

ДИСКУССИИ

УДК 541.64:535.55

© 1991 г. Н. Г. Хлебцов

**ОБ УЧЕТЕ АНИЗОТРОПИИ ВНУТРЕННЕГО ПОЛЯ
В ТЕОРИИ ДВОЙНОГО ЛУЧЕПРЕЛОМЛЕНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ
РАСТВОРОВ**

Рассмотрена проблема учета анизотропии внутреннего поля в теории ДЛП полимерных растворов. Дан анализ работы С. Я. Магарика и Ю. Я. Готлиба (Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 10. С. 2179), посвященной этой проблеме. Показано, что результаты этой работы не могут быть признаны достаточно обоснованными. Обсуждаются возможные перспективы развития современной теории ДЛП полимерных растворов и коллоидов.

В недавней работе [1] предложен вариант теории ДЛП полимерных растворов, учитывающий анизотропию внутреннего электрического поля световой волны. Важность проблемы, рассмотренной в работе [1], не вызывает сомнений, однако предложенное решение представляется недостаточно обоснованным. Данную работу следует рассматривать как попытку критического анализа результатов работы [1].

Основная задача состоит в выводе аналогов уравнения Лорентца – Лоренца (Л–Л) для анизотропной среды. Для этой цели авторы работы [1] использовали хорошо известный [2–6] метод Лорентца для расчета действующего (локального [6]) поля в диэлектрике. Основное отличие теории [1] от известных молекулярных теорий поляризации [2–6], как полагают авторы работы [1], заключается в использовании не сферической, а эллипсоидальной (сфериодальной) формы лорентцевой полости при расчете действующего поля. Допустим на время обоснованность такого физического подхода. Тогда проблема сводится к выводу формулы для действующего поля, с помощью которой стандартным образом [2–6] находится уравнение Л–Л и вычисляется параметр ДЛП. Решение этой задачи составляет основное физическое содержание статьи [1].

При заданном среднем макроскопическом поле \mathbf{E} в среде действующее поле \mathbf{F} в методе Лорентца равно сумме $\mathbf{F} = \mathbf{E} + \mathbf{E}_1 + \mathbf{E}_2$, где \mathbf{E}_1 – поле поляризационных зарядов на поверхности полости, а \mathbf{E}_2 – поле всех диполей в полости, за исключением центрального. Для расчета поля \mathbf{E}_1 в фиктивной полости Лорентца «мы должны представить себе, что поляризация \mathbf{P} была „заморожена“ до того, как мы вырезали дырку» [7]. Тогда легко понять, что вместо расчета поля поляризационных зарядов полости достаточно рассчитать поле однородно поляризованного вырезанного тела \mathbf{E}'_1 , поскольку до вырезания $\mathbf{E}'_1 = \mathbf{E}_1 + \mathbf{E}'_1$ (по Фейнману [7] $\mathbf{E}'_1 = \mathbf{E}_{\text{дырка}} + \mathbf{E}_{\text{шарик}}$). Именно так и поступают во многих учебниках [7–9]. Но тогда становится очевидным, что расчеты поля \mathbf{E}_1 в работе [1] и не новые, и излишни, поскольку решение задачи о поле однородно поляризованного эллипсоида хорошо известно [6, 9–11]. Для декартовых компонент поля E_{1i} в главных диэлектрических осях [10] x_i имеем

$$E_{1i} = 4\pi L_i P_i, \quad (1)$$

где L_i – геометрические факторы деполяризации, формулы для которых хорошо известны [6, 9–11] и которые полностью совпадают с формулами (5), (6), (17), (18) работы [1]. Для сферида с полуосами a_1 , $a_2 = a_3$ имеем только L_1 , L_2 и $L_1 + 2L_2 = 1$.

