Поэтому для решения задачи о внутреннем поле в анизотропной среде следует рассматривать эллипсоидальную полость, как это отмечалось еще Борном [5].

Проведенный нами расчет показал, что для однородно поляризованной среды с равномерным распределением частиц для эллипсоидальной полости, как и для сферической, $E_2=0$. Имеем $\sum_j p_{jx}(3x_j^2/r_j^5 - 1/r_j^3) \sim \int [(3x^2/r^5) - (1/r^3)] dV$, где интегрирование проведено по объему лорентцовой полости V . Но $\int (x^2/r^5) dV = \int (y^2/r^5) dV = \int (z^2/r^5) dV = (1/3) \int (1/r^3) dV$.

Кроме того, $\sum_j p_{jy}3x_jy_j/r_j^5 \sim \int (xy/r^5) dV = 0$ и т. д. Поэтому $E_2=0$.

Поле E_1 сводится к полю зарядов, расположенных на поверхности полости [6, 7]. Пусть внешнее поле E_0^Y направлено вдоль оси Y (рисунок). Здесь и в дальнейшем символы Y и Z у E и P показывают направление внешнего поля. Заряд элемента поверхности dS , середина которого — точка C — находится на расстоянии r от начала координат, создает в нем поле [7]: $dE_1^Y = P^Y \cos \beta dS/r^2$, где β — угол между P и нормалью B к поверхности $F(x, y, z)=0$. Направляющие косинусы: $\cos(B, i) =$

$$= (\partial F / \partial i) / \sqrt{\sum_i (\partial F / \partial i)^2}. \text{ Проекция этого поля на ось } i (i=X, Y, Z)$$

$$dE_{1i}^Y = P^Y \cos \beta \cos \vartheta_i dS/r^2, \quad (2)$$

где ϑ_i — угол между r и i .

Для вычисления E_{1i}^Y необходимо выполнить интегрирование по поверхности, что удобнее сделать в цилиндрической системе координат: $x=\rho$.

$\cos \varphi$, $z = -\rho \sin \varphi$, y (рис. 1). Из уравнения поверхности легко выразить через ρ и φ значения y и $r = \sqrt{\rho^2 + y^2}$. Элемент поверхности $dS = \sqrt{1 + (\partial y / \partial \rho)^2} \rho d\rho d\varphi$, так как $\partial y / \partial \varphi = 0$.

Приведенная схема вычислений позволила определить E_1 .

В изотропной среде (полость — сфера радиуса R) получили известный результат [5—7]

$$E_{1y}^y = (2P/R^3) \int_0^R \sqrt{R^2 - \rho^2} \rho d\rho d\varphi = (4\pi/3)P, \quad E_{1x}^y = E_{1z}^y = 0 \quad (3)$$

Действующее поле равно

$$E = E_0 + E_1 + E_2 = E_0 + (4\pi/3)P \quad (4)$$

В случае анизотропной среды мы рассматривали эллипсоидальную полость, полученную вращением вокруг большой оси эллипса, эксцентриситет которого $\epsilon = \sqrt{a^2 - b^2}/a$. Вычислим проекции полей, создаваемых зарядами, возникающими под действием поля E_0^y и E_0^z на поверхности эллипсоидальной полости. Из уравнения эллипсоида $(x^2 + z^2)/b^2 + y^2/a^2 - 1 = 0$ получили $\cos(B, X) = x/\sqrt{(1-\epsilon^2)b^2 + \epsilon^2\rho^2}$, $\cos(B, Y) = y/(1-\epsilon^2)/\sqrt{(1-\epsilon^2)b^2 + \epsilon^2\rho^2}$, $\cos(B, Z) = z/\sqrt{(1-\epsilon^2)b^2 + \epsilon^2\rho^2}$, $y = \sqrt{b^2 - \rho^2}/\sqrt{1-\epsilon^2}$, $r = \sqrt{b^2 - \epsilon^2\rho^2}/\sqrt{1-\epsilon^2}$. Проекции внутреннего поля на координатные оси

$$\begin{aligned} E_{1x}^y &= \frac{2P^y(1-\epsilon^2)}{\epsilon^3} \int_0^{2\pi} \int_0^b \frac{\sqrt{b^2 - \rho^2} \rho d\rho d\varphi}{(\sqrt{(b/\epsilon)^2 - \rho^2})^3} = \\ &= 4\pi P^y \frac{(1-\epsilon^2)}{\epsilon^3} \left[\frac{\sqrt{b^2 - \rho^2}}{\sqrt{(b/\epsilon)^2 - \rho^2}} - \operatorname{Arth} \frac{\sqrt{b^2 - \rho^2}}{\sqrt{(b/\epsilon)^2 - \rho^2}} \right]_0^b = \\ &= (4\pi/3)P^y \left[\frac{3(1-\epsilon^2)}{\epsilon^3} (\operatorname{Arth} \epsilon - \epsilon) \right]; \quad E_{1x}^y = E_{1z}^y = 0 \end{aligned} \quad (5)$$