Что касается поля \mathbf{E}_2 , то оно определяется атомной (молекулярной) структурой среды, и его расчет является самым уязвимым местом подхода Лорентца. Хорошо известно [2–9], что обычное допущение метода Лорентца $\mathbf{E}_2 = 0$ применимо лишь к ограниченному классу диэлектриков, поэтому альтернативные подходы были развиты Онзагером [12] и Кирквидом [13] (анализ этих подходов дан в работах [14, 15]). Доказательство равенства $\mathbf{E}_2 = 0$ для анизотропной среды, приведенное в [1], неудовлетворительно хотя бы уже из-за неправомерной замены сумм полей диполей интегралами, без связи со структурой и симметрией среды. Авторы работы [1] не обращают внимания на то, что в методе Лорентца фиктивная полость как раз и вводится для того, чтобы за ее пределами можно было пренебречь дискретной структурой вещества [6, 8]. Тогда сумма полей диполей за пределами полости равна объемно-

му интегралу от поляризации, который сводится к поверхностному [2, 6, 7]. Внутри же полости Лорентца поле E_2 должно быть найдено непосредственным суммированием полей отдельных диполей, и результат этого суммирования определяется структурой и симметрией среды ([6, с. 476]; статистический анализ поправки Лорентца и ее связь с парной корреляционной функцией даны в работе [16]).

Если принять $E_2=0$, то, используя формулу (4) и не предрешая вопрос о степени несферичности полости, можно получить аналог уравнения $\bar{L} = L$

$$\frac{\epsilon_i - 1}{1 + L_i(\epsilon_i - 1)} = 4\pi N \alpha_i, \quad (2)$$

где $\epsilon_i = \epsilon_i(\omega) = n_i^2$ и α_i – главные значения тензоров диэлектрической проницаемости среды (n_i – показатели преломления) и усредненной поляризуемости молекул, N – их концентрация. Если эксцентриситет полости $t^2 = |1 - (a_2/a_1)^2| \ll 1$, то с помощью известных асимптотик для L_i [10, с. 44] уравнение (2) сводится к основным уравнениям (12), (13) работы [1]. Для того чтобы от формулы (2) перейти к стандартным уравнениям теории ДЛП [4, 17], связывающим анизотропию $\Delta\epsilon = \epsilon_1 - \epsilon_2$ (или $\Delta n = n_1 - n_2$) с анизотропией $\Delta\alpha = \alpha_1 - \alpha_2$, необходимо знать L_i , т. е. форму полости Лорентца. «Естественно полагать, – пишут авторы работы [1], – полуоси $a(a_1)$ и $b(a_2)$ пропорциональными $\alpha_Y(\alpha_1)$ и $\alpha_Z(\alpha_2) \dots$ ». Тогда

$$e^2 = 1 - \alpha_2^2 / \alpha_Y^2 \approx 2\Delta\alpha/\bar{\alpha}, \quad (3)$$

где $\bar{\alpha}$ – средняя поляризуемость. Приняв допущение (3), можно от формулы (2) или ее приближенных аналогов (12), (13) [1] прийти к финальному результату [1]

$$\Delta n = \frac{2\pi N}{n} \left(\frac{n^2 + 2}{3} \right)^2 h_1(n) \Delta\alpha, \quad (4)$$

где поправка $h_1(n)$ определена в работе [1], $n^2 = \bar{\epsilon}$. По существу допущение (3) есть центральный пункт теории [1], обоснование которого целиком исчерпывается приведенной выше цитатой. Какова же может быть реальная степень несферичности эллипсоида, если принимается допущение (3)? Известно [17], что для типичных экспериментальных ситуаций $\Delta n \approx 10^{-5} - 10^{-8}$. Из уравнений (2), (3) для эксцентриситета $e^2 \approx 2\Delta\alpha/\bar{\alpha}$ можно получить оценку $e^2 \approx 12n\Delta n/(n^2 + 2)(n^2 - 1) \approx 3(10^{-5} - 10^{-8})$ [4, с. 419].

Таким образом, отношение полуосей эллипса $a_2/a_1 \approx 1 - e^2/2$ отличается от 1 (сфера) всего на $10^{-3} - 10^{-6}\%$! Трудно предположить, что такое исчезающее малое отклонение от идеальной сферы может быть истинной причиной какого-то заметного физического эффекта и вообще поводом для теоретического учета эффектов формы полости. Попытки такого учета [4, 18], предпринимавшиеся до работы [1], не получили признания [4]. Более оправданным представляется предположение об изотропности внутреннего поля, впервые, по-видимому, использовавшееся в ориентационной теории Борна [2, с. 472, 473], а также в работах [15, 19] (авторы работы [1] называют это допущение «постулатом Вукса»). Покажем, что допущение (3) фактически эквивалентно предположению, что F совпадает со средним эффективным полем Лорентца $E = (n^2 + 2)/3$. Введем $L_i^* = 3L_i$ и положим $L_i^* = 1 + \Delta L_i$, $\epsilon_i = \bar{\epsilon} + \Delta\epsilon_i$ (для изотропной среды $L_i^* = 1$, $\epsilon_i = \bar{\epsilon} = (\epsilon_1 + 2\epsilon_2)/3$). Тогда