$$\begin{aligned} E_{1z}^z &= \frac{2P^z(1-\epsilon^2)}{\epsilon^3} \int_0^{2\pi} \int_0^b \frac{\rho^3 \sin^2 \varphi d\rho d\varphi}{\sqrt{b^2 - \rho^2} (\sqrt{(b/\epsilon)^2 - \rho^2})^3} = \\ &= 2\pi P^z \frac{(1-\epsilon^2)}{\epsilon^3} \left[\frac{(b/\epsilon)^2}{b^2 - (b/\epsilon)^2} \frac{\sqrt{b^2 - \rho^2}}{\sqrt{(b/\epsilon)^2 - \rho^2}} + \operatorname{Arth} \frac{\sqrt{b^2 - \rho^2}}{\sqrt{(b/\epsilon)^2 - \rho^2}} \right]_0^b = \\ &= \frac{4\pi}{3} P^z \left[\frac{3(1-\epsilon^2)}{2\epsilon^3} \left(\frac{\epsilon}{1-\epsilon^2} - \operatorname{Arth} \epsilon \right) \right]; \quad E_{1x}^z = E_{1y}^z = 0 \end{aligned} \quad (6)$$

При $\epsilon \rightarrow 0$ $P^y = P^z = P$ соотношения (5) и (6) переходят в формулу (3). Ограничивааясь в разложении $\operatorname{Arth} \epsilon = \epsilon + \epsilon^3/3 + \epsilon^5/5 + \dots$ тремя первыми членами, получили следующие выражения для действующего поля

$$E_y^y = E_0^y + (4\pi/3)(1 - (1/5)\epsilon^2)P^y \quad (7)$$

$$E_z^z = E_0^z + (4\pi/3)(1 + (1/5)\epsilon^2)P^z \quad (8)$$

Прежде чем перейти к оценке вклада внутреннего поля в коэффициент, связывающий Δn и $\Delta \alpha$, суммируем кратко различные выражения для внутреннего поля. Для изотропной среды $E_1 = (4\pi/3)P$ в любом направлении. В применении этого подхода к анизотропной среде заключается физический смысл постулата Вукса [4]. Согласно Куну и Грюну [3], $E_{ii}^i = -(4\pi/3)P^i$ ($i = Y, Z$), т. е. учитывается, что в направлениях Y и Z отличается поляризация (поляризуемости и показатели преломления) среды. Однако коэффициент пропорциональности между E_{ii}^i и P^i , как и в случае изотропной среды, принят равным $(4\pi/3)$, т. е. влияние анизотропии внутреннего поля отражено непоследовательно, поскольку в действитель-

ности он различен для Y и Z . В проведенном рассмотрении учтены оба фактора: анизотропия поляризации и различие коэффициента пропорциональности между E_{1i} и P^i . $E_{1Y} = (4\pi/3)(1 - (2/5)\epsilon^2)P^Y$ и $E_{1z} = (4\pi/3)(1 + (1/5)\epsilon^2)P^z$. Качественно видно, что их действие направлено к частичной взаимной компенсации. Действительно, чем более анизотропна среда, тем больше величина P^Y по сравнению с изотропной поляризацией P и тем больше отклоняется от сферической форма моделирующего анизотропию поляризуемости эллипсоида. При этом часть его поверхности, вытянутая вдоль Y , все более удаляется от центра, а поле, создаваемое ее зарядами, ослабляется. Обратная картина имеет место в направлении Z .

Полученные нами выражения действующего поля в анизотропной среде приводят к изменению формы уравнений Лорентц – Лоренца для такой среды. Для получения классического уравнения Лорентц – Лоренца для изотропной среды [7] подставляют в формулу (4) значения E_0 из известного уравнения

$$E_0 n^2 = E_0 + 4\pi P \quad (9)$$

и, заменяя P в соответствии с его определением

$$P = N\alpha E \quad (10)$$

(N – количество частиц в единице объема, α – их поляризуемость), получают уравнение

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{4\pi}{3} N\alpha \quad (11)$$

Уравнения Лорентц – Лоренца для анизотропной среды получили на основе уравнений (7) и (8) с применением формул (9) и (10) для соответствующих направлений.

$$\frac{n_Y^2 - 1}{(n_Y^2 + 2) - (n_Y^2 - 1)(2/5)\epsilon^2} = \frac{4\pi}{3} N\alpha_Y \quad (12)$$

$$\frac{n_z^2 - 1}{(n_z^2 + 2) + (n_z^2 - 1)(1/5)\epsilon^2} = \frac{4\pi}{3} N\alpha_z \quad (13)$$

Для получения уравнений, связывающих Δn и $\Delta\alpha$, применяется почленное вычитание уравнений Лорентц – Лоренца для излучения, поляризованного по направлениям Y и Z [1]. С учетом $n_Y + n_z \approx 2n$ и $n_Y n_z \approx n^2$ из формулы (11) получено выражение [3]

$$\Delta n = (2\pi N/n) [(n^2 + 2)/3]^2 \Delta\alpha, \quad (14)$$

которое является общепринятым и лежит в основе уравнения (1). Непоследовательность такого подхода обсуждалась выше. Она проистекает из применения к анизотропной среде уравнения (11), применимого лишь для изотропной среды, так как оно само получено на основании выражения (4), представляющего E_1 для изотропной среды.

Для описания связи между Δn и $\Delta\alpha$ в анизотропной среде (а только в ней имеет место ДЛП) надлежит использовать уравнения (12) и (13), учитывающие оба фактора, приводящие к анизотропии E_1 . Ограничившись членами, содержащими ϵ^2 , получили почленным вычитанием выражения (13) из формулы (12)

$$\frac{\Delta n \cdot 2n + (n^2 - 1)^2 (1/5) \epsilon^2}{(n^2 + 2)^2 - (1/5) \epsilon^2 (n^2 - 1) (n^2 + 2)} = \frac{4\pi}{9} N \Delta\alpha \quad (15)$$

Это выражение отличается от формулы (14) наличием членов, содержащих эксцентриситет эллипса ϵ , отражающего форму полости в предлагаемой теории внутреннего поля анизотропной среды.

Естественно полагать полуоси эллипса a и b пропорциональными α_Y и α_Z – величинам, характеризующим анизотропию тензора поляризуемости среды. Тогда $\epsilon^2 = 1 - \alpha_Z^2/\alpha_Y^2 \approx 2\Delta\alpha/\alpha$, где среднее значение α может быть выражено с помощью формулы (11). Сохраняя члены первого по-

Значения коэффициента $f(n)$ в равенствах (16), (23), (24); поправки $h_1(n)$ в равенствах (16), (22) и поправки $h_2(n)$ следующей из работы [4]

n	$f(n)$	$h_1(n)$	$h_2(n)$	n	$f(n)$	$h_1(n)$	$h_2(n)$
1,30	8,124	0,78	0,81	1,50	7,792	0,65	0,71
1,35	8,025	0,74	0,79	1,55	7,721	0,62	0,68
1,40	7,943	0,71	0,76	1,60	7,661	0,59	0,66
1,45	7,861	0,69	0,73	1,65	7,598	0,56	0,64

рядка малости по Δn и $\Delta\alpha$, из соотношения (15) получили

$$\begin{aligned}\Delta n &= \frac{2\pi N}{9} \left[\frac{(n^2+2)}{n} (3,2 - 0,2n^2) \right] \Delta\alpha = \\ &= \frac{2\pi N}{9} f(n) \Delta\alpha = \frac{2\pi N}{n} \left(\frac{n^2+2}{3} \right)^2 \Delta\alpha \left[1 - \frac{6(n^2-1)}{5(n^2+2)} \right]\end{aligned}\quad (16)$$

Поправка $h_1(n) = 1 - 6(n^2-1)/5(n^2+2)$ приведена в таблице для удобства вычисления $\Delta\alpha$ по литературным данным.