$$L_i^*(\epsilon_i - 1) \approx (\bar{\epsilon} - 1) + \Delta L_i(\bar{\epsilon} - 1) + \Delta\epsilon_i \quad (5)$$

$$\frac{1}{L_i^*} \approx (\epsilon_i - 1) / (\bar{\epsilon} - 1) \approx \alpha_i / \bar{\alpha} \quad (6)$$

Для малых e уравнение (6) имеет решение $e^2 \approx (5/3)\Delta\alpha/\bar{\alpha}$, весьма близкое к принимаемому в работе [1] соотношению (3). Из формулы (6) следует, что если отношение осей удовлетворяет уравнению (6) (такому же «естественному», как и выражение (3) из работы [1]), то анизотропия формы $\Delta L_i(\bar{\epsilon} - 1)$ и вещества $\Delta\epsilon$ в уравнении (5) компенсируются. Этот эффект, выявленный, по мнению авторов работы [1], в их исследовании, известен для анизотропной сфероидальной модели [10, 20] (эвристическое обсуждение в работе [19, с. 140]). Таким образом, принимая формулу (6), мы с необходимостью приходим к уравнению (4) с поправкой Вукса $h_2(n) = -3/(n^2 + 2)$. Это означает, что уравнение (6) (или близкая к нему формула (3)) содержит все то же допущение об изотропности внутреннего поля. Заканчивая обсуждение подхода Лорентца в теории ДЛП, уместно привести цитату из книги Борна [2], в которой апеллируют авторы [1], обосновывая выбор эллипсоидальной полости. Борн пишет [2, с. 420]: «Конечно, мы заранее не можем знать форму (отношение осей) эллипса и были бы вынуждены делать произвольные (выделено мною. – H. X.) допущения. Следовательно, таким путем нельзя получить точной теории анизотропных сред».

Покажем теперь, что в рамках феноменологического подхода формулу типа (4) можно получить, не привлекая соображений о несферичности полости Лорентца. Следуя теории Кирквуда [13], предположим, что действующее поле совпадает с полем сферической полости (критика этого допущения содержится в работах [14, 15]). В отличие от метода Лорентца необходимо вычислить поле в сферической полости в анизотропной среде с учетом граничных условий непрерывности тангенци-

Сравнение величин поправочных функций $h_i(n)$

n	$h_1(n)$ [1]	$h_2(n)$ поправка Вукса [1]	$h_3(n)$ формула (6)
1,3	0,78	0,81	0,84
1,4	0,71	0,76	0,76
1,5	0,65	0,71	0,68
1,6	0,59	0,66	0,60
1,65	0,56	0,64	0,57

альных компонент поля и нормальных компонент индукции. Используя известное [10] решение этой задачи, получаем аналог уравнения Л-Л в форме

$$\frac{\varepsilon_i - 1}{\varepsilon_i} [\varepsilon_i - L_i(\varepsilon_i - 1)] = 4\pi N \alpha_i, \quad (7)$$

которое сводится к уравнению Киркуда [3, 13] для изотропной среды в том же приближении (оптические частоты и отсутствие ориентационных корреляций). В уравнении (7) L_i – геометрические факторы деполяризации для фиктивного (вспомогательного) [10] эллипсоида с полуосами $a_i = a\sqrt{\varepsilon_i}$ и эксцентриситетом $e^2 = |1 - \varepsilon_2/\varepsilon_1|$, т. е. L_i однозначно определяются анизотропией среды. Обратим внимание, что вытянутому диэлектрическому эллипсоиду ($\varepsilon_1 > \varepsilon_2$) соответствует сплюснутый геометрический ($a_1 < a_2$) и наоборот. Из уравнения (7) в линейном по $\Delta\varepsilon = \varepsilon_1 - \varepsilon_2$ приближении получим

$$\frac{2\varepsilon^2 + 1}{3\varepsilon^2} \Delta\varepsilon = 4\pi N \Delta\alpha, \quad (8)$$