Все изложенное выше описывает вещества, обладающие положительным ДЛП. К ним относятся прежде всего низкомолекулярные жидкости. Макромолекулы же в зависимости от их структуры могут иметь как положительную, так и отрицательную оптическую анизотропию. В последнем случае ДЛП их растворов отрицательно по знаку и для вычисления внутреннего поля следует рассматривать полость в форме сжатого эллипсоида, уравнение которого $(x^2+z^2)/a^2+y^2/b^2-1=0$ определяет величины $y=\sqrt{1-\epsilon^2}\cdot\sqrt{a^2-\rho^2}$ и $r=\epsilon\sqrt{(b/\epsilon)^2+\rho^2}$. Здесь $\epsilon^2=1-\alpha_y^2/\alpha_z^2\simeq-2\Delta\alpha/\alpha$, где по-прежнему $\Delta\alpha=\alpha_y-\alpha_z$, т. е. $\Delta\alpha<0$. Аналогично выводу уравнений (5) и (6) получили

$$E_{1x}^y = (4\pi/3) P^y 3 \left(\frac{1}{\epsilon^2} - \frac{\sqrt{1-\epsilon^2}}{\epsilon^3} \arcsin \epsilon \right), \quad E_{1x}^y = E_{1z}^y = 0 \quad (17)$$

$$E_{1z}^z = (4\pi/3) P^z \frac{3}{2} \left(\frac{\sqrt{1-\epsilon^2}}{\epsilon^3} \arcsin \epsilon - \frac{1-\epsilon^2}{\epsilon^2} \right), \quad E_{1x}^z = E_{1y}^z = 0 \quad (18)$$

При малых ϵ имеем: $\sqrt{1-\epsilon^2} \approx 1 - \epsilon^2/2 - \epsilon^4/8$, $\arcsin \epsilon \approx \epsilon + \epsilon^3/6 + 3\epsilon^5/40$; из выражений (17) и (18) получили те же уравнения (7) и (8), которые получили из формул (5) и (6) при малых ϵ , но с переменой знака перед ϵ^2 . В результате пришли к уравнению (16), которое, таким образом, описывает связь между Δn и $\Delta\alpha$ с одинаковым фактором пропорциональности независимо от знака оптической анизотропии среды.

Применим полученные результаты к анализу ДЛП раствора полимеров. Его поляризация складывается аддитивно из соответствующих величин для молекул полимера и растворителя. Поэтому уравнения (12) и (13) могут быть представлены в форме [6]

$$\frac{n_{01y}^2 - 1}{(n_{01y}^2 + 2) - (n_{01y}^2 - 1) (\frac{1}{5}) \epsilon^2} = \frac{4\pi}{3} (N_1 \alpha_{1y} + N_0 \alpha_{0y}) \quad (19)$$

$$\frac{n_{01z}^2 - 1}{(n_{01z}^2 + 2) + (n_{01z}^2 - 1) (\frac{1}{5}) \epsilon^2} = \frac{4\pi}{3} (N_1 \alpha_{1z} + N_0 \alpha_{0z}), \quad (20)$$

где символы 0, 1 и 01 относятся к растворителю, полимеру и раствору соответственно. Аналогично выводу формулы (16), почленным вычитанием соотношения (20) из формулы (19) получили для раствора

$$\Delta n_{01} = \frac{2\pi N_1}{9} f(n_{01}) \Delta\alpha_1 + \frac{2\pi N_0}{9} f(n_{01}) \Delta\alpha_0 \quad (21)$$

Средний показатель преломления раствора n_{01} определяется по формуле $n_{01}^2 = n_0^2 + 3n_0^2v_i(n_i^2 - n_0^2)/(n_i^2 + 2n_0^2)$, где $v_i = c/\rho_i$ — объемная доля полимера; ρ_i — плотность сухого полимера; c — его концентрация в растворе. В разбавленном растворе $c \rightarrow 0$, т. е. $v_i \rightarrow 0$ и $n_{01}^2 \approx n_0^2$. Поэтому второй член правой части формулы (21) есть не что иное, как ДЛП растворителя Δn_0 . Обычно величина $\Delta n_0 \ll \Delta n_{01}$. Процедура ее корректного определения описана в работе [8]. Окончательно получим

$$\Delta n_{01} - \Delta n_0 = \frac{2\pi N_1}{9} f(n_0) \Delta \alpha_1 = \frac{2\pi N_1}{n_0} \left(\frac{n_0^2 + 2}{3} \right)^2 \Delta \alpha_1 h_1(n_0) \quad (22)$$

С использованием формулы (22) можно получить связь между отношением характеристических величин ДЛП и вязкости $[n]/[\eta]$ и оптической анизотропией статистического сегмента [1, 3] или аналогичную связь с оптической анизотропией единичного участка макромолекулы β , моделируемой персистентной цепью [9].

$$[n]/[\eta] = (4\pi/45kT) f(n_0) \Delta \gamma \quad (23)$$

$$[n]/[\eta] = (4\pi/45kT) f(n_0) ({}^5/{}_3) a_0 \beta \quad (24)$$

Здесь k — постоянная Больцмана, T — температура, a_0 — персистентная длина.

Из полученных соотношений (23) и (24) следует, что для практически применяемых растворителей величины $\Delta \gamma$ и β оказываются в 1,3–1,8 раза большими, чем приведенные в литературе [1, 2, 10] и основанные на использовании уравнения (1). Это не меняет выводов о строении, конформации и жесткости макромолекул, полученных на основании экспериментальных данных о ДЛП их растворов сравнением $\Delta \alpha$ аналогичных структур или исследованием зависимости $[n]/[\eta]$ от ММ. Выводы настоящей работы могут быть существенны в тех случаях, когда надо знать абсолютную величину $\Delta \alpha$, например, при определении жесткости макромолекул сравнением экспериментальных и теоретически рассчитанных значений $\Delta \alpha$ или β [1, 11]. Найденные с помощью предложенной теории повышенные значения β приводят к лучшему согласию с величиной оптической анизотропии, определенной по деполяризации рассеянного света [12]. Так, по наиболее надежным данным, полученным этим методом для ПС $|\beta| = 16 \cdot 10^{-21}$, а методом ДЛП с применением формулы (1) $\beta = -8,8 \cdot 10^{-21}$. Учет поправки согласно выражению (24) приводит к увеличению β в 1,8 раза, т. е. $\beta = -15,8 \cdot 10^{-21}$. Увеличение β для ПЭО до $\beta = -3,0 \cdot 10^{-21}$ говорит о достоверности результатов измерений работы [13].

Подчеркнем далее, что проведенный нами учет различия вдоль направлений Y и Z не только величин поляризации, но и коэффициентов пропорциональности между этими величинами и внутренним полем выявил взаимокомпенсирующее действие этих факторов. Последнее обстоятельство объясняет близость численных значений нашей поправки $h_1(n)$ и аналогичной поправки $h_2(n) = 3/(n^2 + 2)$ (таблица), следующей из гипотезы об изотропности внутреннего поля [4] и приведшей к удовлетворительному согласию величин $\Delta \alpha$, вычисленных из экспериментальных данных по ДЛП в кристаллах и измеренных по деполяризации рассеянного света в жидкостях.

Из изложенной выше концепции следует, что величина $h_1(n)$ должна быть учтена также при описании эффектов макро- и микроформы динамического ДЛП и при изучении фотоэластического эффекта, а также при рассмотрении ДЛП, возникающего в неполярных жидкостях или растворах под действием электрического или магнитного полей.

Авторы благодарят Т. М. Бирштейн за обсуждение результатов работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Цветков В. Н., Эскин В. Е., Френкель С. Я. Структура макромолекул в растворах. М., 1964.
2. Цветков В. Н. Жесткоцепные полимерные молекулы. Л., 1986.
3. Kuhn W., Grün F. // Kolloid-Z. 1942. B. 101. N. 3. S. 248.
4. Вук М. Ф. // Оптика и спектроскопия. 1966. Т. 20. № 4. С. 644.
5. Борн М. Оптика. Харьков, 1937.
6. Волькенштейн М. В. Молекулярная оптика. М.; Л., 1951.
7. Сканави Г. И. Физика диэлектриков. М.; Л., 1949.
8. Магарик С. Я., Тимофеева Г. Э. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 5. С. 1111.
9. Готлиб Ю. Я., Светлов Ю. Е. // Докл. АН СССР. 1966. Т. 168. № 3. С. 621.
10. Polymer Handbook/Ed. by Brandrup J., Immergut E. H. N. Y., 1989.
11. Магарик С. Я., Тимофеева Г. Э., Бессонов М. И. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 3. С. 581.
12. Магарик С. Я., Светлов Ю. Е., Готлиб Ю. Я. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 9. С. 1991.
13. Bothorel P., Fourche G. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. II. 1973. V. 69. № 4. P. 441.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
28.09.89

S. Ya. Magarik, Yu. Ya. Gotlib

ACCOUNT OF THE INTERNAL FIELD ANISOTROPY IN DETERMINATION OF THE OPTICAL ANISOTROPY OF MACROMOLECULES BY DYNAMIC BIREFRINGENCE METHOD

Summary

The effect of the internal field anisotropy in Lorentz-Lorenz expressions and expressions relating birefringence of liquids or polymer solutions with optical anisotropy of components molecules or macromolecules segments has been successively taken into account. The internal field in the anisotropic medium has been calculated with an assumption about the ellipsoidal shape of a cavity unlike approaches used earlier. The absolute value of the optical anisotropy is 1.3-1.8 times higher than values known from the literature.