где пренебрегли в левой части уравнения (8) членом $(L_2 - L_1)(\bar{\varepsilon} - 1)^2/\bar{\varepsilon}$, величина которого не превышает 4–10% от основного вклада. Таким образом, снова можем получить формулу типа (4), но с другой поправкой

$$h_3(n) = 27n^4/(n^2 + 2)^2(2n^4 + 1) \quad (9)$$

В таблице представлено сравнение поправки $h_1(n)$ [1], поправки Вукса [19] $h_2(n)$ и поправки $h_3(n)$. Видно, что они различаются несущественно.

Можно ли признать формулу (4) с поправкой (9) более обоснованной? Разумеется, нет. Здесь мы подходим к сложному вопросу об электродинамической молекуларной теории поляризации анизотропных диэлектриков [2, 5, 6]. Впервые серьезный подход к этой проблеме был развит в докторской диссертации Эвальда [5, 21]. Слэтер пишет [5]: «Если, например, окружение атома имеет эллипсоидальную симметрию, то ... на диполь будет действовать разная сила в зависимости от того, вдоль какой из осей эллипсоида направлено поле. Было бы довольно легко построить такую теорию для атомов, расположенных в центре эллипсоида, но это не удовлетворяло Эвальда». Эвальд строго решил уравнения Максвелла для поля, действующего в кристаллической решетке диполей, и вычислил это поле в точке, где находится один из диполей. К сожалению, этот общий подход не привлек должного внимания в теории ДЛП, отмечает Слэтер [5]. Обсуждение этой проблемы выходит, естественно, за рамки данной работы (библиография в работах [5, 6, 19]), в которой сделана попытка показать, что подход к учету анизотропии внутреннего поля с помощью простой модификации формы лорентцевой полости вряд ли можно признать более обоснованным, чем, скажем, гипотезу изотропности [2, 15, 19] или поправку $h_3(n)$. Можно лишь констатировать, что поправка Вукса $h_2(n)$ (или близкие к ней h_1 и h_3) приводит к лучшему согласию с большей частью экспериментальных измерений эффектов Керра, Коттона – Мутона и Максвелла [19], а имеющиеся исключения (для n -ксиола, нитробензола, алканов, нормальных спиртов и карбоновых кислот) лишний раз указывают на ограниченность феноменологических подходов.

В заключение укажем на некоторые аспекты теории ДЛП полимерных растворов и дисперсных систем, лежащие вне круга проблем, затронутых в работе [1]. Обычные подходы [17], связанные с учетом собственной анизотропии сегментов, эффектов макро- и микроформы, являются фактически электростатическими приближениями и применимы только тогда, когда размер анизотропной неоднородности многое меньше длины волн. В общем случае последовательная теория ДЛП (в том числе теория эффектов формы [17]) может быть развита на основе метода интегральных уравнений для поля [22, 23]. Форма этого уравнения, полученного в работе [24], соответствует квантово-механическому импульльному представлению для уравнения типа Липмана – Швингера [22] и легко допускает борновские итерации. В настоящее время теории ДЛП такого типа на основе второго борновского приближения разработаны для разбавленных полимерных растворов [25] и коллоидов [26, 27].

Другая интересная возможность развития теории ДЛП связана с использованием современной теории распространения электромагнитного излучения в среде с хаотически распределенными ориентированными рассеивателями [28] (библиография работ группы Пенсильванского университета (США) содержится в работе [29]). Эта теория приводит к дисперсионному уравнению для постоянной распространения, ко-

торое в случае одноосной анизотропной среды дает два решения, описывающие ДЛП и дихроизм для систем с произвольной концентрацией частиц. Нам известен только один пример использования такого подхода в теории ДЛП дисперсных сред [30].
Я признателен В. И. Кленину, обратившему мое внимание на работу [1].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Магарик С. Я., Готлиб Ю. Я.* // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 10. С. 2179.
2. *Борн М. Оптика.* Харьков; Киев, 1937. 795 с.
3. *Сканави Г. И. Физика диэлектриков.* М.; Л., 1949. 500 с.
4. *Волькенштейн М. В. Молекулярная оптика.* М.; Л., 1951. 744 с.
5. *Слэтер Дж. Диэлектрики, полупроводники, металлы.* М., 1969. 647 с.
6. *Киттель Ч. Введение в физику твердого тела.* 4-е изд. М., 1978. 792 с.
7. *Фейнман Р., Лейтон Р., Сэндс М. Фейнмановские лекции по физике.* Т. 5. М., 1966. 296 с.
8. *Тамм И. Е. Основы теории электричества.* 8-е изд. М., 1966. 624 с.
9. *Сивухин Д. В. Общий курс физики. Электричество.* 2-е изд. М., 1983. 687 с.
10. *Ландау Л. Д., Либшиц Е. М. Электродинамика сплошных сред.* 2-е изд. М., 1982. 620 с.
11. *Борен К., Хафмен Д. Поглощение и рассеяние света малыми частицами.* М., 1986. 660 с.
12. *Onsager L.* // J. Amer. Chem. Soc. 1936. V. 58. № 8. P. 1486.
13. *Kirkwood J. G.* // J. Chem. Phys. 1939. V. 7. № 10. P. 911.
14. *Френкель Я. И., Губанов А. И.* // Успехи физ. наук. 1940. Т. 24. № 1.
15. *Ансельм А. И.* // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1947. Т. 17. № 6. С. 489.
16. *Климонтович Ю. Л. Кинетическая теория электромагнитных процессов.* М., 1980. 373 с.
17. *Цветков В. Н., Эскин В. Е., Френкель С. Я. Структура макромолекул в растворах.* М., 1964. 719 с.
18. *Raman C. V., Krishnan K. S.* // Phil. Mag. 1928. V. 5. № 30. P. 769.
19. *Вукс М. Ф. Электрические и оптические свойства молекул и конденсированных сред.* Л., 1984. 334 с.
20. *Хлебцов Н. Г. Дис... канд. физ.-мат. наук.* Саратов: СГУ, 1980. 216 с. Прил. 38 с.
21. *Ewald P. P.* // Ann. Phys. 1916. V. 49. P. 1, 117.
22. *Ньютона Р. Теория рассеяния волн и частиц.* М., 1969. 607 с.
23. *Долгинов А. З., Гледин Ю. Н., Силантьев Н. А. Распространение и поляризация излучения в космической среде.* М., 1979. 423 с.
24. *Хлебцов Н. Г. // Оптика и спектроскопия.* 1984. Т. 57. № 4. С. 658.
25. *Onuki A., Doi M.* // J. Chem. Phys. 1986. V. 85. № 2. P. 1190.
26. *Хлебцов Н. Г. Теория дихроизма и двойного лучепреломления в аксиально ориентированных дисперсных системах.* Препринт ИБФРМ АН СССР. Саратов, 1988. 68 с.
27. *Хлебцов Н. Г., Мельников А. Г.* // Коллоид. журн. 1990. Т. 52. № 6. С. 1147; J. Colloid Interface Sci. 1991. V 142. № 2. P. 396.
28. *Twersky V.* // J. Math. Phys. 1977. V. 18. № 12. P. 2468.
29. *Varadan V. V., Lakhtakia A., Varadan V. K.* // J. Acoust. Soc. Amer. 1988. V. 84. № 6. P. 2280.
30. *Varadan V. V., Ma Y., Varadan V. K.* // IEEE Trans. Antennas Propagat. 1985. V. 33. № 8. P. 886.

Институт биохимии и физиологии
растений и микроорганизмов
АН СССР

Поступила в редакцию
17.04.91

N. G. Khlebtsov

ON THE ACCOUNT OF THE ANISOTROPY OF THE INTERNAL FIELD IN THE THEORY OF BIREFRINGENCE OF POLYMER SOLUTIONS

Summary

The problem of account of the anisotropy of the internal field in the theory of birefringence of polymer solutions is discussed. The article of S. Ya. Magarik and Yu. Ya. Gotlib (Vysokomolek. Soed. A. 1990. T. 32. N 10, P. 2179) devoted to this problem is analysed. The results of this work are shown to be not rather valid. The possible prospects of the development of the modern theory of birefringence of polymer solutions and colloids are discussed.